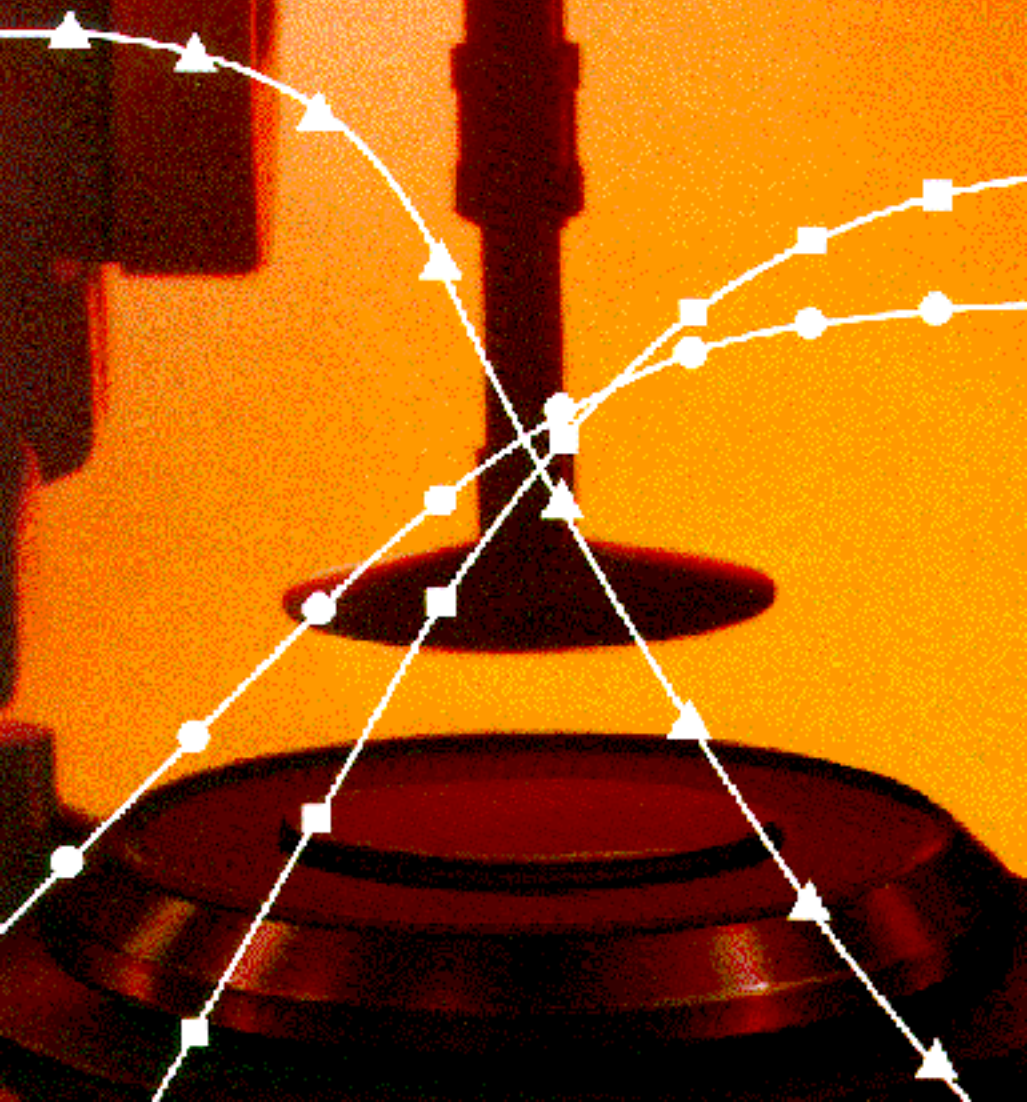


Einführung in Rheologie und Rheometrie

von
Gebhard Schramm



**Einführung in
Rheologie und Rheometrie**

von
Gebhard Schramm

2. Auflage

Thermo Haake

Rheologie

Kontaktadressen:

Gebrüder HAAKE GmbH,
Dieselstrasse 4,
D-76227 Karlsruhe,
Germany
Tel.: +49 (0)721 4094-0 · Fax: +49 (0)721 4094-300

USA: HAAKE Instruments Inc.
53 W. Century Road,
Paramus, NJ 07652
Tel.: (201) 265-7865 · Fax: (201) 265-1977

France: Rheo S.A.
99 route de Versailles
F-91160 Champlan
Tel.: +33 (0)1 64 54 0101 · Fax: +33 (0)1 64 54 0187

Angaben über die weltweiten Vertretungen können bei Gebrüder HAAKE GmbH erfragt werden.

Copyright 2000 Gebrüder HAAKE GmbH, D-76227 Karlsruhe, Dieselstrasse 4
Deutschland
All rights reserved.

Ohne die schriftliche Genehmigung des Herausgebers dürfen weder Teile des Textes noch
Abbildungen reproduziert oder vervielfältigt werden.

0.0.010.1–1998 II

Thermo Haake

Rheologie

Vorwort	10
1. Einführung in die Rheometrie	13
2. Definition der Grundgrößen der Rheologie	18
2.1 Grundlagen	18
2.2 Schubspannung	18
2.3 Geschwindigkeitsgefälle	19
2.4 Dynamische Viskosität	20
2.5 Kinematische Viskosität	21
2.6 Fließ- und Viskositätskurven	22
2.7 Viskositätsparameter	24
2.8 Substanzen	26
2.8.1 Newtonsche Flüssigkeiten	26
2.8.2 Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten	26
2.9 Randbedingungen	42
2.9.1 Laminares Fließen	42
2.9.2 Stationärer Strömungszustand	42
2.9.3 Wandhaftung	43
2.9.4 Homogenität einer Probe	43
2.9.5 Keine chemischen oder physikalischen Veränderungen während der Meßzeit	44
2.9.6 Keine Elastizität	45
2.10 Absolut-Messungen in Rheometrie/Viskosimetrie	49
3. Typen der Rheometer/Viskosimeter	50
3.1 Rotations-Rheometer/Viskosimeter	50
3.1.1 Verschiedene Konstruktionsprinzipien im Vergleich ...	50
3.1.2 Vergleich von CS- und CR-Rheometern	56
3.1.3 Berechnungsgleichungen	73
3.1.4 Qualitätskriterien für die Meßeinrichtungen	80
3.1.5 Vergleich zwischen coaxialen Zylinder- und Kegel/Platte-Meßeinrichtungen	88
3.2 Kapillar-Viskosimeter	96
3.2.1 Gegenüberstellung der verschiedenen Typen	96

Thermo Haake

Rheologie

3.2.2	Kapillar-Viskosimeter mit variablem Förderdruck und langer Kapillare	97
3.2.3	Kapillar-Viskosimeter mit hohen Werten des Verhältnisses von Kapillarlänge zu Durchmesser	106
3.2.4	Schmelzindex-Geräte	108
3.2.5	Kapillarviskosimeter mit auf die Substanz wirkender Schwerkraft mit kurzer Kapillare: Auslaufbecher	111
3.3	Das Höppler-Kugelfallviskosimeter	114
4.	Das Messen der Elastizität bei viskoelastischen Flüssigkeiten	118
4.1	Warum soll Elastizität gemessen werden?	118
4.2	Was bringt ein Fluid dazu, viskoelastisch zu sein?	119
4.3	Wie wird Viskoelastizität gemessen?	126
4.3.1	Der Weissenberg-Effekt	127
4.3.2	Strangaufweitung und Schmelzenbruch an Extrudaten	136
4.3.3	Kriechen und Rückverformung	138
4.3.3.1	Beschreibung der Meßmethode	138
4.3.3.2	Einige theoretische Aspekte von Kriech- und Rückerholungsversuchen	146
4.3.3.3	Vorteile der Kriech- und Rückverformungstests	157
4.3.3.4	Meßinstrumente für Kriech- und Rückerholungsversuche	162
4.3.4	Versuche mit erzwungener Oszillation	165
4.3.4.1	Beschreibung der Testmethode	165
4.3.4.2	Einige theoretische Aspekte dynamischer Messungen	167
4.3.4.3	Beispiele für einen vorteilhaften Einsatz von dynamischen Meßdaten	182
5.	Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles auf rheologische Daten und auf die Verarbeitbarkeit von viskoelastischen Flüssigkeiten	193
5.1	Beispiel 1: Geschwindigkeitsgefälle in der Kunststoffverarbeitung	194

Thermo Haake

Rheologie

5.2	Beispiel 2: Beschichten eines Teppichs mit einem Latex	198
5.3	Beispiel 3: Das Pfpfenfließen von Schmelzen oder von Dispersionen mit hohem Füllstoff-Anteilen	201
5.4	Beispiel 4: Farbenindustrie	203
5.5	Beispiel 5: Papierbeschichtung	208
5.6	Beispiel 6: Scherbeanspruchung von Ölen in Verbrennungs- motoren	209
5.7	Beispiel 7: Siebdruck	213
5.8	Beispiel 8: Auftragen von Lippenstift	215
5.9	Einige andere typische Geschwindigkeitsgefälle	215

6. Optimierung der Versuchsergebnisse von Viskosimetern und Rheometern

6.1	Wie genau sind Kapillar- und Kugelfallviskosimeter?	216
6.2	Wie genau sind Rotations-Viskosimeter und Rheometer? . . .	217
6.2.1	Die Genauigkeit der Schubspannungs/Drehmoment- Vorgabe bei CS-Rheometern u.des gemessenen Schub- spannungs/Drehmoment-Wertes bei CR-Rheometern .	219
6.2.2	Die Genauigkeit der Rotordrehzahl (Verformung bzw. Winkelgeschwindigkeit)	223
6.2.3	Die Genauigkeit der Geometriefaktoren, die den Einfluß der jeweiligen Geometrie der Meßeinrichtung definieren	223
6.2.4	Die Genauigkeit der Temperaturvorgabe	224
6.2.5	Die Meßgenauigkeit in der Rotations-Rheometrie wird durch die Kombination der Genauigkeiten der vier vorgenannten Parameter definiert	224
6.2.6	Es gibt keine einfache Antwort auf die Frage: Wie genau sind Rotations-Viskosimeter?	230
6.3	Mögliche Gründe für Fehlinterpretation von Testergebnissen .	237
6.3.1	Nullpunkteinstellung bezogen auf Schubspannung . . .	237
6.3.2	Effekte durch Überfüllung mit Prüfsubstanz	239
6.3.3	Dämpfungseffekte auf Fließ- und Viskositätskurven . .	240
6.3.4	Die Auswirkung einer Schererwärmung auf die Viskositätsdaten eines Fluids	244
6.3.5	Ungenügende Zeitvorgabe zum Erreichen der Solltemperatur einer Probe	246

Thermo Haake

Rheologie

6.3.6	Die Auswirkung chemischer und/oder physikalischer Veränderungen der Prüfsubstanz	247
6.3.7	Auswirkungen nicht-laminaren Fließens	249
6.3.8	Der Einfluß der Spaltgröße auf die Genauigkeit der Viskositätsdaten	252
6.3.9	Der Einfluß der Spaltgröße auf die Phasentrennung bei Dispersionen	253
6.3.10	Störungen bei Versuchen m. viskoelastischen Proben in coaxialen Zylinder- o. Platte/Kegel-Meßeinrichtungen	255
6.3.11	Verringerung der Auswirkungen von Lösungsmittel-verlusten	257
6.3.12	Auswirkungen von Partikel- oder Korpuskel-sedimentation in Dispersionen	259
7.	Das Problem der Schererwärmung	262
8.	Die Bestimmung von zwei wichtigen rheologischen Phänomenen: Thixotropie und Fließgrenze	265
8.1	Die Messung der Thixotropie	265
8.1.1	Die Bestimmung des Abbaus thixotroper Strukturen ..	265
8.1.2	Messung der Erholungsgeschwindigkeit von Gel-strukturen einer gesicherten thixotropen Flüssigkeit ...	270
8.2	Die Messung von Fließgrenzen	274
8.2.1	Der Einsatz von CS-Rheometern für die Messung der Fließgrenze von Fluiden	275
8.2.2	Der Gebrauch von CR-Rheometern zur Bestimmung einer Fließgrenze	277
8.2.3	Die Bedeutung von t_{01} und t_{02}	278
8.2.4	Bestimmung von t_{01} und t_{02} durch Extrapolation zur Ordinate	279
8.2.5	Die Verwendung einer doppellogarithmischen Skalierung für Fließkurven thixotroper Proben	280
8.2.6	Kriech- und Rückerholungskurven zur Bestimmung des zeitabhängigen rheologischen Verhaltens von Fluiden .	282
8.2.7	Der Einsatz von sternförmigen Flügeldrehkörpern mit CR-Viskosimetern zur Kennzeichnung v. Fließgrenzen .	284

Thermo Haake

Rheologie

9. Die mathematische Auswertung von an nicht-Newton'schen Flüssigkeiten gewonnenen rheologischen Meßergebnissen	290
9.1 Die Umwandlung von Fließ- in Viskositätskurven	290
9.2 Das Konzept der "scheinbaren" und "wahren" Viskosität	292
9.3 Das mathematische Beschreiben von Fließ- und Viskositätskurven durch Regressionsgleichungen	295
9.4 Mögliche Fehler bei extrapolierten Regressionskurven	298
9.5 Korrektur von gemessenen "Roh"-Meßwerten, wie sie im Falle der Kapillar-Viskosimetrie erforderlich ist	302
9.5.1 Die Bagley-Korrektur der Schubspannungswerte	302
9.5.2 Die Weissenberg-Rabinowitsch Korrektur der Geschwindigkeitsgefälle-Werte	309
9.5.3 Eine kurze Zusammenfassung der Prinzipien für die Durchführung von Korrekturen an Meßwerten	315
9.6 Die WLF-Zeit-Temperatur-Superposition	317
9.7 Das viskoelastische Langzeit-Verhalten einer Polyäthylen-Schmelze bestimmt in Kriech- u. Rückverformungsversuchen	324
9.8 Die mathematische Auswertung der Testergebnisse kritisch bewertet	329
10. Relative Polymer-Rheometrie:	
Drehmoment-Rheometer mit Labor-Meßknetern als Sensoren der Verarbeitbarkeit	330
10.1 Vorbemerkungen	330
10.2 Abschätzung des in Meßknetern auftretenden Geschwindigkeitsgefälles	331
10.3 Die Bedeutung der relativen Meßergebnisse von Drehmoment-Rheometern mit Meßknetern	334
10.4 Beispiele von Rheogrammen	336
10.5 Prüfung der Verarbeitbarkeit mit Meßknetern	338
10.6 Beispiele f. Meßkneten-Tests zur Bewertung d. Verarbeitbarkeit	340
10.6.1 Fließ- und Rieselfähigkeit von PVC-dry-blends	340
10.6.2 Das Aufschmelzverhalten von PVC-dry-blends	341
10.6.3 Versuche zur Bestimmung der Wärme- und der Scherstabilität von Polymermischungen	344

Thermo Haake

Rheologie

10.6.4 Untersuchung von Roh-Kautschuken in Hinblick auf deren Verhalten beim Mastizieren	346
10.6.5 Die Untersuchung der Ölabsorption von Rußen	348
10.6.6 Kennzeichnung der Molekularstruktur und der Scherstabilität von Polyäthylen-Proben mit Meßknetern	351
10.6.7 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Polymerschmelzen	352
11. Wie wählt man das bestgeeignete Rheometer für eine bestimmte Probe aus?	355
11.1 Klären Sie zuerst das rheologische Grundverhalten der zu untersuchenden Probe	355
11.2 Sie sollten die relevanten Geschwindigkeiten kennen, denen Ihre Probe bei Herstellung u. Verarbeitung ausgesetzt ist	356
11.3 Sind Absolut- oder Relativwerte für Sie wichtig?	357
11.4 Besondere Anforderungen an Rheometer	357
11.5 Budget-Restriktionen	358
12. Literatur-Hinweise	359
13. Anhang: Informationen zu HAAKE-Instrumenten ...	361
13.1 Vergleich der Rotations-Rheometer/-Viskosimeter	361
13.2 Tabellarischer Vergleich von Kapillar-Viskosimetern	367
13.2.1 Absolut-Viskositäts-Meßwerte	367
13.2.2 Relativ-Viskositäts-Meßdaten	369
13.3 Vergleich zwischen dem Kugelfall-Viskosimeter und dem Kugelzieh-Viskosimeter	370
13.4 Beispiel einer schrittweisen Variation von Versuchsbedingungen für ein Rotations-Rheometer	373
13.5 Beispiele von Rheogrammen von einem im CS-Modus betriebenen RheoStress RS100	380

Thermo Haake

Rheologie

Vorwort

Vor etwa 15 Jahren hat HAAKE ein kleines Buch mit dem Titel "Einführung in die praktische Viskosimetrie" herausgebracht, das in 7 Sprachen übersetzt wurde und dadurch weltweit viele Leser angesprochen hat. In den siebziger Jahren war es unser Ziel daran mitzuwirken, die für viele Physiker, Chemiker und Ingenieure in ihrer Ausbildung wenig oder gar nicht behandelte Viskosimetrie in möglichst leicht verständlicher Form zu erläutern. Es war unter anderem deutlich zu machen, was z.B. nicht-Newtonsches Fließverhalten bedeutet oder was für Auswirkungen sich aus der Abhängigkeit des Verarbeitungsverhaltens vieler technisch wichtiger Flüssigkeiten oder Schmelzen vom Geschwindigkeitsgefälle ergeben. Zu dieser Zeit wurde in vielen Industriezweigen, wie z.B. in der Farbenindustrie, der "Ford-Becher" noch als ausreichendes "Prüfgerät" dafür angesehen, Chargen von Streichfarben als "gut" oder "schlecht" einzustufen. Auslaufbecher, die unter den Namen Redwood, Sayboldt, etc. erhältlich waren, gab es bereits zum Preis von etwa 250 DM pro Stück. Meßplätze eines Rotations-Viskosimeters mit einem Drehzahlprogrammgeber, einem Flüssigkeits-Thermostaten mit oder ohne Kühlaggregat und geeignetem x/t-Schreiber kosteten etwa hundertmal so viel. Damals war es beim Management einer Farbenfabrik sicher ein Grund zum Schmunzeln, wenn das anwendungstechnische Labor eine solch riesige Geldsumme zum Kauf eines neuen Rotations-Viskosimeters beantragte, während die "Becher" doch so billig und bruchstark waren und sich schon so lange in der Qualitätssicherung bewährt hatten.

HAAKE ist stolz darauf, mit seinen Rotations-Viskosimetern, mit weltweit angebotenen Viskosimeter-Seminaren und mit dem oben genannten Einführungsbuch dazu beigetragen zu haben, daß sich in den letzten Jahren das Verständnis für Viskosimetrie in Forschung und in der Industrie wesentlich verändert hat. Sehr viele Wissenschaftler und Ingenieure haben die Viskosimetrie als einen kleinen, aber nützlichen Teil der Physik erkannt, der sich zur Klärung vieler verarbeitungstechnischer Probleme oder zur Qualitätssicherung sowie zur Kennzeichnung von Proben oder von Chargen mit Erfolg einsetzen läßt. Das wachsende Interesse an der Viskosimetrie während der letzten Jahrzehnte führte zu einem erstaunlichen Anstieg der verkauften Viskosimeter der verschiedensten Fabrikate in immer neuen Anwendungsgebieten.

In den siebziger Jahren waren natürlich dem HAAKE Management die Forschungsergebnisse des berühmten Prof. Weissenberg bekannt, der bereits in den frühen vierziger Jahren bewiesen hatte, daß die meisten Dispersionen und Polymerschmelzen als Reaktion auf eine aufgebrachte Schubspannung sowohl mit einem viskosen Fließen als auch mit einer elastischen Deformation reagieren. Von Prof. Weissenberg stammte auch die Konstruktion für das erste funktionsfähige Rheometer, das als "Rheogoniometer" auf den Markt

Thermo Haake

Rheologie

kam. Es erlaubte bei der Untersuchung einer viskoelastischen Probe mit einem vorgegebenen Geschwindigkeitsgefälle zum ersten Mal die gleichzeitige Messung von sowohl der entstehenden Schubspannung als auch der Viskosität proportionaler Wert als auch der Normalspannung als Kennzeichen der Elastizität. Dieses erste hochwertige Rheometer war – für heutige Verhältnisse – unförmig und schwer und kostete schon damals etwa eine Viertelmillion Dollar. Dieser sehr hohe Preis führte unter anderem dazu, daß sich dieses Instrument nur einige wenige auserwählte Labors auf der Welt leisten konnten. Es heißt, daß in etwa 30 Jahren nur einige Hundert dieser Rheogoniometer hergestellt wurden. Dies mag dazu beigetragen haben, daß der ursprüngliche Hersteller die Produktion dieses Instruments schließlich eingestellt hat.

HAAKE hat es 1970 aus kommerziellen Gründen noch nicht gewagt, solche anspruchsvolle Rheometer anzubieten, die natürlich rheologisch so viel aussagefähiger und vielseitiger als die Ford-Becher einsetzbar waren. Ein Preissprung um den Faktor 1000 schien eine unüberwindliche Hürde zu sein. Es kam hinzu, daß ein so aufwendiges und empfindliches Rheometer auch besonders hohe Anforderungen an das Bedienungspersonal stellte, eine Auswertung der Meßwerte ohne Rechner mehr als mühsam war und die Meßergebnisse sich oft nur schwierig deuten ließen.

In den letzten 15 Jahren haben sich gewaltige Veränderungen auf dem Gebiet der Rheologie und Rheometrie ergeben:

Universitäten und Fachhochschulen vieler Länder bieten nun Kurse in Rheologie und Rheometrie an und mit mehr rheologisch geschulten Fachleuten nimmt das Verständnis für die Bedeutung der Rheologie für Wissenschaft und Technik ständig zu. Tausende von Physikern, Chemikern und Ingenieuren haben nun verstanden, daß in der Rheologie Viskosität und Elastizität so unabdingbar zusammengehören, wie "Mann und Frau in der Menschheit": keine dieser rheologischen Größen sollte als generell wichtiger angesehen werden als die andere, und mit Sicherheit sollte keine dieser Größen zu Gunsten der anderen völlig ignoriert werden.

Die technischen Möglichkeiten beim Bau von Werkzeugmaschinen haben sich so verbessert, daß z.B. die Herstellung von Luftlagern für die Meßwellenlagerung mit Toleranzen im Mikrometer-Bereich bereits als "normal" angesehen wird, und es gibt bereits Sensoren, mit denen Drehwinkel von 360° in mehr als 1 000 000 Inkrementen sicher erfaßt werden können. Dies waren einige der Voraussetzungen für die Entwicklung von modernen Rheometern mit einer Meßgenauigkeit, von denen man vor 2 Jahrzehnten nur träumen konnte.

Dies alles hätte jedoch keinen so großen Erfolg gehabt, wenn nicht der Computer während der letzten zehn Jahre ein alltägliches Werkzeug für "jeder-mann" geworden wäre und die Preise für Computer im gleichen Ausmaß fielen, wie ihre Leistungsfähigkeit zunahm. Wir können z.B. im Bereich der

Thermo Haake

Rheologie

Qualitätskontrolle nur für dynamische Tests an visko-elastischen Proben werden, wenn diese Messungen ausreichend unterstützt werden durch einen Computer, der z.B. die Phasenverschiebung zwischen der sinusförmig vorgegebenen Schubspannung und der resultierende Verformung mittels einer Fourier-Analyse berechnen kann. Bei "Kriech- und Rückerholungstests" ergeben sich Verformungs-Zeit-Kurven. Aus ihrer Kurvenform lassen sich eine Probe rheologisch kennzeichnende Werte der Viskosität, der Elastizität und des Relaxationszeitspektrums ableiten. Hierzu muß die Kurvenform mathematisch mit Hilfe von Regressionsrechnungen beschrieben werden, um mit Hilfe der ermittelten Gleichungskoeffizienten diese Kennwerte zu ermitteln. Solche Regressionsrechnungen erfordern hochwertige Computer, um u.a. die Rechenzeit in Grenzen zu halten, aber auch solche Computer sind selbst als Laptops schon überaus preiswert zu erwerben. Die Computer-Auswertung der Meßdaten kann so vorprogrammiert und automatisch in ein oder zwei Minuten durchgeführt werden, ohne daß hohe Anforderungen an das mathematische Verständnis des Bedienungspersonals gestellt werden müssen.

15 Jahre sind seit dem ersten Erscheinen der "Einführung in die praktische Viskosimetrie" vergangen. Es ist Zeit für eine völlig überarbeitete Ausgabe, die auch neue Kapitel enthält, über die damals noch nicht berichtet werden konnte, weil die entsprechenden Rheometer nicht verfügbar oder die Testmethoden noch nicht ausgereift waren. Es gibt sehr viele gute Bücher von berühmten Rheologen, wie Walters, Ferry, Laun, Gleissle usw., auf die wissenschaftlich orientierte Leser zurückgreifen können. Diese Werke sind jedoch oft sehr umfangreich und manchmal für diejenigen schwer zu lesen, die sich einen ersten Eingang in dieses Fachgebiet verschaffen wollen. Es ist unsere Hoffnung, daß dieses Buch mit seinem Versuch, einfache Erklärungen für oft sehr komplexe Sachverhalte und praxisnahe Orientierungshilfen zu geben, seinen Lesern Einblicke in ein Gebiet verschafft, das sowohl vom wissenschaftlichen als auch vom technischen Standpunkt aus fasziniert, aber durchaus auch von hohem kommerziellen Nutzen sein kann.

1. Einführung in die Rheometrie

Rheologie beschreibt, wie sich ein Körper bei Beanspruchung durch äußere Kräfte verformt. Körper können in diesem Zusammenhang Festkörper, Flüssigkeiten oder Gase sein.

Ideale Festkörper verhalten sich elastisch. Die Energie der Deformation wird vollständig zurückgewonnen, wenn der Körper entlastet wird (Hookescher Körper).

Ideale Fluide, wie Flüssigkeiten und Gase werden irreversibel verformt – sie fließen. Die Deformationsenergie wird in der Flüssigkeit in Wärme umgesetzt, d.h. sie wird nicht zurückgewonnen, wenn die wirksame Schubspannung entfällt.

Reale Körper sind weder ideale Festkörper noch ideale Fluide.

Reale Festkörper können unter Anwendung genügend großer Kräfte irreversibel verformt werden – auch sie fließen dann.

Beispiel: Stahl – ein typischer Festkörper – kann zum Fließen gebracht werden, wenn er, wie im Falle von Stahlblech, unter einer Presse zu Kfz-Karosserieteilen umgeformt wird.

Nur wenige Flüssigkeiten von technischer oder praktischer Bedeutung verhalten sich annähernd wie ideale Flüssigkeiten. Die meisten Flüssigkeiten zeigen ein rheologisches Verhalten, mit dem sie in einen Bereich zwischen Flüssigkeit und Festkörper eingestuft werden müssen. Sie sind in verschiedenem Maße sowohl elastisch als auch viskos und werden deshalb "viskoelastisch" genannt.

Festkörper lassen sich durch Zugbelastungen dehnen: sie werden dann einer Normalspannung unterworfen. Sie sind aber auch durch eine Schubspannung zu verformen.

Flüssigkeiten wie z.B. Wasser oder Mineralöle lassen sich im Gegensatz zu Festkörpern nur Schubspannungen unterwerfen.

In Festkörpern sind Spannungen = Kraft/Fläche mit Formänderungen verbunden. Normalspannungen entsprechen Längenänderungen, die – auf die Ausgangslänge bezogen – als Dehnung bezeichnet werden. Schubspannungen τ , wie sie entsprechend Abb.1 aufgebracht werden, entsprechen Winkeländerungen: Der Querschnitt eines Festkörpers wird vom Rechteck zum Parallelogramm verformt, wobei sich der rechte Winkel um den Winkel α verändert. Mit diesem Winkel wird die Verformung – englisch: strain– beschrieben

Diese Einordnung des rheologischen Verhaltens eines Materials in Abhängigkeit von aufgeprägten Beanspruchungen muß durch die Einführung einer zusätzlichen Zeitskala für jegliche Verformungsprozesse erweitert werden:

Thermo Haake

Rheologie

In der Bibel steht geschrieben, daß "alles fließt, wenn man lange genug wartet, auch Berge ..."

Für alle Materialien kann ein charakteristischer Zeitfaktor " λ " bestimmt werden, der für ideale elastische Festkörper unendlich groß ist und bei Flüssigkeiten, wie z.B. Wasser einen Wert von fast Null ($\lambda \approx 10^{-12}$) erreicht. Andererseits stehen die Geschwindigkeiten von Deformationsprozessen in Beziehung zu charakteristischen Zeitwerten " t ". Eine hohe "Deborah-Zahl $D = \lambda/t$ " definiert ein eher festes Verhalten und eine niedrige "Deborah-Zahl D " bezeichnet ein eher flüssiges Verhalten.

Zwei Beispiele zur Erklärung:

- a) Wenn Wasser mit hoher Geschwindigkeit aus einer Düse "herausgeschossen" wird und auf eine harte Unterlage trifft, werden die kugelförmigen Tropfen verflacht. Doch dann werden die Tropfen "momentan" vollständig rückverformt, wodurch sie ihre ursprüngliche kugelförmige Form wieder erlangen. Bei diesem extrem schnellen Deformationsprozess – " t " ist sehr klein, was zu einer hohen Deborah-Zahl führt – kann auch Wasser mit seinem niedrigen Wert λ elastisch reagieren. Bei dieser Rückverformung wird die Oberflächenspannung am Wassertropfen natürlich ebenfalls eine Rolle spielen.
- b) Das Glas der berühmten Fenster der Kathedrale von Chartres ist "geflossen", seit diese Fenster vor mehr als 600 Jahren hergestellt wurden. Im Mittelalter waren die eingesetzten Glasstücke am oberen wie am unteren Rand gleich dick. Doch heute sind die Glasmoleküle allein unter dem Einfluß der Schwerkraft so weit nach unten geflossen, daß die Wandstärke der Gläser oben hauchdünn geworden ist, während sie sich unten fast verdoppelte. Aus der sehr langen Verformungszeit " t " dieses Fließprozesses ergibt sich eine kleine Deborah-Zahl D . Man kann somit sagen, daß festes Glas trotz seines hohen Wertes λ bei Raumtemperatur unter den oben genannten Bedingungen zu der Gruppe der Fluide gehört ... wenn man nur lange genug wartet!

Ein wichtiger Schluß, der sich aus den Deborah-Zahlen ziehen läßt, ist: Substanzen, wie Wasser oder Glas können nicht einfach als Flüssigkeit oder Festkörper eingestuft werden, sondern beide dieser Stoffe zeigen unter bestimmten Bedingungen sowohl ein flüssiges wie ein Festkörper-Verhalten.

Ideale Festkörper, die einer Schubspannung τ unterworfen werden, reagieren mit einer Verformung γ .

Thermo Haake

Rheologie

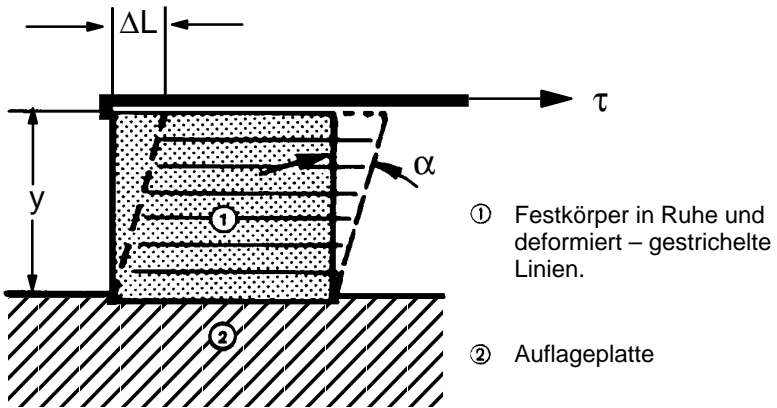


Abb. 1: Deformation eines Festkörpers durch eine Schubspannung τ

$$\tau = G \cdot \frac{dL}{dy} = G \cdot \tan \alpha \approx G \cdot \gamma \quad [1]$$

$$\tau = \text{Schubspannung} = \text{Kraft} / \text{Fläche} \left[\frac{N}{m^2} = Pa \right]$$

$$G = \text{Schub-Modul, der die Steifheit des Festkörpers kennzeichnet} \left[\frac{N}{m^2} \right]$$

$$\gamma = \frac{dL}{y} = \text{Verformung} [\text{dimensionslos}] \quad y = \text{Höhe des Festkörpers} [m]$$

ΔL = maximale Verschiebung [m] der oberen Festkörperkante verursacht durch eine wirksame Schubspannung .

Der Schubmodul G in dieser Gleichung ist ein Korrelationsfaktor, der sich hauptsächlich aus der chemisch-physikalischen Natur des untersuchten Stoffes ergibt. Der Schubmodul G kennzeichnet den Widerstand eines Festkörpers gegen eine ihm aufgezwungene Verformung

Der Widerstand einer Flüssigkeit gegen einen erzwungenen, irreversiblen Ortswechsel ihrer Volumenelemente wird Viskosität η genannt. Energie muß kontinuierlich zugeführt werden, um ein Fließen der Flüssigkeit aufrechtzuerhalten.

Während Festkörper und Fluide sehr verschieden auf eine Verformung reagieren, gibt es wenig rheologische Unterschiede zwischen Flüssigkeiten und Gasen: Gase sind Fluide mit sehr geringer Viskosität, z.B. beträgt die Viskosität von Wasserstoff bei 205°C etwa ein Hundertstel der Viskosität von Wasser bei der gleichen Temperatur.

Thermo Haake

Rheologie

Ein allerdings erwähnenswerter Unterschied zwischen Flüssigkeiten und Gasen ist, daß ihre Viskosität/Temperatur-Abhängigkeit entgegengesetzt gerichtet ist.

Geräte, die die viskoelastischen Eigenschaften von Festkörpern, von Flüssigkeiten und von Fluiden im Bereich zwischen idealen Festkörpern und Flüssigkeiten messen, werden "Rheometer" genannt. Geräte, die ausschließlich zum Messen des viskosen Fließverhaltens von Fluiden Verwendung finden, nennt man "Viskosimeter".

In diesem Buch wird speziell der Einsatz von Rheometern/Viskosimetern für die rheologische Untersuchung von Festkörpern und Fluiden beschrieben. Die Viskositätsmessung von Gasen wird im folgenden nicht behandelt.

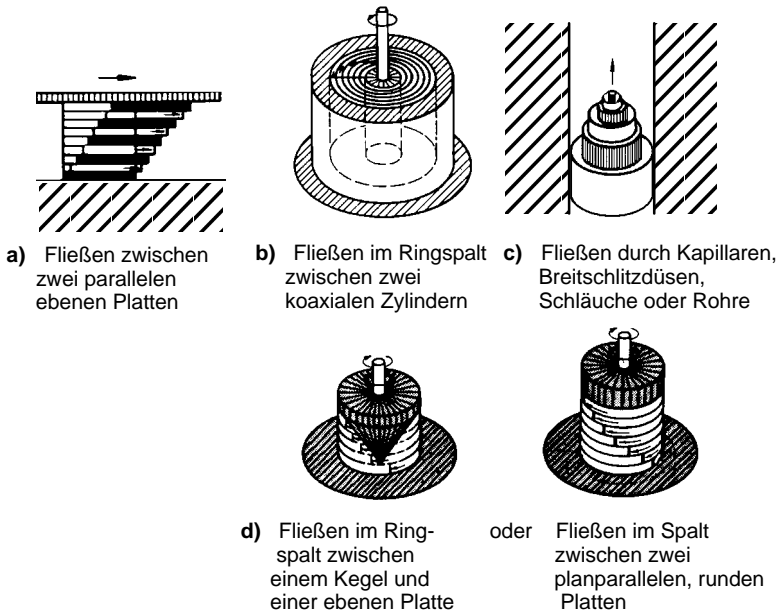


Abb. 2: Verschiedene Arten von Fließvorgängen

Das durch Schubspannungen hervorgerufene laminare Fließen von Flüssigkeiten kann in vier verschiedenen Arten auftreten:

Thermo Haake

Rheologie

a) *Fließen zwischen zwei parallelen, ebenen Platten .*

Die eine Platte wird bewegt, während die andere Platte festgehalten wird. Es ergibt sich eine laminare Schichtenströmung in der Flüssigkeit zwischen den Platten. Solche Schichten lassen sich gegeneinander verschieben, ähnlich wie es mit einzelnen Karten eines Kartenspiels geschehen kann. Volumenelemente verbleiben bei einer Schichtenströmung jeweils in ihrer Schicht.

Diese Art des Fließens bleibt gleich, wenn die obere Platte festgehalten wird und die Form eines Rakel einnimmt, unter dem in geringem Abstand eine ebene Platte hindurchgeschoben und in dem Spaltabstand eine Beschichtungsmasse – Farbe oder Kleber – auf die Platte aufgetragen wird.

b) *Fließen im Ringspalt zwischen 2 coaxialen Zylindern.*

Laminares Fließen wird auch dann gewährleistet, wenn die obere Platte des ebenen 2-Platten-Modells zu einem rotierenden Innenzylinder – Rotor – und die untere Platte zu einem feststehenden Außenzylinder – Meßbecher – gedanklich umgebogen wird. Diese Art des Fließens kann als ein vom Drehwinkel abhängiges Verschieben von ineinanderliegend angeordneten, laminaren Schichten verstanden werden.

Solche Fließvorgänge sieht man z.B. in Gleitlagern und in Rotations-Rheometern mit coaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen.

c) *Fließen durch Rohre, Schläuche oder durch Rund- bzw. Schlitz-Kapillaren.*

Besteht ein Druckunterschied zwischen Eintritt und Ausgang eines mit Flüssigkeit gefüllten Rohres, so kommt diese Flüssigkeit zum Fließen. Die Rohrströmung einer "idealen" Flüssigkeit zeigt eine parabolische Geschwindigkeitsverteilung quer zum Rohrdurchmesser. Das Strömungsbild ähnelt einer Bewegung von röhrenartig ineinander angeordneten Flüssigkeitsschichten, die sich teleskopartig gegeneinander verschieben. Eine andere Art einer Rohrströmung findet man in einem Kanal mit rechteckigem Querschnitt, z.B. in Schlitzdüsen. Wenn diese zur meßtechnischen Erfassung von Fließeigenschaften verwendet werden, sollte die Kanalweite im Vergleich zur Kanaltiefe groß sein, um Seitenwandeffekte klein zu halten.

d) *Fließen im Spalt zwischen einem Kegel und einer ebenen Platte bzw. im Spalt zwischen zwei planparallelen, runden Platten,*

wobei im allgemeinen eine der beiden Begrenzungsflächen stationär bleibt und die andere rotiert. Diese Art der Beanspruchung einer Flüssigkeit kann vielleicht an einer Rolle von Münzen veranschaulicht werden, bei der durch eine Drehbewegung der obersten Münze alle anderen Münzen sich gegenüber der jeweils nächsten Münze um einen kleinen Winkel verdrehen. Fließvorgänge dieser Art erhält man z.B. in Rotations-Rheometern mit parallelen Platten- oder Platte/Kegel-Meßeinrichtungen.

2. Definition der Grundgrößen der Rheologie

2.1 Grundlagen

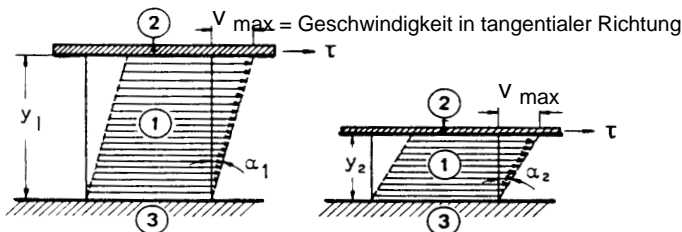
Beim Messen der Viskosität von Flüssigkeiten sind zuerst die beim Fließvorgang wirksam werdenden Parameter zu definieren. Danach müssen die passenden Versuchsbedingungen gefunden werden, die eine Messung des Fließverhaltens einer Probe objektiv und reproduzierbar zulassen. Isaac Newton fand das Grundgesetz der Viskosimetrie, welches das Verhalten einer idealen Flüssigkeit beschreibt.

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy} \quad [2]$$

Schubspannung τ = dynamische Viskosität η · Geschwindigkeitsgefälle dv/dy

Das Modell des Fließens einer Flüssigkeit zwischen zwei ausreichend großen, planparallelen Platten dient dazu, die Größen "Schubspannung τ ", "Geschwindigkeitsgefälle dv/dy " und "dynamische Viskosität" η zu definieren.

Geschwindigkeitsgefälle: klein und groß



- ① Gescherte Flüssigkeitsschicht
- ② Bewegliche Deckplatte mit der Berührungsfläche A zur Flüssigkeitsschicht darunter
- ③ Stationäre Grundplatte

Abb. 3: Fließen im Spalt zwischen 2 parallelen, ebenen Platten.

2.2 Schubspannung

Wenn bei diesem Plattenmodell eine tangentielle Kraft F an der oberen Platte mit der Fläche A in der angegebenen Richtung zieht, so kommt die im Spalt zwischen den Platten befindliche Flüssigkeit zum Fließen. Der Quotient aus

Thermo Haake

Rheologie

Kraft 'F' und der Grenzfläche 'A' zur darunter befindlichen Flüssigkeit wird als Schubspannung definiert. Die Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit, die sich durch die wirksame Schubspannung ergibt, wird durch den inneren Widerstand der Flüssigkeit gegen das Fließen bestimmt, d.h. durch ihre Viskosität.

$$\tau = \frac{F_{(Kraft)}}{A_{(Fläche)}} = \frac{N_{(Newton)}}{m^2} = Pa [Pascal] \quad [3]$$

Die Einheit "Pascal" hat die frühere Einheit "dyne/cm²" ersetzt, die vor der Einführung der SI-Einheiten speziell in der internationalen wissenschaftlichen Literatur Verwendung fand.

$$1 Pa = 10 \text{ dyne/cm}^2$$

2.3 Geschwindigkeitsgefälle – in der Literatur oft alternativ als "Schergeschwindigkeit" bezeichnet – englisch: shear rate.

Die wirksame Schubspannung läßt die Flüssigkeit im Spalt fließen. Es ergibt sich ein Geschwindigkeitsabfall in der laminaren Schichtenströmung zwischen den beiden ebenen Platten, der je nach der Art der betreffenden Flüssigkeit unterschiedlich ist. Die maximale Fließgeschwindigkeit v_{\max} erhält man an der oberen Grenzfläche.

Bis zur unteren Grenzfläche, die die stationäre Platte berührt, fällt die Fließgeschwindigkeit quer zur Spaltweite y zwischen den Platten bis auf den Wert $v_{\min} = 0$ ab. Laminare Fließen bedeutet, daß sich unendlich dünne Flüssigkeitsschichten parallel gegeneinander verschieben wie die einzelnen Karten in einem Stapel von Spielkarten. Dabei wird eine Flüssigkeitsschicht gegenüber der benachbarten um einen Bruchteil der ganzen Bewegung verschoben, die die Flüssigkeit insgesamt zwischen beiden Platten erfährt. Der Geschwindigkeitsabfall innerhalb des Spaltes wird "Geschwindigkeitsgefälle" genannt und wird mathematisch durch einen Differentialquotienten definiert.

Hinweis

Da normale Schreibmaschinen und Computer " $\dot{\gamma}$ " schlecht drucken können, bedient man sich gebräuchlicherweise auch des Buchstabens "D" als Bezeichnung des Geschwindigkeitsgefälles.

$$D = \dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad [4]$$
$$\dot{\gamma} = \frac{m/s}{m} = \frac{1}{s} = s^{-1}$$

Im Falle der Scherung zwischen zwei parallelen Platte, zwischen denen sich ein lineares Geschwindigkeitsgefälle ergibt, reduziert sich das obige Differential zu:

Thermo Haake

Rheologie

$$\dot{\gamma} = \frac{v_{\max}}{y} \quad [\text{s}^{-1}] \quad [5]$$

Hinweis

In der wissenschaftlichen Literatur wird das Geschwindigkeitsgefälle mit " $\dot{\gamma}$ " bezeichnet. Der Punkt bedeutet, daß das Geschwindigkeitsgefälle die zeitliche Ableitung der Deformation ist, die durch die Schubspannung an der Flüssigkeitsschicht hervorgerufen wird.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\frac{dL}{dy}}{\frac{dt}{dy}} = \frac{dv}{dy} \quad [6]$$

Somit kann die Gleichung [2] auch die Form von [7] annehmen.

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad [7]$$

Beim Vergleich der Gleichungen [1] und [7] wird ein anderer grundlegender Unterschied zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten deutlich: In idealen Festkörpern verursachen Schubspannungen eine zeitunabhängige, reversible Deformation. Bei Flüssigkeiten ist es wichtig zu bestimmen, zu welcher Verformungsgeschwindigkeit die Schubspannungen führen. Die in den Gleichungen [1] und [2] eingeführten Größen G und η dienen beide der Einführung eines proportionalen Widerstandsfaktors, der wesentlich von der chemisch /physikalischen Beschaffenheit der rheologisch untersuchten Probe abhängt.

2.4 Dynamische Viskosität

Löst man Gleichung [2] nach der dynamischen Viskosität η auf, erhält man:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [8]$$

$$\eta = \frac{N}{m^2} \cdot s = Pa \cdot s$$

Die Einheit der dynamischen Viskosität η ist die "Pascalsekunde" [Pa s]. Häufig wird auch die Einheit "Milli-Pascalsekunde" [mPa s] verwendet.

$$1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

Die früher für die dynamische Viskosität verwendete Einheit "centiPoise" [cP] entspricht der Einheit [mPa·s].

$$1 \text{ mPa} \cdot \text{s} = 1 \text{ cP}$$

Thermo Haake

Rheologie

Typische Viskositätswerte η [mPa·s] bei 20°C sind:

Petroleum	0,65	Kaffeesahne	≈ 10
Wasser	1,0	Honig	$\approx 10^4$
Quecksilber	1,5	Polymerschmelzen	$\approx 10^3 - 10^6$
Traubensaft	2 – 5	Bitumen	$\approx 10^8$
Blut [bei 37°C]	4–25	Glas	$\approx 10^{23}$

2.5 Kinematische Viskosität

Wenn Newtonsche Flüssigkeiten mit Kapillarviskosimetern, z.B. der Typen "Ubbelohde" oder "Cannon Fenske" gemessen werden, wird deren Viskosität in der Einheit der kinematischen Viskosität ν bestimmt. Die Schwerkraft wirkt hier als die Kraft, die die Flüssigkeit durch die Kapillare zieht. Die Dichte ρ der Substanz ist ein zusätzlicher Versuchsparameter. Die kinematische Viskosität ν und die dynamische Viskosität η haben folgenden Zusammenhang:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} [\text{mm}^2 / \text{s}] \quad [9]$$

ν = Kinematische Viskosität

$$\rho = \text{Dichte} \quad [\text{kg}/\text{m}^3 = \frac{\text{N} \cdot \text{s}^2}{\text{m}^4}]$$

Frühere gebräuchliche Einheiten für die kinematische Viskosität ν waren: "Stokes" [St] oder "centiStokes" [cSt].

$$1 \text{ St} = 100 \text{ cSt} \quad 1 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} = 1 \text{ cSt}$$

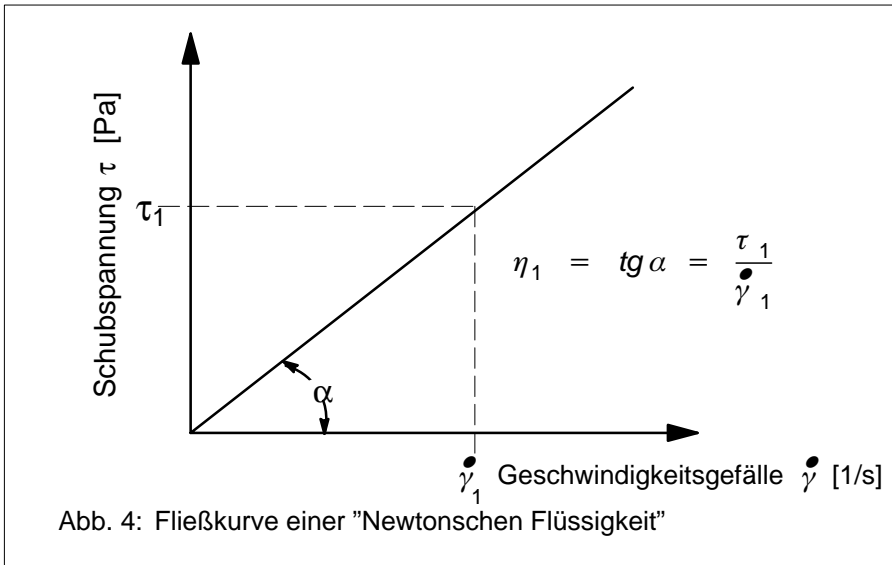
Hinweis:

"Ford-Becher Sekunden", "Engler-Grade" und "Saybolt oder Redwood-Sekunden" sind ausschließlich viskositäts-proportionale Werte, die selbst für Newtonsche Flüssigkeiten nicht in absolute Viskositätswerte η oder ν umgerechnet werden können."

2.6 Fließ- und Viskositätskurven

Der Zusammenhang zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle, der das Fließverhalten einer Flüssigkeit beschreibt, wird graphisch in einem Diagramm dargestellt, in dem τ die Ordinate und $\dot{\gamma}$ die Abszisse bildet. Dieses Diagramm wird "Fließkurve" genannt.

Der einfachste Fall einer Fließkurve wird in Abb. 4 gezeigt. Die Viskosität in Gleichung [2] wird als konstant und unabhängig von $\dot{\gamma}$ betrachtet. Sie wird charakterisiert durch die Steigung α der Fließkurve.



Hinweis:

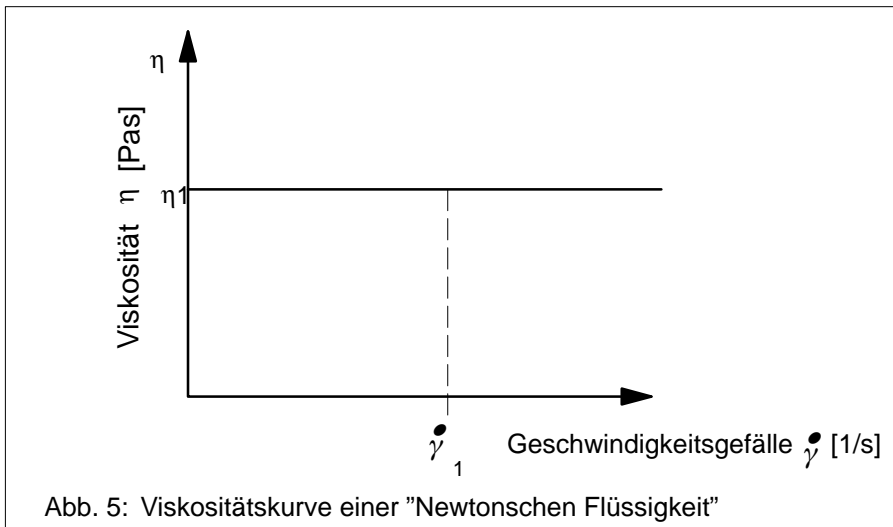
In der Mathematik und Physik ist es bei der Erstellung von Diagrammen üblich, die freie Variable auf der Abszisse und die abhängige Größe auf der Ordinate darzustellen. Da CR-(Controlled Rate) Rheometer und Viskosimeter, bei denen definierte Geschwindigkeitsgefälle vorgegeben werden und die resultierende Schubspannung gemessen wird, in der Rheometrie immer noch am meisten verwendet werden, zeigen die Fließkurven in diesem Buch das Geschwindigkeitsgefälle auf der Abszisse und die Schubspannung auf der Ordinate. Bei CS-(Controlled Stress)Rheometern, die in einem späteren Kapitel näher erklärt werden, ist die Schubspannung die freie Variable und das resultierende Geschwindigkeitsgefälle wird auf der Ordinate aufgetragen. Da jedoch die Auswertung der Meßergebnisse bei fast allen Rheometern heute per Computer vorgenommen wird, die jederzeit eine Änderung der Achsen-

Thermo Haake

Rheologie

definition erlauben, können Fließkurven entweder mit dem Geschwindigkeitsgefälle auf der Abszisse oder auf der Ordinate dargestellt werden. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von CS- und CR-Rheometern zu erleichtern, werden auch CS-Fließkurven in der Praxis meist so dargestellt, daß die Abszisse für das Geschwindigkeitsgefälle verwendet wird.

Auch eine andere Darstellung ist üblich: η wird in Abhängigkeit von $\dot{\gamma}$ aufgetragen. Diese Darstellung heißt "Viskositätskurve". Die Viskositätskurve einer Newtonschen Flüssigkeit verläuft parallel zur Abszisse. Daraus ergibt sich graphisch, daß die Viskosität einer Flüssigkeit mit diesem Fließverhalten unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle.



Die Viskositätskurve von Abb. 5 entspricht der Fließkurve in Abb. 4. Viskositätsmessungen führen immer **zuerst** zu Fließkurven. Deren Meßwerte können mathematisch umgeformt werden und erlauben dann in einem **zweiten Schritt** die Darstellung der Viskositätskurve. Verschiedene Fließkurven haben jeweils ihre Entsprechung in Viskositätskurven.

2.7 Viskositätsparameter

Die Viskosität beschreibt das physikalischen Verhalten einer Flüssigkeit, während sie geschert wird, d.h. wenn sie als Folge einer Schubspannung eine entsprechende Fließgeschwindigkeit annimmt. Die Viskosität kann u.a. von den folgenden 6 Parametern abhängig sein.

$$\eta = \text{Funktion von } S, T, p, \dot{\gamma}, t, E$$

“S ” Dieser Parameter bezeichnet die physikalisch-chemische Beschaffenheit der zu messenden Substanz, z.B. ob die Flüssigkeit Wasser, Öl, Honig, eine Polymerschmelze, usw. ist.

“T” Dieser Parameter definiert die Temperatur der Substanz. Wie jeder weiß, ist die Viskosität stark von Temperaturänderungen abhängig. Beispiel: Bei einer Temperatursteigerung von nur 1°C vermindert sich die Viskosität von einigen Mineralölen um ca. 10%.

“p” Der Parameter “Druck” führt im allgemeinen nur bei hohen Drücken zu deutlich erkennbaren, druckabhängigen Viskositätsänderungen. Er ist daher in der Praxis normaler Viskosimetrie bei Atmosphärendruck oder beiden meist niedrigen, auf die Probe wirksamen Drücken von geringer Bedeutung. Flüssigkeiten sind unter hohem Druck kompressibel – ähnlich wie Gase, aber weniger ausgeprägt. Durch Druck wird der intermolekulare Widerstand einer Flüssigkeit erhöht. Somit führen Druckerhöhungen prinzipiell zu Viskositätssteigerungen. Wird z.B. der Druck auf Bohrschlamm, wie er bei Tiefbohrungen nach Erdöl auftritt, von atmosphärischem Druck auf 1000 bar erhöht, so erhält man eine Viskositätszunahme von etwa 30%. Viskositätssteigerungen sind auch bei Polymerschmelzen von beachtlicher Bedeutung, wenn diese in modernen Spritzgußmaschinen sehr hohen Einspritzdrücken ausgesetzt werden.

“ $\dot{\gamma}$ ” Der Parameter “Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ ” beeinflusst die Viskosität von vielen Flüssigkeiten entscheidend. Eine Erhöhung des Geschwindigkeitsgefälles kann sowohl eine Viskositätszunahme oder –abnahme bedeuten.

“t” Der Parameter “Zeit” beschreibt das Phänomen, daß die Viskosität einiger scherend beeinflusster Substanzen – meist Dispersionen – stark von der vorausgegangenen Behandlungsdauer abhängt, wie z.B. von der Scherzeit vor dem Test bzw der Ruhezeit der entlasteten Substanz.

“E” Der Parameter “elektrische Feld” ist bedeutungsvoll für eine Gruppe von speziellen Suspensionen, die durch das Phänomen charakterisiert werden, daß deren Fließverhalten stark durch die Größe eines auf sie einwirkenden elektrischen Feldes beeinflusst wird. Diese Suspensionen werden entweder “elektroviskose Fluide” (EVF) oder “elektorrheologische

Thermo Haake

Rheologie

Fluide (ERF) genannt. Sie enthalten üblicherweise fein verteilte, dielektrische Partikel, wie z.B. Aluminiumsilikate in elektrisch leitenden Flüssigkeiten, wie Wasser, das in einem elektrischen Feld polarisiert wird. Die Viskosität dieser EVFs kann sich bei Veränderung des wirksamen elektrischen Feldes bedingt durch Spannungsänderungen augenblicklich und beliebig umkehrbar von einem niedrigen zu einem hohen Wert ändern, bis diese Suspension eine teigähnliche oder sogar feste Beschaffenheit annimmt.

Alternativ sind noch elektromagnetische Fluide (MRF: magneto rheological fluids) zu erwähnen, deren Viskosität sich in wechselnden Magnetfeldern stark ändern kann.

2.8 Substanzen

2.8.1 Newtonsche Flüssigkeiten

Hinweis:

Wenn man das Konzept der "Deborah-Zahl" berücksichtigt, dann wird man Newtonsche Flüssigkeiten besser als solche bezeichnen, die unter bestimmten Rahmenbedingungen von Schubspannungen oder von Geschwindigkeitsgefällen ein "Newtonsches Fließverhalten" aufweisen – Seite 13.

Newton nahm an, daß die grafische Lösung seiner Gleichung [2] eine gerade Linie ergibt, die mit einem konstanten Winkel α ansteigt und durch den Nullpunkt geht – Abb. 4. Jeder Punkt auf dieser Linie definiert ein Wertepaar τ und $\dot{\gamma}$. Wenn man einen dieser beiden Werte durch den anderen dividiert, erhält man einen Viskositätswert η (Gleichung [8]). Dieser Wert kann auch als durch den Steigungswinkel $\alpha \rightarrow \tan \alpha = \tau / \dot{\gamma} = \eta$ definiert werden.

Da die Fließkurve für eine ideale Flüssigkeit eine gerade Linie ist, sind alle Quotienten der Wertepaare τ und $\dot{\gamma}$, die zu dieser Kurve gehören, konstant. Dies bedeutet, daß η unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ ist. Alle Flüssigkeiten, für die dies zutrifft, werden "Newtonsch" genannt – beide Kurven ① in Abb. 6. a.) und b.)

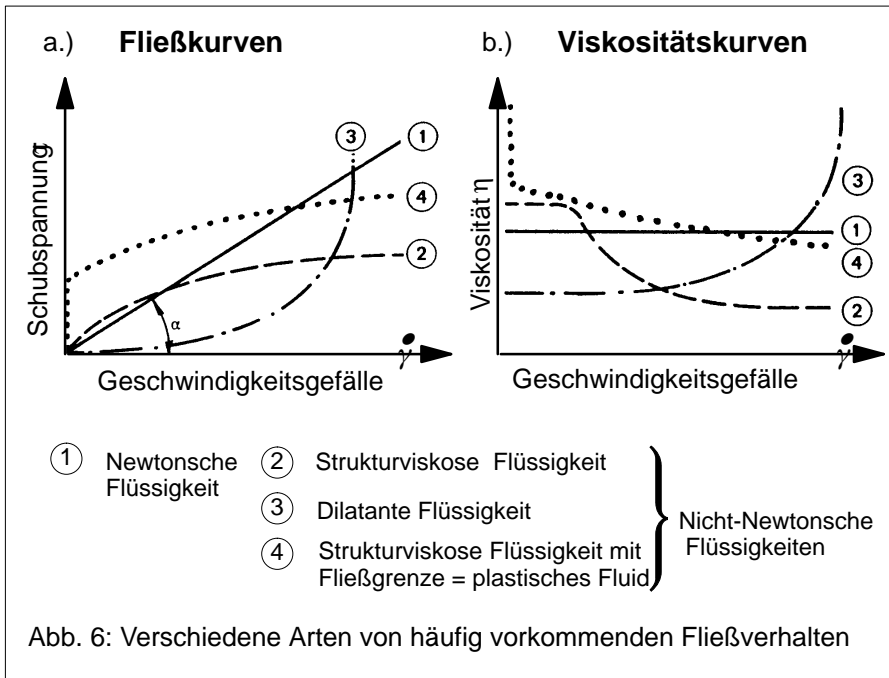
Beispiele: Wasser, Mineralöle, Bitumen, Zuckerlösungen, usw.

2.8.2 Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten

Alle anderen Flüssigkeiten, die dieses "ideale" Fließverhalten nicht aufweisen, werden "nicht-Newtonsch" genannt. Sie treten in der Praxis der Viskosimetrie bei weitem häufiger auf als Newtonsche Flüssigkeiten.

Thermo Haake

Rheologie



A. Flüssigkeiten, die ein strukturviskoses Fließverhalten unter bestimmten Bedingungen von Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle aufweisen – Kurven ② in Abb. 6.

Sehr viele Flüssigkeiten zeigen eine starke Viskositätsabnahme, wenn das Geschwindigkeitsgefälle erhöht wird. Das heißt:

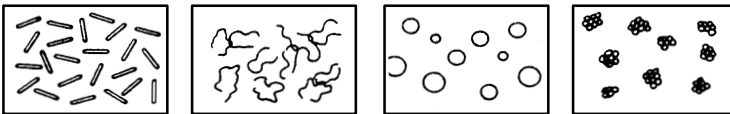
- je schneller pharmazeutische Produkte durch Leitungen, Kapillaren oder medizinische Spritzen gepumpt oder gedrückt werden,
 - je schneller Farben mit einer Spritzpistole verspritzt oder mit einem Pinsel an einer Wand verstrichen werden,
 - je stärker Zahnpasta, Gesichtscreme oder Shampoo aus Tuben ausgedrückt oder aus Flaschen geschüttet werden, je intensiver ein Mischprozeß ist, desto niedriger wird die Viskosität dieser Materialien.
- Technisch gesehen bedeutet dies, daß die verarbeitete Substanz auf eine Druck- oder Schubspannungs-Steigerung mit einer überproportionalen Erhöhung der Fließgeschwindigkeit reagiert. Alternativ kann man im Vergleich zu einer Newtonschen Flüssigkeit mit einem geringeren Druckwert auskommen, um die gleiche Fließgeschwindigkeit zu erreichen. Substan-

Thermo Haake

Rheologie

zen, welche als Folge eines zunehmenden Geschwindigkeitsgefälle ihre Viskosität – in manchen Fällen um mehrere Dekaden von η – erniedrigen, werden strukturviskos oder pseudoplastisch genannt. Viele technische und handelsübliche Substanzen, wie Emulsionen, Suspensionen oder Dispersionen gehören zu dieser Gruppe. Einige vereinfachte Erklärungen für diesen technisch so hoch bedeutsamen Effekt der Strukturviskosität sind:

1. Flüssigkeit im Ruhezustand



2. Flüssigkeit in einer Rohrströmung in Pfeilrichtung

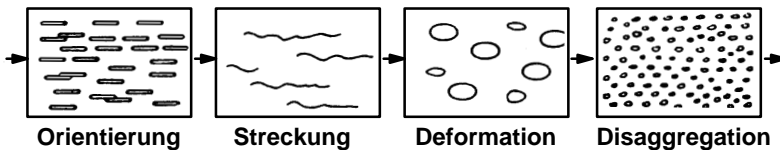


Abb. 7: Dispersionen in Ruhe und in einer Rohrströmung

Viele flüssige Produkte, die optisch homogen aussehen, bestehen tatsächlich aus verschiedenen Komponenten: Flüssigkeiten mit mehr oder weniger homogen verteilten, verschiedenartigsten Füllstoffen. Diese Zusatzkomponenten können sein: z.B. Partikel in Kugel- oder Stabform oder Aggregate von Primärpartikeln mit unregelmäßiger Form und Oberflächenbeschaffenheit. Das Fluid kann aber auch bestehen aus Tropfen von einer Flüssigkeit, die in einer anderen Flüssigkeit dispergiert sind. Darüber hinaus gibt es Polymerlösungen oder Polymerschmelzen, die charakterisiert sind durch verzweigte und/oder ineinander verschlungene, lange Molekülketten.

Im Ruhezustand sind die Komponenten solcher Produkte, die keinen einheitlichen Aufbau oder keine einfache Molekülstruktur besitzen, bestrebt, ihren höchst ungeordneten Zustand der Füllstoffpartikel, der Fadenmoleküle oder ihrer Aggregate beizubehalten. Die ungeordnete innere Struktur solcher nicht-Newtonscher Flüssigkeiten bietet einen großen inneren Widerstand gegen ein erzwungenes Fließen: sie zeigen eine hohe Viskosität – obere Bildreihe in Abb. 7.

Thermo Haake

Rheologie

Mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle z.B. beim Fließen durch eine Rohrleitung – unter Bildreihe in Abb. 7 – orientieren sich die in der Flüssigkeit enthaltenen Partikel in Fließrichtung. Kettenartige Kunststoffmoleküle in einer Schmelze oder in einer Lösung entwirren, strecken oder orientieren sich parallel zur Fließrichtung. Durch die Ausrichtung der Partikel, Teilchen oder Moleküle können diese leichter an einander abgleiten: der Fließwiderstand – die Viskosität – nimmt somit ab. Kugelförmige, elastische Partikel in einer Flüssigkeit können sich in einer Rohrströmung so verformen, bis sie aussehen, wie ein "Rugby- oder American Football-Ball", d.h. sie werden kleiner im Durchmesser, aber sie werden gedehnt in Längsrichtung.

Elastisch verformbare Korpuskularzellen wie z. B. Erythrozyten – rote Blutkörperchen – dispergiert in Blutplasma, die beim langsamen Fließen in weiten Adern eine münzen-ähnliche Form mit einem Zell-Durchmesser von ca. 8 μ aufweisen, können sich abhängig von der Fließgeschwindigkeit im Blutkreislauf in ihrer Form elastisch reversibel ganz wesentlich verändern. Damit sie im Blutstrom auch durch kleine Blutkapillare mit einem Durchmesser von nur 3 μ transportiert werden können, stülpen sich die scheibenartigen Erythrozyten fingerhutartig in Fließrichtung aus, wodurch der äußere Durchmesser sich auf weniger als 3 μ verringert bei entsprechender Längenzunahme. Solche in Fließrichtung verformten und orientierten Erythrozyten bieten einen wesentlich geringeren Fließwiderstand gegenüber den in großen Adern und bei langsamem Blutfluß unverformten Erythrozyten, die sich meist noch zusätzlich zu großen Aggregaten – Rouleaux – verbinden. Die elastische Verformbarkeit der roten Blutkörperchen dispergiert in Plasma ist eine wesentliche Ursache für die überaus bedeutsame, beliebig reversible Viskositätsänderung von Blut in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit.

Scherung kann z.B. in einer Farbe dispergierte, pulverförmige Füllstoffe oder Pigmente, deren Partikel sich zu großen Aggregaten verbunden hatten, aufbrechen. Dies bedeutet, daß im allgemeinen eine solche Flüssigkeit mit einer Vielzahl von dispergierten kleinen Einzelpartikel bei einer gegebenen Schubspannung leichter als eine Farbe mit wenigen aber großen Aggregaten fließen kann.

Für viele Flüssigkeiten ist der viskositätserniedrigende Effekt umkehrbar – oft mit einer Zeitverzögerung –, d.h. Flüssigkeiten gewinnen ihre frühere hohe Viskosität zurück, wenn die Scherung reduziert oder beendet wird: Infolge der Braunschen Molekularbewegung kehren kettenartige Moleküle in ihren natürlichen verknäulten und verschlauften Ausgangszustand zurück, deformierte elastische Tropfen oder Partikel nehmen wieder ihre Kugelform an und manchmal bilden sich auch Füllstoff- oder Korpuskular-Aggregate zurück.

In der Literatur wird immer wieder auf einen weiteren Grund für die Viskositätserniedrigung unter Scherung aufmerksam gemacht: Lösungsmittelschichten werden von wasserlöslichen Molekülen oder Partikeln befreit, was

Thermo Haake

Rheologie

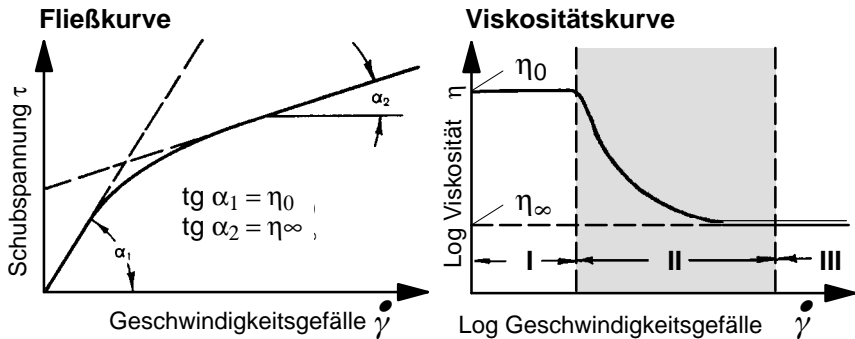
bedeutet, daß die intermolekulare Wechselwirkungen, die den Widerstand gegen das Fließen verursachen, reduziert werden.

Es sollte noch erwähnt werden, daß die genannten viskositätserniedrigenden Effekte für strukturviskose Flüssigkeiten nicht über den ganzen Bereich von sehr niedrigem bis zu sehr hohen Geschwindigkeitsgefällen gleich stark ausgeprägt sind.

Bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen – Bereich I in Abb. 8 – hält die Braunsche Molekularbewegung die Moleküle oder Teilchen in einer zufälligen Anordnung trotz beginnender Scherorientierung. Bei sehr kleinen Geschwindigkeitsgefällen verhalten sich strukturviskose ähnlich wie Newtonsche Flüssigkeiten: beide zeigen eine konstante Viskosität unabhängig von der Größe des Geschwindigkeitsgefälle. Die Viskosität einer Flüssigkeit bei extrem niedrigem Geschwindigkeitsgefälle wird als "Nullviskosität η_0 " bezeichnet. Ein verändertes rheologisches Phänomen tritt dann auf, wenn das Geschwindigkeitsgefälle so hoch wird, daß die durch das Geschwindigkeitsgefälle erzwungene Ausrichtung der Moleküle oder Partikel bei weitem die Wirkung der eine Orientierung aufhebende, beliebig gerichtete Braunschen Molekularbewegung übersteigt – Bereich II in Abb. 8. Bei extrem hohen Geschwindigkeitsgefällen erreicht die Viskosität von Flüssigkeiten asymptotisch einen konstanten Endwert η_∞ – Bereich III in Abb. 8. Noch höhere Geschwindigkeitsgefälle können zu keiner weiteren Viskositätserniedrigung führen, da die optimale Orientierung der Moleküle, von Volumenelementen oder von dispergierten Partikeln schon vorher erreicht ist.

In den sehr niedrigen und den sehr hohen Bereichen des Geschwindigkeitsgefälles – sie werden "erster" und "zweiter" Newtonscher Bereich genannt – ist die Viskosität mehr oder weniger unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle: Bei den meisten Flüssigkeiten, wie z.B. Polymerschmelzen wären nur kleine Veränderungen zwischen den bei $\dot{\gamma} = 0,001 \text{ s}^{-1}$ oder $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ gemessenen Viskositätswerten η_0 feststellbar. Entsprechend kann man damit rechnen, daß die Viskosität η_∞ bei $\dot{\gamma} = 100\,000 \text{ s}^{-1}$ meist nicht viel von dem Viskositätswert bei einem zehnmal höherem Geschwindigkeitsgefälle abweicht,

⇒ wenn die gleiche Massetemperatur beibehalten werden könnte.



- I: Erster Newtonscher Bereich → Viskosität η_0 unabhängig vom niedrigen Geschwindigkeitsgefälle
- II: In diesem Bereich fällt die Viskosität als Folge der molekularen oder Partikel-Orientierung
- III: Zweiter Newtonscher Bereich → Viskosität η_∞ bleibt konstant, unabhängig vom weiteren Anstieg des Geschwindigkeitsgefälles

Abb. 8: Die Abhängigkeit der Viskosität von nicht-Newtonschen Flüssigkeiten vom Geschwindigkeitsgefälle

B. Flüssigkeiten, die ein dilatantes Fließverhalten aufweisen

– Kurven ③ in Abb. 6.

Im Gegensatz zu strukturviskosen Substanzen zeigen dilatante Dispersionen – Flüssigkeiten, die unter bestimmten Versuchsbedingungen ein dilatantes Fließverhalten aufweisen – eine Viskositätserhöhung mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle: je mehr man z.B. die Beschichtungsgeschwindigkeit für einige PVC-Plastisole erhöht, desto dickflüssiger wird dies Material. Der Fließwiderstand kann so hoch werden, daß die zu beschichtenden Gewebepapieren reißen oder sogar die Rollen des Beschichtungskalanders brechen.

Dilatantes Fließverhalten findet man beispielsweise in hochviskosen Dispersionen, wie z.B. bei Plastisolen, bei denen Festkörper, wie z.B. Emulsions-PVC-Partikel in hoher Konzentration mit Flüssigkeiten, wie Weichmachern, vermischt sind. Die PVC-Partikel sind so eng gepackt, daß ein gegebenes Volumen fast vollständig von ihnen ausgefüllt wird. Dann genügt ein kleiner

Thermo Haake

Rheologie

Anteil von Weichmacher, um alle Hohlräume zwischen den Partikeln auszufüllen und dem Plastisol einen flüssigen Charakter zu geben. Bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen lassen sich alle Partikel leicht gegeneinander verschieben. Bei höheren Geschwindigkeitsgefällen drücken sich die Partikel gegenseitig auseinander und verursachen eine Volumenzunahme der Substanz. In diesem Zustand nimmt der Volumenanteil der Weichmachers gegenüber dem gesamten Substanzvolumen ab. Es sind nicht mehr alle Hohlräume zwischen den Partikeln vollständig mit Weichmacher gefüllt, und dadurch ergibt sich eine verminderte Weichmacher-„Schmierung“ zwischen den bewegten PVC-Partikeln. Dies führt zu der als Dilatanz bezeichneten Viskositätserhöhung des intensiv gescherten Plastisols.

Dilatanz bei Flüssigkeiten ist selten. Da dieses Fließverhalten meist die Produktionsverfahren kompliziert, ist es ratsam, durch geeignete Veränderung der Substanz-Rezeptur die Dilatanz zu reduzieren.

C. Plastizität – beide Kurven ③ in Abb. 6

Plastizität beschreibt strukturviskose Flüssigkeiten, die zusätzlich durch eine Fließgrenze gekennzeichnet sind.

Es ist durchaus gerechtfertigt, plastische Flüssigkeiten sowohl zu Feststoffen als auch zu Flüssigkeiten zu zählen. Meistens sind es Dispersionen, die im Ruhezustand ein intermolekulares Netz von Bindungskräften aufbauen (z.B. polare Bindungen, van der Waalsche Kräfte, usw.). Diese Kräfte verhindern im Ruhezustand einen Ortswechsel von Volumenelementen und geben der Substanz einen Feststoffcharakter mit fast unendlich hoher Viskosität. Sind die von außen wirkenden Kräfte kleiner als die, die das dreidimensionale Gerüst oder Netz bilden, so wird die Gestalt des Körpers nur elastisch verformt. Wenn die angewandten Kräfte so groß werden, daß die Bindungskräfte im Netz überwunden werden können – die Fließgrenze wird überschritten –, dann bricht die Gerüststruktur zusammen. Jetzt können die Volumenelemente ihre Plätze irreversibel verändern – der Festkörper wird zu einer Flüssigkeit.

Typische Substanzen mit Fließgrenzen sind Bohrschlämme, Druckfarben, Cremes, Fette, Lippenstifte, Zahnpasta und Roh-Kautschukpolymere. Die Fließkurve von plastischen Flüssigkeiten beginnt nicht im Nullpunkt, sondern sie verläuft ein Stück vertikal auf der Ordinate, um sich dann bei τ_0 (Fließgrenze) bei weiter steigendem Geschwindigkeitsgefälle von der Ordinate zu lösen.

Hinweis:

Weitere Erläuterungen zu Fließgrenzen und mit ihrer Bestimmung im Zusammenhang stehende Probleme finden Sie in Kapitel 8.2.

D. Thixotropie – Kurven in Abb. 10

Dies ist ein rheologisches Phänomen von großer Bedeutung in der Industrie, das eine einfache Erklärung von sonst oft sehr komplexen Wechselwirkungen zwischen Molekülen oder Partikeln erforderlich macht.

Bei pseudoplastische Flüssigkeiten, die unter dem Einfluß von wachsendem Geschwindigkeitsgefälle niedrigviskoser werden, liegt dies meist an der Orientierung und Entschlaufung von Fadenmolekülen oder der Partikelformveränderung von dispergierten Partikel in Fließrichtung unter Überwindung der solchen Orientierungen entgegenwirkenden Braunschen Molekularbewegung. Diese Richtungsorientierung der Moleküle oder die Formänderung der Partikel geht bei den meisten nicht-Newtonschen Flüssigkeiten ebenso schnell wieder verloren, wie sie zuerst entstanden ist, wenn die Flüssigkeit zur Ruhe kommt.

Bei der Aufzeichnung der Fließkurve einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit ohne Fließgrenze bei gleichmäßig steigendem Geschwindigkeitsgefälle – der "Aufwärtskurve" – wird man meist feststellen, daß die "Abwärtskurve" bei gleichmäßig fallendem Geschwindigkeitsgefälle genau auf der "Aufwärtskurve" liegt, so daß sie beide wie eine einzige Kurve aussehen.

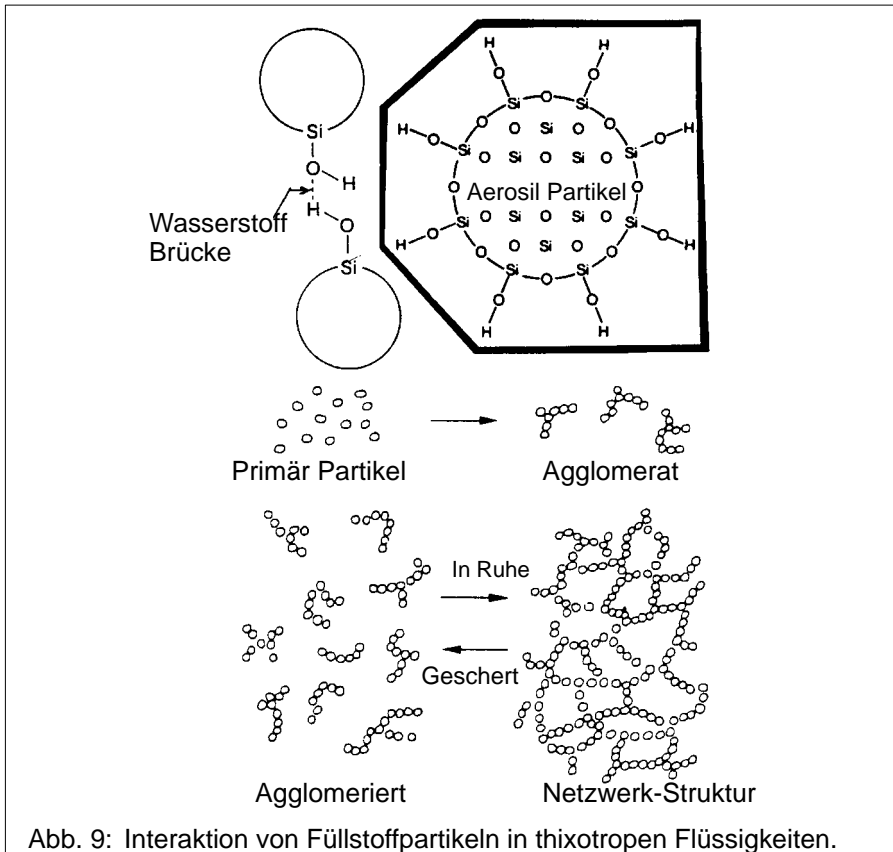
Es gibt aber auch eine Vielzahl von Dispersionen, die zusätzlich von der oben beschriebenen Viskositätserniedrigung durch Scherung noch ein weiteres rheologisch relevantes Verhalten aufweisen: zwischen den verschiedenen Mischungskomponenten dieser Dispersionen können sich spezielle chemisch/physikalische Bindungskräfte ausbilden, die die Verschiebbarkeit dieser Komponenten gegeneinander beeinflussen und die bei Scherung zerstört und im Ruhezustand der Dispersion sich vollständig reversibel neu bilden. Diese Bindungskräfte lassen sich abhängig von der Scherzeit und der Scherintensität reduzieren, womit die Viskositätsabnahme nach Geschwindigkeit und Größe beeinflusst wird. Im Ruhezustand ergibt sich durch solche Bindungskräfte eine dreidimensionale Gerüststruktur, die oft "Gel" genannt wird. Im Vergleich zu den primären Bindungskräften, die z.B. Atome im Molekülverband halten, sind diese sekundären Bindungen – Wasserstoffbrücken, van der Waalsche-Kräfte usw. – zwischen Molekülen und Partikeln relativ schwach: sie zerfallen leicht, wenn die Dispersion längere Zeit einer Scherung ausgesetzt ist oder sie auch nur kurzfristig geschüttelt wird: siehe Abb. 9.

Wenn das Netzwerk oder Gerüst des Gels zerfällt, nimmt die Viskosität so lange ab, bis sie für ein gegebenes konstantes Geschwindigkeitsgefälle den kleinstmöglichen Wert erreicht hat. Dieser kleinste Viskositätswert beschreibt den "Solzustand". Eine thixotrope Substanz muß nicht nur in Abhängigkeit der Scherzeit verflüssigen, sondern sie muß per Definition ihre Gelstruktur innerhalb einer für die Substanz typischen Ruhezeit zurückbilden (Regenerations-

Thermo Haake

Rheologie

zeit). Die Änderung vom Gel- zum Sol- und vom Sol- zum Gelzustand ist bei thixotropen Dispersionen beliebig oft reproduzierbar. In diesem Zusammenhang wäre zu erwähnen, daß z.B. Joghurt nach dieser Definition nicht als "thixotrop" bezeichnet werden kann, weil seine organische Netzwerkstruktur durch Scherung zwar zerbrochen werden kann, diese sich jedoch – einmal zerstört – niemals wieder zurückbildet.



Thermo Haake

Rheologie

Abb. 10 beschreibt Thixotropie in grafischer Form:

In der gezeigten Fließkurve Abb. 10 a ist die Aufwärtskurve – programmierter Drehzahlanstieg – nicht mehr mit der Abwärtskurve wie z.B. bei Newtonschen Flüssigkeiten – programmierter Drehzahlabfall – identisch. Die Hysterese-fläche "A" zwischen den beiden Kurvenästen definiert die Größenordnung dieses scherzeit-abhängigen Substanzverhaltens, das Thixotropie genannt wird. Die Fläche hat die Einheit einer "Leistung" bezogen auf das gescherte Volumen. Wird diese Leistung mit der Scherzeit – die Zeit, die das Drehzahl-programm aufwärts und abwärts zu durchfahren hat – multipliziert, so ergibt sich die "Arbeit", die nötig ist, um die thixotrope Struktur der Bindungskräfte in dem Substanzvolumen zu zerbrechen.

$$A = \tau \cdot \dot{\gamma} \left[Pa \cdot \frac{1}{s} \right] \quad [10]$$

$$A = \frac{N}{m^2} \cdot \frac{1}{s} = \frac{N \cdot m}{s} \cdot \frac{1}{m^3}$$

$$A = \frac{\text{Arbeit}}{\text{Scherzeit}} \cdot \frac{1}{\text{Volumen}} = \frac{\text{Leistung}}{\text{Volumen}}$$

Thermo Haake

Rheologie

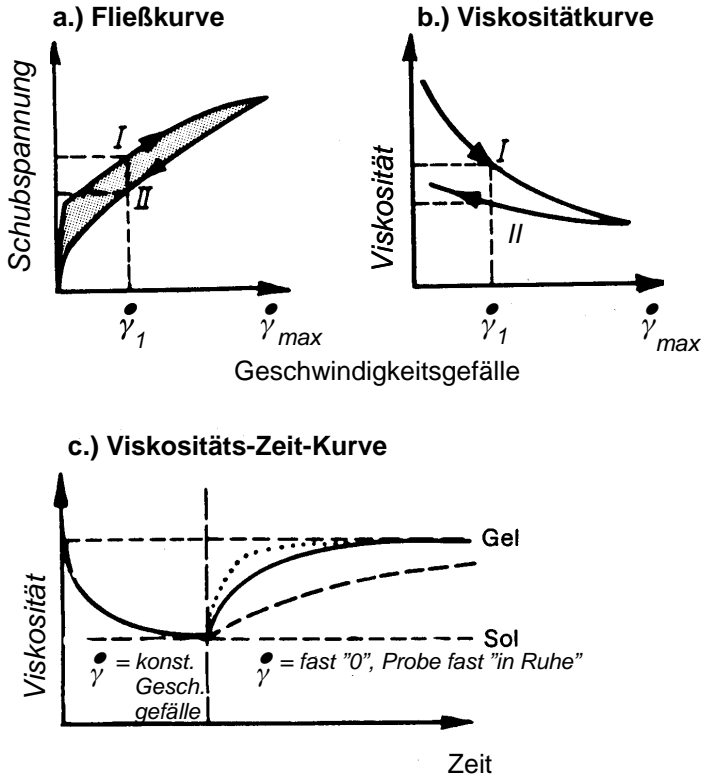


Abb.10: Graphische Darstellung eines thixotropen Fließverhaltens

Die der Fließkurve entsprechende Viskositätskurve – Abb. 10 b – zeigt deutlich: Es wird z.B. programmiert innerhalb von 6 Minuten das Geschwindigkeitsgefälle auf den Endwert linear gesteigert. Innerhalb dieser Scherzeit nimmt die Viskosität der Probe durch den Abbau der thixotropen Netzstruktur und durch die Zunahme der molekularen Orientierung ab. Im zweiten Teil dieses Versuches wird dann das Geschwindigkeitsgefälle wieder innerhalb von 6 Minuten bis auf den Wert "null" linear abgesenkt. In dieser zweiten Programmphase nimmt die Viskosität weniger zu, als sie im ersten Teil abgefallen ist, d.h. bezogen auf einen mittleren Wert des Geschwindigkeitsgefälles sind die Viskositäten in beiden Phasen deutlich unterschiedlich. Bei gleichem Geschwindigkeitsgefälle – gestrichelt gekennzeichnet – gibt es nun zwei verschiedene Punkte I und II mit unterschiedlichen Werten von Schubspannung und Viskosität. Die beiden Punkte ergeben sich durch die unterschiedlich lange Scherzeit, die jeweils angefallen war.

Thermo Haake

Rheologie

Beispiel: Wenn man in 3 Minuten Punkt I und nach 6 Minuten den Endpunkt des höchsten Geschwindigkeitsgefälles erreicht und dann sofort die Programmrichtung der Änderung des Geschwindigkeitsgefälles umdreht, so benötigt man insgesamt 9 Minuten, um zum Punkt II zu kommen.

Alternativ kann man Versuche an thixotropen Proben auch so durchführen, daß in einer ersten Versuchsphase bei konstantem Geschwindigkeitsgefälle (konstanter Rotordrehzahl) gearbeitet und solange geschert wird, bis eine konstante Schubspannung oder Viskosität das Erreichen des Solzustandes anzeigt. Dann wird der Rotor stillgesetzt, oder es wird nur mit einer sehr geringen Drehzahl rotiert, um der Probe die Möglichkeit zu bieten, den Gelzustand erneut aufzubauen.

Die Viskositäts-Zeitkurve – Abb. 10 c – macht diese zwei Versuchsphasen deutlich: ein Gel wird bei Scherung mit einem konstantem Geschwindigkeitsgefälle schnell zu einem Sol. In der zweiten In-Ruhe-Phase der Substanz bildet sich das Sol zum Gel zurück. Die Zeit, die für diese Übergänge benötigt wird, hängt stark von der Beschaffenheit der thixotropen Flüssigkeit und ihrer Temperatur ab. Die thixotrope Struktur kann in Sekunden oder Minuten zerbrochen werden. Es dauert aber meist Minuten, Stunden oder gar Monate, um die ursprüngliche Netzstruktur des Gels zurückzubilden. Während für eine vollständige Sol-Gel-Rückbildung sehr lange Zeiträume erforderlich sein können, erhält man oft eine teilweise Regeneration schon in Sekunden oder Minuten: 30 bis 50% der ursprünglichen Gel-Viskosität können in diesem kurzen Zeitraum aufgebaut werden. Diese frühe Teil-Regeneration ist von großer technischer Bedeutung, was in Kapitel 8 noch ausführlicher behandelt wird.

Thixotropie ist ein wichtiges Merkmal in Farben, Lebensmitteln, kosmetischen Produkten, Arzneimitteln und vielen anderen Industrie-Produkten. Eine Scherung führt bei diesen thixotropen Fluiden zu einem über eine normale von der Strukturviskosität bedingte Viskositätserniedrigung noch weit hinausgehenden Abfall der Viskosität. Die Gel-Regeneration wirkt z.B. gegen eine Sedimentation von Partikeln in Dispersionen oder die Entmischung von Mischungskomponenten unterschiedlicher Dichte. In Hinblick auf die praktische Bedeutung von Thixotropie ist der Regenerationsverlauf meist bedeutungsvoller als die Gel-Sol-Umwandlung.

Zwei Beispiele:

- Trägt man eine thixotrope Farbe an senkrechten Wänden mit einem Pinsel auf, so zerfällt ihre Gel-Struktur unter dieser Scherbeanspruchung schnell. Sie wird dadurch dünnflüssiger und sie läßt sich somit leichter verstreichen. Dieser Vorteil der thixotropen Eigenschaft der Farbe könnte sich aber als großer Nachteil herausstellen, wenn die an der Wand aufgetragene, dort zur Ruhe gekommene Farbschicht von der Wand abläuft, weil sie noch eine niedrige Viskosität hat. Eine gute thixotrope Farbe muß ihre

Thermo Haake

Rheologie

Gel-Struktur zumindest teilweise so schnell wie möglich zurückgewinnen, um dem Abfließen der Farbschicht an einer vertikalen Wand wirksam entgegenwirken zu können.

- Kinder erhalten oft Hustensirup löffelweise. Ein derartiges Medikament ist oft eine Dispersion des in konzentrierter Zuckerlösung gelösten, pharmakologischen Wirkstoffes. Das macht diese Medizin besser schmeckend, und die Kinder werden sie lieber einnehmen. Da der Wirkstoff eine höhere Dichte als der Sirup hat, sinkt er in den Wochen und Monaten der Lagerung auf den Boden der Flasche. Um diese Entmischung zu verhindern, werden Additive hinzugefügt, die das System thixotrop machen. Während der Herstellung werden alle Inhaltsstoffe in großen Mischern gleichmäßig dispergiert gehalten. Die Hustenmedizin befindet sich in diesen Mischern und in den Rohrleitungen bis zur schnellen Abfüllung in die Flaschen in ihrem Solzustand. Dort muß die thixotrope Rückverdickung des Sirups so schnell einsetzen, daß eine Sedimentation der Komponenten mit höherer Dichte verhindert wird. Mit dieser neuen Art von Hustensirup sind die früheren Probleme mit nicht-thixotropen Dispersionsrezepturen beseitigt worden: trotz der Warnhinweise auf den Flaschenetiketten haben es Mütter oft vergessen, die Flasche vor Gebrauch ausreichend zu schütteln. Sie haben dann ihren Kindern in den ersten Tagen mit dem reinen Zuckersirup löffelweise ein nutzloses "Medikament" verabreicht, um ihnen dann nach weiteren Tagen den am Flaschenboden angesammelten medizinischen Wirkstoff pur zu geben.

E. Flüssigkeiten, die ein rheopektisches – anti-thixotropisches – Fließverhalten aufweisen.

Rheopexe Flüssigkeiten zeigen ein Fließverhalten, bei dem sich die Viskosität mit der Scherdauer erhöht, und die Ursprungsviskosität nach Ende der Scherung vollständig, allerdings oft zeitverzögert, zurückgewonnen werden kann. Dieser Vorgang der Viskositätssteigerung bzw. -erniedrigung ist, abhängig von der Dauer der Scher- und Ruhezeit, beliebig reproduzierbar. Rheopexie und Thixotropie sind Gegensätze. Dies wird auch an dem Richtungssinn deutlich, mit dem die Abwärtskurve an die Aufwärtskurve angeschlossen wird. Rheopexe Substanzen zeigen einen Gegenuhrzeigersinn: Die Abwärtskurve verläuft oberhalb der Aufwärtskurve. Bei thixotropen Substanzen werden die beiden Kurvenäste im Uhrzeigersinn durchlaufen. Während Thixotropie sehr häufig und bei vielen Dispersionen auftritt, ist echte Rheopexie sehr selten.

Oft wird fälschlich auf Rheopexie geschlossen, wenn eine Abwärtskurve deutlich oberhalb von der Aufwärtskurve registriert wurde. Trotzdem muß das Material nicht notwendigerweise rheopex sein.

- Zu einer von der Scherdauer abhängigen Viskositätssteigerung kann es auch kommen, wenn sich Substanzen physikalisch/chemisch verändern,

Thermo Haake

Rheologie

d.h. wenn sie gelieren, härten oder z.B. durch Verdunstung Lösungsmittel verlieren. In allen diesen Fällen kann aber die Ursprungsviskosität nach Ende der Scherungszeit nicht mehr zurückgewonnen werden. Während bei echter Rheopexie die Aufwärts- und Abwärtskurvenäste der Fließkurve bei einem mehrfachen Programmdurchlauf deckungsgleich verlaufen, ergeben sich beim Gelieren, Härten usw. mit jedem Drehzahlzyklus jeweils veränderte Hysteresekurven – Beispiel: Abb. 108.

- Fließkurven und der Abstand der Kurvenäste von einander können auch von der Steigerungsrate bzw. der Abfallrate der Rotationsgeschwindigkeit beeinflusst werden:

Eine richtige Aussage über die Viskosität einer Probe kann nur dann gemacht werden, wenn sich der echte Zusammenhang zwischen einem vorgegebenen Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ und der resultierenden, viskositätsproportionalen Schubspannung τ eingestellt hat. Bei konstanten Drehzahlen ergibt sich ein konstanter und richtiger Wert von τ meist innerhalb von Sekunden. Dies wird bei einer hochviskosen Substanz mehr Zeit als bei einer niedriger viskosen Probe erfordern, d.h. die Art der Probe wirkt mehr oder weniger dämpfend auf das Einstellen der für eine bestimmte Probe und die gewählten Versuchsbedingungen relevanten Geschwindigkeitsgefälle und Schubspannungen. Bei Versuchen mit der Methode der "stationären Fließkurve" wird das Geschwindigkeitsgefälle erst dann gesteigert, wenn sich die entsprechende Schubspannung eingestellt hat.

Wird nicht mit konstanten Drehzahlen sondern mit linear ansteigenden Drehzahlprogrammen gearbeitet, so kann die Anstiegsrate so hoch sein, daß die resultierende Schubspannung nicht zeitgleich dem jeweils vorgegebenen Geschwindigkeitsgefälle folgen kann. Die registrierte Schubspannungskurve verläuft dann unterhalb der wahren Kurve bei aufwärts gerichteten Kurvenast und oberhalb beim abwärts gerichteten Kurvenast. Je nach der Viskosität der Probe und dem Wert der Drehzahlbeschleunigung ergeben sich unterschiedlich weit von einander vorlaufende Hysteresekurve, die ein Rheopexie vortäuschen.

Thermo Haake

Rheologie

Schlußfolgerung aus dem Kapitel Viskositätsparameter

Nachdem die 6 Viskositätsparameter – Seite 24 –, die einen wesentlichen Einfluß auf die rheologischen Messungen haben können, erklärt wurden (S , T , p , $\dot{\gamma}$, t und E), kann man eine wichtige Schlußfolgerung für solche Messungen ziehen:

Um die Viskosität einer Probe als Funktion **eines** dieser Parameter definieren zu können, müssen die **anderen fünf** Parameter während der Messung eindeutig definiert sein und während der gesamten Versuchszeit konstant gehalten werden.

Beispiel:

Wenn die Viskosität von fünf verschiedenen Dispersionen, wie z.B. Salatsaucen, getestet und verglichen werden soll, müssen strenge Testbedingungen eingehalten werden:

a) Temperatur T

Die Temperatur der Flüssigkeiten muß mindestens auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden. Deshalb werden Meßeinrichtungen eines Rotations-Rheometers normalerweise mit einem Temperiermantel umgeben und dieser mit einem auf die Solltemperatur geregelten Flüssigkeits-Thermostaten verbunden. Durch die auf konstanter Temperatur gehaltene Badflüssigkeit, die zwischen dem Thermostaten und dem Temperiermantel zirkuliert, kann der Probe so weit erforderlich vom Thermostaten Wärme zugeführt oder bei hoher Scherung Friktionswärme abgeführt werden. Bei hohen Versuchstemperaturen ist eine genaue Temperierung der Meßeinrichtungen natürlich auch in geeigneter Weise direkt elektrisch möglich.

b) Druck p

Derartige Dispersionen werden praktisch immer unter Atmosphärendruck hergestellt und zur Anwendung gebracht. Deshalb wird die Viskosität dieser Produkte sinnvollerweise in offenen Meßeinrichtungen – drucklos – gemessen. Spezielle Dispersionen, die wie Bohrschlämme in Tieflochbohrungen ihren Dienst bei Drücken bis zu 1000 bar tun müssen, sind mit speziellen Autoklav-Meßeinrichtungen rheologisch zu untersuchen, die diese Drücke konstant gewährleisten. Rheologische Untersuchungen unter hohem Druck können auch für Polymerschmelzen erforderlich sein, die z.B. in Spritzgußmaschinen verarbeitet werden.

c) Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$

Man wird davon ausgehen können, daß Salatsaucen immer ein stark nicht-Newtonsches Fließverhalten aufweisen und daher ihre Viskosität und Elastizität wesentlich von dem wirksamen Geschwindigkeitsgefälle abhängt. Es

Thermo Haake

Rheologie

braucht daher nicht besonders darauf hingewiesen werden, daß alle solche Saucen nur rheologisch verglichen werden können, wenn sie bei gleichen Werten des Geschwindigkeitsgefälle untersucht werden.

d) Vorgeschichte von Ruhe- und Scherzeiten "t"

Sind diese Produkte thixotrop – was sie wahrscheinlich sein werden –, sollte man sie immer im vollständig gescherten Sol-Zustand testen. Alternativ dazu muß man einen genauen zeitlichen Ablauf für die Versuche festlegen und diesem folgen, das heißt z.B. die Substanz nach 2, 5, oder 10 Minuten Vorscherung, oder nach 1, 2 oder 7 Tagen Ruhezeit zu messen. Eine wesentliche Vorscherung kann das Einfüllen einer Probe in eine Meßeinrichtung sein. Da dieses Einfüllen meist manuell vorgenommen wird, kommt dabei leicht eine von menschlichen Einflüssen abhängige Störgröße in die Messung herein, die in geeigneter Weise auszuschalten ist – siehe Kapitel 8.1

e) Elektrisches Feld E abhängig von der angelegten Spannung U

Für EVF-Dispersionen, die durch die Art und den Anteil ihrer dielektrischen Partikel charakterisiert werden, muß das elektrische Feld, das in einem speziellen Meßsystem auf die Probe wirkt, konstant gehalten werden, um den sinnvollen Vergleich zwischen ähnlichen EVF-Flüssigkeiten zu ermöglichen.

2.9 Randbedingungen

Die mathematische Behandlung des physikalischen Problems einer unter dem Einfluß von Scherkräften deformierten Flüssigkeit führt zu komplizierten Differentialgleichungen, die nicht in allgemeiner Form gelöst werden können. Eine mathematische Lösung ist nur möglich, wenn die Versuche unter bestimmten eingeschränkten Bedingungen durchgeführt werden (mathematischer Ausdruck: Randbedingungen). Nur innerhalb dieser Einschränkungen kann das Newtonsche Gesetz der Rheometrie [2] angewandt werden. Solche Randbedingungen für aussagekräftige rheologische Messungen sind:

2.9.1 Laminares Fließen

Die Scherung darf **nur** zu einer laminaren Schichtenströmung führen. Ein Homogenisierungseffekt heterogener Proben kann bei dieser Art von Strömung während der Messung nicht erwartet oder zugelassen werden

Auf der anderen Seite schließt diese Forderung übliche Mischer mit rotierenden Rührwerkzeugen zur Messung absoluter Viskositätswerte aus. Solche Mischer als Produktionsmaschinen sind so konstruiert, daß ihre Rotoren umschlossen von den Mischergehäusen so viel turbulente Strömungen in dem Mischgut wie möglich erzeugen, um eine optimale Vermischung aller Komponenten zu erzielen. Turbulentes Fließen verbraucht bedeutend mehr Energie als laminares. Daher ist die zum Mischen erforderliche Antriebsleistung von Mixern auch kein ausreichender Kennwert zur Ermittlung eines "absoluten" Viskositätswertes einer Probe. Läßt man in Meßeinrichtungen von Rotations-Rheometern turbulente Strömungen zu, so können sich bei der Viskositätsmessung leicht Meßfehler von 50%, 100% oder mehr ergeben.

2.9.2 Stationärer Strömungszustand

In Viskositätsgesetz [2] war die aufgewendete Schubspannung proportional dem Geschwindigkeitsgefälle. Nur jene Schubspannung ist die Meßgröße, die erforderlich ist, um ein Fließen mit konstanter Geschwindigkeit **aufrechtzuerhalten**. Die zusätzlich benötigte Energie, mit der die Fließgeschwindigkeit der Probe eventuell beschleunigt oder verzögert werden kann, wird mit dieser Gleichung [2] nicht in Betracht gezogen.

Beispiel 1, für das diese Randbedingung Bedeutung hat:

In einem Kugelfall-Viskosimeter kann man eine viskositäts-proportionale Fallgeschwindigkeit der Kugel erst dann bestimmen, wenn die aus der Ruhelage fallende Kugel beim Durchdringen der Prüfflüssigkeit auf eine der Viskosität proportionale zeitkonstante oder stationäre Fallgeschwindigkeit beschleunigt wurde. Üblicherweise fällt eine Kugel durch ca. 1/3 der Fallrohrlänge, bevor sie mit gleichmäßiger Geschwindigkeit durch die Probe sinkt und dann mit der eigentlichen Zeitmessung begonnen werden darf. Daher

Thermo Haake

Rheologie

tragen Fallrohre Kennmarken auf $1/3$ und $2/3$ der Länge, zwischen denen die echte Fallzeit bestimmt werden muß. Ein Messen der Fallzeit über die gesamte Fallrohrlänge würde einen bedeutenden Meßfehler verursachen.

Beispiel 2: Bei Rotations-Rheometern sind schnelle Programme für ein zeit-lineares Verändern der Rotordrehzahl problematisch – Drehzahlbeschleunigung –, wenn beim Steigern der Drehzahl nicht abgewartet wird, bis sich für ein bestimmtes Geschwindigkeitsgefälle die der Viskosität proportionale Schubspannung eingestellt hat.

2.9.3 Wandhaftung

Die an der sich bewegenden oberen Platte (siehe Abb. 3) wirksame Schubspannung muß über die Flüssigkeit, die den Spalt zwischen den Platten ausfüllt, bis auf die untere, stationäre Platte übertragen werden. Wenn die Flüssigkeitsgrenzschichten weder an der oberen noch an der unteren Platte haften, d.h. die bewegte Platte über einer ruhenden Flüssigkeitsschicht gleitet, so lassen sich eventuell Aussagen zur Gleitreibung zwischen der Platte und der Flüssigkeit machen, aber für die Messung der Viskosität der Flüssigkeit sind solche Versuchsbedingungen nutzlos. Probleme mit mangelnder Wandhaftung gibt es oft bei Viskositätsmessungen mit Kegel/Platte-Meßeinrichtungen von Rotations-Rheometern, z.B. von Fetten oder Cremes. Versuchsbedingungen, die ein Gleiten in einer Maßeinrichtung zulassen, sind fehlerhaft und müssen in geeigneter Weise verändert werden.

2.9.4 Homogenität einer Probe

Homogenität in diesem Zusammenhang heißt, daß das Muster im Spalt von Maßeinrichtungen von Rotations-Rheometern und in Kapillar-Viskosimetern gleichartig und stetig auf eine aufgeprägte Scherung reagieren muß. Handelt es sich um Dispersionen oder Suspensionen, dann müssen nach dieser Forderung alle Mischungskomponenten in Partikelform, als Flüssigkeitstropfen oder als Luft- oder Gasblasen im Bezug auf die Dicke der in Maßeinrichtungen untersuchten Flüssigkeitsschicht sehr klein und bestverteilt sein.

Wirklich chemisch/physikalisch homogene Substanzen stehen in der Praxis der Rheometrie nur selten zur Verfügung. Auch wenn z.B. Dispersionen äußerlich als homogen erscheinen und man davon ausgehen kann, daß jedes Volumenelement den gleichen Anteil an allen Mischungskomponenten enthält, können sich Störungen im Strömungsprofil quer zum Meßspalt ergeben, die zu gravierenden Fehler bei der Messung führen. Solche Störungen können dazu führen, daß sich die Substanz in einen inneren, fließenden Ringbereich und einen äußeren, stagnierenden Außenbereich aufteilt und sich dadurch wesentlich gestörte Meßbedingungen durch eine undefinierte Meßgeometrie ergeben. Dies kann u.a. geschehen, wenn

a.) die Schubspannung, die vom Drehkörper ausgehend quer zur Spaltweite in Maßeinrichtungen von Rotations-Rheometern linear abfällt, an einer

Thermo Haake

Rheologie

bestimmten Stelle des Spaltes unter die Fließgrenze einer untersuchten Substanz fällt. Dadurch wird die Probe im Spalt aufgetrennt: In einem Ringbereich nahe am rotierenden Drehkörper wird die Probe einer Schubspannung oberhalb der Fließgrenze ausgesetzt und sie wird hier fließend geschert. Die gemessene Schubspannung bezieht sich dann nur auf die in diesem Ringbereich gescherte Substanz. Weiter nach außen wird nur eine unter der Fließgrenze liegende Schubspannung wirksam, für die gilt, daß die Substanz einen Festkörper-Charakter hat und somit nicht zum Fließen gebracht wird. Die Spaltweite des inneren Ringbereichs ist jeweils unbekannt und damit ist eine sinnmachende Meßwertauswertung unmöglich.

b.) bei Dispersionen mit einem sehr hohen Festkörpergehalt und einem kleinen Flüssigkeitsanteil kann es zu einer Ausbildung einer dünnen Flüssigkeitsschicht nahe am Drehkörper führen, die allein bei Rotation des Drehkörpers geschert wird, während der weit überwiegende Teil der Probe im äußeren Spaltbereich stagnierend verbleibt. Eine solche Auftrennung der Substanz in eine Flüssigkeitsschicht und einen Festkörperbereich macht eine sinnvolle Viskositätsmessung der Gesamtprobe unmöglich. Probleme dieser Art treten z.B. bei Zahnpastas auf, wenn sie mit Rotations-Rheometern aber auch mit Kapillarviskosimetern in Anlehnung an eine Tuben-Extrusion untersucht werden sollen. Bei letzteren wirkt die sich nahe an der Tubenwandung ausbildende Flüssigkeitsschicht als eine Gleitschicht aus, innerhalb der der Hauptteil der Zahnpasta ungeschert in einer Pfropfenströmung aus der Tube extrudiert wird.

Sobald diese Phasentrennung stattgefunden hat, können die Testresultate auf keinen Fall mehr zur rheologischen Interpretation herangezogen werden.

Es ist leicht, die Forderung nach einer Homogenität aller rheologisch zu untersuchender Proben zu stellen, wenn gerade die Mehrzahl der Proben in der Praxis mehr oder weniger inhomogen ist und diese gerade deswegen oft in der Verarbeitung Schwierigkeiten machen. Wenn man sich über das "Störpotential" bedingt durch die Inhomogenität von Proben im klaren ist, kann man geeignete, die Auswirkung des Störpotential minimierende Meßbedingungen auswählen und zu aussagekräftigen rheologischen Meßwerten kommen.

2.9.5 Keine chemischen oder physikalischen Veränderungen während der Meßzeit,

die Sekundäreinflüsse auf die Viskositätsmessungen haben. Diese können chemischer Art sein, wie z.B. bei Polymeren als Folge von Härtingsreaktionen oder von scherbedingtem Abbau/Zersetzung der Polymerstruktur. Physikalische, rheologisch relevante Veränderungen von Proben können auftreten, wenn sich z.B. bei PVC-Plastisolen die Wechselbeziehung zwischen den PVC-Partikeln und dem eingemischten Weichmacher infolge der Schererwärmung der Probe bei hohen Geschwindigkeitsgefällen verändert. Chemische und physikalische Veränderungen einer Probe müssen

Thermo Haake

Rheologie

während der Versuchsdauer unbedingt vermieden werden, wenn rheologisch relevante und reproduzierbare Meßergebnisse für eine eindeutig definierte Probensubstanz gefordert werden.

Es kann allerdings sein, daß gerade diese Veränderungen Ziel dieser rheologischen Messungen sind. Dann allerdings sind die Meßbedingungen so zu wählen, daß **alle** bisher genannten Randbedingungen konstant eingehalten werden, um allein die Härtings-, Zersetzungs- oder Gelierphänomene in Abhängigkeit der Versuchszeit zu untersuchen.

2.9.6 Keine Elastizität

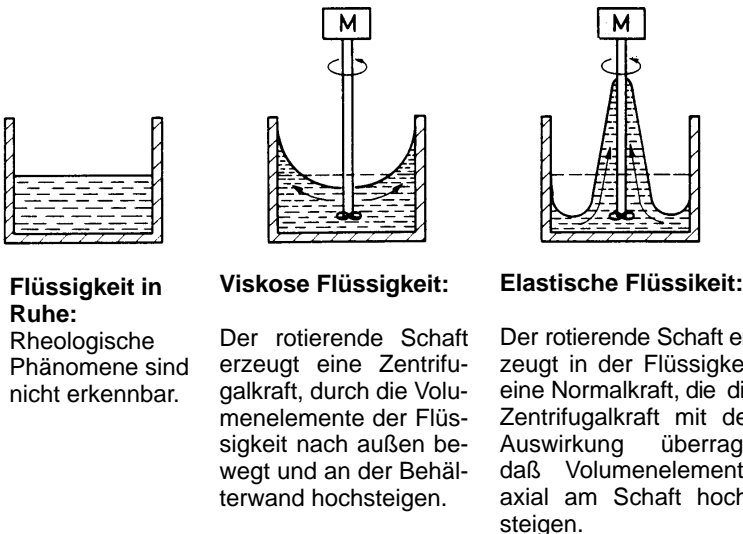


Abb.11: Die unterschiedliche Reaktion von viskosen und elastischen Flüssigkeiten auf einen rotierenden Propeller.

Flüssigkeiten können folgende Phänomene aufweisen (siehe Abb. 11): Befinden sich zwei verschiedene farblose, durchsichtige Flüssigkeiten, wie z.B. Wasser oder Gummilösungen in Glasbehältern im Ruhezustand, lassen sich die Unterschiede in ihrem Fließverhalten nicht optisch erkennen. Werden sie jedoch mit einem Rührwerk in schnelle Rotation gebracht, so zeigen sie ein deutlich unterschiedliches Strömungsbild:

Das Wasser wird durch die Zentrifugalkräfte nach außen und an der Wand des Behälters nach oben getrieben, während bei der anderen, elastischen Flüssigkeit durch das Rühren so große Normalkräfte entstehen, daß die

Thermo Haake

Rheologie

Schwerkraft überwunden und die Zentrifugalkraft überschritten wird. Bei solchen Versuchsbedingungen wird die elastische Flüssigkeit an der mittigen Rührwelle hochsteigen.

Bei Flüssigkeitsproben mit Newtonschen Fließverhalten stellen sich schnell stationäre Fließbedingungen ein und dann gilt, daß die gesamte Scherenergie, die einer Probe zugeführt wird, zu einem gut dokumentierbaren, viskosen Fließen führt, und die Viskosität sich eindeutig aus dem Verhältnis von Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle ergibt. Die zugeführte Scherenergie wird vollständig in Scherwärme umgewandelt.

Ist eine Probe viskoelastisch, so wird ein Teil der Energiezufuhr während der der Anlaufphase bis zum Erreichen des stationären Fließens in einer elastischen Verformung der Molekularstruktur gespeichert. In dieser nicht-stationären Phase eines Versuches wird die Energie anfänglich überwiegend elastisch gespeichert und dann zunehmend für das viskose Fließen verwendet. Danach stimmt die Beziehung wieder zwischen der bekannten Größe der Energiezufuhr – Schubspannung – und dem resultierenden Fließen – Geschwindigkeitsgefälle. Die elastisch in der Anlaufphase gespeicherte Energie wird wieder frei durch Relaxations/Retardationsvorgänge, wenn die gescherte Probe zur Ruhe kommt.

Viskoelastische Substanzen, wie Polymerschmelzen, Polymerlösungen wie auch sehr viele Dispersionen reagieren auf eine Vorgabe von Schubspannungen oder von Geschwindigkeitsgefälle mit einem zeitabhängigen elastischen und viskosen Verhalten. Darüber hinaus ändert sich auch das Verhältnis zwischen viskosem und elastischem Verhalten mit verändertem Geschwindigkeitsgefälle.

Da die überwiegende Anzahl der rheologisch zu untersuchenden und technisch bedeutungsvollen Proben ein viskoelastisches Verhalten zeigen, ist der völlige Verzicht auf die Kennzeichnung ihrer elastischen Eigenschaften ein schwerwiegender Einwand gegen die Ermittlung nur der Viskositätskennwerte.

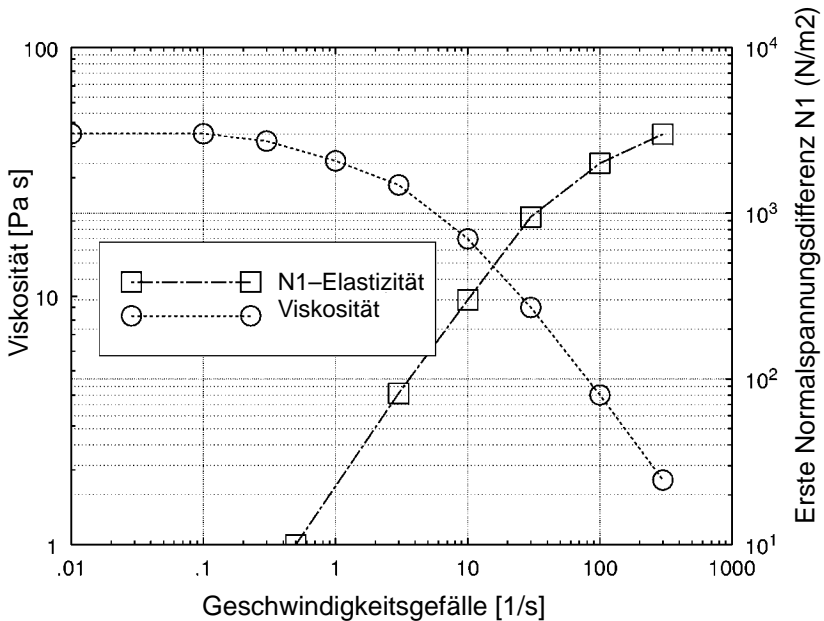


Abb.12: Viskosität und N1 (Elastizität) als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles

Während bei sehr geringen Geschwindigkeitsgefällen alle viskoelastischen Flüssigkeiten überwiegend viskos sind und das Messen der elastischen Komponente ihres Fließverhaltens vernachlässigbar wäre, ist dies bei höheren Geschwindigkeitsgefällen genau umgekehrt. Abb. 12 zeigt, daß die Elastizität, dargestellt durch die erste Normalspannungsdifferenz, bei höheren Geschwindigkeitsgefällen größer als die Viskosität wird.

Hinweis:

Die Dominanz der Elastizität über die Viskosität in Abhängigkeit des Geschwindigkeitsgefälles wird wesentlich beeinflusst von der Größe der sich aus den Versuchsbedingungen ergebenden Deborah-Zahl.

Will man die gesamte Bandbreite viskoelastischen Verhaltens untersuchen, benötigt man Rheometer, die technisch wesentlich anspruchsvoller als die technisch meist viel einfacheren Viskosimeter sind. Diese werden in Kapiteln 3.1 und 4 ausführlich beschrieben.

Die elastische Komponente in viskoelastischen Flüssigkeiten kann nicht eliminiert werden und sie darf daher auch nicht generell bei der rheologischen Kennzeichnung solcher Proben unberücksichtigt gelassen werden, wie dies

Thermo Haake

Rheologie

in früheren Jahren üblich war.

Es lassen sich jedoch auch für viskoelastische Substanzen stationäre Versuchsbedingungen nur für die Messung von Viskositätskennwerten finden, die in Reihenuntersuchungen eine Unterscheidung ähnlicher Substanzen ermöglichen, wie dies z.B. in der Qualitätskontrolle von Produktionschargen erforderlich ist.

Will man jedoch eine unbekannte Substanz rheologisch umfassend untersuchen, so ist es sinnvoll, die Messung zunächst mit einem anspruchsvollen Rheometer durchzuführen, um den Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles und der Meßzeit auf die Viskosität wie auch auf die Elastizität festzustellen. Erst dann kann man daran gehen zu prüfen, ob es die Verarbeitbarkeit der Probe ausreichend kennzeichnende, für einfachere Viskosimeter geeignete Testbedingungen gibt, mit denen Chargen des gleichen Produktes oder Proben ähnlicher Rezeptur rheologisch ausreichend klassifiziert werden können.

Das Beachten aller genannten Randbedingungen ist eine unabdingbare Voraussetzung für ein richtiges rheologisches Messen und für vergleichbare Meßergebnisse bei Verwendung unterschiedlicher Rheometertypen.

2.10 Absolut-Messungen in der Rheometrie/Viskosimetrie

Rheometer werden als "absolute Rheometer" bezeichnet, wenn die Resultate der rheologischen Messungen auf die "absolute physikalische Grundeinheiten" zurückgeführt werden können:

Kräfte in der Einheit Newton" [N]

Dimensionen der Meßeinrichtungen in den Einheiten von "Metern" [m]

Zeitwerte in der Einheit "Sekunde" [s]

Viskosität wird dann mit der von den obigen Einheiten abgeleiteten Einheit "Pascal · Sekunden" [Pa·s] definiert

$$\eta = \frac{N}{m^2} \cdot s = \frac{Kraft}{Länge^2} \cdot Zeit = Pa \cdot s$$

Bedingungen für absolute Viskositätsmessungen:

- Die Testsubstanzen müssen eine Strömung aufweisen, die mathematisch berechenbar ist, d.h. das Strömungsprofil im Meßsystem eines Absolutrheometers muß zu einem der vier Typen, wie in Abb. 2 gezeigt, gehören. Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle müssen entweder an den Wandungen des Meßeinrichtungen oder an repräsentativen Punkten innerhalb des Meßspalts exakt berechenbar sein.
- Die gewählten Testbedingungen müssen die vorgenannten Randbedingungen berücksichtigen.

Ein wichtiger Vorteil von Absolut-Rheometern ist, daß die Ergebnisse unabhängig von dem speziellen Typ oder Hersteller des verwendeten Rheometers oder Viskosimeters sind. Dies ist bereits wichtig, um Newtonsche Flüssigkeiten in Hinblick auf ihre Viskosität zu prüfen, aber es ist unerlässlich, wenn nicht-Newtonsche Fließeigenschaften definiert werden müssen.

Absolute Rheometrie-Werte können weltweit zwischen verschiedenen Labors verglichen werden. Sie sind eine akzeptierte Grundlage für Absprachen zwischen Herstellern und Verbrauchern in Bezug auf das rheologische Verhalten von plastischen Fluiden und allen mehr oder weniger viskoelastischen Flüssigkeiten.

3. Typen der Rheometer/Viskosimeter

3.1 Rotations-Rheometer/Viskosimeter

3.1.1 Die verschiedenen Konstruktionsprinzipien im Vergleich

Das Prinzip des Rotationsrheometers in Verbindung mit coaxialen Zylinder- und Platte/Kegel- oder Platte/Platte-Meßsystemen erlaubt die Konstruktion von hervorragenden und vielseitig einsetzbaren Absolut-Rheometern. Die Vielfalt der auf dem Weltmarkt angebotenen Rotationsrheometer und -viskosimeter unterscheidet sich stark in Technologie und Preis. Die zuvor erwähnten rheologischen Kriterien und Randbedingungen werden nun benützt, um Meßgeräte zu bewerten und unterschiedliche Konstruktionen und daraus resultierende Einsatzgebiete zu erklären.

Man kann sich leicht vorstellen, daß die coaxialen Zylinder-Meßsysteme für Rotationsrheometer bzw. -viskosimeter aus den parallelen, ebenen Platten des Newtonschen Modells entstanden sind, indem die Platten zu einem inneren und einem äußeren Zylinder "rundgebogen" wurden. Eine in dem so entstandenen Ringspalt befindliche Flüssigkeit kann wie in dem Plattenmodell einer definierten Scherung ausgesetzt werden. Bedingungen, wie in Abb. 2b gezeigt, führen zu laminarem Fließen. Werden die erwähnten zusätzlichen Randbedingungen erfüllt so ist eine exakte mathematische Behandlung der Meßergebnisse zulässig. Die gewonnenen Meßgrößen Schubspannung, Geschwindigkeitsgefälle und Viskosität können in den jeweils korrekten physikalischen Einheiten angegeben werden. Das gleiche gilt für Platte/Kegel- und Platte/Platte-Meßsysteme, die bei speziellen Anwendungsgebieten der Rotationsrheometer zum Einsatz kommen.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, die oben genannte Geometrie in einem Absolutrheometer bzw. -viskosimeter zu realisieren:

- A) Die Vorgabe einer definierten Schubspannung und die Bestimmung des resultierenden viskositäts-proportionalen Geschwindigkeitsgefälles:
Rheometer, die dieses Meßprinzip nutzen, werden "**CS-Rheometer**" genannt.
(englisch: Controlled Stress-Rheometer)
- B) Die Vorgabe eines definierten Geschwindigkeitsgefälles und Bestimmung der resultierenden viskositäts-proportionalen Schubspannung:
Diese werden "**CR-Rheometer**" genannt.
(englisch: Controlled Rate-Rheometer)

Einige moderne Rheometer sind alternativ für beide Testprinzipien einsetzbar.

Thermo Haake

Rheologie

Es gibt jedoch noch zwei weitere Unterscheidungsmerkmale bei Rheometern:

1.) Searle- und 2.) Couette-Meßsysteme:

A1) CS-Rheometer mit einem Searle-Meßsystem in Verbindung mit coaxialen Zylinder-, mit Kegel/Platte- bzw. mit Platte/Platte-Meßeinrichtungen:

Der äußere Zylinder – Meßbecher – wird stationär angeordnet. Dies ermöglicht so eine leichte Temperierung des mit einem Temperiermantel umgebenen Meßbechers. Dieser Temperiermantel läßt sich in den Flüssigkeitskreislauf eines externen Bad- und Umwälzthermostaten einbinden, um damit eine exakte Temperierung der Prüfsubstanz – Heizen, Temperatur auf dem Sollwert konstant halten, Kühlen – zu gewährleisten.

Der innere Zylinder – Drehkörper oder Rotor – wird von einem speziellen geregelten elektrischen Motor "M" angetrieben, für den definierte Drehmomentwerte vorgegeben werden können: jede Zufuhr von elektrischer Energie wird linear in entsprechende Drehmomentwerte an der Drehkörperachse umgesetzt. Durch den Widerstand, den die Substanz im Meßsystem dem wirk-samen Drehmoment oder der Schubspannung entgegenbringt, kann sich der Drehkörper nur mit einer bestimmten Drehzahl – Geschwindigkeitsgefälle – drehen, die der Viskosität der Substanz entspricht. Die sich ergebene Rotordrehzahl "n" wird mit einem optischen Sensor gemessen, der eine 360°-Umdrehung in 1 000 000 Winkelinkremente – oder mehr – unterteilt und somit in der Lage ist, auch extrem kleine Drehwinkel des Rotors zu erkennen.

ThermoHaake

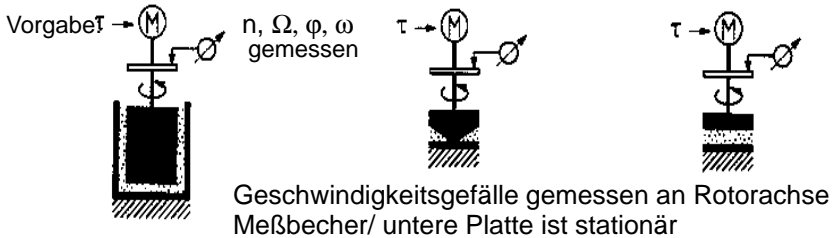
Rheologie

A. (CS) Rheometer: geregeltes Drehmoment

Schubspannung vorgeben: Geschw.Gefälle/Deformation messen

Searle Typ Meßsystem: der Rotor rotiert

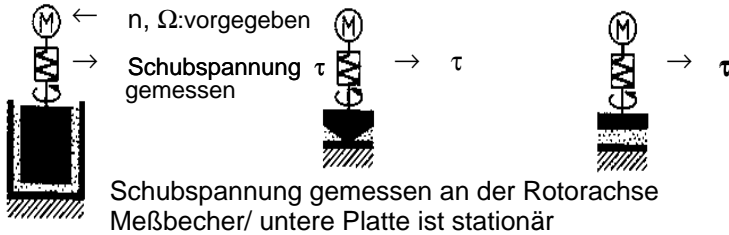
Bei Spitzen-Rheometern ist CS in den CR-Modus umschaltbar



(CR) Rheometer / Viskosimeter: Geregelte Schubspannung

Geschwindigkeitsgefälle vorgeben: Schubspannung messen

B1. Searle Typ Meßsystem: der Rotor rotiert



B2. Couette Typ Meßsystem: Meßbecher/ untere Platte rotiert

Schubspannung an Innenzylinder/Kegel/obere Platte gemessen

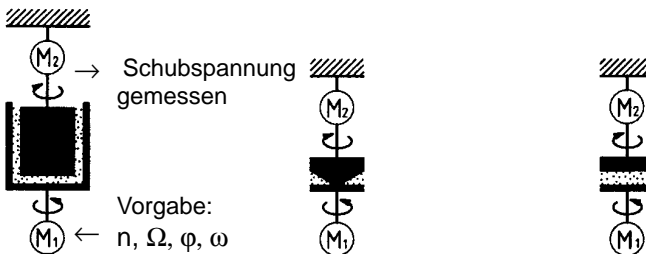


Abb. 13: Typen von Rotations-Rheometern / Viskosimetern

Thermo Haake

Rheologie

„Searle“ heißt in diesem Zusammenhang, daß sowohl das aufgebrachte Drehmoment als auch die resultierende Rotordrehzahl auf die gleiche Rotorachse wirken. Die Meßeinrichtungen der Rotationsrheometer sind so geometrisch ausgelegt, daß das vorgegebene Drehmoment mathematisch in die wirksame Schubspannung umgewandelt und ebenso aus dem gemessenen resultierenden Drehwinkel das entsprechende Geschwindigkeitsgefälle berechnet werden kann.

Die Meßeinrichtungen können so modifiziert werden, daß der äußere Meßbecher durch eine stationäre untere Platte und der Innenzylinder durch entweder einen rotierenden Kegel oder durch eine rotierende obere Platte ersetzt wird.

Viskositätsmessung heißt nun: Vorgabe eines bestimmten Drehmomentwertes, Messung der resultierenden Rotordrehzahl und Auswertung dieser Daten als Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle, um den Viskositätswert zu erhalten.

Anstelle einer geregelten Rotation des Drehkörpers kann dieser oszillierend mit kleinen Winkelamplituden und variablen Frequenzen bewegt werden. Die Reaktion eines viskoelastischen Fluids auf diese dynamischen Verformungen ergibt – wie in der Folge ausgeführt wird – Kenntnis über die viskosen und die elastischen Komponenten im Fließverhalten der Probe.

Eine Spezialausführung der feststehenden unteren Meßplatte kann mit einem Normalkraft-Sensor ausgerüstet werden, um auch mit dieser Sondermeßeinrichtung gleichzeitig Viskosität und Elastizität (Normalspannungen) messen zu können.

Rheometer A1, die nach diesem Prinzip konstruiert sind, können darüber hinaus auch die viskoelastischen Eigenschaften von Stoffen mit Festkörper-Charakter und von Flüssigkeiten bei Beanspruchung unterhalb und oberhalb ihrer Fließgrenzen messen. Searle Meßsysteme in Verbindung mit CS-Rheometern bieten die umfassendsten Möglichkeiten, komplexe rheologische Substanzeigenschaften meßtechnisch zu erfassen.

B1) CR-Rheometer mit Searle-Meßsystem in Verbindung mit coaxialen Zylinder-, Kegel/Platte- und Platte/Platte-Meßeinrichtungen.

Der innere Zylinder – Drehkörper – wird von einem Motor „M“ angetrieben. Die Drehzahl des Drehkörpers (Rotors) wird entweder auf konstante oder auf programmiert veränderliche Werte geregelt, während der äußere Zylinder (Meßbecher) in Ruhe gehalten wird. Der Meßbecher ist mit einem Temperiermantel umgeben, um mit Hilfe eines externen Bad- und Umwälz-Thermostaten eine genaue Temperierung der Prüfsubstanz zu gewährleisten. Der angetriebene Drehkörper bringt die Flüssigkeit im Meßspalt zum Fließen. Der Widerstand der gescherten Flüssigkeit ist proportional dem viskositätsabhängigen Drehmoment, das auf den Rotor wirkt und dem

Thermo Haake

Rheologie

Drehmoment des Antriebsmotors entgegenwirkt. Ein Sensor zur Erfassung dieses Drehmomentes – normalerweise eine Meßfeder, die lastabhängig sich um definierte Drehwinkel verdrillten läßt – befindet sich zwischen dem Antriebsmotor und der Drehkörperachse. Der gemessene Verdrillungswinkel dieses Drehmoment-Sensors läßt unter Zuhilfenahme der Geometriefaktoren der Meßeinrichtungen die Errechnung der relevanten Schubspannung zu. "Searle" heißt wieder, daß sowohl der Antrieb des Motors als auch das entstandene Drehmoment auf die gleiche Drehkörperachse wirken.

Einfach und schnell kann bei Rheometern B1 – genau so wie bei A1 – die Geometrie des Meßeinrichtungen – koaxiale Zylinder-, Platte/Kegel- und Platte/Platte-Meßsysteme – verändert werden. Dies ermöglicht eine vielfältige Verwendung dieser Rheometertypen zur Messung von Flüssigkeiten mit mittlerer oder sehr hoher Viskosität. Probleme wird man mit Searle-Rheometern bei Flüssigkeiten mit niedriger Viskosität bei hohen Geschwindigkeitsgefällen bekommen, da unter diesen Bedingungen die laminare in turbulente Strömung umzukippen droht. Geschieht dies, und wird es nicht bemerkt, so können die gewonnenen Meßergebnisse stark verfälscht sein.

B2) CR-Rheometer mit einem Couette Meßsystem und mit koaxialen Zylinder-, Platte/Kegel- oder Platte/Platte-Meßeinrichtungen

Bei diesem Meßsystem dreht der zylindrische Meßbecher bzw. die untere Meßplatte. Hierzu dient der Motor "M1". Die genaue Temperierung des drehenden Außenzylinders oder der drehenden unteren Meßplatte mit Hilfe eines externen Flüssigkeits-Thermostaten ist technisch sehr aufwendig und deshalb recht kostspielig. Die Prüfschubspannung wird im Meßspalt zum Fließen gebracht. Der Widerstand der Flüssigkeit gegen Scherung überträgt ein viskositäts-proportionales Drehmoment auf den inneren Zylinder. Dieser würde sich mit der gleichen Drehzahl wie der angetriebene Außenzylinder drehen, wenn ihn nicht eine spezielle Konstruktion der Innenzylinderlagerung daran hinderte. Der Innenzylinder ist mit einem zweiten Motor "M2" ausgerüstet, der ein dem M1-Motor entgegengesetzt gerichtetes Drehmoment aufbringen kann. Das vom Außenzylinder über die Prüfschubspannung auf den Innenzylinder übertragene, der Viskosität proportionales Drehmoment wird nun dadurch bestimmt, daß das M2-Drehmoment so lange eingeregelt wird, bis der Innenzylinder trotz des Fließens der Prüfschubspannung im Meßspalt in seiner Ruhestellung verbleibt. Mit dieser kompensatorischen Meßmethode ist die gemessene elektrische Leistung des Motors M2 das Meßsignal. Durch den ein Gegendrehmoment aufbringenden Motor M2 wird eine Bewegung des Innenzylinders – der bei dieser Konstruktion nicht mehr als Drehkörper anzusprechen ist – gerade verhindert. Das so bestimmte Gegendrehmoment kann dann in die wirksame Schubspannung umgerechnet werden, während sich

Thermo Haake

Rheologie

das Geschwindigkeitsgefälle aus der vorgegebenen Drehzahl des Drehkörpers – hier des Außenzylinders oder der unteren Platte – ergibt.

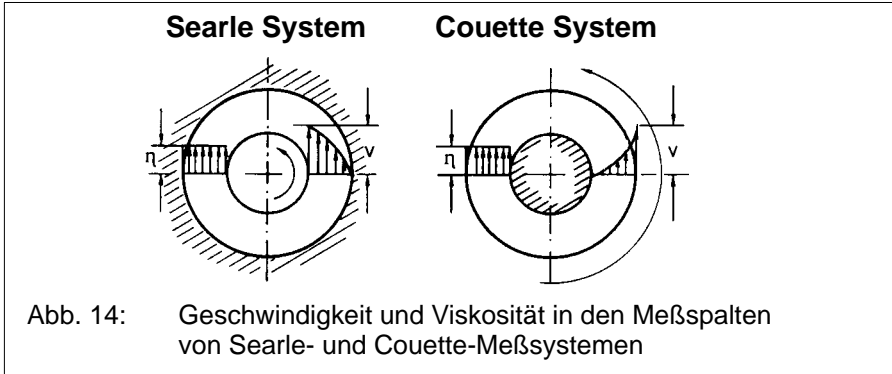
Beim "Couette"-Meßsystem erfolgt somit der Antrieb auf der einen Seite der Meßeinrichtung, während das viskositätsabhängige Drehmoment an der Achse des nicht-rotierenden Innenzylinders bzw. des Kegels oder der oberen Platte – dem anderen Meßteil – gemessen wird.

Bei Couette-Meßsystemen kann die laminare Strömung bei Messungen von niedrigviskosen Flüssigkeiten auch bei hohen Geschwindigkeitsgefällen aufrechterhalten werden. In dieser Hinsicht übertreffen die CR-Rheometer mit B2 Meßsystemen die vergleichbaren Searle-CR-Rheometer deutlich.

Sie haben den weiteren Vorteil, daß diese B2-Rheometer auch so ausgelegt werden können, daß sie zur Messung sowohl der viskosen als auch der elastischen Eigenschaften von viskoelastischen Flüssigkeiten verwendet werden können. Das geschieht so, daß entweder die Reaktion der Substanzen auf sinusförmige Oszillationsbewegungen des angetriebenen Teils der Meßeinrichtung gemessen wird oder daß die elastizitäts-proportionalen Normalkräfte bestimmt werden. Hierzu ist ein zusätzlicher Sensor im Rheometer erforderlich, der die axial wirksamen Normalspannungskräfte zu messen erlaubt, wie sie bei Verwendung von Kegel/Platte- oder von Platte/Platte-Meßeinrichtungen bei Scherung viskoelastischer Substanzen im Meßspalt auftreten. Eine wesentliche Voraussetzung für die Messung der Normalspannungskräfte ist es, daß diese Meßsysteme ausreichend mechanisch steif ausgelegt sind, um eine merkliche Trennung der oberen Platte oder des Kegel von der unteren Platte unter dem Einfluß dieser axial wirkenden Kräfte zu verhindern.

CR-Rheometer mit einem Couette-Meßsystem B2 sind meist sehr hochwertige und vielseitig einsetzbare Instrumente, die einen guten Einblick in das viskoelastische Verhalten von Flüssigkeiten gestatten. Mit der Entwicklung moderner CS-Rheometer, die noch vielseitiger sind, haben sie auf dem Rheometer-Markt in den letzten Jahren an Bedeutung verloren.

Für identische Newtonsche Flüssigkeiten wird man sowohl mit CS- als auch CR-Rheometern sowohl mit Searle- als auch mit Couette-Meßsystemen identische Fließ- und Viskositätskurven erhalten. Geht man bei Searle- und Couette-Meßsystemen von einer sehr kleinen Spaltgröße und gleichen Umfangsgeschwindigkeiten " v " der inneren oder äußeren Zylinderwand aus, erhält man für eine Newtonsche Flüssigkeit einen konstanten Viskositätswert " η " quer durch den Ringspalt, der für beide Meßsysteme gleich ist – Abb. 14.



3.1.2 Vergleich von CS- und CR-Rheometern

Im folgenden werden für diese beiden prinzipiell ähnlichen Rheometer-Typen die wesentlichen Unterschiede herausgearbeitet, die für die rheologische Untersuchung von viskoelastischen Fluiden und speziell solchen mit einer Fließgrenze bedeutsam sind.

a) Die meisten CS-Rheometer verwenden technisch sehr aufwendige Luftlager für die Meßwellenlagerung, mit denen die Lagerreibung minimiert wird. Bei diesen kombinierten Radial/Axial-Lagern dient Druckluft zur "Schmierung" zwischen der Rotorachse und dem Lagergehäuse. Da die Viskosität von Luft so viel geringer ist als die auch niedrigviskoser Schmieröle, ist die Lagerreibung bei Luftlagern meist um eine Dekade geringer als bei mit Öl geschmierten Kugellagern. Dadurch können noch signifikante Meßwerte mit einem solchen CS-Rheometer erzielt werden, auch wenn niedrigviskose Flüssigkeiten bei gleichzeitiger Wahl von kleinsten Schubspannungsvorgaben rheologisch untersucht werden sollen.

Bei CR-Rheometer sind die Meßwellen fast durchgehend mit Präzisions-Kugellagern ausgerüstet. Aber auch deren geringe Eigenreibung ergibt immer noch Stördrehmomente in der Größenordnung von den zu messenden Drehmomenten, die sich bei der Viskositätsbestimmung von niedrigviskosen Proben bei kleinsten Geschwindigkeitsgefällen einstellen.

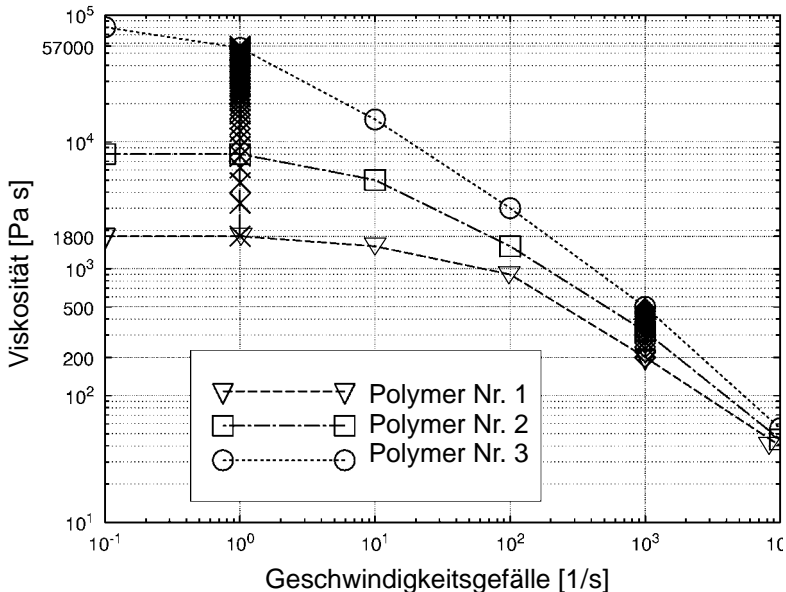


Abb. 15: Viskositätskurven von 3 PMMA-Schmelzen bei 220°C

Gleissle [4] hat auf den folgenden Unterschied der Aussagekraft von CS- und CR-Meßwerten hingewiesen:

Verschiedene Typen von ähnlichen Polymerschmelzen, die sich in ihrer Molekularstruktur unterscheiden, ergeben Scharen von Viskositäts/Geschwindigkeitsgefälle-Kurven, deren Viskositätswerte sich bei höheren Geschwindigkeitsgefällen viel stärker als bei niedrigen unterscheidet. Beispielhaft wird dies an den Viskositätskurven von 3 PMMA-Schmelzen der Abb.15 dargestellt, die mit einem Extruder-Kapillarrisosimeter ermittelt wurden:

Der Abstand der Viskositätskurven der Proben Nr.1 und Nr.3 ist bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $\dot{\gamma} = 1 \text{ 1/s}$ wesentlich größer als bei dem Geschwindigkeitsgefälle von $\dot{\gamma} = 1 \text{ 000 1/s}$.

Geht es darum z.B. in einer Chargenkontrolle ähnliche Polymertypen eindeutig gegeneinander abzugrenzen, so wird der Blick auf diese Kurvenscharen vermuten lassen, daß die Kennzeichnung der einzelnen Typen am besten bei sehr niedrigen und nicht bei hohen Geschwindigkeitsgefällen vorgenommen wird. Man wird annehmen können, daß eine solche Aussage nicht nur für PMMA-Schmelzen sondern auch für ganz andere Polymer-Schmelzen gelten wird. Diese obige Aussage wird für das Beispiel der PMMA-Schmelzen durch eine Gegenüberstellung der Quotienten wie auch der Differenzen der Viskositätswerte bei hohen und niedrigen Geschwindigkeitsgefällen unterstützt:

Thermo Haake

Rheologie

Polymer Nr. 1 = η_1

Das Verhältnis der Viskositäten $\dot{\gamma} = 1 \text{ 1/s} \rightarrow \eta_3/\eta_1 = 57\,000/1\,800 = 31,6$
 beträgt bei: $\dot{\gamma} = 1000 \text{ 1/s} \rightarrow \eta_3/\eta_1 = 500/200 = 2,5$

Polymer Nr. 3 = η_3

Die Differenz der η -Werte
 beträgt bei:

$\dot{\gamma} = 1 \text{ 1/s} \rightarrow \eta_3 - \eta_1 = 57\,000 - 1800 = 55\,200 \text{ Pas}$
 $\dot{\gamma} = 1000 \text{ 1/s} \rightarrow \eta_3 - \eta_1 = 500 - 200 = 300 \text{ Pas}$

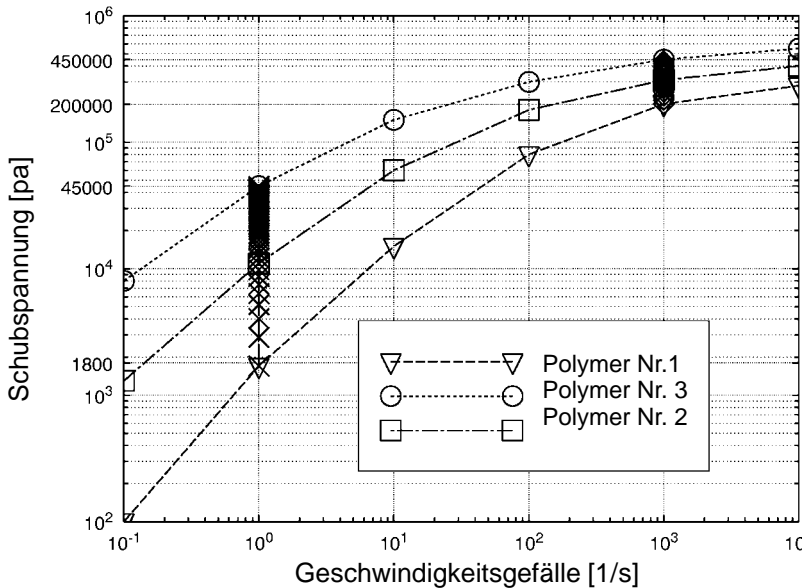


Abb. 16: Fließkurven von 3 PMMA-Schmelzen bei 220°C

Hierbei darf man nicht vergessen, daß diese Viskositätswerte nicht direkt gemessen werden, sondern daß sie erst aus der Abhängigkeit der tatsächlich gemessenen Schubspannungen und Geschwindigkeitsgefällen abzuleiten sind.

In Abb. 16 sind die entsprechenden Fließkurven der 3 PMMA-Schmelzen dargestellt, für die man in gleicher Weise die Quotienten und die Differenzen der Schubspannungswerte bei niedrigem und hohem Geschwindigkeitsgefälle vergleichen kann:

Die Quotienten der τ -Werte $\dot{\gamma} = 1 \text{ 1/s} \rightarrow \tau_3/\tau_1 = 45\,000/1700 = 26,4$

sind bei: $\dot{\gamma} = 1\,000 \text{ 1/s} \rightarrow \tau_3/\tau_1 = 450\,000/200\,000 = 2,25$

Die Quotienten der Schubspannungen und der Viskositäten sind in gleicher Weise bei den beiden Polymeren höher bei niedrigen als bei hohen Geschwin-

Thermo Haake

Rheologie

digkeitsgefällen. Das gleiche gilt aber **nicht** für die Differenzen der Schubspannungen:

Die Differenzen der τ -Werte: $\dot{\gamma} = 1 \text{ 1/s} \rightarrow \tau_3 - \tau_1 = 45\,000 - 1\,800 = 43\,200$
betragen bei: $\dot{\gamma} = 1\,000 \text{ 1/s} \rightarrow \tau_3 - \tau_1 = 450\,000 - 200\,000 = 250\,000$

Diese Differenz der Schubspannungen ist bei höheren Geschwindigkeitsgefällen viel größer als bei kleineren. Dies läßt den Schluß zu, daß die Meßempfindlichkeit für Viskositätsmessungen bei höheren Geschwindigkeitsgefällen besser als bei niedrigen ist.

Die oben gezeigten Fließ- und Viskositätskurven überstreichen einen Bereich der Geschwindigkeitsgefälle von 5 Dekaden. Sie sind das zusammengefaßte Ergebnis von Messungen mit mehreren Kapillardüsen unterschiedlicher Düsengeometrie, da der Bereich, den eine einzige Kapillardüse abdecken kann, nicht mehr als 2 Dekaden des Geschwindigkeitsgefälles beträgt. An der unteren Grenze dieses Bereichs beträgt der Meßfehler bezogen auf die gemessene Schubspannung bereits 10% oder mehr – siehe Kapitel 6 – über die Bedeutung von Testresultaten. Die Schubspannung von PMMA Nr. 1 beträgt beim dem Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ 1/s}$ ist nur $\tau = 100 \text{ Pa}$ im Vergleich zu $\tau = 200\,000 \text{ Pa}$ bei $\dot{\gamma} = 1\,000 \text{ 1/s}$. Kein Kapillarrheometer kann bei Geschwindigkeitsgefällen, die wesentlich unter $\dot{\gamma} = 1 \text{ 1/s}$ liegen, sinnvolle Schubspannungsdaten liefern. Dies liegt daran, daß die Schubspannungsmessungen auf Druckmessungen basieren. Auf dem Weltmarkt gibt es bisher keine Druckaufnehmer, die einerseits empfindlich genug sind, um Druckdifferenzen von wenigen bar bei extrem niedrigen Fließgeschwindigkeiten ausreichend genau festzustellen, die aber trotzdem mechanisch robust genug sind, um Absolutdrücken im Schmelzenkanal von etwa 500 bar bei hohen Fließgeschwindigkeiten oder in der Versuchsbeginnphase mit partiell aufgeschmolzenen Granulaten standzuhalten.

Wenn man eine solche Bandbreite von Viskositätsdaten mehrerer Polymerschmelzen bei niedrigen und hohen Geschwindigkeitsgefällen betrachten möchte, um hieraus eindeutige Hinweise über ihre molekulare Struktur zu gewinnen, kann man von Kapillarrheometern allein keine gesicherte Meßergebnisse erwarten. Nur Rheometer wie z.B. CS-Rotations-Rheometer, die auf einem ganz anderem Meßprinzip basieren, können in so niedrige Bereiche der Geschwindigkeitsgefälle vordringen, die mit anderen Rheometerarten nicht erreichbar sind.

ThermoHaake

Rheologie

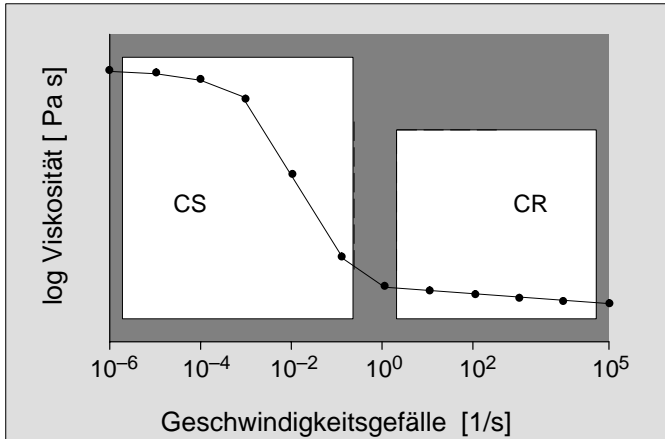


Abb. 17: Bereiche des Geschwindigkeitsgefälles von verschiedenen Rotations-Rheometern/Viskosimetern: CS und CR

CS-Rheometer, wie z.B. das mit einem Luftlager für die Meßwellenlagerung ausgerüstete HAAKE RheoStress RS100, kombiniert mit CR-Rheometern erweitern den verwendbaren Bereich des Geschwindigkeitsgefälles auf $\dot{\gamma} = 10^{-4}$ 1/s oder sogar 10^{-6} 1/s. Auch in dem unteren Teil dieses Bereiches lassen sich immer noch sinnvolle Drehmoment-/Schubspannungsdaten und somit signifikante Viskositätsdaten messen. Der Bereich des Geschwindigkeitsgefälles, in dem mit einem CS-Rheometer gemessen werden kann, liegt viele Dekaden niedriger als der, den man mit einem CR-Rheometer erreichen kann. Bei Versuchen mit hohen Geschwindigkeitsgefällen sind jedoch die Kapillar-Rheometer den Rotations-Rheometern mit Kegel/Platte- oder Platte/Platte-Meßeinrichtungen weit überlegen, da letztere bei der Messung viskoelastischer Schmelzen durch den später erläuterten Weissenberg-Effekt gestört werden.

Thermo Haake

Rheologie

b) Messungen mit CS-Rheometern im Vergleich zu solchen mit CR-Rheometern verdeutlichen die Unterschiede zwischen stark nicht-Newtonschen Flüssigkeiten besser.

Das Fließverhalten sehr vieler Polymerschmelzen und Dispersionen ist deutlich nicht-Newtonsch, d.h. höhere Geschwindigkeitsgefälle führen nicht gleichzeitig zu proportional höheren Schubspannungswerten, wie dies bei Newtonschen Flüssigkeiten der Fall ist.

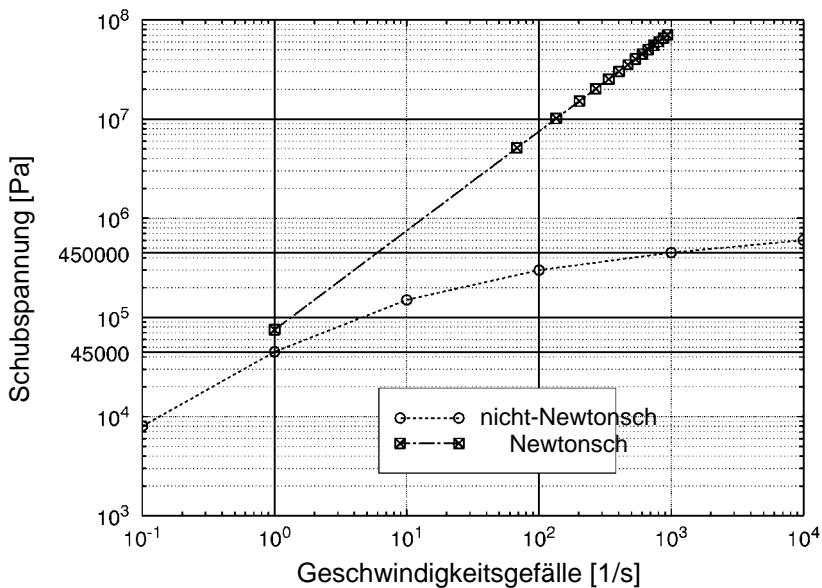


Abb. 18: Fließkurven einer Newtonschen und einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit.

Abb. 18 zeigt, daß ein um 3 Dekaden gesteigertes Geschwindigkeitsgefälle bei einer Newtonschen Flüssigkeit zu einer ebenfalls um 3 Dekaden erhöhten Schubspannung führt. Wird das Geschwindigkeitsgefälle von $\dot{\gamma} = 1$ 1/s auf $\dot{\gamma} = 100$ 1/s erhöht, so steigt die Schubspannung für Polymerschmelzen nur um den Faktor 10 an, d.h. von $\tau = 45\,000$ auf $450\,000$ Pa.

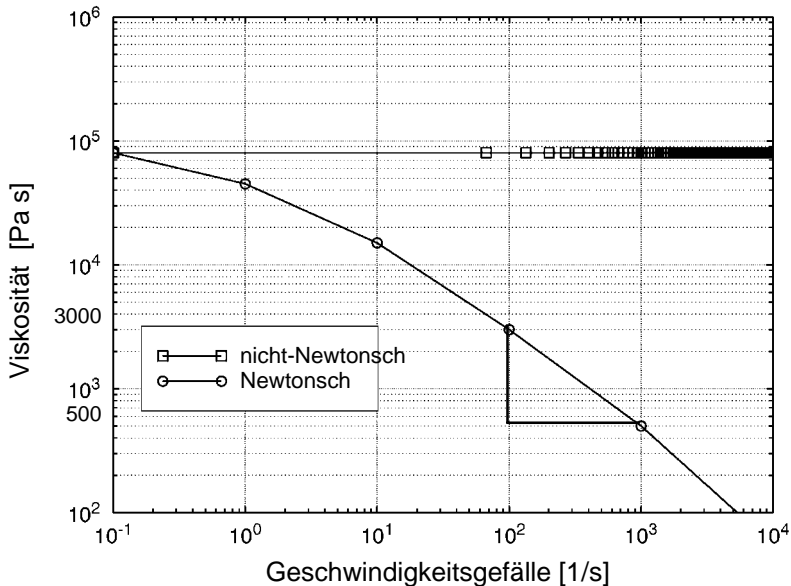


Abb. 19: Viskositätskurven einer Newtonschen und einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit

Die Viskositätskurve der Newtonschen Flüssigkeit in Abb. 18 verläuft parallel zur Geschwindigkeitsgefälle-Abszisse, d.h. die Viskosität ist unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle.

Bei der PMMA-Schmelze fällt dagegen die Viskosität bei Steigerung des Geschwindigkeitsgefälles um eine Dekade (von $\dot{\gamma} = 100 \text{ 1/s}$ auf $\dot{\gamma} = 1000 \text{ 1/s}$) von ca. $\eta = 3000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ auf $\eta = 500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ab, d.h. von 100 % bis auf 16%.

Mißt man Newtonsche Flüssigkeiten sowohl mit CS- als auch CR-Rheometer, so sind die Ergebnisse wie auch die Meßempfindlichkeit der Meßdaten gleich. Dies gilt nicht für rheologische Messungen an nicht-Newtonschen Flüssigkeiten.

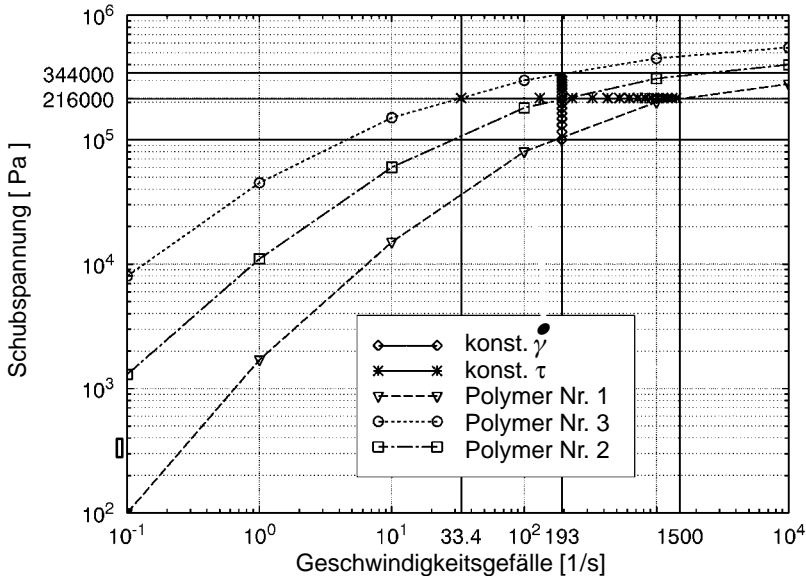


Abb. 20: Fließkurven von 3 PMMA-Schmelzen bei 220°C
→ Unterschiede der CS- und CR-Fließkurvenbestimmung

In Abb. 20 wird die Differenzierung der 3 PMMA-Fließkurven bei konstantem Geschwindigkeitsgefälle von $\dot{\gamma} = 193 \text{ 1/s}$ und konstanter Schubspannung von $\tau = 216\,000 \text{ Pa}$ verglichen.

CR: $\dot{\gamma} = 193 \text{ 1/s}$: Verhältnis von $\tau(\text{PMMA3}) / \tau(\text{PMMA1}) = 344\,000 / 100\,000 = 3,4$

CS: $\tau = 216\,000 \text{ Pa}$: Verhältnis von $\dot{\gamma}(\text{PMMA1}) / \dot{\gamma}(\text{PMMA3}) = 1\,500 / 33,4 = 45$

Das CS-Rheometer eignet sich viel besser zur Unterscheidung der drei Schmelzen als ein CR-Rheometer – bei diesem Beispiel um mehr als den Faktor 10. Diese Unterscheidung wird sogar noch deutlicher, je mehr die Steigung der Fließkurven abnimmt, d.h. je stärker die untersuchten Fluide vom Newtonschen Fließverhalten abweichen. Diese Steigung der Fließkurve kann durch Regressionsrechnungen (unter Verwendung von z.B. der Ostwald-de-Waele- oder "der Potenzgesetz"-Gleichung) bestimmt werden:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \text{ – im Computer-Ausdruck: } y = a \cdot x^b$$

k = Konsistenz als eine der Viskosität proportionale Konstante
 $n(b)$ = Exponent (Fließindex) = $\tan \alpha$ = Steigung der Fließkurve in der log-log-Darstellung.

ThermoHaake

Rheologie

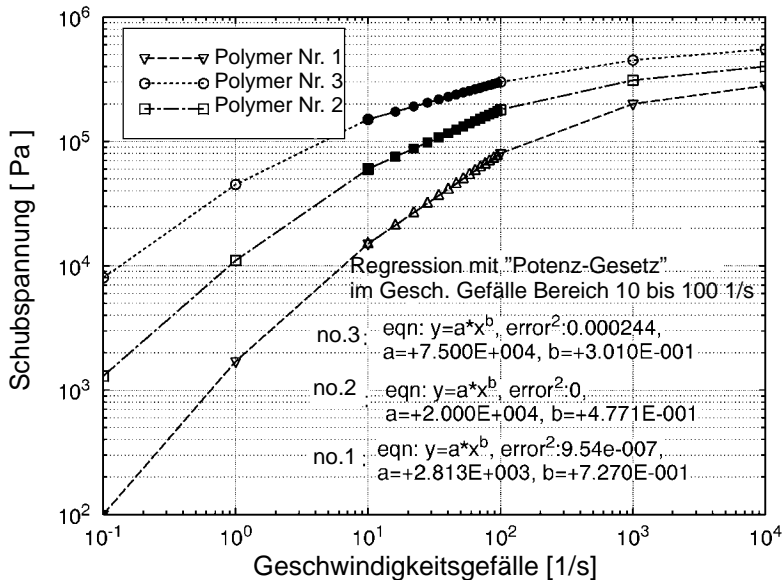


Abb. 21: Fließkurven dreier Polymerschmelzen (220 ° C) mit den Koeffizienten der Regressionrechnung für ein Segment des Geschwindigkeitsgefälles 10 bis 100 1/s.

Dieser Exponent ist $n = 1$ bei Newtonschen Flüssigkeiten und nimmt ab, je mehr die Probe nicht-Newtonsch wird. Bei drei Proben werden für die Steigung $n = \tan \alpha$ innerhalb des angegebenen Bereiches des Geschwindigkeitsgefälles die folgenden Werte errechnet:

$$\dot{\gamma} = 10 - 100 \text{ 1/s: } \begin{aligned} n(\text{PMMA3}) &= 0,301 \\ n(\text{PMMA2}) &= 0,477 \\ n(\text{PMMA1}) &= 0,727 \end{aligned}$$

Die Vorteile von Tests mit CS-Rheometern werden sogar noch deutlicher, wenn die Proben mit Exponenten unter $n = 0,3$ gemessen werden.

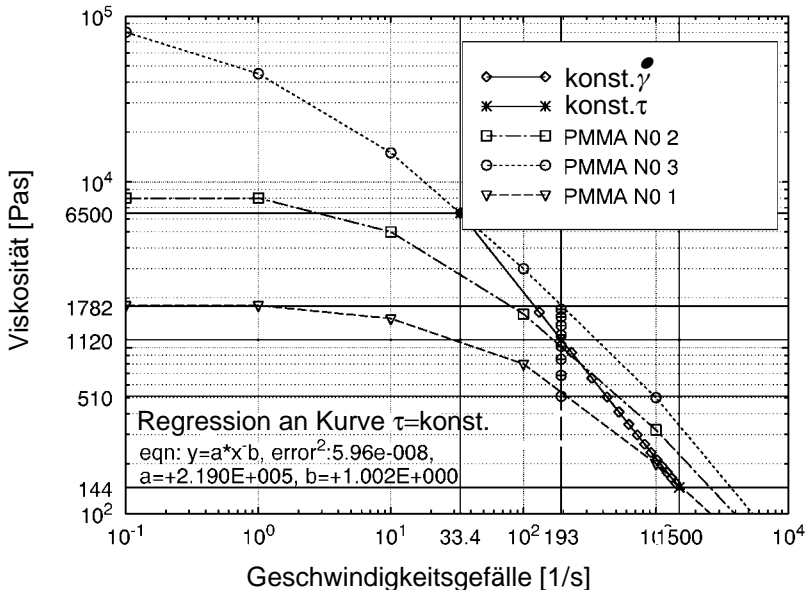


Abb. 22: Viskositätskurven von 3 PMMA-Schmelzen bei 220°C

Die Viskositätskurven für die 3 PMMA-Schmelzen (siehe Abb. 22) zeigen ein ähnliches Unterscheidungsmuster: konstante Geschwindigkeitsgefälle sind durch Parallelen zur Abszisse definiert. Eine konstante Schubspannung von $\tau = 21\,600$ (Pa) ist durch eine Linie mit 45°-Steigung ($\tan \alpha = 1$ – siehe obige Regression mit dem errechneten $b = 1,002 \approx 1,0$) dargestellt. Sie schneidet die Viskositätskurven bei:

Schnittpunkt mit der PMMA3-Kurve : $\eta = 6\,467$ Pa·s bei $\dot{\gamma} = 33,4$ 1/s

Schnittpunkt mit der PMMA1-Kurve : $\eta = 144$ Pa·s bei $\dot{\gamma} = 1\,500$ 1/s

Es ist von Interesse, die Unterschiede der Viskositätsquotienten für die Polymere Nr. 3 und Nr. 1 bezogen auf ein CS- und ein CR-Rheometer zu betrachten.

bei konstanter Schubspannung : $\eta_{\text{PMMA3}}/\eta_{\text{PMMA1}} = 6\,467/144 = 45$

bei konst. Geschwindigkeitsgefälle: $\eta_{\text{PMMA3}}/\eta_{\text{PMMA1}} = 1\,782/516 = 3,45$

Konstante Schubspannungen ergeben Geraden mit einer Steigung $\alpha = -45^\circ$,

ThermoHaake

Rheologie

die die Viskositätskurven an dem Punkt schneiden, an dem sie die gleiche Steigung bzw. den gleichen Exponent n des Potenz-Gesetzes aufweisen.

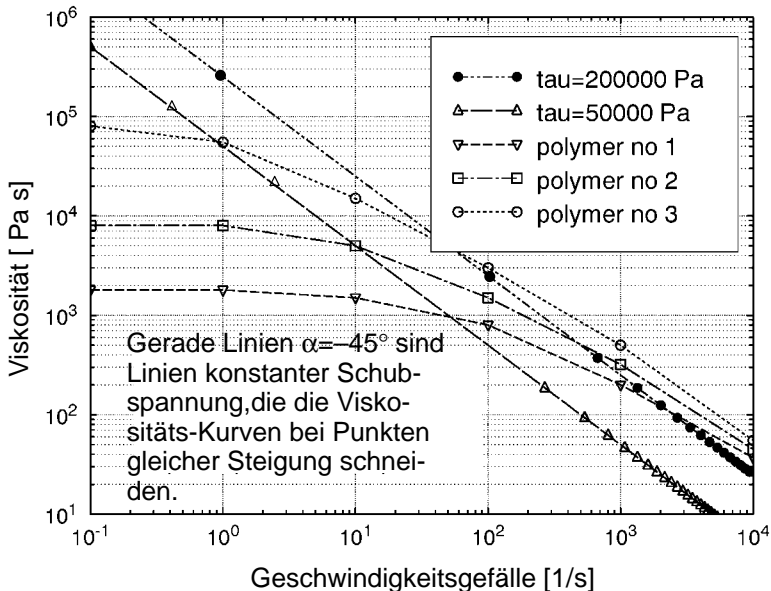


Abb. 23: Viskositätskurven von 3 PMMA-Schmelzen bei 220°C zusammen dargestellt mit Linien konstanter Schubspannung

Messungen mit konstanter Schubspannung haben noch einen weiteren wichtigen Effekt, wie Abb. 23 verdeutlicht: Bei konstanten Schubspannungen schneiden alle Geraden mit dem gleichen Steigungswinkel $\alpha = -45^\circ$ die Viskositätskurven der ähnlich strukturierten Polymere an dem Punkt mit gleicher Steigung, d.h dem gleichen Exponent n : Trotzdem diese Polymerschmelzen unterschiedliche Viskositätsniveaus haben, ergeben Versuche mit CS-Rheometern eine gute Vergleichsmöglichkeit, da diese Substanzen alle in gleichem Maße nicht-Newtonsche Eigenschaften aufweisen, und ihr Fließverhalten in den Kapillaren oder in Scherspalten ähnlich ist.

Thermo Haake

Rheologie

CR-Messungen (siehe Abb. 24) in einem Geschwindigkeitsgefällebereich von $\dot{\gamma} = 1 - 10 \text{ 1/s}$ zeigen andere Viskositätsniveaus **und** andere Steigungen der Viskositätskurven: $n_3 = 0,44$; $n_2 = 0,8$; $n_1 = 0,92$. Dies erschwert den direkten Vergleich ähnlich strukturierter Polymerschmelzen deutlich, oder macht ihn ganz unmöglich.

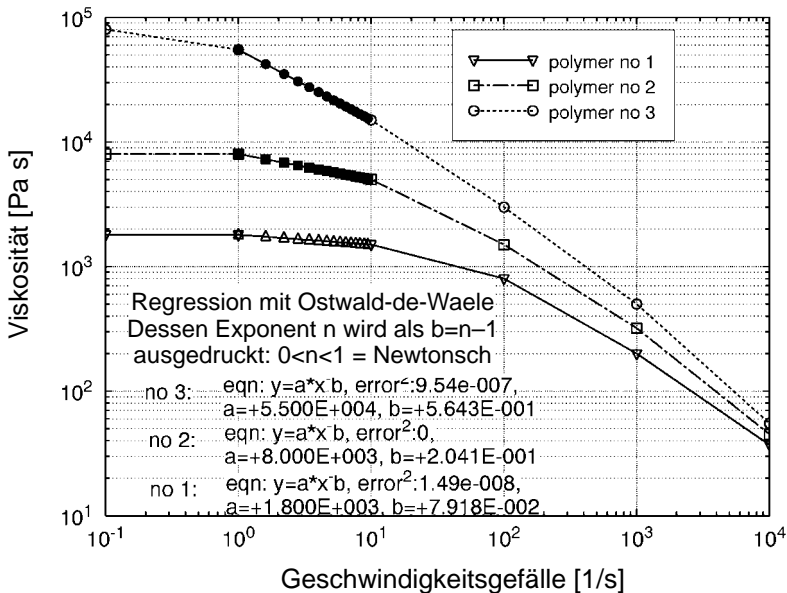


Abb. 24: CR-Rheometer Viskositätskurven von 3 PMMA-Schmelzen bei 220 °C mit den ermittelten Regressionskoeffizienten im Bereich des Geschwindigkeitsgefälle von 1 bis 10 1/s

c.) CS-Rheometer sind CR-Rheometern bei Substanzen mit Fließgrenzen weit überlegen, d.h. bei Fluiden, die sowohl ein festes – unterhalb von τ_0 – als auch viskoses Verhalten – oberhalb von τ_0 – als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles und der Vorscherung aufweisen.

In Kapitel 9.2 wird die Messung von Fließgrenzen ausführlich diskutiert. Jetzt werden lediglich die technischen Unterschiede beider Rheometer betrachtet, die durch ihre unterschiedlichen Konstruktionen bedingt sind.

In diesem Zusammenhang bedeutet Fließgrenze, daß die Testsubstanz einem Festkörper ähnelt und die Volumenelemente unter dem Einfluß von ansteigenden Schubspannung so lange nur elastisch verformt werden, bis

Thermo Haake

Rheologie

das kritische Niveau – die Fließgrenze τ_0 – überschritten wird. Danach fließt die Substanz, d.h. die Volumenelemente haben innerhalb der Substanz ihre Position zueinander irreversibel verändert.

Eine schematische, mit einem CS-Rheometer aufgenommene Fließkurve einer Substanz mit der Fließgrenze τ_0 – Abb.25 – zeigt für eine Zunahme der Schubspannung einen vertikalen Anstieg der Fließkurve entlang der Ordinate, wobei das Geschwindigkeitsgefälle beim Wert $\dot{\gamma} = 0$ verbleibt:

der Rotor bewegt sich noch nicht. Mit dem Erreichen der der Fließgrenze τ_0 entsprechenden Schubspannung löst sich die Fließkurve von der Ordinate. Sie verläuft nun mit weiter steigender Schubspannung mit abnehmenden Steigung. Der Rotor beginnt sich zunehmend schnell zu drehen. Dementsprechend wird ein Anstieg des resultierenden Geschwindigkeitsgefälles registriert. An dem Punkt, an dem die Fließkurve sich deutlich von der Ordinate löst, wird die Schubspannung abgelesen und als Fließgrenze τ_0 definiert.

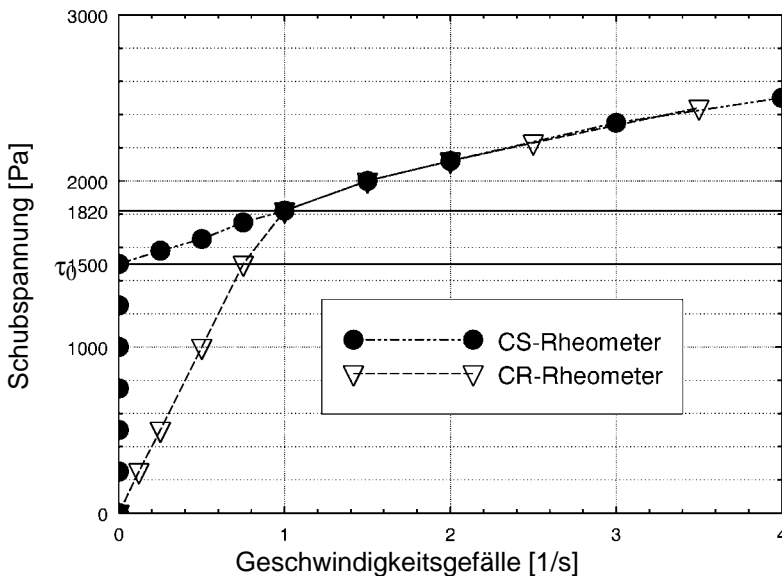


Abb. 25: Vergleich der Messergebnisse von CS- und CR-Rheometern am Beispiel der Kennzeichnung einer Fließgrenze

Moderne CS-Rheometer wurden konzipiert um unter anderem solche Fließkurven – schwarze Punkte in Abb. 25 – für Fluide mit einer Fließgrenze aufzunehmen:

Beim CS-Rheometer werden geregelte Schubspannungen vorgegeben. Es kommt weder zu einer Verformung γ noch zu einem Geschwindigkeitsgefälle

Thermo Haake

Rheologie

$\gamma > 0$ in der Substanz, solange die Scherung nicht groß genug ist, um den Widerstand der Festkörperstruktur der Prüfsubstanz gegen das Fließen zu überwinden. Die Substanz "klemmt" den Drehkörper regelrecht ein und zwingt ihn so zur Unbeweglichkeit. Wenn die Fließgrenze überschritten ist, kann der Drehkörper beginnen zu rotieren. Dieser Drehwinkel wird sehr genau mit dem hierfür vorgesehenen, äußerst empfindlichen Inkrementalsensor gemessen. Ein CS-Rheometer ist ein sehr empfindliches Instrument mit der Möglichkeit der Vorgabe von extrem kleinen Schubspannungen, wodurch es möglich ist, auch sehr kleine Fließgrenzen von Fluiden zu bestimmen.

Das Meßprinzip der weltweit am meisten eingesetzten Rheometer/Viskosimeter folgt dem CR-Prinzip, das Instrumente herzustellen erlaubt, die normalerweise technisch weniger kompliziert und deshalb eine geringere Investition erfordern als CS-Rheometer, aber auch wesentliche Einschränkungen in Hinblick auf ihre Einsatzmöglichkeiten hinnehmen müssen. – Abb. 13 – B1:

Ein elektrischer Motor M wird mit Hilfe eines Tacho-Generator so geregelt, daß er mit einer vorgegebenen Rotordrehzahl n läuft. Bei einer coaxialen Zylinder-Meßeinrichtung dreht der innere Zylinder (Rotor oder Drehkörper). Ein Drehmomentsensor – oft eine verdrillbare Spiralfeder – ist zwischen dem Rotor und dem Motor angeordnet. Dreht sich der Drehkörper umgeben von der zu untersuchenden Flüssigkeit, so erzeugt er über den Meßspalt ein definiertes Geschwindigkeitsgefälle. Der Widerstand dieser Substanz im Zylinderspalt gegen die ihr aufgezwungene Scherung führt zu einem viskositätsabhängigen, dem Antriebsdrehmoment entgegengesetztes Reaktions-Drehmoment, durch das die Meßfeder entsprechend verdreht wird. Der Verdrehwinkel kann elektrisch erfaßt und in den gesuchten Meßwert der Schubspannung umgerechnet werden.

Testet man nun eine Substanz, die eine Fließgrenze aufweist, in einem Versuch mit programmierter steigender Rotordrehzahl (Geschwindigkeitsgefälle), so beginnt der Motor sich bei Versuchsbeginn langsam zu drehen. Die jeweils erreichte Motor-Drehzahl wird vom Tacho-Generator in ein drehzahl-proportionales Signal umgesetzt und in der elektronischen Regelung mit dem Drehzahl-Sollwert verglichen. Während sich in dieser Versuchsphase die Motor- und die Tacho-Generatorachsen drehen, verbleibt der Drehkörper "verklammert" durch die umgebende Substanz und ihre Festkörperstruktur in seiner Ruhestellung. Solange die Substanz im Meßspalt nicht einer Schubspannung ausgesetzt ist, durch die deren Fließgrenze überschritten wird, beschreibt das Tacho-Generator-Signal nur die Drehzahl des Motors aber nicht die Drehzahl des Drehkörpers. Ein drehender Motor bei einem festgehaltenen Drehkörper führt zu einer Verdrillung jener Meßfeder, die Motor- und Drehkörperachse verbindet, und dies ergibt dann das der Schubspannung proportionale Schubspannungssignal. Werden bei der Fließkurvendarstellung die Signale des Tacho-Generators – Abszisse – und der Meßfeder – Ordinate – in der

Thermo Haake

Rheologie

beschriebenen Anfangsphase des Versuches registriert, so ergibt sich eine lineare Meßkurve, deren Steigungswinkel klar von der Senkrechten abweicht und die ein Anfangssegment der Fließkurve darstellt. Dieser Steigungswinkel der Geraden kann als "Feder-Konstante" der Meßfeder gedeutet werden. Das lineare Anfangsstück der Fließkurve beschreibt somit noch nicht das Substanzverhalten der Probe. Erst wenn mit dem Überschreiten der Fließgrenzen – der Schubspannung τ_0 – der Drehkörper in der umgebenden Prüfschubspannung losgebrochen wird und sekundenschnell die Drehzahl des Motors bzw. des Tacho-Generators annimmt, ergibt sich ein substanzabhängiges Verhältnis von Rotordrehzahl und Meßdrehmoment bzw. von Geschwindigkeitsgefälle und resultierender Schubspannung. Bei Beginn des tatsächlichen Fließens in der Substanz ändert sich die Steigung der Fließkurve abrupt. Der Schubspannungswert an dem Punkt, an dem sich die Steigung der Fließkurve plötzlich ändert, wird bei diesen CR-Rheometer Messungen als die Fließgrenze der Substanz bezeichnet. Diese Auswertung der Fließkurve führt allerdings nur zu einem Relativwert von $\tau_0 = 1820 \text{ Pa}$ – Beispiel in Abb. 25 –, da der richtige Meßwert, wie er mit einem CS-Rheometer bestimmt wird, bei $\tau_0 = 1500 \text{ Pa}$ liegt.

Es ist verständlich geworden sein, daß CR-Rheometer mit einer Torsionsfeder zur Drehmomentbestimmung und mit einem Tacho-Generator zur Kennzeichnung der Rotordrehzahl für rheologische Messungen an viskoelastischen Substanzen im Bereich um und unterhalb der Fließgrenze keine voll zufriedenstellenden Ergebnisse liefern. Die Unsicherheiten bei der Vorgabe des Geschwindigkeitsgefälles und der Messung sehr kleiner Schubspannungen mit Hilfe in ihrer Meßwertauflösung beschränkten Drehmomentsensoren betreffen zwar im allgemeinen nur die ganz kurze Startphase des Versuches und somit nur das erste Stück der Fließkurve. Doch gerade in dieser Startphase sind sehr wichtige rheologische Materialeigenschaften verborgen: z.B.

- Kenntnisse über die Festkörperstruktur von Gelen,
- das Verhalten von Fluiden im Übergang vom Festkörper zur Flüssigkeit,
- Bestimmung kleinster Fließgrenzen in Dispersionen zur Verhinderung von Sedimentation und Wandablaufen.
- die Spontan-Rückbildung von thixotropen Strukturen und der weitere zeitliche Verlauf der Sol-Gel-Umwandlung bei pharmazeutischen, kosmetischen Produkten oder Beschichtungsmassen.

Hinweis:

In den letzten Jahren wurden CR-Viskosimeter entwickelt, die mit Sensoren – "steifen" Meßfedern – ausgerüstet sind, die für den verfügbaren Drehmomentbereich des Viskosimeters nur einen Verdrillungswinkel von 0 bis ca. 0.5° aufweisen. Wenn diese Viskosimeter zur Untersuchung von Fluiden mit einer Fließgrenze verwendet werden, dann weicht die gewonnene Fließkurve im Schubspannungsbereich unterhalb der Fließkurve nur mit einem sehr klei-

Thermo Haake

Rheologie

nen Winkel von der Vertikalen ab. Dieser Winkel ist wieder bedingt von der Federkonstante des Sensors, aber er wird auch beeinflusst von der Erscheinung des Kriechens, die in Kapitel 4.3.3 noch ausführlich beschrieben wird.

Auch wenn bei diesen Viskosimetern der Knickpunkt in der Fließkurve nahe an der Ordinate liegt und dann ein "Fluchten" auf die Ordinate keine großen Abweichungen in der abgelesenen Schubspannung ergibt, sind die CR-Viskosimeter generell meist nicht meßempfindlich genug, um kleine aber immer noch sehr bedeutsame Fließgrenzen bei gescherten Dispersionen zu bestimmen.

Hier wird somit ein wesentlicher Vorteil der CS-Rheometer mit Luftlagern deutlich, die im allgemeinen um mehr als den Faktor 10 empfindlicher als übliche CR-Viskosimeter sind und aus deren Fließkurven sich die Fließgrenzen exakt ablesen lassen.

d.) CS-Rheometer sind so ausgelegt, daß sie die viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten und Feststoffen bestimmen können. Mit kleinen Schubspannungen in Kriechtests oder mit kleinen Oszillationsamplituden in dynamischen Tests wird das zeitabhängige Verhalten dieser Fluide in Hinblick auf ihr viskoses und elastisches Eigenschaftsbild gekennzeichnet.

Während der Untersuchung von z.B. Gelen oder gelierenden/härtenden Proben dient das CS-Rheometer als Fühler, der die "In-Ruhe-Struktur" der Materialprobe in Bezug auf ihre Molekularstruktur oder auf die Art der Kräfte, die ihre Gel-Struktur formen und erhalten, "erfühlt". Dynamische CS-Tests sind auch zur Bestimmung der Zeitfunktion bei chemischen oder physikalischen Veränderungen von Proben geeignet, d.h. bei Substanzen, die aushärten oder gelieren. Der "Fühler" läßt die innere Struktur der Probe während dieser Tests unbeschädigt bzw. er stört deren physikalisch/chemisch bedingten Veränderungen nicht.

Zusammenfassend kann man sagen, daß im Vergleich zu CR-Rheometern/Viskosimetern die CS-Rheometer wesentlich mehr Möglichkeiten zur rheologischen Erforschung von Strukturen in Polymeren und in verschiedenartigsten Dispersionen und deren Verarbeitungsverhalten bieten. Trotzdem werden immer noch viele CR-Viskosimeter weltweit ihren sinnvollen Einsatz z.B. in der Qualitätskontrolle für eine weite Palette von Produkten finden, da sie meist nur halb so viel oder noch weniger wie ein modernes vielseitiges CS-Rheometer kosten.

Einige computer-unterstützte Rheometer, die seit 1993 auf dem Markt angeboten werden, bieten sogar die Möglichkeit, wahlweise von einem CS- auf einen CR-Meßmodus und umgekehrt umzuschalten. Damit kann man dann mit "CS" die Fließgrenze genau bestimmen, um dann bei Erreichen eines vorgegebenen Schubspannungswert auf "CR" überzugehen. In dieser Einstellung kann dann das Geschwindigkeitsgefälle bis zu einem vorgegebenen Grenzwert gesteigert, dieser Wert so lange beibehalten werden, bis das Gel

Thermo Haake

Rheologie

bis zum Sol abgebaut ist. Zuletzt wird das Geschwindigkeitsgefälle programmiert wieder auf "null" zurückgefahren. Die so entstandenen Aufwärts- und Abwärtsäste der Fließkurve können in Hinblick auf die Hysterese ausgewertet und damit die Thixotropie des untersuchten Fluids als Energiewert digital bestimmt werden – siehe hierzu auch den Abschnitt 8.2.

Hinweis:

In der Literatur wird oft für Rotations-Rheometern/Viskosimetern nicht zwischen "Searle"- und "Couette"-Meßsystemen unterschieden. Beide Systemarten werden dann "Couette" genannt. In Zukunft sollte gemäß den Richtlinien der internationalen Gesellschaft für Rheologie und den DIN-Vorschriften zwischen "Searle" und "Couette"-Systemen, wie oben beschrieben, unterschieden werden.

3.1.3 Berechnungsgleichungen

Geschwindigkeitsgefälle und Schubspannung lassen sich für die Meßeinrichtungen von Rotations-Rheometern mathematisch definieren.

A. Koaxiale Zylinder Meßeinrichtung – DIN 53018

a) Geschwindigkeitsgefälle am Innenzylinder (Rotor)

$$\dot{\gamma}_i = 2 \Omega \frac{R_a^2}{R_a^2 - R_i^2}$$

$$\Omega = \frac{2\pi \cdot n}{60} \quad [11]$$

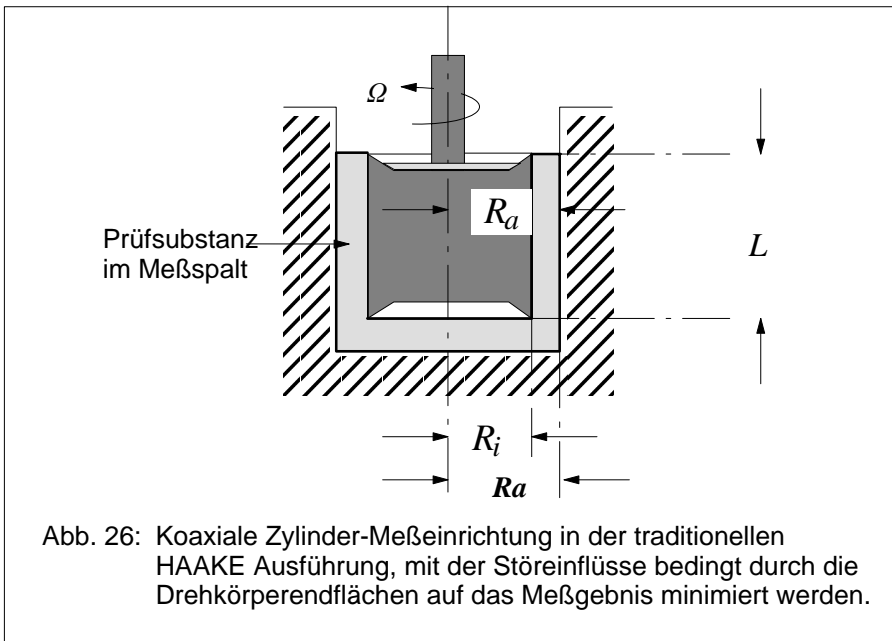


Abb. 26: Koaxiale Zylinder-Meßeinrichtung in der traditionellen HAAKE Ausführung, mit der Störeinflüsse bedingt durch die Drehkörperendflächen auf das Meßergebnis minimiert werden.

Das Geschwindigkeitsgefälle ist gleich der Rotordrehzahl "n" multipliziert mit einer Konstanten "M", die vom Verhältnis der Radien R_a und R_i des jeweils gewählten Außenzylinders (Meßbechers) und des Innenzylinders (Rotors) abhängt.

Es ist oft empfehlenswert, das Radienverhältnis δ einzuführen:

$$\delta = \frac{R_a}{R_i} \text{ dies führt zu :}$$

ThermoHaake

Rheologie

$$\dot{\gamma}_i = \left(\frac{2 \cdot \delta^2}{\delta^2 - 1} \right) \cdot \Omega = M \cdot \Omega \quad [12]$$

- $\dot{\gamma}_i$ = Geschwindigkeitsgefälle am Rotorradius R_i [s^{-1}]
 $\dot{\gamma}_r$ = Geschwindigkeitsgefälle an der Radialkoordinate r [s^{-1}]
 δ = Radienverhältnis
 Ω = Winkelgeschwindigkeit [rad/s]
 R_a = Radius des Außenzylinders – Meßbechers [m]
 R_i = Radius des Innenzylinders – Rotors [m]
 n = Rotor-Drehzahl [min^{-1}]
 M = Geschwindigkeitsgefälle-Faktor – "Scher"-Faktor [$s^{-1}/rad \cdot s^{-1}$];
 – er verbindet alle Werte in der obigen Klammer (), d.h. er hängt von dem Radienverhältnis von Rotor und Meßbecher ab.

b) Schubspannung τ

$$\tau_i = \frac{M_d}{2\pi \cdot L \cdot R_i^2 \cdot Cl} = \left(\frac{1}{2\pi \cdot L \cdot R_i^2 \cdot Cl} \right) \cdot M_d \quad [13]$$

$$\tau_i = \frac{M_d}{A \cdot R_i^2}$$

$$\tau_a = \frac{M_d}{2\pi \cdot L \cdot R_a^2 \cdot Cl}$$

$$\tau_r = \frac{M_d}{2\pi \cdot L \cdot r^2 \cdot Cl} \quad [14]$$

- τ_i = Schubspannung am Radius R_i [Pa]
 τ_a = Schubspannung am Radius R_a [Pa]
 τ_r = Schubspannung an der Radialkoordinate r [Pa]
 M_d = gemessenes Drehmoment [$N \cdot m$]
 L = Höhe bzw. Länge des Innenzylinders – Rotors [m]
 A = "Schub"-Faktor [m^{-3}] – er verbindet alle Größen in der obigen Gleichung (). Er ist eine Konstante, mit dem für eine bestimmte Meßeinrichtung die Geometrie beschrieben wird.
 Cl = Korrektur-Faktor für die Schubspannung, mit dem der Endflächeneinfluß eines Innenzylinders berücksichtigt wird. Seine Bestimmung bedingt die Kenntnis von τ_i und τ_r , wobei τ_a in den meisten Fällen von geringer Bedeutung ist. Für Meßeinrichtungen DIN 53018 ist dieser Korrektur-Faktor gleich null.

c) Verformung γ

Die Verformung γ ist linear verbunden mit dem Verdrehwinkel φ und den Abmessungen des Rotors:

$$\gamma = M \cdot \varphi \quad [15]$$

φ = Verdrehwinkel [rad]

Thermo Haake

Rheologie

d) Viskosität η

$$\eta = \frac{M_d}{\Omega} \cdot \frac{A}{M} [Pa \cdot s] \quad [16]$$

Oftmals werden die Koeffizienten A und M, die für die Berechnung des Geschwindigkeitsgefälles und der Schubspannung benötigt werden, zu dem Koeffizienten G verbunden:

$$G = A / M$$

G = Geometrie-Faktor einer Meßeinrichtung. Mit ihm vereinfacht sich die Gleichung [16] zu:

$$\eta = \frac{M_d}{\Omega} \cdot G [Pa \cdot s]$$

B. Platte/Kegel-Meßeinrichtung ISO 3219

a. Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_k$

$$\dot{\gamma}_k = \left(\frac{1}{\tan \alpha} \right) \cdot \Omega = M \cdot \Omega = \Omega \cdot \frac{1}{\alpha} [s^{-1}]$$

für kleine Kegelwinkel:

$$M = \frac{1}{\tan \alpha} \approx \frac{1}{\alpha} \cdot \Omega = \frac{2\pi \cdot n}{60} \quad [17]$$

$\dot{\gamma}_k$ = Geschwindigkeitsgefälle im Kegel/Platte-Spalt [1/s]

Ω = Winkelgeschwindigkeit [rad/s]

n = Drehzahl des Kegels – Rotors [min⁻¹]

R_K = Außenradius des Kegels [m]

α = Öffnungswinkel des Kegels [rad]

M = Scherfaktor [1/rad] – er beinhaltet den Ausdruck in der Klammer ().

Er ist eine Konstante für eine bestimmte Kegel/Platte-Meßeinrichtung.

Kegelwinkel sind in üblichen Platte/Kegel-Meßeinrichtungen normalerweise sehr klein: 0,0174 rad (1°) oder weniger. Daher ist die Vereinfachung von $\tan \alpha = \alpha$ zulässig. Kegelwinkel von $\alpha = 0,698$ rad (4°) werden oft für Dispersionen mit großen Füllstoff-Partikeln verwendet.

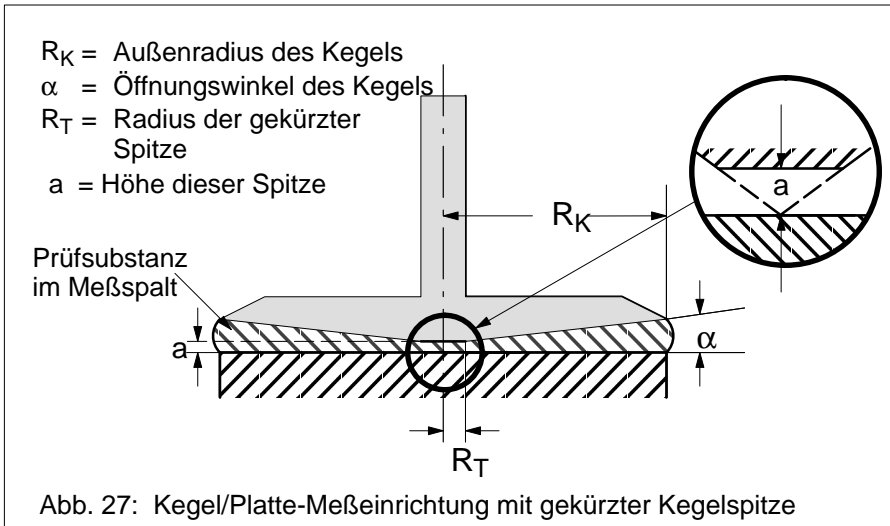
Der Kegelwinkel wird so gewählt, daß für jeden Punkt auf der Kegeloberfläche das Verhältnis von Winkelgeschwindigkeit und Abstand zur Platte konstant ist, d.h. das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ ist über den ganzen Kegelradius R_K konstant.

Das axial richtige Positionieren eines Kegels bezogen auf die untere Platte, so daß seine Spitze gerade die Platte berührt, kann äußerst problematisch sein, besonders wenn Kegel mit kleinen Öffnungswinkeln verwendet werden.

ThermoHaake

Rheologie

Beispiel: Wird ein Kegel mit $R_K = 17,5$ mm und einem Öffnungswinkel $\alpha = 1^\circ$ nur 15 Mikrometer zu hoch eingestellt, ergibt sich daraus ein Meßfehler von 5% bei der Viskositätsmessung!



Um zu vermeiden, daß sich die Kegelspitze und die Mitte der Platte durch Tests mit Dispersionen, die stark verschleißende Füllstoffe enthalten, abnutzen, was eine verfälschte Positionierung des Kegels zur Platte zur Folge hätte, wird oft der "gekürzte" Kegel – englisch: truncated cone – verwendet: Die Spitze des Kegels wurde abgeschliffen bis zum Kürzungsradius R_T – Abb. 27. Das heißt auch, daß die axiale Höhe des Kegels um den Wert a reduziert wurde. Bei der Positionierung des Kegel zur Platte wird zunächst der gekürzte Kegel so weit nach unten bewegt, bis er die Platte berührt. Dann hebt man ihn wieder um die Länge der Kegelkürzung a an. Bei der Messung würde dann die imaginäre Kegelspitze gerade die Platte berühren, wie dies für Platte/Kegel-Meßeinrichtungen gefordert wird. Der Fehler, der aufgrund dieser Kürzung der Kegelspitze beim Messen des Drehmomentes oder der Schubspannung auftritt, hängt vom Verhältnis der Kegeloberfläche zur Fläche der Kürzung ab. Für einen Kegel mit $R_K = 30$ mm und $R_T = 3$ mm beträgt der Meßfehler 1%. Dieser durch die Kegelkürzung bedingte Meßfehler wird für Kegel mit kleinerem R_T -Wert noch bedeutungsvoller. Die Kegelkürzung kann als Kompromiß zwischen dem Wunsch nach optimalen Meßergebnissen und der Minimierung von Meßfehlern verursacht durch einen nicht erkannten Verschleiß der Kegelspitze und der darunter liegenden Platte angesehen werden.

Thermo Haake

Rheologie

b. Schubspannung

$$\tau_K = \left(\frac{3}{2\pi \cdot R_K^3} \right) \cdot M_d = A \cdot M_d \quad [18]$$

τ_K = Schubspannung am Kegel [Pa]

R_K = Außenradius am Kegel [m]

M_d = gemessenes Drehmoment [N·m]

A = Schubfaktor [$1/m^3$] – mit ihm werden die Größen in der Klammer () berücksichtigt – er ist eine Konstante einer bestimmten Platte/Kegel-Meßeinrichtung.

c. Viskosität η

Die Viskositätsrechnung erfolgt nach der gleichen Gleichung wie für Zylinder-Meßeinrichtungen

$$\eta = \frac{M_d}{\Omega} \cdot \frac{A}{M} = [Pa \cdot s] \quad [19]$$

Oftmals werden die Koeffizienten A und M , die für die Berechnung des Geschwindigkeitsgefälles und der Schubspannung benötigt werden, zu dem Koeffizienten G verbunden:

$$G = A / M$$

G = Geometrie-Faktor einer Maßeinrichtung. Mit ihm vereinfacht sich die Gleichung [19] zu:

$$\eta = \frac{M_d}{\Omega} \cdot G = [Pa \cdot s]$$

C. Parallele Platten (Platte/Platte-) Maßeinrichtung

C. Platte/Platte-Meßsysteme

Dieses Meßsystem wird durch den Plattenradius R und den Abstand h zwischen den Platten charakterisiert – Abb. 28. Dieser Abstand kann variabel sein und sollte nicht weniger als 0,3 mm und nicht mehr als 3 mm betragen, da sonst Meßfehler aus der Art der Meßsubstanz entstehen können. Parallele Platten-Meßeinrichtungen werden einer Platte/Kegel-Meßeinrichtung vorgezogen, wenn Viskositätsmessungen an Meßsubstanzen mit größeren Füllstoffpartikeln durchgeführt werden sollen. Die Spaltweite sollte so gewählt werden, daß sie mindestens dreimal so groß ist wie die größten in der Substanz enthaltenen Partikel.

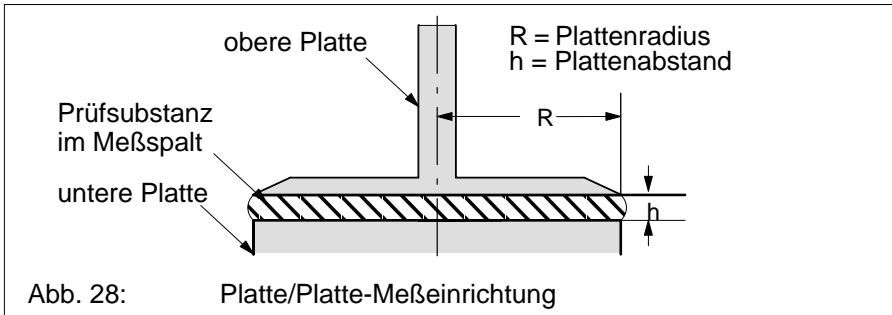
Hinweis:

Das Geschwindigkeitsgefälle hängt bei dieser Maßeinrichtung vom jeweiligen Radius r der rotierenden oberen Platte ab: $0 < r < R$. Das Geschwindigkeitsgefälle für eine Platte/Platte-Meßeinrichtung wird aber immer bezogen auf

Thermo Haake

Rheologie

den Außenradius R angegeben. Für Viskositätsmessungen an Newtonschen Flüssigkeiten ist es nicht erheblich, daß bei dieser Meßeinrichtung kein exakt angebbares Geschwindigkeitsgefälle definiert ist, sondern nur ein relativ großer Geschwindigkeitsgefällebereich.



a.) Geschwindigkeitsgefälle:

$$\dot{\gamma} = M \cdot \Omega \quad [1/s]$$

M = Scherfaktor = R/h mit R = äußerer Plattenradius [m]

h = Spaltweite zwischen den parallelen Platten (m)

Ω = Winkelgeschwindigkeit [rad/s]

$$\Omega = \frac{2\pi \cdot n}{60} \quad \text{wobei hierbei } n = \text{Drehzahl [min}^{-1}\text{] ist}$$

b.) Deformation γ :

Deformation: Diese stellt die Beziehung zwischen der Geometrie der Meßeinrichtung und dem Drehwinkel her

$$\gamma = M \cdot \varphi$$

φ = Dreh- oder Verformungswinkel [rad]

M = Scherfaktor – siehe oben

c.) Schubspannung τ :

Die Schubspannung ist proportional zum Drehmoment M_d und zum Schubfaktor A.

$$\tau = M_d \cdot A \quad [\text{Pa}]$$

$$A = \frac{2}{\pi \cdot R^3}$$

A = Schubfaktor [1/m³]

R = Außenradius der Platten [m]

Thermo Haake

Rheologie

Für Fluide, die ein nicht-Newtonsches Fließverhalten zeigen (Exponent des Potenzgesetzes $n < 1$) muß die Schubspannung nach Weissenberg korrigiert werden:

$$\tau = M_d \cdot A \cdot \left(\frac{3 + n}{4}\right) \quad [20]$$

d. Viskosität η

Die Viskositätsrechnung erfolgt nach der gleichen Gleichung wie für Zylinder-

Meßeinrichtungen $\eta = \frac{M_d}{\Omega} \cdot \frac{A}{M} = [Pa \cdot s]$

Oftmals werden die Koeffizienten A und M, die für die Berechnung des Geschwindigkeitsgefälles und der Schubspannung benötigt werden, zu dem Koeffizienten G verbunden:

$$G = A / M$$

G = Geometrie-Faktor einer Meßeinrichtung.

Mit ihm vereinfacht sich die Gleichung [19] zu:

$$\eta = \frac{M_d}{\Omega} \cdot G = [Pa \cdot s]$$

Hinweis: Die Konstanten A, M und G folgen der HAAKE-Nomenklatur. Andere Fachautoren oder Viskosimeter-Hersteller verwenden möglicherweise andere Buchstaben zur Beschreibung der gleichen Konstanten.

3.1.4 Qualitätskriterien für die vorgestellten Meßeinrichtungen

Die mit ihnen erzielbare rheologische Meßgenauigkeit hängt von den folgenden Kriterien ab:

A. Koaxiale Zylinder Meßeinrichtungen

a. Das Radienverhältnis

Die Differentialgleichung für das Geschwindigkeitsgefälle [4] kann entsprechend der Gleichung [5] vereinfacht und auf die Verhältnisse in dieser Meßeinrichtung bezogen werden

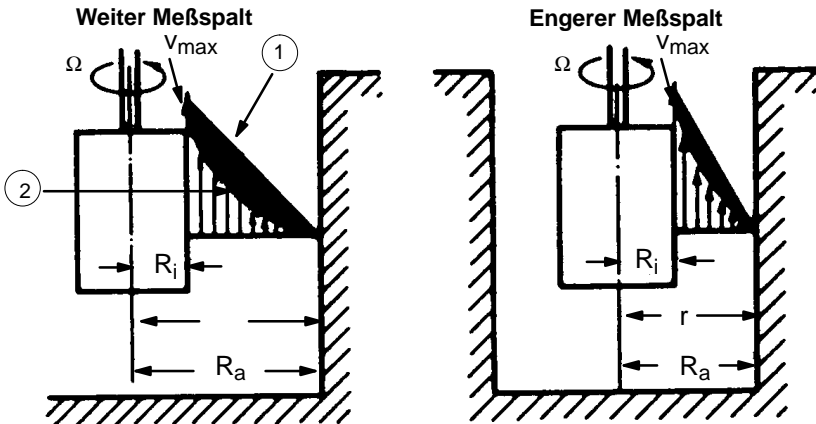
$$\dot{\gamma} = \frac{v_{\max}}{y} [\text{s}^{-1}] = \frac{v_{\max}}{R_a - R_i} \quad [21]$$

Die obige Gleichung ist gültig für das Newtonsche Parallele-Platten-Modell und Newtonsche Flüssigkeiten, für das Profil der Fließgeschwindigkeit über die Spaltweite linear ist. Wenn die ebenen Platten dieses Modells in einen Meßbecher und einen Drehkörper verwandelt werden, wird das Profil der Fließgeschwindigkeit quer zur Spaltweite $y = R_a - R_i$ gekrümmt. Es ist einfach bei Kenntnis der Drehzahl des Rotors, die maximale Fließgeschwindigkeit v_{\max} als die Tangential-Geschwindigkeit an der Zylinderfläche dieses Rotors zu bestimmen. Teilt man nun einfach v_{\max} in der obigen Gleichung durch den Spaltabstand $y = R_a - R_i$ zwischen dem Rotor und dem Meßbecher, so ergibt sich bei den normalen koaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen ein sehr bemerkbar großer Fehler bei der Ermittlung des Probenviskosität. Aus dem Wert des Geschwindigkeitsgefälles an der unmittelbaren Oberfläche des Drehkörpers kann nicht mehr auf das Geschwindigkeitgefälle für jeden beliebigen Punkt zwischen R_a und R_i geschlossen werden. Dies wird in Abb. 29 durch die schraffierte Flächen zwischen dem angenommenen linearen und dem tatsächlich nicht-linearen Geschwindigkeitsgradienten innerhalb eines weiten und eines engeren Meßspaltes deutlich. Bei extrem engen Meßspalten wird der Abfall der Fließgeschwindigkeit so weit linearisiert, daß mit einem linearierten Geschwindigkeitsprofil ohne Inkaufnahme eines nicht zulässigen Auswertefehlers gerechnet werden darf.

Je stärker Substanzen ein nicht-Newtonschen Fließverhalten aufweisen, um stärker ist das Geschwindigkeitsprofil quer zum Meßspalt gekrümmt und um so wichtiger ist es kleine Meßspalte auszuwählen.

Thermo Haake

Rheologie



① angenommener linearer Geschwindigkeitsabfall

② realer, nicht-linearer Geschwindigkeitsabfall

Dunkle Fläche kennzeichnet Größe des Auswertefehlers von $\dot{\gamma}$
 v_{\max} = tangentielle Umfangs/Fließgeschwindigkeit am Radius R_i
 Radien: R_i , R_a , und r

Abb. 29: Das Radienverhältnis beeinflusst die Nicht-Linearität des Abfalles der Fließgeschwindigkeit im Spalt zwischen Rotor und Meßbecher in Searle koaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen.

Anstatt die Radiendifferenz zur Definition des Ringspaltess heranzuziehen, ist es üblich, das Radienverhältnis zu verwenden:

$$\delta = \frac{R_a}{R_i}$$

In einem realen Meßsystem ist dieses Verhältnis immer größer als $\delta = 1,00$. Ein Verhältnis von 1,00 wäre nur möglich, wenn beide Radien gleich und die Spaltweite gleich null wäre. Je mehr sich dieses Radienverhältnis den Wert $\delta=1,00$ nähert, um so besser ist dies aus rheologischer Sicht. Ein Radienverhältnis von 1.10 führt für die gleiche Rotordrehzahl n bereits zu einem Geschwindigkeitsgefälle, das fast zehnfach ist als jenes bei $\delta = 1,01$. Die resultierenden Viskositätswerte unterscheiden sich dann bereits um 37%. Da dieses Radienverhältnis für genaue Viskositätsmessungen von nicht-Newtonschen Flüssigkeiten so wichtig ist, wurden hierfür in den DIN- wie auch in internationalen Normen Grenzbereiche festgelegt:

$$1,00 \leq \delta \leq 1,10$$

Thermo Haake

Rheologie

Für Meßeinrichtungen, die nur aus einem Drehkörper aber ohne einen dazu gehörigen Meßbecher bestehen, d.h. bei denen sich ein Drehkörper in einem sehr weiten ($R_a \rightarrow \infty$) Flüssigkeitsbehälter dreht, kann R_a nicht definiert werden. In diesem Fall nähert sich das Radienverhältnis einer solchen "Einhänge"-Meßeinrichtung dem Wert "unendlich" ($\delta \approx \infty$), was der schlechteste mögliche Wert δ ist.

$$\delta_1 = 1.01 \rightarrow \dot{\gamma}_1 = \frac{\pi}{30} \frac{2,0201}{0,0201} \cdot n \approx 10,60 \cdot n$$

$$\delta_2 = 1.10 \rightarrow \dot{\gamma}_2 = \frac{\pi}{30} \frac{2,21}{0,21} \cdot n \approx 1,10 \cdot n$$

$$\delta_3 = \infty \rightarrow \dot{\gamma}_3 = \frac{\pi}{30} \frac{\infty}{\infty} \cdot n \approx 0,105 \cdot n$$

Beispiel : Abb. 30

$n = 10 \text{ 1/min}$,

$$\delta_1 = 1.01 \quad \dot{\gamma}_1 = 106,0 \text{ 1/s} \Rightarrow \eta_1 = 6,78 \text{ mPas}$$

$$\delta_2 = 1.10 \quad \dot{\gamma}_2 = 11,0 \text{ 1/s} \Rightarrow \eta_2 = 10,72 \text{ mPas}$$

$$\delta_3 = \infty \quad \dot{\gamma}_3 = 1,05 \text{ 1/s} \Rightarrow \eta_3 = 19 \text{ mPas}$$

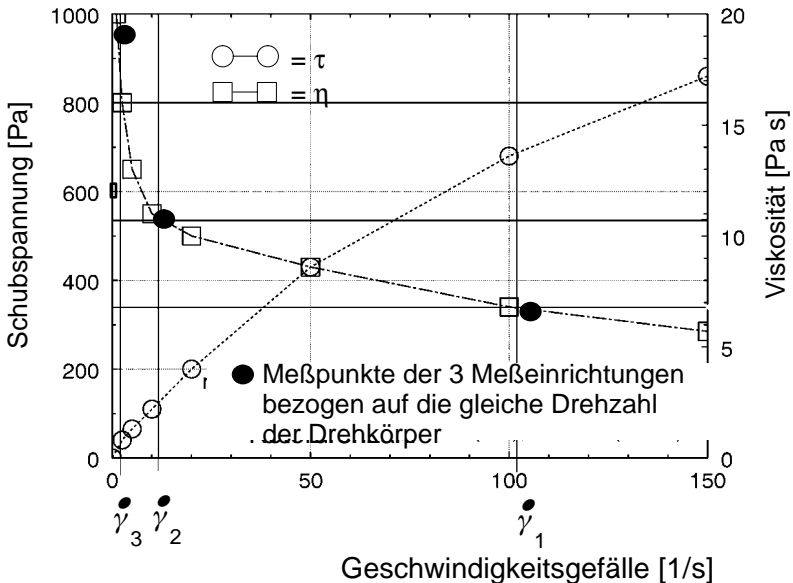


Abb. 30: Flüssiger Kleber untersucht in 3 Meßeinrichtungen mit unterschiedlichen Radienverhältnissen δ

Thermo Haake

Rheologie

Die Abb. 30 soll deutlich machen, in welcher Weise sich die Meßergebnisse verändern, wenn ein bestimmter flüssiger Kleber mit Meßeinrichtungen unterschiedlicher Radienverhältnisse untersucht wird. Die jeweiligen Radienverhältnisse δ_1 , δ_2 und δ_3 führen bei gleicher Rotordrehzahl n zu wesentlich unterschiedlichen Geschwindigkeitsgefällen. Zieht man die kontinuierlich registrierte Viskositätskurve dieses Klebers heran, so wird deutlich, daß zu den 3 Werten des Geschwindigkeitsgefälles mehr als bedeutsame Unterschiede in den Viskositätswerten gehören, obwohl ja immer die gleiche Probe untersucht wurde. So steigt der errechnete Viskositätswert auf 280%, wenn das Radienverhältnis von $\delta=1,01$ auf $\delta=\infty$ durch den Wechsel von Meßeinrichtungen verändert wird.

Dies zeigt ganz klar, daß Viskositätsmessungen von nicht-Newtonschen Flüssigkeiten zu völlig falschen Meßergebnissen führen können, wenn ein Einhänge-Drehkörper eines Viskosimeters allein in einen offenen Behälter gehalten wird, der "so groß wie der Nordatlantik" sein könnte. Vom rheologischen Standpunkt aus betrachtet, wäre es noch akzeptabel, wenn diese Meßkonstellation für Newtonsche Flüssigkeiten verwendet würde – deren Viskosität unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle ist –, aber dann wäre noch zu berücksichtigen, daß die Einhaltung einer vorgegebenen, eng zu tolerierenden Probertemperatur in solche großen, offenen Behältern zumindest sehr schwierig ist.

Bei der Auswahl des geeigneten Rheometers/Viskosimeters für alle nicht-Newtonsche Flüssigkeiten sollte man sehr sorgfältig auf die Eignung der zu wählenden Meßeinrichtungen achten, die ein möglichst kleines Radienverhältnis δ aufweisen sollte. Hierbei müssen nur noch störende Effekte berücksichtigt werden, die z.B. von der Größe der Füllstoffpartikel herrühren. Deren Durchmesser sollte nicht mehr als $1/3$ – besser: noch weniger – der Spaltbreite betragen. Andererseits wird es schwierig, Proben hoher Viskosität in enge Meßspalte einzuführen. Man wird um Kompromisse in Hinblick auf Meßgenauigkeit und Handhabbarkeit des Meßvorgangs nicht herumkommen.

Für genaue Absolut-Viskositätsmessungen von nicht-Newtonschen Flüssigkeiten ist die Auswahl von kleinen Werten δ das wichtigste Qualitätskriterium.

b. "Endflächen-Effekte" bedingt durch die Ausbildung der Rotor-Endflächen

Die mathematische Auswertung der Meßergebnisse eines Rheometers/Viskosimeters erfordert, daß das viskositäs-proportionale Drehmoment **allein** durch den Widerstand der im definierten Spalt gescherter Flüssigkeit, wie z.B. im Ringspalt einer coaxialen Zylinder-Meßeinrichtung, hervorgerufen wird.

Alle Innenzylinder/Drehkörper haben jedoch obere und untere Endflächen, durch die sich zusätzliche Drehmomente durch Scherung einerseits zwischen der unteren Endfläche des Drehkörpers und dem Boden des Außenzylinders

Thermo Haake

Rheologie

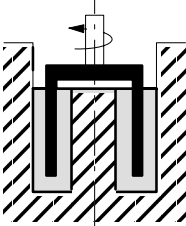
und andererseits durch Scherung der undefinierten Menge an Prüfsubstanz ergeben, die sich bei Überfüllung oberhalb des Drehkörpers befindet. Dies führt zu einem additiven, in seiner Größenordnung kaum abschätzbaren Drehmoment, das eine Fehlergröße für das gemessene Gesamtdrehmoment darstellt. Wenn letzteres unkorrigiert für die Auswertung mit den oben beschriebenen Gleichungen verwendet wird, muß mit entsprechenden Meßfehlern bei den ermittelten Viskositätswerten gerechnet werden.

Die Auswahl geeigneter Geometrien für koaxiale Zylindermeßsysteme kann die von den Endflächen herrührenden Meßfehler minimieren.

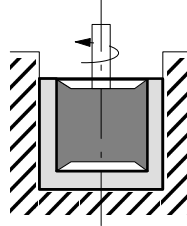
(1) Meßeinrichtungen mit sehr kleinen Radienverhältnissen: $\delta \cong 1.01$
z.B. Meßeinrichtung "HS1" – "high shear" mit $\delta = 1.003$, mit der bei großen Drehzahlwerten n sehr hohe Geschwindigkeitsgefälle bis zu $\dot{\gamma} = 40\,000\,1/s$ – Obergrenze ist abhängig von der maximalen Drehzahl des Rheometers / Viskosimeters.

Der Einfluß beider Endflächen auf das gemessene Drehmoment wird dann vernachlässigbar klein, wenn die Weite des Ringspaltes sehr klein ist und/oder der Abstand zwischen der unteren Drehkörper-Endfläche bis zum Boden des Meßbechers etwa hundertmal größer als die Spaltweite ist.

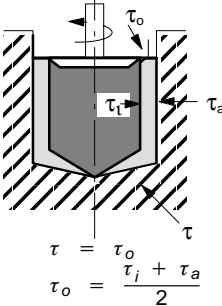
(2) Doppelspalt Sensor
(DIN 54 453)



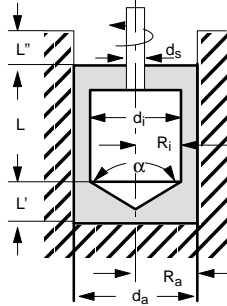
(3) Traditionelle Sensoren
(DIN 53 018)



(4) Mooney-Ewart Sensoren
(DIN 53 018)



(5) ISO/DIN-Sensoren
(ISO 3219/DIN 53 019)



$$\delta = \frac{R_a}{R_i} = 1,084$$

$$L' \geq R_i$$

$$L'' \geq R_i$$

$$L \geq 3 R_{i \circ}$$

$$\alpha = 120 \pm 1$$

Abb. 31: Typische koaxiale Zylinder-Meßeinrichtungen (Sensoren)

(2) Doppel-Spalt Meßeinrichtung

Der Drehkörper ist glockenförmig. Die zu untersuchende Flüssigkeit umgibt den Drehkörper auf seiner Innen- und seiner Außenseite. Die ringförmige Endfläche am unteren Rand des Drehkörpers ist sehr schmal und weit vom Boden des Meßbechers entfernt, sodaß deren Endflächeneinfluß auf das gemessene Drehmoment unbedeutend ist.

Die Meßbedingungen im äußeren Spalt dieser Meßeinrichtung entsprechen dem "Searle"-, die im inneren Spalt dem "Couette"-Prinzip

Thermo Haake

Rheologie

(3) “Traditionelle” Meßeinrichtung – Standard HAAKE Ausführung von Drehkörper und Meßbecher – DIN 53018

Die unteren und oberen Endflächen des Innenzylinders sind vertieft.

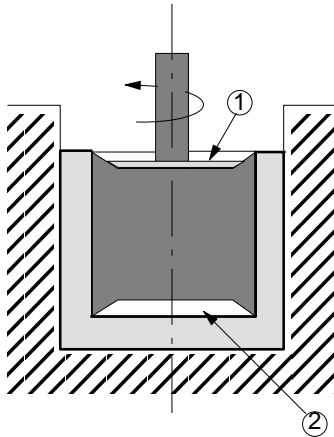


Abb. 32: Bei der traditionellen Meßeinrichtung sind sowohl die untere (2) wie obere (1) Endfläche des Drehkörpers vertieft, um die Endflächeneinflüsse zu minimieren

Im unteren Hohlraum des Drehkörpers (2) wird Luft eingeschlossen, wenn der mit Substanz gefüllten Meßbecher in das Temperiergefäß eingeführt und dabei über den Drehkörper geschoben wird. Die eingeschlossene Luftblase bedeckt ungefähr 90% der unteren Endfläche. Wenn sich der Drehkörper dreht, verhindert das als Zwischenschicht wirkende Luftpolster, daß die unterhalb des Drehkörpers im Meßbecher befindliche Substanz – oft 50% der eingefüllten Probe – geschert und durch sie ein zusätzliches, verfälschendes Drehmoment entsteht. Die gescherte Luft des Polsters ergibt wegen ihrer minimalen Viskosität keinen relevanten Störeinfluß. Nur der schmale äußere Rand des Drehkörperbodens, der bei der Vertiefung der Endfläche gebildet wird, bringt einen kleinen Beitrag zum Meß-Drehmoment, welcher in der Berechnung des Formfaktor “A” in Gleichung [14] durch die Einführung des Korrekturfaktors “Cl” berücksichtigt ist .

Die obere Endfläche des Drehkörpers (1) ist ebenfalls vertieft. In diesen oberen Drehkörperhohlraum kann bei der Überfüllung der Meßeinrichtung über den oberen Rad des Drehkörpers tretende Prüfschubstanz einfließen. Damit bleibt die Oberkante des Flüssigkeitsniveaus im Spalt mit der Oberkante des Drehkörperperrandes identisch. Während einer Messung wird die

Thermo Haake

Rheologie

überfüllte, im oberen Hohlraum des Drehkörpers befindliche Substanz nicht mitgeschert – sie rotiert als Zusatz-Masse des Drehkörpers mit. Der Drehkörper berührt an seiner oberen Endfläche nur Luft, so daß an dieser Fläche kein Beitrag zum gemessenen Drehmoment entstehen kann.

Dieser Type einer Meßeinrichtung sollte nicht verwendet werden, wenn im Rahmen der Ermittlung der Temperaturabhängigkeit einer Substanzviskosität die Versuchstemperatur über einen weiten Temperaturbereich programmiert gesteigert oder verringert werden muß. In einem solchen Fall wird sich die Luft in der Aussparung des Drehkörperbodens stärker als die Prüfschubsubstanz ausdehnen oder zusammenziehen. Dabei wird dann überschüssiges Luftvolumen durch die den Meßspalt füllende Probe blasenförmig hindurchperlen und dadurch die Spaltfüllung verändern oder es entsteht durch Abkühlung der Luft im Polster ein Vakuum, durch das Substanz in die Aussparung im Drehkörperboden eingezogen wird. Hierdurch wird dann die Niveauhöhe der Substanz im Spalt unkontrolliert verringert und damit das Meßergebnis verfälscht.

(4) Mooney-Ewart Meßeinrichtung

Durch Schaffung eines geometrisch eindeutig bestimmten Fließfeldes in einem Doppelkegelspalt unterhalb des Innenzylinders wird die Berechnung des unteren Endflächenbeitrages zum gemessenen Drehmoment möglich. Die Ausführung sieht einen solchen Winkel zwischen der unteren Drehkörperspitze und dem ebenfalls kegelförmig ausgebildeten Boden des Meßbechers vor, daß die mittlere Schubspannung τ_2 im Doppelkegelspalt gleich der mittleren Schubspannung τ_1 im Ringspalt zwischen dem Innen- und Außenzylinder ist. Diese Ausführung bedeutet, daß jedes Volumenelement der Prüfschubsubstanz, die die Meßeinrichtung füllt, zur Messung beiträgt, d.h. das gesamte zur Verfügung stehende Volumen im Zylinder- wie im Doppelkegelspalt wird geschert und liefert einen auswertbaren Beitrag zum Meß-Drehmoment. Dies ist wichtig, wenn nur wenige Milliliter Flüssigkeit für eine Viskositätsmessung zur Verfügung stehen, wie z.B. bei der Messung der Viskosität von Vollblut von kleinen Kindern oder von in der Pharmaentwicklung benötigten kleinen Versuchstieren wie Mäusen oder Ratten. Im Vergleich dazu benötigten Standardmeßsysteme eine erhebliche Menge "Totvolumen" unter dem Drehkörper, um die untere Endflächenstörgröße klein zu halten.

(5) ISO- und DIN-Meßeinrichtungen nach ISO 3219 und DIN 53019

Sie standardisieren unter anderem die Radienverhältnisse vom Innen- zum Außenzylinder, die Drehkörperlänge im Verhältnis zum Drehkörperradius und den Abstand zwischen der Kegelspitze am Drehkörper und dem Boden des Meßbechers. Die Vereinheitlichung dieser Verhältnisse bedeutet, daß die Fehlerbeiträge durch die Nicht-Linearität des Geschwindigkeitsprofils quer zum Spalt und durch die Endflächeneinflüsse, sowohl für kleine als auch für große koaxiale Zylinder-Meßeinrichtungen prozentual konstant und

Thermo Haake

Rheologie

miteinander vergleichbar gehalten werden. ISO/DIN-Meßeinrichtungen sind das Ergebnis eines vernünftigen Kompromisses zwischen notwendigen rheologischen Forderungen und ihrer Einsetzbarkeit für Viskositätsmessungen in einem weiten Substanzspektrum mit niedrigen wie auch hohen Viskositäten. Diese Maßeinrichtungen mit genormter Geometrie verkleinern die Unterschiede von Meßergebnissen, die oft auftreten, wenn eine bestimmte Probe in Absolut-Rheometern verschiedener Rheometer-Hersteller gemessen wird. Diese vielfach Verwirrung stiftenden Unterschiede sind oft auf die verschiedenen Ausführungsformen in der Geometrie der Maßeinrichtungen und speziell auf deren unterschiedlich in die Meßergebnisse eingehenden Endflächeneinflüsse zurückzuführen.

Das Radienverhältnis $\delta = 1,0847$ der ISO/DIN-Meßeinrichtungen liegt nahe an der schon erwähnten oberen Grenze von $\delta = 1,10$, die von DIN und ASTM vorgeschlagen wird. Deshalb sollten z.B. für die rheologische Untersuchung von Flüssigkeiten ohne oder nur mit sehr kleinen Füllstoff-Partikeln solche Maßeinrichtungen, wie sie unter A, B, C und D beschrieben wurden, gewählt werden, deren Wert δ näher bei 1.00 liegt

Hinweis:

Einhänge-Drehkörper für Rotations-Viskosimeter, bei denen der Meßzylinder zu einer tellerförmigen Scheibe an einer dünnen Achse "geschrumpft" ist und die in einem offenen Gefäß mit einem Außenradius von annähernd $R_a = \infty$ rotieren, sind nicht sinnvoll für absolute Viskositätsmessungen an nicht-Newtonschen Flüssigkeiten. Das Meß-Drehmoment resultiert zu 90% von den oberen und unteren Endflächen dieser tellerförmigen Spindel und nur mit dem Rest vom schmalen Zylinderrand. Hinzu kommt, daß die Funktion des Geschwindigkeitsgefälle im nicht definierten Meßspalt zur Behälterwandung weder bekannt sein oder ermittelt werden kann.

B. Kegel / Platte-Meßeinrichtungen

Die Qualität der mit ihnen gewonnenen Meßergebnisse ist bei einem kleinen Kegelwinkel α am besten. Er sollte bei Kegel / Platte-Meßeinrichtungen möglichst einen Wert von $\alpha = 0,0174$ rad [1°] haben. Größere Winkel verstärken die Tendenz zu störenden Sekundärströmungen im Meßspalt. Wichtig ist es auch, den Kontakt von Kegel zu Platte sicherzustellen, sowie die Substanz-Temperatur besonders dann zu überwachen, wenn die untersuchte Probe Werten hohen Geschwindigkeitsgefälles ausgesetzt ist.

3.1.5 Vergleich zwischen koaxialen Zylinder- und Kegel/Platte-Meßeinrichtungen

Beide Meßsysteme ergeben theoretisch identische Resultate bei der Messung von homogenen Newtonschen und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten. Dennoch gibt es einige wesentliche Unterschiede bei ihrem Einsatz in Rheometern /Viskosimetern, die herausgestellt werden sollen.

Thermo Haake

Rheologie

Koaxiale Zylinder-Meßeinrichtungen

Mit einer der erwarteten Viskosität der Probe angemessenen ausgewählten Zylinder-Meßeinrichtung hat man prinzipiell richtig gewählt.

Es gibt Ausführungsformen speziell für niedrige Geschwindigkeitsgefälle, für Hochschertests, für niedrige oder hohe Versuchstemperaturen, für hohe oder niedrige Viskositätswerte und für Versuche unter hohem Überdruck oder unter Vakuum. Bei Searle Meßsystemen umschließt das temperierte, doppelwandige Temperiergefäß den Außenzylinder, der wiederum den Innenzylinder umgibt, und dies ermöglicht eine fast optimale Temperierung der Prüfschubstanz.

Die Weite des Ringspalt ist über die ganze Länge des Drehkörpers konstant. Das bedeutet, daß auch solche Fluide, die relativ große Füllstoff-Partikel enthalten, gemessen werden können, solange die Partikelgröße nicht größer als 1/3 der Spaltweite ist – besser sind noch Partikeldurchmesser von weniger als 10% der Spaltweite. Die meisten Zylinder-Meßeinrichtungen erfordern ein Probenvolumen von etwa 5 bis 50 cm³. Spezielle Maßeinrichtungen – insbesondere solche nach Mooney-Ewart –, erfordern nur ein Probenvolumen von wenigen cm³ und ermöglichen damit Viskositätsmessungen auch wenn nur kleine Probenvolumina zur Verfügung stehen.

Kegel / Platte Maßeinrichtungen (PK)

PK-Meßeinrichtungen werden oft deshalb gewählt, weil die Reinigung der mit der Prüfschubstanz in Berührung kommenden Oberflächen in koaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen nach Ende einer Messung oft ein großes Problem darstellt und viel Zeit der Laboranten benötigt – leicht kann die Reinigung mehr Zeit erfordern als die eigentliche Messung. Werden z.B. in der Qualitätskontrolle sehr viele Tests am Tag durchgeführt, und dies möglicherweise an hochpigmentierten Dispersionen wie Druckpasten, so ist die Reinigung eines Meßbechers und des dazugehörenden Drehkörpers sehr aufwendig im Vergleich zum PK-Systemen. Bei letzteren kann man den Kegel und Platte leicht von einander trennen und danach reicht es oft, deren Oberfläche einfach abzuwischen, bevor ein neuer Versuch mit der nächsten Probe gestartet werden kann. PK-Meßeinrichtungen eignen sich auch gut für Messungen des Fließverhaltens von "Widerstandspasten", die für die Herstellung elektrischer Widerstände benötigt werden und die Edelmetalle enthalten. Dort ist es wichtig, nach jedem Versuch so viel wie möglich der kostbaren Probe zurückzugewinnen, was beim Kegel/Platte-Meßsystem durch einfaches Abkratzen der für den Kegelspalt relevanten Oberfläche leicht möglich ist.

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt zu Wahl einer "PK" ist das wesentlich geringere erforderliche Probenvolumen im Vergleich zu den meisten Zylinder-Meßeinrichtungen. Dies wird dann besonders wichtig, wenn die Probe sehr teuer ist oder nur in wenigen Tropfen zur Verfügung steht. In der nachfolgenden Liste mit einigen HAAKE PK-Meßeinrichtungen sind einige typische Pro-

ThermoHaake

Rheologie

benvolumina für PK-Messungen angeführt: oft genügen – wie man erkennt – einige Tropfen der flüssigen Probe.

Die Probenvolumina der Meßspalte differieren je nach Kegelwinkel und Kegelradius. Typisch sind:

Winkel $\alpha = 0.5^\circ, 1.0^\circ$ und 4.0° ;

Radius $r_K = 10, 17.5$ und 30 mm

HAAKE–Kegeltyp	C20/1	C35/1	C60/1	C60/4
Durchmesser R_K [mm]	10	17.5	30	30
Kegelwinkel α [°]	1	1	1	4
Meßspaltvolumen [cm ³]	0.02	0.2	1	4

Kegel/Platte-Meßeinrichtungen werden hauptsächlich für Messungen bei hohen Geschwindigkeitsgefällen angewendet, d.h. bis zu $\dot{\gamma} = 10^4 \text{ s}^{-1}$. Allerdings ergeben sich die Grenzen hinsichtlich eines maximalen Geschwindigkeitsgefälles weniger durch die Geometrie der "PK", sondern vielmehr durch den "Weissenberg-Effekt", der im viskoelastischen Verhalten einer Substanz begründet liegt.

Auch die zeit- und temperaturabhängige Zunahme der Viskosität, die als Folge chemischer Reaktionen, wie sie z.B. bei Aushärtung oder Gelierung von Polymeren auftreten kann, läßt sich vorzugsweise mit einer "PK" messen und im Zeitablauf registrieren: Bei im Kegelspalt ausgehärteten Proben läßt sich der Kegel einfach von der Platte trennen, was eine Voraussetzung dafür ist, daß eine solche Maßeinrichtung ohne größere Probleme zu reinigen ist. Aus diesen offensichtlichen Gründen sind koaxiale Zylinder-Meßeinrichtungen zur Messung der Härtingsverläufe von z.B. ungesättigten Polyesterharzen ungeeignet.

Bedingt durch das kleine Volumen im Meßspalt können Proben schnell temperiert werden.

Grenzen für den Einsatz von Kegel/Platte-Meßeinrichtungen:

Die Spaltweite zwischen der unteren Platte und dem sich drehenden Kegel variiert von 0 an der Kegelspitze bis zum maximalen Wert am äußeren Kegelradius R_K . Für Dispersionen mit Füllstoff-Partikeln ist der Spalt nahe der Kegelspitze zu klein, auch wenn diese noch so klein sind. Bei rheologischen Messungen von Dispersionen wie z.B. Druckfarben, Lippenstiftmassen oder Fugenverfüllmassen, in die größere Pigment- oder Füllstoff-Partikel mit hohen Volumenanteilen eingearbeitet wurden, müssen diese Partikel aus dem Bereich nahe der Kegelspitze radial nach außen verschoben werden, damit vor Messungsbeginn der Kontakt zwischen Platte und Kegelspitze hergestellt werden kann. Dieses erzwungene radiale Fließen beim Füllen des Meßspaltes macht das Aufbringen einer ausreichenden axialen Kraft beim Positionieren von Kegel und Platte erforderlich, Dies gilt speziell in den Fällen, in denen die Prüfschubstanz eine stark ausgeprägte Fließgrenze aufweist, die

Thermo Haake

Rheologie

dem notwendigen radialen Fließen der Probe im Meßspalt Widerstand entgegensetzt. Bei im Leerzustand genau auf der Plattenoberfläche eingestellter Kegelspitze bleibt diese nach dem Füllen des Meßspaltes oft erkennbar oberhalb der Plattenoberfläche, weil die Kraft zum radialen Verschieben der Masse mit hoher Fließgrenze nicht ausreicht. Erst nach dem Versuchsbeginn mit dem scherbedingten Abfallen der Probenviskosität kann dann die Kegelspitze die richtige Position gegenüber der Platte einnehmen.

Bei Dispersionen, die wie Cremes oder Salben mehr oder weniger stark thixotrop sind, kann dieses radiale Fließen vor Beginn der eigentlichen Messung bereits als Vorschöpfung, die zu einer teilweisen Zerstörung der thixotropen Struktur führt, betrachtet werden. Bei Versuchen mit z.B. Druckfarben oder Malerfarben kann zusätzlich eine Sekundärströmung in radialer Richtung auch während der Messung bei rotierendem Kegel entstehen. Sie überlagert sich der Hauptströmungsrichtung der Rotationsbewegung, beeinflusst das sonst vorherrschende laminare Fließen negativ und führt zu einer Entmischung der Probe durch ein radiales Ausweichen der größeren Partikel in Richtung auf den Kegelrand. Die Homogenität heterogener Substanzen mit hohem Füllstoffanteil, die in einer Kegel/Platte-Meßeinrichtung untersucht werden, kann somit im zeitlichen Verlauf einer Messung abnehmen. Bei Substanzen mit größeren eingelagerten Partikeln sollten vorzugsweise Kegel mit größerem Öffnungswinkel gewählt werden: $\alpha = 0,0532 \text{ rad } [1^\circ]$ bis zu $\alpha = 4^\circ$, um das Zusammenführen von Platte und Kegelspitze zu erleichtern. Dies ist ein Kompromiß in der Versuchsdurchführung, denn mit größer werdenden Kegelwinkeln werden die negativen Effekte der oben erwähnten Sekundärströmung auf die Testergebnisse noch verstärkt.

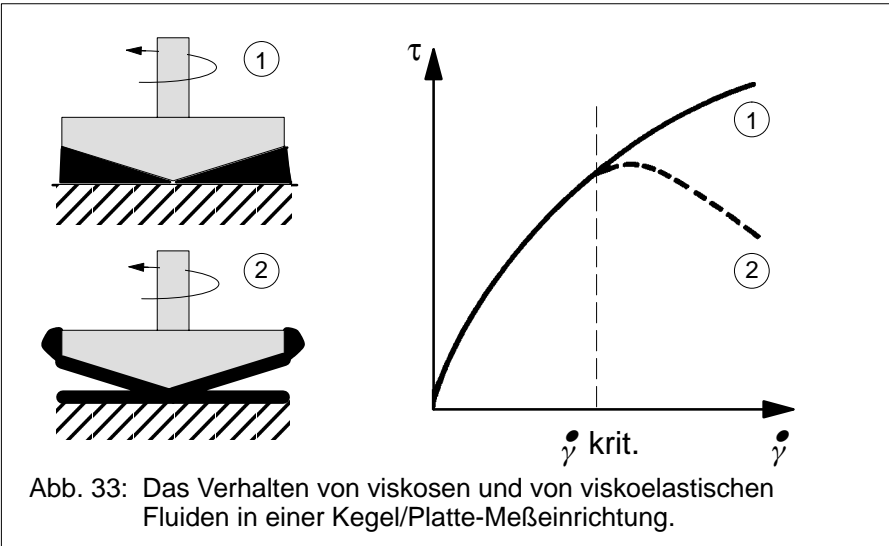
Meßergebnisse mit Platte/Kegel-Meßeinrichtungen werden stärker als solche mit koaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen von Normalspannungen beeinflusst, die in viskoelastischen Substanzen als Reaktion der elastischen Komponente auf starke Scherung auftreten. Diese mit ansteigendem Geschwindigkeitsgefälle zunehmenden Normalspannungen sind dann oft in der Lage, so große Kräfte in der gescherten Substanz in axialer Richtung aufzubauen, daß die Kegelspitze von der Platte getrennt und damit die Spaltweite unkontrolliert vergrößert wird. Mit dem Größerwerden solcher Normalspannungen werden Volumenelemente der Probe aus dem Kegelspalt herausgezogen und über den Kegelrand hinausgeschoben. Damit schnürt sich die gescherte Substanz im Meßspalt vom Rand her ein. Luft kann dann in den Meßspalt eindringen, wodurch die wirksame Scherfläche in dieser Kegel/Platte-Meßeinrichtung verringert wird – Abb. 33 – linke Seite.

Eine solche Erweiterung der Spaltweite und die Einschnürung der Masse im Meßspalt bei der rheologischen Untersuchung von viskoelastischen Proben gefährdet auch schon bei geringen Werten des Geschwindigkeitsgefälles die Messung und macht sie dann – oft schon bei mittleren Kegeldrehzahlen – unmöglich. Ein optisches Kennzeichen einer in der Elastizität der Probe

Thermo Haake

Rheologie

bedingten Störung der Messung läßt sich oft schon daran erkennen, daß Masse sich am äußeren Rand des rotierenden Kegels aufwölbt und die Spaltsubstanz deutlich erkennbar eingeschnürt ist.



Eine durch Normalspannungen verursachte Störung des Versuchsablaufs wird auch in der schematisierten Fließkurve der Abb. 33 – rechte Seite – deutlich. Die durchgezogene gezeichnete Fließkurve (1) beschreibt das Fließverhalten einer struktur-viskosen Flüssigkeit. Die gestrichelte, schematische Fließkurve (2) eines Fluids mit starker elastischer Komponente in ihrem Fließverhalten zeigt eine deutliche Abweichung von der Kurve (1) oberhalb eines kritischen Geschwindigkeitsgefälles. Mit Überschreiten dieses Wertes $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ ist die Einschnürung der Substanz im Meßspalt so groß, daß anstelle einer mit ansteigendem Geschwindigkeitsgefälle weiter wachsenden Schubspannung diese nun bis auf fast "null" abfällt. Es liegt auf der Hand, daß eine Auswertung der Fließkurve oberhalb dieses kritischen Geschwindigkeitsgefälles nicht sinnvoll ist.

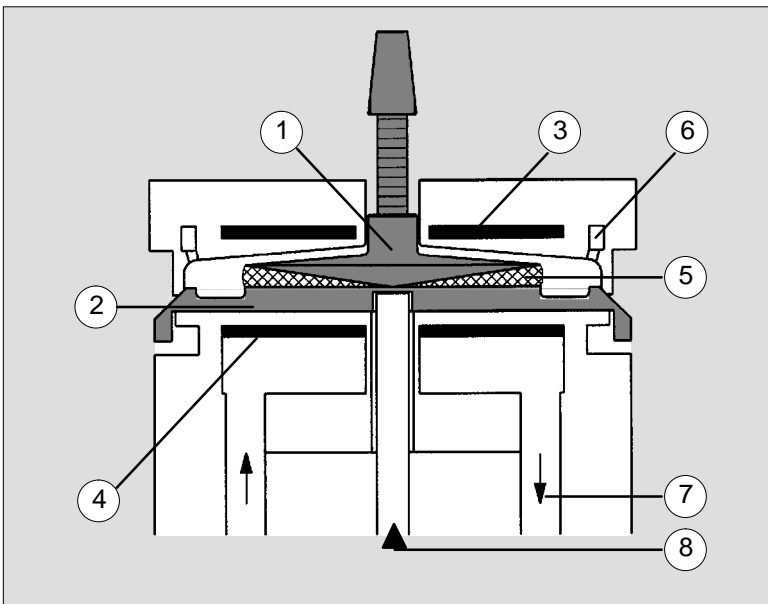
Für viele Substanzen, die bei der Verarbeitung in der Produktion hohen Geschwindigkeitsgefällen ausgesetzt sind, erscheint die Messung mit einer Platte/Kegel-Meßeinrichtung, die prinzipiell die Messung bei hohen Geschwindigkeitsgefällen erlaubt, auf den ersten Blick als sehr erfolgversprechend. Das Auftreten der hier meßtechnisch unerwünschten, auf die Eigenschaft der Viskoelastizität zurückzuführenden Normalspannungen macht aber oft das Erreichen und damit die Messung bei geforderten, hohen Geschwindigkeitsgefällen unmöglich. Werden die Messungen bei niedrigen

ThermoHaake

Rheologie

Geschwindigkeitsgefällen abgebrochen, so ist ein einfaches Extrapolieren der Fließkurven in Richtung auf ein gewünschtes, hohes Geschwindigkeitsgefälle im allgemeinen nicht sinnvoll. Bei Polymerschmelzen, die exemplarisch stark viskoelastisch sind, wird man selten bei Geschwindigkeitsgefällen oberhalb von $\dot{\gamma} = 10 \text{ 1/s}$ messen können.

Die Normalspannungskräfte, für die die elastische Komponente im viskoelastischen Verhalten von Fluiden kennzeichnend ist, lassen sich mit speziellen Drucksensoren messen, die bei Searle-Meßsystemen in die Oberfläche einer stationären unteren Platte einer Kegel/Platte-Meßeinrichtung eingebaut sein können. Gemessen wird dann die Kraft, die in der Meßsubstanz wirksam wird, um die Kegelspitze von der unteren Meßplatte zu trennen.



- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| 1 Kegel mit Keramikschaft | 5 Prüfsubstanz im Meßspalt |
| 2 Untere Meßplatte | 6 Ringzuluhr für Inertgas |
| 3 Obere Heizplatte | 7 Zufuhr für Druckluftkühlung |
| 4 Untere Heizplatte | 8 Massetemperaturfühler |

Abb. 34: Hochtemperatur-Meßeinrichtung für das Rotations-Rheometer HAAKE RS100 – Messungen bis 500°C

Thermo Haake

Rheologie

Genaue rheologische Messungen erfordern eine gute Temperaturregelung und dies gilt besonders für Messungen mit einer Kegel/Platte-Meßeinrichtung. Bei Temperaturen, die weit über der Umgebungstemperatur gewählt werden, ist die Verwendung einer speziellen Platte/Kegel-Meßeinrichtung erforderlich, die sowohl für die untere Platte als auch für den rotierenden Kegel eine akurate Temperaturregelung sicherstellt. Wichtig ist auch, daß Wärmeverluste längs des Kegelschaftes durch Verwendung eines der Wärmeleitung reduzierenden, z.B. keramischen Achsenstücks minimiert wird. In Abb. 34 ist die HAAKE TC500 als Beispiel für eine solche Kegel/Platte-Meßeinrichtung dargestellt, die sich z.B. für Viskositätsmessungen an Polymerschmelzen bei Versuchstemperaturen bis 500°C eignet. Bei dieser Konstruktion wird die untere Meßplatte direkt elektrisch beheizt, während der rotierende Kegel von der elektrisch beheizten Kegelhaube über einen engen Spalt durch Strahlung temperiert wird. Diese Hochtemperatur-Meßeinrichtung kann mit geregelter Druckluft gekühlt oder mit Inertgas gespült werden.

Aber auch die beste Temperaturregelung kann nicht verhindern, daß hochviskose Substanzen bei starker Scherung mehr Friktionswärme entwickeln als gleichzeitig durch Wärmeleitung an Platte und Kegel abgeleitet werden kann. Bei kleinem Probenvolumen und hohem Drehmoment steigt die Massetemperatur über ein aus rheologischer Sicht akzeptables Maß, was die Aussagekraft der so erzielten Meßergebnisse reduziert. Gute Platte/Kegel-Meßeinrichtungen sind mit empfindlichen Massetemperaturfühlern ausgestattet, die das Ausmaß der Schererwärmung zu überwachen und zu registrieren erlauben, damit entweder Messungen bei unzulässig angestiegenen Massetemperaturen abgebrochen oder unkorrigierte Meßergebnisse verworfen werden.

Bei der Messung von Substanzen, die harte, scharfkantige Partikel enthalten, werden die Kegelspitze und die Mitte der Meßplatte möglicherweise stark abgenutzt. Dies verändert die Größenverhältnisse des Kegelspaltes und verschlechtert dann die Meßergebnisse. Mechanischer Verschleiß an von der gescherten Substanz benetzten Oberflächen ist bei Kegel/Platte-Meßeinrichtungen ein ernsteres Problem als bei vergleichbaren coaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen. Geeignete, verschleißreduzierende Materialien und/oder Oberflächenbehandlungen können den Verschleiß reduzieren aber nicht völlig ausschalten.

Bei den allermeisten Rheometern/Viskosimetern, die auf dem Weltmarkt angeboten werden, ist das Auswechseln von in ihrer Geometrie unterschiedlichen Kegel/Platte- oder coaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen problemlos möglich. Je größer die im jeweiligen Meßspalt wirksame Oberfläche der Drehkörper – Innenzylinder oder Kegel – ist, um so größer wird bei der Viskositätsmessung einer bestimmten Substanz das gemessene Drehmoment bzw. die Schubspannung bezogen auf den jeweiligen Meßbereich einer solchen Meßeinrichtung und damit wird der relative Meßfehler um so kleiner.

Thermo Haake

Rheologie

Für Messungen an niedrigviskosen Flüssigkeiten ist es jedoch technisch weniger schwierig, koaxiale Meßeinrichtungen mit Drehkörpern großer Oberfläche – eventuell mit Doppelspalt – als Kegel/Platte-Meßeinrichtungen mit vergleichbar großen Kegeloberflächen zu konstruieren

Unter Berücksichtigung aller erwähnten Einflußfaktoren oder Störgrößen kann man davon ausgehen, daß man bei Viskositätsmessungen mit einer Kegel/Platte-Meßeinrichtung auch unter günstigen Meßbedingungen nicht mit einer Meßgenauigkeit von besser als ca. $\pm 3\%$ rechnen kann, während der erreichbarer Wert bei koaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen besser sein kann: z.B. $\pm 2\%$.

Generell wird man sagen können, daß Kegel/Platte-Meßeinrichtungen für Messungen an niedrigviskosen Substanzen weniger geeignet sind, als dies für mittel- und hochviskose Substanzen der Fall ist und daß man bei der rheologischen Untersuchung von Fluiden mit stark ausgeprägten elastischen Eigenschaften einen hohen Grad kritischer Aufmerksamkeit zeigen muß.

Platte/Platte-Meßeinrichtungen bieten in einem gewissen Grad eine Alternative zur Verwendung von Kegel/Platte-Meßeinrichtungen.

Sie benötigen im allgemeinen ein größeres Probenvolumen als für eine Kegel/Platte-Meßeinrichtung mit entsprechendem Kegelradius erforderlich wäre. Jedoch stellt diese kleine Probe nur einen kleinen Teil des Volumens dar, das normalerweise für eine koaxiale Zylinder-Meßeinrichtung benötigt würde. Probleme mit Substanzen, die großvolumige Füllstoff-Aggregate enthalten, treten im Vergleich zu den Kegel/Platte-Meßeinrichtungen weniger oder gar nicht auf. Diese Meßeinrichtungen mit parallelen Platten sind auch günstig für Versuche, die bei relativ niedrigen Geschwindigkeitsgefällen durchgeführt werden sollen. Auch ist das Füllen des relativ weiten Scherspalt mit Substanzen mit stark ausgeprägter Fließgrenze leichter, da der oben beschriebene Effekt des notwendigen radialen Verdrängens von Volumenelementen und von Partikeln bis zum Kontakt von Kegelspitze und unterer Platte noch vor Beginn des tatsächlichen Versuchs bei dieser Versuchsanordnung nahezu entfällt.

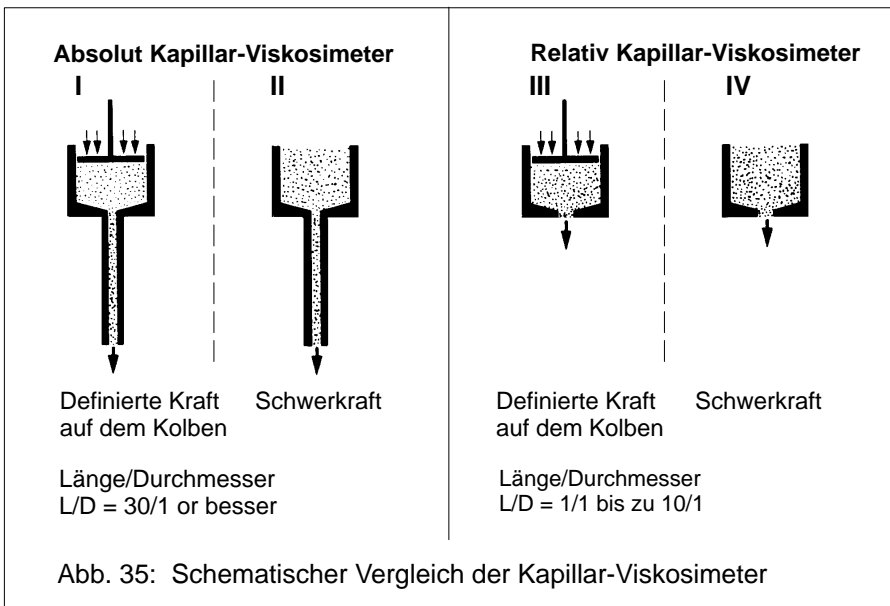
Platte/Platte-Meßeinrichtungen bieten bei der rheologischen Untersuchung von nicht-Newtonschen Flüssigkeiten den Nachteil, daß anders als bei den Kegel/Platte-Meßeinrichtungen das Geschwindigkeitsgefälle sich mit dem Radius von innen nach außen ändert. Die Auswertung der Meßergebnisse von Platte/Platten-Versuchen macht eine Weissenberg-Korrektur erforderlich, um den Vergleich mit den Meßwerten anderer Rheometer mit unterschiedlichen Meßeinrichtungen zu ermöglichen – weitere Angaben in Kapitel 9.5.3.

Platte/Platte-Meßeinrichtungen werden häufig in Verbindung mit CS-Rheometern (in Meßspalten bis 2 mm) zur Messung der viskoelastischen Eigenschaften sehr unterschiedlicher Substanzen mit Feststoff- oder Fluidcharakter eingesetzt.

3.2 Kapillar-Viskosimeter

3.2.1 Gegenüberstellung der verschiedenen Typen – Abb. 35

In diese Gruppe von Viskosimetern gehören eine ganze Anzahl von sehr einfachen wie auch technisch hochwertigen Meßgeräten. Mit ihnen lassen sich Substanzen in Hinblick auf ihre viskosen Eigenschaften untersuchen. Sie liefern allerdings keine Kenntnisse über elastische Eigenschaften, auch wenn die geprüften Flüssigkeiten oder Schmelzen ein viskoelastisches Verhalten aufweisen sollten.



In gut konstruierten Kapillar-Viskosimetern ergibt sich für Newtonsche Flüssigkeiten ein Strömungsprofil, wie es in Abb. 2c angedeutet wird. Die Kapillaren können einen runden oder schlitzförmigen Querschnitt haben. Laminare Fließen in Kapillaren kann als ein gegeneinander Verschieben von teleskopartig ineinander angeordneten Röhren verstanden werden.

Hinsichtlich der Konstruktion von Kapillar-Viskosimetern und der Qualität der erzielbaren Meßergebnisse kann man unterscheiden zwischen Modellen, bei denen die Flüssigkeit durch einen Druck variabler Größe durch die Kapillare getrieben wird und solchen, die die Schwerkraft als treibende Kraft nutzen. Ein

Thermo Haake

Rheologie

weiteres Unterscheidungskriterium kann es sein, daß ein Überdruck vorgegeben und die resultierende Durchflußrate bestimmt wird – CS-Messung – oder daß diese Durchflußrate z.B. mit einer geregelten Schmelzenpumpe definiert und der Widerstand der Probe gegen das erzwungene Fließen durch die Kapillare durch den viskositäts-proportionalen Druckabfall bestimmt wird – CR-Messung.

Darüber hinaus können die Kapillaren kurz oder lang sein und/ oder ein hohes oder niedriges Verhältnis von Kapillarlänge L zum Kapillardurchmesser D haben.

3.2.2 Kapillar-Viskosimeter mit variablem Förderdruck und langer Kapillare

A. Kapillar-Viskosimeter mit Schlitzdüse (Typ I in Abb. 35)

Ein variabel geregelter Förderdruck, der durch einen gewichtsbelasteten Druckstempel, durch eine Extruderschnecke oder durch einen anderen druckerzeugenden Mechanismus aufgebracht sein kann, treibt die Prüfsubstanz entweder mit konstanter oder programmiert veränderlicher Fließgeschwindigkeit durch die Kapillardüse.

Der viskositätsproportionale Widerstand der Substanz gegen das erzwungene Fließen durch die Kapillare ist die Ursache für das Druckgefälle, das sich zwischen den beiden Meßstellen I und II einstellt (Abb. 36 – linke Seite). Sie sind in einem Abstand L voneinander angeordnet. Dieser Abstand wird so gewählt, daß die Meßbohrungen für die Drucksensoren ausreichend weit vom Eingangsbereich in die Düse wie vom Kapillarende entfernt ist, damit die gemessene Druckdifferenz ΔP nicht von solchen Störeinflüssen negativ beeinflusst wird, die entweder im Eingangsbereich der Düse hervorgerufen werden oder im Verlust an kinetischer Energie mit der am Düsenende austretenden Schmelze ihre Ursache finden. Damit bleiben im gemessenen Wert $\Delta P = P_1 - P_2$ speziell die Druckverluste unberücksichtigt, die elastizitätsbedingt und/oder durch nicht-laminare Strömung im Eingangsbereich der Düse auftreten. Die beiden Drucksensoren an den Meßstellen I und II werden bündig in die Schlitzoberfläche eingeschraubt. Die Sensoren werden gegenüber der Schmelze mit dünnen kreisförmigen Metallmembranen ausgestattet, die sich jeweils proportional zum wirksamen Massedruck der Schmelze in einem geringen Maß elastisch verformen – "ausbeulen". Diese mechanische Verformung der Membran wird im Drucksensor in ein proportionales elektrisches Signal umgewandelt. Solche Drucksensoren, die auch die Belastung hoher Drücke aushalten, müssen konstruktiv mit relativ dickwandigen Membranen ausgestattet werden, die dann für Messungen von niedrigen Drücken und entsprechend kleinen Verformungen nur mit prozentual hohen Meßfehlern behaftete Druckwerte liefern. Solche Drucksensoren liefern bei pro Zeiteinheit hohen Volumendurchsätzen von Schmelze

Thermo Haake

Rheologie

hohe und damit signifikanten Druckwerte. Bei bei kleinen Schmelze-Durchflußgeschwindigkeiten ergeben sich dagegen nur niedrige Druckwerte und damit eine unbefriedigende Differenzierung bei der Viskositätsmessung z.B. von ähnlichen Chargen eines Polymerschmelzentyps. Dadurch lassen sich bei einem Versuch mit einem Kapillar-Viskosimeter und einer Düsengeometrie kaum Viskositätskurven bestimmen, die über mehr als eine Dekade des Geschwindigkeitsgefälles eine Meßgenauigkeit von besser als $\pm 5\%$ gewährleisten.

Der gemessene Druckabfall ΔP läßt sich für eine bestimmte Schlitzgeometrie in einen entsprechenden Wert der Schubspannung τ umrechnen.

Die Vorschubgeschwindigkeit des Kapillar-Viskosimeterkolbens oder die Durchsatzgeschwindigkeit, die sich aus der Drehzahl einer Dosier- oder Schmelzepumpe ergibt, definiert den zeitlichen Volumenstrom Q [cm^3/min] bei einer CR-Meßanordnung. Alternativ kann man bei einem CS-Meßprinzip das Gewicht der in einem bestimmten Zeitabschnitt auf eine Waage extrudierten Schmelze wiegen – Abb. 37 –, und diesen Meßwert unter Berücksichtigung des Dichtewertes der Schmelze, der für die jeweilige Massetemperatur bekannt sein muß, in den Wert des Volumenstromes Q umrechnen.

Der Volumenstrom Q läßt sich für eine bestimmte Kapillar-Geometrie in den entsprechenden Wert des Geschwindigkeitsgefälles $\dot{\gamma}$ umwandeln.

Die Proben-Viskosität η in der Einheit [$\text{mPa} \cdot \text{s}$] läßt sich in einem letzten Auswertungsschritt aus dem gemessenen Druckabfall ΔP und dem ermittelten Volumenstrom Q errechnen.

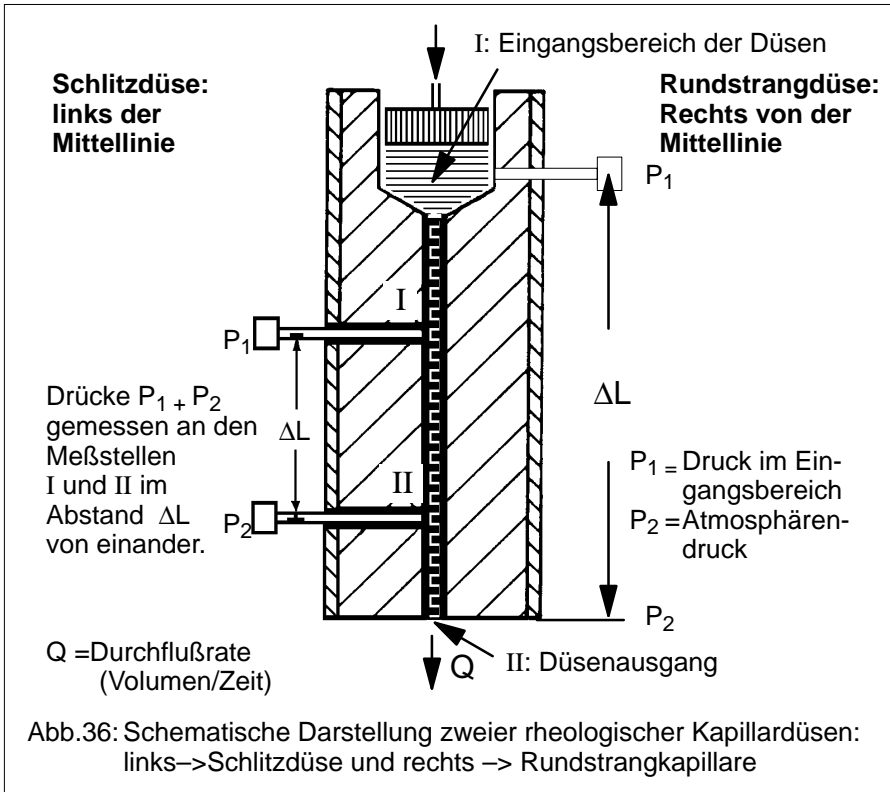
Dies setzt voraus, daß die Probe ein Newtonsches Fließverhalten aufweist und die Geometrie der Schlitzdüse und die Position der Druckmeßstellen so ausgelegt ist, daß die Schmelze nach dem Eintritt in die Kapillare einen stationären und laminaren Strömungszustand erreicht hat, bevor die Schmelze die erste Meßstelle des Drucks P_1 erreicht, und damit alle möglichen Störeffekte auf die Druckdifferenz ΔP vermieden werden, die aus den "Randbedingungen" – Abschnitt 1.9 – nicht entsprechenden Strömungen im Eingangsbereich in die Kapillaren resultieren können. Bei beiden Meßstellen I und II ist die kinetische Energie der durch die Düse extrudierten Schmelze jeweils identisch. Damit beeinflußt auch der Verlust an kinetischer Energie, die mit der Schmelze aus der Düse ausgetragen wird, die im Bereich der Kapillarlänge ΔL gemessene Druckdifferenz ΔP nicht.

Extruder-Kapillar-Viskosimeter werden in der Praxis nie für die Messung der Viskosität Newtonscher Flüssigkeiten sondern meist für Polymerschmelzen verwendet, die im Bereich des interessierenden Geschwindigkeitsgefälles ein ausgeprägt nicht-Newtonsches Fließverhalten und kein parabolisches Strömungsprofil quer zum Kapillardurchmesser bzw. Kapillarschlitz aufweisen. Werden für diese Schmelzen absolute Viskositätswerte gefordert, müssen die gemessenen Meßdaten von Druckdifferenz ΔP und Volumen-

Thermo Haake

Rheologie

strom Q im Rahmen der Berechnung der Viskositätswerte einer Korrektur z.B. nach Weissenberg unterworfen werden.



Abgrenzung von Rund- und Schlitzkapillar-Viskosimeter

Kapillar-Viskosimeter werden hauptsächlich zu Viskositätsmessungen von Polymerschmelzen bei mittleren und hohen Geschwindigkeitsgefällen und bei Temperaturen von bis zu 500°C eingesetzt. Mit diesen Meßdaten sollen diese Schmelzen in Hinblick auf ihre Verarbeitbarkeit z.B. in Kunststoff-Verarbeitungsmaschinen wie Produktions-Extrudern oder Spritzgußmaschinen gekennzeichnet werden. Rotations-Rheometer sind für die Untersuchung der Viskosität von Schmelzen schon ab mittleren Geschwindigkeitsgefällen ungeeignet, weil deren elastischen Eigenschaften zu einer Spaltentleerung in z.B. Kegel/Platte-Meßeinrichtungen führen.

Bei Kapillaren mit Schlitzgeometrie kann man die der Druckdifferenz ΔP proportionale Schubspannung τ direkt in der Kapillare messen, wie Abb. 36 – linke Seite – zeigt. Dies beschränkt den für eine Messung zulässigen

Thermo Haake

Rheologie

Bereich des Geschwindigkeitsgefälles bedingt durch den relativ großen Kapillarquerschnitt dieser Schlitzkapillaren jedoch auf Werte meist deutlich unter $\dot{\gamma} = 2\,000\,1/s$ ein. Höhere Geschwindigkeitsgefälle von bis zu $\dot{\gamma} = 10\,000\,1/s$, wie sie z.B. zur Kennzeichnung des Fließens durch Düsen von im Spritzguß eingesetzten Polymeren von Interesse sind, machen die Verwendung eines Viskosimeters mit Rundkapillardüsen mit Durchmessern von ca. 1 bis 3 mm erforderlich. Beim Einsatz dieser Rundkapillaren kann man den der Viskosität der Schmelze entsprechenden Druckunterschied ΔP nicht direkt innerhalb der Kapillare messen. Deshalb wird in diesem Fall der Druckabfall ΔP aus der Differenz des Massedruckes P_1 einerseits, der im Eingangsbereich vor dem Eintritt der Schmelze in die eigentliche Düse herrscht und andererseits des Atmosphärendruckes P_2 , dem die Schmelze beim Austritt aus der Kapillare ausgesetzt ist, zur Auswertung herangezogen. Es gibt auf dem Weltmarkt keine Drucksensoren, die so klein und gleichzeitig empfindlich wie robust genug sind, daß sie direkt in Rundkapillaren mit den üblichen kleinen Durchmessern eingebaut werden können. Die Messung des Druckabfalls über die gesamte Kapillarlänge vom Einlauf bis zum Düsenaustritt ist wegen der schon erwähnten und bei diesen Rundkapillardüsen unvermeidbaren, das richtige Meßergebnis störenden "Endeffekte" kritisch.

Der gemessene Druckwert P_1 im Eingangsbereich der Düse stellt nicht nur den viskositätsbedingten Widerstand der Schmelze gegen das Fließen durch die Düse dar. In P_1 sind noch unbekannte Anteile von Energie enthalten, mit denen 1.) die Schmelze auf die Fließgeschwindigkeit in der Kapillaren beschleunigt wird, – nicht stationäre Strömung –, mit denen 2.) im Eingangsbereich der Düse turbulente Strömungen unterhalten werden – nicht laminare Strömung –, die 3.) bei viskoelastischen Schmelzen als elastische Verformungsenergie temporär – bis zum Austritt des Extrudats aus der Düse – gespeichert werden und damit nicht zum Fließen beitragen. und zuletzt 4.) den Anteil an kinetischer Energie, die beim Düsenaustritt höher ist als beim Düseneingang. Um alle diese "Endeffekte" auf den gemessenen Druckwert P_1 zu minimieren, wählt man vorteilhaft eine Kapillargeometrie, bei der das Verhältnis von Kapillarlänge L zum Durchmesser D möglichst groß ist: $L/D = 20/1$ oder sogar $40/1$. Trotzdem müssen die gewonnenen Meßdaten noch einer Korrektur u.a. nach Bagley und zusätzlich nach Weissenberg-Rabinowitsch – Kapitel 9.5 – unterzogen werden, wenn absolute Viskositäts-Kennwerte erforderlich sind.

Das Einsatzgebiet für Kapillar-Viskosimeter mit sehr kleinen Verhältnissen L/D nach Model III – Abb. 35 mit gewichtsbelasteten Druckkolben hat sich in letzter Zeit auf die technisch oft recht einfachen "Schmelzindex-Geräten" beschränkt, die allerdings genormt nach DIN, BS, ASTM etc in der Kunststoff-Industrie immer noch eine, langsam abnehmende Bedeutung haben. Bei ihnen sind die durch Endeffekte bedingten Störeinflüsse bedeutsam und die wirksamen Geschwindigkeitsgefälle weitgehend praxisfern.

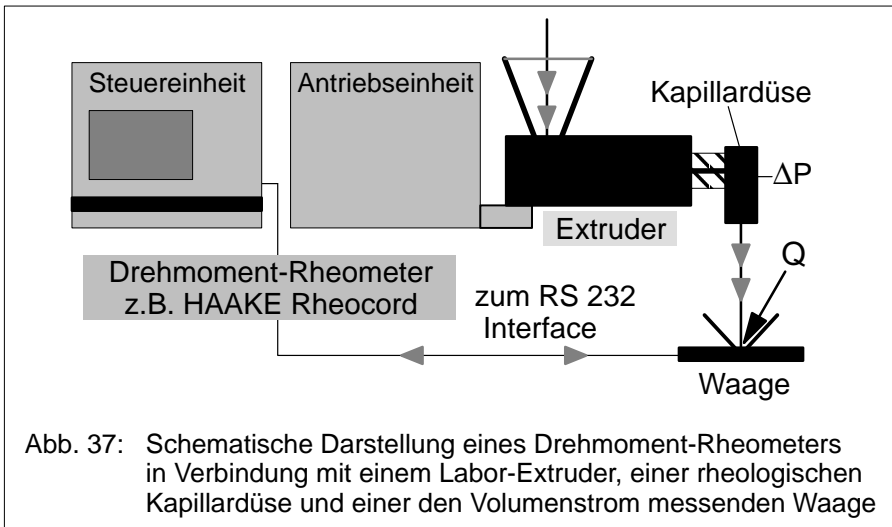
Thermo Haake

Rheologie

Bei modernen Kapillar-Viskosimetern werden meist kleine Labor-Extruder verwendet, mit denen die Polymere kontinuierlich aufgeschmolzen und homogenisiert werden können. Sie erzeugen auch den regelbaren, hohen Masse-Druck, der in der Lage ist, die erzeugte Schmelze auch durch sehr kleine und lange Kapillardüsen zu fördern.

Es ist oft vorteilhaft, beim Einsatz von Rundkapillardüsen mit kleinem Durchmesser zwischen dem Schmelze erzeugenden Extruder und der Kapillardüse eine in ihrem Durchflußvolumen regelbare Schmelzepumpe einzubauen, um den Schmelze-Fluß durch die Meßkapillare zu stabilisieren und Druckschwankungen zu minimieren.

In der Kapillar-Viskosimetrie ist die mit Drucksensoren und einer rechner-unterstützten Waage instrumentierte Kapillardüse das "Viskosimeter". Mit ihr kann die Druckdifferenz ΔP proportional zur Schubspannung τ und die Durchflußrate Q proportional zum Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ gemessen werden. Der Extruder, die Antriebs- und die Auswerteeinheit mit Computer sind nur notwendiges "Beiwerk" – Abb. 37



Bei allen Versuchen mit hohen Fließgeschwindigkeiten – hohen Geschwindigkeitsgefällen $\dot{\gamma}$ – wird ein Großteil der Energie, die benötigt wird, um die Substanz zum Fließen zu bringen, in Scherwärme umgewandelt. Das führt dazu, daß bei Viskositätsmessungen mit Rotations-Rheometern die Soll-Temperatur der im Meßspalt eingeschlossenen Prüfschmelze im Langzeitversuch stark überschritten wird. Dies führt zu beachtlichen Meßfehlern, wenn dieser Temperaturanstieg bei der Auswertung der Meßdaten unberücksichtigt bleibt. Ein Vorteil von Kapillar-Viskosimetern ist es, daß die Scherwärme weitgehend mit der Schmelze aus der Kapillare ausgetragen wird. Somit kann dieser wesentliche

Thermo Haake

Rheologie

Teil der Scherwärme sich nicht in der Düse aufaddieren und damit zu einer wesentlichen Erhöhung der Temperatur der Viskosimeterdüse führen. Da andererseits die Schmelzen eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, kann speziell bei Versuchen mit hohen Geschwindigkeitsgefällen immer noch die Schmelzentemperatur in den Kapillaren wesentlich über die vorgesehene Versuchstemperatur steigen. Geeignete Massetemperaturfühler zur Messung im Extrudat direkt nach Austritt aus der Düse sind für genaue Viskositätsmessungen speziell an hochviskosen Schmelzen unbedingt erforderlich.

Polymerschmelzen sind typische viskoelastische Substanzen. Hohe Werte des Geschwindigkeitsgefälles verursachen neben Schubspannungen auch Normalspannungen, die als Strangaufweitung und Schmelzenbruch der extrudierten Schmelze sichtbar werden. Die Bestimmung des kritischen Geschwindigkeitsgefälles, bei dem diese Phänomene optisch an der Extrudatoberfläche oder in Druckschwankungen deutlich erkennbar werden, kann und sollte zur Beurteilung einer Substanz hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit herangezogen werden. Wenn man jedoch ausschließlich absolute Viskositätswerte benötigt, muß man genügend weit unterhalb dieses kritischen Geschwindigkeitsgefälles messen, um im Bereich von stationären und laminaren Strömungsverhältnissen zu verbleiben. Man kann mit Extruder-Kapillar-Viskosimetern mit Rundkapillardüsen auch relative Elastizitätsdaten außerhalb der eigentlichen Düse gewinnen, wenn die Strangaufweitung des Extrudats kurz nach Austritt aus der Düse mit Hilfe eines optischen Meßgerätes und dessen Laserstrahlen berührungslos abgetastet wird. Der so ermittelte Strangdurchmesser wird mit dem Durchmesser der Rundkapillardüse verglichen und damit der Wert der Strangaufweitung ermittelt.

Aus der Strangaufweitung ergibt sich ein relativer Elastizitätskennwert, der zusammen mit der gemessenen Viskosität bewertet werden soll. Er ist kein "absoluter" Elastizitätswert, weil in der Strangaufweitung des Extrudats so kurz nach dessen Austritt aus der Düse die elastisch in der Schmelze gespeicherte Verformungsenergie noch nicht vollständig freigesetzt sein kann.

Zur Abgrenzung der Anwendungsbereiche von Kapillar-Viskosimetern und Rotations-Rheometern mag noch der folgende Hinweis dienen:

Bei der Kapillar-Viskosimetrie fließen zu jedem Zeitpunkt immer neue Volumenelemente durch z.B. eine Schlitzkapillare. Dabei ist die Zeit für ein Volumenelement kurz, um von der Meßstelle I zu II zu kommen. Somit kann ein bestimmtes Volumenelement nicht wie bei Rotations-Rheometern über eine längere Zeit einer definierten Scherung ausgesetzt werden. Kapillar-Viskosimeter können aus diesem ersichtlichen Grund nicht zur Bestimmung von zeitabhängigen rheologischen Eigenschaften wie z.B. dem thixotropem Fließverhalten oder zur Verdeutlichung des scher- oder temperaturabhängigen Abbaus der Struktur von Polymerschmelzen verwendet werden.

B. Gleichungen

Sie erlauben die Berechnung des Geschwindigkeitsgefälles, der Schubspannung und der Viskosität bei Verwendung von Rundkapillar- oder Schlitzdüsen.

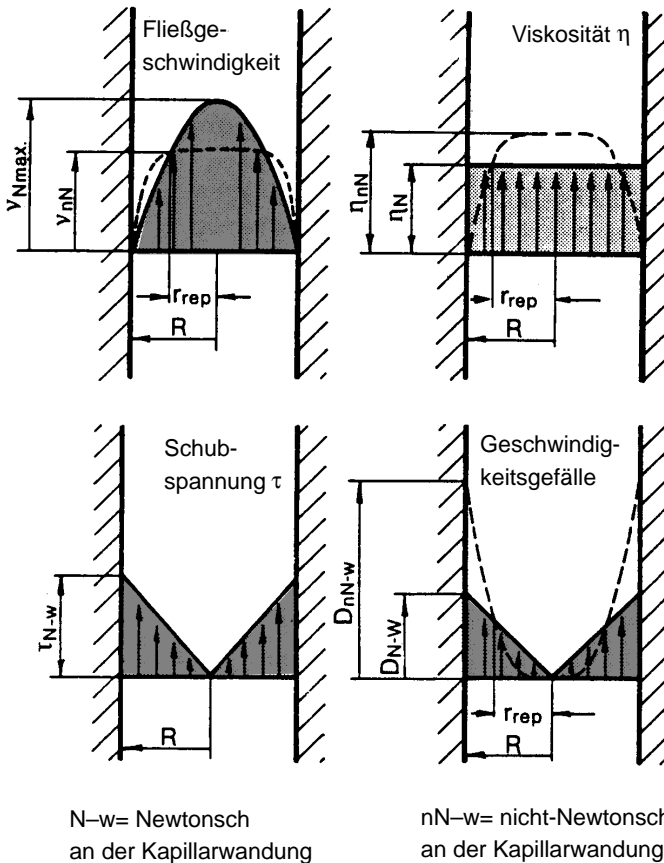


Abb. 38: Graphische Darstellung von Fließgeschwindigkeit, Viskosität, Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle in einem Kapillar-Viskosimeter bei der Untersuchung von Fluiden mit Newtonschen – durchgezogene Linien – und solchen mit nicht-Newtonschem – gestrichelt – Fließverhalten.

Thermo Haake

Rheologie

a. Kapillare und Rohre mit Kreisquerschnitt.

(1) Schubspannung τ

$$\tau_R = \left(\frac{R}{2 \cdot \Delta L} \right) \cdot \Delta P = C_1 \cdot \Delta P [\text{Pa}] \quad [22]$$

$$\tau_r = \frac{r}{2 \cdot \Delta L} \cdot \Delta P [\text{Pa}]$$

τ_R = Schubspannung am Radius R [Pa]

τ_r = Schubspannung an der Radialkoordinate r [Pa]

R = Radius an der Kapillarwandung [m]

r = Koordinate in radialer Richtung [m]

ΔL = Kapillarlänge zwischen den Meßstellen I und II [m]

ΔP = Druckabfall längs des Kapillarabschnitts ΔL [Pa]

C_1 = Konstante abhängig von der Kapillarabmessungen $\rightarrow \frac{R}{2 \cdot \Delta L}$

(2) Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$

$$\dot{\gamma}_R = \frac{4}{\pi \cdot R^3} \cdot Q = C_2 \cdot Q [\text{s}^{-1}] \quad [23]$$

$$\dot{\gamma}_r = \left(\frac{4}{\pi \cdot r^3} \right) \cdot Q [\text{s}^{-1}]$$

$\dot{\gamma}_R$ = Geschwindigkeitsgefälle am Radius R [s^{-1}]

$\dot{\gamma}_r$ = Geschwindigkeitsgefälle an der Radialkoordinate r [s^{-1}]

Q = Durchflußrate [m^3/s]

C_2 = Konstante abhängig von den Kapillarradius [m^{-3}] $\rightarrow \frac{4}{\pi \cdot r^3}$

(3) Viskosität η

Bei Kenntnis von τ und $\dot{\gamma}$ läßt sich die dynamische Viskosität unter Verwendung der Gleichung [2] berechnen:

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} = \frac{C_1 \cdot \Delta P}{C_2 \cdot Q} [\text{Pa} \cdot \text{s}] = \left(\frac{\pi \cdot R^4}{8 \Delta L} \right) \cdot \frac{\Delta P}{Q}$$

$$\eta = C_3 \cdot \frac{\Delta P}{Q} [\text{Pa} \cdot \text{s}] \quad [24]$$

C_3 = Kapillar-Konstante, die C_1 und C_2 verbindet. Sie ist abhängig von den Dimensionen der Kapillaren und stellt den Ausdruck in der Klammer () dar

Thermo Haake

Rheologie

Messen mit einem Kapillarviskosimeter bedeutet :

Vorgabe der Druckdifferenz ΔP und Messung des Volumenstroms Q (CS-Meßprinzip) oder Vorgabe des Volumenstroms Q und Messung der resultierenden Druckdifferenz ΔP (CR-Meßprinzip). Ist dann die Kapillar-Konstante C_3 bekannt, kann man die den Meßdaten die Viskosität η berechnen. Die Gleichung [18] ist bekannt als "Hagen-Poiseuille"-Gleichung, die nur für Newtonsche Flüssigkeiten gilt. In diesem Fall ist die gemessene Viskosität unabhängig vom Radius R und konstant über den Durchmesser.

b. Kapillare mit einem schlitzförmigen Fließkanalquerschnitt

(1) Schubspannung τ

$$\tau_w = \left(\frac{h}{2 \cdot \Delta L} \right) \cdot \Delta P = C_1 \cdot \Delta P [Pa] \quad [25]$$

τ_w = Schubspannung an der Kapillarwandung [Pa]

h = Schlitzhöhe [m]; sie soll klein sein im Verhältnis zur Schlitzweite w .

w = Schlitzweite [m].

C_1 = Konstante \rightarrow Ausdruck innerhalb der Klammer ()

(2) Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{6}{w \cdot h^2} \right) \cdot Q = C_2 \cdot Q [s^{-1}] \quad [26]$$

$\dot{\gamma}_w$ = Geschwindigkeitsgefälle an der Kapillarwandung [s^{-1}]

C_2 = Konstante \rightarrow Ausdruck innerhalb der Klammer ()

(3) Viskosität η

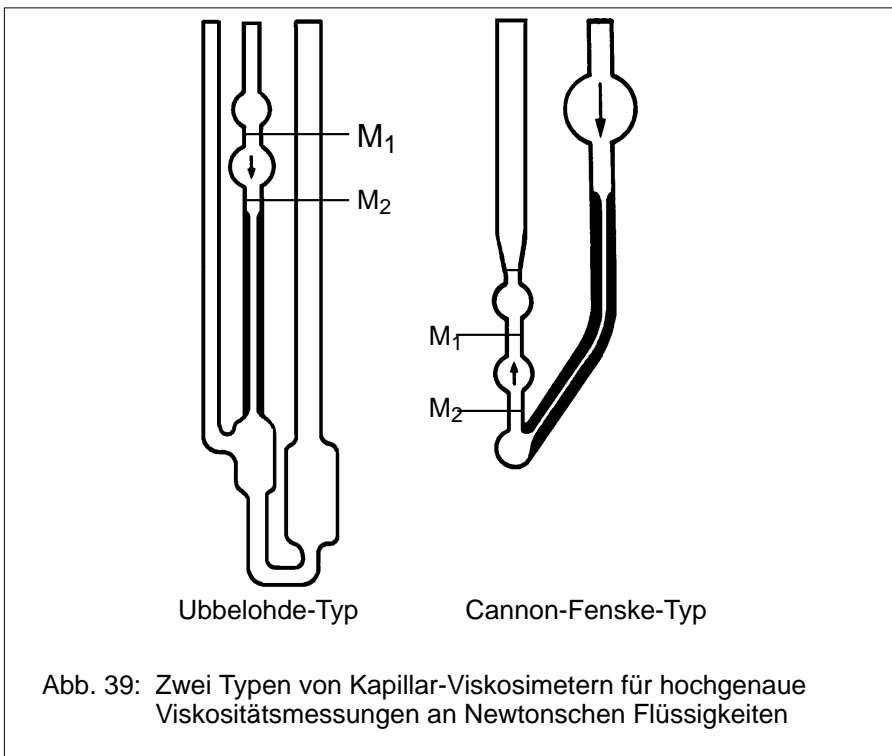
$$\eta = \left(\frac{w \cdot h^3}{12 \cdot \Delta L} \right) \cdot \frac{\Delta P}{Q} = C_3 \cdot \frac{\Delta P}{Q} = [Pa \cdot s] \quad [27]$$

C_3 = Kapillar-Konstante abhängig von den Abmessungen der Kapillaren
 \rightarrow Ausdruck innerhalb der Klammer ()

Da Kapillar-Viskosimeter überwiegend für Messungen von Polymer-schmelzen oder anderen stark nicht-Newtonschen, meist hochviskosen Flüssigkeiten verwendet werden, würde die Verwendung der Hagen-Poiseuille-Gleichung ohne Korrekturen (Bagley- und Weissenberg/Rabinowitsch) zur Berechnung tatsächlicher Viskositätswerte zu Fehlern in der Größenordnung von 20% oder mehr führen. Um ähnliche Chargen des gleichen Polymertyps aus rheologischer Sicht zu vergleichen, ist es jedoch oft ausreichend, die "scheinbaren", nicht-korrigierten Meßdaten zu verwenden. In Kapitel 9.5 "Korrekturen" wird dieses Thema ausführlich behandelt.

3.2.3 Kapillar-Viskosimeter mit hohen Werten des Verhältnisses von Kapillarlänge zu Durchmesser (L/D) mit der Schwerkraft als treibende Kraft – Typ II der Abb. 35

Dieser Viskosimetertyp unterscheidet sich von dem Typ I, die in Abb. 35 und 36 gezeigt wird, dadurch, daß die untersuchte Flüssigkeit nicht variablen Drücken ausgesetzt wird, sondern allein infolge der auf die Flüssigkeitssäule wirkenden Schwerkraft durch die Kapillare fließt. Die Probe wird in einen Vorratsbehälter gefüllt, der zu dem Einlauf der Kapillare führt. Das Gewicht der Flüssigkeitssäule über der Austrittsöffnung der Kapillaren entspricht der potentiellen Energie der Probe, welche die Flüssigkeit durch die Kapillare fließen läßt.



Zur Messung mit Viskosimetern der Bauart "Ubbelohde" muß die Zeit Δt bestimmt werden, die eine bestimmte Flüssigkeitsmenge benötigt, um durch die Kapillare zu fließen oder in der der Flüssigkeitsmeniskus im Vorlaufbehälter zwischen den Markierungen M_1 und M_2 abfällt.

Thermo Haake

Rheologie

Da die Dichte der Probe ein wichtiger Parameter dieser Messung ist, werden die Meßergebnisse in der Einheit der kinematischen Viskosität ν angegeben – Kapitel 2.5.

$$\nu = C_4 \cdot \Delta t \left[\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right] \quad [28]$$

Δt = Meßzeit, die viskositäts-proportional ist [s]

C_4 = Kapillar-Konstante, die abhängig ist von den Abmessungen des Kapillartyps und seiner Abmessungen ist.

Das "Cannon-Fenske"-Viskosimeter ist so gebaut, daß mit ihm besser als mit "Ubbelohde" undurchsichtige oder dunkle Flüssigkeiten gemessen werden können. Die Zeit Δt , die der Flüssigkeitsmeniskus benötigt, um von M_1 nach M_2 anzusteigen, wird beim "Cannon-Fenske"-Viskosimeter gemessen.

Gute Kapillar-Viskosimeter zur Messung der Viskosität von im allgemeinen ziemlich niedrig viskosen Newtonschen Flüssigkeiten haben eine große Kapillarlänge L und einen kleinen Kapillardurchmesser D . Um die Meßfehler von nicht-laminarem, nicht-stationärem Fließen in der Einlaufregion der Kapillare sowie die Endeffekte beim Auslauf aus der Kapillaren klein zu halten, sind Verhältnisse von $L/D = 30/1$ oder größer üblich. Die Messungen mit dieser Art von Kapillar-Viskosimetern können durch Verwendung von automatischen Zeitmessern und Meßwertdruckern weitgehend automatisiert werden.

Bitte beachten: Die Länge der Flüssigkeitssäule über der Austrittsöffnung und damit ihr Gewicht sinkt in dem Zeitraum Δt langsam ab. Dadurch verringert sich die zeitliche Durchflußrate Q durch die Kapillare während des Versuchs:

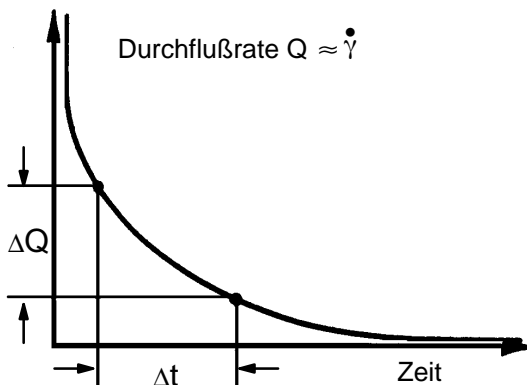


Abb. 40: "Schwerkraft" Kapillar-Viskosimeter zeigen eine nicht-lineare Abhängigkeit der Durchflußrate ΔQ von der Durchflußzeit Δt .

Thermo Haake

Rheologie

Gleichung [23] zeigt, daß der Volumenstrom Q und das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ linear bei einem vorgegebenen Kapillarradius voneinander abhängen, d.h. daß eine zeitlichen Veränderung des Volumenstroms wie sie für Kapillar-Viskosimeter dieses Typs beim Durchfließen eines vorgegebenen Flüssigkeitsvolumens charakteristisch ist – Abb.40 –, auch ein zeitlich nicht-konstantes Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ zur Folge hat. Das bedeutet, daß der mit Gleichung [24] ermittelte Viskositätswert η nicht mit einem definierten Geschwindigkeitsgefälle in Beziehung gesetzt werden kann, sondern nur mit einem nicht näher definierten Geschwindigkeitsgefällebereich. Das ist bei Newtonschen Flüssigkeiten ohne Bedeutung, da ihre Viskosität unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle ist. Da bei der Viskositätsmessung von nicht-Newtonschen Flüssigkeiten nur die gesamte Durchlaufzeit Δt für das vorgegebene Volumen bestimmt wird, und innerhalb von dieser Zeit das Geschwindigkeitsgefälle nicht konstant und damit nicht bekannt ist, sollte von dem Einsatz dieser Ubbelohde- oder Cannon-Fenske-Kapillarviskosimeter für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten abgesehen werden.

Schlußfolgerung

Gut konstruierte "Schwerkraft"-Kapillar-Viskosimeter sind ausgezeichnete Absolut-Viskosimeter für Newtonsche Flüssigkeiten mit niedriger oder mittelgroßer Viskosität. Für Viskositätsmessungen von wasserähnlichen Flüssigkeiten wie Getränke oder von Mineralölen sind z.B. Ubbelohde-Viskosimeter bei weitem genauer – und auch niedriger im Preis – als die besten Rotations-Rheometer/Viskosimeter.

3.2.4 Schmelzindex-Geräte – Typ III der Abb. 35

Hier handelt es sich meist um in ihrer technischen Ausführung relativ einfache Kapillar-Viskosimeter, die hauptsächlich zur Abschätzung der Viskosität von Polymerschmelzen und hierbei speziell von Polyäthylenen verwendet werden.

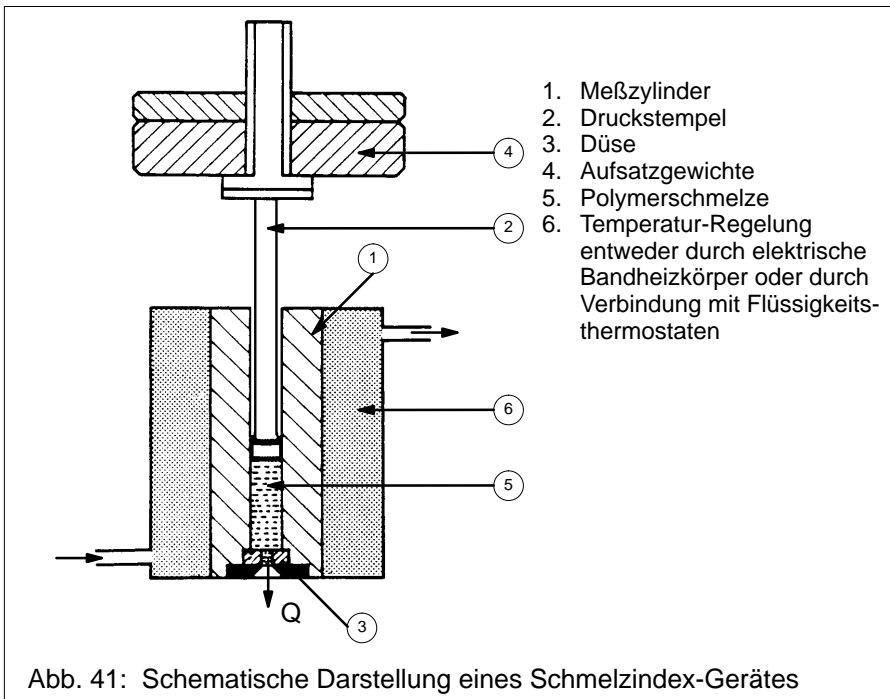
Die zu untersuchende Polymerprobe wird in dem Meßzylinder des Schmelzindex-Gerätes innerhalb eines Zeitraumes von 5 bis 10 min aufgeschmolzen. Nach dem Aufschmelzen wird die Probe dann aus der als Düse ausgebildeten Austrittsöffnung mit Hilfe eines Druckstempels, der ein oder mehrere Aufsatzgewichte trägt, herausgedrückt, d.h. extrudiert. Die Düse ist als eine sehr kurze Kapillare ($L/D = 10/1$ oder kleiner) ausgebildet. Diese Kapillarlänge ist ungenügend, um die Randbedingungen des stationären und laminaren Fließens zwischen dem Eintritt in die Kapillare und der Austrittsöffnung zu erfüllen. Eine beträchtliche Menge der als Druck auf der Schmelzsäule wirkenden potentiellen Energie (hier hauptsächlich resultierend aus dem Gewicht aller Aufsatzgewichte auf dem Druckstempel) muß benützt werden, um die Probe aus dem Ruhezustand bis auf die Enddurchflußgeschwindigkeit zu beschleunigen, um die Turbulenz in dem Eingangsbereich in die Düse zu überwinden und um elastische Verformungsenergie temporär zu speichern.

Thermo Haake

Rheologie

Der schon erwähnten "Endeffekt" beim Austritt der Schmelze aus der Düse – die kinetische Energie des aus der Düse tretenden Extrudats – ist ebenfalls in dem in die Berechnung eingehenden $\Delta P = P_1 - P_2$ nicht berücksichtigt.

Die Viskosität der untersuchten polymeren Schmelze wird bei einem solchen Schmelzindex-Gerät gemessen, indem das in einem bestimmten Zeitraum Δt durch die Düse extrudierte Volumen – üblich ist die Angabe des in 10 min extrudierten Schmelzevolumens bzw. -Gewichtes – bestimmt wird. Meßergebnisse von Polymerschmelzen in Schmelzindex-Geräten können bis zu 30% von den korrigierten, tatsächlichen Werten abweichen, die man mit Kapillar-Viskosimetern mit großen L/D-Verhältnissen erhalten kann, wie in Abb. 36 schematisch dargestellt sind.



Schmelzindex-Geräte werden üblicherweise für stark nicht-Newtonsche, viskoelastische Polymerschmelzen eingesetzt, um Anhaltspunkte über ihre Verarbeitbarkeit in üblichen Produktionsmaschinen zu bestimmen. Die Geschwindigkeitsgefälle in Schmelzindex-Geräten sind bedingt durch die vergleichsweise recht kleinen Aufsatzgewichten auf den Druckstempel ziemlich niedrig ($\dot{\gamma} \approx 1 \text{ 1/s}$), während die Geschwindigkeitsgefälle, die in den meisten Kunststoff-Verarbeitungsmaschinen herrschen, hoch oder sehr hoch sind.

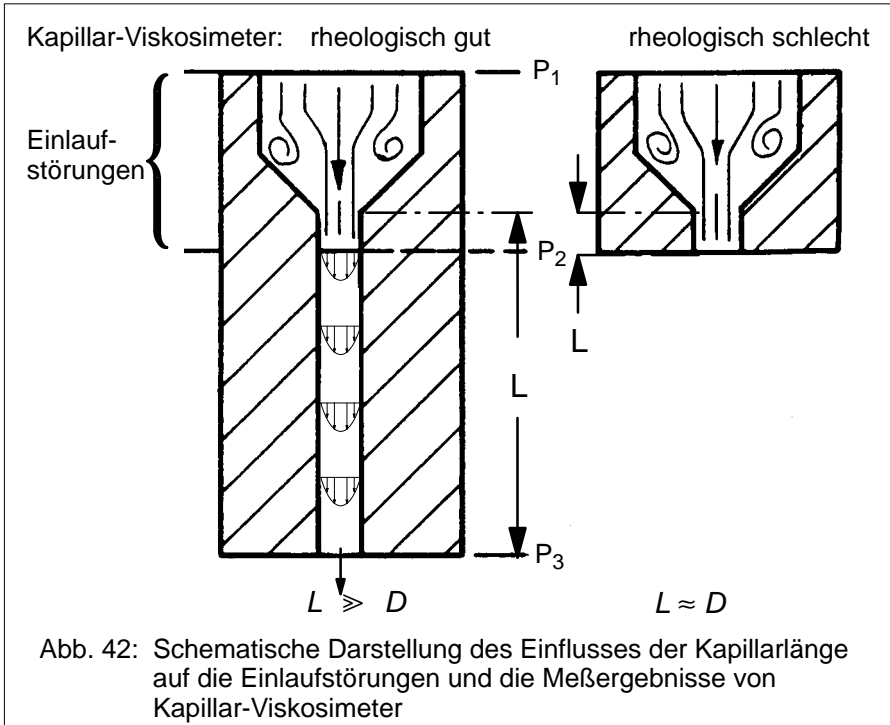
Thermo Haake

Rheologie

Es ist nicht empfehlenswert, Viskositätswerte von Schmelzen gemessen bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen auf solche Viskositätswerte bei hohen Geschwindigkeitsgefällen "unbesehen" zu extrapolieren. Der Schmelzindex-Wert ist ein einzelner viskositäts-proportionaler Wert bezogen auf ein niedriges Geschwindigkeitsgefälle, der für einfache Aufgaben der Qualitätskontrolle speziell für Polyolefine auch heute noch seine Bedeutung hat. Generell wird man aber heute feststellen können, daß für ein praxis-relevantes Kennzeichnen der Verarbeitbarkeit von Polymerschmelzen die Ermittlung einer Viskositätskurve über einen relevanten Bereich des Geschwindigkeitsgefälles vorzuziehen ist.

Bei Schmelzindex-Geräten kann auch ein weiteres Problem auftreten: Wenn das Polymergranulat nur durch Wärmeaustausch vom elektrisch beheizten Meßzylinder 5 bis 10 Minuten lang statisch aufgeschmolzen wird, kann es schon vor Beginn der eigentlichen Messung zu einer viskositätsrelevanten Zersetzung der Molekülstruktur der Polymere kommen. Schwierigkeiten sind auch dann zu erwarten, wenn das Granulat vor der Extrudierung noch nicht vollständig aufgeschmolzen ist oder Luftblasen in der Schmelze eingeschlossen bleiben. Mit modernen Extruder-Kapillarviskosimetern kann dies alles nicht passieren, da dort Einzel- oder Doppelschneckenextruder verwendet werden, um Polymere mit den Mischungskomponenten aufzuschmelzen und zu homogenisieren. Sie erreichen als kontinuierliche "Schmelzenerzeuger" im Vergleich zu den Schmelzindex-Geräten in einem Bruchteil der Ausschmelzzeit einen wesentlich höheren Grad an Homogenität in der Schmelze.

3.2.5 Kapillarviskosimeter mit auf die Substanz wirkender Schwerkraft mit kurzer Kapillare: Auslaufbecher – Typ IV der Abb. 35



Ein solcher Auslaufbecher ist als die einfachste Form eines Kapillar-Viskosimeters anzusprechen. Er bedient sich ebenfalls der Schwerkraft, um eine Probe zum Fließen zu bringen. Ein solcher Becher kann beschränkt zur Messung Newtonscher Flüssigkeiten eingesetzt werden. Er wurde allerdings lange Zeit vorrangig in der Farbenindustrie verwendet, d.h. für Flüssigkeiten, wie Streichfarben, die ein stark nicht-Newtonsches und oft thixotropes Fließverhalten aufweisen und bei denen zum Teil kleine Fließgrenzen die Ablaufneigung an vertikalen Flächen verringern. Nur noch ein "Fühlen" des Widerstandes beim bloßes Rühren in einem Farbtopf mit einem Stock muß im Vergleich zu der Viskositätsmessung mit Hilfe eines Auslaufbechers als eine noch minderwertigere Methode zur Messung der Viskosität von Farbe angesehen werden.

Diese Ford-Auslaufbecher sind selbst für vergleichende Untersuchungen der Viskosität von Newtonsche Flüssigkeiten nicht gut geeignet: Sie haben sehr kurze Kapillaren und diese sind normalerweise reduziert bis auf ein einfaches Loch im Boden des Flüssigkeitsbehälters. Der Einfluß der Kapillarlänge auf

Thermo Haake

Rheologie

die Meßwerte ist wichtig. Ein beträchtlicher, nicht meßbarer Anteil $P_1 - P_2$ der gesamten Druckdifferenz ΔP wird verbraucht, um die Volumenelemente dazu zu bringen, mit einer konstanten Geschwindigkeit durch das Loch zu fließen und die Turbulenz am Anfang der Kapillare zu überwinden. Nur wenn, wie schon erwähnt, das Verhältnis L/D der Kapillaren sehr groß ist und die Einlaufstörungen verhältnismäßig sehr klein werden, läßt aus dem Druckverlust über die Länge der Kapillare oder aus der Auslaufzeit eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens sinnvoll auf die Viskosität der Probe geschlossen werden. Dies bedeutet dann für die Auslaufbecher, daß sie nur die Effekte beim Eintritt in die Kapillare messen, die "irgendwie" viskositätsbezogen sind. Die Meßresultate können daher nur dazu verwendet werden, um eine Serie von möglichst Newtonschen Proben relativ zu in ihrem Fließverhalten zu vergleichen. Mit dem Vordringen der Rotations-Viskosimeter und mehr Verständnis rheologischer Phänomene in vielen industriellen Bereichen hat die Bedeutung der Auslaufbecher stark abgenommen.

Auslaufbecher sind als Engler-, Saybold- oder Redwood-Becher bekannt geworden. Ein Ford- oder DIN-Becher ist in Abb. 43 abgebildet. Er wird mit der Probe bis zum Überlauf in die Ringnut gefüllt, während man mit einem Finger oder einem herausziehbaren Stopfen das Auslaufloch verschlossen hält. Es wird somit ein bestimmtes Volumen der Probe vorgegeben und dann mit einer Stoppuhr die Zeit bestimmt, bis die eingefüllte Flüssigkeit vollständig aus dem Becher ausgelaufen ist.

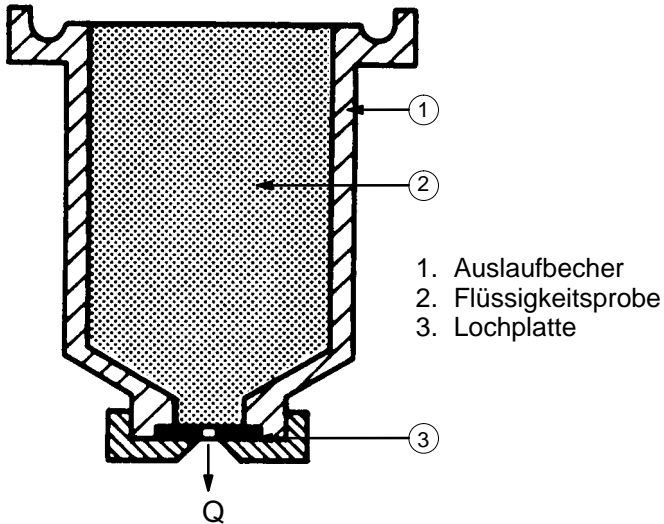


Abb. 43: Schematisches Schnittbild eines einfachen Auslaufbechers

Während der Engler-Becher mit einem L/D-Verhältnis von 10/1 noch relativ gut ist, werden trotzdem 3/4 des wirksamen Drucks innerhalb der Flüssigkeit für ihre Beschleunigung sowie für die Einlaufturbulenz verbraucht. Das heißt, daß nur 1/4 des Druckabfalls auf viskoses Fließen zurückgeführt werden kann. Es ist das Prinzip des Engler-Bechers, daß man die Viskosität einer unbekannten Flüssigkeit mit der von Wasser bei 20°C vergleicht. In einem Ubbelohde-Viskosimeter mit hoher Meßgenauigkeit würde der Volumenstrom Q einer Newtonschen Flüssigkeit mit zehnmal höherer Viskosität als Wasser auf den 10. Teil des Wertes von Wasser abfallen. Ein solcher Wechsel der Probenviskosität reduziert in einem Engler-Becher die Durchlaufzeit des vorgegebenen Flüssigkeitsvolumens nur auf den halben Wert. Dies deutet die Meßfehlergröße für die viskositäts-bezogene Durchlaufzeit an, mit der man bei Engler-Bechern auch bei Newtonschen Flüssigkeiten rechnen muß.

Daher sind Auslaufbecher vom rheologischen Standpunkt aus gesehen "miserabel". Sogar für Newtonsche Flüssigkeiten können keine vernünftigen Beziehungen zu Daten von Absolut-Viskosimetern hergestellt werden. Für die Charakterisierung von viskoelastischen Farben mit kleinen Fließgrenzen sind Auslaufbecher nicht viel besser als das "Fingerfühlen" beim Rühren in einem Farbtopf.

3.3 Das Höppler-Kugelfallviskosimeter

Dies ist ein Kugelfall-Viskosimeter – Abb. 44 –, das vor ca. 60 Jahren von dem bei HAAKE beschäftigten Chemiker Höppler entwickelt wurde und in der Viskosimetrie trotz des Aufkommens von Rotations-Viskosimetern für eingeschränkte Aufgaben seinen Platz behalten hat. Dies ist ein einfaches, aber dennoch sehr genaues Viskosimeter für durchsichtige, Newtonsche Fluide. Der Viskositätsbereich reicht von Gasen zu mittelvviskosen Flüssigkeiten. Dieses Viskosimeter hat heute noch seinen sinnvollen Platz in der Industrie und Forschung, insbesondere für Messungen an niedrigviskosen Newtonschen Flüssigkeiten, wie z.B. Getränken oder Blutplasma. Durch Variation vom Fallrohrdurchmesser und hauptsächlich durch Wechsel der Kugeldurchmesser und der Kugeldichte – Stahlkugeln oder Glaskugeln – läßt sich der Viskositätsmeßbereich dieses Viskosimeters der Viskosität der zu untersuchenden Probe anpassen. Das Höppler-Kugelfall-Viskosimeter benötigt ein Probenvolumen von ca $V = 40 \text{ cm}^3$. Eine Sondertyp – Mikroviskosimeter – kommt schon mit einem Volumen von nur $V = 0,3 \text{ cm}^3$ aus.

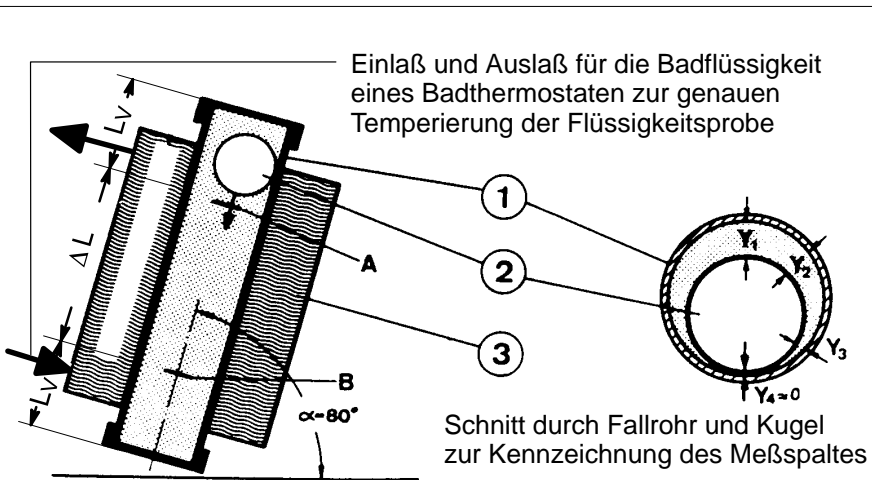


Abb. 44: Schnittzeichnung eines Höppler-Kugelfall-Viskosimeters

Thermo Haake

Rheologie

Eine Probe – in den allermeisten Fällen handelt es sich um eine niedrigviskose Flüssigkeit – befindet sich in einem Fallrohr aus Glas, das von einem gläsernen Temperiermantel umgeben ist, der mit Hilfe einer Umwälzthermostaten genau temperiert werden kann. Dieses Rohr ist um einen Winkel von 10° gegenüber der Senkrechten geneigt. Es hat 2 Ringmarken A und B in einem Abstand $\Delta L = 100 \text{ mm}$. Eine Kugel fällt durch die zu messende Flüssigkeit. Von der Startposition der Kugel bis zur ersten Ringmarke A wird die Strecke L_v benötigt, um die Kugel aus der Ruhestellung zu beschleunigen, bis sie eine konstante Sinkgeschwindigkeit bei A erreicht hat. Dann hat sich somit eine stationäre Fließbewegung in dem sichelförmigen Meßspalt zwischen dem Fallrohr und der Kugel eingestellt. Es wird die Zeit Δt gemessen, die die Kugel im Einfluß der Schwerkraft und abhängig von der Differenz der Dichten von Kugel und der Flüssigkeitsprobe benötigt, um die Strecke von der Markierung A nach B zu durchlaufen. Dieser Wert Δt wird benutzt, um die absolute Viskosität in der üblichen Einheit von $[\text{mPa} \cdot \text{s}]$ zu berechnen. Das Instrument wird mit Hilfe von Newtonschen Flüssigkeiten mit bekannter Viskosität kalibriert.

Die Viskosität wird nach folgender Gleichung errechnet:

$$\eta = k \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot \Delta t \quad [\text{mPa} \cdot \text{s}] \quad [29]$$

k = Geräte-Konstante $[\text{mPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}]$

ρ_1 = Dichte der Kugel $[\text{g}/\text{cm}^3]$

ρ_2 = Dichte der Flüssigkeitsprobe $[\text{g}/\text{cm}^3]$

Δt = Fallzeit für die Kugel längs der Fallrohrlänge ΔL

Anwendungsgebiet:

Um entscheiden zu können, ob dieses Viskosimeter erfolgreich zur Viskositätsmessung von Newtonschen wie auch von nicht-Newtonschen Flüssigkeiten eingesetzt werden kann, sollte man die Schnittzeichnung durch das Fallrohr und die Kugel und den sich ergebenden sichelförmigen Spalt betrachten, in dem die Flüssigkeitsprobe gesichert wird.

Der Neigungswinkel von $\alpha = 80^\circ$ des Fallrohres gegenüber der Horizontalen garantiert, daß die Kugel immer die gleiche Seite des Fallrohres berührt, d.h. an dieser Stelle ist der Abstand y der Kugel zum Fallrohr immer $y=0$. Die Spaltweiten an den angegebenen Stellen y_4 bis y_1 zeigen, daß beim Fallen der Kugel der der Flüssigkeit zur Verfügung stehende Meßspalt längs des Umfangs der Kugel variiert. Da das Geschwindigkeitsgefälle mit der Fließgeschwindigkeit v und der Spaltweite y zusammenhängt, ist es offensichtlich, daß es kein konstantes Geschwindigkeitsgefälle über den Bogen des Sichelspaltes geben kann. Wenn die Kugel fällt und die Flüssigkeit um die Kugel herumfließt, wird sie einem weiten Geschwindigkeitsgefällebereich ausgesetzt.

Thermo Haake

Rheologie

Die Schlußfolgerung daraus ist:

Kugelfall-Viskosimeter können mit sehr gutem Erfolg für solche Flüssigkeiten eingesetzt werden, deren Fließverhalten nicht vom Geschwindigkeitsgefälle abhängt, d.h. es sollte nur für Newtonsche Flüssigkeiten verwendet werden. Variable und damit undefinierten Geschwindigkeitsgefälle im sichelförmigen Spalt verbieten den Einsatz von Kugelfall-Viskosimetern für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten, bei denen Viskositäts-Meßwerte nahezu unbrauchbar werden, wenn sie nicht zu einem entsprechenden Geschwindigkeitsgefälle in Beziehung gebracht werden können.

In einer Sonderausführung eines Kugelfall-Viskosimeters werden medizinische Glasspritzen als Fallrohr und goldüberzogene Stahlkugeln verwendet. Das hierfür erforderliche Probenvolumen beträgt nur $V = 0,3 \text{ cm}^3$. Ein hinter dem Fallrohr angeordneter Magnet, der mit einer konstanten Drehzahl rotiert, hebt die Kugel auf einem Teil seiner Kreisbahn zweimal pro Minute auf ihre Startposition an. Bewegt sich der Magnet dann weiter auf dieser Kreisbahn zunehmend entfernt von dem Fallrohr und der Kugel, so kann diese – nicht mehr gehalten von dem Magnet – im Fallrohr abwärts durch die Flüssigkeit fallen. Mit Hilfe von zwei Lichtdiodensensoren, die beim Durchgang der Kugel durch den Strahlengang in der A- und der B-Position den jeweilige Zeitimpuls schalten, ergibt sich der Zeitwert Δt der Gleichung [29]. Er charakterisiert die viskositäts-proportionale Fallgeschwindigkeit der Kugel. Nach Ablauf einer vollen Rotation zieht der Magnet alle 30 s die Kugel wieder in die obere Startposition. Beim erneuten Fallen der Kugel ersetzt der jeweils neue Zeitwert den vorherigen auf dem LCD-Display. Dieses Verfahren kann beliebig lang fortgesetzt werden, zumindest jedoch, bis sich z.B. nach dem Erreichen einer konstanten Meßtemperatur in der Probe ein zeitkonstanter Wert Δt eingestellt hat. Wird dieses Miniatur-Kugelviskosimeter (HAAKE Microviskosimeter) an einen Computer angeschlossen, kann man die Testergebnisse in Viskositätswerte umrechnen und Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert statistisch bewerten lassen. Diese Meßmethode hat sich u.a. sehr gut bewährt für die Routine-Untersuchung der Blutplasma-Viskosität von Patienten im Vergleich zu der von gesunden Probanden.

Thermo Haake

Rheologie

Eine Variante des Kugelfall- ist das Kugelzieh-Viskosimeter (HAAKE Viskowaage).

Die Kugel, die mit einem Stab verbunden ist, kann durch ein mit einer Flüssigkeit gefülltes Meßrohr nach oben gezogen werden. Im Gegensatz zum Kugelfall-Viskosimeter ist das Kugelzieh-Viskosimeter nicht von der Schwerkraft abhängig: Durch Auflagegewichte auf einer Waageschale kann die Geschwindigkeit des Kugelstabes nach oben dem Fließwiderstand – der Viskosität – auch sehr hochviskoser Proben angepaßt werden. Dieses Viskosimeter mißt die Viskosität durch die Bestimmung der Zeit Δt , die der Kugelstab benötigt, um die Strecke von der Meßrohrmarkierung B nach A zu überwinden. Das Kugelzieh-Viskosimeter wird speziell für die Viskositätsmessung an undurchsichtigen oder sehr hochviskosen Flüssigkeiten oft in Verbindung mit hohen Meßtemperaturen benutzt. Die Einschränkung bezüglich Newtonscher Flüssigkeiten ist jedoch auch hier gültig. Da besonders die Reinigung dieser Viskowaage sehr aufwendig ist, wird man heutzutage für diesen Anwendungsfall meist einem Rotations-Rheometer mit einer Platte/Kegel-Meßeinrichtung den Vorzug geben.

4. Das Messen der Elastizität bei viskoelastischen Flüssigkeiten

4.1 Warum soll Elastizität gemessen werden?

In der Einführung – Kapitel 1 – wurde festgestellt, daß Fluide abhängig von ihrem substanz-spezifischen Zeitfaktor " λ " und dem verfahrensbezogenen Zeitwert t entweder ein festes oder ein flüssiges Verhalten aufweisen. Bei hoher Deborah-Zahl verhält sich ein Fluid überwiegend als Festkörper, während es bei niedriger Deborah-Zahl sich eher als Flüssigkeit verhält. Viskosität und Elastizität sind zwei Eigenschaften einer Substanz, die als Reaktion auf einwirkende Normal- oder Schubspannungen erkennbar werden.

Bei der Betrachtung alltäglicher Vorgänge, wie z.B. dem Auftragen von Farbe, dem Mischen von Nahrungsmitteln, dem Kauen von Kaugummi, der Formgebung von Polymerschmelzen mit Hilfe von Extrudern oder dem Füllen der Formen in Spritzgußmaschinen kann man leicht feststellen, daß sich unter diesen Verarbeitungsbedingungen viele Flüssigkeiten ausgeprägt viskoelastisch verhalten, d. h. sie zeigen sowohl viskose **als auch** elastische Eigenschaften. Bei einigen Verfahren dominiert das elastische Verhalten und verhindert so höhere Produktionsraten. Beim Sedimentieren von Füllstoffen in Suspensionen mit einer Basisflüssigkeit hoher Viskosität ist deren "Null"-Viskosität der dominante Faktor für diesen langsamen Fließvorgang.

Erkenntnisse über die Verwendung und die Art der Verarbeitung von Dispersionen oder Schmelzen sind von großer Bedeutung für die in der rheologischen Qualitätskontrolle verwendeten Meßmethoden. Diese sollten die Prüfsubstanzen in Hinblick auf ihre Eignung im Rahmen der bekannten Produktionsbedingungen prüfen und Chargen der gleichen Materialtype so eindeutig charakterisieren, daß sich die Zuordnung "verwendbar" oder "unverwendbar" ergibt. Der Frage, ob die Flüssigkeiten unter bestimmten Rahmenbedingungen eher viskos oder elastisch sind, ist für die Bewertung der Eignung eines Fluids von besondere Bedeutung.

In der Polymerforschung wurde die Molekularstruktur vieler Polymerschmelzen geklärt und der Einfluß von Modifikationen an dieser Struktur auf das rheologische Verhalten in stationären oder dynamischen Tests nachgewiesen. Aufgrund dieser Erkenntnisse ist es möglich, die spezifische Molekularstruktur neuartiger Polymerschmelzen oder von laufenden Produktions-Chargen von den rheologischen Meßergebnissen abzuleiten.

Die Bestimmung der elastischen Eigenschaften einer Flüssigkeit – ohne Vernachlässigung ihrer viskosen – ermöglicht dem Wissenschaftler einen exzellenten Einblick in ihre Molekularstruktur. So können auch Strukturmodifika-

Thermo Haake

Rheologie

tionen durchgeführt werden, um spezielle Anforderungserfordernisse zu erfüllen. In dieser Hinsicht sind moderne Rheometer durchaus eine sinnvolle Alternative für andere wissenschaftliche Meßgeräte zur Kennzeichnung der Molekularstruktur von Polymeren, wie sie z.B. für eine Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) Verwendung finden. Darüber hinaus läßt sich meist feststellen, daß man mit Rheologie z.B. im Vergleich zu der GPC, für die Polymere erst noch in Lösung gebracht werden müssen, in deutlich kürzerer Zeit aussagefähige, der Molekularstruktur proportionale Daten gewinnen kann.

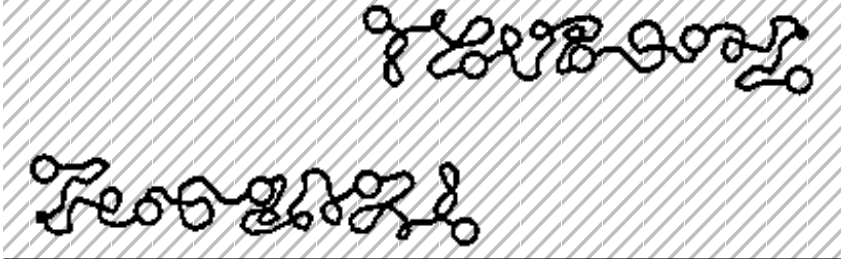
4.2 Was bringt ein Fluid dazu, viskoelastisch zu sein?

A.) Viele Polymere, seien es Schmelzen oder gelöst in Lösungsmitteln, haben lange Kettenmoleküle, die sich willkürlich verschlingen oder sich mit anderen Molekülen verschlaufen können. Bei den meisten thermoplastischen Polymeren bilden Kohlenstoffatome das Rückgrad der Kette mit chemischen Bindungsvektoren, die dem Kettenmolekül eine gleichmäßige, zickzackartige Form geben. In Ruhestellung und bei niedriger Konzentration in Lösungen behalten diese Polymermoleküle ungestört durch andere Moleküle diese Form möglichst bei, die ein minimales Niveau freier Energie und ein Maximum der Entropie – Höchstmaß an molekularer Unordnung – für ein Einzel-Molekül und deren Vielzahl darstellt. Eine Deformation führt zur Streckung eines polymeren Einzel-Moleküls oder von Molekülsegmenten in Richtung der wirkenden Verformungskraft. Eine solche Molekülstreckung vergrößert die Winkel der Bindungsvektoren und damit erhöht sich das Energieniveau des Moleküls. Die Verformungsenergie wird zumindest teilweise in der Molekülverstreckung elastisch gespeichert. Wird die Wirkung der Deformationskraft beendet, so versuchen sich die Moleküle zu entspannen – zu relaxieren: sie kehren in ihre ungestreckte Form und auf das Ursprungs-Energieniveau zurück. In der wissenschaftlichen Literatur sind eine Reihe von Molekülmodellen bekannt geworden, mit denen versucht wird, die lineare und nicht-lineare Viskoelastizität erklären, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden kann. Eine dieser Modellvorstellungen ist das Kugel-Feder-Modell nach Rouse-Zimm:

Thermo Haake

Rheologie

a.) Langketten-Moleküle in einem verschlungenen Zustand und gelöst in so geringer Konzentration, daß mehrere Moleküle nicht miteinander verschlaufen und unabhängig auf Schubspannungen reagieren können



b.) wie oben, aber in dieser Modell-Vorstellung werden die oben gezeigten Moleküle auf Feder- und Kugелеlemente reduziert.

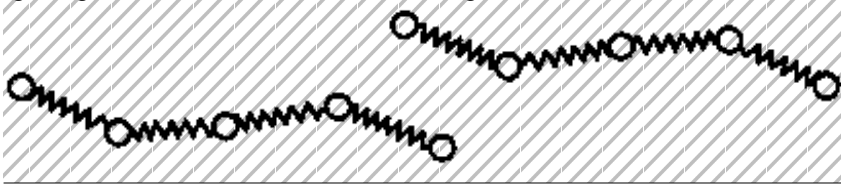
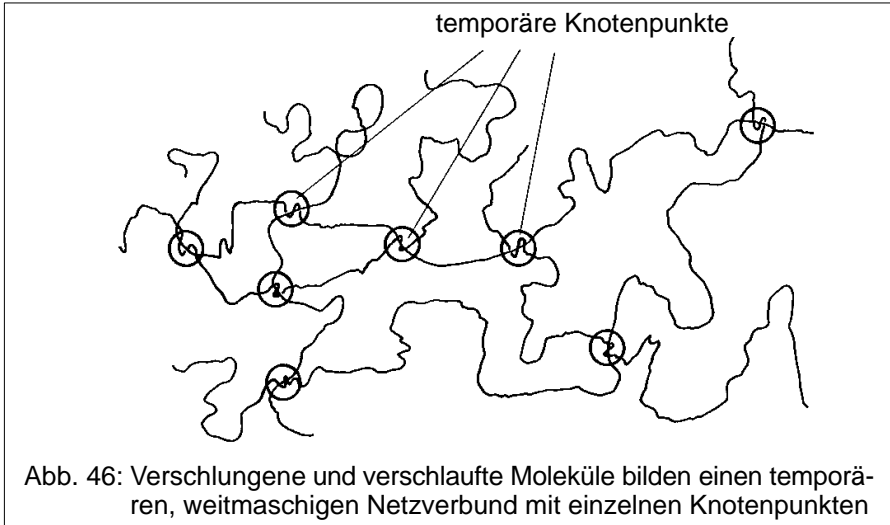


Abb. 45: Rouse-Zimm Molekül-Modell für ein viscoelastisches Fluid unter Verwendung von Feder- und Kugелеlementen.

In der Abb. 45 b stellen die Kugeln schematisch die Stellen des Fließwiderstandes – der viskosen Komponente – dar, während die Federn, die die Kugeln verbinden, für das elastische Verhalten innerhalb eines Moleküls stehen. Werden diese Federn gestreckt, so können sie temporär einen Teil der zu einer Deformation aufgewandten Energie absorbieren und als Molekülverspannung speichern.

B.) Diese langen Kettenmoleküle befinden sich natürlich nicht "im leeren Raum", sondern sie verschlaufen und verwickeln sich mit Millionen ähnlicher Moleküle, was zu einer intermolekularen Wechselwirkung führt. Es bilden sich dabei unbeständige Knotenpunkte, durch die sich ein netzartiger Molekülverbund ergibt, wobei jeweils Segmente der Moleküle als in sich dehnbare Verbindungsglieder zwischen den Knoten dienen – Abb.46.



Werden diese Fluide plötzlich hoher Scherung ausgesetzt, so reagieren sie zuerst innerhalb ihres Netzverbundes mit Widerstand gegen eine Deformation: sie verhalten sich dann ähnlich wie Festkörper. In einer zweiten Phase strecken sich die Verbindungsglieder elastisch. Danach beginnen die Moleküle in ihrer ganzen Länge zu entwirren und zu entschlaufen, sie orientieren sich und zuletzt verschieben sie sich gegeneinander irreversibel in Richtung der Scherkraft: das Fluid beginnt zu Fließen.

Dieses gedankliche Modell einer polymeren Flüssigkeit dient zum besseren Verständnis der viskosen und elastischen Reaktion einer Flüssigkeit auf Scherkräfte. Es erklärt auch den Faktor "Zeit", mit dem ein Fluid auf eine solche Scherung reagiert, wobei anfänglich das elastische und in einer späteren Phase das viskose Verhalten von viskoelastischen Substanzen überwiegt. Hier gilt es, noch ein weiteres Phänomen zu erwähnen: Werden nur kleine Scherkräfte wirksam, haben die Moleküle viel Zeit, sich zu entwirren, so daß dann ein Molekül gegenüber dem nächstliegenden einen irreversiblen Positionswechsel vornehmen kann → sie fließen an einander vorbei. So können die Moleküle oder deren Segmente ohne eine ausgeprägte innermolekulare Verzerrung auskommen und ihr minimales Energieniveau weitgehend beibehalten. Schon während des langsamen Fließens können partiell gestreckte, wie Federn wirkende Molekülsegmente beim allgemeinen Fluß der Masse ihre Verspannungen relaxieren, so daß deren Verformungsenergie nicht gespeichert bleibt. Bei kleinen Verformungsgeschwindigkeiten reagieren polymere Flüssigkeiten überwiegend viskos und ihre elastischen Eigenschaften kommen nicht oder kaum zum Vorschein. Bei hohen Deformationsraten wird dagegen ein immer größerer Teil der Deformationsenergie

Thermo Haake

Rheologie

durch die elastische inner- und zwischenmolekulare Verzerrung absorbiert, während der Masse zum viskosen Fließen nicht genug Zeit zur Verfügung steht. In der elastischen Deformation des Fluids wird der Teil der Deformationsenergie gespeichert, der während der Entlastungsphase bei der Retardation/Relaxation der Moleküle wieder freigesetzt wird. Dies führt zu einer teilweisen Rückverformung der Moleküle, was ein Mikrofließen von Molekülsegmenten oder von verformten Volumenelementen in einer dem ursprünglichen Fließvorgang entgegengesetzten Richtung in Gang setzt. Deformation und Rückerholung sind zeitabhängige – transiente – Prozesse bei der Verarbeitung viskoelastischer Fluide, die Beachtung verdienen. Hierauf wird in den folgenden Kapiteln noch näher eingegangen.

C.) Menschliches oder tierisches Blut – Vollblut – ist ein anderes Beispiel für eine viskoelastische Flüssigkeit. Hier handelt es sich um eine Dispersion von elastischen Korpuskularzellen – hauptsächlich Erythrozyten (rote Blutkörperchen) – in einem nahezu Newtonschen Plasma. Diese roten Blutkörperchen, deren scheibchenartige Form im Ruhezustand der Form von Geldmünzen ähnelt, bilden beim langsamen Fließen in weiten Blutgefäßen Aggregate (Rouleaux), was zu einer hohen Blutviskosität führt. In kleineren Blutgefäßen erhöht sich das Geschwindigkeitsgefälle. Dabei zerfallen die Aggregate – sie ähneln Münzrollen mit vielen Münzen, wobei sich mehrere Münzrollenstücke noch zusätzlich verbinden und verzweigen können. Wenn es durch erhöhte Scherung in kleinen Kapillaren zuerst zu einem Zerfall der Aggregate in die einzelnen roten Blutkörperchen, deren Durchmesser ca. $8\ \mu$ in Ruhe beträgt, und es danach zu einer elastischen Längsdehnung und Querkontraktion dieser Blutkörperchen kommt, so wird dadurch die Blutviskosität sehr stark reduziert.

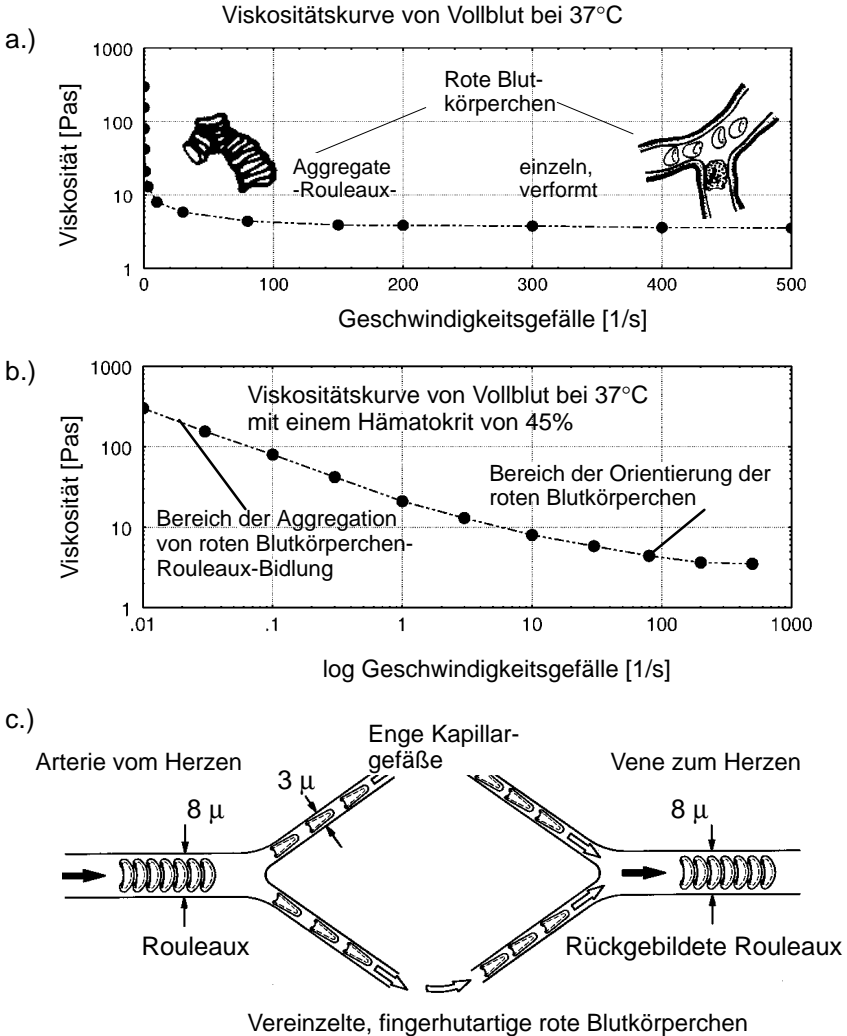


Abb. 47: Die Viskosität von Vollblut wird durch die Aggregation und die elastische Verformung einzelner roter Blutkörperchen abhängig von der Fließgeschwindigkeit in Blutgefäßen beeinflusst.

Die Abb. 47a zeigt den beträchtlichen Anstieg der Blutviskosität bei Geschwindigkeitsgefällen nahe $\dot{\gamma} = 1 \text{ 1/s}$ und darunter. In Abb. 47b zeigt in der logarith-

Thermo Haake

Rheologie

mischen Darstellung deutlich das Fließverhalten bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen: die Viskosität kann bei einer Veränderung des Geschwindigkeitsgefälles um 4 Zehnerpotenzen um das 50-fache ansteigen. In Abb. 47c wird schematisch dargestellt, wie die Form der roten Blutkörperchen ständig reversibel wechselt – zwischen den Aggregaten – Rouleaux – in größeren Blutgefäßen und den deformierten Einzelzellen, wenn diese sich auf dem Weg von den weiten Arterien zu den weiten Venen durch schmale Kapillaren zwängen müssen.

Da einige dieser kapillaren Blutgefäße nicht weiter im Durchmesser als $3\ \mu$ sind, müssen sich die roten Blutkörper von ihrem "In-Ruhe-Durchmesser" von $8\ \mu$ so weit elastisch verformen, bis sie die Form eines "Fingerhuts" einnehmen und dann mit einem Außendurchmesser von weniger als $3\ \mu$ durch die Kapillaren passen. Wenn diese "Fingerhüte" mit dem Blutkreislauf erneut in größere Blutgefäße gelangen, so rückverformen sie sich mehr oder weniger spontan, d.h. sie nehmen ihre ursprüngliche münzenähnliche Form wieder ein. Diese reversible elastischen Verformung der Korpuskularzellen bei hoher Scherung und ihre Fähigkeit, bei niedrigem Geschwindigkeitsgefälle Aggregate zu bilden, ist der Grund für das einzigartige viskoelastische Fließverhalten von Blut. Wie anders könnten die den Blutsauerstoff tragenden Erythrozyten sonst durch die kleinen Kapillaren passen und den Sauerstoffbedarf der Gewebezellen decken. Diese Eigenschaft des Blutes ist Existenzgrundlage für alle menschlichen Wesen oder Säugetiere, deren Blutzirkulation für den Stoffwechsel der Körperzellen unentbehrlich ist.

D.) Ausgeprägt elastische Eigenschaften sind charakteristisch für Polymerblends aus z. B. Naturkautschuk NR mit einem Synthese-Kautschuk SBR 1500. Dies sind zwei polymere Elastomere, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften und ihrer Molekülstruktur wesentlich unterscheiden. Polymerblends oder Mischungen von Polymeren mit Füllstoffen, Stabilisatoren, Gleitmitteln usw. sind fast nie völlig homogene Lösungen von einer Komponente in der/den anderen, wie man sie z.B. bei gelöstem Zucker im Tee erwartet. Bei diesen Blends oder Mischungen bilden sich immer korpuskulare Volumenelemente des Polymers mit dem höheren Molekulargewicht, die mehr oder weniger homogen in der kontinuierlichen Phase des anderen, niedriger viskosen Polymers dispergiert sind.

In Abb. 48 – ihr Ursprung ist nicht bekannt – verdeutlichen Fotografien von Mikrotomschnitten an Polymerblends die mehr oder weniger heterogene Dispersion von Volumenelementen eines Butadienkautschuks – schwarze Partikel – in einer hell erscheinenden ABS-Matrix.

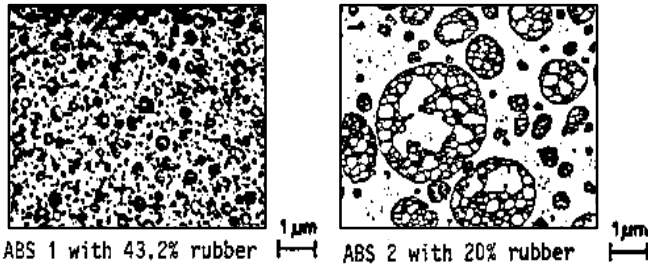


Abb. 48: Die rheologischen und die Verarbeitungseigenschaften dieser ABS-Blends sind wesentlich abhängig von dem Grad der Dispersion und damit von den viskoelastischen Eigenschaften der Blend-Komponenten.

Dispersionen sollten so homogen wie möglich sein. Es ist jedoch schwierig, schwer zerteilbaren Partikel der hochelastischen NR-Komponente in einem Polymer viel niedrigerer Viskosität zu zerteilen und homogen zu verteilen. Solch eine Kautschukblend kann sehr vereinfachend mit einer "Erbsensuppe" verglichen werden, in der viele runde Erbsen in einer wäßrigen Suppe schwimmen. Man könnte diese Suppe "ewig" mit einem Löffel umrühren, ohne daß die Masse innerhalb der einzelnen Erbsen homogen in der Suppe dispergiert wird: einzelne Erbsen werden sich dem Zerschneiden zwischen dem Rührlöffel und dem Suppentopf durch ein seitliches Entkommen entziehen.

Setzt man zwei Typen von Rohkautschuk z.B. Naturkautschuk (NR) und Synthesekautschuk (SBR oder BR) in großen Innenmischern zur Erzeugung eines homogenen Blends starker Scherung aus, so führt dies vor allem zu einer Mastifikation – Reduzierung des Molekulargewichts von Elastomeren durch mechanische Scherung, meist kombiniert mit einem chemischen Abbau – der niedriger viskosen, kontinuierlichen SBR oder BR-Kautschuk-Phase. Die einzelnen eingemischten, besonders hochmolekularen NR-Partikel, die in diesem Mischprozeß weiter zerteilt und verteilt werden sollen, werden sich während der Scherung der Matrixmasse reversibel verformen, aber als solche nahezu intakt bleiben. Solche Partikel sind sehr elastisch und damit widerstandsfähig gegen ein Zerteilen, und so werden sie während des Knetens jeweils beim Eintritt in den Spalt zwischen dem Rotor und der Mischerwandung oft nur kurzfristig gestreckt. Sie gewinnen ihre ursprüngliche Form zurück, kurz nachdem sie diesen Spalt verlassen haben bzw. ihm seitlich entkommen sind. Während die niedriger viskose Matrixmasse durch das intensive Kneten stark mastiziert und damit noch niedriger viskos werden, bleibt die besonders hochmolekulare Struktur des NR trotz des Misch-/Knetprozesses weitgehend erhalten. Die Fähigkeit oder die Unfähigkeit von

Thermo Haake

Rheologie

Rohstoffen einen hohen Grad an Homogenität der Komponenten zu erreichen, ist nicht nur für die Mischbarkeit der beiden Polymerkomponenten wichtig. Die Homogenität weiterer Mischungskomponenten in diesem Elastomer-Blend ist mindestens ebenso für die Qualität des Gummiproduktes wichtig: Schwefel, Beschleuniger, Ruße, Gleitmittel usw. werden z.T. in sehr geringen Prozentsätzen der Gummimischung beigegeben, aber trotzdem müssen sie feinverteilt sein, um die gewollte Wirkung für das Endprodukt zu erreichen. Bei ungeeigneten Mischprozessen können diese Zusatzstoffe vorwiegend in der kontinuierlichen, niedriger viskosen Matrixmasse konzentriert sein, während die sehr hochmolekulare NR-Komponente mit diesen zusätzlichen Mischungskomponenten "unterversorgt" ist. Nach der Vulkanisation des Gummiproduktes führt dies dann oft dazu, daß die der NR-Komponente zugeordneten Molkülbereiche einen minderen Maß des Vulkanisationsgrad erreicht haben. Eine solche wesentlich durch die elastischen Eigenschaften von einer oder von mehreren Kautschukkomponenten bedingten Heterogenität in einer Gummimischung kann somit die Qualität eines vulkanisierten Endproduktes, wie z.B. eines Gummireifens in Hinblick auf Abrieb, Bodenhaftung usw. in hohem Maße negativ beeinflussen.

Verformungsenergie, die in gekneteten und zu z.B. zu Walzfellen umgeformten, aber nicht vulkanisierten Polymermischungen elastisch gespeichert ist, kann nur über einen längeren Zeitraum abklingen oder relaxieren – oft dauert dies Minuten oder wie z.B. bei Gummimischungen sogar Stunden. Ein solcher Relaxationsvorgang bedingt ein "Mikrofließen" von verreckten Molekülen oder Volumenelementen gegen den Widerstand der Matrixmasse, die bei einer Lagerung der Mischung – also im Ruhezustand – annähernd die Nullviskosität erlangte und damit einen sehr hohen Widerstand gegen dieses Mikrofließen entwickelt.

Diese wenigen Beispiele sollen beispielhaft verdeutlichen, welchen Einfluß das viskoelastische Verhalten von den verschiedenartigsten Dispersionen oder von Blends auf deren Verarbeitbarkeit und deren Nutzwert als fertiges Produkt hat. Nur wenn man wie bei den vorgestellten Beispielen sowohl die Viskosität als auch die Elastizität der jeweiligen Rohstoffe und der Additive unter Bedingungen mißt, die sowohl in der variablen Scherungsintensität als auch in der Scherzeit den realen Produktionsbedingungen nahekommen, kann man diese viskoelastischen Massen ausreichend verarbeitungstechnisch charakterisieren, Einfluß nehmen auf die erreichbare Mischungshomogenität und zuletzt die Verarbeitungsbedingungen optimieren.

4.3 Wie wird Viskoelastizität gemessen?

Nach der Betrachtung einiger Beispiele für typische viskoelastische Fluide kommen wir nun zu der Frage, wie die Kombination aus Viskosität und Elastizität in einer Substanz am besten gemessen werden kann. Beginnen wir mit

Thermo Haake

Rheologie

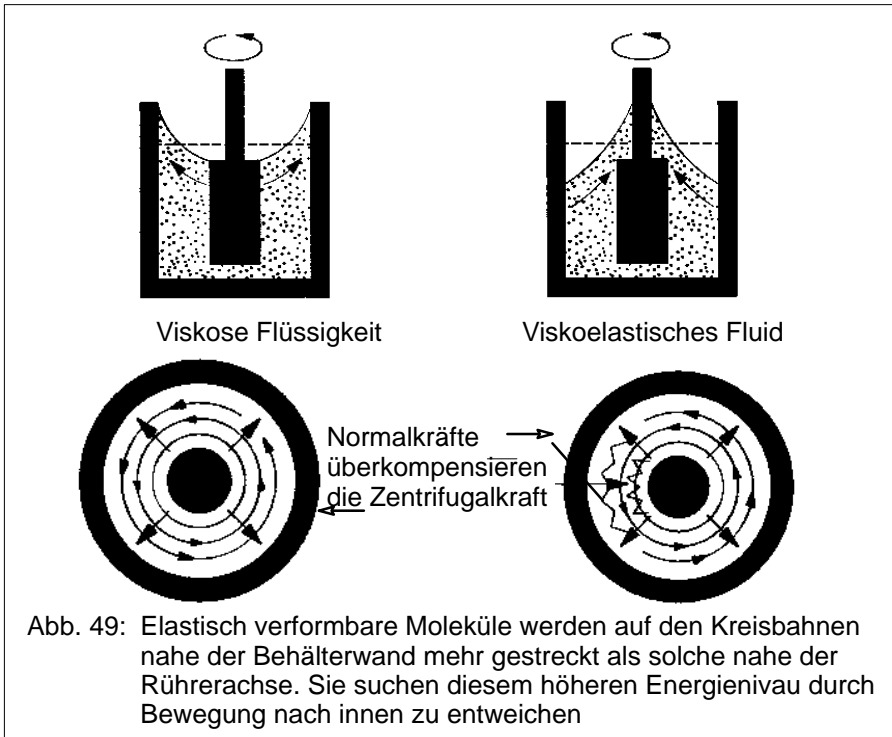
zwei Phänomenen, die offensichtlich durch Elastizität verursacht werden und auch zur Messung dieses rheologischen Verhaltens dienen.

4.3.1 Der Weissenberg-Effekt

A. Eine allgemeine Beschreibung dieses Phänomens

In Abb. 11 wurde der Unterschied zwischen einer Newtonschen und einer viskoelastischen Flüssigkeit gezeigt, wenn diese durch einen Rohrflügel in einem Behälter umgerührt werden. Während die Newtonsche Flüssigkeit durch die Zentrifugalkraft nach außen und an der inneren Behälterwand nach oben getrieben wird, steigt die viskoelastische Flüssigkeit an der Rührflügelachse entgegen der Schwerkraft nach oben. Dieses Phänomen kann jedermann bei der Herstellung von Brot- oder Kuchenteig beobachten, wenn Mehl mit Wasser in einem Mischer geknetet wird.

Die Abb. 49 soll schematisch andeuten, warum es beim Rühren von viskoelastischen Fluiden zu Normalkräften kommen kann, die das Fluid an der Rotorachse aufsteigen lassen.



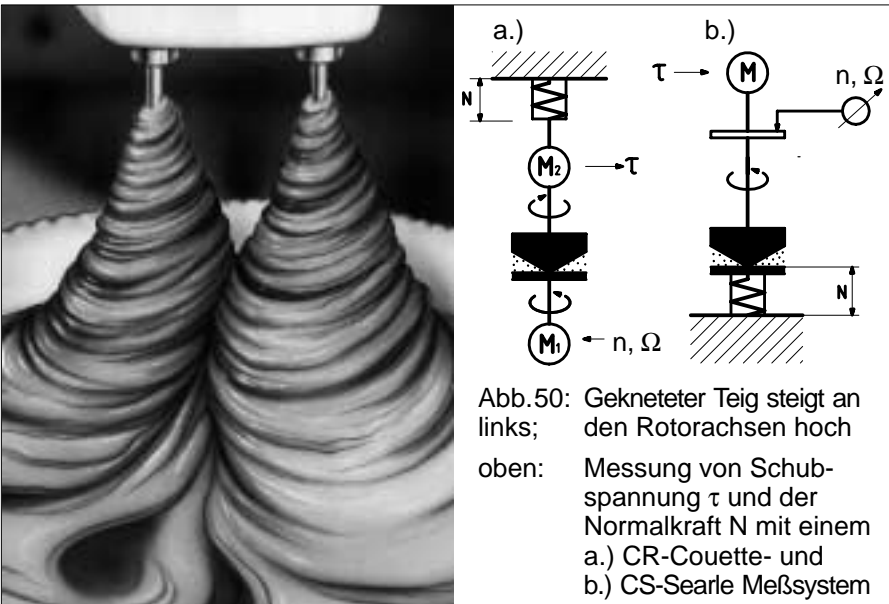
ThermoHaake

Rheologie

Dreht sich ein Drehkörper oder Rotor, so bilden sich in der Flüssigkeit konzentrische, laminare Schichten, deren Umfangsgeschwindigkeiten von innen nach außen abnehmen. Innerhalb dieser Schichten werden sich die Moleküle entwirren, entschlaufen und sich jeweils längs ihrer Kreisbahn orientieren. Bei einer viskoelastischen Flüssigkeit kann man davon ausgehen, daß die Moleküle in den äußeren Schichten mehr gedehnt sind als solche Moleküle, die sich näher an der Drehkörperachse befinden. Ein höherer Verstreckungsgrad bedeutet auch ein höheres Energieniveau für ein polymeres Molekül, das diesem zu entgehen versucht. Hierzu gibt es für so verstreckte Moleküle vorzugsweise die Möglichkeit, durch eine radiale Bewegung in Richtung zur Rotorachse zu wandern. Wenn sich nun alle Moleküle nach innen bewegen wollen, dann wird es dort "überfüllt". Dem dort entstehenden Überdruck können die Moleküle entkommen, indem sie sich nach oben bewegen.

Rotation verursacht demzufolge nicht nur eine Schubspannung entlang der konzentrischen Schichten, sondern noch eine zusätzliche Spannung – die Normalspannung –, die quer zur Schubspannung wirkt. Diese Normalspannung ist die Ursache dafür, daß viskoelastische Flüssigkeiten an rotierenden Rotoren aufwärts fließen und sie schafft axial wirkende Kräfte, die bei Versuchen an viskoelastischen Fluiden mit Rotations-Rheometern versuchen, den rotierenden Kegel von der unteren Platte zu trennen.

Abb. 50 zeigt das bekannte Phänomen an Teigen – hier Mehl mit Wasser –, daß diese bei Rührung an den Rührerachsen hochsteigen.



Thermo Haake

Rheologie

Die Viskoelastizität einer Probe im Meßspalt von Kegel und Platte eines Rotations-Rheometers ist in gleicher Weise Anlaß dafür, daß mit zunehmenden Geschwindigkeitsgefälle das Fluid aus dem Spalt herausgesogen und über den äußeren Rand des Kegels nach oben wandert. Das führt dazu, daß sich die Flüssigkeit im Meßspalt aufspaltet, Luft von außen in diesen Spalt eindringt und danach keine sinnvollen Meßergebnisse mehr erwartet werden können. Prof. Weissenberg hat dieses Phänomen der Entstehung von Normalspannungen bei gescherten viskoelastischen Fluiden erstmalig beobachtet. Deshalb wurde dieser Effekt nach ihm benannt. Er nutzte ihn für das Couette-„Rheogoniometer“, das er schon vor ca. 50 Jahren entwickelte: Zusätzlich zu einem Schubspannungssensor setzte er einen Sensor zur Messung der Normalspannung ein. Dieser zweite Sensor wurde unter der Rotorachse in Form einer axial wirkenden Meßfeder positioniert, deren Auslenkung ein Maß für die im Meßspalt wirksame axiale Kraft darstellt. Sie ist proportional zur Normalkraft und sie ist somit ein Maß für die elastische Komponente im Fließverhalten von viskoelastischen Fluiden.

Heute gibt es eine Reihe von miteinander konkurrierenden, moderneren Rheometern auf dem Weltmarkt, die ebenfalls eine Messung der Normalspannung ermöglichen. Bei Couette-Rheometern stützt sich die Achse des stationären Kegels oder der oberen Platte auf dem Normalspannungs-Sensor ab – Abb 50 a. Bei Searle-Rheometern kann ein geeigneter Drucksensor in der stationären unteren Meßplatte angeordnet werden – Abb. 50 b.

Der Normalspannungssensor muß sehr steif ausgelegt werden, um ein merkbares axiales Öffnen des Meßspaltes unter der Wirkung der Normalspannung zu verhindern. Eine solche, nicht-dedektierte Öffnung würde die Geometrie des Meßspaltes besonders bei Kegeln mit kleinen Öffnungswinkeln wesentlich verändern und zu gravierenden Meßfehlern führen. Bei modernen Rheometern wird die axiale Position der rotierenden Kegel/Platte zur unteren Platte kontinuierlich mit einem speziellen Positionssensor mit einer Genauigkeit von wenigen μ bestimmt. Damit kann dann das von der Normalspannung abhängiges Öffnen des Meßspaltes durch eine programmierte Vorschubbewegung der unteren Meßplatte automatisch kompensiert werden.

Der Nachteil dieser Bestimmung der Elastizität mit Hilfe einer radial offenen Kegel/Platte-Meßeinrichtung eines Rotations-Rheometers ist es, daß es dabei zu der mit keiner Methode verhinderbaren, radialen Aufspaltung der Probe im Scherspalt beim Erreichen von hohen Geschwindigkeitsgefällen kommt – Abb 33. Dies ist eine Störung, die ihre Ursache findet in der Elastizität der Probe hat, also gerade auf der Eigenschaft beruht, die man messen möchte. Die Normalspannungs-Messungen an viskoelastischen Flüssigkeiten mit Platte/Kegel- oder Platte/Platte Maßeinrichtungen sind dadurch auf relativ niedrige Bereiche des Geschwindigkeitsgefälle beschränkt, die z.B. bei Polymerschmelzen selten Werte höher als $\dot{\gamma} = 10$ bis 50 1/s zulassen. Wer rheologische Meßwerte für solche Schmelzen bei hohen Geschwindigkeits-

Thermo Haake

Rheologie

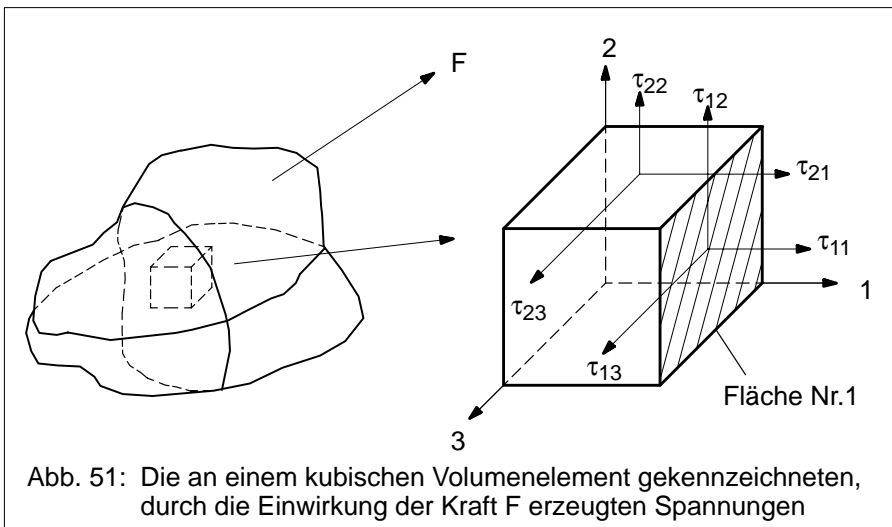
gefallen fordert, wird auf Messungen mit Hochdruck-Kapillar-Viskosimeter verwiesen, die jedoch nur Viskositätsmeßwerte liefern. Allerdings lassen sich aus gemessenen Werten der Strangaufweitung am Extrudat auch relative elastische Kennwerte gewinnen.

Hinweis:

Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß Viskositätsmessungen von Newtonschen Ölen, die eine solche elastizitätsbedingte Störung nicht aufweisen, mit Platte/Kegel-Meßeinrichtungen in Verbindung mit Rotations-Rheometern auch in Bereichen des Geschwindigkeitsgefälles $\dot{\gamma} = 10\,000\, 1/s$ oder darüber möglich sind, und damit gute Meßergebnisse erzielt werden können. – unter der Voraussetzung, daß man mit der unvermeidbaren Scher-erwärmung in der Prüfschubstanz mit abgewandelten Meßmethoden ausreichend "fertig wird" bzw sie in geeigneter Weise rechnerisch kompensieren kann.

B. Definition der Normalspannungen und der Normalspannungs-differenzen

Wenn eine Kraft F auf einen beliebig geformten Körper einwirkt, der gedanklich in Inneren ein kubisches Volumenelement beinhaltet, so kommt es zu einer Verformung dieses Körpers. Die aus der Krafteinwirkung resultierenden Spannungen können an dem Volumenelement in Form von 9 unterschiedlichen – nur 6 gezeichnet – Spannungskomponenten dargestellt werden – Abb. 51.



Thermo Haake

Rheologie

Man kann für jede der sechs Flächen, die das Volumenelement begrenzen, die Normalspannungskomponente definieren, die vertikal auf jeder Fläche wirkt. Ebenso lassen sich die Schubspannungskomponenten kennzeichnen, die tangential in allen Flächen wirksam sind.

Dabei ist es üblich, die Schubspannungskomponenten als τ_{ij} zu bezeichnen, wobei das erste Suskript "i" sich auf die Fläche bezieht, auf die die Spannung einwirkt. Dabei ist die Fläche "i" die Fläche, auf der die Normalspannung in die "i"-Richtung weist. Das zweite Suskript "j" bezeichnet die Richtung der Spannungskomponente.

Eine Spannungskomponente wird als positiv gerichtet bezeichnet, wenn sie in der Richtung der Koordinatenachse weist. Alle Spannungen können in einem Spannungstensor kombiniert werden:

$$\tau = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{bmatrix}$$

Dieser Tensor läßt sich vereinfachen:

- a.) $\tau_{ij} = \tau_{ji}$, damit bleiben 6 unabhängigen Spannungskomponenten erhalten.
- b.) Im Falle von inkompressiblen Fluiden können die absoluten Werte der 3 Normalspannungskomponenten die Deformation eines solchen Fluids nicht beeinflussen. Die Deformation beruht dann nur auf der Differenz der Normalspannungen und dem isotropischen Druck oder – was das gleiche ist – auf der Differenz der 3 Normalspannungen.

Wenn Normalspannungsdifferenzen zur Messung herangezogen werden, dann benötigt man nur zwei von ihnen, um den Einfluß aller 3 Normalspannungen bei der Deformation eines Fluids zu kennzeichnen.

Im allgemeinen Fall der Deformation eines inkompressiblen Fluids kann die Deformation ausreichend durch die 3 folgenden Schubspannungen gekennzeichnet werden:

$$\begin{array}{ll} \tau_{12} & (\text{ist gleich zu } \tau_{21}) \\ \tau_{13} & (\text{ist gleich zu } \tau_{31}) \\ \tau_{23} & (\text{ist gleich zu } \tau_{32}) \end{array}$$

Hinzu treten müssen noch die beiden Normalspannungsdifferenzen:

$$N_1 = (\tau_{11} - \tau_{22})$$

$$N_2 = (\tau_{22} - \tau_{33})$$

In dem speziellen Fall von idealen Fließbedingungen – laminar und stationär –, wie sie weitgehend in Meßeinrichtungen von Rotations-Rheometern (Kegel/Platte-, Platte/Platte- und in koaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen) vorliegen, wird die Scherdeformation in der Weise realisiert, daß τ_{13} und τ_{23} gleich null sind. damit reduziert sich die Spannungsangabe auf:

τ_{12} → die Schubspannung

$N_1 = (\tau_{11} - \tau_{22})$ → die "erste Normalspannungsdifferenz"

$N_2 = (\tau_{22} - \tau_{33})$ → die "zweite Normalspannungsdifferenz"

Thermo Haake

Rheologie

N_1 ist zuständig für den Axialdruck im Kegel/Platte- oder im Platte/Platte-Meßspalt, während N_2 sich aus der Veränderung des Massedrucks im Meßspalt in radialer Richtung mit geeigneten, in die Meßplatte eingebauten Sensoren bestimmen läßt. Um die Fließeigenschaften eines Fluids als Funktion der Verformungsgeschwindigkeit – im Falle eines einfachen Scherfließens: das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ – zu definieren, benötigt man nur die folgenden 3 Funktionen: die Viskosität:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \tau_{12} / \dot{\gamma} \quad [30]$$

$$\text{der "1. Normalspannungskoeffizient": } \psi_1(\dot{\gamma}) = (\tau_{11} - \tau_{22}) / \dot{\gamma}^2 = N_1 / \dot{\gamma}^2 \quad [31]$$

$$\text{der "2. Normalspannungskoeffizient": } \psi_2(\dot{\gamma}) = (\tau_{22} - \tau_{33}) / \dot{\gamma}^2 = N_2 / \dot{\gamma}^2 \quad [32]$$

Im Falle einer Viskositätsmessung an einer Flüssigkeit, die ein rein-Newtonsches Fließverhalten aufweist, sind beide $\psi_1(\dot{\gamma})$ und $\psi_2(\dot{\gamma})$ gleich null. Werden solche idealen Flüssigkeiten unter idealen Fließbedingungen untersucht, so lassen sie sich rheologisch ausreichend durch die gemessene dynamische Viskosität η kennzeichnen.

C. Messung der Normalspannungsdifferenzen

a.) Kegel/Platte-Meßeinrichtung

Die Normalspannungsdifferenz N_1 läßt sich bestimmen durch die Messung der Normalkraft F_n , die den Kegel von der unteren Meßplatte zu trennen versucht, wenn viskoelastische Fluide untersucht werden.

$$N_1 = 2 \cdot F_n / \pi \cdot R^2 \quad [\text{Pa}] \quad [33]$$

das Geschwindigkeitsgefälle ist: $\dot{\gamma} = \Omega / \alpha$

F_n = Normalkraft, die auf den Kegel in axialer Richtung wirkt [N]

R = äußerer Radius des Kegels [m]

Ω = Winkelgeschwindigkeit [rad/s]

α = Öffnungswinkel des Kegels [rad]

b.) Platte/Platte-Meßeinrichtung

Bei dieser Maßeinrichtung bestimmt man die Differenz beider Normalspannungsdifferenzen:

$$N_1 - N_2 = (2 \cdot F_n / \pi \cdot R^2) \cdot [1 + 1/2 \cdot d \ln F_n / d \ln \dot{\gamma}_R] \quad [34]$$

$$\dot{\gamma}_R = \Omega \cdot R / h$$

h = Abstand der beiden Platten von einander

R = äußerer Radius der Platten

F_n = Normalkraft, die auf die Platten in Axialrichtung wirkt .

Die Differenz $N_1 - N_2$ bezieht sich auf das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_R$ am äußeren Rand der Platte. Wenn man eine Kegel/Platte-Meßeinrichtung verwendet für die Messung von N_1 , und danach Versuche macht mit einer Platte/Platte-Meßeinrichtung und damit ($N_1 - N_2$) bestimmt – unter der Voraussetzung von dem gleichen Wert von $\dot{\gamma}_R$, bei beiden Messungen –, so

ThermoHaake

Rheologie

kann man den Wert von N_2 durch die Kombination der Meßergebnisse beider Messungen errechnen.

Die zweite Normalspannungsdifferenz N_2 ist normalerweise im Vergleich zu N_1 sehr klein. In der Literatur wird N_2 oft ein kleiner negativer Wert zugewiesen. Die Bestimmung von N_2 verlangt ein überaus sorgfältiges Messen und meist auch hierfür speziell entwickelte Rheometer, wobei der Meßzeitaufwand beträchtlich ist. Im Rahmen normaler industriell genutzter Rheometrie wird man fast immer auf die Messung der zweiten Normalspannungsdifferenz verzichten können.

Die Messung von N_1 ist dagegen äußerst aussagekräftig, um z.B. Beschichtungsvorgänge von Schmelzklebern auf Möbelfurnieren zu charakterisieren. Hierbei wird es bei der Verwendung einer Platte/Platte-Meßeinrichtung im allgemeinen akzeptiert, wenn die gemessene Normalkraft F_n allein als N_1 anstelle von $(N_1 - N_2)$ ausgewertet wird,

Typische Meßergebnisse an zwei viskoelastischen Proben, mit einem Normalspannungs-Sensor ausgerüsteten Rheometer zeigen die folgenden Diagramme von Abb. 52.

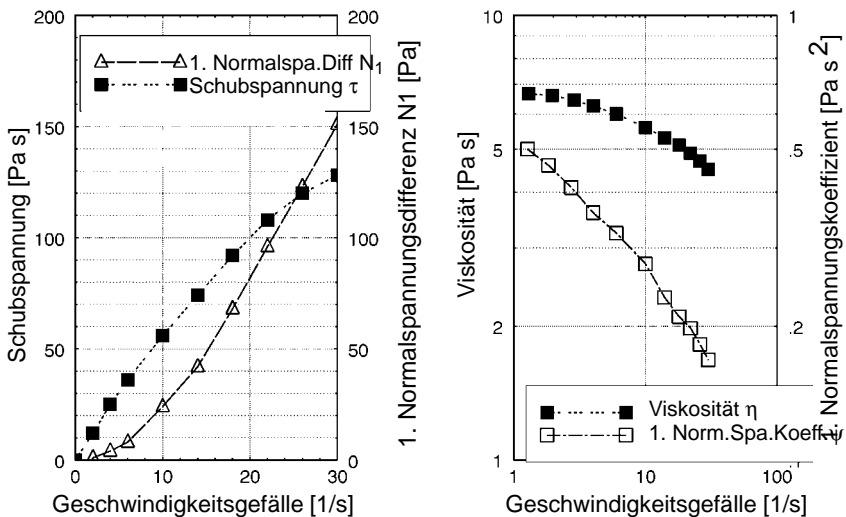


Abb. 52: Meßergebnisse des viskosen und des elastischen Fließverhaltens eines Schaumbad-Konzentrates.
Kegel/Platte-Meßeinrichtung, Kegelradius 30 mm, bei 37°C

ThermoHaake

Rheologie

Abb. 52 zeigt am Beispiel eines Schaumbad-Konzentrates, daß bei niedrigen Werten des Geschwindigkeitsgefälles die Schubspannung um fast eine Dekade größer ist als die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 . Dieses Verhältnis von τ zu N_1 dreht sich schon beim Überschreiten von $\dot{\gamma}_R > 25$ 1/s um. Von da ab ist das rheologische Verhalten dieses Konzentrates mehr durch sein elastisches und weniger durch sein viskoses Verhalten bestimmt. Wenn dies geschieht, dann kann man eine so ausgeprägte elastische Komponente erwarten, daß diese Masse partiell aus dem Meßspalt herausgezogen wird und die Gefahr von völlig fehlerhaften Meßergebnissen besonders bei noch weiter erhöhten Geschwindigkeitsgefällen übergroß wird. Rechner-Software erlaubt es, die Meßdaten von τ und N_1 in η und ψ_1 umzuwandeln. Die Steigungen beider Kurven von Viskosität η und dem 1. Normalspannungskoeffizienten ψ_1 zeigen, daß für noch niedrigere Werte des Geschwindigkeitsgefälles, als für diese Versuche verwendet wurden, die Kurve von ψ_1 die Viskositätskurve schneidet und danach über ihr verläuft.

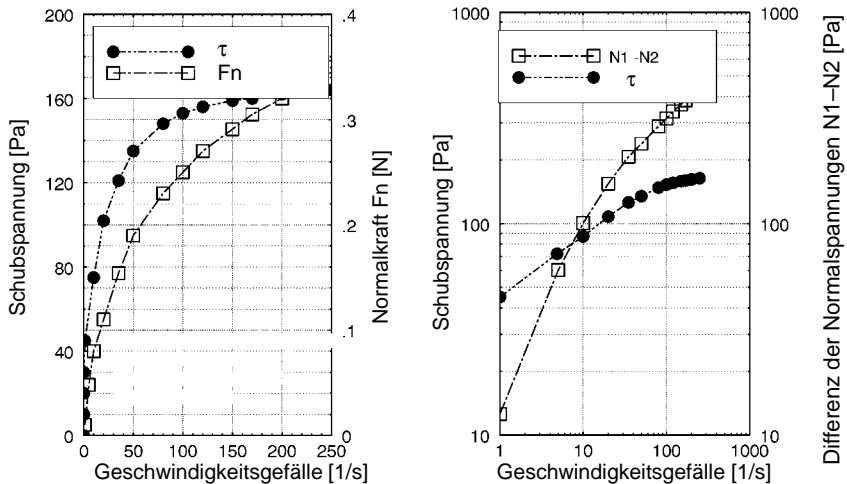


Abb. 53: Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens von pharmazeutischen Gelen: Platte/Platte-Meßeinrichtung, Plattenradius: 15mm, Abstand: 2 mm

Dies entspricht auch vielen Literaturhinweisen, daß immer für sehr niedrige Geschwindigkeitsgefälle die Werte von ψ_{10} die von η_0 überragen. Die Division des Normalspannungswertes durch das Quadrat des Geschwindigkeitsgefälles gibt den Kurven vom Normalspannungskoeffizienten ψ und der Viskosität η als Funktionen des Geschwindigkeitsgefälles $\dot{\gamma}$ einen gleichsinnigen Verlauf, d.h. für sehr kleine Werte von $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ werden sowohl η_0 wie auch ψ_{10} Konstanten unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle. Dies ist der Bereich

Thermo Haake

Rheologie

der Versuchsbedingungen, in dem die viskoelastische Fluide im Bereich der linearen Viskoelastizität – auf diesen Begriff wird später noch näher eingegangen – beansprucht werden. Beide Größen von η_0 wie auch ψ_{10} sind unter diesen Bedingungen keine transienten Größen, d.h. unabhängig von der Versuchszeit.

$$\psi_1 = N_1 / \dot{\gamma}^2 \quad [\text{Pa} \cdot \text{s}^2]$$

Die Abb. 53 zeigt ein ähnliches Meßergebnis – diesmal mit einer Platte/Platte-Meßeinrichtung – an einem pharmazeutischem Gel, das eine ausgeprägte Fließgrenze aufweist. Die Kurven in linearen und logarithmischen Koordinaten machen deutlich, daß die elastische Komponente im viskoelastischen Verhalten der Probe die viskose Komponente schon bei recht niedrigen Geschwindigkeitsgefällen überträgt.

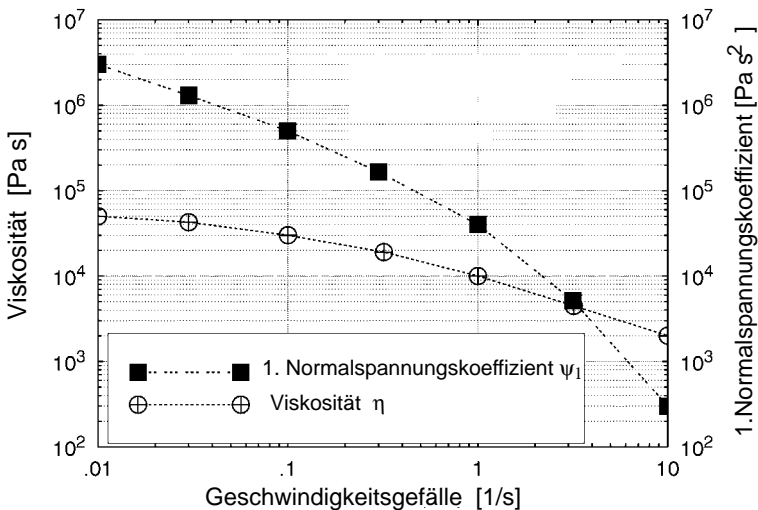


Abb. 54: Untersuchung des viskoelastischen Fließverhaltens einer PE-Schmelze: Platte/Platte-Meßeinrichtung
Plattendurchmesser 35 mm und Plattenabstand 2 mm; 190 °C

Die Abb. 54 zeigt die Kurven von Viskosität η und des 1. Normalspannungskoeffizienten ψ_1 als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles $\dot{\gamma}$ am Beispiel einer Polyäthylenschmelze unter Verwendung einer Platte/Platte-Meßeinrichtung. Dieses Diagramm überstreicht 3 Dekaden von $\dot{\gamma}$, aber dieser Bereich ist immer noch nicht weit genug, daß die Werte von η und ψ_1 die konstanten Werte von η_0 und ψ_{10} erreichen. Die Messung der viskosen und der

elastischen Eigenschaften einer solchen PE-Schmelze bei kleinen oder sogar sehr kleinen Geschwindigkeitsgefällen bietet große meßtechnische Probleme besonders in Hinblick auf die Messung der Normalspannungen. Diese sind dann von so kleiner Größenordnung, daß die Normalspannungs-Sensoren meist nicht empfindlich genug sind, um signifikante Meßdaten zu liefern. In Kapitel 9 wird ausgeführt, daß es möglich ist mit Hilfe der WLF-Superposition die Schmelzen bei verschiedenen Versuchstemperaturen zu untersuchen und danach die so gewonnene Gruppe von Meßkurven zu einer "master-curve" zusammenzuschieben, die dann nicht nur wie in Abb. 54 drei Dekaden des Geschwindigkeitsgefälles sondern bis zu sechs Dekaden überstreicht. Die Messung der Schubspannung und der Normalspannung im Bereich von mittelgroßen Geschwindigkeitsgefällen charakterisiert die Schmelzenproben unter Bedingungen der **nicht-linearen** Viskoelastizität, d.h. unter Bedingungen, die typisch sind für Verarbeitungsprozesse wie der Beschichtung, des Sprühens und des Extrudierens. Bei diesen Produktionsmethoden ist die elastische Komponente von hochmolekularen Polymeren wie in Schmelzen oder in Lösungen oftmals bedeutsamer als das viskose Verhalten dieser Stoffe. Elastizität ist in vielen Fällen die entscheidende Größe bei Fließstörungen, die die Ausstoßrate in der Produktion begrenzt und oftmals die Ursache für Produktionsausschuß ist.

Die Messung von η und N_1 kennzeichnet die Viskoelastizität von Proben unterschiedlich zu den im folgenden beschriebenen dynamischen Messungen, die dahingehend ausgelegt werden, daß die Bedingungen des linear-viskoelastischen Bereiches eingehalten werden.

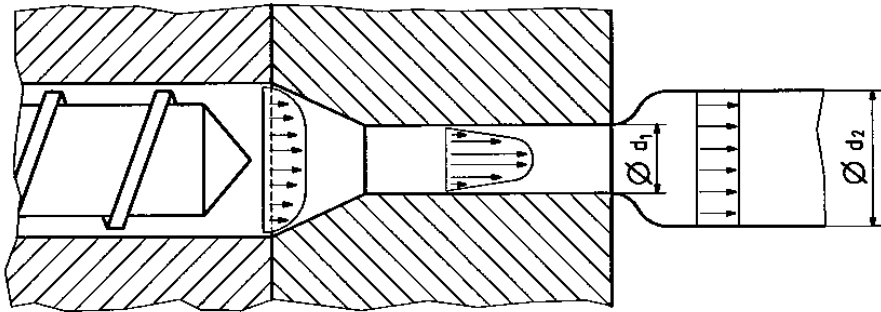
Für sehr kleine Deformationsgeschwindigkeiten ($\dot{\gamma}_R$ und Oszillationsfrequenz ω) kann die 1. Normalspannungsdifferenz $N_1(\dot{\gamma}_R)$ gleich gesetzt werden dem Speichermodul $G'(\omega)$ von dynamischen Messungen.:

$\lim 1/2 \cdot N_1(\dot{\gamma}_R) / \dot{\gamma}_R^2 = \lim G'(\omega) / \omega^2$, wenn beide $\dot{\gamma}_R$ und $\omega \rightarrow 0$.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die 1. Normalspannungsdifferenz im Normalfall eine transiente Größe ist. Wenn man einen konstanten Wert des Geschwindigkeitsgefälles wählt und die Entstehung von N_1 in Abhängigkeit der Versuchszeit aufträgt, so werden sich stationäre Werte von N_1 erst nach Ablauf eines mehr oder weniger langen Zeitablaufs einstellen. Nur im linear-viskoelastischen Bereich sind N_1 und ψ_1 unabhängig von der Scherzeit.

4.3.2 Strangaufweitung und Schmelzenbruch an Extrudaten

Beim Extrudieren von Polymerschmelzen erhält man oft Extrudate, die im Vergleich zur Düse einen viel größeren Querschnitt aufweisen. In Abb. 55 sieht man, daß ein zylindrisch geformtes Volumenelement im Durchmesser schmaler und längs stark gestreckt wird, wenn es die Düse passiert.



Volumenelemente

Ø x Länge [mm]:



Ø 3 x 3



Ø 1,5 x 12



Ø 2,2 x 5,6

Abb. 55: Strangaufweitung einer extrudierten Schmelze verursacht durch deren viskoelastischen Eigenschaft.

Ein beträchtlicher Teil der potentiellen Energie bzw. des Massedruckes, der beim Eingang in die Kapillare/Extruderdüse herrscht und die Schmelze durch die Kapillare fördert, wird zur elastischen Verformung und Reckung der Moleküle in Fließrichtung aufgewendet. In den gereckten Molekülen wird die Verformungsenergie temporär gespeichert, bis die Schmelze die Kapillare verläßt. Hier – bei Umgebungsdruck – kann sich die Schmelze entspannen/relaxieren. Das Extrudat vergrößert dabei seinen Durchmesser, wobei der Extrudatsrang im gleichen Verhältnis kürzer wird. Das Verhältnis der Querschnitte von Extrudat und Kapillardüse steigt prozentual mit der Extrusionsrate. Es hat sich gezeigt, daß die Ermittlung der Strangaufweitung mit anderen Methoden der Elastizitätsmessung korreliert. Das Messen der Strangaufweitung liefert dabei ein relatives Maß für die Eigenschaft der Elastizität. Sie kann zur Unterscheidung der Verarbeitbarkeit von verschiedenen Arten von Polymeren und deren Mischungen herangezogen werden. Der Durchmesser des Extrudats wird berührungslos mit Hilfe von Laserstrahlen bestimmt, die von einer Lichtquelle ausgehen. Dabei wird der Schatten, den das Extrudats auf eine lichtempfindlichen Sensorplatte wirft, abgetastet und ein dem Durchmesser des Stranges proportionales Signal gewonnen. Die Strangaufweitung des Extrudats wird normalerweise nahe des Austritts der Schmelze aus der Kapillaren gemessen: z.B. ca 10 mm vom Düsenende. Hier ist das Extrudat noch eine Schmelze gleichmäßiger Temperatur. Das Extrudat erweitert seinen Durchmesser und es wird längs verkürzt. Andererseits reicht die Zeit nicht aus, in der die Schmelze vom Düsenende bis zur Laserstrahl-Meßstelle gefördert wird, um zur einer vollständigen Rückerholung der

Thermo Haake

Rheologie

elastischen Molekülverformung zu kommen. Da die elastische Entspannung der Polymermoleküle zu diesem Zeitpunkt noch nicht den Endwert erreicht hat, kann auch die Strangaufweitung kein absolutes Maß der Schmelzen-Elastizität darstellen.

Eine Messung der Strangaufweitung stellt somit im Vergleich zur Messung der Normalkräfte mit Rotations-Rheometern keine absolute Meßmethode der elastischen Komponente von Schmelzen dar. Aber sie bietet sinnvolle relative Elastizitätsdaten bei Werten des Geschwindigkeitsgefälles an, die bis zu $\dot{\gamma} = 5\,000\,1/s$ oder höher liegen, und bei denen keine andere Methode der Elastizitätsmessung und insbesondere nicht die mit den offenen Kegel/Platte- oder Platte/Platte-Meßeinrichtungen von Rotations-Rheometern Verwendung finden kann.

Bei hochelastischen Schmelzen kommt es vor, daß die Oberfläche des Extrudats bei hohen Extrusionsraten "wild" verformt und aufgebrochen aussieht. Dieses Phänomen ist unter dem Namen "Schmelzenbruch" bekannt. Bei jeder Polymerschmelze gibt es eine Obergrenze für eine bezogen auf die Molekülstruktur zulässige elastische Deformation, die noch ein gleichmäßiges Fließen durch die Düse ermöglicht. Wird diese Obergrenze überschritten, treten schon beim Durchgang durch die Kapillare oszillierend auftretende Störungen bei der Wandhaftung der Schmelze an der Kapillarwandung auf, die nach Austritt der Schmelze aus der Kapillaren zu den oben genannten Oberflächenstörungen an dem Extrudat führen. Mit dem Auftreten des Schmelzbruches, der auch mit Drucksensoren an starken Schwankungen des Massedruckes nachweisbar ist, wird der Bereich stationärer Fließbedingungen verlassen und damit die Grundlage für rheologische Messungen verloren. Dieser Schmelzenbruch, der sich bei einer für jede Schmelze spezifischen Durchflußrate sowie bei bestimmten Versuchsbedingungen von Massetemperatur und Kapillar-Geometrie einstellt, ist eine absolute Grenze für alle auswertbaren Meßergebnisse der Schmelzenelastizität die auf der gemessenen Strangaufweitung beruhen. Ein Überschreiten dieser Grenzbedingungen führt zu sinnlosen Elastizitäts- und Viskositätsdaten.

4.3.3 Kriechen und Rückverformung

4.3.3.1 Beschreibung der Meßmethode

Diese Bezeichnung steht für eine andere Methode zur Messung von Viskoelastizität von Fluiden, mit der eine genaue Unterscheidung zwischen dem viskosen und dem elastischen Anteil bei diesem rheologischen Phänomen möglich ist. Im Vergleich zu den Normalkraftmessungen, die die Abhängigkeit von Viskosität und Elastizität vom Geschwindigkeitsgefälle aufzeigen, führen die Messungen auf der Basis von Kriechen und Rückerholung einen zusätzlichen Parameter ein. Dieser kennzeichnet zusätzlich die **Reaktions-**

Thermo Haake

Rheologie

zeit, mit der die viskosen und elastischen Eigenschaften von Festkörpern und Flüssigkeiten auf eine Scherung reagieren.

Diese Meßmethode läßt sich an einfachen Beispielen erklären:

a.) Rein elastische Reaktion auf eine schnelle Verformung.

Schlägt man mit einem Hammer auf ein Stück vulkanisierten Gummis, so führt dies kurzfristig zu einer Delle in der Gummioberfläche. Doch da so ein Gummistück sehr elastisch ist, wird der Hammer zurückgefedert. Die Delle in der Gummioberfläche verschwindet in Bruchteilen einer Sekunde: die Probenoberfläche ist erneut völlig intakt, d.h. die kurzzeitig aufgetretene Materialdeformation ist vollkommen zurückgestellt.

Einen vergleichbaren Versuch könnte man auch mit einem scheibenförmigen Prüfkörper aus Gummi in einem Rotations-Rheometer mit einer Platte/Platte Meßeinrichtung durchführen:

Wirkt eine konstante Schubspannung über die obere Platte aufgebracht, so wird die Probe mit einem bestimmten Verdrehwinkel verformt. Der Winkel dieser Verdrillung (Deformation) wird durch den Federmodul des vulkanisierten Gummis charakterisiert. Schubspannung und resultierende Deformation hängen linear voneinander ab. Wird die Schubspannung verdoppelt, verdoppelt sich auch die Deformation. Diese verdrillte Gummiprobe verhält sich ähnlich wie eine Spiralfeder aus Metall, die unter Belastung auseinandergezogen oder zusammengedrückt wird. Die Deformation bleibt so lange erhalten, wie die verformende Kraft wirkt. Bei Entlastung verschwindet die Deformation sofort und vollkommen. Die Deformationsenergie wird in der Feder – als Beispiel eines idealen Festkörpers – oder bei dem oben beschriebenen Versuch in der Gummiprobe elastisch gespeichert. Bei Entlastung entspannt sich die Feder/Probe zu 100%. In Abb. 56 wird diese Belastung/Deformation als Funktion der Zeit als Linie mit Dreieck-Kennzeichen graphisch dargestellt.

ThermoHaake

Rheologie

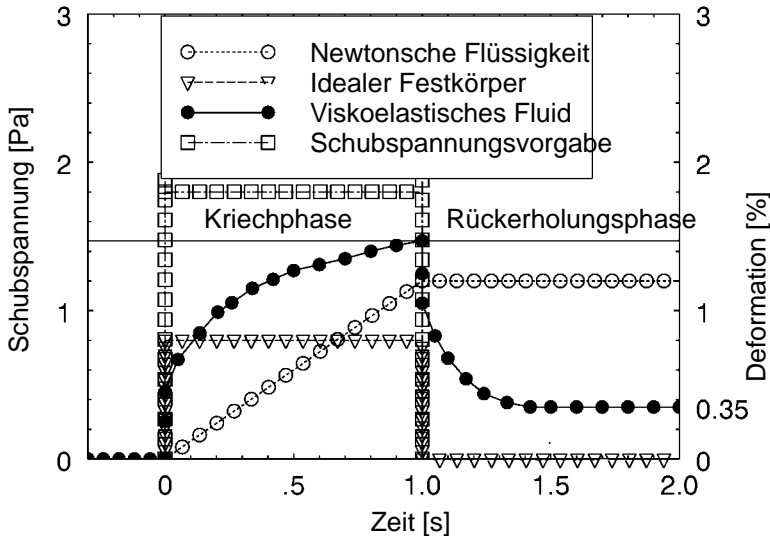


Abb. 56 Kriech- und Rückverformungsversuche: Vorgabe einer Schubspannung und die Verformungsreaktion von verschiedenen Typen von Materialien.

b.) Viskoses Fließen als Reaktion auf eine Schubspannung.

Ein völlig anderes Verhalten zeigt Wasser, das aus einer Flasche auf eine ebene Tischoberfläche gegossen wird. Das Wasser bildet eine Pfütze auf dem Tisch, die solange auseinanderfließt, bis die gesamte Wasserschicht sehr dünn geworden ist: Nur die Oberflächenspannung des Wassers verhindert, daß das Wasser unendlich weit und vom Tisch abläuft. Die kinetische Energie des Wassers, das auf die Tischoberfläche auftrifft, und die Schwerkraft der oberen Wasserschichten zwingen das Wasser zum Fließen. Ist diese Energie aufgebraucht, so verändert sich die Lage der Wassermoleküle nicht mehr: sie bleiben, wo sie in diesem Augenblick sind. Da Wasser nicht elastisch ist, wird es niemals von selbst in die Flasche zurückfließen. Die Energie, die das Wasser fließen ließ, hat sich vollkommen in Scherwärme umgewandelt, d.h. die Verformungsenergie ist verbraucht.

Füllt man nun zum Vergleich eine Wasserprobe in einen Platte/Platte- oder Kegel/Platte-Spalt einer Meßeinrichtung und läßt eine konstante Schubspannung einwirken, so stellt sich die Deformationskurve als Funktion der Zeit als eine mit konstantem Winkel ansteigende Gerade dar. Entfällt die Schub-

Thermo Haake

Rheologie

spannung, so bleibt der Kegel oder die Platte stehen und der in diesem Augenblick erreichte Wert der Deformation in der Wasserprobe bleibt vollkommen erhalten – Abb. 56 – Markierung durch offene Kreise.

c.) Viskoelastische Verformung

Das Verhalten von viskoelastischen Fluiden, die modellartig als Dispersionen von langkettigen Molekülen mit federähnlichen Zwischengliedern in einem hochviskosen Öl beschrieben wurden, liegt irgendwo zwischen den beiden Reaktionen, wie sie zuvor als Beispiele für eine ideal-elastische oder eine ideal-viskose Proben deformation ausgeführt wurden. Wird ein solches Fluid durch einen konstanten Wert einer Belastung oder Spannung beaufschlagt, so kann das Fluid mit mehreren einander folgenden, zeitbezogenen Deformationsphasen reagieren – Abb. 56 – Markierung mit schwarzen Punkten:

Den Anfang macht eine spontane Dehnung der Federzischenglieder, die parallel zur Belastungsrichtung angeordnet sind. Danach werden die anderen Federsegmente gedreht und ebenfalls gedehnt. Die verschlachten Langkettenmoleküle, die mit temporären Knotenpunkten ein grobmaschiges Netz bilden, werden zuerst innerhalb der mechanischen Grenzen dieses Netzes zwischen den Knotenpunkten gedehnt und danach kann es zu einer irreversiblen Entschlafung der Moleküle kommen, wobei sich die sie umgebende viskose Masse – in diesem Modell: das hochviskose Öl – diesem Vorgang widersetzt und ihn verzögert.

Zeichnet man den Verformungsverlauf eines viskoelastischen Fluids als Funktion der Zeit auf, so wächst die Deformation anfangs rasch und oft in einem Stufenschritt. Danach nimmt die Deformationsgeschwindigkeit ab. Diese Deformationskurve geht zum Schluß nach einigen Minuten oder länger asymptotisch in eine Gerade mit konstanter Steigung über: Das Fluid zeigt nun ein vollkommen viskoses Verhalten als Reaktion auf die wirksame Schubspannung: In der viskosen Matrixmasse fließen die elastisch gedehnten Federelemente mit. Die Verformung steigt mit der Zeit unbegrenzt.

Handelt es sich bei der Probe um einen viskoelastischen Festkörper, so wird die Deformationskurve bei Schubspannungen unterhalb der Fließgrenze allmählich asymptotisch einen konstanten Wert der Deformation einnehmen: die Deformationskurve verläuft dann parallel zur Zeitabszisse.

Während des Kriechversuches ergibt sich als Folge des in dieser Phase wirkenden, konstanten Wertes der Schubspannung bei viskoelastischen Flüssigkeiten ein transients – zeitabhängiger – Deformationsvorgang, der auf voneinander nicht einfach unterscheidbare Bestandteilen der viskosen oder elastischen Komponenten des rheologischen Verhaltens zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu der Kriechphase kann in der Rückholungsphase diese viskose von der elastischen Komponente unterschieden werden. Nach der momentanen Entlastung der Probe kann man nach Ablauf

Thermo Haake

Rheologie

einer angemessenen Rückverformungszeit genau bestimmen, welcher Anteil der in der Kriechphase erreichten Verformung permanent erhalten bleibt, d. h. auf ein viskoses, irreversibles Fließen zurückzuführen ist, und wie weit es zu einer reversiblen Rückverformung kommt, die mit der Größe der elastisch gespeicherte Verformungsenergie korreliert – Abb. 56.

Die Rückverformung, wie auch das vorherige Kriechen, sind stark zeitabhängig. Will man die Prozentsätze des viskosen und elastischen Verhaltens mit Hilfe der Rückerholung exakt bestimmen, so wären dazu unendlich lange Relaxationzeiten notwendig. In der Praxis kann man feststellen, daß die Rückverformungskurve bei den meisten viskoelastischen Fluiden nach etwa 5 bis 10 Minuten ein der Viskosität proportionales, bleibendes Verformungsniveau angenommen hat. Bei Polymeren mit hohem Molekulargewicht, wie z.B. bei Rohkautschuk und bei unvulkanisierten Gummimischungen bei Versuchstemperaturen unter 100°C kann diese Rückerholungsphase bis zum Erreichen eines konstanten Verformungsniveaus oftmals Stunden oder sogar einen ganzen Tag dauern. Denken wir wieder an das Gedanken-Modell der molekularen Federsegmente in einem sie umgebenden viskosen Öl oder sogar in einem bei der Versuchstemperatur sehr hochviskosen Bitumen, so erscheint es verständlich, daß einerseits die verformten Federn während der Rückerholungsphase bestrebt sind, wieder vollkommen in ihren entspannten Zustand zurückzukehren, daß aber andererseits die sie umgebende Masse – das hochviskose Bitumen – sie daran hindert. Die Entspannung der Federelemente muß zu einem Mikrofließen von Molekülen oder von Volumenelementen der Matrixmasse entgegengesetzt zur Richtung der ursprünglichen Kriechverformung führen. Unter den beschriebenen Bedingungen wird dieses Mikrofließen sehr langsam vor sich gehen. Man wird in der Endphase der Rückerholung mit einem Geschwindigkeitsgefälle des Mikrofließens in der Größenordnung von $\dot{\gamma} = 10^{-5}$ 1/s oder noch geringer rechnen müssen. Dies ist nahe an der Nullviskosität η_0 der umgebenden Matrixmasse, die bei diesem Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_0$ den höchsten für diese Masse charakteristischen Viskositätswert hat. Diese Überlegungen lassen es verständlich erscheinen, daß es bei hochmolekularen Polymeren zu sehr langen, oftmals viele Stunden dauernden Rückverformungs/Relaxationszeiten kommen kann.

Hier soll noch ein neuer Aspekt zur Bewertung der Viskoelastizität erwähnt werden: die lineare Viskoelastizität.

Beim stationären Fließen von viskosen Flüssigkeiten wurden Randbedingungen zur Definition solcher Versuchsbedingungen vorgestellt, die die Messung von echten Materialkonstanten, wie z.B. die dynamische Viskosität, erlauben. Eine der genannten Randbedingungen war die Forderung nach laminarem Fließen. Werden nun die Versuchsbedingungen z.B. durch Erhöhen der Drehzahl des Drehkörpers/Rotors so stark verändert, daß das laminare zum turbu-

Thermo Haake

Rheologie

lenten Fließen wird, bedeutet dies ein zusätzliches Drehmoment, das leicht doppelt so hoch oder noch höher ausfallen kann als jenes, das auf ungestörtem, laminaren Fließen beruht. Dieses für das turbulente Fließen erforderliche, erhöhte Drehmoment kann nicht mehr als ein der Absolutviskosität proportionales Meßsignal verstanden werden. Es ist höchstens ein relatives Viskositätsignal, das neben der rheologischen Eigenschaft der Flüssigkeit in einem starken Maß von den gewählten Versuchsbedingungen – hier von der Rotordrehzahl und der Geometrie der Meßeinrichtung abhängt. Die aus solchen Tests außerhalb der aufgezeigten Grenzen der Randbedingungen gewonnenen Daten können immer noch zum relativen Vergleich von Testsubstanzen herangezogen werden, sofern diese Messungen unter den jeweils gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Sie können jedoch nicht als absolute rheologische Daten betrachtet werden.

Bei der Viskoelastizität gibt es ähnliche Randbedingungen bei der Auswahl der Versuchsbedingungen, um echte, absolute rheologische Kennwerte für viskoelastische Substanzen zu gewinnen. Es müssen die Begriffe der linearen und der nicht-linearen Viskoelastizität eingeführt werden. Ersterer bedeutet, daß vorgegebene Schubspannungswerte zu einer jeweils proportionalen Verformung führen: Verdoppelt man die Schubspannung, so verdoppelt sich auch die entsprechende Verformung. Die Theorie der linearen Viskoelastizität liefert lineare Differentialgleichungen, die in geeigneter Weise nach den Koeffizienten gelöst werden, die echte rheologische Materialeigenschaften des Fluids beschreiben. Verändert man aber die Versuchsbedingungen in der Art, daß man z.B. sehr hohe Schubspannungen wählt, die z.B. bei Suspensionen die zwischen Volumenelementen wirksamen van der Waalschen Bindungskräfte überschreiten, so führt dies zu einem strukturviskosen Fließen des Probe. Es verändert sich das Verhältnis von Viskosität zu der Elastizität. Diese Kennwerte hängen dann neben der Art der Probe auch von den gewählten Testparametern und von der Geometrie der Meßeinrichtung ab. Diese Daten können noch zum Vergleich verschiedener Substanzen bei jeweils gleichen Versuchsbedingungen herangezogen werden, stellen aber keine absoluten, rheologische Kennwerte für die Prüfsubstanz dar, die sich mit jedem anderen geeigneten Rheometertyp oder einer anderen Meßgeometrie reproduzieren ließen.

Bei Kriechversuchen wird eine konstante Schubspannung vorgegeben und die zeitabhängige Verformung gemessen. Mathematisch betrachtet, sieht ihre Abhängigkeit voneinander wie folgt aus:

$$\gamma(t) = J(t) \cdot \tau \quad [35]$$

Diese Gleichung führt den neuen Begriff der zeitabhängigen "Nachgiebigkeit" $J(t)$ ein. – englisch : "compliance". Diese stellt ebenfalls eine rheologische Material-Funktion vergleichbar der Viskosität beim stationären Fließen dar. Sie drückt aus, wie "nachgiebig" eine Substanz ist: je höher ihre Nachgiebigkeit/

ThermoHaake

Rheologie

Komplianz ist, um so stärker kann das Fluid unter der Wirkung eines vorgegebenen, bestimmten Schubspannungswertes verformt werden. Die Nachgiebigkeit wird mathematisch beschrieben durch:

$$J(t) = \gamma(t)/\tau \quad [1/\text{Pa}] \quad [36]$$

Solange die untersuchten Proben unter solchen Bedingungen gemessen werden, bei denen die Wechselwirkung von Belastung/Schubspannung und der resultierenden Verformung im linear-viskoelastischen Bereich erhalten bleibt, ist der Wert der Nachgiebigkeit unabhängig von der Größe der einwirkenden Belastung.

Dieser Zusammenhang wird verwendet, um die Versuchsbedingungen zu überprüfen, in denen eine viskoelastische Probe in den Grenzen der linearen Viskoelastizität beansprucht werden darf.

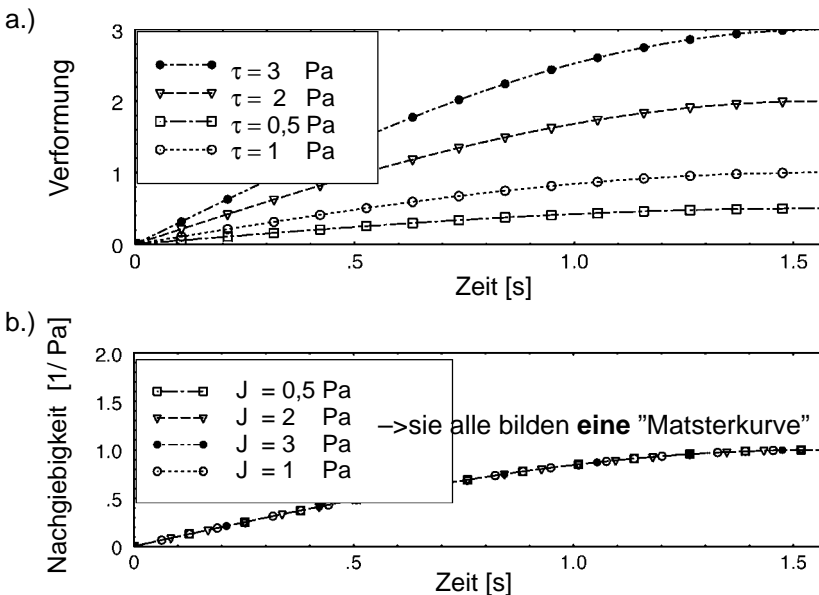


Abb. 57: Kriech-Versuche: Verformungs- und Nachgiebigkeitskurven von einem viskoelastischen Fluid bei unterschiedlich großen Schubspannungswerten, die aber die Grenzen der linearen Viskoelastizität einhalten.

Das untersuchte Fluid wurde unterschiedlich großen Schubspannungen unterworfen – Abb. 57 a.) –, die jeweils in der der Kriechphase konstant

Thermo Haake

Rheologie

blieben. Das Ergebnis dieser Tests ist die Schar der Verformungs/Zeit-Kurven, die innerhalb des linearen viskoelastischen Bereichs zu jedem beliebigen Zeitpunkt Verformungswerte aufweisen, die proportional zur wirkenden Schubspannung liegen. Unter der Annahme, daß die Elastizität des Fluids davon abhängt, daß sich mit temporär entstehenden Knotenpunkten der verschlauften Langkettenmoleküle eine elastische, vergleichsweise feste Netzstruktur bildete, kann man die Proportionalität von Schubspannung und Deformation während des Kriechversuches als Fähigkeit dieses Netzes interpretieren, sich elastisch zu verformen, aber die eigentliche Netzstruktur dabei intakt zu halten. Solche Kriechversuche stellen eine zerstörungsfreie Meßmethode zur Bewertung des rheologischen Verhaltens eines elastischen Festkörpers dar. Die Verformungsenergie innerhalb des Netzes wird reversibel gespeichert und kann bei Wegfall der Schubspannung in der Rückverformung der Netzstruktur wieder freigesetzt werden – siehe auch Abb. 60.

Dividiert man die jeweiligen Werte der Verformung von Polymerschmelzen/–Lösungen oder von Suspensionen durch die entsprechende Schubspannung, so erhält man die gewünschten Nachgiebigkeitswerte $J(t)$. Werden diese Werte als Funktion der Zeit geplottet, so überdecken sich die Scharen der verschiedenen Nachgiebigkeitskurven – sie bilden zusammen **eine** "Masterkurve" –, solange die Versuchsbedingungen die Probe **innerhalb** der Grenzen der linearen Viskoelastizität beanspruchen – Abb. 57 b.).

Bei erheblich höheren Schubspannungen werden die Bindungskräfte speziell bei Suspensionen so weit beansprucht, daß diese Bindungen verloren gehen.: die Substanz zeigt Fließeigenschaften. Das heißt, daß diese höheren Schubspannungen zu einer niedrigeren Strukturviskosität führen, was eine überproportionale Erhöhung der Substanzdeformation zur Folge hat. Die Steigung α der Verformungs/Zeit-Kurven, durch die das entsprechende Geschwindigkeitsgefälle beschrieben wird, wird steiler mit erhöhten Schubspannungswerten: die größere Steigung der Kurven ist ein Zeichen für niedrigere, sich einstellende Viskosität des gescherten Fluids. Bei einem vorgegebenen hohen Schubspannungswert ergibt mit einer reduzierten Viskosität, die dem strukturviskosen Verhalten entspricht, eine erhöhter Wert des Geschwindigkeitsgefälles.

$$\dot{\gamma} = \operatorname{tg} \alpha = \tau / \eta \rightarrow \eta \text{ nimmt ab} \rightarrow \dot{\gamma} \text{ steigt an}$$

Geschieht dies, so beginnen die Nachgiebigkeits-Kurven der Versuche mit hohen Schubspannungswerten von denen deutlich abzuweichen, die bei niedrigen Schubspannungen im Rahmen der Grenzen der linearen Viskoelastizität zu einer einheitlichen Masterkurve der Nachgiebigkeits-Kurven geführt haben. Dies ist dann ein Zeichen dafür ist, daß mit diesen Testbedingungen nur Meßdaten der nicht-linearen Viskoelastizität gewonnen werden können. Es handelt sich bei diesen Daten nicht mehr um echte Materialfunktionen, da sie nun wesentlich von dem verwendeten Rheometer und den speziellen

Thermo Haake

Rheologie

Versuchsbedingungen beeinflußt werden. Diese Meßdaten können für die gleiche Suspension und bei identischen Versuchsbedingungen in einem zweiten, anschließenden Versuch meist nicht mehr reproduziert werden: Außerhalb der linearen Viskoelastizität wird die viskoelastische Struktur der Substanz partiell irreversibel zerstört. Bei der Entlastung wird dann die ursprüngliche Struktur des Fluids nicht mehr vollständig zurückgewonnen. Bei einem Zweitversuch an der gleichen Probe sind daher die Ausgangsbedingungen für einen zweiten Kriechversuch nicht mehr gleich.

Bei realen Produktionsabläufen für viskoelastische Fluide treten normalerweise Verarbeitungsbedingungen auf, die außerhalb der Bedingungen der Linear-Viskoelastizität liegen – ähnlich wie Produktions-Innenmischer stärker durch turbulentes und weniger durch laminares Fließen charakterisiert werden.

Bei jedem Messen von rheologischen Materialeigenschaften viskoelastischer Fluide sollte daher untersucht werden, ob und wie sich diese innerhalb und außerhalb des linearen Viskoelastizitätsbereichs verhalten – auch wenn die Meßergebnisse nur zum direkten rheologischen Vergleich einiger ähnlich strukturierter Substanzen herangezogen werden können, die jeweils gleichen, erprobten Belastungs/Deformations-Bedingungen ausgesetzt sein müssen.

4.3.3.2 Einige theoretische Aspekte von Kriech- und Rückerholungsversuchen

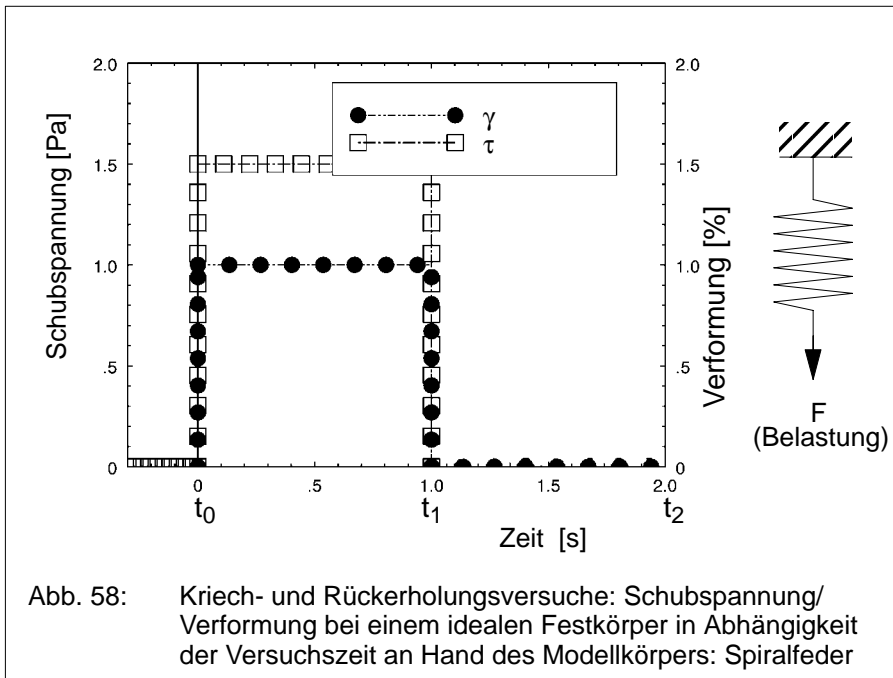
Hinweis: Die Theorie des Kriechens und der folgenden Rückerholung von viskoelastischen Fluiden und ihre mathematische Behandlung basiert auf der gedanklichen Verwendung von Modellkörpern wie Spiralfedern und Stoßdämpfern, entweder einzeln oder in Kombination, an denen die Reaktion von vorgegebener Belastung und der resultierenden transienten Deformation studiert werden kann. Ein solcher Vergleich zwischen realen Fluiden und solchen Modellkörpern bzw. Modellkörperkombinationen und deren belastungsabhängigen Verformungen läßt keinen direkten Rückschluß auf z.B. eine bestimmte Molekularstruktur einer Polymerschmelze zu. Trotzdem können die Überlegungen mit Modellkörpern zum Verständnis der Viskoelastizität beitragen. Da eine solche Auswertung mit Hilfe der erwähnten Modellkörper/Substanzen ziemlich kompliziert ist bzw. erscheinen kann und einige mathematische Ableitungen beinhaltet, ist sie in diesem Kapitel zusammengefaßt. Die weniger an der Theorie interessierten Leser können die Seiten 147 bis 161 auslassen, ohne daß darunter das Verständnis der folgenden Seiten leiden wird.

ThermoHaake

Rheologie

Zum besseren Verständnis des zeitabhängigen Zusammenhangs von vorgegebener Schubspannung und der resultierenden Deformation für reale viskoelastische Festkörper und Flüssigkeiten hat es sich bewährt, zunächst die zeitabhängige Verformungsreaktionen von sehr einfache Modellkörpern und ihren Kombinationen auf Belastungen zu studieren. Die Bewertung realer viskoelastischer Substanzen unter Berücksichtigung von vergleichbaren Ergebnisse an Hand von Modellkörper erlaubt unter anderem die Einstufung von verschiedenen Fluiden in Gruppen von viskoelastischen Festkörpern oder Flüssigkeiten. Darüber hinaus erlaubt eine korrekte Interpretation der Meßergebnisse eine Beurteilung der Zeitspanne, die für das Gewinnen sinnvoller rheologischer Meßdaten erforderlich ist. Diese Zeitspanne ist auch ein wichtiges Kriterium für die Optimierung von Produktionsverfahren. Die Einführung einiger mathematischer Gleichungen erscheint in diesem Zusammenhang als unvermeidbar. Sie sollen den Anwendern von Rheometern den soliden physikalischen Hintergrund der gewonnenen Meßergebnisse erkennbar machen.

a.) Der ideale Festkörper – Abb. 58



Im Kapitel "Einführung" wurde erwähnt, daß das Aufbringen einer Kraft oder einer Schubspannung bei einem idealen Festkörper sofort eine Deforma-

ThermoHaake

Rheologie

tion/Verformung zur Folge hat, die linear proportional zur wirkenden Kraft F ist: Wird die Schubspannung verdoppelt, verdoppelt sich auch die Deformation. Diese Deformation bleibt so lange erhalten, wie die Belastung andauert. Das Verhältnis von Verformung und Spannung ist ein Maß für die Elastizität des betreffenden Festkörpers. Wird der ideale Festkörper entlastet, so gewinnt dieser sofort seine ursprüngliche Form zurück. Die Wechselwirkung zwischen wirkenden Kräften und Deformationen ist vollkommen reversibel. Als Modellkörper wird eine Spiralfeder aus Metall herangezogen, die einen idealen elastischen Festkörper charakterisiert: Bei diesem stehen Kraft und Dehnung in einem linearen Wechselspiel. Die wirkenden Kräfte können zu Zug- oder Schubspannungen führen. Der Zugmodul E (E-Modul) und der Schubmodul G sind die Stoffeigenschaften der Feder kennzeichnende Proportionalitätsfaktoren im Verhältnis von Spannung und resultierender Verformung.

$$\begin{aligned}\sigma &= E \cdot \gamma \\ \tau &= G \cdot \gamma\end{aligned}$$

σ = Dehnspannung; τ = Schubspannung; Deformation = γ

Weder die Spannungen noch die resultierenden Verformungen sind von der Versuchszeit abhängige Größen.

b.) Die ideale Newtonsche Flüssigkeit – Abb. 59

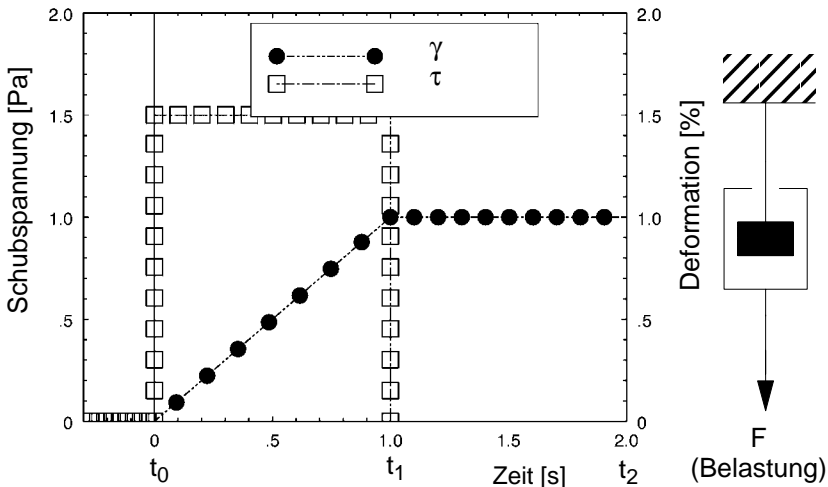


Abb. 59: Kriech- und Rückverformungsversuch: Schubspannung/ Verformung bei einer idealen Flüssigkeit in Abhängigkeit der Versuchszeit an Hand des Modellkörpers: Stoßdämpfer

Thermo Haake

Rheologie

Eine solche Flüssigkeit wird durch ein rheologisches Verhalten charakterisiert, das die auf sie wirkende Schubspannung mit der resultierenden Deformationsgeschwindigkeit (dem Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$) in Beziehung setzt. Flüssigkeiten können ausschließlich Schubspannungen unterworfen werden, die bei konstanter Einwirkung zu einer linear mit der Scherzeit ansteigenden Deformation führen. Diese Deformation bleibt erhalten, auch wenn die Schubspannung entfällt. Ein Stoßdämpfer – d.h. ein Kolben, der in einem mit Öl gefüllten Zylinder bewegt werden kann – wird zur Charakterisierung des Fließverhaltens einer Newtonschen Flüssigkeit verwendet: Die Kraft, die auf den Kolben wirkt und die Geschwindigkeit der Kolbenverschiebung, die durch die Viskosität des newtonschen Öls definiert ist, hängen linear voneinander ab. Die dynamische Viskosität η , die für den Widerstand der Flüssigkeit gegen das erzwungene Fließen charakterisiert, ist der von der Art der Flüssigkeit abhängende Korrelationsfaktor zwischen der Schubspannung τ und dem resultierenden Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} = \eta \cdot d\gamma/dt$$

c.1.) Kombination von Federn und Stoßdämpfern zur Beschreibung des Phänomens der Viskoelastizität.

Verwendet man eine Kombination der oben eingeführten, parallel oder in Serie angeordneten Modellkörper, so kann man mit ihrer Hilfe typische rheologische Eigenschaften von viskoelastischen Flüssigkeiten und Festkörpern herausarbeiten und mathematische Gleichungen für ihr Spannungs/Deformations-Verhalten ableiten. Während dies Verhalten der unterschiedlichen Kombinationstypen der Modellkörper mit dem tatsächlichen rheologischen Verhalten eines viskoelastischen Materials Ähnlichkeiten aufweist, so besteht doch keine direkte Beziehung zwischen den mechanischen Modellen und z.B. den charakteristischen Besonderheiten der Molekularstruktur oder der Homogenität von realen Polymerblends.

Die Kombination von Stoßdämpfern und Federn ergibt eine zeitabhängige Komponente für das Spannungs/Deformation-Verhalten, die bei der Betrachtung einer einzelnen Feder oder eines einzelnen Stoßdämpfers nicht auftritt. Die Art der Verknüpfung der mechanischen Modellkörper bestimmt, ob es sich um einen viskoelastischen Festkörper (Kelvin-Voigt-Festkörper) oder um eine viskoelastische Flüssigkeit (Maxwell-Flüssigkeit) handelt. Diese Modelle sind immer noch relativ einfach aufgebaut, da sie nur jeweils einen einzelnen Stoßdämpfer mit einer einzelnen Feder verbinden. Für beide Modelle gibt es Gleichungen, die die Erfordernisse von linearer Viskoelastizität erfüllen. Reale viskoelastische Substanzen lassen sich in der Regel nur durch komplexere Kombinationen von Federn und Stoßdämpfern beschreiben.

c.2.) Kelvin-Voigt Festkörper – Abb. 60

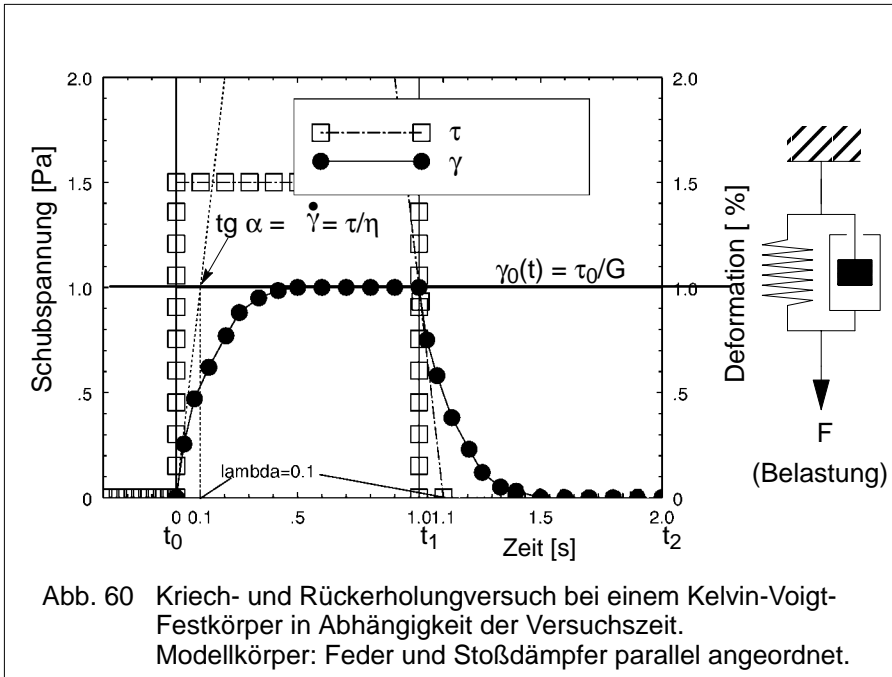


Abb. 60 Kriech- und Rückerholungsversuch bei einem Kelvin-Voigt-Festkörper in Abhängigkeit der Versuchszeit.
Modellkörper: Feder und Stoßdämpfer parallel angeordnet.

Bei diesem Modellkörper ist die Feder mit dem Stoßdämpfer parallel verbunden: ein fester Rahmen, in dem die Modellkörper eingebaut sind, stellt sicher, daß jede Kraft, die auf das System aufgebracht wird, in gleichem Maße auf die Feder wie auf den Stoßdämpfer wirken kann

In dieser Anordnung der Modellkörper wird sichergestellt, daß die Gesamtverformung γ identisch der Verformung des Dämpfers γ_V und der Verformung der Feder γ_E ist:

Die wirkende Schubspannung τ_0 entspricht der Summe der Spannungen des Dämpfers τ_V und der Feder τ_E . Ersetzt man in der obigen Beziehung die beiden Einzelspannungen durch die Zustandsgleichungen für das elastische Verhalten der Feder und das viskose Verhalten einer Newtonschen Flüssigkeit, so erhält man:

$$\tau_0 = G \cdot \gamma + \eta \cdot d\gamma/dt \quad [37]$$

$\tau_E = G \cdot \gamma$ = Zustandsgleichung der Feder \rightarrow elastischer Körper
 $\tau_V = \eta \cdot d\gamma/dt$ = Zustandsgleichung des Dämpfers \rightarrow newtonsche Flüssigkeit

Diese Differentialgleichung kann wie folgt aufgelöst werden:

Thermo Haake

Rheologie

$$\gamma(t) = \tau_0/G [1 - e^{(-t/\lambda)}] \quad [38]$$

Hierbei wird die Beziehung von η/G als Relaxationszeit λ definiert

$$\lambda = \eta/G \quad [39]$$

Hinweis:

Eine verformte viskoelastische Probe kann "relaxieren" – die Spannungen werden intern abgebaut, ohne daß die äußere Form der Probe sich dabei verändert –, während die Probe dauernd unter Belastung gehalten wird. Wird eine solche verformte Probe plötzlich entlastet, so spricht man bei der Rückerholung – der reversiblen Formänderung der Probe – von "Retardation"

Wenn die Versuchszeit t unendlich groß angenommen wird, so reduziert sich die Gleichung [38] auf:

$$\gamma_0(t) = \gamma_\infty = \tau_0/G \quad [40]$$

Diese reduzierte Gleichung beschreibt das Kraft/Deformation-Verhalten der Feder. Der Stoßdämpfer wirkt beim Kelvin-Voigt-Festkörper nur als Dämpfungsglied in der Anfangsphase der Verformung, d.h. die Verformung erreicht den der konstanten Spannungsvorgabe proportionalen Wert nur zeitverzögert.

Mit der Vorgabe der Schubspannung ergibt sich anfänglich ein gerades Stück der Deformations/Zeit-Kurve, dessen Steigung dem Geschwindigkeitsgefälle im Stoßdämpfer ($\dot{\gamma} = \tau/\eta$) entspricht.

Graphisch ergibt sich λ aus dem Kreuzungspunkt des anfänglichen Geradenstücks mit der Parallele zur Abszisse bei $\gamma = \gamma_0$.

Wird dieses stationäre Deformationsniveau erreicht und wird die Probe dann plötzlich entlastet, so nimmt bei $t = \infty$ der Kelvin-Voigt-Festkörper wieder seine ursprüngliche Form an: $\gamma = 0$.

$$\gamma = \gamma_0 \cdot e^{-(t-t_1/\lambda)} \quad t_1 > t > t_2 \quad [41]$$

Die Relaxationszeiten λ sind in der Kriech- wie in der Rückverformungsphase bei diesem Modell gleich, solange die Bedingungen der linearen Viskoelastizität erfüllt sind.

Bei einem idealen Festkörper verändern die Volumenelemente ihre Position zu einander nicht, d.h. die auf den Festkörper wirkende Schubspannung führt zu keiner Art von Fließvorgängen in der Probe. Somit entspricht das Kelvin-Voigt-Modell einem viskoelastischen Festkörper.

c.2.) Die Maxwell-Flüssigkeit – Abb. 61

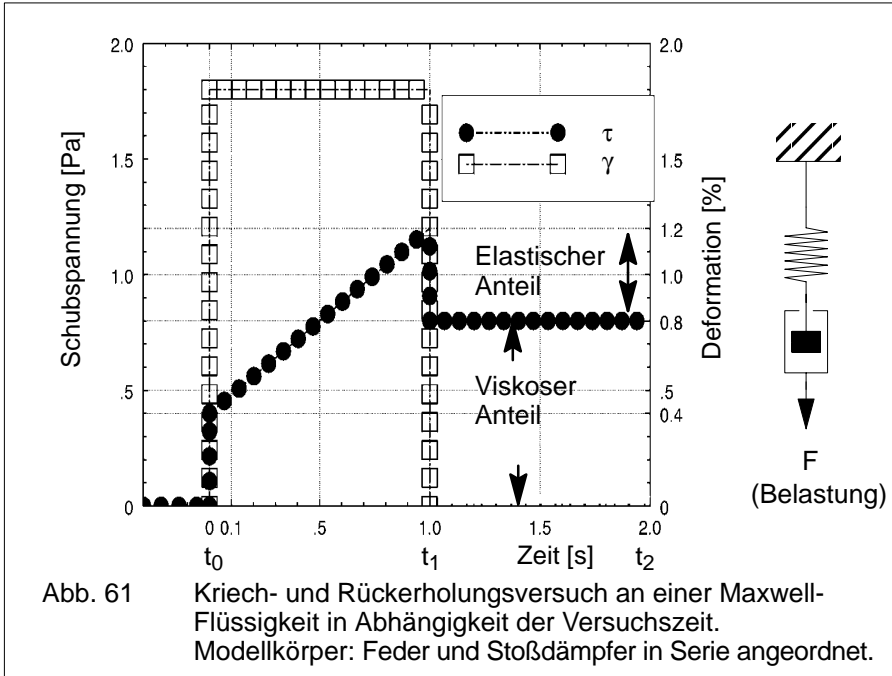


Abb. 61 Kriech- und Rückerholungsversuch an einer Maxwell-Flüssigkeit in Abhängigkeit der Versuchszeit. Modellkörper: Feder und Stoßdämpfer in Serie angeordnet.

Bei dieser Modell-Substanz sind eine Feder und ein Stoßdämpfer in Serie angeordnet mit der Konsequenz, daß die Schubspannungen in beiden Modellkörpern identisch sind, während sich die Deformationen addieren.

$$\tau = \tau_v = \tau_E \quad (\text{Suffix: v – viskos-Dämpfer, E – elastische Feder}) \quad [42]$$

$$\gamma = \gamma_v + \gamma_E \quad [43]$$

Die Ableitung der Verformung ist dann

$$d\gamma/dt = d\gamma_v/dt + d\gamma_E/dt$$

$$d\gamma/dt = \tau/\eta + 1/G \, d\tau/dt$$

Diese Differentialgleichung kann wie folgt gelöst werden:

$$\gamma(t) = (\tau_0/\eta) \cdot t + \tau_0/G \quad [44]$$

Diese Maxwell-Flüssigkeit charakterisiert eine viskoelastische Flüssigkeit. Wird diese spontan mit einer Deformationskraft/Schubspannung beaufschlagt, so reagiert sie zunächst mit einem sofortigen Stufenschrift der Deformation, die der elastischen Reaktion des Feder-Modellkörpers entspricht. In der weiteren Entspannungsphase zeigt die Maxwell-Flüssigkeit ein viskoses Fließverhalten: die Deformation steigt unbegrenzt, solange die

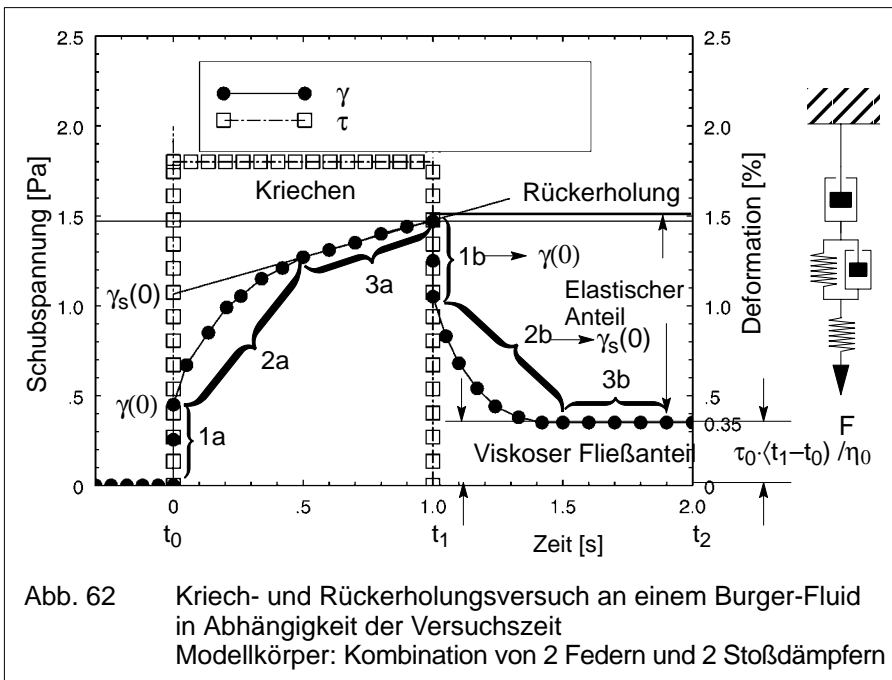
ThermoHaake

Rheologie

Schubspannung beibehalten wird. Die Deformation erhöht sich mit einer konstanten Geschwindigkeit in Abhängigkeit der Viskosität der Stoßdämpferflüssigkeit.

Wird die Maxwell-Flüssigkeit nach Ablauf nach der Zeit t_1 entlastet, so fällt die Deformationskurve sofort in einem einzigen Schritt auf ein neues, niedrigeres, zeitkonstantes Niveau. Die Höhe dieses spontanen Deformationsabfalls steht mit der Entspannung des Feder-Modellkörpers und deren Federkonstante in Zusammenhang, während die restliche, bleibende Verformung von der Intensität des viskosen Fließens der Dämpferflüssigkeit während der Kriechphase abhängt.

c.3.) Die Burger Modell-Substanz – Abb. 62



Die beiden zuvor beschriebenen Modelle für eine viskoelastische Festkörper und eine viskoelastische Flüssigkeit sind in ihrem Aufbau immer noch zu einfach, als daß man reale viskoelastische Fluide aus rheologischer Sicht klar dem einen oder dem anderen Modell zuordnen könnte. Die Burger-Modellsubstanz ordnet einen Kelvin-Voigt-Festkörper in Serie an eine Maxwell-Flüssigkeit. Mit diesem wesentlich komplizierteren Aufbau aus Modellkörpern beschreibt die Burger-Modellsubstanz deutlich besser das rheologische

Thermo Haake

Rheologie

Verhalten von viskoelastischen, realen Substanzen im Vergleich zu den bisher beschriebenen Modellen.

Das Burger-Modell besteht aus zwei Federn mit den Federmoduln G_0 und G_1 und den zwei Stoßdämpfern mit den Viskositätskennwerten η_0 und η_1 .

Die Zustandsgleichungen dieser beiden in Serie angeordneten Modell-Substanzen sind:

$$\tau_1 = G_1 \gamma_1 + \eta_1 \cdot d \gamma_1 / dt: \text{ des Kelvin-Voigt Festkörpers}$$

$$1/G_0 \cdot (d\tau_0/dt) + \tau_0/\eta_0 = d\gamma_0/dt: \text{ der Maxwell Flüssigkeit}$$

Da diese Gleichungsglieder in Serie angeordnet sind, entsprechen die Spannungswerte in jedem einzelnen Glied der Gesamtspannung und die Gesamtdeformation stellt die Summe der Deformationen beider Glieder dar:

$$\tau = \tau_0 = \tau_1$$

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_1$$

$$d \gamma / dt = d \gamma_0 / dt + d \gamma_1 / dt$$

Dieser Zusammenhang kann nun umgeschrieben werden:

$$\tau = G_1 \gamma_1 + \eta_1 d\gamma/dt - \eta_1 [1/G_0(d\tau/dt) + \tau/\eta_0] \quad [45]$$

Die vollständige mathematische Lösung der das Burger-Modells beschreibenden obigen Gleichung führt zu einer ziemlich komplizierten Differentialgleichung, die für die Kriechphase wie folgt aufgelöst werden kann:

$$\gamma(t) = \tau_0 \cdot t / \eta_0 + \tau_0 / G_0 + \tau_0 / G_1 [1 - e^{-(t/\lambda)^1}] \quad [46]$$

Abb. 62 zeigt das Deformationsverhalten der Kriechphase des Burger-Modells mit drei verschiedenen, zeitversetzten Phasen:

- 1.a) Der Deformationssprung als Folge der Feder im Maxwell-Flüssigkeitsmodells $\gamma(0) = \tau_0/G_0$
- 2.a) Der gekrümmte Teil der Deformationskurve, dem der Kelvin-Voigt-Festkörper zugrunde liegt und der bei einer Versuchszeit $t = \rightarrow \infty$ einen Gleichgewichtswert von τ_0/G_1 annimmt.
- 3.a) Das rein viskose Verhalten des Maxwell-Stoßdämpfers im Burger-Modells, das auftritt, sobald das Kelvin-Voigt-Element seinen Gleichgewichtszustand erreicht hat. Die Steigung der Deformations/Zeit-Kurve nimmt dann einen konstanten Wert ein und sie entspricht dann dem resultierendem Geschwindigkeitsgefälle.

Betrachtet man nun die Tangente mit der Steigung $d \gamma / dt = \tau_0/\eta_0$ und extrapoliert man sie zurück bis zur Ordinate, dann schneidet sie die Ordinate bei dem Gleichgewichtswert der Deformation $\gamma s(0)$, der wie folgt definiert ist:

$$\gamma s(0) = \tau_0/G_0 + \tau_0/G_1$$

Thermo Haake

Rheologie

d. h. er entspricht der Elastizität, die sich aus der Wirkung der beiden Federn in dem Burger-Modell mit deren Schubmodulen G_0 und G_1 ergibt:

Wird eine solche Modell-Substanz zum Zeitpunkt t_1 entlastet, dann ergibt sich beim Burger-Modell eine Rückverformung, die in zwei Teilbereiche aufgeteilt gedacht werden kann:

- 1.b) Bei $t = t_1$ reduziert sich die Deformation sofort durch die Federreaktion $\gamma(0) = \tau/G_0$.

Dann folgen die beiden zeitabhängigen Kurvenabschnitte:

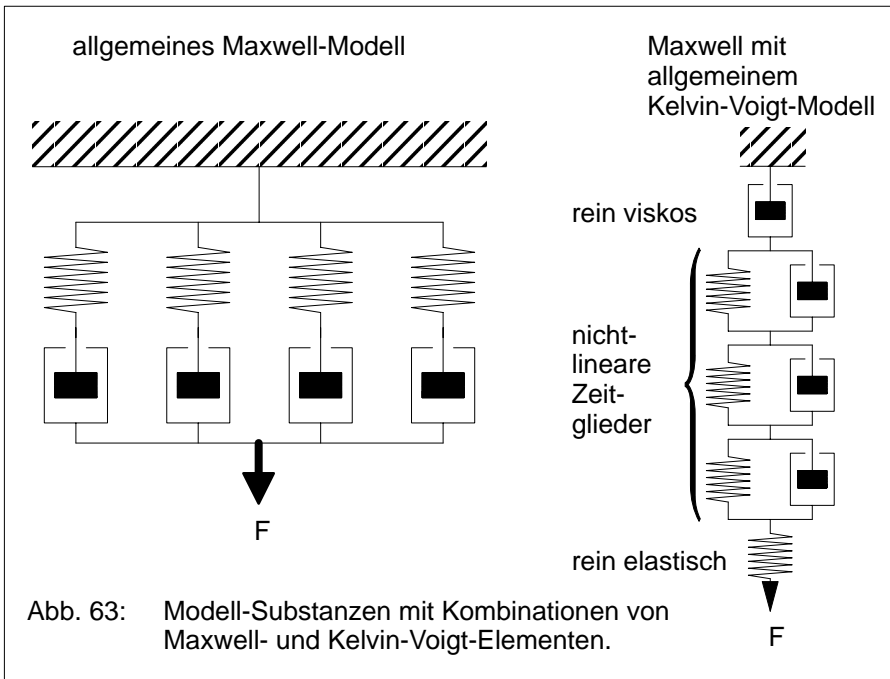
$$\gamma(t) = \tau_0 \cdot t / \eta_0 + \tau_0 / G_1 [e^{-1(t-t_1/\lambda_1)}], \text{ wobei } t > t_1.$$

- 2.b) Das zweite Gleichungsglied zeigt eine zeitabhängige e-Funktion, wobei sich für $t \rightarrow \infty$ dieser Wert dem konstanten Niveau τ_0/G_1 nähert.

- 3.b) Der Ausdruck $\gamma(t) = \tau_0 \cdot t / \eta_0$ entspricht dem Wert der bleibenden, d. h. irreversiblen Deformation des Burger-Modells, die auf dem viskosen Fließen im Maxwell-Stoßdämpfers beruht.

Wurde die Probe unter Bedingungen gemessen, die diese den Beanspruchungen innerhalb des linearen viskoelastischen Bereichs unterwerfen, dann werden die Modellkörper, die die elastische Materialeigenschaft einbringen, einen gleich hohen Beitrag sowohl in der Kriech- als auch in der Rückverformungsphase liefern. Daraus folgt dann auch, daß beim Burger-Modell die Relaxations/Retardationszeiten λ in der Kriech- wie in der Rückerholungsphase identisch sind, was für reale Fluide so nicht gilt.

c.4.) Erweiterte Modell-Substanzen mit Kombinationen von Maxwell- und Kelvin-Voigt-Komponenten – Abb. 63



Reale Festkörper und Flüssigkeiten sind selbst mit dem Burger-Modell nicht ausreichend in ihrem rheologischen Verhalten bei Belastungen zu beschreiben. Daraus ergibt sich die Forderung nach einer Kombination von zusätzlichen Feder- und Stoßdämpfer-Modellelementen, um das visko-elastische Verhalten von "realen Fluiden" in Kriech- und Rückverformungstests noch besser zu beschreiben. Solche Fluide können nicht mehr durch eine einzige Relaxations/Retardationszeit λ charakterisiert werden, sondern durch ein Relaxationszeitspektrum mit 2, 3 oder mehr λ -Werten, die sich oft in Größenordnungen von Dekaden unterscheiden. Wertet man die Deformations-Rückverformungskurven aus, so ermöglichen diese die Bestimmung der elastischen und der viskosen Anteile dieser Deformation – d.h. der reversiblen, elastischen Rückverformung sowie der irreversiblen, bleibenden Deformation – d.h. des Anteils des viskosen Fließens an der Deformation. Eine zusätzliche Information kann die Geschwindigkeit der Deformations-rückbildung liefern:

Regressionsrechnungen an der Rückverformungskurve können mit 1, 2, 3 oder mehr e-Funktionsgliedern durchgeführt werden, bis man die Gleichung

Thermo Haake

Rheologie

[47] und die Koeffizienten findet, die in ihrer graphischen Form am besten zu der gemessenen Rückerholungskurve paßt (curve-fitting):

$$\gamma(t) = a + b \cdot e^{(-t/\lambda_1)} + c \cdot e^{(-t/\lambda_2)} + d \cdot e^{(-t/\lambda_3)} \quad [47]$$

hierbei gilt: $a = \tau_0 \cdot t_1/\eta_0$, $b = \tau_0/G_1$, $\lambda_1 = \text{Retardationszeit}_1$,
 $c = \tau_0/G_2$, $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \text{Retardationszeiten usw.}$ –

Ein Beispiel für eine entsprechende Regressionsauswertung wird in Abb.175 auf vorgestellt.

$$[47] \text{ kann allgemeiner erscheinen als: } \gamma(t) = a + \sum_{i=1}^{\infty} [b_i \cdot e^{(-t/\lambda_i)}] \quad [48]$$

Zeichnet man die Schar der Regressionskurven mit 1, 2 oder 3 e-Funktionsgliedern zusammen mit der gemessenen Rückerholungskurve auf, so kann man rein optisch sehen, ob schon einfachere Regressionsgleichungen den echten Kurvenverlauf ausreichend gut darstellen. Alternativ muß man eine Gleichung mit 3 oder sogar noch mehr e-Funktionsgliedern verwenden, was dann dazu führt, daß man aus den ermittelten Koeffizienten zu einem Relaxationszeitspektrum mit Werten λ_1 , λ_2 , λ_3 und λ_i kommt. Die weitere Information, die man aus der Form der Rückverformungskurve und deren Bewertung mit Hilfe solcher Regressionsrechnungen gewinnt, ist die Information, daß besonders bei Polymeren mit einem hohen mittleren Molekulargewicht und einer weiten Molekulargewichtsverteilung Retardationszeiten von mehr als $\lambda=1000$ s immer noch einen bedeutenden Einfluß auf die Deformations-Rückverformung haben können. Es ist ein ganz wichtiger Rückschluß aus diesem Rückverformungsverhalten, daß man ausreichend lang warten muß ($t \rightarrow \infty$), bis alle e-Funktionsglieder null werden. Dann wird $\gamma(t) = a$. Mit diesem Wert "a" wird dann die viskose Komponente im viskoelastischen Verhalten von Fluiden von der elastischen Komponente abgegrenzt, deren Größenordnung die reversible Rückverformung darstellt.

4.3.3.3 Vorteile der Kriech- und Rückverformungstests

Es erscheint sinnvoll, eine Betrachtung der praktischen Einsatzmöglichkeiten von Kriech- und Rückverformungstests zur rheologischen Bewertung von unbekannten Proben anzustellen, die vermutlich viskoelastische Eigenschaften aufweisen. Eine Auswertung der Deformations/Zeit-Kurven oder der Nachgiebigkeits/Zeit-Kurven kann zu folgenden Schlußfolgerungen führen:

a.) Die Steigung der Deformations/Zeit-Kurve führt stetig aufwärts und erreicht langfristig eine konstante Steigung von

$$d\gamma/dt = \dot{\gamma} > 0$$

unter der Verwendung von:

$$\dot{\gamma} = \tau_0/\eta_0$$

Thermo Haake

Rheologie

kommt man zur Nullviskosität η_0 :

$$\eta_0 = \tau_0 / \dot{\gamma}$$

Es ist interessant festzustellen, daß man aus dem Langzeit-Kriechversuchen Nullviskositätswerte erzielen kann: Denkt man sich wieder als Modell einer viskoelastischen Substanz eine Mischung von Spiralfedern und ein hochviskoses Öl, so werden in der Anfangsphase der Deformation die Federn der Substanz so weit elastisch deformiert, wie es der Deformationskraft entspricht. Werden dann weiter deformierende Kräfte aufgebracht, so kann die Substanz nur noch rein viskos durch Fließen reagieren.

Beim Messen von Polymerschmelzen mit dieser Meßmethode erhält man mit der Nullviskosität η_0 einen Hinweis auf deren mittleres Molekulargewicht, da η_0 stark vom mittleren Molekulargewicht M_w abhängt und sehr sensitiv auf dessen Veränderungen reagiert. Eine notwendige Bedingung ist es, daß M_w größer ist als das kritische Molekulargewicht M_k :

Ab einer für jedes Polymer typischen Kettenlänge ergibt sich eine zunehmende Beeinflussung der Moleküle untereinander und eine von dem Molekulargewicht abhängige Viskosität. Plottet man für ein bestimmtes Polymer in einem doppelt-logarithmischen Maßstab dessen Viskosität über dem mittleren Molekulargewicht, so ergeben sich zwei prägnant unterschiedliche Kurvenäste, deren Schnittpunkt das kritische Molekulargewicht M_k definiert.

$$\eta_0 = a \cdot M_w^{3.4}$$

a = Koeffizient

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts eines Polymers mit Hilfe des Kriechtests läßt sich wesentlich schneller und einfacher durchführen, als wenn man zu anderen physikalischen Methoden, wie der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) oder der stationäre Rheometrie bei extrem niedrigen Geschwindigkeitsgefällen $\dot{\gamma}$ greift.

b.) Beispiel einer Versuchsauswertung:

Die Deformations/Zeit- und die Nachgiebigkeits/Zeitkurven erreichen asymptotisch in der Kriechphase bei einer definierten Belastung der Probe ein konstantes Niveau parallel zur Abszisse. Nach der Entlastung der Probe kehren beide Kurven während der Rückverformungsphase vollkommen bis zur Abszisse, d.h. auf die Null-Werte von Deformation und Nachgiebigkeit zurück: Das bedeutet, daß die Probe durch eine Fließgrenze charakterisiert wird und die angewandte Belastung unter dem Wert τ_0 gelegen hat. Die Probe behält auch während der Kriechphase ihren Festkörpercharakter bei. Die gesamte Deformationsenergie wurde dabei reversibel in der Verformung der Probenstruktur gespeichert. Diese Energie wurde dann während der Rückverformungsphase vollständig wiedererlangt. Dieses Verhalten deutet auf einen Kelvin-Voigt-Festkörper hin.

c.) Meistens ist die Rückverformung nicht vollständig, d.h. die vor Testbeginn vorliegende, ursprüngliche äußere Form der Probe wird nur teilweise wieder-

Thermo Haake

Rheologie

erlangt. Die Proben werden nun durch ihre durch das viskose Fließen gekennzeichnete bleibende Verformung oder ihre bleibende Nachgiebigkeit beschrieben – $J = t_1/\eta_0$. Hinzu kommt die reversible, elastische Komponente $J_s(0)$ (stationärer Wert der Nachgiebigkeit) und das entsprechende Relaxationszeitspektrum.

Ob sich nun dieses teilweise elastische und teilweise viskose Verhalten einer Substanz in einem Produktionsablauf oder bei ihrer Nutzung im Endgebrauch positiv oder negativ bemerkbar macht, muß sich durch einen Vergleich dieser Testergebnisse mit den praktischen Erfahrungen der geprüften Substanz auf den Produktionsmaschinen oder bei ihrem praktischen Einsatz ergeben. Die rheologischen Eigenschaften von Viskosität und Elastizität, die in Proben immer gemeinsam, aber je nach der Art der Verarbeitung in unbekanntem Verhältnis zueinander auftreten, lassen sich besonders gut durch die Auswertung der Rückerholungsversuchen voneinander abgrenzen. Damit ergeben sich aus diesen Versuchen wichtige Kennwerte zur Charakterisierung der Verarbeitbarkeit vieler Fluide, die technisch und kommerziell von großer Bedeutung sind.

Diese rheologischen Eigenschaften hängen stark von der Zusammensetzung von Dispersionen und von Polymerblends ab und sie werden zusätzlich noch in hohem Maß durch die verschiedenen, unterschiedlich intensiv scherenden Produktions- und Verarbeitungsverfahren beeinflusst. Diese nehmen in den meisten Fällen einen gewichtigen Einfluß auf die Verteilung von z.B. Gleitmitteln, Füllstoffen oder Pigmenten, die in mehr oder weniger großen Anteilen der Hauptkomponente von Mischungen zugefügt sind. Eine intensive Scherung kann auch eine Zerteilwirkung auf z.B. Füllstoffaggregate in Mischungen ausüben, was zusammen mit der anschließenden Verteilung der Bruchstücke der Aggregate ebenfalls rheologisch relevant ist. Kriech- und Rückerholungsversuche von Proben, die im Rahmen der Fertigung bei verschiedenen Produktionsphasen oder nach unterschiedlichen Lagerzeiten entnommen wurden, stellen eine wertvolle Information für den Entwicklungschemiker oder die Qualitätskontrolle dar.

d.) Sowohl die Deformations- wie auch die Nachgiebigkeitskurven fallen nach einer kürzeren oder längeren Retardationszeit auf ein bleibendes, von Null abweichendes Rückverformungsniveau. Es kann bei Polymeren und Polymer-Mischungen gezeigt werden, daß diese Retardationsvorgänge nicht nur durch eine, sondern durch mehrere Retardationszeiten $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ bzw. λ_i bedingt durch den Einfluß der einzelnen Mischungskomponenten charakterisiert werden: dem Relaxationszeitspektrum. Der zeitabhängige Vorgang der Rückverformung einer viskoelastischen Probe kann hinsichtlich seiner Nachgiebigkeit wie folgt beschrieben werden:

$$J(t) = t_1/\eta_0 + \sum_{i=1}^{\infty} J_i \cdot e^{-(t-t_1)/\lambda_i}, \quad [49]$$

Thermo Haake

Rheologie

Bei $t = \infty$ nehmen alle e-Funktionsglieder in [49] den Wert Null an, was dazu führt, daß diese Gleichung sich auf $J_{(t=\infty)} = t_1/\eta_0$ reduziert. Dies entspricht der bleibenden Deformation und damit dem viskosen Fließens der Substanz.

Mit den heute verwendeten Computern können selbst Regressionsrechnungen mit ein, zwei oder drei e-Funktionsgliedern in nicht mehr als 3 Minuten durchgeführt werden. Bei den meisten Polymerschmelzen benötigt man mindestens drei Retardationszeiten $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, die sich jeweils um etwa eine Zehnerpotenz voneinander unterscheiden, um zu einer guten Übereinstimmung der graphisch dargestellten Regressionsgleichung mit der gemessenen Rückverformungskurve zu kommen. Bei Polymeren mit hohem Molekulargewicht wie z.B. bei Rohkautschuken ist der Vorgang der Retardation ein sehr langwieriger Prozeß, und es kann oft Stunden und manchmal sogar Tage dauern, bis die Retardation abgeschlossen ist und die Rückerholungskurve asymptotisch ihr Endniveau erreicht hat. Diese langen Retardationszeiten haben natürlich bedeutsame Auswirkungen auf Produktionsverfahren. In der Gummiverarbeitung spricht man vom "Reifen" der Mischungen und diese lassen sich nach Länge der Retardation/Reifung unterschiedlich verarbeiten. Dies sollte auch beachtet werden, wenn zur Messung in Kegel/Platte- oder Platte/Platte-Meßeinrichtungen scheibenförmige Prüfkörper vor der eigentlichen Messung hergestellt werden müssen, die formgerecht und frei von inneren Spannungen sind. Sind solche Spannungen, die beim Formen dieser Prüfkörper bedingt durch die elastisch gespeicherte Verformungsenergie auftreten, vor Testbeginn nicht völlig abgebaut, können signifikante Meßfehler auftreten. Sie verfälschen die erwarteten rheologischen Ergebnisse und stellen die Reproduzierbarkeit von Meßergebnissen an Proben verschiedener Polymerchargen in Frage.

Ein wichtiger Vorteil dieser Rückverformungsmessungen liegt in der Kennzeichnung des Langzeiteffekts auf die rheologischen Eigenschaften speziell von hochmolekularen Polymeren, der sich aus der Größe der Elastizität der Probesubstanzen ergibt.

e.) Wenn die Nachgiebigkeitskurve in der Kriechphase eine konstante Steigung erreicht hat – den Zustand des stationären Fließens –, kann man deren Tangente zurück bis zur Ordinate extrapolieren und erreicht so einen Schnittpunkt bei $J_s(0)$. Bleibt die Schubspannung, die in der Kriechphase auf die Substanz wirkt, innerhalb des linear viskoelastischen Bereichs, so entspricht $J_s(0)$ der gesamten elastischen Rückverformung in der Phase der vollständigen Probenentlastung. Unterscheiden sich diese beiden elastischen Kenngrößen in der Kriech- und in der Rückverformungsphase sehr deutlich voneinander, so muß man davon ausgehen, daß die gewählten Versuchsbedingungen außerhalb der Forderungen für die lineare Viskoelastizität liegen.

f.) Untersuchung von Prüfschubstoffen, die durch Sedimentation von Füllstoffen, durch ein Abfließen von auf vertikalen Wänden aufgetragenen

Thermo Haake

Rheologie

Schichten und durch ein verzögertes oder ausbleibendes Verlaufen von Pinselmarkierungen an Farbausträgen gekennzeichnet sind.

Ein Qualitätskriterium für Farben, Cremes, Salben oder von Klebstoffe ist der Widerstand z.B. einer Farbe oder eines pharmazeutischen Produktes gegen eine Sedimentation von Füllstoffen oder von Mischungsbestandteilen höherer Dichte in der Basisflüssigkeit.

Cremes sollen eine gute Lagerfähigkeiten aufweisen, d.h. es soll zu keiner schichtförmige Trennung in eine öl- und eine wäßrige Phase in Zeiträumen von Wochen oder in Monaten kommen.

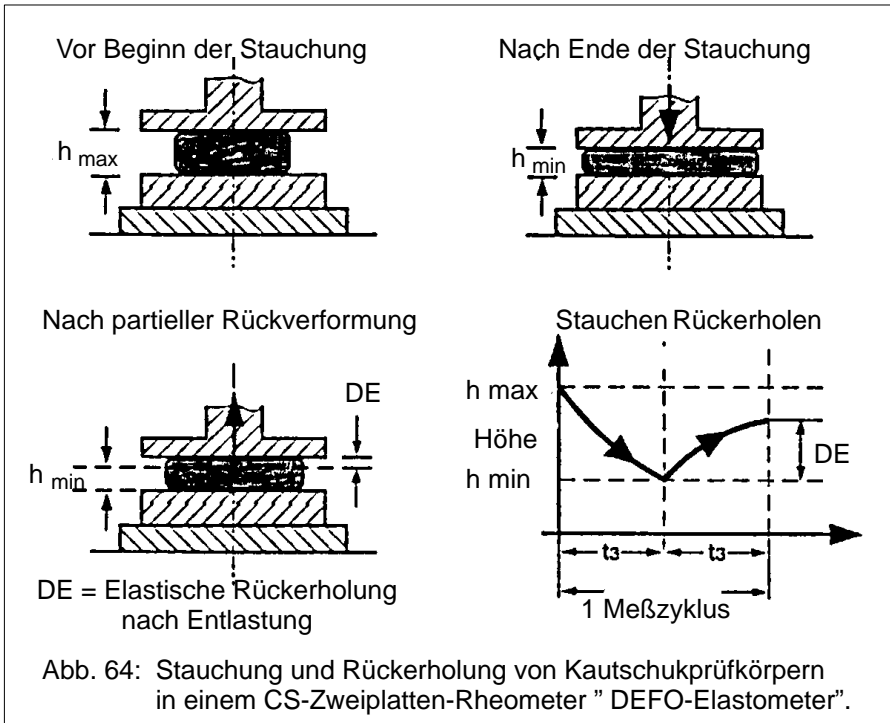
Eine Farbschicht, die auf eine vertikale Wand aufgetragen wurde, darf von dieser nicht unter der Wirkung der Schwerkraft ablaufen.

All diese meist unerwünschten Materialeigenschaften beziehen sich auf Bedingungen, bei denen Proben geringen Beanspruchungen wie z.B. der Schwerkraft ausgesetzt sind. Diese Substanzen reagieren dann entweder als Festkörper oder sie fließen schon bei Vorliegen kleinster Beanspruchungen, wobei diesem Fließen kleinste Geschwindigkeitsgefälle zugeordnet sind. Diese Vorgänge können durch eine Reihe von Kriech- und Rückverformungsversuche simuliert werden, wobei jeweils in Stufen Schubspannungen vorgegeben werden und die resultierenden Verformungen im Ablauf der Versuchszeit bestimmt werden. Sedimentation wird dann verhindert, wenn eine Dispersionsprobe in der Kriechphase ein konstantes Verformungsniveau erreicht und somit eine Fließgrenze dokumentiert wird. Wenn durch diese Messungen eine unerwünschte Sedimentation bestimmt wird, müssen die sie bedingenden Einflußgrößen verändert werden: z.B. der Dichteunterschied zwischen den Partikeln und der Basisflüssigkeit, der Partikel- oder Aggregatdurchmesser und die Viskosität der Basisflüssigkeit bei der Versuchs- bzw. der Gebrauchstemperatur.

In der zweiten Entlastungsphase des Versuches wird sich bei einer Dispersion, die unterhalb ihrer Fließgrenze belastet wurde, die Deformation vollständig zurückbilden, da in der ersten Phase des Versuches das Gerüst der Bindungskräfte oder die Netzstruktur der Polymermoleküle ausreichend stark war, um ein Fließen zu verhindern. Untersucht man Farbproben bei verschiedenen Schubspannungswerten, so läßt sich ermitteln, wie dick die Farbschicht an einer senkrechten Wand sein darf, bevor diese Schicht von der Wand abläuft. Andererseits ergibt sich mit einer Farbe, die sich gut an einer senkrechten Wand hält, auf einer horizontalen Fläche oftmals eine schlechte Oberflächenqualität. Pinselspuren sollten sich kurz nach dem Auftragen auf horizontale Oberflächen schnell einebnen, damit man nicht noch nach hunderten von Jahren auf die Pinselqualität schließen kann. Rheologen in der Farbenindustrie nutzen die Kriech- und Rückverformungstests, um einen guten Kompromiß zwischen diesen widersprüchlichen Anforderungen zu finden.

4.3.3.4 Meßinstrumente für Kriech- und Rückerholungsversuche

Die Überlegungen über das Verhalten von Modellsubstanzen auf das Wechselspiel von Beanspruchungen und von Verformungen in Kriech- und Rückverformungstests haben zur Entwicklung von speziellen Testmethoden und von Meßinstrumenten geführt, die einen sehr guten Einblick in die viskosen und elastischen Eigenschaften realer viskoelastischer Festkörper und Flüssigkeiten bieten. Zeitkonstante Schub- oder Kompressionsspannungen variabler Größe können mit CS-Rotations-Rheometern, wie dem HAAKE RheoStress RS100, oder mit Zweiplatten-Rheometern, wie dem HAAKE DEFO-Elastometer – Abb. 64 – unter Einsatz geeigneter Prüfkörper aufgebracht werden.



Das Defo-Elastometer arbeitet auch im CS-Modus und wird hauptsächlich zur Untersuchung von Rohkautschukpolymeren oder Gummimischungen eingesetzt, d.h. für Polymere die ein sehr hohes Molekulargewicht und meist auch eine weite Molekulargewichtsverteilung haben. Diese Polymere zeigen ein rheologisches Verhalten, das weit mehr durch ihre elastische als durch ihre viskose Komponente ausgezeichnet ist. Auf Grund ihrer Molekülstruktur und

Thermo Haake

Rheologie

der vielen Molekülverschlaufungen zeichnen sich solche Kautschuke auch durch eine deutliche Fließgrenze aus. Der Widerstand dieser Elastomere ist so groß, daß eine Einleitung einer Schubspannung in zylindrische Prüfkörper über glatte Flächen von 2-Platten-Rotations-Rheometern meist Schwierigkeiten wegen des Rutschens an den Grenzflächen macht. Diesem Problem entgeht man durch das DEFO-Elastometer-Meßprinzip mit dem axialen Einleiten der Stauchkraft.

In einer ersten Testphase werden zylindrische Prüfkörper auf etwa 54% ihrer ursprünglichen Höhe zusammengepreßt. Dann erfolgt in einer zweiten, entlasteten Testphase die Retardation, bei der es zu einer teilweisen Rückverformung des gestauchten Prüfkörpers kommt. Das DEFO-Elastometer mit seiner starken Deformation arbeitet stets im nicht-linearen Viskoelastizitätsbereich. In einem ersten Testlauf wird die spezifische Stauchlast für jedes Polymer bestimmt, das während einer bestimmten Zeit von z.B. 30 s die Probe von einer Höhe von $h_{\max} = 13$ mm auf ein $h_{\min} = 7$ mm zusammenstaucht. Mit dieser Last wird dann ein weiterer Prüfkörper untersucht und im Ablauf der Zeit die Stauch- und die folgende Rückerholungskurve registriert. Es wird der Versuch mindestens für eine Rückerholungszeit von 10 min fortgeführt, damit bis dahin der wesentliche Teil der Retardation abgelaufen ist. Prinzipiell ist bei diesem Meßinstrument die Fortführung der Rückerholungsphase zeitlich unbegrenzt möglich. Rückerholungszeiten von nur 30 s, die in der Industrie oft als DE-Werte (DEFO-Elastizität) angegeben und zur Kennzeichnung der Kautschuk-Elastizität verwendet werden, erscheinen nach heutigem Stand der Kenntnisse als nicht ausreichend, um auf Langzeitwerte der Retardation zu extrapolieren. Mit Hilfe von Regressionsrechnungen mit Gleichungen [47] an den Rückerholungskurven kann man den Prozentsatz der elastischen Rückverformung – elastische Komponente – und die bleibende Verformung als Maß des erfolgten viskosen Fließens bestimmen. Diese Auswertung der Rückerholungskurve liefert zusätzlich noch das Retardationszeitspektrum, das die Zeitabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften dieser Polymere kennzeichnet. Dividiert man die Werte der Rückverformungs/Zeit-Kurve durch die spezifischen Stauchkräfte, die jeweils gleiche Stauchgeschwindigkeiten und damit den Proben eine gleichartige Vorgeschichte der Verformung in der Stauchphase bieten, so kommt man zu Nachgiebigkeits/Zeit-Kurven, mit denen man sehr gut verschiedene Elastomere unabhängig von ihren spezifischen Stauchlasten in Bezug auf ihre elastische und viskose Komponente des rheologischen Verhaltens kennzeichnen kann. Während in der Kriech/Stauchphase die elastische und die viskose Reaktion auf die Verformung von einander untrennbar sind, bietet die Rückerholung gerade diese Möglichkeit der Differenzierung.

Das DEFO-Elastometer arbeitet immer im nicht-linearen viskoelastischen Bereich und damit haben die Meßwerte einen relativen Charakter zur Kennzeichnung der Verarbeitbarkeit der untersuchten Kautschuke. Je höher

Thermo Haake

Rheologie

die jeweilige Verformungslast ist und je kürzer damit die Verformungszeit wird, um so größer ist der elastische Anteil bei der Verformung: Der Kautschuk hat dann kaum "Zeit" viskos zu fließen und bis zu 98% der Verformungsenergie werden z.B. bei Naturkautschuk mit mittleren Molekulargewichten von über 2 000 000 elastisch gespeichert. Auf diesem Hintergrund erscheint es als erstaunlich, daß die Gummiindustrie jahrzehntelang mit dem MOONEY-Plastometer einen nur der Viskosität der Rohkautschuke proportionalen Meßwert bezogen auf einen einzelnen Wert eines Geschwindigkeitsgefälles entspreched einer Rotordrehzahl von $n = 2 \text{ min}^{-1}$ für die Rohstoffkontrolle als ausreichend erachtete. Selbst die Weiterentwicklung zu einem MOONEY-Plastometer mit der zusätzlichen Möglichkeit der Messung der MOONEY-Relaxation – Abklingen der elastisch gespeicherten Verformungsenergie in den dem Entkuppeln des Rotors folgenden 30 s – ergibt nur eine eingeschränkte Polymer-Charakterisierung. Auch bei diesem MOONEY-Plastometer gilt, daß 30 s als Relaxationszeit für Kautschuke wesentlich zu kurz sind, um den viskosen von dem elastischen Anteil eindeutig zu trennen. Eine Verlängerung der Relaxationszeit wäre nicht möglich, da dieser MOONEY-Drehmomentenwert schon in weniger als 30 s auf ein so niedriges Niveau nahe bei "NULL" abgefallen ist, daß dann die Signifikanz der Meßwerte völlig unzureichend wird.

Das DEFO-Elastometer – wie auch Rotations-Rheometer mit Platte/Platte-Meßeinrichtungen – verlangt unabdingbar, kompakte, in ihrer Form genau bestimmte zylindrische bzw. scheibenförmige Prüfkörper, die in geeigneter Weise meist unter Verwendung einer "Vakuum-Kompaktierung" hergestellt werden und nach der Formgebung noch Zeit benötigen, um ausreichend zu relaxieren. Die Temperaturen für die Prüfkörperherstellung müssen geeignet gewählt werden, damit die Polymere nicht schon in dieser Phase chemisch/physikalisch abgebaut oder sogar zerstört werden.

Wenn man hochmolekulare Polymere rheologisch untersuchen muß, die weit mehr durch ihre Elastizität als durch ihre Viskosität charakterisiert sind, dann muß man ausreichend lange Meßzeiten "mitbringen", die bestimmt mehrere Minuten oder sogar Stunden betragen können. Das widerspricht den Wünschen normaler Qualitätskontrolle nach Meßzykluszeiten von weniger als 2 min, aber diese Polymere lassen sich nicht "drängen", wenn sie ihr rheologisches Verhalten und ihre Molekularstruktur offenlegen sollen. Es hat Jahrzehnte gedauert, bis in der Industrie das Bewußtsein durchgedrungen ist, daß das nicht-Newtonsche Verhalten von Flüssigkeiten nicht mit einem einzigen Viskositätskennwert bei einem undefinierten Geschwindigkeitsgefälle beschrieben werden kann. Es wird wohl noch einmal Jahrzehnte dauern, bis allgemein die Notwendigkeit erkannt wird, daß Viskosität **und** Elastizität zumindest gleichrangig bei der rheologischen Bewertung von Polymeren und von ähnlich komplexen Stoffen sind, und daß hierfür geeignete Meßmethoden verwendet werden müssen.

Aufgrund seiner sehr hohen Meßempfindlichkeit, kann man mit dem

CS-Rotations-Rheometer RheoStress RS100 auch solche Deformationen an Proben mit nur schwachen viskoelastischen Strukturen messen, die sich als Folge von sehr kleinen Schubspannungen ergeben. Bei Kriech- und Rückverformungstests ist es eine wesentliche Voraussetzung für aussagekräftige Meßergebnisse, daß die Prüfsubstanzen in der zweiten Testphase – bei der Rückerholung – ungedämpft vom Meßinstrument retardieren können und asymptotisch das bleibende Verformungsniveau des viskosen Fließens erreichen. Aus der Differenz zwischen der Kriechverformung und der bleibenden viskositätsbedingten Verformung ergibt sich dann die elastische Komponente im rheologischen Verhalten der Probe. Eines der wichtigsten Bauteile eines solchen CS-Rotations-Rheometers ist daher das nahezu reibungsfreie Luftlager für die Rotorachse, damit dessen Reibung selbst bei einem annähernden Stillstand des Rotors die Probenretardation weder verhindert oder verzögert.

4.3.4 Versuche mit erzwungener Oszillation

4.3.4.1 Beschreibung der Testmethode

Anstelle zeitkonstanter Spannungen, die zu einem stationären Fließen von viskosen Flüssigkeiten führen, werden zur Untersuchung viskoelastischer Substanzen auch zunehmend Oszillationsversuche eingesetzt, bei denen wie z.B. mit dem im CS-Modus arbeitenden RheoStress RS100 Schubspannungen mit einer sinusartigen Zeitfunktion vorgegeben werden

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad [50]$$

Das Rheometer mißt dann die resultierende zeitabhängige Verformung und die Verformungsgeschwindigkeit. Alternativ können auch oszillierend veränderliche Verformungen im CR-Modus vorgegeben werden. Es werden dann die resultierenden Schubspannungen gemessen.

Messungen mit der Vorgabe von oszillierenden Schubspannungen oder Verformungen werden oft auch "dynamische Messungen" genannt. Neben Kriech- und Rückverformungstests stellen sie eine weitere Methode zur Messung der Viskoelastizität von Proben dar. Beide Methoden ergänzen sich, d.h. einige Aspekte der Viskoelastizität können besser durch dynamische Versuche und andere besser durch solche des Kriech- und des Rückverformungsverhaltens erkennbar gemacht werden.

Mit dynamischen Messungen erhält man ebenfalls Viskositäts- und Elastizitätsdaten, die sich aus der zeitabhängigen Reaktion der Substanz auf die vorgegebene Beanspruchung ergeben. Bei dieser Testmethode wird die eingestellte Winkelgeschwindigkeit ω der Verformung mit der resultierenden, sinusartigen Schubspannung in Beziehung gesetzt. Da jedoch normalerweise zur rheologischen Kennzeichnung einer viskoelastischen Probe nicht nur eine Messung bei einer einzigen Frequenz erforderlich ist, sondern ein weiter

ThermoHaake

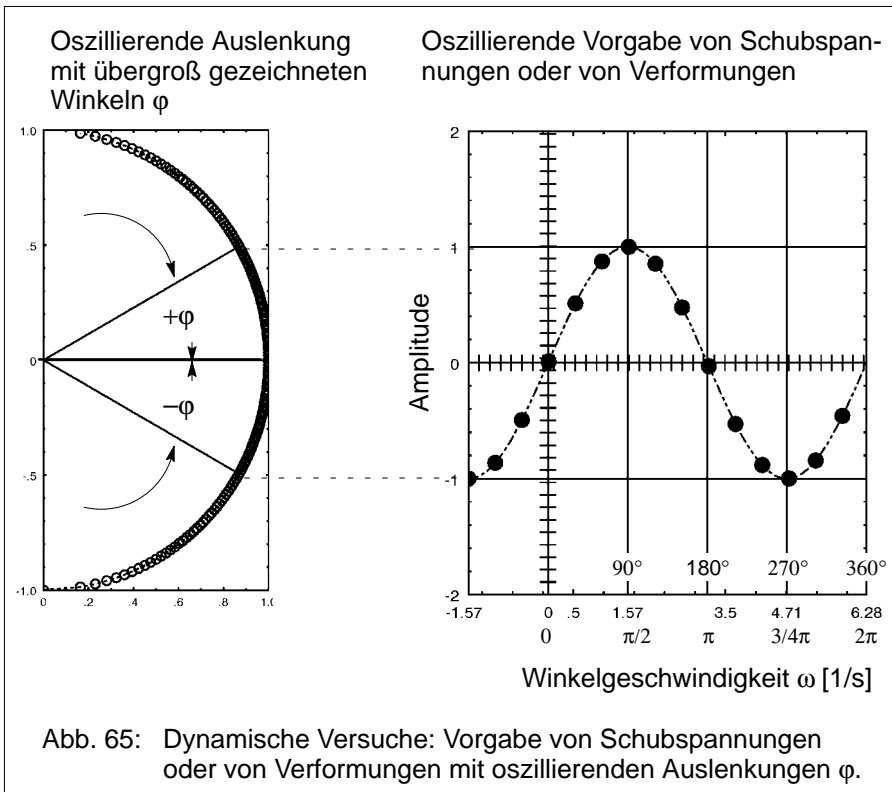
Rheologie

Frequenzbereich abgedeckt werden soll, so ist die erforderliche Gesamtdauer einer solchen Messung oft sehr lang.

Während die Messung der Viskosität einer Newtonschen Flüssigkeit bei gleichmäßiger Rotation des Rotors – nach Erreichen eines definierten Temperaturniveaus – nur ein oder zwei Minuten dauert, kann die Messung der Viskoelastizität beispielsweise einer Polymerschmelze im dynamischen Testverfahren leicht um Zeitdekaden länger dauern – und dies gilt gleichermaßen für die beschriebenen Kriech- und Rückverformungsversuche.

Hinweis:

Werden dynamische Tests innerhalb des linearen viskoelastischen Bereichs durchgeführt, erhält man mit CS- und CR-Rheometer-Messungen identische Ergebnisse. Allein aus Gründen der Vereinfachung der Ableitung der mathematischen Beziehungen wird im folgenden der CR-Modus von Oszillationsmessungen beschrieben.



Thermo Haake

Rheologie

Führt man einen Oszillationstest mit einem Rotations-Rheometer durch, so bedeutet dies, daß sich der Drehkörper – entweder die obere Platte oder der Kegel – nicht mehr kontinuierlich in eine Richtung dreht, sondern daß er mit einem kleinen Auslenkungswinkel ϕ in einer sinusartige Zeitfunktion abwechselnd nach rechts oder links von seiner Ruheposition abweicht. Die Probe im Scherspalt wird damit zu sinusartigen Verformungen gezwungen, denen die Probe entsprechende zeitvariable Schubspannungen entgegensetzt. Ihre Amplitude korreliert mit den substanz-spezifischen Eigenschaften der Probe.

Um innerhalb des Bereiches der linearen Viskoelastizität zu bleiben, ist der maximale Drehwinkel des Drehkörpers fast immer sehr klein: oft nicht mehr als $\phi = 1^\circ$.

Hinweis:

Der Winkel ϕ , der in Abb. 65 schematisch dargestellt ist, wurde in dieser Darstellung zur Verdeutlichung des Oszillationsversuches wesentlich größer, als es in der Realität vorkommt, dargestellt.

Hieraus ergibt sich eine wichtige Schlußfolgerung für dynamische Tests und ihren Anwendungsbereich:

Viskoelastische Fluide und sogar Festkörper werden im Rahmen dieser Untersuchungen mechanisch nicht so überbeansprucht, daß ihre molekulare Netzstruktur bleibend zerstört wird. Die Substanzen werden bei diesen Messungen lediglich hinsichtlich ihrer "In-Ruhe-Struktur" rheologisch abgetestet.

4.3.4.2 Einige theoretische Aspekte dynamischer Messungen

Damit einige Grundlagen zur Erklärung der dynamischen Meßdaten gegeben werden können, wird eine mehr theoretische Diskussion mit den schon einmal verwendeten Modellkörpern von Spiralfedern und Stoßdämpfern voran geschickt, die der weniger an Theorie interessierte Leser überspringen kann: Seiten 167 – 181.

Es ist schon gezeigt worden, daß Spiralfedern ein elastisches Verhalten beschreiben:

$$\tau = G \cdot \gamma.$$

Stoßdämpfer repräsentieren das Verhalten einer newtonschen Flüssigkeit, die durch die bekannte Beziehung geschrieben wird:

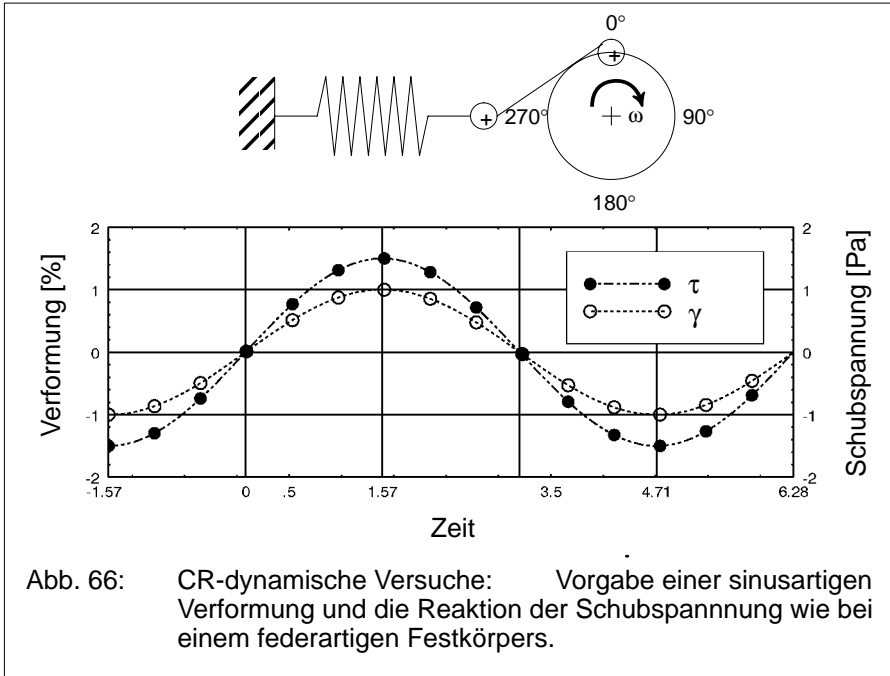
$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Nachfolgend werden diese Modellkörper und ihre verschiedenen Kombinationen im Rahmen von dynamischen Tests beschrieben.

ThermoHaake

Rheologie

a.) Der ideale Festkörper repräsentiert durch eine Spiralfeder – Abb. 66



Diese schematische Darstellung zeigt, wie eine Feder einer oszillierenden Deformation ausgesetzt werden kann, wenn das eine Ende einer Pleuelstange auf einer Kurbelwelle einen vollen Kreis beschreibt und das andere Ende eine Spiralfeder oszillierend staucht und entlastet. Wenn die Winkelgeschwindigkeit mit ω und die maximale Deformation mit γ_0 beschrieben wird, dann ergibt sich die Deformation der Feder als Funktion der Zeit wie folgt:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad [51]$$

daraus kann man die Schubspannungsfunktion ableiten:

$$\tau = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad [52]$$

Die Abb. 66 zeigt, daß bei diesem Feder-Modellkörper sowohl die Verformung als auch die Schubspannung im zeitlichen Zyklus Sinusfunktionen beschreiben, die phasengleich verlaufen: Wenn die Verformung am höchsten ist, hat auch die resultierende Schubspannung ihren höchsten Amplitudenwert.

Thermo Haake

Rheologie

b.) Die ideale Flüssigkeit repräsentiert durch einen Stoßdämpfer – Abb. 67

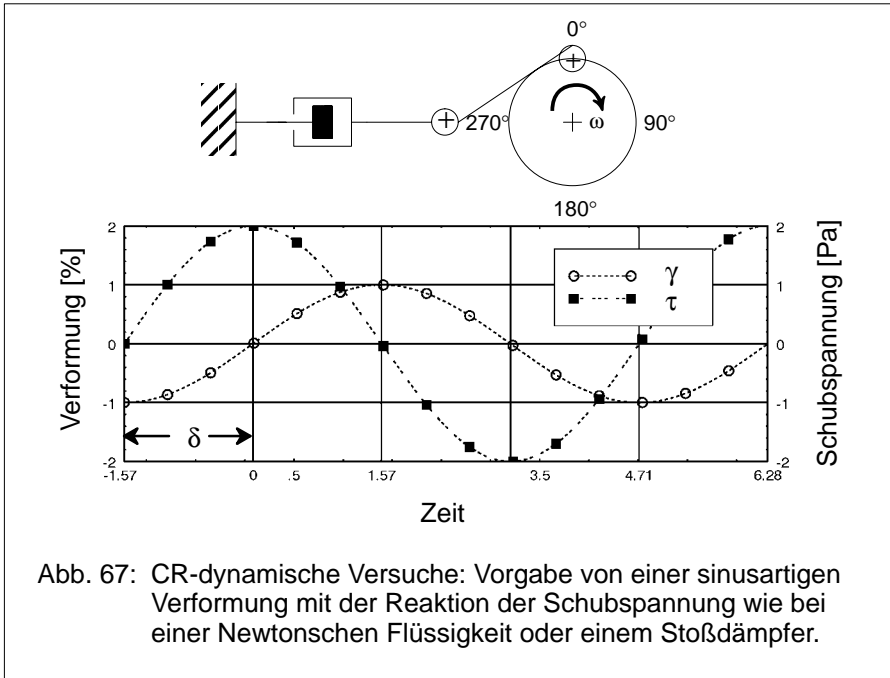


Abb. 67: CR-dynamische Versuche: Vorgabe von einer sinusartigen Verformung mit der Reaktion der Schubspannung wie bei einer Newtonschen Flüssigkeit oder einem Stoßdämpfer.

Wird die Feder in Abb. 67 durch einen Stoßdämpfer ersetzt und die Pleuelstange der gleichen Kurbelwellenbewegung ausgesetzt, so gelten nun die folgenden Gleichungen:

$$\dot{\gamma} = d\gamma/dt = \omega \cdot \dot{\gamma} \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad [53]$$

Wird [53] in die Gleichung einer newtonschen Flüssigkeit eingesetzt, so ergibt sich:

$$\tau = \eta \cdot d\gamma/dt = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad [54]$$

Es ist in Abb. 67 ersichtlich, daß bei einem solchen Stoßdämpfer die Reaktion von τ gegenüber der Verformung γ um den Phasenwinkel $\delta=90^\circ$ verschoben ist. Mit diesem Winkel δ eilt die Schubspannung der Verformung voraus.

Die obige Gleichung kann umgeschrieben werden:

$$\tau = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad [55]$$

Wenn die Verformung in einem Stoßdämpfer am größten ist, dann ist die Veränderungsrate der Deformation gleich Null (Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma} = 0$). Wenn sich die Verformungswerte von positiv nach negativ verändern

ThermoHaake

Rheologie

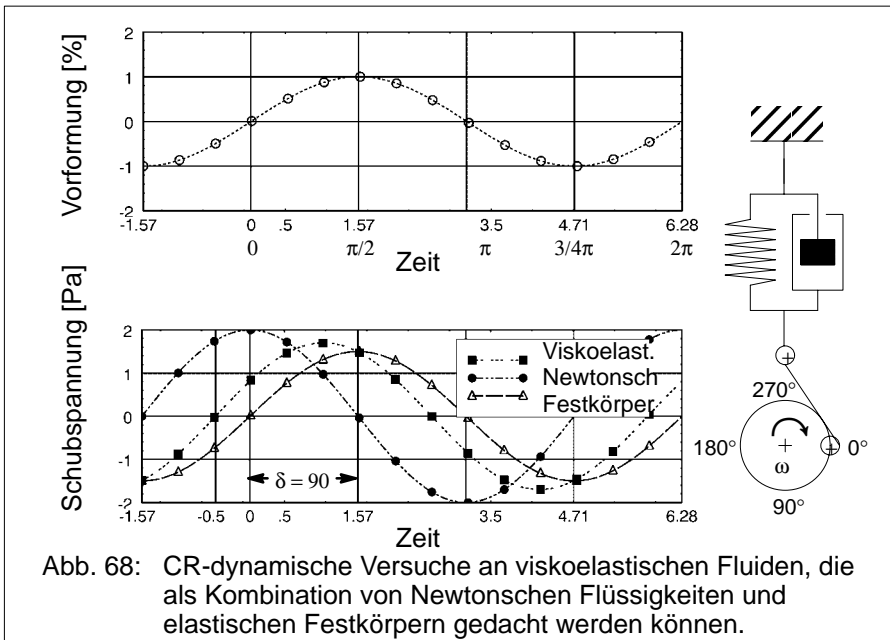
und dabei die Null-Linie schneiden, dann ist die Geschwindigkeit der Deformationsveränderung – das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ – am höchsten, und dies ergibt dann das Amplituden-Maximum der Schubspannung.

Eine phasengleicher Verlauf $\delta=0^\circ$ von vorgegebener Verformung zu der resultierenden Schubspannung wird als eine elastische Substanzreaktion bezeichnet.

Ein Phasenverschiebungswinkel von $\delta=90^\circ$ zwischen Verformung und Schubspannung wird als viskose Substanzreaktion bezeichnet.

Bei einem Phasenverschiebungswinkel von $0 < \delta < 90^\circ$ spricht man von einem viskoelastischem Substanzverhalten.

c.) Der Kelvin-Voigt Modell-Festkörper-Dreieck-Kennzeichen in Abb. 68



Wie bereits beschrieben, verbindet dieses Substanz-Modell die parallel angeordneten Modellkörper von Feder und Stoßdämpfer. Die Schubspannung der Kombination der Modellkörper ergibt sich aus der Summe der Schubspannungen beider Modellkörper, während deren Verformungen identisch sind.

Für diesen Modell-Festkörper gilt die Zustandsgleichung:

$$\tau = G \cdot \gamma + \eta \cdot d\gamma/dt$$

[56]

ThermoHaake

Rheologie

Durch Einsetzen der sinusartige Verformung in diese Gleichung ergibt sich:

$$\tau = G \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad [57]$$

Die resultierende Schubspannung in dieser Kombination beider Modellkörper wird bestimmt durch die beiden Gleichungsglieder, die die elastische Komponenten $\rightarrow \delta = 0$ und die viskose Komponente $\rightarrow \delta = 90^\circ$ beschreiben.

d.) Das Maxwell Flüssigkeits-Modell – schwarze Punkte in Abb. 69

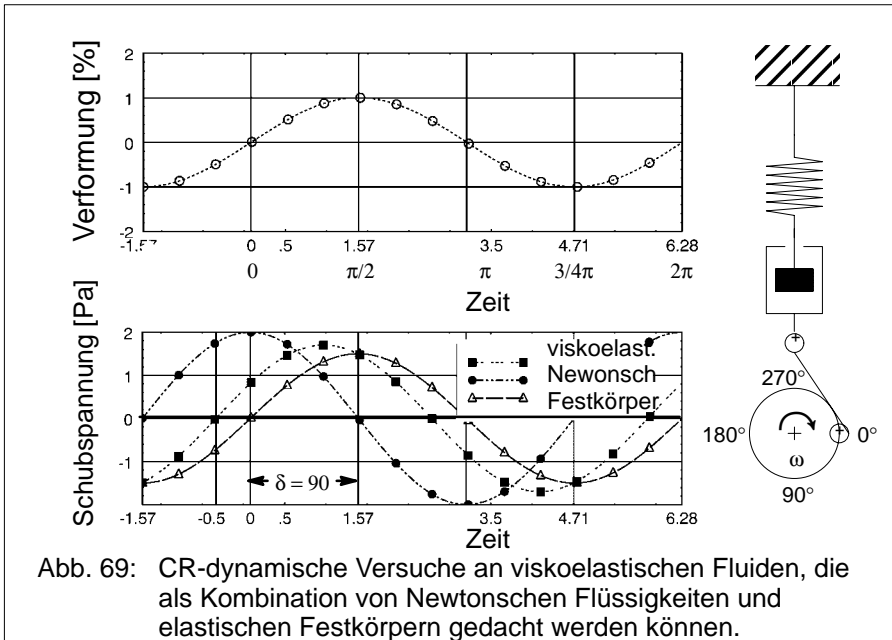


Abb. 69: CR-dynamische Versuche an viskoelastischen Fluiden, die als Kombination von Newtonschen Flüssigkeiten und elastischen Festkörpern gedacht werden können.

Im Maxwell Flüssigkeits-Modell sind eine Feder und ein Stoßdämpfer in Serie hintereinander angeordnet, d.h. die Schubspannung der Kombination gleicht den Schubspannungen in beiden Modellkörpern. Die Gesamtverformung ist dann gleich der Summe der Verformungen in jedem der beiden Modellkörper. Die Zustandsgleichung für das Maxwell-Modell ist:

$$1/G \cdot (d\tau/dt) + \tau/\eta = d\gamma/dt \quad [58]$$

Durch Einfügen der sinusartigen Verformungsfunktion ergibt sich:

$$1/G \cdot (d\tau/dt) + \tau/\eta = \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

Diese Differentialgleichung lässt sich wie folgt lösen:

$$\tau = [G \cdot \lambda^2 \cdot \omega^2 / (1 + \lambda^2 \cdot \omega^2)] \cdot \sin(\omega \cdot t) + [G \cdot \lambda \cdot \omega / (1 + \lambda^2 \cdot \omega^2)] \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad [59]$$

In dieser letzten Gleichung steht der Ausdruck $\lambda = \eta/G$ für die Relaxationszeit λ . Wie bei dem Kelvin-Voigt-Festkörper-Modell besteht in Gleichung [59]

ThermoHaake

Rheologie

die auf die sinusartige Verformung reagierende Schubspannung aus den zwei Gleichungsgliedern, die sich in der elastischen Sinusfunktion mit $\varphi = 0^\circ$ und der viskosen Cosinusfunktion mit $\varphi = 90^\circ$ ausdrücken.

e.) Untersuchung von realen viskoelastischen Fluiden – schwarze Rechtecke in Abb. 70

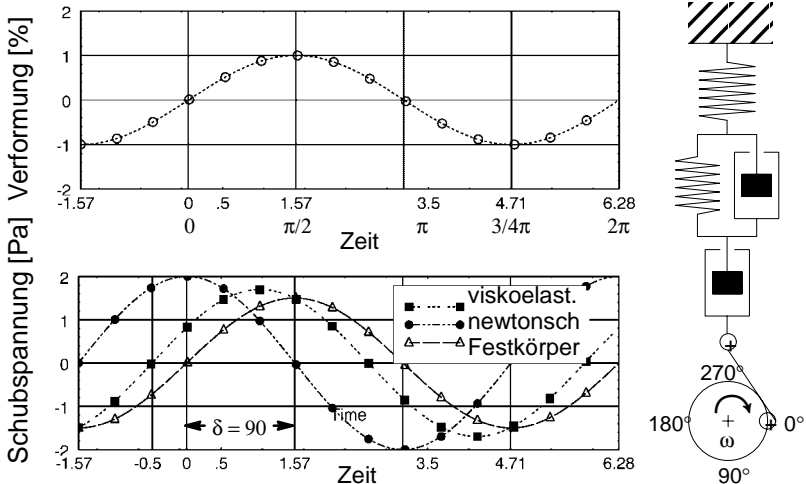


Abb. 70: CR-dynamische Versuche mit viskoelastischen Fluiden, die als Mehrfach-Kombinationen von Newtonschen Flüssigkeiten und elastischen Festkörpern gedacht werden können.

Reale viskoelastische Fluide sind in ihrem Aufbau wesentlich komplexer als der Kelvin-Voigt-Festkörper oder die Maxwell- Flüssigkeit. Ihr Phasenverschiebungswinkel δ liegt zwischen $0 < \delta < 90^\circ$.

In der CR-Einstellung des Rheometers wird die Verformung durch die Amplitude γ_0 und die Winkelgeschwindigkeit ω beschrieben:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

Es wird die sich ergebende Schubspannung gemessen, die durch die Schubspannungsamplitude τ_0 und den Phasenverschiebungswinkel δ charakterisiert wird:

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta)$$

Die Winkelgeschwindigkeit ω ist mit der Frequenz f der Oszillation verbunden:

$$\omega = 2\pi \cdot f$$

Thermo Haake

Rheologie

Die Frequenz f wird in der Einheit $\text{Hz} = \text{Zyklen/s}$ angegeben.

Die Einheit von ω ist entweder: $1/\text{s}$ oder rad/s .

Die Winkelgeschwindigkeit ω wird normalerweise in Radianen (rad) angegeben: 2π entspricht einer vollen Umdrehung von 360° .

Es ist üblich, den Begriff des komplexes Moduls einzuführen, der definiert wird durch:

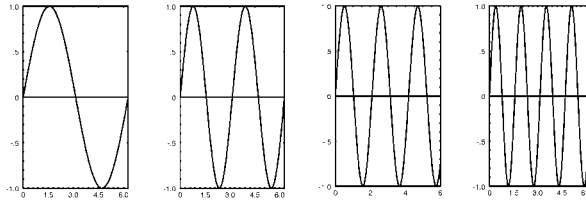
$$|G^*| = \tau_0/\gamma_0$$

G^* repräsentiert den Gesamtwiderstand der Prüfschubstanz gegen die ihr aufgezwungenen Verformung.

Da bei realen viskoelastischen Substanzen sowohl der komplexe Modul G^* als auch der Winkel δ frequenzabhängig sind, ist es bei normalen Messungen erforderlich, einen vorgegebenen, im allgemeinen möglichst weiten Frequenzbereich zu überstreichen und die gemessenen Werte von G^* und δ als Funktion der Frequenz aufzuzeichnen. Das Überstreichen eines Frequenzbereiches bedeutet: die Verformungsfrequenz wird vom Computer programmiert innerhalb des vorgegebenen Bereiches gestuft erhöht und bei jeder Frequenzstufe werden die beiden resultierenden Werte G^* und δ gemessen, die ein Meßpunktpaar für die Kurven von G^* und δ im unteren Diagramm von Abb. 71 bilden. Ein Abfall der δ / Frequenz-Kurve innerhalb des möglichen Bereichs von 90 bis 0° bedeutet für eine viskoelastische Substanz, daß mit zunehmender Frequenz die viskose Komponente im rheologischen Verhalten an Bedeutung verliert, während gleichzeitig die elastische Komponente wichtiger wird.

ThermoHaake

Rheologie



Frequenzen werden in Stufen gesteigert und ergeben Paare von G^* und δ .

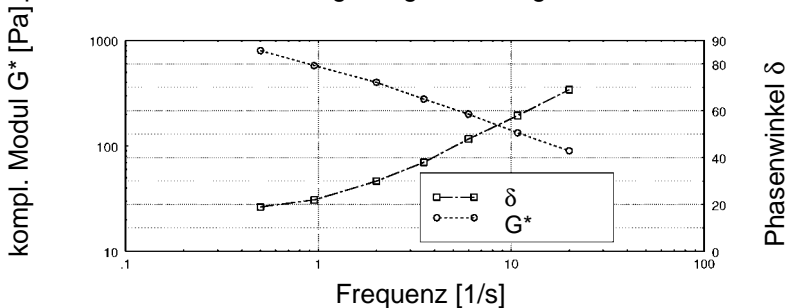


Abb. 71: Dynamische Versuche mit programmiert gesteigerter Frequenz

Ein CR-Schwingungszyklus der sinusartig sich verändernden Verformung – im CS-Modus: ein Schwingungszyklus der Schubspannung – wird sehr exakt durch jeweils bis zu 150 digitalen Datenpunkten definiert. Dies führt zu entsprechenden 150 Meßpunkten für die Schubspannung, die ebenfalls eine sinusförmige Kurve bilden. Diese weicht aber im Vergleich zur Deformationskurve in ihrer Amplitude und in dem Phasenverschiebungswinkel ab. Allerdings fallen die digitalen Schubspannungsmeßpunkte in Folge kleinster Störgrößen im Meßsystem und von Einflüssen der Material-Inhomogenität mit einem mehr oder weniger weiten Schwingungs-Toleranzband an. Der Computer muß mit einer Regressionsrechnung für diese, keine exakte Sinusschwingung bildenden Meßpunkte die Schwingungsgleichung finden, deren Koeffizienten die Spannungsschwingung optimal beschreiben. Die hierzu verwendete mathematische Methode, die als "Kreuz-Korrelation von harmonischen Schwingungen" bezeichnet wird, bestimmt für die Eingabe von γ_0 und von $\omega \cdot t$ die resultierenden Werte von G^* und δ . Da immer zumindest eine oder zwei volle Schwingungszyklen benötigt werden, bis sich bei jeder neuen Frequenzstufe die entsprechende, gleichmäßig ausgebildete Deformationschwingung gebildet hat, übernimmt die Rechner-Software normalerweise erst die Werte von drei vollen Schwingungen, um mit ihnen die durch ausreichend viele, gesicherte Meßdaten abgestützte Schubspannungsschwingung zu definieren. Bei kleinen Winkelgeschwindigkeiten von z.B. $\omega = 0,001$ 1/s bedeutet dies, daß es eine Stunde dauert, bis ein einziges Wertepaar von G^*

Thermo Haake

Rheologie

und δ errechnet ist. Im Interesse einer Meßzeitersparnis werden die Messungen selten bei Frequenzen unter $\omega = 0.01$ 1/s durchgeführt und es wird für die Messungen meist nur ein Frequenzbereich von 3 Dekaden ausgewählt.

Dies Wertepaar von G^* und δ muß noch in die viskosen und elastischen Anteile im viskoelastischen Verhalten von Prüfsubstanzen umgewandelt werden. Hierzu kann man die in Mathematik und Physik oft eingesetzte Gaußsche Zahlenebene mit gutem Erfolg einsetzen:

f.) Die Gaußsche Zahlenebene kann zur einfachen Unterscheidung zwischen dem viskosen und elastischen Verhalten einer Substanz bei dynamischen Tests verwendet werden.

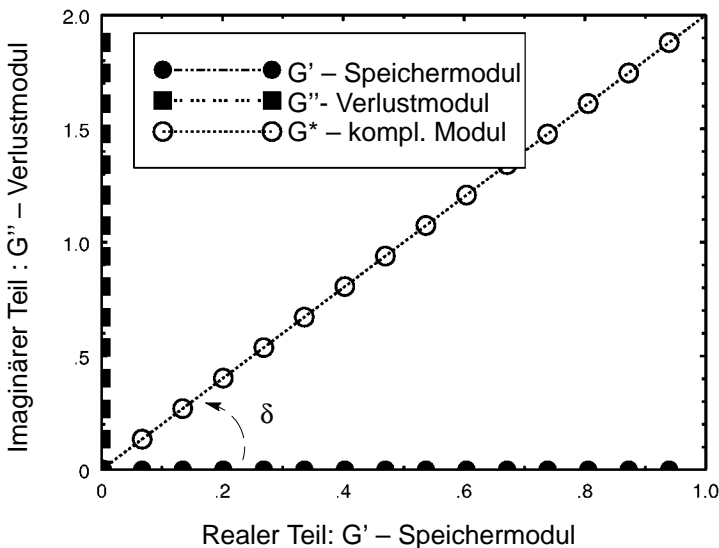


Abb. 72: Definition von G' und G'' in der Gaußschen Zahlenebene

In der Gaußschen Zahlenebene kann man mit Komplexzahlen arbeiten, die die Wurzel von negativen Zahlen verwenden.

$$\sqrt{-1} = i$$

Solche komplexe Zahlen erscheinen als Vektoren in der Gaußschen Zahlenebene mit realen und imaginären Achsen.

Der komplexe Modul G^* wird definiert als:

Thermo Haake

Rheologie

$$G^* = G' + i G'' = \tau_0(t) / \gamma_E(t) \quad [60]$$

In dieser Gleichung sind:

$$G' = G^* \cdot \cos \delta = \tau_0 / \gamma_0 \cdot \cos \delta = \text{Elastizitäts- oder Speichermodul}$$

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta = \tau_0 / \gamma_0 \cdot \sin \delta = \text{Viskositäts- oder Verlustmodul}$$

Der Ausdruck "Speichermodul" G' bedeutet, daß die jeweilige Verformungsenergie während eines Schwingungszyklus temporär gespeichert wird. Diese Energie kann zurückgewonnen werden, wenn die Verformung zurückgenommen und danach in Gegenrichtung aufgebaut wird. Der Ausdruck "Verlustmodul" G'' weist darauf hin, daß die zu einem viskosen Fließen aufgewendete Energie bleibend verloren ist: sie wird in Scherwärme umgewandelt und kann nicht zurückverwandelt werden.

Wenn eine Substanz "rein-viskos" ist, dann wird sie durch einen Phasenverschiebungswinkel $\delta = 90^\circ$ gekennzeichnet:

$$G' = 0 \text{ und } G'' = G^*$$

Wenn eine Substanz "rein-elastisch" ist, dann wird sie durch einen Phasenverschiebungswinkel $\delta = 0$ gekennzeichnet:

$$G' = G^* \text{ und } G'' = 0$$

Alternativ zum komplexen Modul G^* kann man eine komplexe Viskosität η^* definieren:

$$\eta^* = G^* / i \cdot \omega = \tau_0 / \gamma_0 \cdot \omega \quad [49]$$

Sie beschreibt den Gesamtwiderstand gegen die dynamische Scherung. Sie kann wieder in die beiden Komponenten, – die "Speicherviskosität" $\eta'' \rightarrow$ den elastischen Anteil – und die "dynamische Viskosität" $\eta' \rightarrow$ den viskosen Anteil – aufgliedert werden.

$$\eta' = G'' / \omega = (\tau_0 / \gamma_0 \cdot \omega) \cdot \sin \delta$$

$$\eta'' = G' / \omega = (\tau_0 / \gamma_0 \cdot \omega) \cdot \cos \delta$$

Wie es bereits im vorherigen Kapitel erwähnt wurde, ist es sinnvoll, den Ausdruck der komplexen Nachgiebigkeit J^* mit seinen realen und imaginären Komponenten zu definieren:

$$J^* = 1/G^* = J' + i \cdot J'' \quad [50]$$

Die resultierende Schubspannung bei Oszillationsversuchen kann nun angegeben werden in Gleichungen mit den Moduln und den Viskositäten:

$$\tau(t) = G' \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + G'' \cdot \gamma_0 \cos(\omega \cdot t)$$

$$\tau(t) = \eta'' \cdot \gamma_0 \cdot \omega \cdot \sin(\omega \cdot t) + \eta' \cdot \gamma_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

Eine moderne Software ermöglicht eine einfache und schnelle Umwandlung von G^* und δ in die realen und imaginären Komponenten G' und G'' , in η' und

Thermo Haake

Rheologie

η'' oder in J' und J'' . Variiert man die Frequenz in einem weiten Bereich, so kann man die Kurven der Moduln, der Viskositäten und der Nachgiebigkeiten jeweils als Funktion der Frequenz aufzeichnen.

g.) Die Abhängigkeit der dynamischen Meßdaten von der Frequenz bzw. der Winkelgeschwindigkeit.

Reale Substanzen sind weder Voigt-Festkörper noch Maxwell-Flüssigkeiten, sondern sie sind komplexe Kombinationen dieser Grundmodelle. Um die dynamischen Meßdaten realer Substanzen richtig einzuordnen, ist es sinnvoll, das Verhalten der beiden Grundmodelle als Funktion der Frequenz bzw. der Winkelgeschwindigkeit zu betrachten.

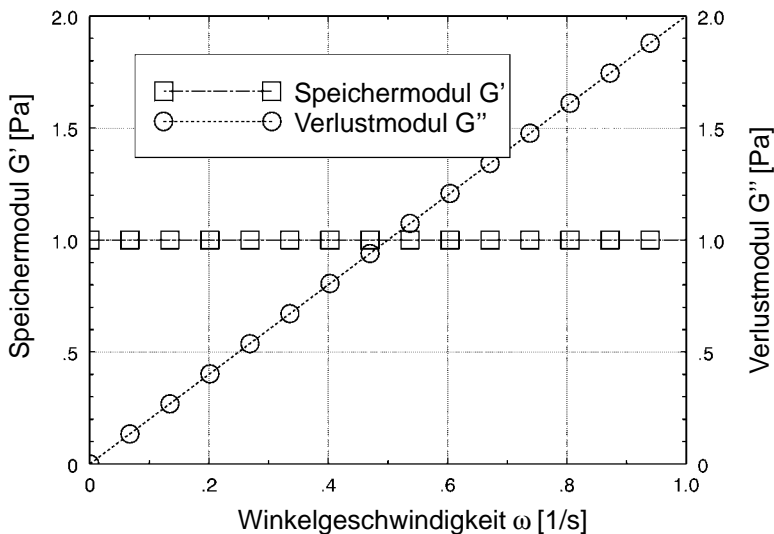


Abb. 73: Dynamische Messungen an einem Voigt-Festkörper

Bei einem dynamischen Test an einem Voigt-Festkörper ergeben sich die folgenden Beziehungen:

G' ist direkt proportional zum Federmodul G ,
während: $G'' = \eta \cdot \omega$

Abb. 73 zeigt deutlich, daß G' unabhängig von der Frequenz ist, während G'' linear proportional mit der Frequenz ansteigt. Bei niedrigen Frequenzen ist diese Substanz durch ihr Dämpferverhalten charakterisiert, d.h. die viskose Komponente G'' ist größer als die elastische Komponente G' . Bei mittleren Frequenzwerten sind beide Komponenten gleich, und bei hohen Frequenzen dominiert die elastische Komponente.

Thermo Haake

Rheologie

Unter Verwendung von: $\lambda = \eta/G$

wird die obige Gleichung zu: $G'' = G \cdot \omega \cdot \lambda$

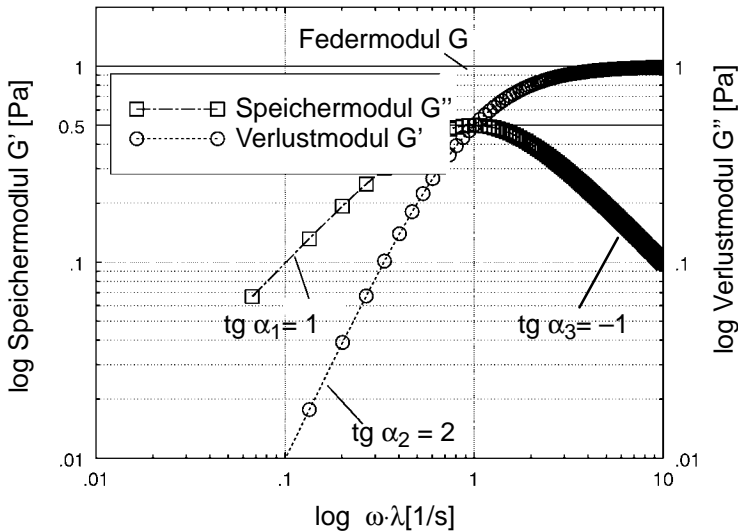


Abb. 74: Dynamische Versuche an einer Maxwell-Flüssigkeit

In einem dynamischen Versuch einer Maxwell-Flüssigkeit ergeben sich die Moduln als Funktion von ω oder $\omega \cdot \lambda$:

$$G' = G \cdot \omega^2 \cdot \lambda^2 / [1 + (\omega^2 \cdot \lambda^2)] \quad [51]$$

$$G'' = G \cdot \omega \cdot \lambda / [1 + (\omega^2 \cdot \lambda^2)] \quad [52]$$

Wenn der Ausdruck $(\omega \cdot \lambda)$ sehr klein wird, kann man einsetzen: $\lambda = \eta/G$

$$G' = G \cdot \lambda^2 \cdot \omega^2 \text{ und } G'' = G \cdot \omega \cdot \lambda = \eta \cdot \omega$$

Wenn der Ausdruck $(\omega \cdot \lambda)$ sehr groß ist, wird die Beziehung zu:

$$G' = G \text{ und } G'' = G / (\omega \cdot \lambda) = G^2 / (\eta \cdot \omega)$$

Bei niedrigen Frequenzwerten ist die viskose Komponente G'' wieder größer als die elastische Komponente G' . Das Maxwell-Modell reagiert dann wie eine Newtonsche Flüssigkeit, da dem Stoßdämpfer genug Zeit zur Verfügung steht, auf eine vorgegebene Verformung zu reagieren. Bei hohen Frequenzen ist dagegen die Position von G'' und G' genau umgekehrt: Die Maxwell-Flüssigkeit verhält sich wie eine einzelne Feder, da hier für die Newtonschen Flüssigkeit im Stoßdämpfer nicht genug Zeit bleibt, analog der vorgegebenen oszillierende Verformung zu reagieren.

Thermo Haake

Rheologie

Dieses Verhalten wird in Abb. 74 dargestellt. Dieses Diagramm mit doppelt-logarithmischer Skalierung beschreibt die beiden Moduln als Funktion von der Frequenz. Bei niedrigen Frequenzwerten steigt der Speichermodul G' mit einer Steigung von $\text{tg } \alpha_2 = 2$, um asymptotisch bei hohen Frequenzen den Wert des frequenz-unabhängigen Federmoduls G zu erreichen. Der Verlustmodul G'' steigt zunächst mit einer Steigung von $\text{tg } \alpha_1 = 1$, erreicht dann einen maximalen Wert bei $\omega \cdot \lambda = 1$ und fällt zuletzt wieder mit einer Steigung $\text{tg } \alpha_3 = -1$ ab. Bei $\omega \cdot \lambda = 1$ sind beide Moduln gleich groß.

Für die Auswertung von dynamischen Testergebnissen ist die Betrachtung der Winkelgeschwindigkeit beim Schnittpunkt der beiden Modulkurven sowie die Steigung dieser Kurven besonders bei niedrigen Frequenzen interessant, um zwei Proben miteinander zu vergleichen.

Bei sehr niedrigen Werten der Kreisfrequenz kann man vom Wert G'' sowohl die dynamische Dämpfer-Viskosität $\eta_N = G''/\omega$ als auch die Relaxationszeit $\lambda = G'/(G'' \cdot \omega)$ ableiten. Die komplexe Viskosität η^* verläuft im Bereich niedriger Kreisfrequenzen horizontal, d.h. auf einem konstanten Niveau, von dem man auf die Nullviskosität η_0 der Substanz schließen kann.

$$\text{Für } \omega \rightarrow 0 \quad \lim G''/\omega = \eta_0$$

h.) Die Cox-Merz Beziehung.

Die beiden Wissenschaftler, die dieser Beziehung ihren Namen gegeben haben, haben empirisch herausgefunden, daß die bei einer stationären Scherströmung und bei sehr niedrigen Geschwindigkeitsgefällen gemessene dynamische Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit gleich deren komplexen Viskosität η^* unter der Voraussetzung sehr kleiner Winkelgeschwindigkeiten ω ist:

$$\text{Für } \dot{\gamma} \rightarrow 0 \text{ und } \omega \rightarrow 0: \quad \eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega)$$

Man hat herausgefunden, daß dieser Zusammenhang für sehr viele Polymerschmelzen und Polymerlösungen Gültigkeit hat, er aber für Suspensionen selten sinnvollen Ergebnisse liefert.

Der Vorteil der Cox-Merz-Beziehung ist es, daß es vielfach technisch einfacher ist, mit sehr niedrigen Frequenzen als mit sehr niedrigen Geschwindigkeitsgefällen zu arbeiten. Die Viskosität von Polymerschmelzen und Polymerlösungen läßt sich oft schon bei vergleichsweise niedrigen Geschwindigkeitsgefällen in Meßeinrichtungen von Rotations-Rheometern nicht messen, da die elastische Komponente dieser viskoelastischen Fluide zu unzulässigen Meßfehlern führt: Weissenberg-Effekt. So kann man nach der Cox-Merz-Beziehung anstelle der Viskositätsmessung mit Hilfe einer stationären Fließkurve die komplexe Viskosität von dynamischen Versuchen verwenden.

ThermoHaake

Rheologie

Da eine Beziehung zwischen der Nullviskosität und dem mittleren Molekulargewicht hergestellt werden konnte, kann man diesen Wert auch mit dynamischen Meßergebnissen ermitteln.

i.) Die Bestimmung des Bereiches der linearen Viskoelastizität.

In dem Kapitel über die Kriech- und Rückverformungsversuche wurde die Bedeutung von Tests innerhalb des linearen Viskoelastizitätsbereichs hervorgehoben. Dieser Bereich ist auch für dynamische Tests äußerst wichtig. Um die Grenzen zwischen den Bereichen der linearen und der nicht-linearen Viskoelastizität zu bestimmen, genügt ein einziger einfacher Test:

Anstatt wie bei normalen dynamischen Versuchen die vorgegebene Verformungsamplitude konstantzuhalten und dann die Frequenz zu variieren, kann man in einem Vorversuch den Wert der Frequenz auf dem Wert von beispielsweise $\omega=1$ 1/s konstant halten und dann die Schwingungsamplitude der Verformung in einem weiten Bereich programmiert verändern. Hierbei wird in Programmstufen die Amplitude der Verformung erhöht und der resultierende komplexe Modul G^* punktweise ermittelt. Auch in diesem Fall werden die einzelnen Schwingungen mit zunehmender Verformungsamplitude exakt mit bis zu 150 digitalen Datenpunkten vorgegeben, die resultierende Schwingung der Schubspannung in digitalen Meßpunkten erfaßt, und die Meßwertschwankungen durch eine geeignete Regressionsrechnung ausgeschieden. Die Ergebnisse eines solchen Versuchs werden wie in Abb. 75 mit G^* als Funktion der Amplitude aufgezeichnet.

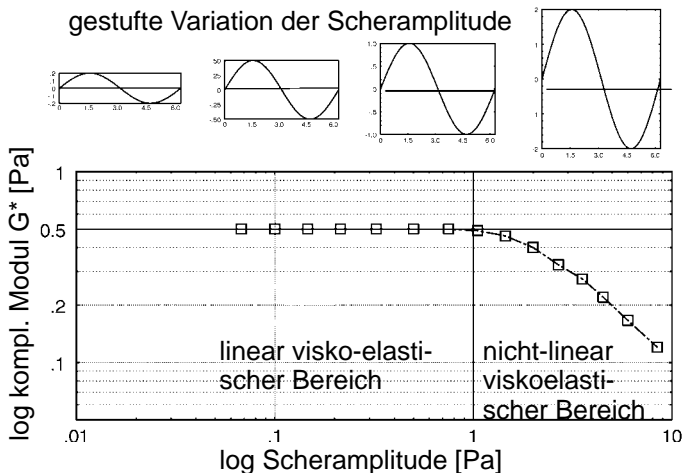


Abb. 75: Dynamische Messungen: Variation der Scheramplitude zur Abgrenzung des linear- vom nicht-linear viskoelastischem Bereich.

Thermo Haake

Rheologie

In dieser schematischen Darstellung von Abb. 75 verläuft die Kurve des komplexen Moduls G^* parallel zur Abszisse, bis sie in diesem Beispiel für Amplituden größer als $\tau_0 = 1$ Pa deutlich von dem konstanten Wert $G^* = 0,5$ Pa abfällt. Die zulässige Amplitude für linear-viskoelastische Messungen kann für bestimmte Suspensionen um eine oder sogar zwei Dekaden tiefer liegen. Ähnliche Diagramme sind auch bestimmbar für die Abhängigkeit der Verlust- und der Speichermoduln, wobei im allgemeinen die Abweichung vom konstanten Modulwert für den Speichermodul schon bei kleineren Amplituden auftritt als beim Verlustmodul.

Der linear viskoelastische Bereich ist auf jenen Amplitudenbereich begrenzt, für den G^* bzw. G' oder G'' konstant sind. Lineare Viskoelastizität heißt in der Theorie, daß die diesbezüglichen Gleichungen lösbar lineare Differentialgleichungen und die Koeffizienten der zeitlichen Ableitung Konstanten sind, die rheologische Substanzkennwerte darstellen. Verläßt man nun diesen Bereich der Linear-Viskoelastizität, indem man höhere Scheramplituden und höhere resultierende Schubspannungen wählt, so führt dies zu nicht deutbaren Abweichungen bezogen auf die oben genannten echten Substanzkennwerte. Diese Abweichungen werden nun stark beeinflusst von den speziellen Versuchsparametern, den verwendeten Rheometern und den Geometrien der Meßeinrichtungen. Hinzu kommt, daß unter diesen Bedingungen hoher oszillatorischer Scherung die In-Ruhe-Substanzstruktur stark deformiert und partiell zerstört wird: Temporär gebildete Molekül- oder Füllstoffaggregate wie in thixotropen Substanzen können irreversibel zerbrechen, Mikrofließen kann stattfinden und ein wesentlicher Teil der eingeleiteten Scherenergie geht als Scherwärme verloren.

Wichtiger Hinweise:

Aus der Bedeutung der linearen Viskoelastizität ergibt sich konsequenterweise, daß dynamische Tests an unbekannten Substanzen mit einem Amplituden-Sweep beginnen müssen: Variation der Amplitude bei konstanter Frequenz.

Hat man nun die zulässige Obergrenze der Scheramplitude ermittelt, die die Messungen einer bestimmten Substanz innerhalb der linearen Viskoelastizität hält, kann man mit den Versuchen fortfahren, bei denen die Substanz einem Frequenz-Sweep unterworfen und die Viskoelastizität in einem möglichst weitem Frequenzbereich untersucht wird. Hierbei wird die Untergrenze dieses Bereiches von der als noch vertretbar angesehenen Meßzeit und die Obergrenze – meist nicht höher als $f = 50$ Hz – von der internen mechanischen/elektronischen Dämpfung des Rheometers – Massenträgheit der oszillierenden bewegten Teile der verwendeten Meßeinrichtung und des Rheometermotors – bestimmt.

Eine solche von der Frequenz abhängigen Dämpfung ist auch bei der dynamischen Messung Newtonscher Flüssigkeiten nicht vollständig zu verhindern. Die Kurven der komplexen Viskosität solcher Flüssigkeiten dürfen, weil sie

offensichtlich nicht elastisch sind, keinen Viskositätsabfall mit steigender Frequenz zeigen. Da sie aber doch einen solchen Abfall aufweisen können, muß diese Störgröße durch eine entsprechende Kalibrierung eliminiert werden. Hierzu wird für jeden Typ von Meßeinrichtungen, die sich entsprechend ihrer Größe in ihren Masseträgheitswerten unterscheiden, und für Flüssigkeiten verschiedener Viskosität ein spezieller Versuch durchgeführt: Es wird die Viskositäts/Frequenz-Kurve bestimmt, sie wird mit einer Regressionsrechnung mathematisch beschrieben und die frequenzabhängige Abweichung vom theoretischen, frequenzunabhängigen Viskositätsverlauf bestimmt. Daraus ergeben sich Korrekturgleichungen, mit denen vom Computer die mit einer bestimmten Rheometer-Geometrie gewonnenen Meßdaten korrigiert werden können.

Die meisten Proben, die unter normalen Produktionsbedingungen gefertigt werden, unterliegen dabei häufig sehr hohen Scher- und Deformationsbedingungen, die weit über den Bereich der linearen Viskoelastizität hinausgehen. Dann können – aber müssen nicht – die Meßergebnisse mit den praktischen Erfahrungen mit den Proben auf den Produktionsmaschinen korrelieren. Es mag dann durchaus sinnvoll sein, sowohl die Daten der linearen sowie der nicht-linearen Viskoelastizität zu bestimmen, um zusätzliche Hinweise für einen relativen Vergleich verschiedener Proben im Hinblick auf ihre Verarbeitbarkeit zu gewinnen.

4.3.4.3 Beispiele für einen vorteilhaften Einsatz von dynamischen Meßdaten

a.) Einblick in die Molekularstruktur thermoplastischer Polymerschmelzen.

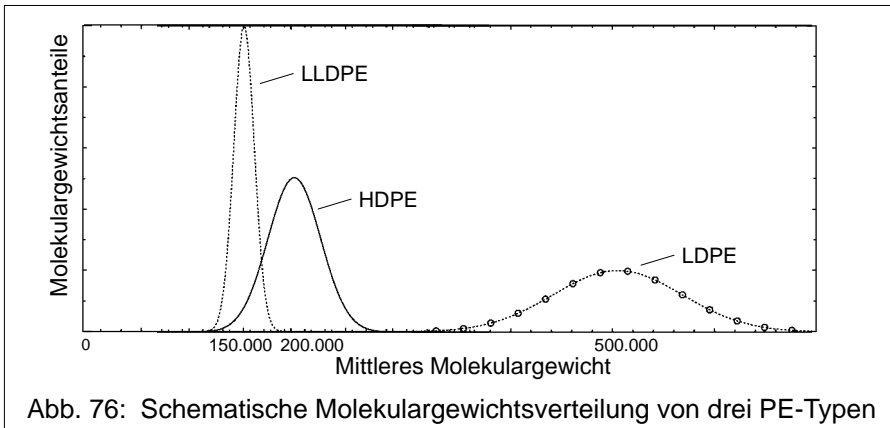


Abb. 76: Schematische Molekulargewichtsverteilung von drei PE-Typen

Verschiedene Typen eines Polymers werden in ihrer Molekularstruktur gekennzeichnet und von einander abgegrenzt durch ihr mittleres Molekulargewicht sowie durch ihre Molekulargewichtsverteilung, wie es am Beispiel von

Thermo Haake

Rheologie

drei Polyäthylentypen gezeigt wird – Abb. 76. Ein zusätzliches Kriterium der Molekülstruktur ist der Grad der Langkettenverzweigung, der einen wesentlichen Faktor hinsichtlich der Verarbeitbarkeit dieser Polymere darstellt. Dieser nicht gut konkretisierbare Begriff der Verarbeitbarkeit hängt stark mit dem rheologischen Verhalten dieser Schmelzen zusammen. Es konnte für viele Polymere eine eindeutige Beziehung zwischen den rheologischen Meßdaten ihrer Schmelzen und den Strukturelementen einzelner Polymermoleküle und deren Interaktion in Volumenelementen mit Milliarden von verknäulten und verschlauften Molekülen gefunden werden. Die drei Typen von Polyäthylen in Abb. 76 wurden in einer Platte/Platte-Meßeinrichtung eines CS-Rheometers mit dynamischen Messungen in einem Frequenzbereich von $f = 0.1$ bis 10 Hz bei 200°C untersucht.

Der Polyäthylen-Typ LDPE, ist im Vergleich zu den beiden anderen PE-Typen durch das höchste mittlere Molekulargewicht gekennzeichnet. Bedeutsam ist aber zusätzlich, daß das LDPE speziell im Vergleich zu dem LLDPE eine sehr weite Verteilung des Molekulargewichts aufweist. Das LLDPE wird charakterisiert sowohl durch ein sehr viel niedrigeres mittleres Molekulargewicht und durch eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung. Das LDPE könnte man verstehen als ein Blend eines Polyäthylens mittleren Molekulargewichts mit mehr oder weniger großen Anteilen von Polyäthylenen mit sehr hohen und sehr niedrigen Molekulargewichten. Von dem Anteil des niedermolekularen PE könnte man annehmen, daß er eine verhältnismäßig niedrige Viskosität aufweist und teilweise die Funktion eines Gleitmittels für die hochmolekularen Polymeranteile übernimmt. Der PE-Anteil mit besonders großer Moleküllänge wird in der LDPE-Schmelze deren elastische Eigenschaften wesentlich verstärken. Man kann davon ausgehen, daß diese die Molekulargewichtsverteilung erweiternden Anteile im LDPE auch einen gewichtigen Einfluß auf die in dynamischen Versuchen gewonnenen, rheologischen Meßdaten dieses Polymers hat. Diese Meßdaten werden deutlich unterschiedlich sein von denen, die mit einem LLDPE mit seiner so andersartigen Molekularstruktur gewonnen werden.

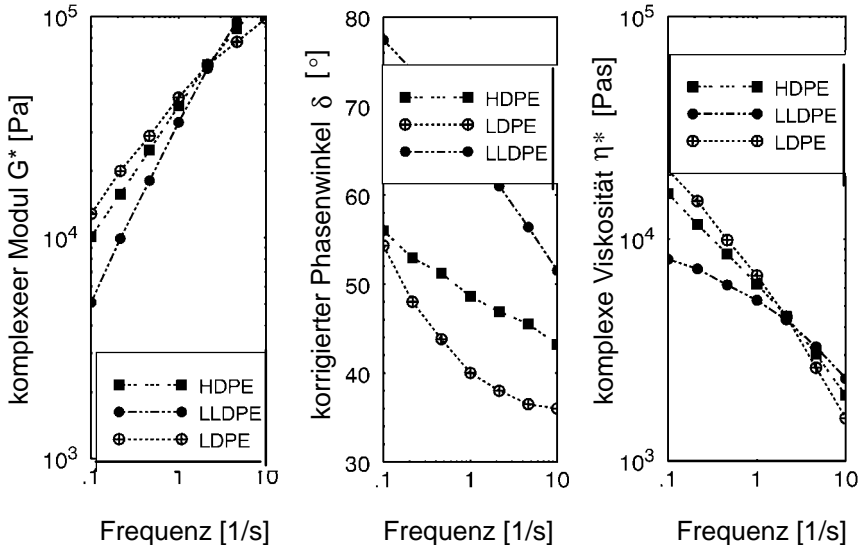


Abb. 77: Dynamische Untersuchungen an 3 PE-Polymeren: G^* , δ , η^* als Funktion der Frequenz.

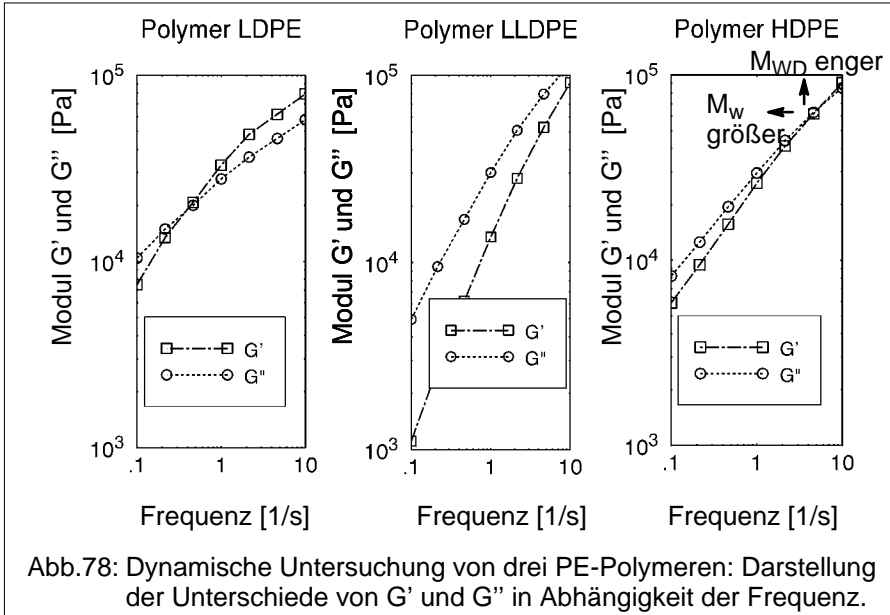
Die Polyäthylentypen LDPE und LLDPE unterscheiden sich in Abb. 77 :

- a1.) Sowohl die Kurven des komplexen Moduls G^* als auch die der komplexen Viskosität η^* schneiden sich bei einer bestimmten Frequenz. Bei niedrigen Frequenzwerten zeigt das LLDPE einen niedrigeren Modulwert G^* und eine niedrigere Viskosität η^* als das LDPE. Bei hohen Frequenzen kehrt sich das Verhältnis dieses rheologischen Verhaltens um.
- a2.) Beide Polymere zeigen eine Abnahme des Phasenverschiebungswinkels δ in Abhängigkeit von der Frequenz, d.h. ihr rheologisches Verhalten verändert sich von überwiegend viskos zu mehr elastisch. Der Abfall von δ des LLDPE beginnt von einem wesentlich höheren Niveau der Viskosität als das LDPE.

Das Polyäthylen HDPE nimmt in Hinblick auf das rheologische Verhalten eine Mittelposition im Verhältnis zu dem LLDPE und dem LDPE ein.

ThermoHaake

Rheologie



In Abb. 78 wird die Beziehung zwischen den Moduln G' und G'' in Hinblick der Frequenz betrachtet: Vergleicht man die jeweiligen Kurven vom LLDPE mit dem LDPE, so erkennt man, daß sich die Schnittpunkte der G' und der G'' -Kurven um 2 Frequenzdekaden unterscheiden. Schon bei einer Frequenz von $f = 1$ 1/s zeigt das LDPE mehr elastische als viskose Eigenschaften, während das LLDPE noch bei Frequenzen von etwa $f = 50$ 1/s eher viskos als elastisch ist.

Das HDPE nimmt zwischen den beiden anderen PE-Typen eine mittlere Position ein, was man auch aus Abb. 77 erkennen kann. Bei Vergleichen ähnlicher Polymerschmelzen mittels dynamischer Tests kann man folgende Tendenzen feststellen: mit höherem mittlerem Molekulargewicht M_w bewegt sich der Schnittpunkt von G' und G'' in Richtung auf niedrigere Frequenzen und bei einer enger werdenden Molekulargewichtsverteilung M_{wD} steigt der Schnittpunkt zu höheren Modulwerten. Diese Abhängigkeiten werden auch durch die Pfeile in der rechten oberen Ecke der Abb. 78 deutlich gemacht.

Testergebnisse, wie sie hier angedeutet wurden, lassen darauf schließen, daß die Unterschiede in der Molekularstruktur von Polymeren ihren "Fingerabdruck" in der Abhängigkeit beider Moduln, des Phasenverschiebungswinkels δ und der komplexen Viskositätswerte η^* von der Frequenz hinterlassen. Die richtige Deutung der Meßdaten einer unbekannten Polymercharge in Hinblick auf die jeweilige Molekularstruktur ergibt sich erst durch den Vergleich mit

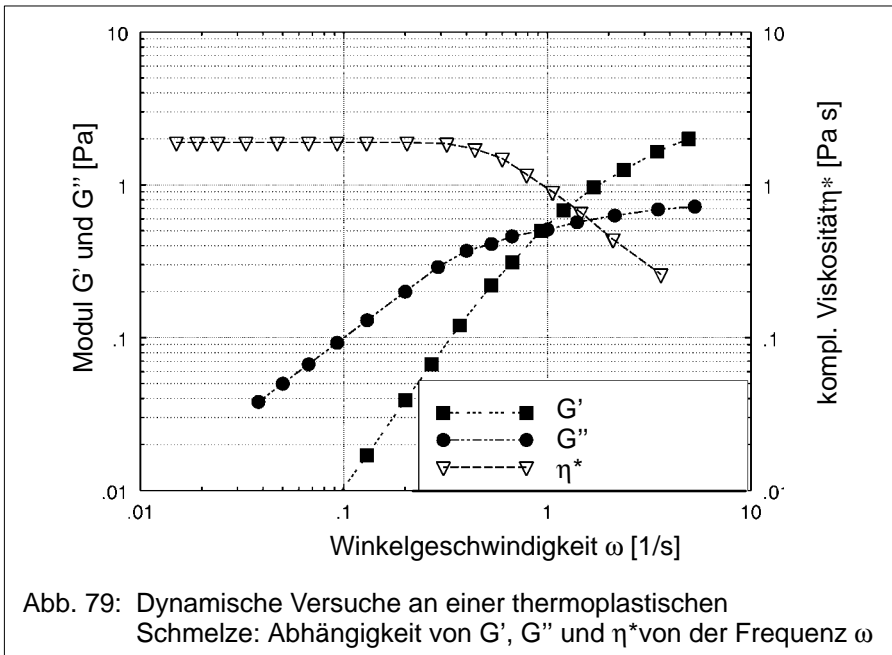
ThermoHaake

Rheologie

Meßdaten von Polymeren, deren Molekularstruktur vorher schon mit anderen Meßmethoden ergündet wurde.

Hat man so die Meßergebnisse einer Polymercharge durch den Vergleich mit als "Standard" klassifizierten Polymertypen bewertet, so kann man die Meßdaten von dynamischen Tests bei der Qualitätskontrolle einer laufenden Produktion verwenden. Abweichungen vom "Standard" lassen sich dann z.B. als eine vergrößerte Molekulargewichtsverteilung, als einen höheren Anteil von Langkettenverzweigungen oder als eine Veränderung der Homogenität von Mischungskomponenten deuten.

b.) Der Einsatz von dynamischen Versuchen zur Abgrenzung von thermoplastischen Polymerschmelzen von Polymeren mit einer vernetzten Molekularstruktur.



Nicht-vernetzte thermoplastische Polymerschmelzen – Abb. 79 – zeigen bei dynamischen Versuchen sowohl ein viskoses Fließen wie ein elastisches Speichern von Verformungsenergie. Bei niedrigen Werten der Winkelgeschwindigkeit ω steigt die Kurve des Verlustmoduls G'' mit einer Steigung von $\tan \alpha = 1$, bzw. unter dem Winkel $\alpha = 45^\circ$, während für den Speichermoduls G' die Steigung $\tan \alpha = 2$ ($\alpha = 63^\circ$) beträgt. Bei niedrigen Werten von ω verläuft die Kurve des G'' deutlich oberhalb der Kurve des G' , d.h. die Probe ist bei diesen

Thermo Haake

Rheologie

Werten der Winkelgeschwindigkeit wesentlich viskoser als elastisch. Bei hohen Werten von ω zeigt eine solche Polymerschmelze ein Fließverhalten, bei dem die elastische Komponente wesentlich stärker als die viskose ausgeprägt ist. Die Kurve der komplexen Viskosität η^* zeigt bei niedrigen Winkelgeschwindigkeiten einen Newtonschen Bereich, d.h. sie verläuft parallel zur Abszisse: η^* ist somit in diesem Bereich unabhängig von ω . Bei höheren Werten von ω fällt die Kurve von η^* dann ab: die komplexe Viskosität zeigt in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ein ähnliches Verhalten wie die dynamische Viskosität des stationären Fließens, das bei höheren Geschwindigkeitsgefällen zu einem ausgeprägten Viskositätsabfall führt – das strukturviskose Fließverhalten.

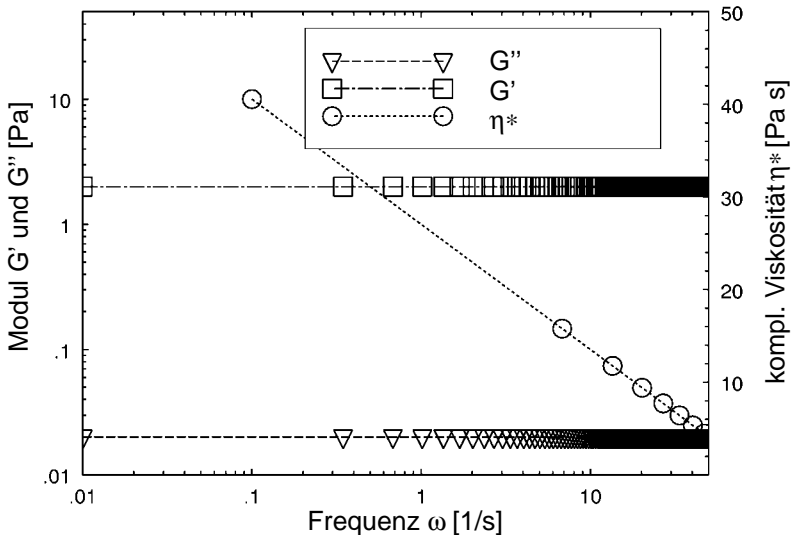


Abb. 80: Dynamische Versuche an einem vernetztem Polymer

Wenn Duroplaste oder Gummimischungen, deren Moleküle chemisch vernetzt werden können, völlig ausgehärtet oder vulkanisiert sind, so nehmen sie den Charakter eines Festkörpers an: ihre Moleküle bzw. ihre Volumenelemente können unter Einfluß von Dehn- oder von Schubspannungen ihre Position im Polymerkörper nicht mehr irreversibel verändern – es sei denn, die Masse wird durch exzessive Kräfte mechanisch zerbrochen, zu Pulver zermahlen und damit bleibend zerstört. Der Exponent "n" des Potenzgesetzes als Maß der Strukturviskosität (Ostwald de Waele-Gleichung), der für Newtonsche Flüssigkeiten den Wert $n = 1$ hat, verändert sich infolge dieses Vernetzungsprozesses von z.B. $n = 0.5$ auf $n = 0$. Dies bedeutet, daß bei der graphischen Darstellung mit

Thermo Haake

Rheologie

doppelt-logarithmischer Skalierung die komplexe Viskosität η^* in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω durch eine Gerade mit einer Steigung von $\lg \alpha = -1$ ($\alpha = -45^\circ$) dargestellt wird. Auch die Position der Moduln zueinander verändert sich: die G' -Kurve wird zu einer Geraden parallel zur ω -Abszisse und sie liegt deutlich oberhalb der Kurve des Verlustmoduls G'' . Diese beiden Kurven schneiden sich nicht mehr. Die Moduln des ausgehärteten Materials hängen also nicht länger von der Winkelgeschwindigkeit ω ab. Die elastische Komponente im rheologischen Verhalten von vollvernetzten Polymeren überragt die viskose Komponente bei weitem, die sich dem Wert null annähert. Das Niveau der G' -Kurve steht in einem direkten Zusammenhang zu der Anzahl der Vernetzungspunkte längs der ursprünglichen Kettenmoleküle. Dies entspricht der wesentlich erhöhten Steifigkeit von Hartgummikörpern und Duroplast-Teilen im Vergleich zu gummielastischen Formkörpern.

- c.) Überwachung des Vernetzungsprozesses von Duroplasten mit Hilfe dynamischer Tests

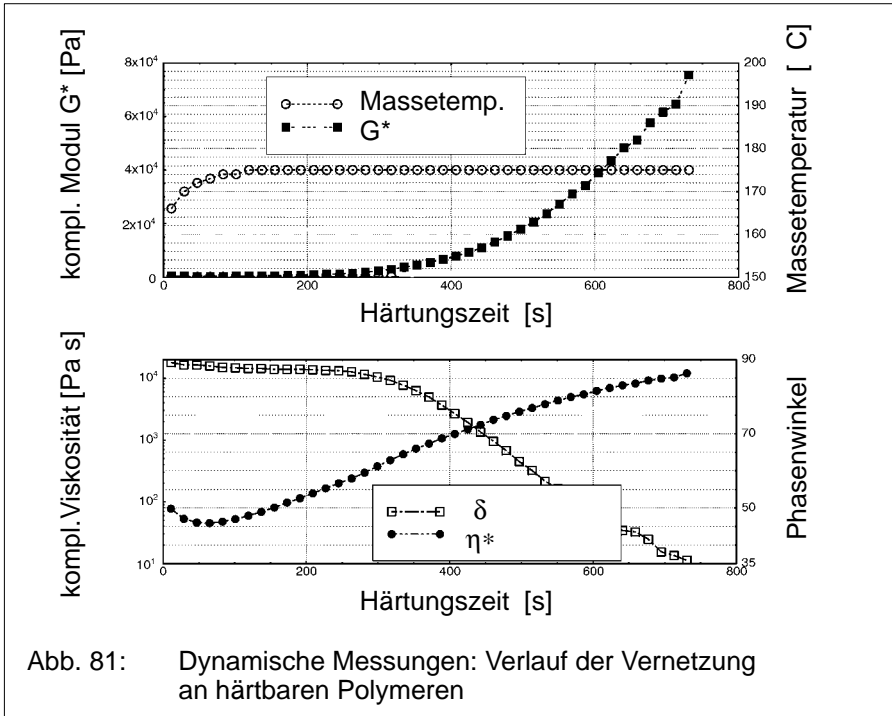
Rheometer-Tests im CS-Modus liefern eine sehr einfache und aufschlußreiche Untersuchungsmethode zur Beobachtung des Vernetzungsprozesses von härtbaren Polymeren. In diesem Zusammenhang macht es Sinn, die dynamische Messung im Vergleich mit der Untersuchung solcher Polymere in Laborknetern darzustellen. In Knetern können diese Polymermischungen schnell aufgeschmolzen und homogenisiert werden. Wenn aber dann die Molekülvernetzung beginnt, überlagern sich während des chemisch/physikalischen Prozesses des Aushärtens bei den Kneterversuchen zwei gegensätzlich wirkende Vorgänge: einerseits ergibt sich ein Viskositätsanstieg als Folge des Aushärtens und zum anderen wird die härtende Masse durch die kontinuierlich rotierenden Kneterroten zerrissen und zermahlen. Man kann mit der Kneterner Untersuchung den Härungsverlauf in der Anfangsphase gut verfolgen, aber diesen Verlauf nicht bis zu seinem chemisch/physikalischen Ende beobachten, da lange vorher schon die mechanische Zerstörung der Netzwerkstruktur einen Fortführung des Versuches unsinnig macht und nur zu einem unnötigen Kneterverschleiß führt.

Dynamische Versuche von härtbaren Harzen arbeiten zerstörungsfrei. Die Moleküle können "In Ruhe" vernetzen und, – wenn eine ausreichende Härungszeit zur Verfügung steht – zu dem Grad der Härtung kommen, der dem Anteil der freien Doppelbindungen längs der Molekülkette entspricht. Die Verwendung von Platte/Platte-Meßeinrichtungen von Rotations-Rheometern hat den weiteren Vorteil, daß das Herausnehmen der scheibenförmigen, ausgehärtenden Materialprobe nach Ende des Versuches leicht ist, wenn die beiden Platten axial von einander getrennt werden. Wenn der gewählte Meßspalt zwischen den Platten der Maßeinrichtung nur 1 – 2 mm beträgt, so benötigt man nur sehr kleine Probenvolumina von wenigen cm^3 . Vorteilhaft ist für solche dynamischen Versuche des Härungsverhalten von z.B. Epoxidharzen, daß bei den kleinen Meßspalten die Probe sehr schnell auf die

ThermoHaake

Rheologie

Versuchstemperatur gebracht werden und dann ohne eine störende Friktionserwärmung auf diesem Temperaturniveau gehalten werden kann.



Die Abb. 81 zeigt im oberen Diagramm sowohl die Massetemperatur der Polymerschmelze als auch den komplexen Modul G^* als Funktion der Versuchszeit. Der Versuch wird sofort nach Einbringen der Probe in den Meßspalt gestartet, obwohl zu diesem Zeitpunkt die Massetemperatur noch nicht das Niveau der Solltemperatur erreicht hatte. Erst nach ca. 3 min beginnt die Vernetzungsreaktion des härtenden Harzes und dies wird in dem ansteigenden Kurvenverlauf von G^* deutlich.

Der Verlauf der Vernetzungsreaktion wird auch in dem unteren Diagramm von Abb. 81 deutlich: der Phasenverschiebungswinkel δ fällt von $\delta = 90^\circ$ – dies entspricht einem viskosen Verhalten – bis auf einen Wert von ca. $\delta = 35^\circ$. Die Probe ist also nun mehr elastisch als viskos. Zum Zeitpunkt des Versuchsende hatte der gemessene Wert des Winkels δ noch nicht den niedrigst möglichen Wert von $\delta = 0$ erreicht, der einem ausgehärteten Festkörper entspricht. Die komplexe Viskosität η^* fällt anfänglich abhängig vom Anstieg der Schmelztemperatur ab, aber dann steigt die Viskosität, wie erwartet an.

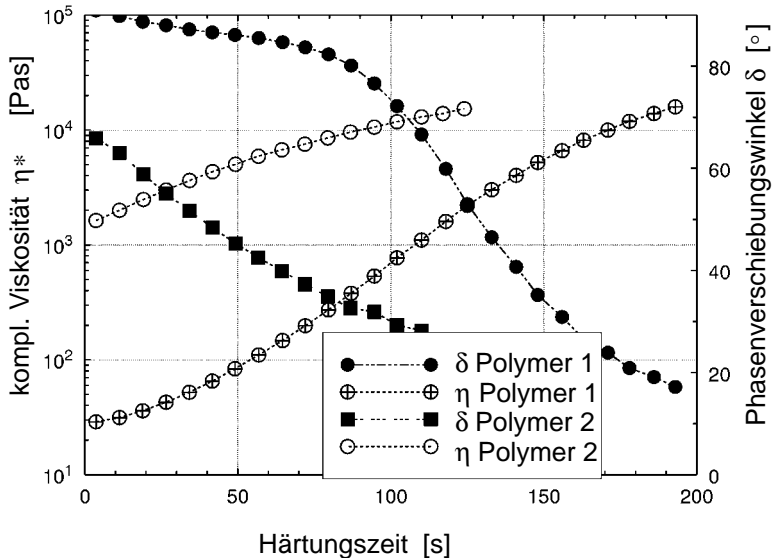


Abb. 82: Dynamische Messungen des Härungsverlaufes von 2 duroplastischen Polymeren.

In Abb. 82 werden zwei Duroplaste in einem dynamischen Versuch miteinander verglichen, die sich hinsichtlich ihrer Aushärtungsgeschwindigkeit dargestellt an der zeitlichen Veränderung der komplexen Viskosität η^* und des Phasenverschiebungswinkels δ deutlich unterscheiden.

d.) Überwachung des Wiederaufbaus von thixotropen Gelstrukturen während einer In-Ruhe-Phase, nachdem diese Struktur während eines Vorversuchs bei hoher Scherung zerstört worden war.

Wie in Kapitel 9.1 erwähnt, besitzen thixotrope Substanzen eine schwache Struktur mit zwischenmolekularen Bindungskraften, die infolge stationärer oder dynamischen Scherung temporär zerstört werden kann. Dies führt in Abhängigkeit der Scherintensität und Scherdauer zu einem Viskositätsabfall. Für thixotropen Substanzen wie z.B. Farben, Cremes oder Ketchup ist es charakteristisch, daß sie ihre ursprüngliche Gelstruktur wiedererlangen können, wenn man sie eine mehr oder weniger lange Zeitdauer ungeschert in Ruhe verweilen läßt. Der zeitliche Wiederaufbau dieser Struktur und speziell die Geschwindigkeit der Viskositäts-Rückeroholung sind in hohem Maße substanzspezifisch. Für manche technischen Anwendungsfälle, wie z.B. bei Farben, ist die Geschwindigkeit des Strukturaufbaus sehr wichtig, da

ThermoHaake

Rheologie

Farbschichten von vertikalen Flächen abgelaufen sein können, bevor der thixotrope Strukturaufbau zu einer ausreichend hohen Farbviskosität geführt hat, die eine Tropfnasenbildung verhindert.

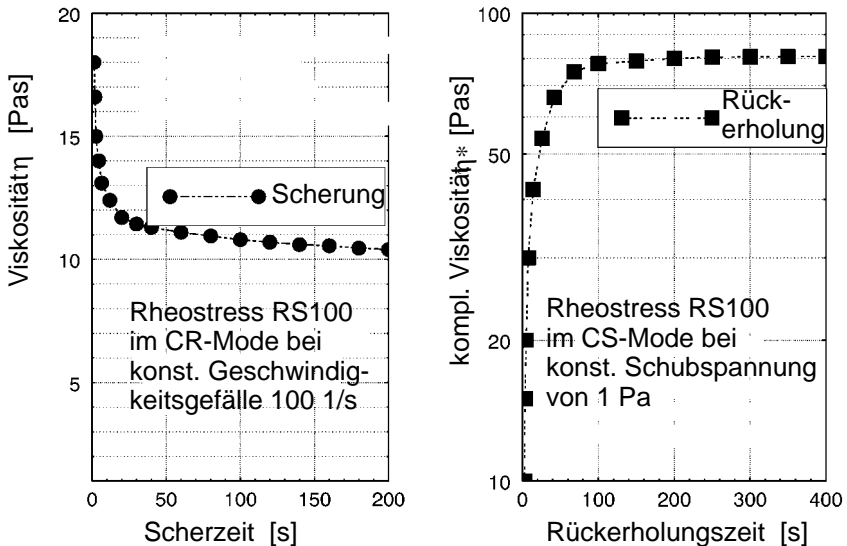


Abb. 83: Strukturabbau und Rückерholung bei einem thixotropen Körperpflegemittel.

Die Abb. 83 zeigt in den beiden Diagrammen die zwei Phasen des Aufbaus und der Rückерholung der thixotropen Struktur eines Körperpflegemittels. In einem Vorversuch muß bestimmt werden, bei welchen Versuchsbedingungen von konstanter Scherung (stationäres Fließen im CR-Mode des Rheometers) und von definierter Scherzeit die thixotrope Struktur völlig zerstört werden kann und dadurch das Gel sich in ein Sol verwandelt. Der Abbau der Thixotropie eines Stoffes kann wie in den linken Diagramm der Abb. 83 registriert werden.

Nachdem der Solzustand der Substanz in der ersten Versuchsphase erreicht ist, wird das Rheometer automatisch auf den CS-Mode umgestellt und mit einer dynamischen Messung in einer zweiten Versuchsphase die Rückbildung der thixotropen Struktur feinfühlig abgetastet. Es ist dann freibleibend, ob man dann – wie in dem obigen Beispiel der rechten Seite von Abb. 83 – die komplexe Viskosität η^* oder die Moduln G' oder G'' in Abhängigkeit der Rückholungszeit registriert. Bei diesem speziellen Körperpflegemittel wird der wesentliche Teil der Gelstruktur in ca. 2 min wieder erreicht. In vielen anderen Fällen von technisch wichtigen Produkten wie z.B. bei Druckfarben

Thermo Haake

Rheologie

kann es viele Minuten oder sogar viele Stunden dauern, bis der alte Gelzustand wieder erreicht ist.

Dynamische Tests eignen sich hervorragend zur Beobachtung des Wiederaufbaus thixotroper Strukturen. Da bei dieser Meßmethode nur mit sehr kleinen Schubspannungsamplituden und mit Frequenzen mittlerer Größe gearbeitet wird, können sich die Moleküle und/oder die Füllstoffpartikel ungehindert durch jegliche Scherung erneut zu einer mehr oder weniger steifen Netzwerkstruktur finden. Die Empfindlichkeit des CS-Rheometer RheoStress RS100 ist konstruktiv durch die Verwendung einer Luftlagerung für die Rotorachse so hoch ausgelegt, damit auch äußerst kleine Werte von oszillierenden Schubspannungen vorgegeben und die resultierenden Werte von Moduln, von Phasenverschiebungswinkeln und der komplexen Viskosität in Abhängigkeit der Rückerholungszeit bestimmt werden können.

5. Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles auf rheologische Daten und auf die Verarbeitbarkeit von viskoelastischen Flüssigkeiten

Es überrascht immer wieder, in welchem Maße die Viskosität vieler nicht-Newtonsche Flüssigkeiten, wie z.B. von Farben, Nahrungsmittel oder von Polymerschmelzen vom Geschwindigkeitsgefälle abhängt. Im Falle der PMMA-Schmelze (Abb. 15 auf Seite 57) kann die Viskosität als Funktion eines Geschwindigkeitsgefällebereichs, der 6 oder mehr Zehnerpotenzen überstreicht, um mehr als 3 Zehnerpotenzen fallen. Dieser bereits sehr große Viskositätsbereich erweitert sich noch, wenn die Proben eine Fließgrenze aufweisen, für die gilt, daß sie bei Schubspannungen unterhalb der Fließgrenze als ein Festkörper reagieren und dann durch eine unendlich hohe Viskosität charakterisiert werden. Ergibt sich aus Messungen nur ein einziger Viskositätswert, dem ein Wert des Geschwindigkeitsgefälles zugeordnet ist, so läßt sich daraus nur sehr begrenzt auf die Zusammensetzung einer Probe und ihre Verarbeitbarkeit schließen. Solche Einpunkt-Messungen mögen allerdings einen Sinn im Rahmen einer einfachen Chargenkontrolle haben, für die definierte Testbedingungen mit ganz bestimmten Werten von Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle festgelegt wurden und die ausschließlich dem schnellen rheologischen Vergleich ähnlich gearteter Proben dienen.

Wenn allerdings ein Ingenieur die gemessenen Viskositätsdaten zur Auslegung der Antriebsleistung eines Kneters oder eines Extruders verwenden möchte oder wenn ein Laborleiter in einer Farbenfabrik die Vorgänge, wie das Auftragen von Farbe mit einem Pinsel auf ein waagrecht liegendes Möbelstück oder das Ablaufen einer Farbschicht von senkrechten Flächen genauer beobachten und bewerten will, so müssen die jeweiligen, für die verschiedenen Prozesse oder Verarbeitungsverfahren relevanten Geschwindigkeitsgefälle zumindest in ihren Größenordnungen bekannt sein.

Nachfolgend wird eine Reihe von Beispielen aus der Praxis vorgestellt, bei denen mit einfachen Rechenoperationen die Größenordnung der relevanten Geschwindigkeitsgefälle bestimmt werden kann. Da die Bestimmung der Betriebsparameter immer auf einer Reihe von Annahmen basiert, können die so errechneten Geschwindigkeitsgefälle durchaus von Person zu Person unterschiedlich sein. Für eine Abschätzung eines Geschwindigkeitsgefälles ist ein Unterschied zwischen z.B. $\dot{\gamma} = 1\,260$ und $1\,280\,1/\text{s}$ ohne Bedeutung. In den meisten Fällen reicht es aus, wenn man weiß, daß das Geschwindigkeitsgefälle beim Auftragen von Farbe mit einem Pinsel in der Nähe von $\dot{\gamma} = 5\,000\,1/\text{s}$ liegt und nicht bei $\dot{\gamma} = 50\,1/\text{s}$ oder sogar $\dot{\gamma} = 0,5\,1/\text{s}$.

Zur Definition maßgeblicher Geschwindigkeitsgefälle für technische Prozesse oder für typische Anwendungsbereiche für pumpbare, streichbare usw.

Thermo Haake

Rheologie

Substanzen ist es wichtig zu wissen, daß in fast allen Fällen solche Prozesse oder Verfahren nicht nur durch ein einziges Geschwindigkeitsgefälle gekennzeichnet werden, sondern daß oft in Größenordnungen unterschiedliche Geschwindigkeitsgefälle in verschiedenen Produktionsphasen oder in verschiedenen Teilbereichen einer Apparatur bestimmend sind. Dies deutlich zu machen, werden 8 Beispiele angeführt.

5.1 Beispiel 1: Geschwindigkeitsgefälle in der Kunststoff-Verarbeitung

Viele Jahrzehnte lang wurden in Fachbüchern über die Verarbeitung von Polymeren folgende als relevant erkannte Geschwindigkeitsgefälle angegeben:

Formgebung in Preßformen	→ bis zu $\dot{\gamma} = 100$ 1/s
Rohrextrusion – an der Düse	→ bis zu $\dot{\gamma} = 1\,000$ 1/s
Spritzgußverarbeitung – an der Düse	→ bis zu $\dot{\gamma} = 10\,000$ 1/s

Im Vergleich zur Realität erscheint diese Betrachtungsweise als stark vereinfacht. Geschwindigkeitsgefälle treten nicht nur in den Extruderdüsen auf, sondern auch an allen anderen Zonen des Materialflusses innerhalb eines Extruders oder einer Spritzgußmaschine. Als Beispiel sei das Fließen einer Schmelze in einem Schneckengang der Meteringzone eines Extruders angeführt: die Schmelze fließt in erster Linie parallel zu den Schneckenstegen in Richtung zur Düse. Es gibt aber auch noch eine Zirkularströmung senkrecht zu den Stegen, durch die sich zusätzliche Scherung ergibt, und mit der die Durchmischung der Schmelze unterstützt wird. Daneben gibt es noch die Leckströmung, durch die die unter Druck stehende Schmelze aus einem Schneckengang durch den Spalt zwischen Schnecke und Extruderzylinder in den vorherigen Schneckengang mit einem geringeren Druckniveau entweicht. Somit sind Volumenelemente einer Polymerschmelze an jedem Punkt eines Schneckenganges gleichzeitig verschiedenen Strömungen mit unterschiedlichen Fließrichtungen unterworfen, für die ein Gesamtbereich der verschiedenen Geschwindigkeitsgefälle von $\dot{\gamma} = 0,01$ bis weit über 1 000 1/s angegeben werden kann. Unter diesen Bedingungen ist es schwierig, überhaupt sinnvolle Viskositätswerte für ein solches Volumenelement in einer dreidimensionalen Beanspruchung oder Strömungssituation zu definieren und zu erkennen, ob eine gute oder eine schlechte Verarbeitbarkeit einer Polymerschmelze im Meteringbereich einer Extruderschnecke – vielleicht der Grad der Schmelzenhomogenität – sich auf die obere oder die untere Grenze des oben als relevant angenommenen Bereiches von $\dot{\gamma}$ bezieht.

Bei Vorgängen, wie z.B. dem Füllen von Spritzgußformen wird ebenfalls deutlich, daß nicht nur ein einziges Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ maßgeblich ist, sondern daß ein Bereich von über 4 Dekaden des Geschwindigkeitsgefälles $\dot{\gamma}$ zu berücksichtigen ist: das Einspritzen durch eine enge, kapillarartige Düse

Thermo Haake

Rheologie

mit einer sehr hohen Fließgeschwindigkeit und einem entsprechend hohen Geschwindigkeitsgefälle ergibt ein $\dot{\gamma} = 10\,000\text{ 1/s}$ oder höher. Für das Fließen beim Füllen der Form kann ein $\dot{\gamma} = 100\text{ bis }1000\text{ 1/s}$ angenommen werden. Das Fließen der Schmelze innerhalb der Form während der Nachdruck-Phase – wenn Schmelze in die Form langsam nachgeschoben wird, um diese trotz des temperaturabhängigen Schrumpfens der heißen Schmelze bis zum Entformen völlig gefüllt zu halten – ergibt ein extrem kleines Geschwindigkeitsgefälle von ca. $\dot{\gamma} = 0,1\text{ 1/s}$ und weniger.

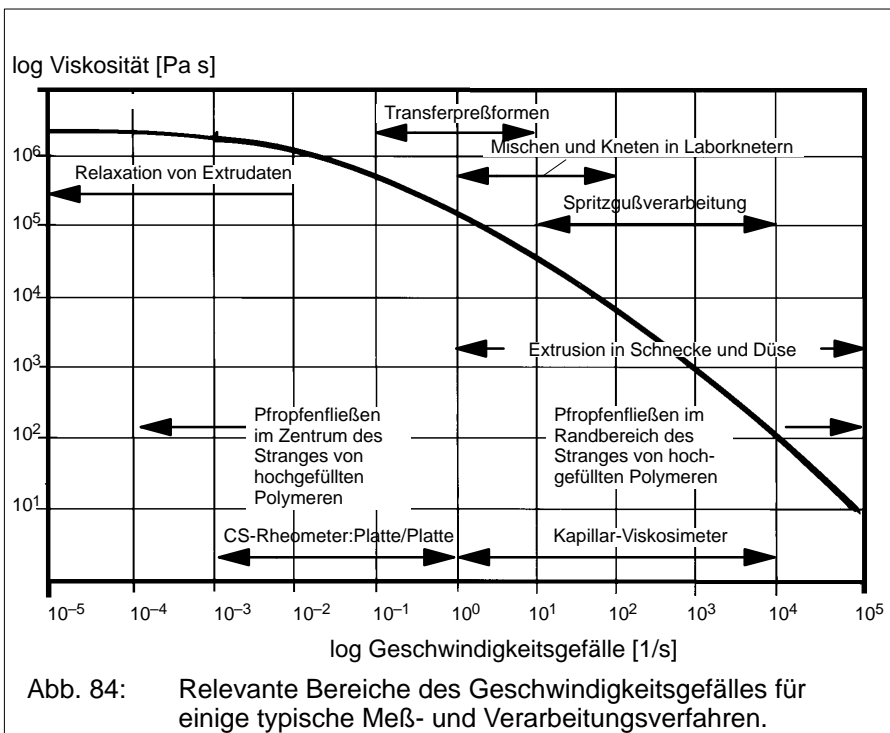
Polymerschmelzen zeigen nicht nur ein viskoses Fließverhalten, sondern sie werden gleichzeitig auch wesentlich durch ihre elastischen Eigenschaften charakterisiert. Die Energie zur Deformation von Molekülen und/oder Volumenelementen wird bei Schmelzen partiell elastisch gespeichert und sie kann durch Mikrofließen in der Schmelze mit der Zeit abgebaut werden: durch Entspannung relaxiert oder retardiert das Polymer. Ein solcher Abbau von in Molekülverzerrungen gespeicherter Verformungsenergie kann schon teilweise während des eigentlichen Verarbeitens erfolgen, aber der Hauptteil der Relaxation/Retardation findet statt, wenn das Polymer am Ende der Extrusion zum Stillstand gekommen ist, oder wenn das erstarrte Spritzteil entformt wurde. Bei kalandrierten oder extrudierten Polymeren mit hohem Molekulargewicht, die auf Raumtemperatur abgekühlt wurden, sind die elastischen Deformationen von Molekülsegmenten – die gedehnten Federelemente – in der erstarrten Schmelze eingefroren. Sie können sogar bei Raumtemperatur und deren Schwankungen im Tag/Nacht-Rhythmus durch das Mikrofließen auf Molekularebene wieder freigesetzt werden. Dies ist ein Vorgang, der Stunden, Tage oder Wochen dauern kann, und der sich z.B. durch Verwerfungen von Formteilen oder das spätere Auftreten von Haarrissen in transparenten Teilen äußert. In dem Gedankenmodell für Polymere von Federn in einer Umgebung einer hochviskosen Flüssigkeit wirkt diese Flüssigkeit dem Entspannen der Federelemente entgegen und verzögert damit die Spannungsrelaxation sehr deutlich. Man kann annehmen, daß im "Fast-Stillstand" der wahrscheinlich stark strukturviskosen Materialkomponente diese Flüssigkeit eine sehr hohe Viskosität nahe der Null-Viskosität η_0 hat und dadurch das Mikrofließen noch zusätzlich retardiert wird. Sie erreichen ihre sehr hohe Viskosität, die nahezu eine Nullviskosität ist, wenn das Extrudat zum Stillstand gekommen ist. Schon bei einer Temperatur von ca. 205°C liegt die Nullviskosität η_0 von Polyäthylenschmelzen in der Größenordnung von $\eta_0 = 1\,000\,000\text{ Pa s}$ und sie steigt naturgemäß bei niedrigeren Temperaturen noch wesentlich an. Eine Abschätzung des Geschwindigkeitsgefälles beim Mikrofließen während der Relaxation führt zu Werten nahe bei $\dot{\gamma} = 10^{-5}\text{ 1/s}$ – was einer Relaxationszeit von etwa 28 Stunden entspricht. Unter diesen Bedingungen verlangt der Vorgang des vollständigen Relaxierens von eingefrorenen, elastizitätsbedingten Spannungen in thermoplastischen

ThermoHaake

Rheologie

Kunststoffteilen oder in Walzfeldern von Kautschukmischungen einen wirklich sehr langen Zeitabschnitt.

Betrachtet man sowohl die verschiedenartigen Produktionsverfahren und den Prozeß der Spannungsrelaxation, wie es an Hand eines extrudierten oder spritzgegossenen Polyäthylens beispielhaft dargestellt wurde, so kommt man zu der Schlußfolgerung, daß das für die Verarbeitung von Thermoplasten und Elastomeren relevante Geschwindigkeitsgefälles einen Gesamtbereich von ca. $\dot{\gamma} = 10^{-5} \text{ 1/s}$ bis $\dot{\gamma} = 10^{+4} \text{ 1/s}$ oder von fast 10 Zehnerpotenzen umfaßt. Dies ist jedoch ein Bereich, von dem niemand hoffen kann, daß er von einem einzigen Rheometer bei ausreichenden Meßgenauigkeit im ganzen Bereich abdeckt werden könnte. Ganz abgesehen davon, würde das Erfassen einer diesen Gesamtbereich des Geschwindigkeitsgefälles überstreichenden Viskositätskurve eine selbst in der Forschung kaum akzeptierbaren Zeitaufwand erfordern.

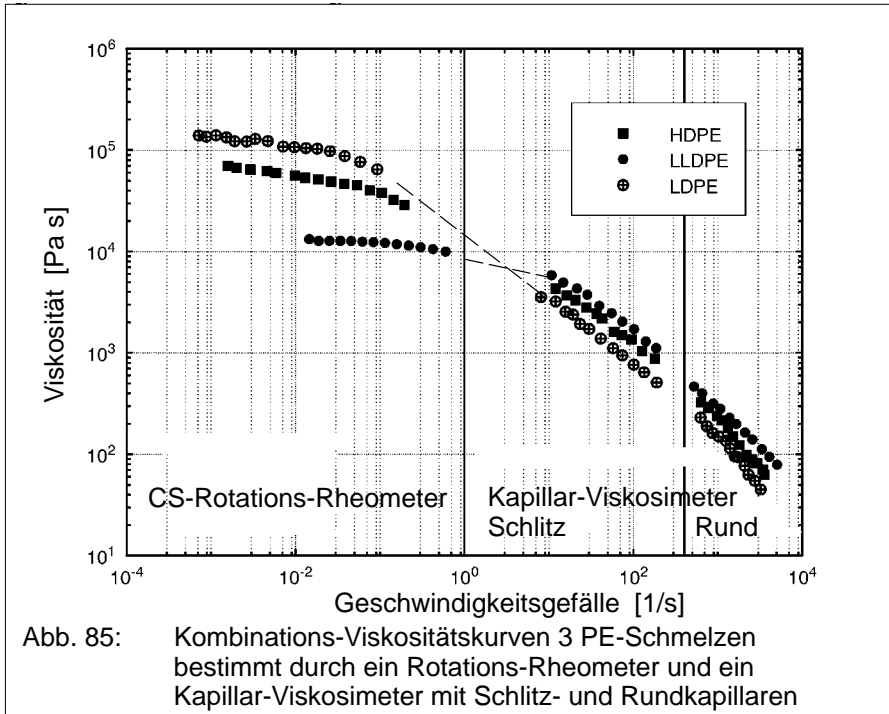


Wenn für die Verfahrensentwicklung oder für die Qualitätskontrolle von viskoelastischen Polymerschmelzen Viskositätsdaten über einen extrem weiten Bereich des Geschwindigkeitsgefälles – siehe Abb. 84 – erforderlich sind, so

ThermoHaake

Rheologie

müssen mehrere verschiedene Rheometertypen – Rotations- und Kapillar-Rheometer – verwendet werden. Jedes einzelne Rheometer deckt nur einen Geschwindigkeitsgefällebereich von höchstens 3 Dekaden ab. Ihre jeweiligen Konstruktionen machen sie für den Einsatz in bestimmten Abschnitten dieses gewünschten Gesamtbereiches des Geschwindigkeitsgefälles geeignet. Somit kann nur eine Kombination der Rheometer-Typen – Abb. 85 – den gesamten geforderten Bereich nahezu abdecken.



Für die Viskositätskurve der Abb. 85 wurden mit einem CS-Rotations-Rheometer (HAAKE RheoStress RS100) mit einer Platte/Platte-Meßeinrichtung, Plattendurchmesser 20 mm und bei einem Plattenabstand von 1 mm die Versuche im Bereich sehr niedriger Geschwindigkeitsgefälle an den Polyäthylen-Typen von Abb. 76 durchgeführt. Mit den gleichen PE-Typen wurden Versuche angeschlossen, bei denen die Schmelzen in einem Extruder-Kapillar-Viskosimeter (HAAKE Rheocord mit Rheomex-Extruder-Typen) mit Schlitz- und Rundkapillaren untersucht wurden, die jede für sich einen beschränkten Bereich des Geschwindigkeitsgefälle überstreichen. Die Versuche ergeben die typischen Viskositätskurven von nicht-Newtonschen Flüssigkeiten, die sich aber bei Werten des Schergeschwindigkeiten von ca.

Thermo Haake

Rheologie

$\dot{\gamma} = 1\text{--}10 \text{ 1/s}$ kreuzen. Daß sie das tun, läßt sich aus der Molekularstruktur dieser PE-Typen deuten. Diese Viskositätskurven des stationären Fließens finden ihre Entsprechung in den Kurven der dynamischen Messungen wie in Abb. 77 – rechtes Diagramm.

Abweichungen von der Standard-Viskositätskurve zu Beginn oder am Ende des Geschwindigkeitsgefällebereichs müssen hinsichtlich ihrer technischen Relevanz überprüft werden, z.B. im Hinblick auf die erreichbare Homogenität der mit einem Extruder erzeugten Schmelze, die Strangaufweitung des Extrudats nach Austritt aus der Düse oder die Langzeitstabilität der Dimensionen von extrudierten Profilen oder von Spritzgußteilen.

Auf die Frage, was man als ein relevantes Geschwindigkeitsgefälle für die verschiedenartigsten Verarbeitungsverfahren annehmen kann, läßt sich nicht allgemein gültig antworten. Vielmehr muß man diese Verfahren in dieser Hinsicht überprüfen, sie gedanklich in Teilabschnitte oder Produktionsphasen zerlegen und für jede das relevante Geschwindigkeitsgefälle abschätzen.

Hinweis:

Das Gegenstück zur Forderung nach einem sehr großen Bereich des Geschwindigkeitsgefälles zur genauen Beschreibung des stationären Fließens bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten ist die Forderung nach einem sehr weiten Bereich der Frequenz (Winkelgeschwindigkeit) bei dynamischen Versuchen zur korrekten rheologischen Bewertung von viskoelastischen Fluiden. Da einerseits die Molekularstrukturen bei sehr niedrigen Werten der Frequenz am besten erkennbar sind und andererseits der Anteil der Elastizität normalerweise den der Viskosität erst bei hohen Frequenzen übersteigt, beträgt der interessierende Frequenzbereich oft mehr als 6 Dekaden. Normalerweise lassen sich mit einem Rheometer nur signifikante Meßwerte in einem Frequenzbereich von ca. zwei Dekaden gewinnen – z.B. $\omega = 0,1$ bis 10 1/s . Dieser Frequenzbereich kann noch unter Verwendung der Zeit-Temperatur WLF-Superposition, wie sie in Kapitel 8 beschrieben wird, erweitert werden. Mit diesem meßtechnischen/mathematischen "Kniff" gelingt es dann, rheologische Aussagen für viskoelastische Fluide in einem Frequenzbereich von bis zu 10 Dekaden zu gewinnen und trotzdem die gesamte Versuchszeit in vertretbaren Grenzen zu halten.

5.2 Beispiel 2: Beschichten eines Teppichs mit einem Latex

Die Qualität industriell hergestellter Teppichböden wird oft durch das Aufbringen einer Schicht von Latexschaum auf der Unterseite des Teppichs verbessert, durch die beim Gehen das Gefühl eines weichen, elastisch nachgebenden Untergrundes vermittelt werden soll. An dieser Stelle soll nur der Vorgang des Aufbringens des flüssigen Latex auf die Unterseite des Teppichbodens in Hinblick auf die verschiedenen Geschwindigkeitsgefälle in Teilbereichen dieses Prozesses betrachtet werden:

Thermo Haake

Rheologie

Die Beschichtungs-Apparatur wird in Abb. 86 schematisch dargestellt:

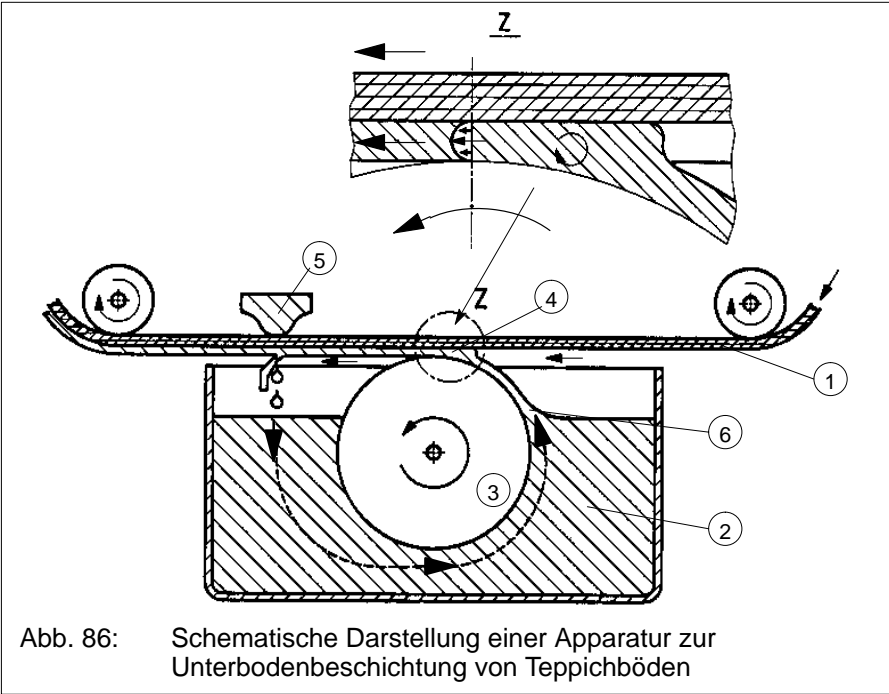


Abb. 86: Schematische Darstellung einer Apparatur zur Unterbodenbeschichtung von Teppichböden

Der Teppichboden (1) wird von einer Walze abgerollt und dann über einen großen Wanne (2), gezogen, die mit dem Beschichtungs-Latex gefüllt ist. Ein drehbarer Zylinder (3), der bis über seine Mitte im Latex eingetaucht ist, zieht beim Drehen an seiner Oberfläche eine Latexschicht mit hoch und trägt ihn bei Punkt (4) von unten auf den Teppich auf. Der so beschichtete Teppich wird bei seinem weiteren Durchlauf zu dem Abstreifrakel (5) geführt, der auf eine vorgegebene Spaltweite eingestellt ist. Damit soll erreicht werden, daß überschüssiges Latex von der Unterseite des Teppichs abgestreift und damit die Dicke der Latexschicht auf den gewünschten Wert gebracht wird. Das überschüssige Latex, das nicht durch den Spalt am Rakel paßte, tropft in die Latexwanne zurück, wo es langsam wieder in den Bereich (6) fließt, von wo es erneut bereit ist, vom Zylinder (3) nach oben mitgenommen zu werden.

Geht man nun von einer Durchlaufgeschwindigkeit des Teppichbodens von $v = 60 \text{ m/min}$ aus und ist der Rakel auf einen Spalt von $s = 0,5 \text{ mm}$ für die Latexschicht eingestellt, ist das Geschwindigkeitsgefälle für das Latex bei Punkt (5) ca. $\dot{\gamma} = 200 \text{ 1/s}$. Das Überschuß-Latex, das bei einem $\dot{\gamma}$ von fast null in die Wanne (2) zurückgetropft ist, fließt infolge der Schwerkraft in der Masse des

Thermo Haake

Rheologie

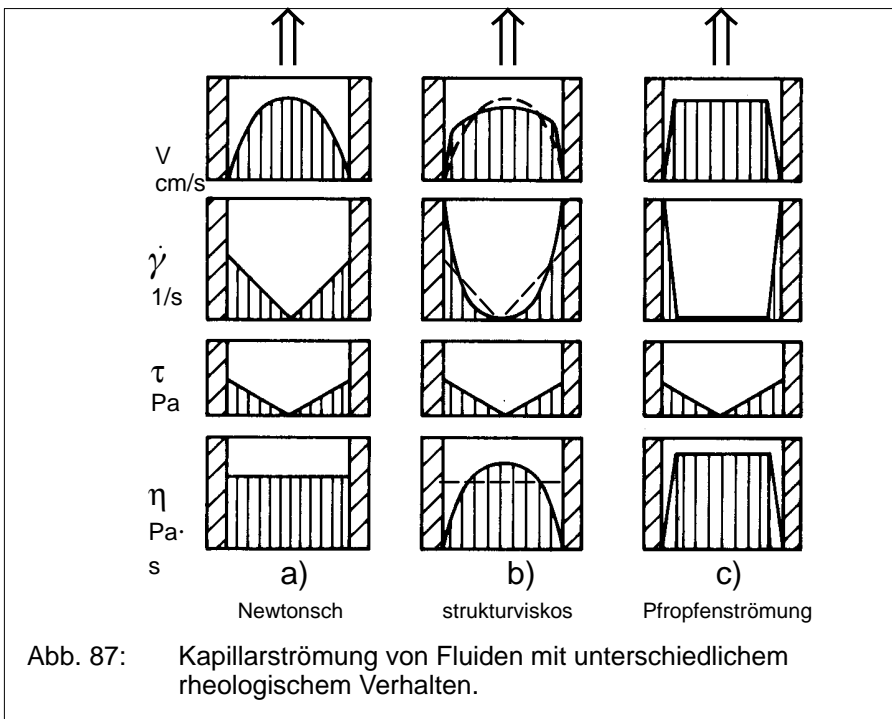
Latex langsam nach Punkt (6) zurück. Das diesem Fließen entsprechende Geschwindigkeitsgefälle ist wahrscheinlich nicht höher als $\dot{\gamma} = 1/100 \text{ 1/s}$. Das Geschwindigkeitsgefälle bei Punkt 4 kann nicht einfach dadurch bestimmt werden, daß man die Durchlaufgeschwindigkeit des Teppichbodens durch die Dicke der Latexschicht dividiert. Im allgemeinen wird die Umfangsgeschwindigkeit des Zylinders (3) der Durchlaufgeschwindigkeit des Teppichs entsprechen, sodaß die Grenzschichten des Latexfilms bei (4) mit gleichen Geschwindigkeiten transportiert werden und aus diesen Geschwindigkeiten, wie hoch sie auch sein könnten, keine Scherung für die Latexschicht abgeleitet werden kann. Nur ein Geschwindigkeitsdifferential über die Schichtdicke würde einen Beitrag zum Geschwindigkeitsgefälle leisten. Der Teppichboden und die Oberfläche des Zylinders bilden jedoch einen Keilspalt bei (4) – vergrößert dargestellt bei "Z", in den das Latex hereingezogen wird, und in dem sich ein Massedruck aufbaut. Dieser Druck schafft eine mehr oder weniger parabol Geschwindigkeitsverteilung in der Latexschicht im Spalt zwischen der Teppichunterseite und dem Zylinder (3): Diese scherende Fließgeschwindigkeit ist unabhängig von der übergeordneten Transportgeschwindigkeit des Teppichs. Sie hat ein Maximum in der Mitte des Latexschicht und sie ist null an den beiden Grundschichten. Ein ähnliches, parabolisches Strömungsprofil bildet sich auch in Kapillardüsen – Abb. 2c. Folgt man diesen Überlegungen, so wird es zu einem vergleichsweise niedrigen Massedruck bei (4) kommen und daraus folgend zu einem Geschwindigkeitsgefälle von nur $\dot{\gamma} = 1 \text{ bis } 10 \text{ 1/s}$.

Anhand dieses Beispiels der Beschichtung eines Teppichbodens soll dem Leser verdeutlicht werden, daß in vielen industriellen Verfahren nicht nur ein einziger Wert des Geschwindigkeitsgefälles maßgeblich ist, sondern daß es in Teilbereichen einer Apparatur oder einer Verarbeitungsmaschine die verschiedenartigsten Geschwindigkeitsgefälle wirksam sind, die sich manchmal um 3 bis 4 Zehnerpotenzen unterscheiden können. Wenn die Viskosität am Rakelpunkt (5) bei einem bestimmten Geschwindigkeitsgefälle hoch – oder sogar zu hoch – ist, dann kann sich für das Teppichgewebe eine so hohe Zerreißspannung ergeben, daß es beim Durchgang durch den Rakelspalt geschädigt wird. Ist das Latex sehr strukturviskos, so nimmt die Viskosität bei hohem Geschwindigkeitsgefälle sehr ab, was dazu führen kann, daß das Latex verstärkt vor dem Rakel abtropft. Bei Rückkehr in die Latexwanne zu einem sehr kleinen Geschwindigkeitsgefälle wird die Latexviskosität wieder stark zunehmen. Dann könnte es passieren, daß das Latex nicht schnell genug zum Punkt (6) zurückfließt, und der Zylinder (3) nicht ausreichend Masse zum Beschichtungspunkte (4) bringen kann.

Ein Verfahren, wie es hier beschrieben wurde, kann zum einen daran scheitern, daß die Viskosität des Latex beim hohen Geschwindigkeitsgefälle zu niedrig und seine elastische Komponente zu groß ist, zum anderen aber auch daran, daß seine Viskosität bei niedrigem Geschwindigkeitsgefälle zu hoch

ist. Ob sich bestimmte Rohstoffe oder – wie in den angegebenen Fall – die Beschichtungsmasse gut oder schlecht auf einer bestimmten Maschine verarbeiten läßt, das kann dann sowohl an ihrem Verhalten bei hohen aber gleich oft auch von dem Verhalten bei extrem niedrigem Geschwindigkeitsgefälle abhängen. Beschichtungsprozesse werden beispielsweise oft nur als Hochscher-Prozesse verstanden, aber oft finden Verarbeitungsstörungen ihre Ursache im Niedrigscher-Bereich mit dem Auftreten von kleinen Fließgrenzen oder der Relaxation von elastischen verformten Netzwerkstrukturen.

5.3 Beispiel 3: Das Pfropfenfließen von Schmelzen oder von Dispersionen mit hohem Füllstoff-Anteilen



Täglich kann man beobachten, wie Zahnpasta, die aus der Tube gedrückt wird, einen zylindrischen Pfropfen bildet, der dann in seiner halbfesten Konsistenz auf die Borsten der Zahnbürste abgelegt wird. Eine Zahnpasta, die wie ein Shampoo in die Borsten hineinfließt, würde man als ungewöhnlich und fehlerhaft empfinden. Zahnpasten werden, wie auch sehr viele andere Dispersionen mit einem hohen Anteil von pulverförmigen Füllstoffen wie z.B. auch Ziegelsteinmassen oder keramische Spritzgußmassen, mit einem

Thermo Haake

Rheologie

vergleichsweise geringen Prozentsatz an Wasser/flüssiger Komponente hergestellt. Sie zeigen eine ausgeprägte Fließgrenze und durch Scherung kann die flüssige Komponente in den Randbereich zur Tubenwandung wandern, wo sich dann die Volumenanteile von fest zu flüssig wesentlich von der Normalkonsistenz der Zahnpaste unterscheiden. Ein Pfropfenfließen wird auch bei Polymerschmelzen oder bei Elastomeren beobachtet, in die Füllstoffanteile wie z.B. von Rußen von 30 bis 50% eingemischt werden. Eine Extrusion von Massen dieser Art durch Kapillare oder Tubenöffnungen führt oftmals zu einem Strömungsbild quer zum Kapillardurchmesser, das stark von dem Bild der parabolisch sich verändernden Fließgeschwindigkeit Newtonscher Flüssigkeiten abweicht. Für letztere gilt, daß die Schubspannung und das Geschwindigkeitsgefälle linear von außen bis auf null im Zentrum der Kapillare abfällt und die Viskosität einen konstanten Wert quer über die ganze Kapillare hat – Abb. 87: linke Spalte. Fällt die Schubspannung in Richtung auf die Kapillarmitte unter den Wert der Fließgrenze der Zahnpasta und der anderen angesprochenen Massen, so entsteht ein in sich nicht gescherter Pfropfen mit Festkörper-Charakter im Inneren des Stranges, d.h. mit einer unendlich hohen Viskosität – Abb. 87: rechte Spalte. Tatsächlich wird die Scherung und das Fließen auf die ringförmige Schicht der Masse konzentriert, die sich zwischen dem inneren Pfropfen und der Kapillarwandung befindet – manchmal hat diese Schicht nur eine Dicke von einem Bruchteil eines Millimeters. Ist die Masse in der Randschicht stark strukturviskos, so wird sie als Folge der hier wirksamen extrem hohen Scherung niedrigviskos, sodaß diese Schicht wie eine Art von Gleitmittel gegenüber dem inneren, axial vorwärts geschobenen Pfropfen wirkt. Ein Auswandern von einer flüssigen Komponente wie z.B. Weichmacher oder Gleitmittel in die Randschicht unterstützt die Absenkung der Viskosität in diesem Bereich. Bei Auftreten von Pfropfenfließen ergibt sich ein sprungartiges Verändern der Geschwindigkeitsgefälles beim Übergang von der fließenden Randschicht zu dem Pfropfen und entsprechend entstehen zwei Massezonen mit Viskositätswerten, die sich in ihrer Größenordnung um mehreren Dekaden unterscheiden können.

Verwendet man die Gleichungen, die von Hagen Poiseuille für das Fließen Newtonscher Flüssigkeiten entwickelt wurden, auch für Materialien, die mit Pfropfenfließen extrudiert werden, so erhält man von der Wirklichkeit völlig abweichende Angaben sowohl für das Geschwindigkeitsgefälle wie auch für den Viskositätsverlauf quer zur Kapillare. Die Berechnung eines die Masse charakterisierenden Mittelwertes für die Viskosität, die bei Newtonschen Flüssigkeiten zur Reicht ermittelt werden darf, ist bei diesen Materialeigenschaften und dem sich daraus ergebenden Fließverhalten als unsinnig zu bewerten. Will man Massen, die zum Pfropfenfließen neigen, rheologisch richtig untersuchen, so hat man die Größenordnung der Fließgrenze bei Nullscherung zu bestimmen sowie das Verhalten dieser Masse zu beobachten, wenn diese in Rotations-Rheometern in Meßeinrichtungen mit engem Spalt

Thermo Haake

Rheologie

hoher Scherung ausgesetzt werden. Aussagefähige Geschwindigkeitsgefälle für Fluide, die zum Pfropfenfließen tendieren, sind daher nicht nur z.B. bei einem nicht relevanten Mittelwert des Geschwindigkeitsgefälles von $\dot{\gamma} = 500$ oder $1\,000\,1/s$, sondern einerseits $\dot{\gamma} \approx 0\,1/s$ für das Verhalten des Pfropfens und andererseits bei ca. $\dot{\gamma} \approx 10^{+4}$ oder sogar $\dot{\gamma} \approx 10^{+5}\,1/s$ für das Fließen in der Randschicht zu untersuchen.

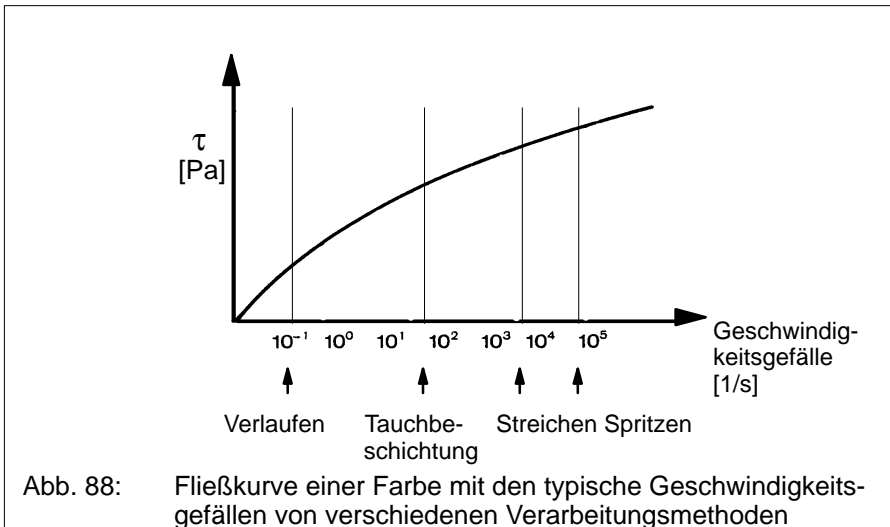
Aus Kapillar-Viskosimeter-Versuchen ergeben sich für in Pfropfen fließenden Massen keine diese rheologisch sinnvoll charakterisierende Kenndaten. Solche Versuche können relative Meßwerte liefern, die stark von der Geometrie der Kapillaren und der Mischungsvorgeschichte der Massen abhängen und deren Korrelation mit den Erfahrungen mit diesen Massen in üblichen Produktionsverfahren schwierig und oft unmöglich ist.

5.4 Beispiel 4: Farbenindustrie

Eine "über den Daumen Abschätzung" eines Geschwindigkeitsgefälles $\dot{\gamma}$ für ein bestimmtes Verarbeitungsverfahren wie das Verstreichen von Farbe mit einem Pinsel kann die einfache Gleichung [4] nutzen

$$\text{Geschwindigkeitsgefälle} = \frac{\text{max. Geschwindigkeit}}{\text{Spaltabstand}} = \frac{v}{y}$$

Farben, die in verschiedener Weise verarbeitet werden, sind dabei ganz unterschiedlichen Geschwindigkeitsgefällen ausgesetzt – Abb. 88.



Wenn man einen Pinsel in einen Farbtopf eintaucht und sie so herausholt, kann man mit einem Wert von $\dot{\gamma} \approx 10\,s^{-1}$ rechnen.

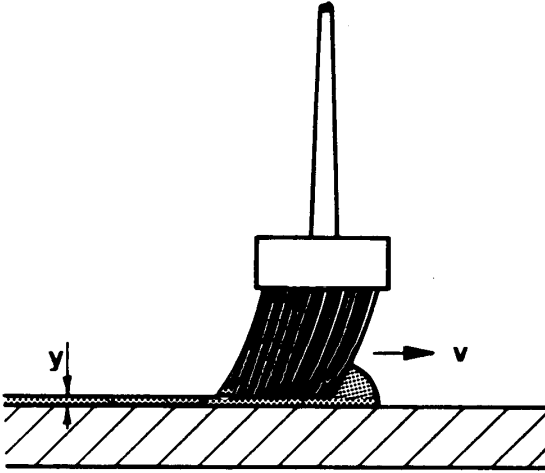


Abb. 89: Farbauftrag mit einem Pinsel auf eine ebene Fläche

Beim Farbauftrag kann man den Pinsel über die ebene Fläche mit einer Geschwindigkeit von schätzungsweise $v = 1 \text{ m/s} = 1000 \text{ mm/s}$ ziehen

Dabei wird die Schichtdicke des Farbauftrages in etwa sein:

$$y = 0,2 \text{ mm}$$

damit ergibt sich ein Geschwindigkeitsgefälle von :

$$\dot{\gamma} = \frac{1000}{0,2} = 5000 \text{ s}^{-1}$$

Wird Farbe durch eine Düse einer Spritzpistole gefördert, so können sich in dieser Geschwindigkeitsgefälle von $\dot{\gamma} \approx 50000 \text{ s}^{-1}$ ergeben.

ThermoHaake

Rheologie

Wenn Farbe mit einer mehr oder weniger Schichtdicke auf eine vertikale Wand aufgetragen wurde, so besteht die Gefahr, daß sie unter dem Einfluß der Schwerkraft von dieser Wand abläuft.

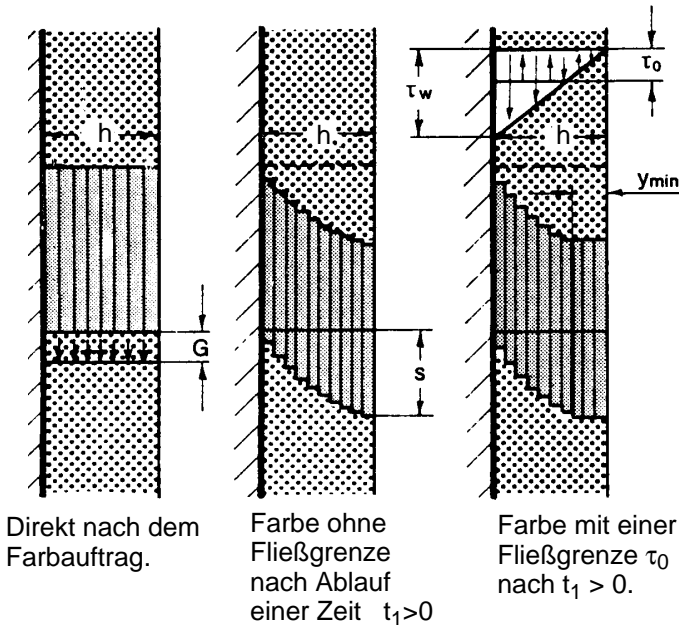


Abb. 90: Ablauf einer Farbe von einer vertikalen Wand

Die Schubspannung an der Wandgrenzfläche τ_w ist:

$$\tau_w = \frac{G}{A} = \frac{A \cdot (h - y) \cdot \rho \cdot g}{A} = (h - y) \cdot \rho \cdot g \quad [53]$$

τ_w = Schubspannung an der Wand [Pa]

τ_0 = Wert der Fließgrenze [Pa]

G = Gewicht der Farbschicht auf der Fläche A [N]

A = Farboberfläche an der Wand [m²]

h = Schichtdicke der Farbe [m]

y = Variable in H-Richtung [m]

ρ = Dichte der Farbschicht [kg/cm³]

g = Gravitationsgeschleunigung [m/s²]

v = Ablaufgeschwindigkeit in vertikaler Richtung [m/s]

s = Weg [m], den die Farbe in der Zeit t beim Abfließen zurücklegt.

Thermo Haake

Rheologie

Das Geschwindigkeitsgefälle ist:

$$\dot{\gamma}_w(y) = \frac{\tau_w}{\eta} = \frac{(h - y) \cdot \rho \cdot g}{\eta}$$

Integration ergibt $dv = \dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}$

die Ablaufgeschwindigkeit v: $v(y) = \rho \cdot y \cdot h \cdot g / \eta - \rho \cdot y^2 \cdot g / 2 \cdot \eta$

Für eine Newtonsche Flüssigkeit: $V_{\max}(y=0) = \rho \cdot g \cdot h^2 / 2 \cdot \eta = \dot{\gamma}_w \cdot h / 2$

Im Falle einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit wie einem Bingham Fluid ist die Schubspannung:

$$\tau = \tau_0 + \eta_B \cdot \dot{\gamma}$$

Für ein $\tau_0 \geq \tau \rightarrow \dot{\gamma} = 0$ i.e. die Farbe wird nicht ablaufen.

Für $\tau \geq \tau_0 \rightarrow$ eine Schicht mit der Dicke y_{\min} wird absinken als ein Festkörper auf einer Farbschicht $(h - y_{\min})$, die sich mit einer Geschwindigkeit v bewegt und die von dem Grad der Strukturviskosität der Farbe abhängt.

Beispiel einer Farbe mit einer Fließgrenze:

$$y = 0,1 \text{ mm} = 0,01 \text{ cm} = 0,0001 \text{ m}$$

$$\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3 = 1100 \text{ g/m}^3$$

$$g = 9,81 \text{ m/s}^2$$

$$\eta = 2,0 \text{ Pa}\cdot\text{s bei } \dot{\gamma} \approx 1 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_w = 0,0001 \cdot 1100 \cdot 9,81 = 1,08 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa}$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\tau_w}{\eta} = \frac{1,08}{2} \approx 0,5 \left[\frac{\text{Pa}}{\text{Pa} \cdot \text{s}} = \frac{1}{\text{s}} = \text{s}^{-1} \right]$$

$$v = \frac{0,5 \cdot 0,1}{2} = 0,025 \text{ mm/s} = 1,5 \text{ mm/min}$$

Unter der Voraussetzung, daß die Farbe keine Fließgrenze besitzt und es in der Farbschicht keinen Viskositätsanstieg infolge von Lösungsmittelverlusten durch Verdunstung oder durch eine Migration des Lösungsmittels in eine poröse Wandschicht kommt, ergibt sich ein Ablaufweg für die Farbschicht innerhalb einer Zeit $t = 60 \text{ s}$ wie folgt:

$$s = v \cdot t = 0,025 \cdot 60 = 1,5 \text{ mm}$$

Eine Farbe läuft nur dann von einer senkrechten Wand ab, wenn die in der Grenzfläche wirkende Schubspannung größer ist als die Fließgrenze τ_0 .

Thermo Haake

Rheologie

$$\tau_w = \dot{\gamma} \cdot \rho \cdot g \geq \tau_0$$

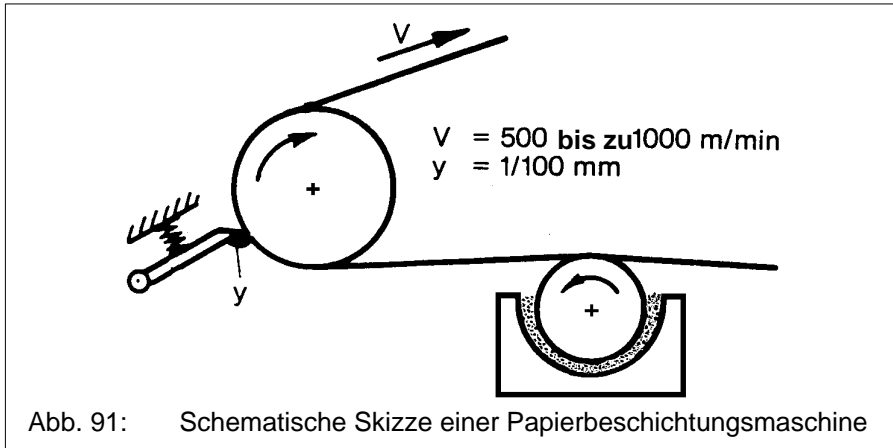
Das heißt, ein Abfließen tritt nur dann auf, wenn die Dicke der Farbschicht y_{\min} größer ist als:

$$y_{\min} \geq \frac{\tau_0}{\dot{\gamma} \cdot g}$$

Farben sind immer komplexe Dispersionen von Flüssigkeiten, Füllstoffen, Pigmenten und Verarbeitungshilfsmitteln und sie sind immer nicht-Newtonsche Flüssigkeiten, deren viskose und elastische Eigenschaften hochgradig von dem jeweiligen Geschwindigkeitsgefälle abhängen. Es gibt, wie gezeigt nicht nur einen einzigen "richtigen" Wert des Geschwindigkeitsgefälles sondern einen Bereich, der viele Dekaden überstreicht. Es wird keine Farbe geben, die sich optimal bei jeder Beanspruchung verhalten wird. Der Spezialist in einem Entwicklungslabor einer Farbenfabrik kann durch Variation der Farbkomponenten in weitem Rahmen die Farbeigenschaften verändern und einen rheologischen Kompromiß suchen, damit Pigmente oder Füllstoffe nicht sedimentieren und einen Bodensatz in Farbtöpfen bilden ($\dot{\gamma} \approx 0 \text{ 1/s}$), daß sie auch bei größerer Farbschichtdicke immer noch nicht von vertikalen Wänden abfließen (kleine Werte von $\dot{\gamma}$), daß sie sich gut verstreichen lassen ($\dot{\gamma} \approx 5000 \text{ 1/s}$) und daß sie sich verspritzen lassen ($\dot{\gamma}$ sehr hoch). Die Erfahrung hat gezeigt, daß Qualitätsunterschiede in Hinblick auf die Verarbeitbarkeit von Farben sich öfter auf die rheologischen Eigenschaften der Farben bei niedrigen oder sehr niedrigen Geschwindigkeitsgefällen und weniger auf solche bei den hohen, im allgemeinen für Beschichtungen als relevant angenommenen Werten von $\dot{\gamma}$ beziehen. Bei diesen Überlegungen sind die elastischen Eigenschaften und ihr Einfluß auf die Verarbeitbarkeit noch nicht berücksichtigt.

5.5 Beispiel 5: Papierbeschichtung

Qualitätspapiere werden beschichtet, um eine glatte und oftmals auch glänzende Oberfläche zu erhalten.



Typische Produktionsbedingungen bei einem kontinuierlichen Beschichtungsvorgang sind:

Fördergeschwindigkeit des Papiers: $v = 500 \text{ m/min}$ (bis zu 1000 m/min)

$$v = 50000 \text{ cm/min}$$

$$v = \frac{50000}{60} \text{ cm/s}$$

Schichtdicke y = Abstand des Abstreifers von der Walzenoberfläche, um die das Papier geführt ist

$$y = \frac{1}{100} \text{ mm} = \frac{1}{1000} = 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{50000}{60} \cdot 10^3 = 8,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

Bei diesem Verfahren kann das Geschwindigkeitsgefälle Werte von $\dot{\gamma} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ und mehr erreichen.

Thermo Haake

Rheologie

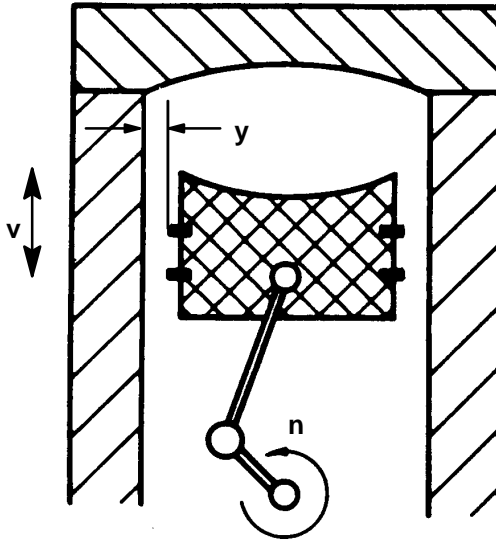


Abb. 93: Schematische Darstellung von einem Kolben mit Kolbenringen in einem Motorzylinder zur Kennzeichnung der Bedingungen der Schmierfilmbeanspruchung an dieser Stelle

Typischen Dimensionen sind:

y = Spaltweite für den Schmierfilm = 0,03 mm

n = Drehzahl der Kurbelwelle = 4000 min⁻¹

v_{\max} = maximale Kolbengeschwindigkeit = 20 m/s

v_{mittel} = mittlere Kolbengeschwindigkeit = 14 m/s

Dies führt zu:

$$\dot{\gamma}_{\max} = \frac{v_{\max}}{y} = \frac{20\,000\text{ mm/s}}{0,03\text{ mm}} \approx 6,7 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$$

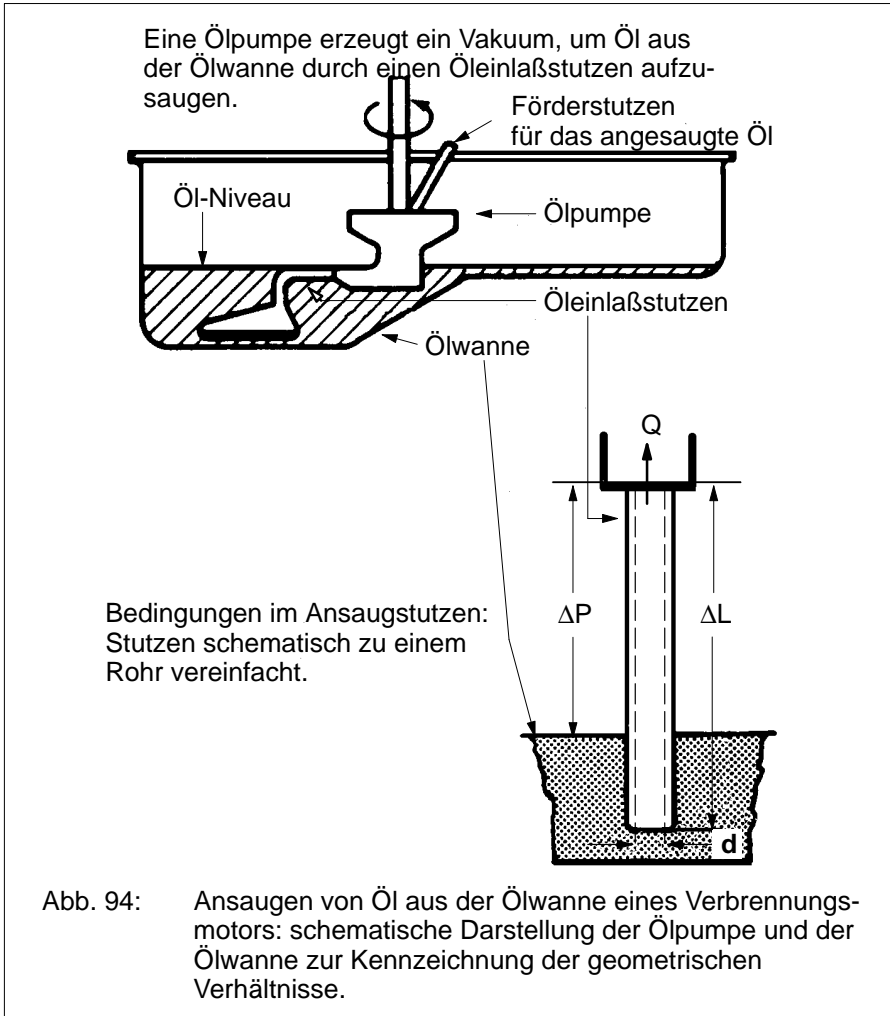
oder $\dot{\gamma}_{\text{mittel}} \approx 4,7 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$

Das Geschwindigkeitsgefälle zwischen den Kolbenringen und der Zylinderwandung erreicht offensichtlich extrem hohe Werte. Die Schmieröle von Verbrennungsmotoren werden zusätzlich noch den sehr hohen Verbrennungs-Temperaturen ausgesetzt. Zusätze von Polymeren verringern den Einfluß variabler Umgebungstemperaturen auf die Viskosität der Öle und geben ihnen nicht-Newtonschen Fließeigenschaften. Zur Untersuchung von Schmierölen für Verbrennungsmotoren werden spezielle Meßeinrichtungen von Rotations-Rheometern eingesetzt, die den oben erwähnten hohen Geschwindigkeitsgefällen nahekommen und so konstruiert sind, daß sie mit

Thermo Haake

Rheologie

geregelter Kühlung die entstehende Friktionserwärmung in dem hochgescherten Öl in Grenzen zu halten.



Typische Abmessungen sind:

- d = Innendurchmesser des Ansaugstutzens (Rohr) = 0,7 cm = 7 mm
- R = Rohrradius = 0,35 cm = 3,5 mm
- Q = Öl-Förderrate = 30 cm³/min = 500 mm³/s

Thermo Haake

Rheologie

$$\dot{\gamma} = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{Q}{R^3} = \frac{4}{3,14} \cdot \frac{500}{3,5^3} \approx 15 \text{ s}^{-1}$$

Das Geschwindigkeitsgefälle, das im Ansaugstutzen der Pumpe auf das Öl wirkt, ist niedrig. Fließt Öl in der Ölwanne unter Schwerkrafteinfluß zum Ansaugstutzen, so ist das betreffende Geschwindigkeitsgefälle sogar noch niedriger.

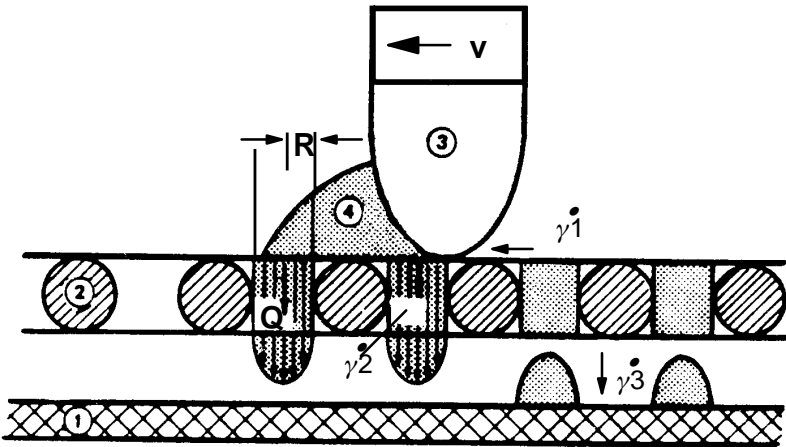
Motoröle sind nicht einem einzigen Geschwindigkeitsgefällewert ausgesetzt, sondern einem sehr weiten Bereich des Geschwindigkeitsgefälles. Dies wäre von geringer Bedeutung auf die Messung der Viskosität, wenn Motoröle heute noch reine Mineralöle wären, und sie damit ein unverfälschtes Newtonsches Fließverhalten zeigen würden. Motoröle müssen jedoch über einen großen Temperaturbereich sehr starken Belastungen standhalten. Um eine ausreichende Schmierfähigkeit für diesen schwierigen Anwendungsfall zu gewährleisten, werden den guten Getriebeölen geeignete polymere Additive zugegeben, die diese nicht-Newtonsch werden lassen.

Ziel ist es, den Motorölen bei hoher Scherung und den typischen Temperaturen im Motor eine ausreichend hohe Viskosität zu geben, um zwischen den zu schmierenden Metallteilen direkte Berührungen zu vermeiden. Das Öl muß andererseits bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen eine ausreichend niedrige Viskosität haben, damit es unter dem Einfluß der Schwerkraft in der Ölwanne zum Ansaugstutzen der Ölpumpe fließen und dann von der Ölpumpe angesaugt werden kann. Ist das Öl zu dickflüssig, kann die Pumpe Luft ziehen, wodurch die kontinuierliche Ölzufuhr zu den Gleitlagern des Motors unterbrochen wird. Äußerst wichtig ist, daß Motoröle auch bei extremer Kälte beim Parken eines Autos z.B. in einem Skigebiet keine Fließgrenze zeigen. Das erstarrte Öl verhält sich dann wie ein Festkörper und kann dann weder allein zum Ansaugstutzen fließen noch von der Ölpumpe aufgesaugt werden. Sind Motoröle strukturviskos so wird der Anlasser des Motors, wenn er beim Starten des Motors für kurze Zeit die Kurbelwelle dreht, dafür sorgen, daß die Ölviskosität durch die Scherung in den Lagern deutlich abnimmt und damit der Motor dann leichter gestartet werden kann.

Aus diesen kurzen Hinweisen ergibt sich, daß es auch für Motoröle wichtige rheologische Bedingungen gibt, um in einem weiten Bereich von Geschwindigkeitsgefällen und von Temperaturen den gestellten Anforderungen gerecht zu werden. Diese Bedingungen lassen sich weitgehend mit Rotations-Rheometern mit dem Ziel simulieren, die Eignung der Öle für den Motorbetrieb im Labor zu überprüfen.

5.7 Beispiel 7: Siebdruck

Die Abschätzung des Geschwindigkeitsgefälles beim Hindurchdrücken von Siebdruckfarbe durch Siebe kann wie folgt vorgenommen werden:



① zu bedruckende Fläche ② Sieb ③ Rakel ④ Druckfarbe

Abb. 95: Schematischer Querschnitt durch Rakel, Sieb und zu bedruckende Fläche beim Siebdruck

Man bestimmt die Geschwindigkeit v , mit der die Rakel über das Sieb geführt wird. Danach wird der Radius der Sieblöcher ermittelt. Es wird hierfür angenommen, daß die Sieblöcher annähernd kreisförmig sind und einen Radius R haben. Als R wird die Hälfte der lichten Werte einer Sieböffnung zwischen zwei parallelen Siebfäden angenommen. Mit dem ermittelten Radius R kann die Zeit t , die die Rakel benötigt, um über ein Siebloch zu gleiten, berechnet werden:

$$t = \frac{2R}{v}$$

Das Farbvolumen V , das durch eine Öffnung gedrückt wird, kann wie folgt bestimmt werden: Man drücke Farbe mit der Rakel durch eine definierte Siebfläche auf einen Unterlage wie Papier und bestimme dann das Gewicht G der Farbe durch Wiegen dieser Unterlage vor und nach dem Druckvorgang. Aus der Angabe der Maschenweite des Drucksiebes kann die Anzahl aller Sieböffnungen in der obigen Siebfläche errechnet werden. Ist dann die Dichte der Druckfarbe bekannt, kann man das Farbvolumen V , das durch eine Sieböffnung dringt, wie folgt berechnen:

Thermo Haake

Rheologie

$$V = \frac{G}{n \cdot \rho} [\text{mm}^3]$$

Daraus ergibt sich der Volumenstrom:

$$Q = \frac{V}{t} [\text{mm}^3/\text{s}]$$

Die Sieböffnung wird als ein Teil einer Kapillaren betrachtet und dies erlaubt die Berechnung des Geschwindigkeitsgefälles nach Gleichung [17]:

$$\dot{\gamma} = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{Q}{R^3} [\text{s}^{-1}]$$

Typische Abmessungen sind:

$$G = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ g/mm}^2$$

$$n = 10 \text{ Lochanzahl pro mm}^2 \text{ Siebfläche in einem } 31 - \text{Sieb}$$

$$\rho = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ g/mm}^3$$

$$V \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$$

$$v = 30 \text{ mm/s} \approx 18 \text{ m/min}$$

$$R = 45 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$$

$$t = 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}$$

$$Q = 0,5 \frac{\text{mm}^3}{\text{s}}$$

Dies führt zu dem Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_2$ beim Durchgang durch eine Sieböffnung:

$$\dot{\gamma}_2 = 6\,900 \text{ s}^{-1} \text{ in einem } 31 - \text{Sieb}$$

Zwischen der Oberfläche des Siebes und des Rakels ist die Druckfarbe einem noch viel höheren Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_1$ ausgesetzt. Das Fließen in einen gegebenenfalls porösen Farbträger geschieht dagegen bei viel niedrigeren Geschwindigkeitsgefällen $\dot{\gamma}_3$. Eine Fließgrenze und eine thixotrope Struktur tragen bei einer Druckfarbe oft dazu bei, daß ein gestochen scharfes Druckbild entsteht, weil ein Verlaufen der Farbe auf dem Farbträger unterbunden wird.

Zusammenfassung:

Beim Siebdruckvorgang treten eine Anzahl von sehr unterschiedlichen Geschwindigkeitsgefällen auf. Da Siebdruckfarben ein ausgeprägt nicht-Newtonsches Fließverhalten aufweisen, müssen bei Viskositätsmessungen sowohl die niedrigen als auch die hohen Geschwindigkeitsgefälle betrachtet werden., um das Verhalten der Farbe beim Fließen durch das Sieb wie auch auf und in der zu bedruckenden Unterlage zu beschreiben.

5.8 Beispiel 8: Auftragen von Lippenstift

Zur Abschätzung des Geschwindigkeitsgefälle beim Auftragen von Lippenstift kann man wie folgt verfahren:

Jeweils ca. 10 Versuchspersonen tragen mit jeweils einem einzigen Strich Lippenstift auf ihre Lippen auf. Die Länge des Striches wird gemessen und die Zeit t für dieses Auftragen des Lippenstifts wird mit einer Stoppuhr erfaßt. Daraus ergibt sich die Auftragsgeschwindigkeit v . Alle Lippenstifte werden vor und nach dem Auftragen gewogen, um ein durchschnittliches Gewicht G der bei einer Versuchsperson aufgetragenen Lippenstiftmasse zu bestimmen. Zuletzt wird Löschpapier auf die Lippen gedrückt, um die mit Lippenstift beschichtete Lippenfläche A sichtbar zu machen. Diese Fläche wird mit Hilfe eines Planimeters zahlenmäßig vermessen.

$$y = \frac{G}{A \cdot \rho} \quad \dot{\gamma} = v / y$$

Typische Werte sind zum Abschätzen des Geschwindigkeitsgefälles sind:

Auftragsgeschwindigkeit $v=10$ cm/s

Auftragsgewicht pro Person $G=0.05$ g

Auftragsfläche $A=10$ cm²

Dichte der Lippenstiftmasse $\rho=1$ g/cm³

Schichtdicke $y=0,005$ cm

Mit diesen Werten läßt sich die Größenordnung des Geschwindigkeitsgefälles abschätzen: $\dot{\gamma} \approx 2\,000$ s⁻¹

5.9 Einige andere typische Geschwindigkeitsgefälle [s⁻¹]

Einreiben von Handcreme 10 000 bis 20 000

Butter auf Brot auftragen 10 bis 50

Zirkulation von Vollblut im Körperkreislauf 0,1 bis 250

Ausdrücken einer Flüssigkeit aus einer flexiblen Flasche 5 bis 10

Ausgießen aus einer Flasche 50 bis 200

Injektion eines pharmazeutischen Produktes mit einer Spritze: 1 000 bis 10 000

Fördern einer flüssigen Schokolade durch eine Rohrleitung mit einem Durchmesser von 10 cm bei einem Volumenstrom von 50 l/min: 30

Fördern einer Eisenerzaufschlämmung durch eine Rohrleitung: ~ 600

Durchgang durch eine Aerosoldüse 10⁴

6. Optimierung der Versuchsergebnisse von Viskosimetern und Rheometern

Gute Versuchsergebnisse können nur mit einem geeigneten Rheometer **und** bei sorgfältiger Auswahl der Versuchsparameter durch den Anwender erreicht werden. Diese beiden Faktoren, die die Güte der Versuchsergebnisse wesentlich beeinflussen, werden im folgenden separat betrachtet.

6.1 Wie genau sind Kapillar- und Kugelfallviskosimeter?

Alle Kapillarviskosimeter wie z.B. "Ubbelohde" oder "Cannon-Fenske", die zur Viskositätsmessung von Newtonschen Flüssigkeiten verwendet werden, arbeiten auf der Basis der kinematischen Viskosität von Wasser, die lt. internationaler Übereinkunft mit $\nu = 1,0035 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20°C gelistet wird. Man beachte die hohe Genauigkeit, mit der dieser Wert angegeben und reproduzierbar gemessen werden kann.

Bei Kapillarviskosimetern werden die Meßwerte mit folgenden Parametern in Beziehung gesetzt: Kalibrierungskonstante c_{kap} , die von den Dimensionen der Kapillare abhängt, die tatsächliche Temperatur T [$^\circ\text{C}$] der Flüssigkeit, die Dichte der Flüssigkeit [kg/m^3] und der Volumenstrom Q [m^3/t], d.h. die Zeit Δt , in der die Flüssigkeitssäule um einen bestimmte Strecke absinkt:

$$\text{kinematische Viskosität } \nu = \nu(c_{\text{kap}}, T, \rho, Q)$$

Jede Kapillare kann nur für einen begrenzten Viskositätsbereich eingesetzt werden. Staatliche Behörden, wie in Deutschland die "Physikalisch Technische Bundesanstalt" (PTB) in Braunschweig und entsprechende Institutionen in anderen Ländern, stellen eine Anzahl von Eichflüssigkeiten mit gestuft ansteigenden Viskositätswerten zum Kalibrieren von Viskosimetern zur Verfügung.

Das Verfahren zum Kalibrieren von Kapillarviskosimetern und der Viskositätsbestimmung von Eichflüssigkeiten beruht auf einem Stufenverfahren, bei dem eine Anzahl von Kapillar-Viskosimetern mit gestuft größer werdenden Kapillardurchmessern verwendet wird. Die Bezugsgröße für das Kalibrieren ist immer die Viskosität von Wasser bei 20°C . Mit der ersten, kleinsten Kapillare wird mit Wasser der Wert der Kapillarkonstante $c_{\text{kap}1}$ bestimmt. Diese erste Kapillare wird dann zur Messung der Viskosität einer höher viskosen newtonschen Flüssigkeit eingesetzt. Mit dem Wert ν_2 dieser Flüssigkeit wird eine zweite Kapillare mit einem größeren Kapillardurchmesser kalibriert, d.h. deren Wert $c_{\text{kap}2}$ wird damit bestimmt. Für absolute Viskositätsmessungen von hochviskosen Flüssigkeiten müssen eventuell bis zu 10 Kapillaren mit verschiedenen Kalibrierungskonstanten in aufeinanderfolgenden Tests eingesetzt werden. Deren so bestimmte kinematische Viskosität ist damit immer bezogen auf die Viskosität von Wasser.

Thermo Haake

Rheologie

Der Versuchsparameter "Temperatur" kann mit hoher Genauigkeit gemessen und sie kann mit einer geeigneten Temperierflüssigkeit in einem Umwälz- oder einem Bad-Thermostat bis auf $1/1000^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden.

Die erreichbare Genauigkeit, mit der der Wert Δt der Durchlaufzeit eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens gemessen wird, beträgt etwa 0,01 s.

Die erreichbare Genauigkeit der Bestimmung der Dichte ρ der Prüfflüssigkeit läßt sich mit besser 0,01% angeben.

Das heißt, daß die Genauigkeit der mit Kapillar-Viskosimetern gemessenen Viskositätsdaten mit einer Genauigkeit von 0,1% gewährleistet werden kann.

Gute Konstruktionen von Kapillar-Viskosimetern ermöglichen Viskositätsmessungen an Newtonschen Flüssigkeiten mit Genauigkeiten, die denen von Rotations-Rheometern prinzipiell etwa um den Faktor 10 überlegen sind.

Kalibrierflüssigkeiten zur Kalibrierung von Kapillar-Viskosimetern mit unbekannten Spezifikationen oder für Vergleichsmessungen zur Viskositätsbestimmung von unbekannten Flüssigkeiten können entweder von staatlichen Institutionen wie der schon erwähnten PTB oder von Herstellern von Kapillar- oder Rotations-Rheometern bezogen werden.

Viskositätsmessungen mit Kapillar-Viskosimetern sind Relativwertmessungen auf der Basis der Wasserviskosität.

Es gibt keine Rotations-Viskosimeter oder -Rheometer, die ähnliche genaue Daten liefern wie qualitativ hochwertige Kapillarviskosimeter. Trotz der großen Vorteile, die in der Meßgenauigkeit dieser Kapillar-Viskosimeter begründet liegen, ergibt sich ein großer Nachteil für sie aus der Tatsache, daß sie nur für die Viskositätsmessung von chemisch/physikalisch einfachen Newtonschen Flüssigkeiten eingesetzt werden können. Völlig ungeeignet sind sie für die sehr viel zahlreicheren und meist technisch interessanteren nicht-Newtonsche Flüssigkeiten und besonders für thixotrope Substanzen oder solche mit Fließgrenzen.

Die substanzbedingte Einschränkung des Einsatzes von Kugelfall-Viskosimetern entspricht der von Kapillar-Viskosimetern. Auch deren Viskositätsmeßwerte basieren letztendlich auf der Viskosität von Wasser. Mit einem Satz von Meßkugeln mit verschiedenen Durchmessern können Meßbereiche für die Viskositätsmessung festgelegt werden, in denen die Genauigkeit der Viskositätsdaten 0,1% erreicht.

6.2 Wie genau sind Rotations-Viskosimeter und -Rheometer?

Die Viskosität einer Flüssigkeit kann nicht direkt gemessen, sondern nur abgeleitet werden. Sie ergibt sich aus der Beziehung zwischen Schubspannung

Thermo Haake

Rheologie

und Geschwindigkeitsgefälle, die beide direkt auf die physikalischen Grundeinheiten (SI-Einheiten) Kraft, Länge und Zeit zurückgeführt werden können.

Die Viskosität wird definiert durch [8]

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} = \text{Kraft} \cdot \text{Zeit} / \text{Fläche} \quad [\text{N} \cdot \text{s} / \text{m}^2 = \text{Pa} \cdot \text{s}]$$

Rheometer/Viskosimeter, die Flüssigkeiten bei einer konstanten Meßtemperatur T einer definierten Schubspannung τ aussetzen und das resultierende Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ messen – oder umgekehrt –, werden Absolut-Viskosimeter/Rheometer genannt, weil sich ihre Viskositätsdaten auf absolute physikalische Einheiten zurückführen lassen – d.h. Kalibrierflüssigkeiten auf der Basis der Wasserviskosität sind in diesem Fall nicht erforderlich.

Meßparameter für die Viskosität sind :

$$\begin{aligned}\tau &= A \cdot M_d & \text{und} \\ \gamma &= M \cdot \Omega\end{aligned}$$

Die Koeffizienten A und M – die Schub- und Scherfaktoren der Gleichungen [12] und [13] – beziehen sich auf die Geometrie der gewählten Meßeinrichtung und des Viskosimeters/Rheometers, und sie können zu einem einzigen Gerätekoeffizienten $G = A/M$ zusammengefaßt werden.

Die Temperatur ist natürlich ein weiterer, entscheidend wichtiger Meßparameter.

In diesem Zusammenhang werden die anderen Faktoren, die möglicherweise die Viskosität noch beeinflussen können, wie Druck p, Scherzeit t und Spannung U bzw elektrisches Feld E vernachlässigt.

Die Parameter, die einen Einfluß auf die gemessene Viskosität haben, sind nun:

$$\eta = \eta (\tau(M_d), \Omega, G, T).$$

$\Delta\tau/\tau$: Genauigkeit der Schubspannungsvorgabe bzw des Drehmomentes

$\Delta\Omega/\Omega$: Genauigkeit der Messung der Winkelgeschwindigkeit/Drehzahl

$\Delta G/G$: Genauigkeit der geometrischen Abmessungen der Meßeinrichtungen

$\Delta T/T$: Genauigkeit der Temperaturvorgabe für die Prüfsubstanz

6.2.1 Die Genauigkeit der Schubspannungs/Drehmoment-Vorgabe bei CS-Rheometern und des gemessenen Schubspannungs/Drehmoment-Wertes bei CR-Rheometern

Die Schubspannung τ wird beim RS100 vom Drehmoment M_d abgeleitet, das mit Hilfe einer Sonderkonstruktion eines Drehstrom-Asynchron-Motors mit Luftspaltrotor – englisch: drag-cup-motor – an der Rotorachse erzeugt wird. Für einen vorgegebenen Motorstrom I ergibt sich theoretisch ein proportionales Drehmoment M_d entsprechend der folgenden Beziehung:

$$M_d = k \cdot I^2 \quad [54]$$

k = Motorkonstante

Typische Drehmomentbereiche eines CS-Rheometers sind::

Kleinster Wert des Drehmomentes $M_{d \min} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Nm} = 1 \text{ } \mu\text{Nm}$

Maximalwert des Drehmomentes $M_{d \max} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Nm} = 50\,000 \text{ } \mu\text{Nm}$

Genauigkeit der Drehmomentvorgabe: $\Delta M_d / M_d = \pm 1 \text{ } \mu\text{Nm}$ im obigen Bereich.

Hierzu gehören noch die folgenden Bemerkungen:

CS-Rheometer müssen kalibriert werden, um zu überprüfen, ob die oben genannten Genauigkeitsangabe erfüllt wird. Kalibrieren in diesem Zusammenhang bedeutet, daß die Abhängigkeit von dem vorgegebenen Motorstrom I zu dem resultierenden Drehmoment M_d dokumentiert wird. Dieses Drehmoment wird dann zur Scherung der Flüssigkeit aufgewandt, deren Viskosität gemessen werden soll. Die Abhängigkeit von Motorstrom und Drehmoment entspricht nicht genau der theoretischen Gleichung [25], da der Exponent bei realen Motorkonstruktionen mehr oder weniger geringfügig vom Wert "2" abweicht, da das Drehmoment u.a. von der Temperatur der Motorwicklung abhängt und die Reibung in der Motor/Rotor-Lagerung trotz des verwendeten Luftlagers klein, aber nicht absolut gleich null ist.

Von einer Kalibrierung der Drehmomentvorgabe unter Verwendung einer Kalibrierflüssigkeit ist abzuraten, da damit unnötig Störgrößen einbezogen werden, die von z.B. einer eventuellen Exzentrizität der Meßspalte in Meßeinrichtungen, die von nicht zu vernachlässigenden Rotor-Endflächen-Einflüssen und die von der Schererwärmung der Substanzprobe abhängen können.

ThermoHaake

Rheologie

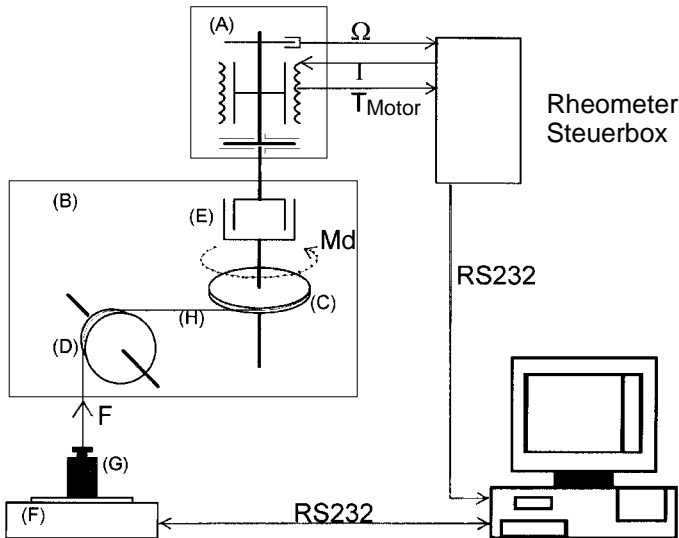


Abb. 96 a: Meßanordnung zum Kalibrieren eines CS-Rheometers

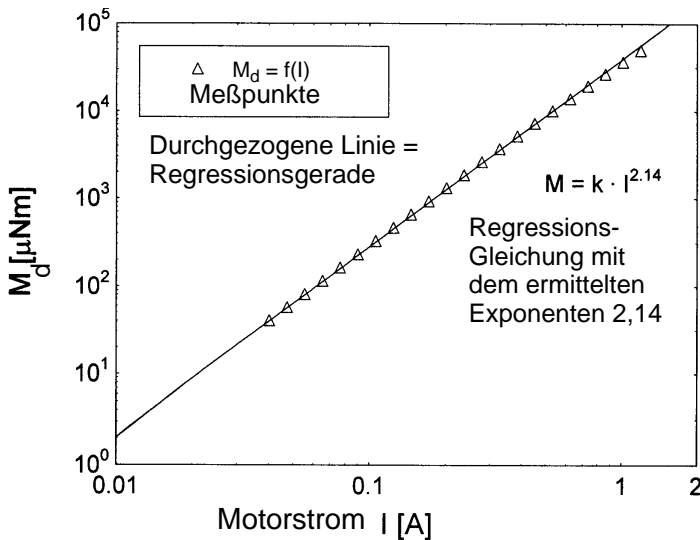


Abb. 96 b: Kalibrier-Meßprotokoll: Diagramm der vorgegebenen Stromstärke I und des resultierenden Drehmomentes M_d

Thermo Haake

Rheologie

Im Gegensatz zu einer relativen Kalibriermethode mit Eichflüssigkeiten ist ein – Abb. 96 a – bei HAAKE eingesetztes, mechanisches Wägeverfahren vorzuziehen. Ein CS-Rheometer (A) liefert für den Rotor der Meßeinrichtung (E) das Drehmoment (M_d), das über den Meßbecher auf die Rillenscheibe (C) übertragen wird. Dieses Drehmoment M_d wird dadurch bestimmt, daß man die Zugkraft am Faden (H) mißt, die am Radius der Rillenscheibe (C) angreift. Um die horizontal ziehende Kraft an der Scheibe (C) in die Vertikale umzulenken, wird der sehr dünne Zugfaden über eine zweite Rillenscheibe (D) geleitet. Damit die Reibung an den Achsen beider Scheiben (C) und (D) minimiert wird, werden für sie Luftlager verwendet. Der Zugfaden wird mit einem Eichgewicht (G) verbunden, das auf einer computer-unterstützten Analysenwaage hoher Genauigkeit (F) aufsitzt. Solange der Motorstrom $I = 0$ ist, zeigt die Waage den Wert des Eichgewichtes (G) an. Wird der Motorstrom I erhöht, so ergibt sich ein entsprechendes Drehmoment M_d an der Motorachse, das den Zugfaden über die Scheibe (C) zieht. Durch die Umlenkung durch (D) ergibt sich eine nach oben gerichtete Fadenzugkraft am Eichgewicht (G), die das auf die Waage wirksame Gewicht von (G) proportional zum erzeugten Drehmoment verringert. In Abb. 96 b wird in einem Diagramm die gemessene Kurve – Dreieckige Meßpunkte – von dem vorgegebenem Strom I und dem resultierendem Drehmoment M_d vorgestellt. Mit einer Regressionsrechnung ermittelt der Rechner zu dieser gemessenen Kurve die "best-fit"-Gleichung, die geplottet die durchgezogene Linie ergibt. Die Regression führt in diesem Fall des untersuchten Rheometers zu dem Exponenten "2,14" anstelle von "2,00".

$$M_d = k \cdot I^{2,14}$$

k = Motorkonstante

Aus meßtechnischen Gründen kann die Kalibrierkurve nicht auch für Werte des Drehmomentes unter ca. 100 μNm erweitert werden, sodaß sich die Abhängigkeit von Motorstrom und Drehmoment in diesem untersten Drehmomentenbereich nur auf die Extrapolation der gemessenen Kurve zum Koordinaten-Nullpunkt abstützen muß.

Als Ergebnis dieses mechanischen Kalibrierverfahrens, das automatisiert und computerisiert ist, wird das Drehmoment als Funktion des Gewichtssignals der Waage als Reaktion auf den Motorstrom aufgezeichnet und man erhält so die Abweichung der Meßdaten von der idealen Geraden, die durch den Diagramm-Nullpunkt gehen würde. Dies Kalibrierverfahren bestimmt die echten Werte des Koeffizienten k und des Exponenten in der obigen Gleichung und reduziert die Drehmomentmessung bei einem bekannten Radius der Rillenscheibe (C) auf eine Gewichtsmessung. Die verwendete Analysenwaage wird vom Hersteller zertifiziert für eine Genauigkeit von $\pm 0,2$ mg. Mit diesem Prüfsystem kann man das wirksame Drehmoment eines CS-Rheometers bei statischen ($\Omega = 0$) und bei dynamischen Bedingungen ($\Omega > 0$) untersuchen. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Drehmomentmeßwerte liegt bei ± 1 μNm im ganzen Bereich des CS-Rheometers

Thermo Haake

Rheologie

von $M_d = 0\text{--}10\,000$ oder $M_d = 0\text{--}50\,000\ \mu\text{Nm}$ mit der erwähnten Einschränkung für die Drehmomente unter $100\ \mu\text{Nm}$.

Das an der Rotorachse wirksame Drehmoment hängt in einem geringem Maße auch von der resultierenden Winkelgeschwindigkeit des Rotors, der Restreibung in den extrem engen Spalten der Luftlager und der Motorcharakteristik ab, die sich minimal verändern kann, wenn die Temperatur in der Motorwicklung sich bei höheren Werten des Drehmomentes erhöht. Die Summe aller Störgrößen, die sich auf ein aus der Fertigung kommendes Rheometer beziehen, werden so ermittelt und für eine Computer-unterstützte Korrektur der in die Viskositätsmessung eingehenden Schubspannung verwendet.

CS-Rheometer finden, wie es im Kapitel 2 dargestellt wird, ihre Hauptanwendung bei der Untersuchung von Fluiden in Hinblick auf kleine Fließgrenzen und bei Meßbedingungen, die Aussagen über deren Null-Viskosität η_0 erlauben. Um signifikante rheologische Aussagen über die Prüfsubstanzen machen zu können, ist die Gewährleistung einer hohen Genauigkeit bei der Vorgabe kleinster Schubspannungen und der Messung kleinster Deformationen eine entscheidende Voraussetzung.

Bei dieser Sachlage ist es nicht ausreichend, die Meßdatenauswertung auf dem theoretischen Zusammenhang zwischen Motorstrom und resultierendem Drehmoment aufzubauen, sondern man muß durch die erwähnte, technisch aufwendige Kalibrierung solcher CS-Rheometer den Einfluß von nicht vermeidbaren, in ihrer Absolutgröße kleinen Störgrößen erkennen und rechnerisch eliminieren.

Die Genauigkeit der Drehmomentmessungen von CR-Rheometern/Viskosimetern mit Torsionsfedern als Sensor hängt in erster Linie von der Linearität des Feder-Konstante ab. Die Genauigkeit der Schubspannungsmessungen kann im Rahmen ihres begrenzten Schubspannungsbereiches bei CR-Rheometern mit 0,5% vom durch die Feder definierten Drehmomentbereich angegeben werden. Eine geeignete Kalibrierung von CR-Rheometern in Bezug auf ihre Drehmomentsensoren stützt sich ebenfalls auf eine mechanische Methode ab, bei der definierte Drehmomente – ein Sortiment von in ihrem Gewicht unterschiedlichen Gewichtskörpern, die verbunden mit einem Faden und mit Umlenkrollen an einem definierten Hebelarm ziehen – vorgegeben und die resultierenden Drehmomentsignale am Rheometer bestimmt werden. Das Diagramm der vorgegebenen Drehmomente und resultierenden Drehmomentsignale muß eine Gerade in dem jeweiligen Meßbereich ergeben. Eine mechanische Kalibrierung des Drehmomentsensors, die in regelmäßigen Abständen von Wochen oder Monaten in einem Labor vorgenommen werden sollte, läßt sich mit der geeigneten Vorrichtung in wenigen Minuten vornehmen. Diese Kalibrierung ist wesentlich weniger problembehaftet und weniger zeitaufwendig als die Kalibrierung unter Verwendung von Eichflüssigkeiten, für die allein das Einstellen der richtigen Temperatur der Flüssigkeiten Stunden dauern kann.

6.2.2 Die Genauigkeit der Rotordrehzahl (Verformung bzw. Winkelgeschwindigkeit)

In üblichen CR-Viskosimetern wird die Rotor-Drehzahl mit Hilfe eines mit dem Antriebsmotor verbundenen Tacho-Generators geregelt. Die Motordrehzahl wird solange nachgeregelt, bis die Abweichung zwischen der geforderten Rotordrehzahl und der tatsächlichen, mit Hilfe des Tacho-Generators gemessenen Motordrehzahl zu null geworden ist. Während diese Art der Drehzahlregelung bei hohen Rotordrehzahlen in Hinblick auf die gewünschte Regelungsgenauigkeit akzeptabel ist – besser als 1% –, läßt diese Genauigkeit bei Werten niedriger Rotordrehzahlen als Ergebnis kleiner Tacho-Generator-Spannungen viel zu wünschen übrig.

In modernen CS/CR-Rheometern werden deshalb Inkremental-Drehwinkelsensoren verwendet, die eine 360°-Rotordrehung in mehr als 1 000 000 Inkrementalschritte mit einer Genauigkeit von ± 1 Inkrement aufteilen. Oberhalb von einer Drehzahl von $n = 10 \text{ 1/min}$ wird die Rotordrehzahl mit einer Genauigkeit von 0,1% bestimmt. CS-Rheometer, die mit solchen Drehwinkel-Inkrementalsensoren ausgerüstet sind, weisen gegenüber den einfacheren CR-Rheometern eine ganz wesentlich höhere Genauigkeit auf bei der Messung von Verformungen und von Geschwindigkeitsgefällen sowohl bei kleinen wie auch bei sehr niedrigen Werten der Rotordrehzahl.

6.2.3 Die Genauigkeit der Geometriefaktoren, die den Einfluß der jeweiligen Geometrie der Meßeinrichtungen definieren

$$\eta = A/M \cdot M_d/\Omega = G \cdot M_d/\Omega$$

Für eine koaxiale Zylinder-Meßeinrichtung ist die Geometrie-Konstante G_{zyl} :

$$G_{\text{zyl}} = 1/4 \pi L (R_a^2 - R_i^2) \cdot 1/(R_i \cdot R_a)^2$$

R_a = Radius des Meßbechers [m]

R_i = Radius des Rotors [m]

L = Länge des Rotors [m]

Der Parameter G_{zyl} , der von den Quadraten der Radien abhängig ist, wird somit mehr von den Radien als von der Drehkörperlänge beeinflusst. Übliche Toleranzen für die Dimensionen maschinell hergestellter Drehkörper liegen bei etwa 0,5%.

Für Platte/Kegel-Meßeinrichtungen ist die Geometrie-Konstante G_{Kegel} :

$$G_{\text{Kegel}} = 3 \cdot \alpha / 2 \cdot \pi \cdot R^3$$

Die dritte Potenz des Radius R ist also die wichtigste Geometrie-Dimension dieser Meßeinrichtung.

Hinweis:

Die Radien von Kegeln oder Platten sind nur unter der Bedingung für die rheologischen Meßdaten von Bedeutung, daß die Substanz den Scherspalt korrekt ausfüllt – d.h. der tatsächliche Durchmesser der gescherten Substanz im Meßspalt wird weder durch eine Über- noch durch eine Unterfüllung verringert oder vergrößert. Unter diesen idealen Bedingungen beträgt die Genauigkeit des Geometriefaktors G_{Kegel} etwa 0,5%. In der Praxis ist es jedoch realistischer, mit einer Genauigkeit von G_{Kegel} von nicht besser als 1% zu rechnen.

6.2.4 Die Genauigkeit der Temperaturvorgabe

Eine gute Temperierung mit Bad- und Umwälzthermostaten mit hoher Regelungsgenauigkeit kann die Abweichung zwischen der Ist- und der Solltemperatur unter 0.5% halten. Als Forderung sollte man aufstellen: $\Delta T_{\text{abs}} = 0,01 \text{ K}$, aber man wird konstatieren müssen, daß oft die mangelhafte Temperaturkontrolle den größten Meßfehler bei Viskositätsmessungen ergibt: Ein $\Delta 1^\circ\text{C}$ entspricht oft bis zu 10% des Viskositätsmeßwertes.

Entscheidend ist, daß zur Überprüfung eventueller Abweichungen **kalibrierte Thermometer** verwendet werden, um die Ist-Temperatur der Thermostat-Flüssigkeit bzw. die Ist-Temperatur in dem doppelwandigen Temperiergefäß, das koaxiale Zylinder-Meßeinrichtungen umschließt, zu überprüfen und gegebenenfalls bei Abweichungen von Ist- und Soll-Temperaturen die Temperatureinstellung am Thermostaten zu korrigieren.

Kegel/Platte- und Platte/Platte-Meßeinrichtungen, die in vielen Fällen elektrisch beheizt werden, sind meist mit einem in der stationären Platte eingebauten Temperaturfühler ausgerüstet, der knapp unterhalb des mit der Prüfschubstanz gefüllten Meßspaltes positioniert ist. Bei diesen vielfach für Hochscherversuche eingesetzten Maßeinrichtungen ist es besonders wichtig, daß nicht nur die untere stationäre Platte direkt beheizt ist, sondern auch der drehende Kegel bzw. die obere Platte in die Beheizung eingeschlossen sind und Wärmeverluste längs des Rotorschafes verhindert oder zumindest minimiert werden – Beispiel: Abb. 34. Es ist erforderlich, die Temperaturmessung durch die kalibrierte Temperaturfühler von Zeit zu Zeit zu überprüfen. Bei diesen elektrisch beheizten Maßeinrichtungen und bei Versuchstemperaturen über 200°C wird die Abweichung zwischen Ist- und Solltemperatur kaum besser als 1% sein können.

6.2.5 Die Meßgenauigkeit in der Rotations-Rheometrie wird durch die Kombination der Genauigkeiten der vier vorgenannten Parameter definiert

$$\Delta \eta_{\text{abs}} = \left| d\eta/d\tau \right| \cdot \Delta\tau + \left| d\eta/d\dot{\gamma} \right| \cdot \Delta\dot{\gamma} + \left| d\eta/dG \right| \cdot \Delta G + \left| d\eta/dT \right| \cdot \Delta T$$
 mit $d\eta/d\dot{\gamma} = -\tau/\dot{\gamma}^2$ und $d\eta/d\tau = 1/\dot{\gamma}$ kann die obige Gleichung umgeschrieben werden:

$$\Delta \eta_{\text{abs}} = 1/\dot{\gamma} \cdot \Delta\tau + \tau/\dot{\gamma}^2 \cdot \Delta\dot{\gamma} + d\eta/dG \cdot \Delta G + d\eta/dT \cdot \Delta T \quad [55]$$

Thermo Haake

Rheologie

Diese Gleichung zeigt, daß die Genauigkeit der Viskositätsdaten keine Konstante ist, sondern daß sie von mehreren Faktoren abhängt. Am wichtigsten ist der Einfluß des Quadrats des inversen Geschwindigkeitsgefälle: kleine Geschwindigkeitsgefälle haben einen überaus großen Einfluß auf die Meßgenauigkeit von Rotations-Rheometern. Dies ist der Grund dafür, daß für die modernen CS-Rheometer große Anstrengungen unternommen werden, um mit geeigneten Sensoren die Werte der Verformung und des Geschwindigkeitsgefälles mit sehr hoher Genauigkeit zu bestimmen. Bei CR-Rheometern wird meist auf weniger aufwendige Drehzahlmessungen und -Regelungen zurückgegriffen.

Um es den Anwendern dieser rheologischen Instrumente zu ermöglichen, die Genauigkeit einzuschätzen, die für ein bestimmtes Viskosimeter/Rheometer und die gewählte Meßeinrichtung garantiert werden kann, wurde eine Software entwickelt, die die Summe aller Einflüsse der oben genannten Toleranzfaktoren von τ , $\dot{\gamma}$ (im Ausdruck mit "D" bezeichnet) und der Geometrie berechnet und angibt, mit welchen prozentualen Meßfehlern für bestimmte Meßeinrichtungen gerechnet werden muß, wenn Flüssigkeiten unterschiedlicher Viskosität untersucht werden sollen. Beispielhaft werden typische Tabellen für zwei Meßeinrichtungen in Abb. 97 gezeigt. Hierfür wurde ein Viskosimeter – ein HAAKE Viscotester VT550 –, das die Einstellung von 10 gespeicherten Drehzahlen – jeweils 10 Drehzahlen in 10 wählbaren Drehzahlenreihen – innerhalb des Bereichs von $n = 0,5$ bis 800 1/min erlaubt, mit 2 koaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen MV-DIN und SV-DIN kombiniert. Beide haben eine ähnliche geometrische Form der Rotoren. Sie unterscheiden sich in Bezug auf ihre Größe und in ihrer der Flüssigkeit ausgesetzte Oberfläche. Dem entsprechend sind die Bereiche der für sie relevanten Schubspannungen unterschiedlich, während bei vorgegebenen Drehzahlen bei beiden Meßeinrichtungen das jeweilige Geschwindigkeitsgefälle identisch ist. Der Viscotester VT550 ist für ein maximales Drehmoment von 2 Ncm bei dem Drehzahlbereich bis $n = 800$ 1/min ausgelegt und mit dem Schubspannungsfaktor A der Meßeinrichtungen sind folgende maximale Schubspannungen definiert:

MV-DIN: $\tau_{\max} = 123$ Pa und SV-DIN: $\tau_{\max} = 750$ Pa

Die Tabelle, in der 6 Dekaden der Viskosität von Newtonschen Flüssigkeiten und die vorgebbaren Rotordrehzahlen des Viscotesters aufgeführt sind, zeigt die prozentualen Genauigkeiten, die sich in dem zur Verfügung stehenden Drehzahlbereich erreichen lassen. Der sinnvoll einsetzbare Schubspannungs-/Drehmoment-Bereich wird dabei begrenzt: Unter 5% werden die Drehmoment-signale als für zu ungenau betrachtet, und oberhalb von 100% des Schubspannungsbereiches überschreitet die Rotordrehzahl bei einer bestimmten Viskosität den maximal zulässigen Drehmomentbereich des verwendeten Viskosimeters/Rheometers. In der Tabelle der Abb. 97 sind die Drehzahlwerte, für die die Meßwerte unzulässig ungenau wären, durch einen einfachen vertikalen Strich gekennzeichnet. Die Drehzahlwerte, die Drehmomente oberhalb des zulässigen Bereiches des Viskosimeters ergeben, sind abgegrenzt durch einen vertikalen Doppelstrich.

ThermoHaake

Rheologie

CR-Viskosimeter Viskosität einer Newtonschen Flüssigkeit in [mPa s]
 VT 550 % Val n[rpm] 1.0 10.0 100.0 6900 10000 100000

Tau Fehler	0.5	FS	2.0				3.4%	2.4%
D Fehler	0.5	AB	5.0				1.4%	1.0%
Geo Fehler	0.5	AB	8.3				0.8%	0.6%
Sensor	MVDIN		10.0				0.7%	
A factor	614.0		13.9					
M factor	1290.0		20.0					
D = Geschwind.gefälle			23.2					
CR-Viskosimeter			45.3					
			50.0			9.5%		
			64.5			7.4%		
Note:			100.0			4.8%		
" " out of range:			107.8			4.4%		
5%..100% Range			179.6			2.7%		
			200.0			2.4%		
FS= von Meßbereich			295.7			1.6%		
AB= von Absolutwert			500.0		9.5%	1.0%		
			600.0		7.9%	0.8%		

CR-Viskosimeter Viskosität einer Newtonschen Flüssigkeit in [mPa s]

VT 550 % Val n[rpm] 1.0 10.0 100.0 6900 10000 100000

Tau Fehler	0.5	FS	2.0						1.4%
D Fehler	0.5	AB	5.0				8.3%	5.7%	0.6%
Geo Fehler	0.5	AB	8.3				5.0%	3.5%	
Sensor	SVDIN		10.0				4.2%	2.9%	
A factor	3694.0		13.9				3.0%	2.1%	
M factor	1290.0		20.0				2.1%	1.4%	
D = Geschwind.gefälle			23.2				1.8%	1.2%	
CR-Viskosimeter			45.3				0.9%	0.6%	
			50.0				0.8%	0.6%	
			64.5				0.6%		
Note:			100.0						
" " out of range:			107.8						
5%..100% Range			179.6						
			200.0						
FS= von Meßbereich			295.7			9.7%			
AB= von Absolutwert			500.0			5.7%			
			600.0			4.8%			

→ zu niedrig: unter 5% des Meßbereichs

|| → zu hoch: oberhalb von 100% des Meßbereichs

Abb. 97: Genauigkeit von Viskositätsmessungen in Abhängigkeit von den verwendeten Meßeinrichtungen MV-DIN + SV-DIN

Thermo Haake

Rheologie

MV–DIN: Für eine Flüssigkeit mit der Viskosität von $\eta=10$ mPas lassen sich Viskositätsdaten nur bei den beiden höchsten Rotordrehzahlen messen, wenn Meßwerte mit einer Genauigkeit von besser als 9,5% gefordert werden. Dies bedeutet, daß die gemessene Viskosität in den Grenzen von $\eta= 9$ bis 11 mPas variieren könnte. Für eine Flüssigkeit von $\eta=10000$ mPas können nur die drei niedrigsten Rotordrehzahlwerte Viskositätsdaten liefern, da höhere Drehzahlen stark überhöhte Drehmomentwerte liefern würden, wogegen das Viskosimeter mit einem automatischen Motor-Überlastschutz elektronisch geschützt ist.

SV–DIN: Flüssigkeiten mit einer Viskosität von 10 mPas und darunter lassen sich mit dieser Meßeinrichtung überhaupt nicht messen. Für Flüssigkeiten mit einer Viskosität von 100 mPas liefern nur die 3 höchsten Rotordrehzahlen überhaupt Meßdaten, aber erst die Drehzahl von $n=600$ 1/min ergibt einen Viskositätsmeßwert mit einer Genauigkeit von besser als 5 %. Allerdings kann man mit dieser Kombination von VT550 und SV–DIN noch Flüssigkeiten prüfen, deren Viskosität im Bereich von $\eta=100\,000$ mPas liegen.

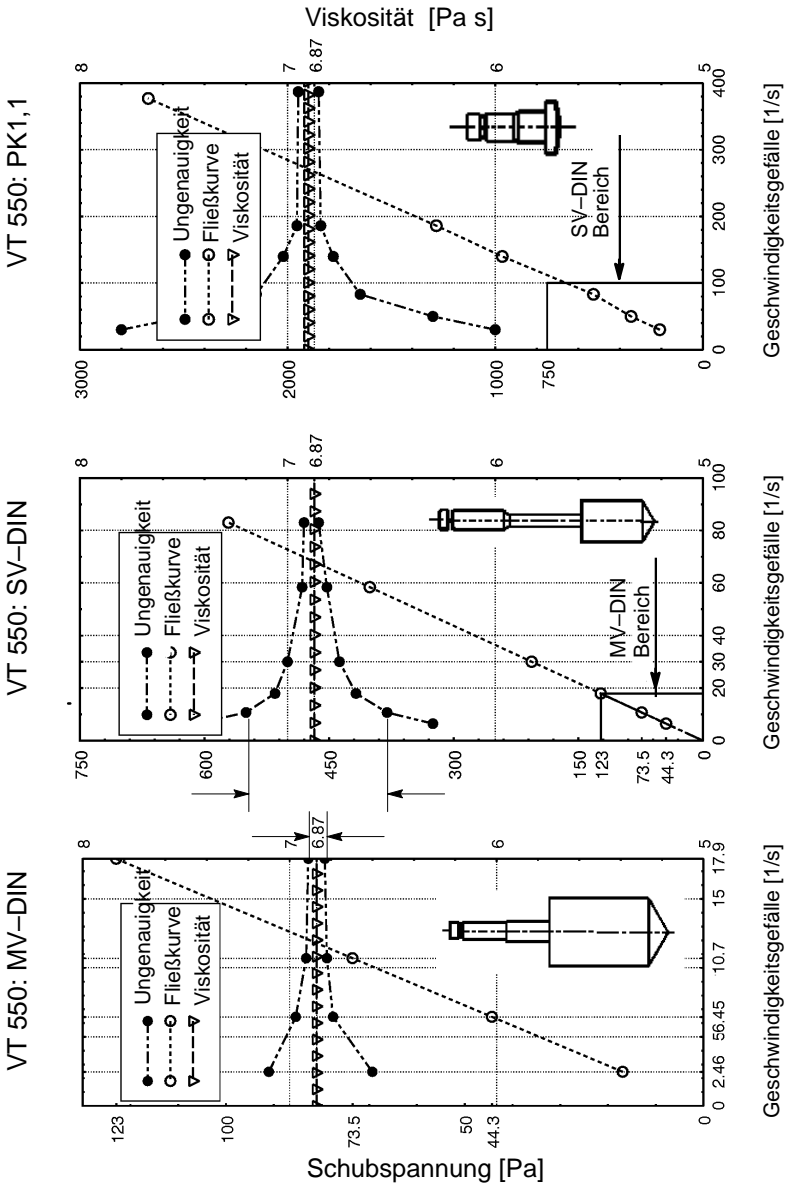


Abb. 98: Vergleich verschiedener Meßeinrichtungen

Thermo Haake

Rheologie

Abb. 98 zeigt die Fließ- und Viskositätskurven von Versuchen mit 2 verschiedenen coaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen und einer Platte/Kegel-Meßeinrichtung: MV-DIN, SV-DIN und PK1, 1°, die sich jeweils in den für sie relevanten Schubspannungsbereichen unterscheiden. Ihre Umrisse sind im richtigen Verhältnis zu einander dargestellt. Die Meßpunkte der Fließkurven sind durch Kreise markiert. Das MV-DIN läßt keine Geschwindigkeitsgefälle oberhalb von $\dot{\gamma} = 17,9$ 1/s zu, da für höhere Werte die Schubspannung über die zulässige Grenze ansteigen würde. Das SV-DIN läßt nur Messungen bis $\dot{\gamma} = 83$ 1/s zu, während das PK1, 1° den Bereich des zulässigen Geschwindigkeitsgefälles auf $\dot{\gamma} = 400$ 1/s anhebt. Dies entspricht den Werten des Schubfaktors A: Dieser A-Wert für das MV-DIN ist nur ca. 3.5% des A-Wertes vom PK1, 1°. Alle 3 Maßeinrichtungen wurden für die Viskositätsmessung der gleichen Newtonschen Flüssigkeit mit der Viskosität von $\eta = 6.87$ Pas eingesetzt. Dadurch ergeben sich Viskositätskurven mit Dreieck-Meßpunkten, die parallel zur Abszisse verlaufen. In die Diagramme wurden zusätzlich noch die Grenzen der Ungenauigkeit, wie sie in der Tabelle Abb. 97 angegeben wurden, als "Trompeten-Kurven" – gekennzeichnet durch schwarze Punkte –, eingezeichnet. Sie umfassen die Viskositätsskurven und deuten an, für welche Bereiche des Geschwindigkeitsgefälle die Viskositätsmeßwerte für die jeweiligen Maßeinrichtungen noch als ausreichend genau klassifiziert werden können.

Die Schlußfolgerung aus Abb. 98 ist: Werden genaue Daten bei geringen Geschwindigkeitsgefällen benötigt, dann ist die große MV-DIN-Meßeinrichtung mit den genauesten Viskositätsdaten in diesem Bereich die beste Wahl. Bei hohen Geschwindigkeitsgefällen kann es keine vernünftige Meßdaten liefern. Diese können nur mit einer Maßeinrichtung erzielt werden, die eine viel kleinere Scheroberfläche bietet: z.B. der kleine Kegel der PK1, 1°. Diese liefert gute Viskositätsdaten bei Geschwindigkeitsgefällen von $\dot{\gamma} = 200$ bis zu 400 1/s. Messungen bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen sind mit dieser PK1, 1° praktisch nutzlos: Bei $\dot{\gamma} = 10,7$ 1/s beträgt der Wert der Schubspannung nur 2,5% des für diese Maßeinrichtung relevanten Bereiches der Schubspannung und die Viskosität könnte zwischen ca. $\eta = 5$ und 8 Pas schwanken. Bei der Bestimmung von Viskositätsdaten sollten Meßbedingungen vermieden werden, die mit einem hohen Maß an Unsicherheit behaftet sind. Bei der Auswahl der Maßeinrichtungen für die rheologische Untersuchung von Fluiden ist die Berücksichtigung der erreichbaren Meßgenauigkeit von allergrößten Bedeutung. Zur Angabe von Viskositätswerten gehört die zusätzliche Information über das Maß der Signifikanz dieser Werte und in dieser Hinsicht unterscheiden sich Viskosimeter nicht prinzipiell von anderen physikalischen Meßgeräten. Wer genaue Meßdaten über einen weiten Geschwindigkeitsbereich benötigt, kommt leider bei Versuchen mit einem Viskosimeter wie dem VT550 nicht um eine Mehrfachmessung mit verschiedenen Maßeinrichtungen herum.

6.2.6 Es gibt keine einfache Antwort auf die Frage: Wie genau sind Rotations-Viskosimeter?

Die Kombination eines Rheometers/Viskosimeters mit einer bestimmten Meßeinrichtung liefert für eine Probe mit einer bestimmten Viskosität einen begrenzten Rotordrehzahlbereich, für den die Viskositätsdaten garantiert besser als 2% sind. Wählt man die Rotordrehzahlen zu niedrig oder verwendet man eine völlig ungeeignete Meßeinrichtung, so kann dies – sogar mit einem sehr genauen Viskosimeter/Rheometer – zu Ungenauigkeiten bei den gemessenen Viskositätswerten von 30 bis 50% führen. Es ist Aufgabe des Anwenders dieser rheologischen Instrumente die bestgeeigneten Versuchsbedingungen auszuwählen. Wünscht er sehr genaue Meßdaten für eine bestimmte Probe bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen, so muß er Meßeinrichtungen mit kleinen A-Faktoren auswählen, die im Bereich niedriger Geschwindigkeitsgefälle äußerst empfindlich sind. Sollte man sich bei Abschätzung der Viskosität einer Probe verschätzt und dem entsprechend eine nicht optimale Meßeinrichtung gewählt haben, die nicht in den Bereich der gewünschten Geschwindigkeitsgefälle vorstoßen kann, so muß man einen neuen Test mit einer anderen Meßeinrichtung durchführen, die eine kleinere Scheroberflächen und einen viel höheren A-Faktor hat. Diese läßt dann Messungen bei höheren Geschwindigkeitsgefälle zu und liefert Viskositätswerte mit akzeptabler Genauigkeiten. Dieser Vorteil, daß man bei höheren Geschwindigkeitsgefällen messen kann, kehrt sich in einen Nachteil um, wenn mit der gewählten Meßeinrichtung auch Meßergebnisse bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen benötigt werden.

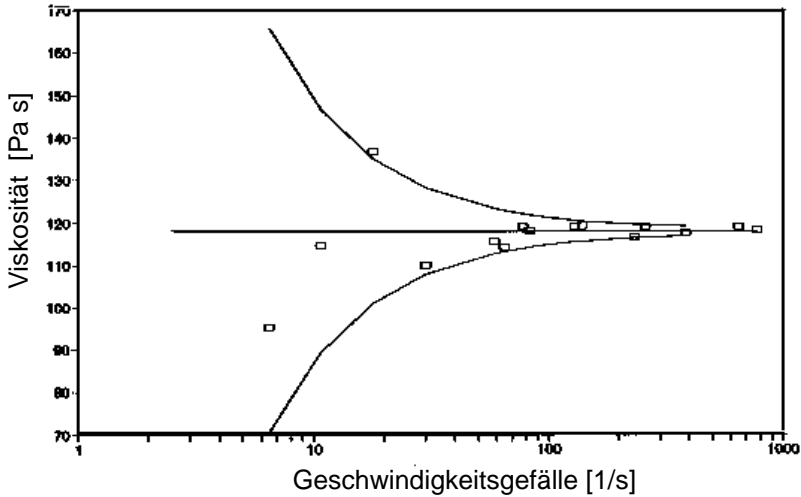


Abb. 99: Viscotester VT550/MV–DIN für Messung von Öl $\eta=118$ mPas: Trompetenkurve der vom Geschwindigkeitsgefälle abhängigen Genauigkeit für diese Meßeinrichtung kombiniert mit den um die Viskositätskurve schwankenden Meßpunkten.

Abb. 99 veranschaulicht einen weiteren Versuch mit dem Viscotester VT550 und der Meßeinrichtung MV–DIN, die zur Messung eines Newtonschen Öls mit einer Viskosität von $\eta=118$ mPas bei 20°C verwendet wurde. Die Meßpunkte, die sich bei den gewählten Drehzahlstufen des VT550 ergeben, sind mit kleinen Rechtecken gekennzeichnet. Der Toleranzbereich, der für die Viskositätsmessung mit dieser Kombination von Viskosimeter und Meßeinrichtung spezifiziert ist, ist als Trompetenkurve um die als Symmetrieachse wirkende, zur Abszisse parallele Viskositätskurve (Gerade mit $\eta = \text{konst.}$) eingezeichnet. Ein Blick auf diese Abbildung macht deutlich, daß Viskositätsmeßwerte für Geschwindigkeitsgefälle unter $\dot{\gamma} < 100$ 1/s nicht akzeptabel sein können.

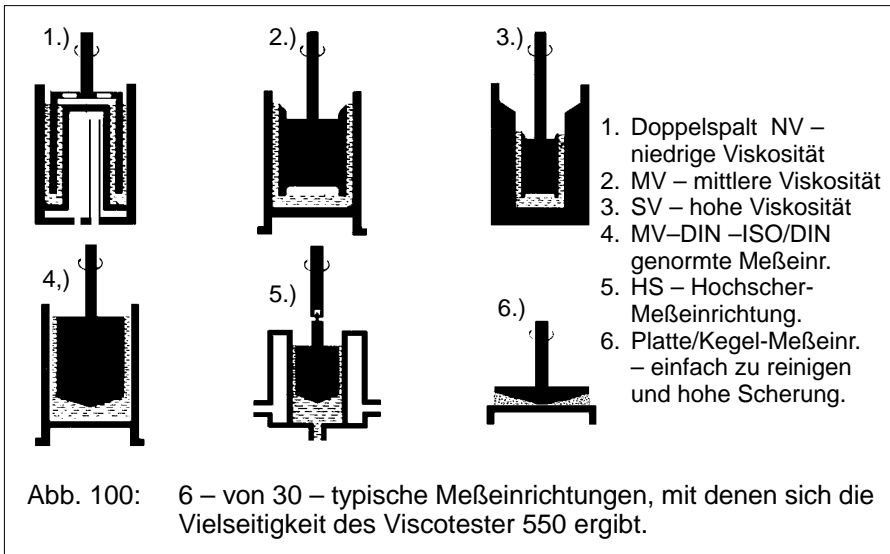
Vorausgesetzt, daß Viskositätsdaten eine Genauigkeit von 2 – 3% und besser aufweisen sollen, decken Viskosimeter/Rheometer-Kombinationen einen Bereich des Geschwindigkeitsgefälles ab, der selten größer als eine Zehnerpotenz ist.

Muß ein Geschwindigkeitsgefällebereich über mehrere Zehnerpotenzen betrachtet werden, sind mehrere Versuche mit Kombinationen von Viskosimetern/Rheometern und unterschiedlichen Meßeinrichtungen erforderlich.

ThermoHaake

Rheologie

Hersteller von Rotations-Rheometern bieten hierfür ein "Baukastensystem" von auswechselbaren Meßeinrichtungen an – koaxiale Zylinder-, Platte/Kegel- und Platte/Platte-Systeme –, die sich in ihren geometrischen Abmessungen und Umrissen, in ihren aktiven Scheroberflächen und in der Größe ihres Meßspaltes unterscheiden. Dadurch kann man dann allein durch Auswechseln verhältnismäßig einfacher Komponenten des Viskosimeters / Rheometers 4 und mehr Dekaden des Geschwindigkeitsgefälles, 6 und mehr Dekaden von Viskosität und einen Temperaturbereich von -60°C bis 450°C (Sonderanwendungen bis 1700°C) überstreichen.



"Spielt" man mit den verfügbaren Meßeinrichtungen, so kann man für eine niedrigviskose Dispersion eine Meßeinrichtung auswählen, die eine große aktive Scheroberfläche hat: z.B. das HAAKE Doppelspalt-System NV mit dem Schubfaktor $A = 363 \rightarrow \tau = 0-73 \text{ Pa}$ bei Verwendung eines Viscotesters VT550. Für Messungen von sehr hochviskosem Bitumen benötigt man eine Meßeinrichtung mit einer kleinen Scheroberflächen, um das resultierende Drehmoment innerhalb der Grenzen des Viskosimeters zu halten: d.h. ein Platte/Kegel-System HAAKE PK2 mit einem 0.5° -Kegelwinkel und einem Schubfaktor $A = 47\,750 \rightarrow \tau = 0 - 10\,000 \text{ Pa}$. Der Austausch dieser beiden Meßeinrichtungen erweitert den Schubspannungsbereich um mehr als zwei Zehnerpotenzen.

Benötigt man Ergebnisse bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen zur Korrelation mit bestimmten Produktionsverfahren oder oder Anwendungen, so wählt man am besten eine Meßeinrichtung mit großer Spaltgröße und einem kleinen

Thermo Haake

Rheologie

Scherfaktor M: d.h. das HAAKE SV1 mit $M = 8,9$, die bei einem Bereich der Rotordrehzahl von $n=0,5$ bis 800 1/min einen Bereich des Geschwindigkeitsgefälles von $\dot{\gamma} = 0,45$ bis 712 1/s abdeckt. Wählt man alternativ die HAAKE Hochscher-Meßeinrichtung HS1 mit dem Scherfaktor $M = 400$ und einer Spaltgröße von $25 \mu\text{m}$, so erhöht dies den nutzbaren Bereich des Geschwindigkeitsgefälles auf $\dot{\gamma} = 32\,000$ 1/s. Das Verhältnis der M-Faktoren ist ca 1: 45 bei dieser Gegenüberstellung.

Da für diese Viskosimeter eine Schritt-Motor-Drehzahlregelung verwendet wird, sind die gewählten Drehzahlwerte auch im Bereich der kleinen Drehzahlstufen sehr genau. Damit wird der Toleranzbereich für das Geschwindigkeitsgefälle mehr durch die Einhaltung der geometrischen Abmessungen von Rotor und Meßbecher – bzw. von Kegel und Platte – als von der Genauigkeit der Ist-Drehzahl beeinflusst. Für die Kombination von einem solchen Viskosimeter und den dafür vorgesehenen Maßeinrichtungen gilt, daß das Geschwindigkeitsgefälle mit einer Genauigkeit von besser als 1% definiert wird.

Die Möglichkeiten eines solchen Viskosimeters sind vielseitig, aber sie werden doch nicht allen rheologische Anforderungen aus der Bereich der Forschung und Entwicklung gerecht. Durch die Wahl von Rheometern mit gegenüber den Viscotestern VT550 zu wesentlich niedrigeren Bereichen von Schubspannungen und Geschwindigkeitsgefällen lassen sich auch die angesprochenen, erweiterten rheologische Anforderungen abdecken. So können z.B. CS-Rheometer auch Festkörper unterhalb ihrer Fließgrenze untersuchen, aber man kann auch Flüssigkeiten messen, die bei Raumtemperatur eine fast dem Wasser vergleichbar niedrige Viskosität aufweisen. Noch wichtiger als der erweiterte Viskositätsbereich ist es aber, daß solche Rheometer die elastischen Eigenschaften zusätzlich erfassen können.

Hinweis:

Für die Viskositätsmessung von Flüssigkeiten, die wie z.B. Blutplasma eine Viskosität von unter $\eta = 2$ mPas aufweisen, sind Ubbelohde-Kapillarviskosimeter oder Kugelfall-Viskosimeter sogar besser geeignet als hochwertige Rotations-Viskosimeter, da sie in diesem Viskositätsbereich eine höhere Meßgenauigkeit aufweisen und dabei eine wesentlich geringere Investition erfordern.

Bei der Wahl der richtigen Maßeinrichtungen spielen oft auch noch andere Kriterien eine wichtige Rolle, wie z.B. die Schwierigkeiten beim Füllen hochviskoser Proben in kleine Meßspalte, das Vermeidung einer nicht reproduzierbaren Vorscherung bei thixotropen Substanzen, und das Gewinnen von sinnvollen Ergebnissen für heterogene Proben wie z.B. Orangenmarmelade, die große ungleichförmige Partikel in ungleichmäßiger Verteilung enthalten.

Aus den vorangegangenen Ausführungen wird deutlich, wie wichtig es für den Anwender ist, das optimale Rheometer/Viskosimeter für einen bestimmten

Thermo Haake

Rheologie

Anwendungsfall auszuwählen. Der Betrachtung der Meßgenauigkeit einer bestimmten Rheometer-Kombination kommt eine große Bedeutung zu, ebenso wie der Wahl der relevanten Geschwindigkeitsgefälle. Lassen sich hochviskose Fluide nicht mit vertretbarem Aufwand in enge Spalte einer Meßeinrichtung einfüllen oder zerstört schon das Einfüllen selber wesentliche rheologische Eigenschaften der Probe wie deren thixotropen Struktur, so sind sind theoretisch einsetzbare Meßeinrichtungen trotzdem unbrauchbar. Etwas ähnliches gilt von den Problemen der Reinigung der Meßeinrichtungen nach dem Ende eines Versuches. Oft dauert ein solches Reinigen genau so lange wie der eigentliche rheologische Versuch. In allen diesen Fällen wird man den rheologischen Wünschen das technisch Machbare oder das Finanzierbare gegenüberstellen müssen. Die Berücksichtigung all dieser Punkte erfordert Erfahrung, die in Wochen, Monaten oder sogar erst in Jahren gewonnen werden kann.

Ein Anwender, in dessen Labor eine Menge rheologisch ganz unterschiedlicher Substanzen zu untersuchen sind, kann selbst mit einem hochwertigen Rheometer nicht viel anfangen, wenn die Auswahl der ihm zur Verfügung stehenden Meßeinrichtungen begrenzt ist, z.B. nur 2 Kegel unterschiedlichen Durchmessers und eine Meßplatte.

Es wurde schon darauf hingewiesen, welche Probleme es macht, mit als ausreichend erkannter Meßgenauigkeit Viskositätswerte für Newtonsche und nicht-Newtonsche Fluide zu gewinnen. Dies sollte berücksichtigt werden, wenn Viskositätsdaten durch einfaches Dividieren der gemessenen Schubspannungen durch die betreffenden Geschwindigkeitsgefälle mit Hilfe moderner Rechner ermittelt werden. Viskositätsmeßwerte, die sich aus Schubspannungen und Geschwindigkeitsgefällen ergeben und für die Toleranzgrenzen von 2% und mehr gelten, sollten nicht mit 8 Stellen hinter dem Komma ausgedrückt werden. Diese Aussage soll durch ein Beispiel aus der Extruder-Kapillar-Rheometrie bekräftigt werden:

ThermoHaake

Rheologie

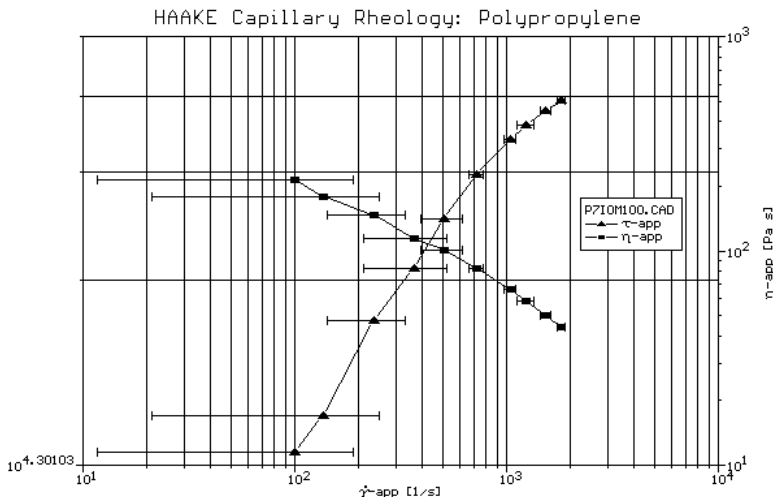


Abb. 101a: Fließ- und Viskositätskurven mit "Toleranzbalken"

Column	1	2	3	4	5	6
Quantity	$\dot{\gamma}$ -app	τ -app	η -app			
Format	signific	floating	signific	Exponent	Exponent	Exponent
File	P710M100.C	[+]				
Range	...	Exponent	X.XXE+0Y			
		floating p.	XXXXXXXX.YY			
		significant digits	XX			
		Exponent	X.XXE+0Y			
		floating p.	XXXXXXXX.YYY			
		significant digits	XXX			
	7.2E					
	1E					
	1.2E					
	1.5E					
	1.8E+03		78125	44		

$\dot{\gamma}$ -app [1/s]	τ -app [Pa]	η -app [Pa s]	$\dot{\gamma}$ -app [1/s]	τ -app [Pa]	η -app [Pa s]
99.224	20875	210.384	99	20875	2.1E+02
136.432	23937	175.453	1.4E+02	23937	1.8E+02
235.656	34250	145.339	2.4E+02	34250	1.5E+02
367.954	41625	113.126	3.7E+02	41625	1.1E+02
508.521	50250	98.816	5.1E+02	50250	99
719.371	59125	82.190	7.2E+02	59125	82
1033.578	67687	65.488	1E+03	67687	65
1240.294	71437	57.597	1.2E+03	71437	58
1529.696	75312	49.234	1.5E+03	75312	49
1794.292	78125	43.541	1.8E+03	78125	44

Abb. 101b: Moderne Software erlaubt es Anwendern, tabellarische Meßdaten entweder als achtstellige Zahl oder nur mit signifikanten 2 bis 4 Stellen auszudrucken: Spalten 4+6

Thermo Haake

Rheologie

Die Versuche, aus denen sich die Fließ- und Viskositätskurven der Abb. 101a ergaben, wurden mit einer Meßanordnung, wie sie in Abb. 37 dargestellt wurde, gewonnen. Dabei fördert ein Extruder eine Polypropylen-Schmelze durch eine Kapillardüse, um einen Monofilament-Strang zu erzeugen. Der gemessene Druckabfall längs der Kapillare kann mit der Schubspannung korreliert werden. Das Extrudat wird auf einer computer-unterstützten Waage aufgefangen und mit ihr das Gewicht des Extrudats pro Zeiteinheit ermittelt. Dies läßt sich bei Kenntnis der Dichte der Schmelze bei der Versuchstemperatur in den Volumenstrom Q umrechnen, der wiederum zum Geschwindigkeitsgefälle führt. Wenn es nicht gelingt mit z.B. einer Schmelzepumpe den Schmelzestrom vor deren Eintritt in die Kapillare zeitlich zu glätten, dann muß man erwarten, daß der Austritt des Extrudats aus der Kapillardüse nicht gleichmäßig ist. Diese Volumenstromschwankungen sind prozentual bei kleinen Extrudatgeschwindigkeiten größer als bei hohen Geschwindigkeiten. Diese Schwankungen können von Computer erkannt werden, zu dem die Waage kontinuierlich Gewichtsdaten jeweils für kurze Meßzeiten sendet. Der Computer nimmt diese Daten auf, bildet Mittelwerte, Minimal- und Maximalwerte und errechnet daraus die betreffenden Werte des Geschwindigkeitsgefälles. Gleichzeitig ermittelt er für diese Werte von $\dot{\gamma}$ den Toleranzbereich – das Niveau der Signifikanz. Die Länge der horizontalen Balken, die zu jedem Meßpunkt der Fließ- und der Viskositätskurven in Abb. 101 a.) angegeben werden, liefert nun den Hinweis auf die Meßwertgüte, den die Form und Position der Kurven allein nicht bietet. Bei dem obigen Diagramm mit den Fließ- und Viskositätskurven sind jeweils nur die Toleranzbalken für die Koordinate des Geschwindigkeitsgefälles eingetragen. Das soll aber nicht zu der falschen Vorstellung führen, daß nicht auch die Druck/Schubspannungswerte ohne ein Toleranzband bestimmt werden können. In diesem Diagramm sind solche zusätzlichen Signifikanzbalken für die Schubspannungswerte nur weggelassen, weil diese in Abb. 101 a.) nur unnötige Konfusion beim Betrachter hervorrufen könnten.

Wenn man die Toleranzbalken in Abb. 101a sieht, würde der Fachmann sich veranlaßt sehen, nach der Ursache der Förderschwankungen zu suchen und sie so weit möglich zu verringern: z.B. durch die oben erwähnte Schmelzepumpe, durch anders geschnittene Extruderschnecken und andere Temperatureinstellungen längs des Extruderzylinders und des Extruderkopfes.

Die Abb. 101b soll den Anwender aber auch auf das folgende Risiko hinweisen:

Moderne Computer-Software kann nicht nur Meßergebnisse in graphischer sondern auch in tabellarischer Form anbieten. Die Werte für das Geschwindigkeitsgefälle, die Schubspannung und der Viskosität sind das Ergebnis von mathematischen Umrechnungen aus den Ursprungsmeßdaten von Förderate und Druckabfall. Diese Originalmeßwerte sind meist nur auf 1 oder 2 Stellen genau. Der Computer errechnet nun mit diesen Meßdaten rheolo-

gische Kenndaten, die er mit 7 oder sogar 8 Stellen ausdrückt. Dies ist ein moderner "Computer-Unsinn", auf dem Hintergrund, daß nur Daten mit z.B. 2 signifikanten Stellen in die Rechnung eingeflossen sind. Man wähle also für den Datenausdruck die Alternative der "signifikanten" Daten!

Selbst unter optimalen Meßbedingungen liefern Kapillar- und Rotations-Rheometer für nicht-Newtonsche Fluide nur Viskositätswerte mit kaum mehr als 3 signifikanten Stellen für jeweils eine Dekade des Geschwindigkeitsgefälles. Läßt sich ein Anwender 4, 5 oder noch mehr Stellen bei der Angabe einer Viskosität eines Fluids ausdrücken, so setzt er sich der Gefahr aus, inkompetent zu scheinen.

6.3 Mögliche Gründe für eine Fehlinterpretation von Testergebnissen

6.3.1 Nullpunkteinstellung bezogen auf die Schubspannung

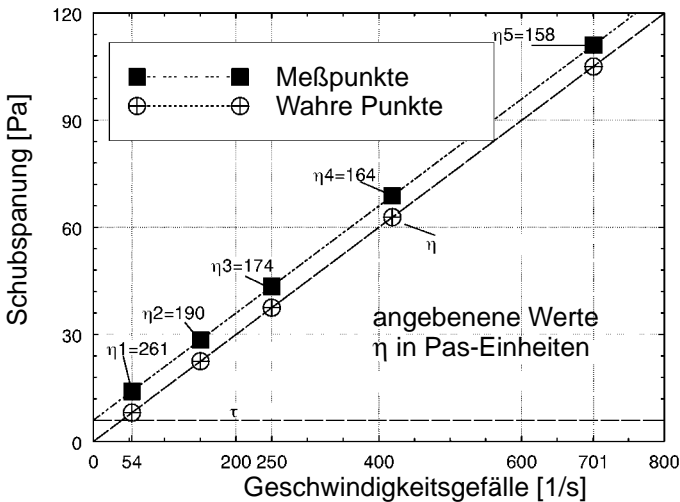


Abb. 102: Viscotester VT550: Die Auswirkung von einer schlechten Nullpunkteinstellung auf die Fließkurve einer Newtonschen Flüssigkeit mit $\eta = 150 \text{ mPa s}$ bei einem Nullpunktversatz von $\tau = 6 \text{ Pa}$: Koaxiale Zylinder Meßeinrichtung MV I

Fig. 102 zeigt die typische Fließkurve einer Newtonschen Flüssigkeitsprobe, die nicht im Ursprung des Diagramms beginnt.

Die korrekte Fließkurve einer solchen Flüssigkeit ist eine Gerade mit konstanter Steigung, die im Diagramm-Ursprung beginnt – strichlierte Linie –,

Thermo Haake

Rheologie

die die Meßpunkte – Kreispunkte mit Kreuz – verbindet. Die bei einer nicht ordnungsgemäßen Nullpunkteinstellung gemessene Fließkurve – schwarze, quadratische Meßpunkte – liegt parallel zur korrekten Fließkurve. Der Kurvenversatz in Ordinenenrichtung beträgt in diesem Fall etwa 5%. Berechnet man die Viskositätswerte zu den Meßpunkten aus dem jeweiligen Verhältnis der Schubspannung und des Geschwindigkeitsgefälles, so erhält man Werte von η , die um mehr als 40% von der tatsächlichen Viskosität der gemessenen Flüssigkeit abweichen können. Diese berechneten Viskositätsdaten scheinen vom Geschwindigkeitsgefälle abzuhängen, was dazu beiträgt, daß einer tatsächlich Newtonschen Flüssigkeit ein nicht-Newtonsches Fließverhalten zugeordnet wird. Ein kleiner Fehler in der Nullpunkteinstellung kann zu grundfalschen berechneten Viskositätsdaten führen!

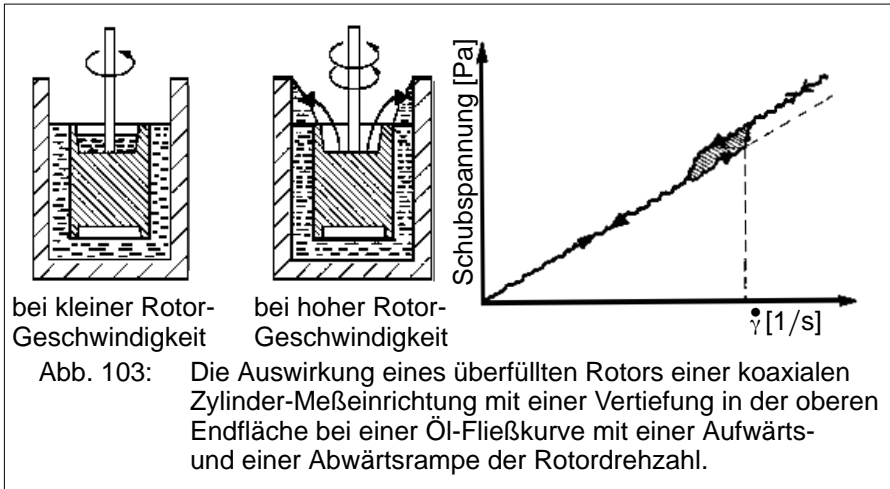
Es liegt auf der Hand, daß eine korrekte Nullpunkteinstellung unerlässlich ist. Computergesteuerte moderne Rheometer ermöglichen eine automatische Nullpunkteinstellung vor Beginn des eigentlichen Tests.

In diesem Zusammenhang ist ein praktischer Hinweis vielleicht hilfreich:

Bei Flüssigkeiten charakterisiert durch eine stark ausgeprägte Fließgrenze, die mit einem CR-Viskosimeter und seinem Drehmomentsensor – Meßfeder – gemessen werden sollen, empfiehlt es sich, den Nullpunkt des Instruments in einem Vortest zu justieren, bei dem man den Drehkörper in Luft rotieren läßt, d.h. **bevor** man die Prüfsubstanz in den Meßspalt füllt.

Füllt man dann die Meßeinrichtung mit der Testsubstanz, so wird dies auch beim Stillstand des Rotors unweigerlich zu einer unbeabsichtigten Bewegung des Rotors führen und damit zu einer Auslenkung des Drehmomentsignals aus dem Nullpunkt führen, die nicht von allein verschwindet. Die Ursache hierfür ist die Fließgrenze der Substanz, die eine Entspannung des geringfügig verdrehten Federsensors verhindert. Somit wird die Rückkehr des Drehmoment/Schubspannungssignals auf Null unmöglich. In diesem Fall darf man das Viskosimeter **nicht** zum zweitenmal nachjustieren. Man muß den Versuch auch bei einem Wert von τ nicht gleich "0" starten und die Fließkurve aufzeichnen. Sobald höhere Geschwindigkeitsgefälle zu Schubspannungen oberhalb der Fließgrenze führen, kann der Drehkörper beginnen frei zu rotieren, die Substanz wird anfangen zu fließen. Mit dem "Losbrechen" des Rotors von der Umklammerung durch die Substanz mit dem "noch-Festkörperverhalten" stellen sich nun korrekte Drehmomentsignale ein und der weitere Verlauf der Fließkurve ist substanzgerecht. Die Drehmoment-spitze beim Losbrechen des Rotors entspricht nicht in jedem Fall dem wahren Wert der Fließgrenze, da diese Spitze durch den Nullpunktversatz beim Füllen der Meßeinrichtung gestört sein kann. Nur durch "Rückfluchten" der registrierten Fließkurve auf die Ordinate kann man einen Anhaltswert der Fließgrenze gewinnen.

6.3.2 Effekte durch Überfüllung mit Prüfsubstanz



Endflächeneffekte für coaxiale Zylinder-Meßsysteme, die in Verbindung mit Searle-Viskosimetern verwendet werden, können zu erheblichen Meßfehlern führen. HAAKE hat hier spezielle Drehkörper mit einer Vertiefung in der Bodenfläche und in der oberen Begrenzungsfläche der Rotoren entwickelt, mit denen diese Endflächeneffekte weitgehend ausgeschlossen werden – Abb. 103. Wurde mehr an Probenvolumene in den Meßbecher eingefüllt, als es zum Füllen des Meßspaltes der coaxialen Zylinder-Meßeinrichtung erforderlich ist, so sieht diese Rotorkonstruktion vor, daß der Probenüberschuß in die obere Vertiefung überfließen kann. Damit wird gewährleistet, daß der Meßspalt über die ganze Rotorlänge voll gefüllt ist, aber das Überschußvolumen keinen Einfluß auf die Messung nehmen kann. Bei einem CR-Viskosimeter lassen sich somit ohne einen Störeinfluß von der oberen Endfläche des Rotors sowohl die Werte der Schubspannung als auch der Viskosität einer Probe korrekt messen. Durch das Überschußvolumen der Probe in der oberen Vertiefung des Rotors wird das Gesamtgewicht des Rotors wohl erhöht, aber dies ist rheologisch ohne Bedeutung.

In der Vertiefung in der Bodenfläche des Rotors wird beim Befüllen der Meßeinrichtung Luft eingeschlossen und bei der Rotations des Rotors wird durch das so erzeugte Luftpolster auf ca. 95% der Bodenfläche die Meßwertstörung durch den unteren Endflächeneinfluß ebenfalls vernachlässigbar klein gehalten.

Probleme und Meßfehler können sich aber auch bei dieser Drehkörperausführung bei höheren Rotordrehzahlen ergeben, wenn das überschüssige Probenvolumen durch die Zentrifugalkraft aus der oberen Vertiefung herausgeschleudert und radial nach außen an die Wand des Meßbechers gedrückt

Thermo Haake

Rheologie

wird. Das führt dann dazu, daß die effektive Spaltlänge undefiniert nach oben verlängert wird, das Überschußvolumen nun doch noch in die Scherung einbezogen wird und sich der gemessene Drehmomentwert sprunghaft nach oben erhöht. Dieser Sprungwert von bis zu 10% des wahren Drehmomentwertes ist als Störgröße zu bezeichnen. Werden Versuche mit aufsteigender und abwärts gerichteter Drehzahlrampe gefahren, so ergibt sich eine Hysterese in der Fließkurve, da die Drehmomentsprünge bei den beiden Rampen gegeneinander versetzt sind.

Man wird diese Meßwertstörung durch Überfüllung ausschalten können, wenn das erforderliche Probenvolumen entweder vor dem Einfüllen exakt ausgelitert oder das Überschußvolumen vor Messungsbeginn aus der oberen Vertiefung mit einer Spritze herausgesaugt wird. Fließkurven, die die beschriebenen Sprünge aufweisen, dürfen nur bis zu der kritischen Grenze des Geschwindigkeitsgefälles ausgewertet werden.

Hinweis:

Die Ausführung des Drehkörpers mit der Vertiefung in der Bodenfläche hat sich bei Versuchen mit konstanter Versuchstemperatur bewährt. Werden Viskositätsmeßwerte für eine Probe bei programmiert veränderlichen Versuchstemperaturen verlangt, so ergeben sich mit dieser Rotorkonstruktion nach Abb. 103 zusätzliche Probleme, da das eingeschlossene Luftpolster sich bei veränderlicher Temperatur in seinem Volumen wesentlich anders verhält wie jedes Fluid: bei ansteigender Temperatur wird überproportional expandierte Luft aus der unteren Vertiefung durch den Meßspalt hindurchperlen und möglicherweise Substanz in die obere Vertiefung treiben und damit zu einer Drehmomentabsenkung führen. Bei abfallender Temperatur zieht sich das Luftpolster zusammen und Probe wird in die untere Vertiefung hineingezogen und damit der untere Endflächeneinfluß unkontrollierbar verstärkt.

Verwendet man DIN/ISO-Meßeinrichtungen mit einer flachen oberen Endfläche, sollte man ein deutliches Überfüllen vermeiden oder das Überschußvolumen vor Versuchsbeginn absaugen. Die DIN/ISO-Rotoren haben eine kegelige untere Endfläche, deren Drehmomenteinfluß bei der Bestimmung der Schubfaktoren berücksichtigt wird. Diese Rotoren sind für Versuche mit programmierten Temperaturänderungen den "traditionellen" Rotoren und deren Luftpolstern vorzuziehen.

6.3.3 Dämpfungseffekte auf Fließ- und Viskositätskurven

Es gibt sehr heterogene Substanzen, wie z.B. menschliches Sputum, deren Viskosität aus medizinischer Sicht von Interesse sein kann. Bei rheologischen Messungen in einem CR-Viskosimeter ergeben sich für solche sehr inhomogene Substanzen bei Versuchen mit konstanten Rotordrehzahlen bzw. Geschwindigkeitsgefällen oder bei Aufzeichnung der Diagramme von Schubspannung als Funktion der Zeit große Schwankungen der gemessenen Signale. Ist

Thermo Haake

Rheologie

ein solches Viskosimeter/Rheometer mit einer elektronischen oder mechanischen Dämpfung des Drehmomentsignals ausgestattet, ist es in diesem Falle sinnvoll, diese Dämpfung einzusetzen. So erhält man ein mittleres Schubspannungssignal, das bei konstanter Rotordrehzahl zeitkonstant bleibt und damit eindeutig ausgewertet werden kann. Solche Fließkurven von Sputum werden am besten punktweise und gedämpft ermittelt mit gestuft ansteigenden, zeitkonstanten Werten des Geschwindigkeitsgefälles

In fast allen anderen Fällen und speziell bei Versuchen mit Drehzahlrampen ist von der Dämpfung der Meßsignale in der Rheometrie abzuraten. Es können hierbei zeitabhängige Meßfehler in einer zu beachtenden Größenordnung auftreten, die zu einer falschen Bewertung der Meßergebnisse führen.

Mit computergestützten CR-Rheometern kann ein Fließkurvenprogramm mit linear steigenden oder fallenden Rotordrehzahlen gewählt werden – CS-Rheometer bieten ein ähnliches Programm für die Schubspannung an –, womit ein automatisches Ansteigen des Geschwindigkeitsgefälles von niedrigen auf hohe Werte und zurück möglich ist. Auch kann man hierbei die Geschwindigkeit programmieren, mit der die Geschwindigkeitsgefällewerte ansteigen. – den Wert der Beschleunigung der Rotordrehzahl. Bei höherviskosen Flüssigkeiten oder deutlich gedämpften Drehmomentsensoren kann man oft eine zeitliche Verzögerung zwischen dem vorgegebenen Geschwindigkeitsgefälle und dem Erreichen der resultierenden Schubspannung feststellen. Ist die Beschleunigung für das Geschwindigkeitsgefälle zu hoch, so kann es passieren, daß der Computer bereits höhere Geschwindigkeitsgefällen vorgibt, bevor sich der entsprechende Schubspannungswert eingestellt hat. Zur Verdeutlichung des beschriebenen Dämpfungseffekts auf eine Fließkurve sind in Abb. 104 drei schematischen Fließkurven I bis III dargestellt: die ideale Newtonsche Fließkurve I ist eine Gerade, wobei der Fließkurvenast der Aufwärtsrampe von dem Ast der Abwärtsrampe überdeckt wird, vorausgesetzt, daß der Wert der Rotorbeschleunigung niedrig gewählt wurde. Erhöht man für einen zweiten Versuch an der gleichen Probe den Wert dieser Beschleunigung, so erhält man die Aufwärts- und Abwärts-Hystereseschleife II: Es handelt sich dabei um eine gegen den Uhrzeigersinn geöffnete Kurvenschleife. Der Kurvenast der Aufwärtsrampe bietet für jeden Wert des Geschwindigkeitsgefälles niedrigere Schubspannungswerte als bei der Kurve I und bei der Abwärtsrampe höhere Schubspannungswerte als sie bei der Kurve I zutreffen.

Je höherviskos eine Substanz ist – innere Dämpfung der Substanz –, je stärker der Drehmomentsensor gedämpft ist – Dämpfung des Viskosimeters/Rheometers in dessen Elektronik oder durch große Drehkörper mit hohem Trägheitsmoment – und je höher die Anstiegsgeschwindigkeit für das Geschwindigkeitsgefälle ist, um so weiter ist die Hystereseschleife geöffnet, wie es mit Kurve Nr. III verdeutlicht wird.

Thermo Haake

Rheologie

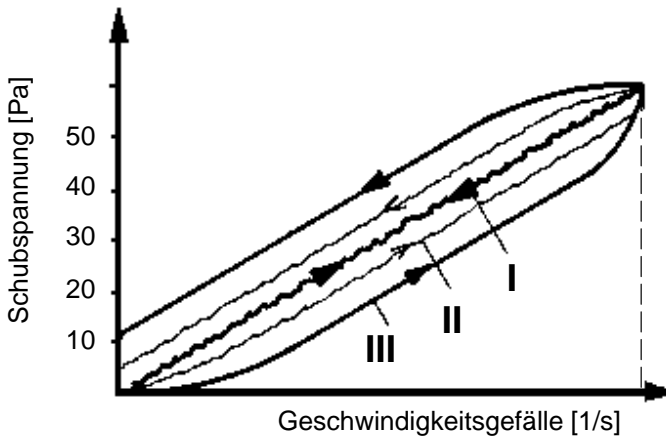


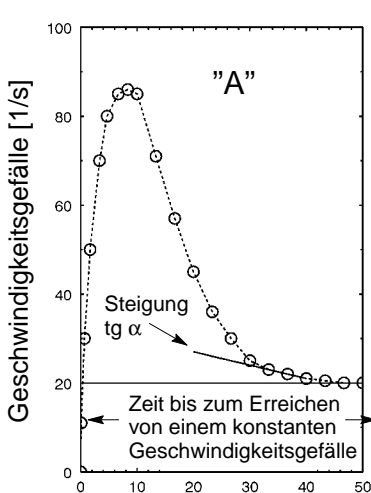
Abb. 104: Beeinflussung einer Öl-Fließkurve durch eine rheometerbedingte Dämpfung oder eine zu hohe Rotorbeschleunigung, die zu einer Hysterese im Gegenuhrzeigersinn führen.

Korrekte Versuche, die sehr genaue Viskositätsdaten liefern sollen, erfordern ein Gleichgewicht zwischen gewähltem Geschwindigkeitsgefälle und der resultierenden Schubspannung – oder umgekehrt –, bevor die Versuchsbedingungen erneut verändert werden. Wird ein Fließkurvenprogramm mit linear ansteigendem Geschwindigkeitsgefälle oder Schubspannung gewählt, muß eine eventuell vorhandene Dämpfung des Meßwertaufnehmers ausgeschaltet sein und die Anstiegsgeschwindigkeit des Geschwindigkeitsgefälles muß so gewählt werden, daß sie der Viskosität der Substanz und der Trägheit des Viskosimeters / Rheometers angepaßt ist. So muß z. B. je höher die Viskosität der Probe ist, ein um so niedrigerer Anstieg der Rotordrehzahl gewählt werden. Computer-unterstützte Viskosimeter / Rheometer bieten für die Zeitersparnis der Laboranten Programme zum automatisierten Aufzeichnen von Fließ- und Viskositätskurven. Werden die entsprechenden Software-Vorgaben bezogen auf die Beschleunigung der Rotordrehzahl den Erfordernissen der Prüfsubstanz nicht ausreichend angepaßt, so können dadurch Meßfehler von 10 bis 20% entstehen.

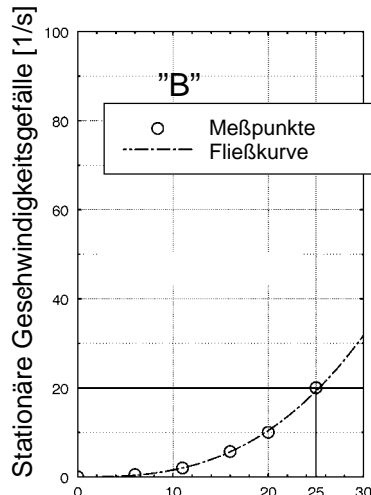
Moderne Computersoftware für Rheometer kann diese Gefahr der wegen Dämpfung verfälschten Meßergebnisse ausschließen, da sie eine Alternative zu den linearen Drehzahlrampen für die Aufnahme von Fließkurven anbieten: das Aufzeichnen von "stationären" Fließkurven mit einem CS-Rheometer soll dies verdeutlichen. Dieses Computerprogramm liefert punktweise eine Fließ- und Viskositätskurve mit jeweils 10 oder 20 Meßpunkten innerhalb eines vorgegebenen Bereiches des Geschwindigkeitsgefälles – Abb. 105 b.) Hierfür werden 10 oder 20 Schubspannungswerte schrittweise ansteigend gewählt;

jedoch wird der nächst höhere Schritt erst begonnen, wenn sich für den resultierenden Wert des Geschwindigkeitsgefälles ein Gleichgewicht eingestellt hat – Abb. 105 a.) –. Wird ein neuer Wert der Schubspannung vorgegeben, so führt dies zuerst zu einem Überschwingen des Geschwindigkeitsgefälles. Dessen Kurve in Abhängigkeit der Versuchszeit wird nach Überschreiten eines Maximalwertes sich mehr oder weniger schnell asymptotisch dem gewünschten Gleichgewichtswert annähern. Hierzu kann vorgegeben werden, daß der nächsthöhere Schubspannungswert erst dann vorgegeben wird, wenn die Kurve des Geschwindigkeitsgefälles gegenüber der Zeitabszisse nur noch einen Winkel von z.B. $\alpha < 1^\circ$ aufweist. und somit sich ein ausreichendes Gleichgewicht zwischen der vorgegebenen Schubspannung und dem resultierenden Geschwindigkeitsgefälle eingestellt hat.

Alternativ kann mit der Software eine bestimmte Zeitdauer vorgegeben werden, die in Vorversuchen sich für eine bestimmte Gruppe von Prüfschubstoffen als ausreichend für das Erreichen des geforderten Gleichgewichtes von Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälles herausgestellt hat.



a.)



b.)

Abb.105: Stationäre Fließkurve → "A": Ausreichend Zeit wird zur Verfügung gestellt, damit sich bei einem CS-Rheometer ein konstanter Wert des Geschwindigkeitsgefälles einstellen kann. Erst danach wird der Versuch mit neuen Werten der Schubspannungsvorgabe weitergeführt und die Fließkurve "B" punktweise ermittelt.

Thermo Haake

Rheologie

Das stationäre Fließkurvenprogramm, besonders wenn es auf das Erreichen eines bestimmten Grenzwinkels α abgestellt ist, verlängert die gesamte Fließkurvenaufnahme. Das heißt jedoch auch, daß für eine so gewonnene, stark verbesserte Genauigkeit der Viskositätsmeßdaten deutlich mehr Meßzeit aufgebracht werden muß. Versuchszeiten von 30 Minuten oder mehr für das Überstreichen eines Schubspannungsbereichs von 2 Zehnerpotenzen sind bei der Aufnahme von stationären Fließkurven bei hochmolekularen viskoelastischen Proben nicht ungewöhnlich. Genauigkeit wird somit mit Meßzeit "bezahlt". Im Vergleich würde die Bestimmung einer Fließkurve mit linearen Drehzahlrampen an vergleichbaren Proben nur 2 bis 3 Minuten bei allerdings wesentlich geringerer Meßgenauigkeit dauern.

Hinweis:

Bei thixotropen Fluiden strebt die Geschwindigkeits/Zeit-Kurve dem Gleichgewichtszustand asymptotisch **von unten** an, wenn der Sol-Zustand der Probe erreicht ist.

Bei Fluiden mit einer starken elastischen Komponente kann das Erinnerungsvermögen des Fluids an eine Vorgeschichte von Scherung auch als Meßwertdämpfung erscheinen.

6.3.4 Die Auswirkung einer Schererwärmung auf die Viskositätsdaten eines Fluids

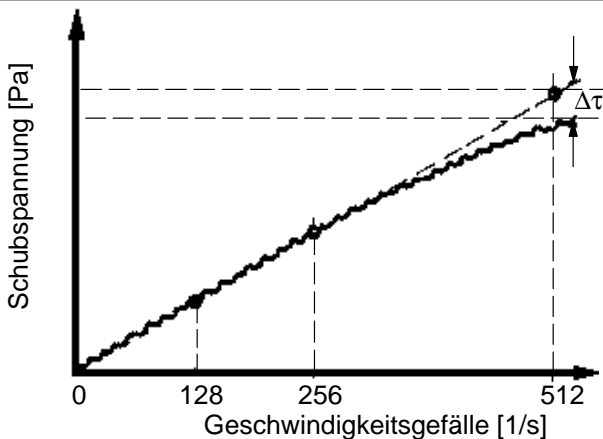


Abb. 106: Der Effekt von Friktionserwärmung auf eine Fließkurve einer Newtonschen Flüssigkeit

Abb. 106 zeigt wieder eine typischen Fließkurvendarstellung einer Newtonschen Flüssigkeit, die aber im oberen Drittel des überstrichenen Bereichs des Geschwindigkeitsgefälles deutlich von der erwarteten Gerade abweicht. Es ist

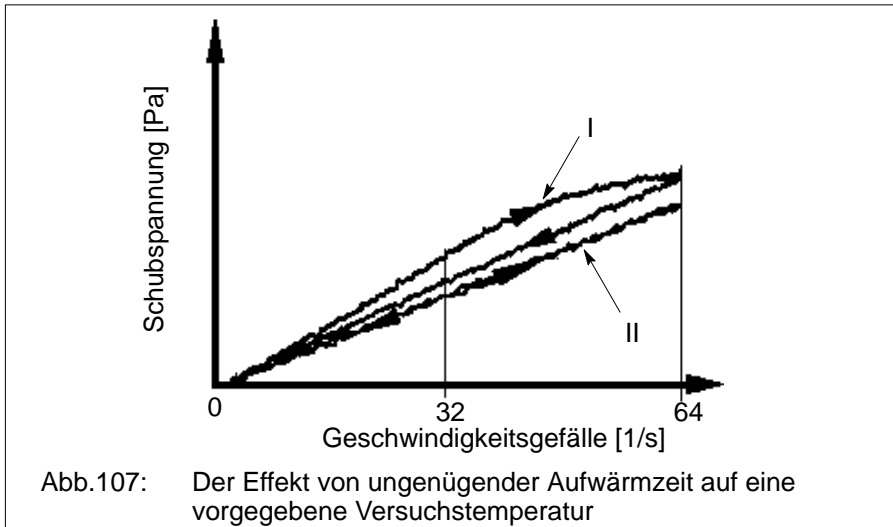
Thermo Haake

Rheologie

bekannt, daß die Viskosität aller Flüssigkeiten, besonders aber die von Mineralölen stark von der Temperatur der Probe abhängt. Die meisten Öle, Polymerschmelzen oder -lösungen, Fette usw. sind aber auch schlechte Wärmeleiter. Werden diese mehr oder weniger hochviskosen Fluide hohen Werten des Geschwindigkeitsgefälles ausgesetzt, so wird die Scherenergie in Reibungswärme umgewandelt. Diese führt dann zu einer Erwärmung des untersuchten Fluids über den Solltemperaturwert. Diese Reibungswärme kann nur sehr langsam an die Metall-Außenwände einer temperierten coaxialen Zylinder- oder einer Platte/Kegel-Meßeinrichtung abgegeben werden. Pro Zeiteinheit wird dann im Fluid mehr Wärme erzeugt, als durch jede Flüssigkeitstemperierung oder eine Peltier-Element-Kühlung der Metallgrenzflächen der Maßeinrichtung abgeführt werden kann. Man kann häufig feststellen, daß die Temperatur einer hochgescherten Substanz oft 2, 3 oder sogar 10° C höher als die Solltemperatur ist. Bedenkt man nun, daß ein Temperaturanstieg um 1° C schon leicht eine Abnahme der Viskosität um 10% bedeuten kann, kann eine unbemerkte Schererwärmung die Genauigkeit der Viskositätsdaten soweit verschlechtern, daß diese fast unbrauchbar werden.

Schererwärmung kann auch durch die besten Kühlmethoden nicht völlig vermieden werden, aber man kann ihren Einfluß verringern: Ein kontinuierliches lineares Ansteigen der gewählten Schubspannung oder des Geschwindigkeitsgefälles bedeutet, daß sich mit der Zeit immer mehr Scherwärme in den oft kleinen Probenvolumen der untersuchten Fluide, wie sie z. B. für eine Kegel/Platte-Meßeinrichtung verwendet werden, akkumuliert und dies zu beachtlichen Steigerungen der Massetemperatur führt. Das Versuchsprogramm könnte nun so verändert werden, daß die Erhöhung der Schubspannungs- bzw. Geschwindigkeitsgefällewerte schrittweise erfolgt und in in einer Zwischenphase bei Rotorstillstand ausreichend Zeit bleibt, um die akkumulierte Scherwärme abzuleiten und für das erneute Erreichen der Solltemperatur zu sorgen. Die Folge dieser Versuchsdurchführung ist erneut eine Verlängerung der Testzeit, um für die Meßdaten aus Hochscherversuchen eine ausreichende Genauigkeit sicherzustellen. Glücklicherweise kann mit Hilfe des Computers zumindest die Zeit, die der Bediener am Viskosimeter/Rheometer bei solchen Versuchen verbringen muß, in Grenzen gehalten werden.

6.3.5 Ungenügende Zeitvorgabe zum Erreichen der Solltemperatur einer Probe



Die in Abb. 107 gezeigten Fließkurven I und II sind das Resultat des im folgenden beschriebenen Versuchsablaufs:

Eine Bitumenprobe hoher Viskosität und niedriger Wärmeleitfähigkeit sollte bei 140°C in einer Meßeinrichtung MV-DIN gemessen werden. Man kann davon ausgehen, daß diese Substanz ein Fließverhalten zeigt, das dem Newtonscher Fluide nahekommt, wenn sie nicht das Fließverhalten deutlich verändernden Polymeren versetzt ist: ihre Fließkurve ist eine Gerade und ihre Viskosität ist nahezu unabhängig von einem veränderlichen Geschwindigkeitsgefälle. Die Substanz wurde vor Testbeginn auf 120°C erwärmt, damit man sie als Schmelze in den Spalt der coaxialen Zylinder-Meßeinrichtung füllen kann. Danach wurde fast umgehend der Versuch gestartet, da man davon ausging, daß die Substanz sich schnell auf die Solltemperatur von 140°C erwärmen würde, auf die die Meßeinrichtung schon längere Zeit vorgeheizt war. Das Fließkurvenprogramm mit Auf- und Abwärtskurve wurde auf eine Meßzeit von insgesamt 5 Minuten eingestellt: das Resultat war die Hysterese-Fließkurve I mit der im Uhrzeigersinn durchlaufenen Schleife von Aufwärts- und Abwärtskurvenästen. Für einen bestimmten Wert des Geschwindigkeitsgefälles von z.B. $\dot{\gamma} = 32 \text{ 1/s}$ ergaben sich so zwei unterschiedliche Schubspannungswerte für die beiden Kurvenäste. Bei einem zweiten Durchgang des Meßprogramms erhielt man eine Fließkurvengerade II, bei der die Fließkurvenäste der Auf- und Abwärtsrampe direkt aufeinander liegen, d.h. die Hysterese der Kurve I ist entfallen und es ergibt

Thermo Haake

Rheologie

für alle Geschwindigkeitsgefälle jeweils nur ein einziger Schubspannungswert.

Bitumen zeigt normalerweise kein thixotropes Fließverhalten. Daher kann man annehmen, daß der Unterschied zwischen den Kurven I und II das Resultat einer ungenügenden Vorerwärmung der Probe sein kann, d.h. der Versuch I wurde begonnen, bevor die Prüfsubstanz die Solltemperatur erreicht hatte. Bis zum zweiten Versuchsdurchlauf II konnte die Substanz während des ersten Versuches weitere 5 Minuten über die Meßeinrichtung erwärmt werden. Darüber hinaus wurde auch die Reibungswärme in der Substanz selbst wirksam. Hieraus kann man schließen, daß nur die Meßergebnisse des Versuchs II aussagekräftig waren.

Man muß berücksichtigen, daß das Erreichen einer bestimmten Solltemperatur immer eine bestimmte Zeitdauer erfordert – diese kann in Sonderfällen wirklich nur Sekunden dauern, aber meistens wird man doch mit einigen Minuten oder größeren Teilen einer Stunde als notwendige Temperierdauer rechnen müssen. Welche Zeitdauer wirklich erforderlich ist, hängt ab von der Art der gewählten Meßeinrichtung und seiner Spaltweite, von der Höhe der Solltemperatur und von der Art und der Wärmeleitfähigkeit der Prüfsubstanz. Nur Vorversuche mit ähnlichen Substanzen können Aufschluß darüber geben, wie lang die Vorwärmphase sein muß, damit eine ausreichende Genauigkeit der Meßdaten noch gewährleistet ist.

Mit Hilfe moderner Computersoftware kann sichergestellt werden, daß ein rheologischer Versuch erst dann gestartet wird, wenn die Massetemperatur der Substanz – gemessen mit einem geeigneten Temperaturfühler, der z.B. in der unteren Platte einer Kegel/Platte-Meßeinrichtung eingebaut ist. – die Solltemperatur mit einer Abweichung von nicht mehr als z.B. 0,1 oder 0,2°C erreicht hat.

6.3.6 Die Auswirkung chemischer und/oder physikalischer Veränderungen der Prüfsubstanz

Als eine der Randbedingungen – Abschnitt 1.9 – für gute rheologische Messungen wurde genannt, daß Versuchsbedingungen vermieden werden sollten, bei denen gleichzeitig Proben variablen Geschwindigkeitsgefällen ausgesetzt werden, während gleichzeitig chemische und/oder physikalische Veränderungen in der Probe ablaufen.

Thermo Haake

Rheologie

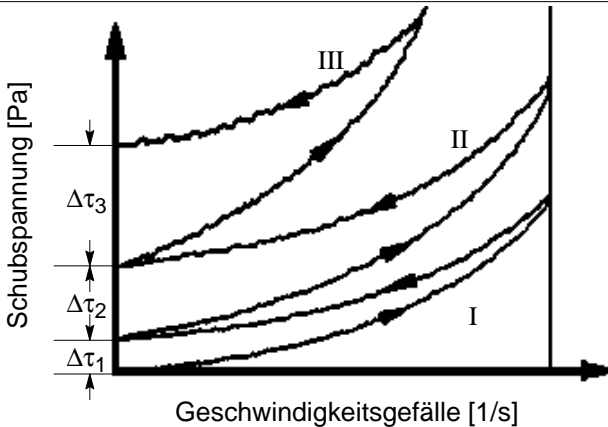


Abb. 108: Der Effekt von chemischen Prozessen oder von physikalischen Einflüssen auf die Viskosität von dilatanten Fluiden

Die Meßkurven, die in Abb. 108 dargestellt sind, lassen erkennen, daß diese Randbedingung nicht erfüllt waren.

Bei der Prüfsubstanz handelte es sich um ein PVC-Plastisol, eine Suspension von pulverigen Emulsions-PVC-Partikeln in einem flüssigen Weichmacher. Dieser Weichmacher füllt die Leerräume zwischen den PVC-Partikeln, was die Suspension zu einem hochviskosen, offensichtlich nicht homogenen Fluid werden läßt. Solche PVC-Plastisole zeigen bekanntermaßen ein dilatantes Fließverhalten. Bei höheren Temperaturen kann das PVC-Plastisol gelieren, was bedeutet, daß der Weichmacher in das Innere der PVC-Partikel eindringt, und diese aufquellen. Die Trennung von Weichmacher und PVC-Partikel wird aufgehoben und es entsteht eine mehr oder weniger homogene, viel höher-viskose Schmelze.

Fließkurve Nr. I zeigt in der Aufwärtskurve ein normales dilatantes Fließverhalten. Die Abwärtskurve verläuft deutlich oberhalb der Aufwärtskurve. Dieser erste Abwärtsast der Fließkurvenschleife erreicht die Ordinate bei einem Schubspannungswert von $\tau = \Delta\tau_1$ oberhalb des Koordinatenursprungs. Eine solche gegen der Uhrzeigersinn geöffnete Kurvenschleife könnte auf ein rheopexes Fließverhalten hindeuten, aber ein solches ist überaus selten und es wird auf ein PVC-Plastisol mit Sicherheit nicht zutreffen u.a. auch, weil die Kurve nicht auf den Wert von $\tau = 0$ Pa zurückgeht, sondern es die Restschubspannung $\Delta\tau_1$ beibehält. Daß es sich in diesem Beispiel nicht um eine rheopexe Probe handelt, wird auch deutlich, wenn der Versuch ein zweites oder drittes Mal mit derselben Plastisolprobe wiederholt wird. Dabei ergeben sich

Thermo Haake

Rheologie

die Kurvenschleifen II und III, die mit jedem neuen Meßzyklus größere Hystereseflächen aufweisen.

Dieses ungewöhnliche Fließverhalten ist das Ergebnis akkumulierter Scher-erwärmung in der Substanz während eines Aufwärts- und Abwärts-Rampen-zyklus, die den Vorgang der PVC-Gelierung in Gang setzt oder beschleunigt. Mit der Gelierung verändert das Plastisol seine physikalische Zusammensetzung und es kommt zu einer veränderten Wechselwirkung zwischen seinen PVC-Partikeln und dem Weichmacher.

Kann ein chemischer Prozeß – Gelieren, Aushärten, Vulkanisieren – oder ein physikalischer Vorgang – Lösungsmittelverlust, Partikelsedimentation – nicht ausgeschlossen werden, so muß man sich darüber im klaren sein oder durch Reihenuntersuchungen klären, wie stark solche Effekte die Viskositätsdaten beeinflussen.

Es kann allerdings sein, daß gerade diese Prozesse oder Vorgänge untersucht werden sollen und dann müssen alle anderen Versuchsparameter konstant gehalten werden.

6.3.7 Auswirkungen nicht-laminaren Fließens

Werden Newtonschen Flüssigkeiten, wie z.B. Wasser, mit einem Searle-Rheometer/Viskosimeter gemessen, so wird man eine lineare Fließkurve erwarten.

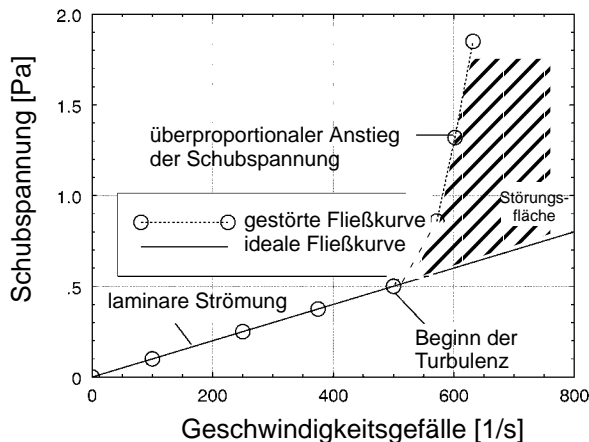


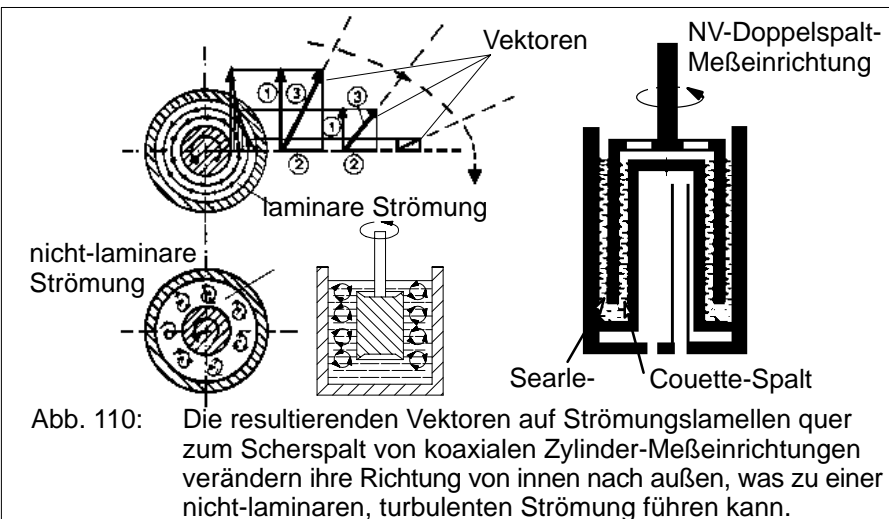
Abb. 109: Der Effekt der Transformation von laminarer zu turbulenter Strömung auf die Fließkurve einer sehr niedrig viskosen Newtonschen Flüssigkeit.

Thermo Haake

Rheologie

Die Abb. 109 zeigt auch für niedrige und mittleren Geschwindigkeitsgefällen einen solchen linearen Fließkurvenverlauf, aber bei hohen Geschwindigkeitsgefällen bricht die Kurve der gemessenen Meßpunkte drastisch aus ihrer Linearität aus. Der schraffierte Teil, der zwischen der gemessenen und der theoretischen, linear fortgesetzten Fließkurve liegt, ist ein Zeichen für die Menge Scherenergie, die zusätzlich in der Substanz aufgenommen wurde. Diese nicht-lineare, oft "dramatische" Schubspannungserhöhung bei weiter linear ansteigenden Geschwindigkeitsgefällen wird durch den Übergang vom linearen zum turbulenten Fließen verursacht. Beim Thema "Randbedingungen" wurden nicht-laminare Strömungsverhältnisse ausgeschlossen, wenn die Forderung nach absoluten Viskositätsdaten als Meßergebnis bestand. Im Zusammenhang der Absolut-Rheometrie müssen nicht-laminare Strömungen als eine Meßwertstörung betrachtet werden, die grobe Fehler – 20 oder 30% oder sogar mehr – in den gemessenen Viskositätsdaten zur Folge haben, falls ungeeigneten Versuchsbedingungen gewählt und diese in ihrer Auswirkung nicht erkannt wurden.

Solch ein Übergang von laminarem zu nicht-laminarem Fließen ist nur mit Searle-Meßeinrichtungen in Verbindung mit Rotations-Viskosimetern/-Rheometern möglich: Der Innenzylinder rotiert, während der äußere Meßbecher in Ruhe bleibt. Messungen von niedrigviskosen Flüssigkeiten bei hohen Geschwindigkeitsgefällen können in Searle-Meßeinrichtungen zu Wirbeln und turbulenten Strömungen in der im Meßspalt aufgenommenen Flüssigkeit führen. Die Ursache hierfür ist die Kombination aus am Umfang des Rotors tangential wirkenden Scherkräften und den Zentrifugalkräften, die beide auf die flüssigen Volumenelemente im Scherspalt wirken.



Thermo Haake

Rheologie

In Abb. 110 werden die wirksamen Kräfte als Vektoren gezeigt, die an drei verschiedenen Punkten quer zum Spalt einer coaxialen Zylinder-Meßeinrichtung auf dort befindliche Volumenelemente wirken. Die Tangentialkräfte nehmen vom Maximalwert nahe der Drehkörperoberfläche in Richtung auf die Meßbecherwandung stark ab. Die Zentrifugalkraft nimmt bei den Volumenelementen ebenfalls, aber prozentual weniger ab, die sich auf Strömungslamellen mit ansteigenden Radien befinden. Tangential- und Zentrifugalkräfte wirken immer gemeinsam auf jedes Volumenelement, um jeweils eine resultierende Kraft zu bilden, die ihren Vektorwinkel und ihre Größe/Länge quer zum Spalt verändert. Diese Winkel der resultierenden Vektorwinkel zeigen von innen nach außen eine Veränderung im Uhrzeigersinn: sie deuten einen Drehsinn an, der zu kreisförmigen Sekundärströmungen – Wirbeln – führen kann. Ob solche, Taylor-Wirbel genannte Strömungsstörungen bei solchen Searle-Meßeinrichtungen auftreten können, hängt davon ab, ob bestimmte Taylor-Grenzen überschritten wurden, wie niedrig die kinematische Viskosität der Probe ist, und wie hoch die Strömungsgeschwindigkeit gewählt wurde.

Es soll erwähnt werden, daß das Risiko eines solchen nicht-laminaren Fließens bei Messungen mit Couette-Rheometer nicht existiert:

Bei Couette-Rheometern/Viskosimetern rotiert der äußere Zylinder, während der innere Zylinder zur Bestimmung des resultierenden Drehmoments dient. Ein Volumenelement, das sich auf einer Lamelle in der Nähe des äußeren Zylinders befindet, bewegt sich mit der höchsten Umfangsgeschwindigkeit. Es kann jedoch der wirkenden Zentrifugalkraft nicht durch eine Bewegung in radialer Richtung folgen, da es ja nicht in die Metallwand des äußeren Zylinders eindringen kann.

Alle radial weiter innen im Ringspalt befindlichen Volumenelemente können sich auch nicht radial nach außen bewegen, da sie erst die anderen Volumenelemente verdrängen müßten, die sich auf noch weiter nach außen liegenden Strömungslamellen befinden und die ihrerseits nicht in radialer Richtung Platz machen können. Durch dieses gegenseitige, radiale Abstützen der Volumenelemente wird vermieden, daß die Zentrifugalkräfte in Couette-Rheometern ein radiales Fließen in Gang setzen. Ohne diese gibt es jeweils nur die tangentialen Strömungsrichtung, die allein nicht zu Taylor-Wirbeln und zu nicht-laminarem Fließen führen kann.

Hinweis:

Searle-Rheometer in Verbindung mit Doppelspalt-Meßeinrichtungen NV – diese Bezeichnung entspricht der HAAKE-Nomenklatur – weisen zwei Meßspalte links und rechts vom becherförmigen Drehkörper auf: der äußere Spalt hat einen Searle-Charakter, während der innere Spalt Couette-Eigenschaften aufweist. Auch mit einer Maßeinrichtung NV kann es zu nicht-laminaren Strömungsstörungen bei der Untersuchung von niedrigviskosen Flüssigkeiten kommen, wenn kritische Rotordrehzahlen überschritten werden. Die Anwender von solchen Doppelspalt-Meßeinrichtungen sollten die Ursache

Thermo Haake

Rheologie

von durch die Turbulenz im Searle-Spalt hervorgerufenen, nicht-linearen Schubspannungsanstiege kennen und die Auswertung der Meßdaten auf Geschwindigkeitsgefälle unterhalb der kritischen Wirbelgrenze beschränken.

Gern würde man mit Rotations-Viskosimetern niedrig-viskose Flüssigkeiten wie übliche Getränke wie Tee oder Kaffee rheologisch untersuchen, aber es ergeben sich auch bei verhältnismäßig großen Geschwindigkeitsgefällen meist nur kleine, und somit insignifikante Schubspannungswerte. Wenn man dann zu sehr hohen Geschwindigkeitsgefällen übergeht, um zu größeren Schubspannungssignalen zu kommen, stößt man unweigerlich auf die Taylor-Wirbel, sodaß dieser Weg zu aussagefähigeren Meßwerten nicht gangbar ist. Die nicht-laminaren Strömungen, die bei sehr niedrig-viskosen Flüssigkeiten kaum zu vermeiden sind, begrenzen die Anwendung von Rotations-Viskosimetern und lassen die Anwender auf gute Kapillar-Viskosimeter wie "Ubbelohde" oder auf Kugelfall-Viskosimeter ausweichen.

6.3.8 Der Einfluß der Spaltgröße auf die Genauigkeit der Viskositätsdaten

In dem Kapitel über Qualitätskriterien für koaxiale Zylinder-Meßeinrichtungensysteme (Seiten 80–84) wurde auf die Bedeutung der Spaltgröße der gewählten Meßeinrichtungen auf die Genauigkeit der Viskositätsdaten von nicht-Newtonschen Flüssigkeiten eingegangen. Je kleiner der Spalt ist, d.h. je mehr sich das Verhältnis $\delta = R_a/R_i$ dem Wert $d=1,00$ nähert, desto linearer ist der Abfall des Geschwindigkeitsgefälle quer zum Spalt und um so signifikanter sind die errechneten Viskositätswerte. Für eine bestimmte Rotor-Drehzahl n [1/min] schwankt das Geschwindigkeitsgefälle bei einem bestimmten Drehkörperradius um einen vom Radienverhältnis abhängigen Faktor:

In dem Beispiel von Seite 82 war:

$$\delta_1 = 1,01 \rightarrow \dot{\gamma}_1 = 10,6 \cdot n$$

$$\delta_2 = 1,10 \rightarrow \dot{\gamma}_2 = 1,10 \cdot n$$

$$\delta_3 = R_a/R_i \text{ bei } R_i \approx \infty \rightarrow \dot{\gamma}_3 = 0,105 \cdot n$$

Für den Klebstoff, der mit der gleichen Rotor-Drehzahl mit Meßeinrichtungen gemessen wurde, die durch die oben aufgeführten Werte δ definiert werden, ergeben sich folgende Viskositätswerte:

$$\eta_1 = 6,78 \text{ mPas} \rightarrow 100\%$$

$$\eta_2 = 10,72 \text{ mPas} \rightarrow 158\% \text{ von } \eta_1$$

$$\eta_3 = 19,0 \text{ mPas} \rightarrow 280\% \text{ von } \eta_1$$

Bedingt durch die Strukturviskosität der Probe ergeben sich mit den verschiedenen Meßeinrichtungen und deren unterschiedlichen Radienverhältnisse δ wesentlich unterschiedliche Werte für die Viskosität. Werden Newtonsche Flüssigkeiten mit coaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen gemessen, so ergeben sich identische Viskositätsdaten, auch wenn diese Meßeinrichtungen ein unterschiedliches Radienverhältnis δ aufweisen, oder allein aus einem Drehkörper bestehen, der in einen sehr großen Behälter eingetaucht ist ($R_a = \infty$). Da jedoch im Bereich der normalen Qualitätskontrolle die nicht-Newtonschen Flüssigkeiten bei weitem in der Überzahl sind, ist die Wahl der Meßeinrichtung für die Genauigkeit der Viskositätsdaten von Suspensionen, Dispersionen, Polymerschmelzen etc. von großer Bedeutung.

6.3.9 Der Einfluß der Spaltgröße auf die Phasentrennung bei Dispersionen

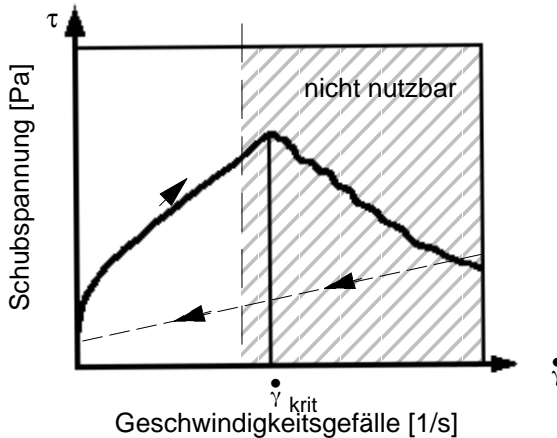


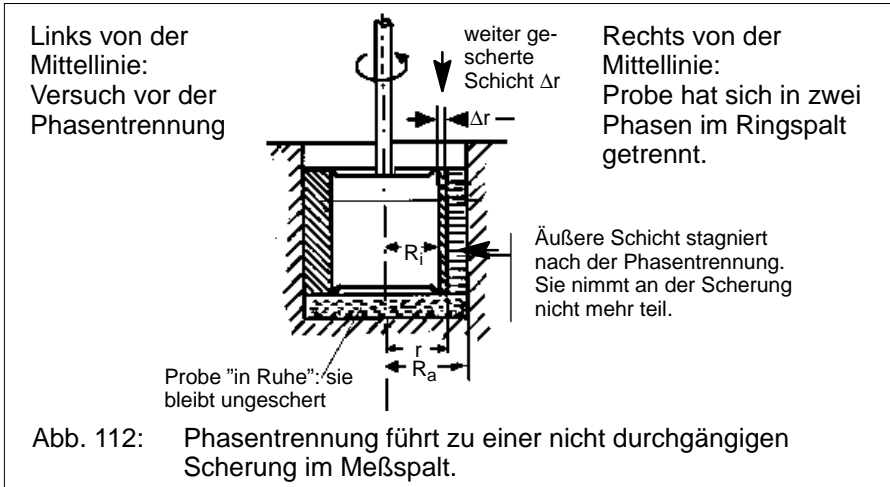
Abb. 111: Eine Erhöhung des Geschwindigkeitsgefälle über eine kritische Grenze hinweg führt zu unsinnigen Viskositätsmeßwerten bei Dispersionen, die zu Phasentrennung neigen.

In Dispersionen, wie Zahnpasta oder Ton/Wasser-Gemischen, mit einer hohen Konzentration von Füllstoffpartikeln, die intensiv in die flüssige Komponente eingearbeitet sind, kann die mit einer CR-Viskosimeter gewonnene Fließkurve wie in Abb. 111 dargestellt aussehen. Erhöht man das Geschwindigkeitsgefälle beginnend bei $\dot{\gamma} = 0$ mit einem linear ansteigenden Rampenprogramm, so erhält man anfänglich einen Stufenanstieg der resultierenden Schubspannung – Hinweis auf eine Fließgrenze – und dann einen weiteren allmählichen Schubspannungsanstieg. Bei einem kritischen Geschwindigkeitsgefälleniveau $\dot{\gamma}_{krit}$ beginnt die Kurve stark von dem vorher gezeigten

Thermo Haake

Rheologie

aufwärts gerichtetem Verlauf abzuweichen. Die Kurve fällt statt dessen bei weiter erhöhten Werten des Geschwindigkeitsgefälles fast auf einen Nullwert der Schubspannung ab. Würde man das Geschwindigkeitsgefälle in einer Abwärtsrampe des Drehzahlprogramms wieder abfallen lassen, so würde der Kurvenverlauf nicht dem Fließkurvenast der Aufwärtsrampe folgen, sondern auf dem einmal erreichten niedrigen Schubspannungsniveau bis zu $\dot{\gamma} = 0$ 1/s zurückgehen.



Die Fließkurve oberhalb der kritischen Grenze $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ muß als fehlerhaft betrachtet werden und ihre Auswertung führt zu rheologisch nicht verwertbaren Resultaten. Man kann davon ausgehen (siehe Abb. 112), daß sich in einem solchen Fall die getestete Masse bei einem bestimmten kritischen Geschwindigkeitsgefälle in zwei Phasen trennt. Eine dünne, niedrigviskose Schicht bildet sich nahe an der Drehkörperoberfläche aus, während der Rest der Substanz im Ringspalt als unbewegter Feststoff erstarrt. Dies heißt auch, daß unter diesen Bedingungen die Geometrie des effektiven Ringspalts, in dem Masse geschert wird und diese fließt, sich drastisch verändert hat. Nur ein kleiner Bruchteil der Substanz, der sich nahe am Drehkörper befindet und der fast ausschließlich die flüssige Komponente enthält, wird noch geschert, während der ruhende Rest der Substanz gleichsam einen neuen zylindrischen Meßbecher bildet, wobei die neue Spaltgröße unbekannt ist. Die niedrigviskose Schicht ergibt sehr niedrige Schubspannungswerte, was zu einem Abfall der registrierten Fließkurve bei Werten oberhalb von $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ führt. Ist diese Phasentrennung der Substanz einmal eingetreten, kann sich die ursprünglich in die Meßeinrichtung eingefüllte Probe auch in einer Abwärtsrampe der Rotordrehzahl nicht mehr zu einer homogenen Masse verbinden. Hat man diesen Störeffekt an Hand des nach unten abgeknickten

Kurvenverlaufs einmal erkannt, so sollte man weitere Versuche nur noch bei Geschwindigkeitsgefällen unterhalb von $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ durchführen.

Immer dann, wenn eine Fließkurve plötzlich ihre allmähliche Aufwärtsbewegung verläßt und nach unten abknickt, kann man davon ausgehen, daß eine Störung vorliegt und man wird nach ihrer Ursache suchen müssen.

6.3.10 Störungen bei Versuchen mit viskoelastischen Proben in coaxialen Zylinder- oder Platte/Kegel-Meßeinrichtungen

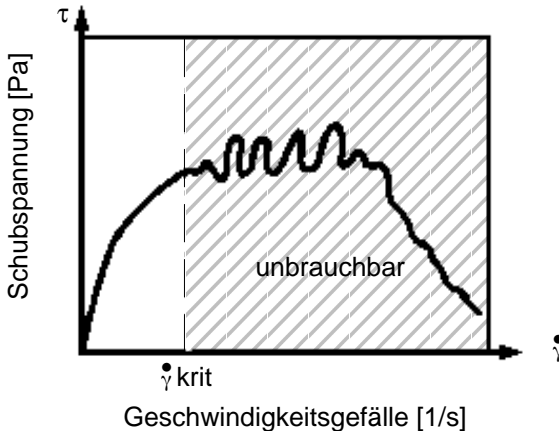


Abb. 113: Beim viskoelastischem Verhalten von Proben kann sich der Weissenberg-Effekt im Meßspalt ausbilden, der bei hohen Geschwindigkeitsgefällen oberhalb von $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ zu völlig falschen Viskositätsmeßwerten führt.

Abb. 113 zeigt die schematische Darstellung einer Fließkurve, die anfänglich einer normalen Fließkurve einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit ähnelt, dann aber ab einem kritischen Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ stark zu schwanken beginnt und zuletzt zu sehr niedrigen Schubspannungswerten abfällt. Sehr viele Polymerschmelzen oder -lösungen, aber auch Substanzen wie Mehlteige zeigen bei höheren Geschwindigkeitsgefällen eine immer stärker ausgeprägte elastische Komponente in ihrem Fließverhalten. Dies führt zum sogenannten "Weissenberg-Effekt": Bei ansteigenden Geschwindigkeitsgefällen entstehen, wie schon im Kapitel 4 dargestellt, außer den Schubspannungen auch Normalspannungen, die schließlich in ihrer Größe die Schubspannungen sogar übersteigen. Ist dies der Fall, so schafft die Normalspannung instabile Fließbedingungen und sekundäre Strömungen in der geschernten Substanz. Dies kann schließlich dazu führen, daß die Probe aus dem Scherspalt herausgezogen wird. Da dann der Meßspalt der Maßeinrichtung

Thermo Haake

Rheologie

nur noch teilweise gefüllt ist, sind die so gewonnenen Schubspannungswerte nicht mehr aussagekräftig. Die Fließkurve kann oberhalb der kritischen Grenze des Geschwindigkeitsgefälles $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ nicht mehr ausgewertet werden.

Will man das Auftreten dieser auf die Elastizität zurückzuführende Störung bei Drehzahlprogrammen mit linear ansteigenden Geschwindigkeitsgefällen verzögern, d.h. will man auch bei höheren Werten des Geschwindigkeitsgefälles noch sinnvolle Viskositätsdaten erhalten, so sollte man eine Meßeinrichtung mit sehr kleinen Radienverhältnissen δ oder mit kleineren Kegelwinkeln α wählen, falls die Größe der in der Substanz enthaltenen Partikel dies zuläßt. Auch in nach oben oder zur Seite offenen Meßeinrichtungen kann eine Entleerung des Scherspalt als Folge des Weissenberg-Effektes nicht vermieden werden. Man kann aber mit geeigneteren Meßeinrichtungen die Grenze des Geschwindigkeitsgefälles nach oben verschieben, bei deren Überschreiten das weitere Messen unsinnig wird. Bei Messungen von visko-elastischen Substanzen sollte man sowohl die Fließkurve wie auch den Meßspalt der Meßeinrichtungen von Viskosimetern / Rheometern während des Versuches im Sinne des Wortes "im Auge behalten", damit man möglichst früh optisch bemerkt, ob und wann die Substanz aus dem Meßspalt herausgezogen wird oder über den Rand des Kegels oder der rotierenden Platte kriecht.

6.3.11 Verringerung der Auswirkungen von Lösungsmittelverlusten

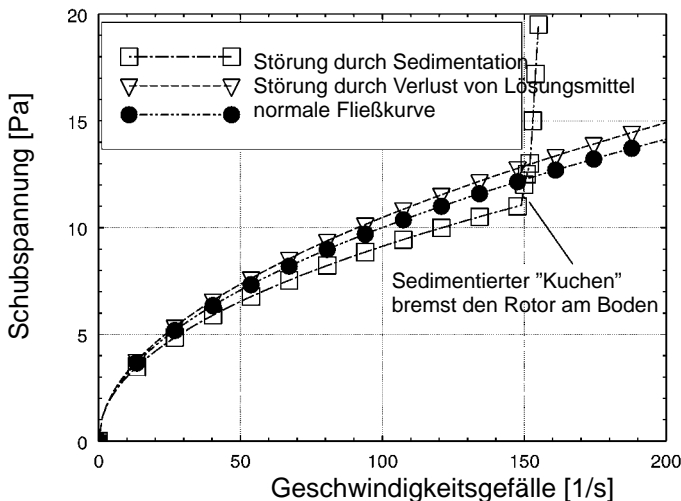


Abb. 114: Der Effekt von Lösungsmittelverlusten und die Sedimentation von Partikeln kann in Dispersionen zu gravierenden Fehlern bei Viskositätsmessungen führen.

Viele Flüssigkeiten sind Dispersionen, die eine flüssige Komponente enthalten, die schon bei Raumtemperatur, aber mehr noch bei höheren Temperaturen verdampfen kann. Die Verdampfung führt mit zunehmenden Versuchstemperaturen zu einer Verringerung des Anteils der flüssigen Komponente. Dies hat dann zur Folge, daß es während des Ablaufs der Fließkurvenbestimmung zu einer allmählichen Veränderung der Zusammensetzung der Komponenten der Probe kommt und damit zu einem Fließkurvenverlauf, der oberhalb – Dreieck-Kurvenverlauf in Abb. 114 – der von einer Verdampfung unbeeinträchtigten Fließkurve – schwarze Punkte – verläuft. Wird die Verdampfung nicht mit geeigneten Mitteln verhindert, so heißt dies, daß die Viskositätsdaten von einer Variablen unbekannter Größenordnung abhängig werden. Dieser Effekt verstärkt sich noch, wenn sich aufgrund des Lösungsmittelverlusts auf der Substanzoberfläche eine mehr oder weniger feste Haut bildet, die Drehkörper und Meßbecher "irgendwie" verklammert und das Meßsignal der Schubspannung stört.

Es gibt eine Reihe technischer Lösungen, die den Lösungsmittelverlust minimieren oder stark reduzieren:

Thermo Haake

Rheologie

a) eine Verringerung der Substanzoberfläche, die offen der Umgebungsluft ausgesetzt ist, indem man Meßeinrichtungen mit kleinem Ringspalt wählt, d.h. koaxiale Zylinder-Meßeinrichtungen mit kleinem Radienverhältnis δ oder Kegel/Platte-Meßeinrichtungen mit kleinen Kegelwinkeln α .

b) eine Reduzierung des Lösungsmittelverlusts bei koaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen, indem man Prüfschubstanz in einem "vernünftigen" Rahmen über den oberen Rand des Drehkörpers überfüllt. Diese überschüssige Substanz wirkt bei niedrigen bis mittleren Werten des Geschwindigkeitsgefälles für eine gewisse Zeitdauer wie ein "Deckel" über dem tatsächlichen Scherspalt und der im Ringspalt befindlichen Substanz. Ein Lösungsmittelverlust von der Oberfläche der Überfüllungsschubstanz hat nur geringe Auswirkungen auf die Schubspannung oder die Viskositätsdaten, da diese im Normalfall dünne Schicht, die in dem weiten Spalt zwischen Meßbecher und der dünnen Rotorachse gesichert wird und dabei sehr geringen zusätzlichen Geschwindigkeitsgefällen ausgesetzt ist, nur einen sehr kleinen Beitrag zur Gesamtschubspannung liefert. Bei sehr hohen Rotor-Drehzahlen sollte das Überfüllen jedoch (wie bereits erwähnt) vermieden werden.

Hinweis:

Das Überfüllen von Kegel/Platte- oder Platte/Platte-Meßeinrichtungen zur Vermeidung von Lösungsmittelverlusten aus dem Meßspalt ist keine gangbare Lösung, da diese zusätzliche Substanz den aktiven Radius dieser Meßeinrichtungen vergrößert, der in dritter Potenz sowohl die Schubspannung als auch die Viskosität beeinflusst (s. Seite 79): Selbst ein minimales Überfüllen dieser Meßeinrichtungen kann bereits große Auswirkungen auf die Genauigkeit der Viskositätsdaten haben.

c) Besonders bei Kegel/Platte- und Platte/Platte-Meßeinrichtungen bietet sich die Verwendung einer geeigneten, halbkugelartigen Abdeckung über der Meßeinrichtung aus Glas an – sie wird oft als "Lösungsmittelfalle" bezeichnet –, die den Lösungsmittelverlust reduziert. Der anfängliche Lösungsmittelverlust erhöht den Partialdruck des Lösungsmitteldampfes unterhalb der Lösungsmittelfalle, was dann eine Verringerung des weiteren Lösungsmittelverlusts aus der Substanz zur Folge hat.

d) Verdampft ein Lösungsmittel unter den Bedingungen des Umgebungsdrucks aber bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur mehr oder weniger schlagartig, so kann man keine der als einfachen Kompromiß zu bezeichnenden Lösungen a.) bis c.) anwenden:

Zur genauen Viskositätsmessung solcher lösungsmittelhaltigen Dispersionen muß man besondere Meßeinrichtungen wählen. Sie werden zusammen mit der eingefüllten Prüfschubstanz in einem speziellen Autoklav – einem druckfesten Behälter – plaziert, in dem die Probe unter einen solchen Überdruck gesetzt werden kann, der eine Verdampfen des Lösungsmittels ausschließt.

Eine spezielle Magnetkupplung übermittelt das vom Rheometer / Viskosimeter vorgegebene Drehmoment, das durch eine den Autoklav abschließende Edelstahlmembran hindurch auf den mit Stabmagneten versehenen Drehkörper wirkt und dessen Rotation bewirkt. Solche Spezialmeßeinrichtungen können für Drücke bis 20, 100 bar geliefert werden – bis 1000 bar als Sonderanfertigung – und sie stellen die einzige Möglichkeit dar, für diese Art von lösungsmittelhaltiger Substanzen auch bei hohen Versuchstemperaturen – wasserhaltige Proben oberhalb von 100°C – sinnvolle Viskositätsdaten zu erhalten.

6.3.12 Auswirkungen von Partikel- oder Korpuskelsedimentation in Dispersionen

Viele niedrigviskose Dispersionen – z.B. Salatsaucen oder Blut – enthalten einen beträchtlichen Anteil von Festkörpern, die bei längerer Lagerung in offenen Gefäßen sedimentieren. Diese Sedimentation kann jedoch auch im Ringspalt einer coaxialen Meßeinrichtung bei ruhendem Drehkörper oder bei sehr geringen Drehgeschwindigkeiten auftreten. Sedimentation verändert die Zusammensetzung der Substanz in einem Meßspalt. Im Vergleich zu ähnlichen Substanzen, bei denen eine Partikelsedimentation nicht stattfinden kann – normale Fließkurve: schwarze Punkte in Abb. 114 – ergibt sich bei einer sedimentierenden Probe eine abweichende Fließkurve, die unterhalb der Standardfließkurve verläuft – Abb. 114: Rechteck-Meßpunkte. Mit dem Sedimentieren von Partikel wird die im Meßspalt verbleibende Probe durch eine mit der Zeit abnehmende Viskosität gekennzeichnet. Hierzu reicht oft die Zeit zum Ablauf der ansteigenden Drehzahlrampe aus. Bilden alle sedimentierten Partikel einen festen Bodensatz im Meßbecher, so kann dieser Bodensatz – manchmal "Kuchen" genannt – gegen Ende eines Versuches wie eine Bremse auf den Rotor wirken, was dann dazu führt, daß die Fließkurve plötzlich – Abb. 114 – steil nach oben gerichtet verläuft.

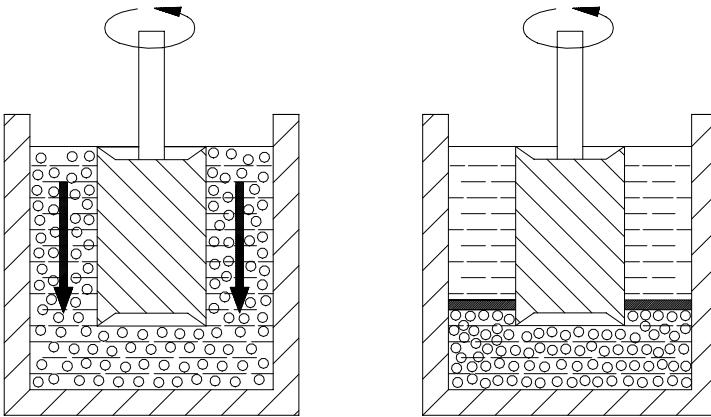


Abb. 115: Die Sedimentation von Partikeln verändert die Homogenität von Dispersionen im Meßspalt und führt zu einer zeitabhängigen Veränderung von Viskositätsmeßwerten

Eine Sedimentation kann in partikel-enthaltenden Proben, die keine Fließgrenze aufweisen, nicht vermieden werden, aber ihre Auswirkungen auf Viskositätsdaten können mit dem folgenden Verfahren minimiert werden:

Es ist üblich, die Prüfsubstanz in den Ringspalt zu füllen, dann einige Minuten in der Aufwärmphase bei Rotorstillstand zu warten, bis die Substanz die Solltemperatur erreicht hat und zuletzt den Versuch mit auf- und abwärts gerichteten Drehzahlrampen zu starten. In der Aufwärmphase und bei niedrigen Rotordrehzahlen kommt es bei diesem Versuchsablauf zu dem beschriebenen Vorgang einer Sedimentation von Partikeln oder Korpuskeln.

Dieser Verfahrensablauf kann aber auch mit Erfolg zum Ausschalten der Sedimentation umgekehrt durchgeführt werden:

Gleich nach dem Füllen des Meßspaltes mit der Prüfsubstanz wird die Drehzahl des Rotors in einem Schritt auf die vorgegebene Obergrenze von Drehzahl/Geschwindigkeitsgefälle angehoben. Bei dieser hohen Drehzahl wird die Substanz sowohl durch die Reibungswärme in der gescherten Probe als auch durch die Wärmeleitung vom temperierten Meßbecher in die Substanzprobe schnell auf die Solltemperatur gebracht. Zusätzlich ist es wesentlich, daß bei der Zirkularströmung im Spalt der bekannte "Hoola-Hoop-Effekt" jegliche Partikelsedimentation in dieser Versuchsphase verhindert. Die Rotordrehzahl kann dann schnell in einer linearen Rampe vom oberen Grenzwert auf kleine Werte heruntergefahren werden, so daß der niedrige Drehzahlbereich in kurzer Zeit überwunden wird und dabei keine nennenswerte Sedimentation auftritt.

Thermo Haake

Rheologie

Bei Viskositätsmessungen an Voll-Blut, das eine Dispersion von Korpuskularzellen in Plasma darstellt, ist es ein gebräuchliches Verfahren, 2 Minuten lang ein Geschwindigkeitsgefälle von $\dot{\gamma} = 200 \text{ 1/s}$ aufrechtzuerhalten. Die nach Ablauf dieser Scherzeit gemessene Schubspannung kann in den korrespondierenden Viskositätswert η_{200} umgewandelt werden. Danach wird das Geschwindigkeitsgefälle in einem Stufenschritt auf den Wert von $\dot{\gamma} = 1 \text{ 1/s}$ herabgesetzt und auf diesem Wert 1 Minute konstant gehalten. Die sich in dieser zweiten Versuchsphase einstellende Schubspannung τ wird auf ähnliche Weise in den entsprechenden Viskositätswert η_1 umgewandelt. Mit diesem umgekehrten Versuchsablauf hat man eine lange Vorwärmphase und die Sedimentation von Korpuskularzellen – bedeutsam sind in diesem Zusammenhang die Erythrozyten (rote Blutkörperchen) und die Leukozyten – im Plasma während des Rotorstillstands vermieden. So kann man die Blutviskosität auch bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen korrekt bestimmen, bei denen sich die roten Blutkörperchen zu Rouleaux ("Münzrollen"-ähnliche Aggregate) aggregieren und dies zu ausgeprägten Viskositätsänderungen führt. Gleichmaßen können Messungen bei hohen Geschwindigkeitsgefällen durchgeführt werden, wenn sich die Korpuskularzellen des Blutes in Strömungsrichtung ausrichten und sich dabei "fingerhutartig" elastisch verformen, was zu einer Viskositätserniedrigung führt.

Zusammenfassung

Hoffentlich wurden die Leser durch dieses Kapitel über das Optimieren von rheologischen Messungen durch die Fülle der zu beachtenden Einschränkungen und verfahrenstechnischen Probleme nicht abgeschreckt, überhaupt mit Messungen anzufangen.

Andererseits soll nicht der Eindruck entstehen, daß man ein neues Rheometer/Viskosimeter nur auszupacken braucht, eine beliebige Meßeinrichtung wählt und schon Minuten später sinnvolle rheologische Ergebnisse erhält.

Für genaue, sinnvolle Viskositätsdaten, die einen Zusammenhang zu Produktionsverfahren herstellen, die Aufschlüsse auf die Molekularstruktur von Polymeren bieten oder die zur Lösung von Qualitätsproblemen beitragen, ist die **Qualität des Rheometers** nur eine Seite für das Problem, gute Meßergebnisse zu erzielen.

Die andere Seite dieses Problem ist der **Anwender**, der mit seinem Wissen und den ihm zur Verfügung stehenden Mitteln einen ebenso großen Beitrag zur Gewinnung aussagefähiger und – im Rahmen des Möglichen – genauer rheologischer Daten leisten muß.

7. Das Problem der Schererwärmung

Mit den folgenden Gleichungen läßt sich die Schererwärmung und der daraus folgende Anstieg der Probestemperatur berechnen.

Hierfür ist die folgende Annahme nötig:

Es herrschen so genannte "adiabatische" Versuchsbedingungen vor, d.h. Wärme wird während eines Versuches weder von außen über die Meßeinrichtung in die Probe eingebracht, noch wird z.B. die durch Scherung in der Probe erzeugte Wärme nach außen in den temperierten Meßbecher abgegeben.

Die zur Aufrechterhaltung des Fließens im Ringspalt eines Rotations-Rheometers/Viskosimeters benötigte Leistung wird in Wärme umgesetzt:

$$N = M_d \cdot \Omega$$

$$A = M_d \cdot \Omega \cdot t$$

$$N = \text{Leistung} [N \cdot m/s = W]$$

$$A = \text{Arbeit} [N \cdot m = J]$$

$$M_d = \text{Drehmoment} [Nm], \text{ linear mit der Schubspannung verknüpft}$$

$$\Omega = \text{Winkelgeschwindigkeit} [s^{-1}], \rightarrow \text{linear mit dem Geschwindigkeitsgefälle verknüpft.}$$

$$M_d = 2\pi \cdot h \cdot R_i^2 \cdot \tau$$

$$\Omega = \frac{R_a^2 - R_i^2}{2 \cdot R_a^2} \cdot \dot{\gamma}$$

$$N = \pi (R_a^2 - R_i^2) h \cdot \frac{R_i^2}{R_a^2} \cdot \dot{\gamma} \cdot \tau$$

$$V_s = \pi (R_a^2 - R_i^2) h$$

$$V_s = \text{Probenvolumen im Meßspalt} [cm^3]$$

$$N = V_s \cdot \frac{R_i^2}{R_a^2} \cdot \dot{\gamma} \cdot \tau = V_s \cdot \frac{1}{\delta^2} \dot{\gamma} \cdot \eta \cdot \dot{\gamma}$$

$$\text{mit } \tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

$$N = V_s \cdot \eta \cdot \frac{\dot{\gamma}^2}{\delta^2} \left[\frac{N \cdot m}{s} \right] \quad [56]$$

Thermo Haake

Rheologie

Diese Energie N verursacht einen Temperaturanstieg ΔT des Volumens V_s in der Zeit t .

$$N = c \cdot \rho \cdot V_s \cdot \frac{\Delta T}{t}$$

$$\rho = \text{Dichte der Probe} \left[\frac{N \cdot s^2}{m^4} = \frac{kg}{m^3} \right]$$

$$c = \text{spezifische Wärme der Probe} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$$

K = Temperatur [K]

Durch Umstellung ergibt sich die Temperaturerhöhung ΔT pro Zeiteinheit.:

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{N}{c \cdot \rho \cdot V_s} = \frac{\eta}{c \cdot \rho} \cdot \dot{\gamma}^2 \quad [57]$$

Diese Gleichung zeigt, daß die Temperaturerhöhung ΔT proportional dem Quadrat des Geschwindigkeitsgefälles ist und umgekehrt proportional zu dem Quadrat des Radienverhältnisses δ .

Für Versuche bei hohen Geschwindigkeitsgefällen werden gewöhnlich Meßeinrichtungen mit kleinem Meßspalt verwendet. Das Radienverhältnis δ nähert sich dann dem Wert $\delta = 1,00$. Die daraus resultierende Scherwärmung kann rechnerisch "dramatisch" sein – z.B. 100°C in wenigen Sekunden –, speziell wenn der Hochscherversuch über einen längeren Zeitraum hinweg durchgeführt wird.

In der Praxis bestehen natürlich keine adiabatischen Verhältnisse, da unvermeidbar immer Scherwärme schnell an die Umgebung abgegeben wird: Die Innen- und Außenzylinder der für Hochscherversuche vorgesehenen Meßeinrichtungen sind im Normalfall aus Metall und sie leiten die Scherwärme aus der Probe hervorragend ab. Trotzdem gilt, daß sich bei Substanzen mit niedrigem Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten die bei Hochscherversuchen erzeugte Scherwärme schneller in der Probe aufbaut, als sie an die Umgebung abgegeben werden kann. Reale Temperaturerhöhungen der Probe können immer noch 5 bis 10 °C betragen und damit die auf eine Solltemperatur bezogenen Viskositätswerte völlig in Frage stellen.

Auch die beste Temperiermethode bzw. eine geregelte, effiziente Kühlung für Meßeinrichtungen kann nicht eine Schererwärmung über eine vorgegebene Solltemperatur hinaus bei Hochschertests völlig verhindern. Dieses Problem ist bei Kapillar-Viskosimetern im Vergleich zu Rotations-Rheometern/Viskosimetern weniger stark ausgeprägt, da hier die Scher-

Thermo Haake

Rheologie

wärme im wesentlichen mit dem kontinuierlichen Strom des Extrudats aus der Kapillare abtransportiert wird und sich somit dort nicht akkumuliert.

Hochscherversuche mit Rotations-Rheometern/Viskosimetern können bei der kontinuierlichen Aufnahme einer Fließkurve aufgrund der Schererwärmung und der daraus resultierenden Viskositätsabnahme falsche Meßergebnisse liefern, wenn kritische Geschwindigkeitsgefälle überschritten werden (siehe Abb. 106). Um den Effekt der Schererwärmung klein zu halten, ist es üblich, Fließkurven nicht kontinuierlich, sondern in Schrittfolgen, punktweise aufzunehmen. Stufenweise werden verschiedene Geschwindigkeitsgefälle vorgegeben und die jeweils resultierenden Schubspannungswerte registriert. Auf jeder Stufe des Geschwindigkeitsgefälles wird nur wenige Sekunden lang verblieben. Vor dem Wechsel zu nächst höheren Geschwindigkeitsstufe wird jeweils eine so lange Pause bei Rotorstillstand eingelegt, daß ein Wiedererreichen der Solltemperatur gewährleistet ist.

Immer wenn hochviskose Proben bei hohen Werten des Geschwindigkeitsgefälles untersucht werden sollen, muß man sich über das Problem der Schererwärmung und der daraus folgenden Beeinflussung der Viskositätsmeßdaten im klaren sein.

8. Die Bestimmung von zwei wichtigen rheologischen Phänomenen: Thixotropie und Fließgrenze

8.1 Die Messung der Thixotropie

Im Abschnitt "Substanzen" wurden solche vorgestellt, deren Fließverhalten abhängig von der Scherzeit ist – Seiten 33 bis 39. Thixotropie beschreibt die Eigenschaft dieser Substanzen, infolge hoher Scherung über eine längere Testzeit vom hochviskosen Gelzustand in einen wesentlichen niedrigviskosen Solzustand überzuwechseln. Ein wichtiges Kriterium für Thixotropie ist der umgekehrte Effekt, d.h. das Rückverwandeln von Solen zu Gelen mit der Rückgewinnung der ursprünglichen hohen Gelviskosität, wenn die Probe den Ruhezustand erreicht hat. Im Prinzip ist die Transformation von einem Gel in ein Sol und von einem Sol in ein Gel für thixotrope Substanzen endlos umkehrbar.

Thixotropie ist weder als gut oder als schlecht zu bewerten, denn je nach dem Anwendungsfall kann sie sich als günstig oder ungünstig erweisen. Eine Farbe, die bei schnellen Pinselstrichen, mit der sie stark geschert und dabei niedrig viskos wird, kann leicht auf Oberflächen aufgestrichen werden. Kommt eine auf eine vertikale Fläche aufgetragene Farbschicht dort zur Ruhe, so kann der thixotrope Strukturaufbau das Abfließen von dieser Wand verhindern. Während das Zusammenbrechen thixotroper Strukturen bestimmter Substanzen für die Auslegung eines geeigneten, ausreichend starken Mischer- oder Rührermotors wichtig sein kann oder z.B. ein niedrigviskoses Sol sich leichter mit anderen Mischungskomponenten homogen vermischen lässt, so wird doch die Geschwindigkeit des Wiederaufbaus der Gelstruktur von thixotropen Substanzen in technischer Hinsicht oft als noch bedeutsamer eingestuft: Soll das Rückgewinnen hoher Viskosität einer thixotropen Dispersion wie einer Salatsoße, die als Sol z.B. in Flaschen oder Behälter schnell eingefüllt wurde, eine Sedimentation von festen Partikeln wie Petersilie- oder Zwiebelstücke verhindern, so dürfen keine Stunden vergehen, bis der Gelzustand dieser Salatsoße erreicht ist. Dauert die Rückgewinnung der Gelstruktur zu lange, so werden die in ihrer Dicht höheren Mischungskomponenten in der Salatsoße aber auch der Wirkstoff im Hustensaft auf den Boden des Behälters sinken und dort verbleiben. Eine Homogenität der Dispersion wird sich ohne einen zusätzlichen Mischungs Vorgang von allein nie mehr einstellen.

8.1.1 Die Bestimmung des Abbaus thixotroper Strukturen

a.) Bestimmung der Größenordnung des thixotropen Verhaltens eines Fluids mit einem CR-Rheometer und die Auswertung der Hysterese von Fließkurven mit aufwärts und abwärts gerichteten Drehzahlrampen.

ThermoHaake

Rheologie

Bei diesem programmierten Versuchsablauf wird das Geschwindigkeitsgefälle/Rotordrehzahl aufwärts und abwärts gerichteten, zeitlinearen Rampen mit Rampenzeiten t_1 und t_2 verändert und die resultierende Auf- und Abwärtskurve der Schubspannung aufgezeichnet – Abb. 116 a). Liegt die Aufwärtskurve über der Abwärtskurve, so wird dazwischen die Hysteresefläche gebildet, die proportional der Energie entspricht, die zum Zerstören der thixotropen Struktur erforderlich war.

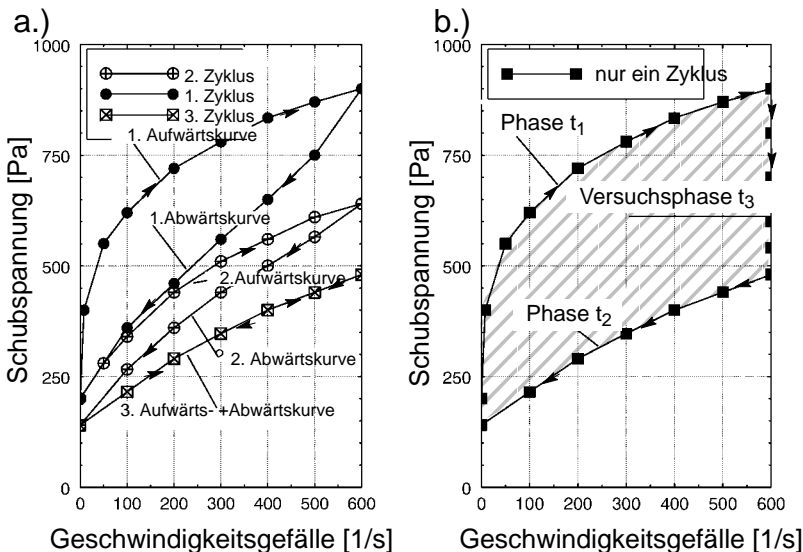


Abb. 116: CR-Rheometer/Viskosimeter: Versuche zur Bestimmung der Thixotropie von Fluiden mit mehrfach/einfach Zyklen von aufwärts- und abwärts gerichteten Drehzahlrampen

Wird sofort nach Erreichen des oberen Grenzwertes des vorgegebenen Geschwindigkeitsgefälles die abwärts gerichtete Drehzahlrampe gestartet, so ist die thixotrope Struktur möglicherweise nach diesem ersten Fließkurvenzyklus noch nicht vollständig zusammengebrochen. Zwei, drei oder vier weitere Zyklen mit abnehmenden Hystereseflächen könnten nötig sein, bis zuletzt die Auf- und Abwärtskurven deckungsgleich aufeinanderfallen, was ein Zeichen für das Erreichen des Solzustands und damit der vollständigen Zerstörung der thixotropen Struktur ist. Die Addition der verschiedenen Hystereseflächen macht bei der Rechnerauswertung Schwierigkeiten. Diese Auswertung wird vereinfacht, wenn in den Versuchsablauf eine zusätzlich Programmzeit t_3 eingebaut wird, während der das Geschwindigkeitsgefälle auf seinem höchsten Wert konstant gehalten wird, um in dieser Phase und in nur

Thermo Haake

Rheologie

einem einzigen Versuchszyklus das vollständige Zusammenbrechen der thixotropen Struktur zu gewährleisten. Wenn das Geschwindigkeitsgefälle innerhalb der Zeit t_2 wieder auf Null abgesenkt wird, bildet sich eine einzige große Hysteresefläche, durch die die volle Größe der Thixotropiestruktur der Testsubstanz definiert wird – Abb. 116 b.).

Moderne Computersoftware errechnet die Integrale – die Flächen unter der Aufwärts- und der Abwärtskurve –, bildet die Differenz und druckt die thixotrope Energie in Einheiten von Joule/Volumen der gescherten Substanz aus.

Eine andere Möglichkeit ist, daß man den Prozentsatz des Zerfalls einer thixotropen Struktur für ein bestimmtes konstantes Geschwindigkeitsgefälle innerhalb einer bestimmten Versuchsdauer registriert. Die Differenz des höchsten Schubspannungswertes zu Beginn des Versuches – der Gelzustand – und der asymptotisch erreichte Solzustand der Schubspannung ist ein Kennzeichen für die relative Größenordnung der Thixotropie der Probe.

Die hier beschriebenen Versuche haben den großen Nachteil, daß die Meßergebnisse für identische Substanzen nur schwer reproduzierbar sind. Viele Dispersionen haben so schwache thixotrope Strukturen, daß ein Großteil davon schon zerstört wird, wenn die Substanz in einen schmalen und langen Scherspalt gefüllt wird, wie sie speziell bei coaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen üblich sind. Da die Art und Intensität einer solchen Vorscherung beim Füllen der Maßeinrichtung sehr vom Laboranten abhängt, kann sie natürlich von einem Test zum nächsten oder in verschiedenen Labors stark variieren. Es kann Minuten oder sogar Stunden dauern, bis die in Maßeinrichtungen eingebrachte und in Ruhe gelassene Proben ihren Gelzustand vollständig wiedererlangt haben

Für Messungen der gesamten thixotropen Energie ist es deshalb sinnvoll, Kegel/Platte- oder Platte/Platte-Meßeinrichtungen einzusetzen und die korrekte Positionierung des Kegels bzw. der oberen Platte in Bezug auf die untere Meßplatte so vorzunehmen, daß der gewünschte Scherspalt nur mit sehr langsamer axialer Geschwindigkeit der Meßplatte erreicht wird. Nimmt man die Probe mit einem Löffel aus ihrem Vorratsbehälter und übergibt dann dieses Probenvolumen vorsichtig auf die unteren Platte, so bedeutet dies nur eine minimale Vorscherung. Danach muß noch durch das Hochfahren der unteren Platte an den Kegel/die obere Platte der definierte Meßspalt geschaffen werden und dies führt dazu, daß ein bestimmter Anteil der Probe radial nach außen bewegt wird. Dies stellt eine weitere Vorscherung dar. Wenn durch eine Computersteuerung die Bewegung der unteren Platte automatisiert und eine langsame Bewegung gewählt wird, so bleibt die Vorscherung klein und der sonst unvermeidbare "Unsicherheitsfaktor Mensch" auf die Vorscherung der thixotropen Probe und damit auf die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse

Thermo Haake

Rheologie

wird minimiert. Das so programmierte Meßverfahren bietet reproduzierbare Meßergebnisse.

b.) Bestimmung der Hysteresekurven mit modernen CS-Rheometern, die alternativ im CS- und CR-Modus arbeiten können.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß CS- und CR-Rheometer prinzipiell identische Meßergebnisse liefern. Bei der Auswertung von Hysteresekurven gibt es jedoch Unterschiede zwischen diesen beiden Rheometer-Modi, auf die hier näher eingegangen werden soll.

Wie beschrieben, wird üblicherweise bei einem CR-Rheometer/Viskosimeter ein Bereich des Geschwindigkeitsgefälles vorbestimmt. Die obere Grenze des Geschwindigkeitsgefälles wird dann so lange beibehalten, bis die thixotrope Struktur völlig zerstört ist.

Bei einem CS-Rheometer – Abb. 117 – kann man einen Schubspannungsbe-
reich vorgeben, aber man kann keinen konstanten Wert des Geschwindig-
keitsgefälles als Resultat einer definierten Schubspannung unabhängig von
der Art der Prüfschubstanz aufrechterhalten: Hält man nach Ablauf der ersten
Versuchsphase innerhalb der Zeit t_1 mit dem zeitlinearen Anstieg der Schub-
spannung auf einen vorgegebenen Grenzwert, diesen danach während einer
Zeitdauer t_3 konstant, so kann das resultierende Geschwindigkeitsgefälle auf-
grund des Zerfalls einer thixotropen Struktur trotzdem weiter steigen. Damit
wird der Rotor zunehmend schneller drehen, bis er ungeregelt die dem
Rheometer zugeordnete Maximaldrehzahl erreicht. Es gibt bei dieser Ver-
suchsanordnung keinen definierten Bereich des Geschwindigkeitsgefälles.
Wird nach Ablauf der Zeit t_3 die Schubspannung mit der Abwärtsrampe wieder
reduziert, so wird die Abwärtskurve für verschiedene thixotrope Substanzen
bei unterschiedlichen Werten des Geschwindigkeitsgefälles beginnen, was
einen Vergleich von Substanzen sehr erschwert.

ThermoHaake

Rheologie

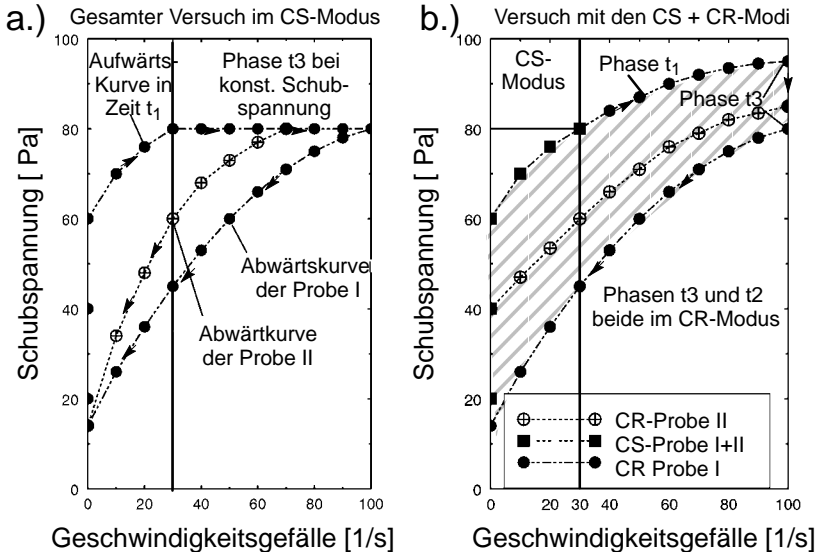


Abb. 117: Vergleich der Hysterekurven von einem Rheometer nur mit dem CS-Modus und einem Rheometer mit alternativen CS und CR-Modi.

Verwendet man ein Rheometer im CS-Modus, erhält man – wie später noch näher erläutert wird – signifikante Werte der Fließgrenze, die in fast allen Fällen ein weiteres Kriterium für thixotrope Flüssigkeiten darstellt. In dieser Hinsicht ist der CS-Modus dem CR-Modus überlegen (siehe auch Abb. 25), während genau das Gegenteil für den Vergleich thixotroper Strukturen richtig ist. Eine Kombination aus CS- und CR-Modus erscheint daher für ein modernes Rheometer bei dieser Aufgabenstellungen sinnvoll – Abb. 117 b.)

Während der Anfangsphase des Versuches, für den der CS-Modus gewählt wurde, wird ein Schubspannungsbereich festgelegt, der mit einer linearen Rampe der Schubspannungsvorgabe durchlaufen wird. Dieser Bereich muß so weit ausgewählt werden, daß er in jedem Fall die erwartete Fließgrenze der Prüfschubspannung überschreitet. Das Rheometer ist so programmiert, daß es nach Erreichen der Obergrenze des vorgegebenen Schubspannungsbereiches automatisch in den CR-Modus wechselt. An Stelle der Vorgabe der Schubspannung und Messung des resultierenden Geschwindigkeitsgefälles – CS – wird nun das Geschwindigkeitsgefälle mit einer zeitlinearen Rampe auf den vorprogrammierten oberen Grenzwert angehoben, und es wird die resultierende Schubspannung gemessen – CR. Für die CS- und CR-Abschnitte dieser Versuchsphase wird die Gesamtzeit t_1 vorgesehen. Wie bereits erwähnt, kann

man diesen Grenzwert des Geschwindigkeitsgefälles im CR-Modus für jede beliebige Zeitdauer t_3 konstant halten, und dann das Geschwindigkeitsgefälle noch immer im CR-Modus mit einer zeitlinearen Rampe wieder linear bis auf Null absenken. Während in der Phase t_1 Segmente enthalten sind, die das Resultat aus Messungen sowohl im CS- als auch im CR-Modus darstellen, sind alle weiteren Teile der Hysteresekurve ausschließlich ein Ergebnis der Messung im CR-Modus. Erst die Kombination aus beiden Betriebsarten ermöglicht sowohl die exakte Bestimmung der Fließgrenze, was im CR-Modus nur sehr beschränkt möglich ist, wie auch eine gute Vergleichbarkeit hinsichtlich der Energie zur Umwandlung des Gel- in das Solverhalten der Proben I und II. Letzteres ist allein im CS-Modus nicht vergleichbar gut möglich.

8.1.2 Messung der Erholungsgeschwindigkeit von Gelstrukturen einer gescherten thixotropen Flüssigkeit

a.) Mit einem CS-Rheometer, das im CR-Modus eingesetzt wird, lassen sich bei sehr hohen wie auch sehr niedrigen Werten eines konstanten Geschwindigkeitsgefälles die Schubspannungs/Zeit-Funktion während der Phase des Abbaus wie der Rückgewinnung von thixotropen Strukturen bestimmen.

Jedes gute CR-Viskosimeter kann den thixotropie-abhängigen Schubspannungs-/Viskositätsabfall als Funktion der Zeit bei hohen konstanten Geschwindigkeitsgefällen darstellen – Abb. 118 a.)

Das Messen der Regenerationszeit von thixotropen Strukturen ist in technischer Hinsicht oft wichtiger als die Geschwindigkeit und die Größenordnung des Abbaus dieser Strukturen. Die Geschwindigkeit, mit der eine Gelstruktur und der Feststoff-Charakter eines thixotropen Fluides zurückgewonnen werden kann, ist ganz wesentlich dafür, ob eine Sedimentation von Partikeln höherer Dichte z.B. aus mit hoher Fließgeschwindigkeit in Flaschen gefüllten Salatsoßen verhindert werden kann, oder ob es zu einem Abfließen von Farbschichten an vertikalen Wänden kommt.

Die Regeneration einer Gelstruktur erfordert, daß das gescherte Sol sich völlig im Ruhezustand befindet oder nur so geringer Scherung ausgesetzt ist, daß diese die Rückgewinnung der thixotropen Struktur nicht verhindert oder wesentlich verzögert. Dabei ergibt sich die Schwierigkeit, daß man keine rheologischen Messungen an Proben durchführen kann, die sich in absoluter Ruhe befinden. Erst die Reaktion einer Substanz auf eine Verformung ergibt eine rheologische Signal. Man muß solche Minimalwerte des Geschwindigkeitsgefälles wählen, bei denen man überhaupt noch ein meßbares Schubspannungssignal bekommt, die aber so klein sind, daß bei ihnen eine Rückgewinnung der intermolekularen Gelstrukturen möglich ist.

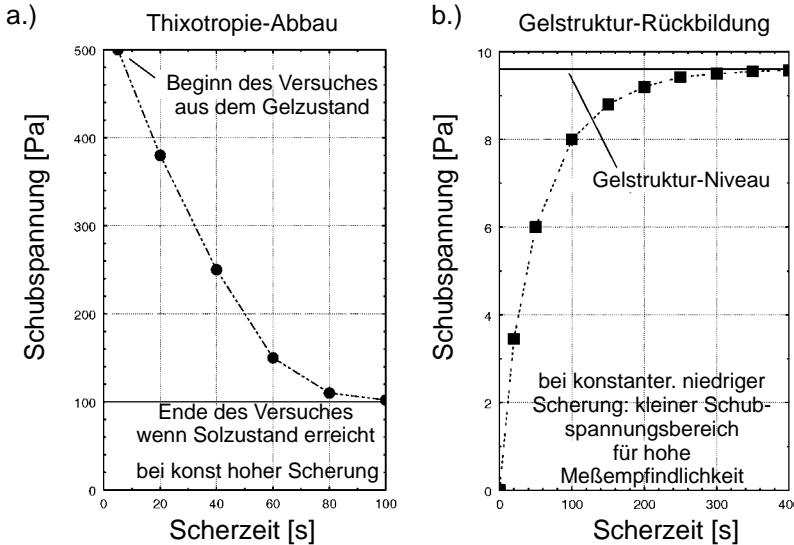


Abb. 118: CR-Rotations-Rheometer in einem 2-Phasen-Versuch zur Bestimmung des Thixotropie-Abbaus und Wiederaufbaus

Mit normalen Viskosimetern und Rheometern sind diese Messungen nicht sinnvoll durchzuführen, da sie nicht empfindlich genug sind, um noch kleinste Werte der Schubspannung bei kleinsten vorgegebenen Rotordrehzahlen signifikant zu bestimmen. Rheometer mit einem Luftlager für die Rotorachse und inkrementalen Deformationssensoren, wie z.B. das HAAKE RheoStress RS100, sind dagegen ausreichend empfindlich, um eine solche Regeneration von thixotropen Strukturen eindeutig zu verfolgen.

Abb. 118 b.) zeigt, wie die Schubspannung – oder die Viskosität, die einen ähnlichen Kurvenverlauf zeigt – mit der Zeit ansteigt, wenn die Substanz einem sehr kleinen, zeitkonstanten Geschwindigkeitsgefälleniveau ausgesetzt ist, das annähernd den Ruhezustand simuliert. Im Gegensatz zum Strukturabbau, für den oft nur Sekunden erforderlich sind, handelt es sich bei der Struktur-Regeneration um einen Langzeitprozeß, der zum vollständigen Erreichen des ursprünglichen Gelzustands viele Minuten, oft sogar Stunden und manchmal sogar Tage erfordert.

Aber auch wenn man nicht so lange warten möchte oder kann, ist es wichtig festzustellen, ob die anfängliche Geschwindigkeit der Regeneration hoch oder niedrig ist, d.h. ein wie hoher Prozentsatz der Gelstruktur schon in der ersten Minute oder nach den ersten 5 oder 10 Minuten nach Beginn der "Ruhe-Phase" ist. Kommt es nämlich nicht zu einer mehr oder weniger "spontanen"

ThermoHaake

Rheologie

Teilregeneration, dann ist diese Rückgewinnung der Gelstruktur für das Bekämpfen von Partikelsedimentation oder das Abflauen von Farbschichten ohne Bedeutung: einmal sedimentierte Partikel steigen nicht von allein wieder nach oben und Tropfasen auf Farbschichten verschwinden nicht von allein.

b.) In einer ersten Testphase wird das CS-Rheometer im CR-Modus eingesetzt, damit bei hohen Rotordrehzahlen die thixotrope Struktur schnell abgebaut wird – Abb. 119 a.). Danach wechselt das Rheometer für die zweite Versuchsphase in den CS-Modus, so daß in einem dynamischen Versuch – der Rotor wird mit oszillierenden Vorgaben der Schubspannung beaufschlagt – die Regeneration der thixotropen Struktur meßbar wird – Abb. 119 b.).

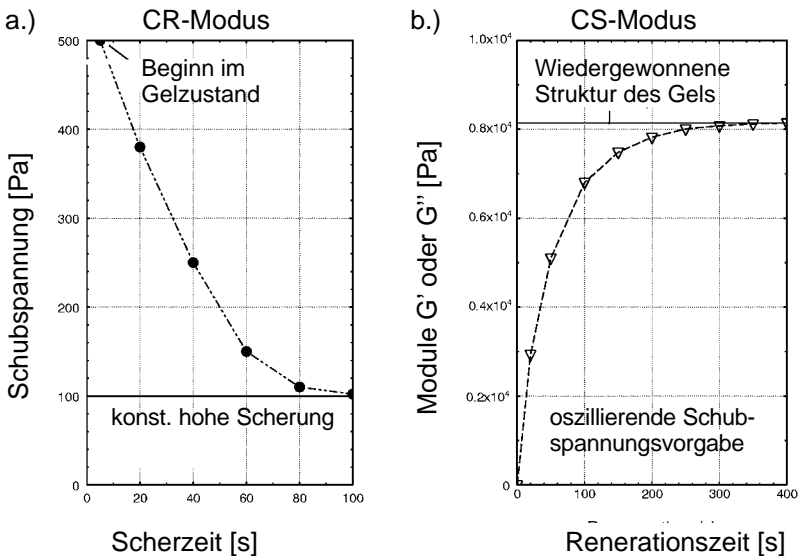


Abb.119: Rheometer, die zwischen den CS- und CR-Modi wechseln können, erlauben die Messung des Thixotropie-Aufbaus im CR-Modus und die Struktur-Regeneration im CS-Modus.

Im Vergleich zum vorher beschriebenen Versuchsablauf mit konstanter großer und kleiner Scherung in den beiden Versuchsphasen, ergibt sich bei der dynamischen Messung der Rückholung der thixotropen Struktur ein Unterschied lediglich in der zweiten Versuchsphase. Anstatt niedrige, zeitkonstante Geschwindigkeitsgefälle vorzugeben, kann man die dynamische Messung einsetzen: die Substanz wird kleinen oszillierend vorgegebenen Schubspannungen ausgesetzt und als Ergebnis der Regeneration thixotropen Strukturen kann man den resultierenden Anstieg des Speichermoduls G' und/oder des

Thermo Haake

Rheologie

Verlustmoduls G'' messen und als Funktion der Zeit registrieren. Bei solchen dynamischen Versuchen wird die Veränderung der "Ruhestuktur" des Fluides bestimmt: Bevor die Verformung der Moleküle in der einen Richtung zu groß wird und aufbauende Bindungen zwischen Molekülen schon wieder zerbrochen werden, kommt es zu einer Richtungsänderung der Verformung.

8.2 Die Messung von Fließgrenzen

Seit Jahren gingen Rheologen der Frage nach, ob es so etwas wie eine Fließgrenze überhaupt gibt. Wie schon zu Anfang erläutert wurde, können sogar "Berge fließen" wenn man nur lange genug wartet, oder die Glasscheibendicke in der Kathedrale von Chartres hat sich "mit der Zeit" so verändert, daß sie nun am oberen Rand sehr dünn und am unteren Rand viel dicker geworden sind. Sogar Glas bei Raumtemperatur, das man üblicherweise als einen Festkörper empfindet, der wohl spröde brechen aber nicht fließen kann, ist tatsächlich eine Newtonsche Flüssigkeit mit extrem hoher Viskosität bei einem Geschwindigkeitsgefälle, das für den Fall des Fließens solcher Fenster in Kathedralen auf $\dot{\gamma} < 10^{-10}$ [1/s] geschätzt wird.

Es kann als eine akademische – d.h. wenig praxisrelevante – Frage betrachtet werden, ob in realen Flüssigkeiten eine Fließgrenze wirklich existieren kann. Wenn es sich in der praktischen Erfahrung mit den verschiedenartigsten Fluiden, Schmelzen oder Elastomeren gezeigt hat, daß es etwas wie eine Fließgrenze gibt, so kann man dieses rheologische Phänomen auch nutzbringend in der auf Zeiträume von Sekunden oder Stunden – aber nicht auf Jahrhunderte – bezogenen Anwendungstechnik verwenden.

Als Fließgrenze wird eine Grenzschubspannung bezeichnet, unterhalb der sich eine Substanz wie ein Festkörper verhält. Unterhalb der Fließgrenze wird ein Probekörper nur in seiner Form elastisch wie das Modell einer Spiralfeder deformiert. Diese Formänderung verschwindet vollkommen, sobald die Ursache der Deformation, d.h. die bis dahin wirkende Spannung, entfällt. Unterhalb der Fließgrenze verhalten sich die vorgegebene Schubspannung und die resultierende Deformation linear mit dem Elastizitätsmodul als Korrelationsfaktor proportional. Volumenelemente werden temporär in ihrer äußeren Form verändert, aber sie werden nicht gezwungen, ihre Position im Kontext der gesamten Probe irreversibel zu verlassen.

Oberhalb der Fließgrenze beginnt die Substanz tatsächlich zu fließen: die vorgegebene Schubspannung führt zu einer unbegrenzten Deformation. Schubspannung und die resultierende Verformung sind nun über den Korrelationsfaktor "Viskosität" miteinander verbunden.

Ob irgend etwas in einigen hundert Jahren fließen wird, ist für einen Hersteller von Brotaufstrich oder Marmelade unwichtig. Ist sie einmal auf eine Brotscheibe aufgestrichen, so darf sie nicht innerhalb der nächsten 2 bis 3 Minuten von dieser Brot abtropfen, d.h. bevor ein Kind dieses Stück Brot gegessen hat. Wir erwarten, daß der Zahnpastastrang, der aus seiner Tube gedrückt wurde und auf die Borsten der Zahnbürste abgelegt wurde, seine Zylinderform beibehält, bis wir mit dem Zähneputzen anfangen. Wir wissen auch aus Erfahrung, daß bestimmte Farben nicht von senkrechten Wänden ablaufen oder daß in richtig zusammengesetzten Dispersionen die darin enthaltene Partikel

nicht sedimentieren. Offensichtlich können sich in solchen Substanzen intermolekulare und/oder Grenzflächenbindungen zwischen Molekülen oder Mischungskomponenten aufbauen, die zu einem mehr oder weniger festen Netzwerk führen, das unterhalb einer kritischen Schubspannungsgrenze der Zerstörung durch Scherkräfte standhalten kann. Diese gebräuchlicherweise Fließgrenze genannte Schubspannung ist von großer technischer Bedeutung und sie ist, wie im folgenden ausgeführt wird, der Messung zugänglich.

8.2.1 Der Einsatz von CS-Rheometern für die Messung der Fließgrenze von Fluiden

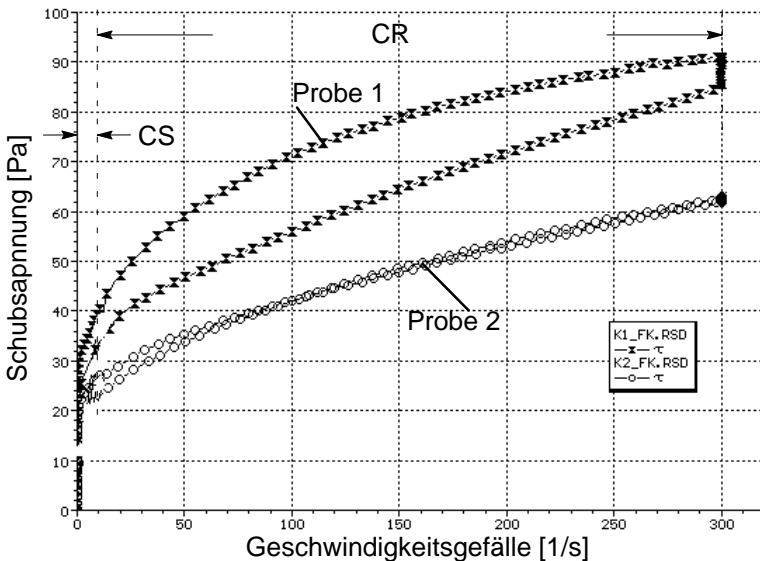


Abb. 120: Hysterese-Fließkurven eines CS Rheometers mit CS- und CR-Kurvenästen zur Kennzeichnung der Fließgrenzen und der thixotropen Struktur von zwei Ketchup-Proben

Die Messung von Fließgrenzen ist ein idealer Anwendungsfall für CS-Rheometer, bei denen Schubspannungen vorgegeben und die resultierende Deformationen gemessen werden. Mit ihnen kann man die Schubspannung zeitlinear so steigern, bis die durch die Fließgrenze definierte Grenze überschritten ist und danach die Substanz zu fließen beginnt. Die vorgegebenen Schubspannung wirkt direkt auf den Rotor, der bei coaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen von der Substanz umgeben ist. Unterhalb der Fließgrenze bildet die Probe eine feste Verbindung zwischen dem äußeren und dem inneren. Erst wenn die

ThermoHaake

Rheologie

wirkende Schubspannung diese für die Substanz charakteristische Fließgrenze überschritten hat, kann sich der Rotor anfangen zu drehen der Deformationssensor ein Verformungssignal liefern. Beim Registrieren einer CS-Fließkurve, bei der die Ordinate für die Schubspannung und die Abszisse für das Geschwindigkeitsgefälle vorgesehen ist – dies ist gebräuchlicher ist als die umgekehrte Bestimmung der Koordinaten – steigen die Meßpunkte senkrecht an der Ordinate hoch, bis die Fließkurve sich nach Erreichen der Fließgrenze und dem erstmaligen Auftreten eines deutlich von null abweichenden Geschwindigkeitsgefälles erkennbar von der Ordinate entfernt: dies wurde bereits in Abb. 25 – schwarze Meßpunkte – gezeigt. Der Punkt, an dem die Fließkurve vom anfänglichen senkrechten Anstieg auf der Ordinate abweicht, ist bei CS-Fließkurven normalerweise sehr deutlich zu erkennen und dies ermöglicht so die klare Bestimmung dieses kritischen Schubspannungswertes. In Abbildung 25 war auch schematisch dargestellt, wie eine entsprechende Fließkurve, die mit einem mit einer Torsionsfeder als Schubspannungssensor ausgerüsteten CR-Viskosimeter gewonnen wurde, aussieht.

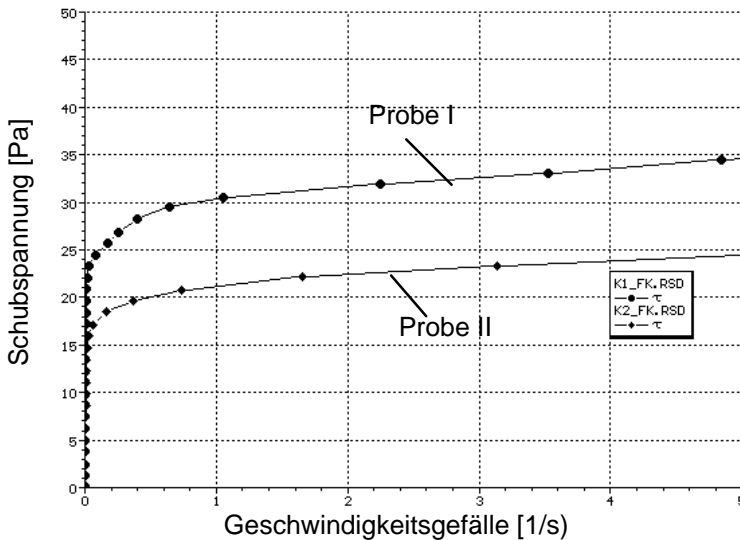


Abb. 121: Vergrößerter Ausschnitt der Fließkurven aus der Abb. 120

Die Abb.120 zeigt die Fließkurven von zwei Ketchup-Proben, die sich in Hinblick auf deren Fließgrenzen und die Größe ihrer thixotropen Struktur unterscheiden. Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, zuerst im CS-Modus gefahren, um die Fließgrenze herauszuarbeiten. Danach wurde auf den CR-

Modus umgeschaltet, damit an Hand einer einzigen Hysterefläche die Größe der thixotropen Struktur ermittelt werden konnte. Es ist oft sinnvoll, wie in Abb. 121 dargestellt, den angezeigten Geschwindigkeitsgefällebereich der Fließkurve wesentlich zu verkleinern, da dann das Abknicken der Fließkurve an der Fließgrenze prägnanter erscheint. Es lohnt sich, die Geschwindigkeitsgefälledaten in einem sehr kleinen Bereich näher zu betrachten – hier zwischen $\dot{\gamma} = 0$ bis 5 1/s, um die Fließgrenzen der Proben 1 und 2 als $\tau_1 = 24$ und $\tau_2 = 16$ (Pa) bestimmen zu können. Die entsprechenden weniger gute Werte aus Abb. 120 wären als $\tau_1 = 30$ Pa und $\tau_2 = 22$ Pa abzulesen gewesen.

8.2.2 Der Gebrauch von CR-Rheometern zur Bestimmung einer Fließgrenze

In Abb. 25 war eine Fließkurve – Dreieck-Meßpunkte – gezeigt, die mit einem CR-Rheometer/Viskosimeter mit einer "weichen" Torsionsfeder bestimmt wurde. Dieser Federsensor benötigt ein 90° Verdrehung, um den vollen Drehmomentbereich zu überstreichen. Bei diesen Instrumenten wird das Drehzahlsignal nicht direkt am Drehkörper abgegriffen, sondern es wird vom Tachometer-Generator geliefert. Diese beiden Konstruktions-Elemente sind mit der verdrillbaren Torsionsfeder miteinander verkuppelt. Unterhalb der Fließgrenze unterscheiden sich die Drehzahlen von Motor/Tachometer-Generator und die des Rotors: Bei CR-Modus dieser Instrumente wird der Motor ist so programmiert, daß sich seine Achse und die des Tachometer-Generators bereits zu drehen beginnt, während der Rotor noch immer durch die ihn umgebende, unterhalb der Fließgrenze noch als Festkörper zu bezeichnende Substanz zum Stillstand gezwungen wird. Der Tacho-Generator produziert ein Drehzahlsignal für die Abszisse und die resultierende Verdrillung des Federsensors ergibt ein Ordinaten-Signal, das linear vom Federkoeffizienten des Sensors abhängt. Bei einer solchen Fließkurve ist das schräg noch oben gerichtete Kurvenstück und speziell dessen Winkel ein Kennzeichen der Art der Meßfeder aber nicht für die Art der Prüfsubstanz. Bei Erreichen der Fließgrenze befreit sich der Rotor von der Verklammerung der Probe im Ringspalt und damit kann dann die Rotordrehzahl sekundenschnell auf den aktuellen Wert der Motordrehzahl beschleunigt werden. Bei der Weiterführung des Fließkurvenprogramms bleiben die Drehzahlen von Rotor und Motor identisch. Die Fließkurve ändert nach Überschreiten der Fließgrenze ganz offensichtlich ihre Steigung. Gebräuchlicherweise wird der entsprechende Ordinatenwert dieses Wendepunktes der Fließkurve als Fließgrenze bezeichnet, auch wenn der Wert oft etwas höher liegt als die mit einem CS-Rheometer gemessene Fließgrenze.

In den letzten Jahren auf den Markt gekommen CR-Viskosimeter verwenden "steife" Meßfeder, die sich in dem Bereich von 0 bis 100% des Drehmomentes nur um einen Winkel von 0.5° verdrehen. Bei diesen Sensoren wäre der Steigungswinkel des ersten Kurvenstückes von Abb. 25 angenähert 90°, d.h.

dieser Teil der Fließkurve verläuft fast vertikal. Die Bestimmung der Fließgrenze wird aber noch besser mit diesen Viskosimetern mit der "Methode der geregelten Deformation" bestimmt, die im folgenden – Abb. 128 – beschrieben wird.

8.2.3 Die Bedeutung von τ_{01} und τ_{02}

Der Vergleich von Abb. 120 mit Abb. 121 zeigt, daß sogar Fließkurven, die mit einem CS-Rheometer aufgenommen werden und bei denen ein weiter Bereich des Geschwindigkeitsgefälles überstrichen wird, zur genauen Bestimmung der Fließgrenze nicht ideal sind. Es lohnt sich, die Fließkurve wie unter einem Vergrößerungsglas in einem sehr kleinen Bereich des Geschwindigkeitsgefälles näher zu betrachten – hier zwischen $\dot{\gamma} = 0$ bis $\dot{\gamma} = 5 \text{ 1/s}$ –, um die Gel-Fließgrenzen der Proben 1 und 2 als $\tau_1 = 24$ und $\tau_2 = 16 \text{ Pa}$ bestimmen zu können. Die entsprechenden weniger gut definierten Werte, die aus Abb. 120 abzulesen sind, wären $\tau_1 = 30$ und $\tau_2 = 22 \text{ Pa}$.

Wie bereits erwähnt, benötigt man zur Bestimmung genauer Fließgrenzen möglichst große τ -Signale und folglich geeignete Meßeinrichtungen mit kleinen Schub-Faktoren A : Die Fließgrenze sollte zumindest 40% des Schubspannungsbereiches, der sich aus der Kombination von Rheometer und Meßeinrichtung ergibt, ausmachen, um den prozentualen Fehler bei der Fließgrenzenbestimmung klein zu halten. Wenn Vorversuche ergeben haben, daß die erkennbaren Werte der Fließgrenzen von τ_{01} und erst recht τ_{02} nur ca. 10% des gewählten Bereiches der Schubspannung ergeben, so muß man andere Meßeinrichtungen mit einer größeren wirksamen Oberfläche wählen – kleinere Schubfaktoren A –, die bei sonst identischen Versuchsbedingungen größere Schubspannungswerte liefern. Allein eine elektrische Verstärkung kleiner Schubspannungssignale erhöht die Signifikanz von Meßwerten in Wirklichkeit nicht, da ja in diesem Fall der Toleranzbereich in gleichem Maße verstärkt würde wie der Meßwert. Die Messung kleiner Fließgrenze ist besonders kritisch, wenn es um die Rest-Fließgrenze geht, die nach einem vollen Rampenzyklus auf der Abwärtskurve nach Ablauf der t_3 -Zeit gemessen werden soll. Diese Rest-Fließgrenze verhindert in Dispersionen, die in einer vorrangegangenen Produktionsphase vom Gel zum Sol umgewandelt und dadurch vergleichsweise niedrigviskos wurden, eine momentane Sedimentation von Partikeln bzw. das Ablaufen einer Farbe von einer vertikalen Wand. Selbst der schnellste thixotrope Wiederaufbau einer Netzwerkstruktur kann zu langsam sein, wenn die Partikel bereits in den ersten Momenten nach dem Stillstand sedimentieren oder die Farbe schon Tropfen gebildet hat. In der Fachliteratur wird oft zwischen der Fließgrenze τ_{01} auf der Aufwärtskurve und der Rest-Fließgrenze τ_{02} auf der Abwärtskurve unterschieden. Letztere ist technisch gesehen in den meisten Fällen wichtiger als die Gel-Fließgrenze. 95% aller Viskosimeter/Rheometer auf der Welt funktionieren im CR-Modus und sie sind fast alle nicht genau genug für die Mes-

sung der τ_{02} -Werte. Diese werden in der technischen Fachliteratur nur selten erwähnt und in vielen Labs wird ihre Bedeutung hinsichtlich der Qualitätskriterien für ein Produkt, z.B. Lagerfähigkeit von Dispersionen, unterschätzt. Mit der neuen Generation moderner und empfindlicher CS-Rheometer und der dadurch gegebenen Möglichkeit diese Rest-Fließgrenzen zu messen, wird sich dies hoffentlich ändern.

Viele preisgünstigere Viskosimeter liefern keine kontinuierlichen, sondern punktweise aufgenommene Fließkurven. Normalerweise werden solche Fließkurven für den Bereich unterhalb des niedrigsten Wertes des Geschwindigkeitsgefälles in Richtung auf die Ordinate extrapoliert, um eine Andeutung von τ_{01} und τ_{02} zu erhalten. Hätte man dies in Abb. 120 auf der Abwärtskurve der Probe 1 unter der Annahme getan, daß der niedrigste, mit dem Viskosimeter erreichbare Geschwindigkeitsgefällewert $\dot{\gamma} = 2,5 \text{ 1/s}$ ist, so würde die extrapolierte Abwärtskurve die Ordinate bei $\tau_{02} = 35 \text{ Pa}$ schneiden, was doppelt so hoch wie der wirkliche Wert ist: Nahe der Fließgrenze sind die Fließkurven stark gekrümmt.

8.2.4 Bestimmung von τ_{01} u. τ_{02} durch Extrapolation zur Ordinate

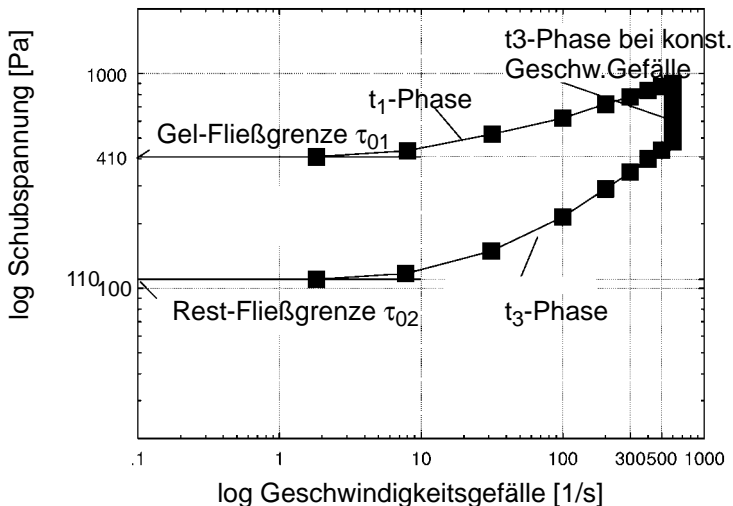


Abb. 122: CR-Viskosimeter-Fließkurven mit doppelt-logarithmischer Skalierung und Extrapolation auf die Ordinate zur Fließgrenzenbestimmung.

Will man eine vergleichende Differenzierung zwischen thixotropen Flüssigkeiten anstellen, lohnt es sich manchmal, das Potential einer anderen Extrapolationsmethode auszuschöpfen: Wird die Hysteresekurve von thixotropen Substanzen in einem Diagramm mit doppellogarithmischer Skalierung dargestellt, erhält man oft Kurven, wie in Abb. 122 gezeigt. Gibt es genügend Daten im niedrigen Geschwindigkeitsgefällebereich, besonders bei der Abwärtskurve, so sind diese meist mehr oder weniger genau auf einer Linie parallel zur Abszisse angeordnet. Extrapoliert man diese Meßwerte niedrigsten Geschwindigkeitsgefälles in Richtung auf die Ordinate, erhält man oft recht vernünftige Werte für Fließgrenzen.

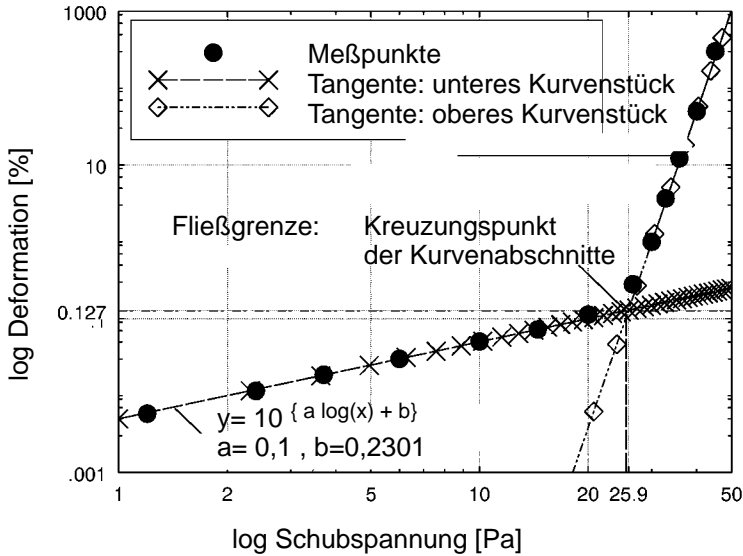
8.2.5 Die Verwendung einer doppellogarithmischen Skalierung für Fließkurven thixotroper Proben, um leichter zu Fließgrenzen auf der Schubspannungsordinate extrapolieren zu können

Mit den neuen CS-Rheometern eröffnet sich eine neue Methode zur Bestimmung von Fließgrenzen. Hierbei wird ein Programm mit linear ansteigenden Schubspannungen τ gewählt und die resultierenden Deformationen γ gemessen – Abb. 123. Aufgrund der sehr hohen Meßempfindlichkeit des inkrementalen Drehwinkelfühlers ist es möglich, auch bei sehr kleinen Schubspannungen signifikante Werte der resultierenden Deformation zu erhalten, die bereits in einer Größenordnung von 0.01% oder noch darunter bestimmt werden können. Die in einem Diagramm von Deformation über der Schubspannung mit doppelt-logarithmischer Skalierung aufgezeichneten Meßpunkte bilden zwei deutlich in ihrer Steigung unterschiedliche Kurvensegmente. Das erste Segment stellt sehr angenähert eine Gerade mit kleinem Steigungswinkel dar: Im Bereich dieser Schubspannungen wird die Substanz nur elastisch verformt. Die Steigung der Tangente zu diesem Kurvensegment ist ein Maß für den "Feder-Koeffizient" des unterhalb der Fließgrenze als Festkörper anzusprechenden Fluids. Bei Erreichen der Fließgrenze geht die Kurve der Meßpunkte in ihr zweites Kurvensegment über. Der Steigungswinkel des zweiten Segmentes ändert sich deutlich gegenüber der Steigung des ersten Segmentes – ein Zeichen für den Beginn des Fließens.

Digital läßt sich die Fließgrenze eines Fluides durch ein computerunterstütztes "Curve-fitting" an beide Kurvensegmente bestimmen. Der vom Rechner ermittelte Schnittpunkt der Tangenten beider Regressionsgeraden stellt dann die Fließgrenze dar.

ThermoHaake

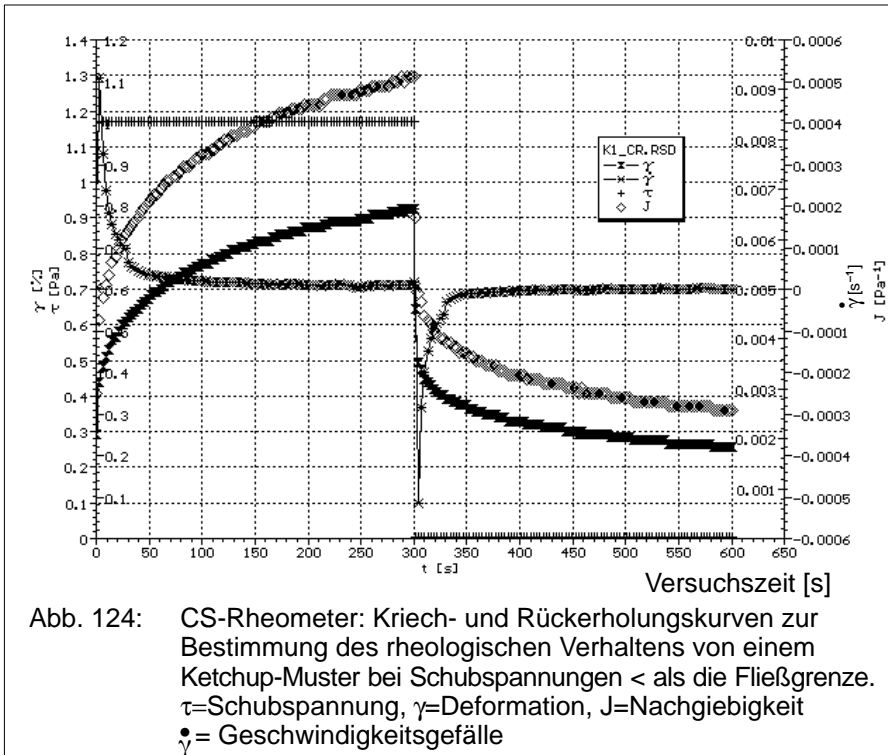
Rheologie



Regressionsgleichung $\rightarrow y = 10 (a \log x + b)$ mit $a = 1,36$ und $b = 2,01$ für steilen Kurvenast

Abb. 123: CS-Rheometer zur Bestimmung der Fließgrenze in einem Diagramm von Deformation/Schubspannung

8.2.6 Kriech- und Rückerholungskurven zur Bestimmung des zeitabhängigen rheologischen Verhaltens von Fluiden bei Versuchen mit kleinen Schubspannungen



Dispersionen sind immer mehr oder weniger viskoelastisch und deshalb erscheint es sinnvoll zu untersuchen, ob die Kriech- und Rückverformungsversuche nicht auch Daten liefern können, die u.a. mit der Fließgrenze in Zusammenhang gebracht werden können. Abb. 124 zeigt die Meßergebnisse für ein Ketchup-Muster K1. Bei Vorgabe eines konstanten Schubspannungswertes – in diesem Beispiel: $\tau = 1 \text{ Pa}$ – wird die Deformation γ und das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ als Funktion der Versuchszeit t bestimmt. An Hand dieser Kriechversuche kann man erkennen, daß ein solches Ketchup-Muster sich als Reaktion auf die vorgegebene sehr kleine Schubspannung zuerst elastisch verformt: Es ergibt sich eine spontane Verformung und erst danach trennt sich die Deformations/Zeitkurve von der Ordinate. Erst nach längerer Zeit steigt die Kurve mit einem konstantem Winkel an, der andeutet, daß die Probe bei verlängerter Versuchszeit unendlich großen Verformungen ausgesetzt wird:

Thermo Haake

Rheologie

die Probe fließt mit konstanter Viskosität. In der Kriechphase dieses Versuches sind elastische und viskose Reaktionen – am Anfang mehr elastisch und später mehr viskos – auf die aufgeprägte Schubspannung miteinander und nicht gegeneinander differenzierbar kombiniert. Der Übergang vom Festkörper-Charakter des Fluids zur als Flüssigkeit anzusprechenden Probe ist stark zeitabhängig.

Da verschiedene vorgegebene Schubspannungen – natürlich innerhalb der Grenzen der linearen Viskoelastizität – viele ähnliche Kriech- und Rückverformungskurven ergeben, ist es sinnvoll, die Deformations/Zeitkurven in die entsprechenden Kurven der Nachgiebigkeit $J = \gamma / \tau$ umzuwandeln, um den Einfluß des Schubspannungs-Parameters auf die Meßkurve zu eliminieren.

In der Rückverformungsphase kann man zwischen den beiden viskosen und elastischen Reaktionen des Fluids unterscheiden. Läßt man der Rückerholung "unendlich" lange Zeit, so wird erkennbar, wieviel von der in der Kriechphase verursachten Verformung durch die elastische Rückverformung zurückgewonnen werden kann. Wenn die Rückerholungs/Zeitkurve wieder horizontal verläuft – die verbleibende Verformung zeigt erneut den Festkörper-Charakter des Fluids an – ist diese Restverformung ein Maß für das in der Kriechphase wirksam gewordene, irreversible Fließen.

Aus diesen Kriech- und Rückverformungskurven läßt sich viel von dem rheologische Verhalten von Fluiden ableiten, und dieses läßt u.a. Rückschlüsse zu über die Zusammensetzung und der Homogenität von Dispersionen oder von Polymerschmelzen.

Die Fließgrenze bei viskoelastischen Proben ist ein wichtiger rheologischer Wert, aber man darf dabei nicht übersehen, daß es sich dabei um einen transienten, zeitabhängigen Wert handelt. Er ist keine echte, von den Versuchsbedingungen unabhängige Materialkenngröße zur eindeutigen Abgrenzung des Festkörper- vom Fließverhaltens eines Fluids.

Abb. 125 zeigt den Unterschied von zwei Ketchup-Proben K1 und K2 hinsichtlich ihres zeitabhängigen viskoelastischen Verhaltens bei Vorgabe einer konstanten Schubspannung von $\tau = 1 \text{ Pa}$ in der Kriechphase und von $\tau = 0 \text{ Pa}$ in der Rückerholungsphase.

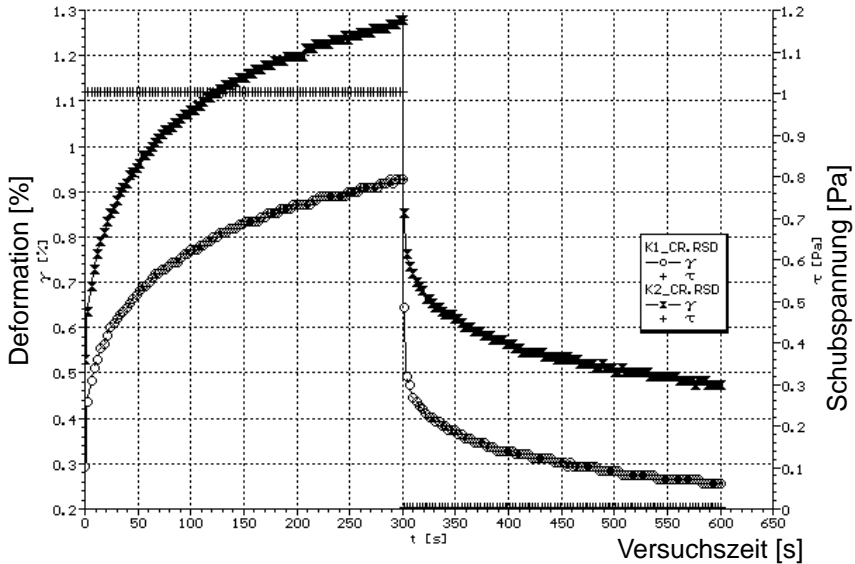


Abb. 125: CS-Rheometer: Kriech- und Rückerholungskurven von 2 Ketchup-Mustern K1 und K2 zur Bestimmung ihrer Fließgrenzen und ihres viskoelastischen Verhaltens.

8.2.7 Der Einsatz von sternförmigen Flügeldrehkörpern mit CR-Viskosimetern zur Kennzeichnung von Fließgrenzen

Der Einsatz von solchen Flügeldrehkörpern ermöglicht Fließgrenzenmessungen, die auf den ersten Blick als vergleichsweise "primitiv" erscheinen. Diese Meßmethode ist aber oft gerade besonders geeignet Fließgrenzen an Proben zu bestimmen, die eine sehr schwache thixotrope Struktur aufweisen. Bei diesen Proben kann allein das Einfüllen in enge Meßspalte von coaxialen Zylinder- bzw. von Kegel/Platte-Meßeinrichtungen diese Struktur zerbrechen. Es kann dann Stunden oder Tage dauern, sich die Gelstruktur erneut vollständig aufgebaut hat. Bei Proben wie Joghurt mit ihrer biologischen Struktur kann ein einmaliges Zerstören durch Scherung irreversibel sein.

Ein großer Vorteil der sternförmigen Drehkörper liegt darin, daß sie – vorsichtig in Probe eingetaucht – deren festkörperartigen Gelstruktur nicht zerstören. Für diese Versuche können die Proben in ihren handelsüblichen Verpackungsbechern verbleiben, wie sie z.B. für Joghurts, Speiseeis oder Puddings verwendet werden. In den jeweiligen Herstellungsbetrieben können 10 oder 20 dieser Becher über Nacht in einen Kühlschrank gestellt werden, so daß alle

Thermo Haake

Rheologie

Proben am nächsten Morgen die gewünschte gleiche Versuchstemperatur von z.B. 20°C aufweisen. Die Proben werden dann in ihren Bechern in Hinblick auf ihre Fließgrenzen untersucht, d.h. ein Umfüllen in Meßspalte von Meßeinrichtungen von Rotations-Viskosimetern oder -rheometern ist weder nötig noch erwünscht.

Vor dem Beginn der Messung wird der gewählte Probenbecher unter dem Viskosimeter und damit unter dem Flügeldrehkörper angeordnet und gegen ein Verdrehen gesichert. Bei einem CS-Rheometer, wie z.B. das RheoStress RS100, wird die untere Meßbecheraufnahme so lange aufwärts bewegt, bis der Flügeldrehkörper vollständig in der Substanz eingetaucht ist: der obere Rand des Drehkörpers soll von Versuch zu Versuch gleichartig jeweils 5 oder 10 mm unterhalb der Oberfläche der Substanzprobe angeordnet sein. Die schmalen Drehkörperflügel schneiden wie Messer in die Substanz, zerstören jedoch nicht die thixotrope Gelstruktur der Masse: weder zwischen den Flügeln noch außerhalb der Reichweite der Flügel. Wirkt nun ein vom Rheometer vorgegebenes Drehmoment auf den Rotor, so bildet sich eine Scher-oberfläche an der Außenseite des durch den Drehkörper gebildeten Probenzylinders, wobei die Breite der Flügel den Durchmesser dieses Zylinders darstellt.

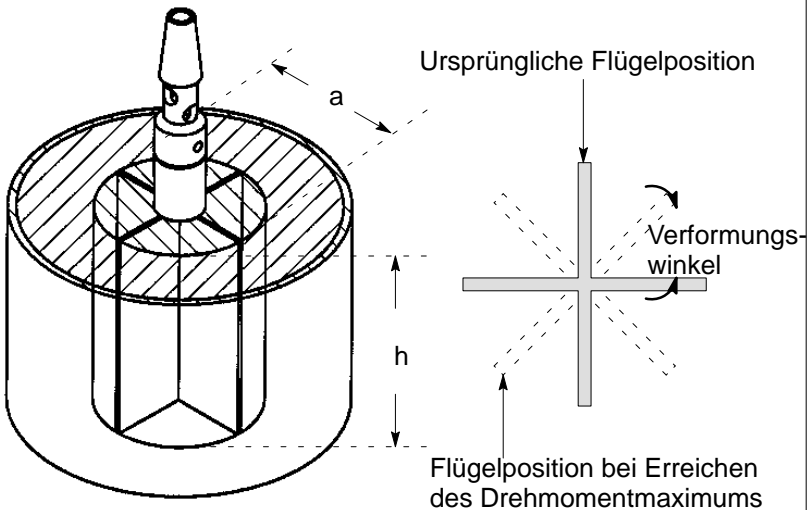


Abb. 126: Flügeldrehkörper eingetaucht in einen großen Behälter gefüllt mit einer Probe, die eine Fließgrenze aufweist. In dieser Schema-Abbildung ist der Verformungswinkel bis zum Überschreiten der Fließgrenze übergroß gezeichnet.

Thermo Haake

Rheologie

Überschreitet die Schubspannung an dieser Zylinderoberfläche die Fließgrenze der zu untersuchenden Fluids, so wird diese aufgeteilt: einerseits in die Masse, die sich innerhalb des Zylinder zusammen mit dem Drehkörper dreht, und andererseits in die Masse, die außerhalb des Drehkörperbereiches weiterhin in Ruhe verbleibt. Der rotierende Drehkörper bohrt sozusagen ein Loch in die den Becher füllende, als Festkörper anzusprechende Substanz. Bei Proben wie Joghurt oder Pudding verbleibt die Masse außerhalb des Drehkörpers wie die Masse, die sich innerhalb des Probenzylinders zwischen den Drehkörperflügeln befindet in Ruhe und fest. Nur die Probe in der sehr dünne Grenzschicht zwischen dem rotierenden Probenzylinder und der äußeren ruhenden Masse wird stark geschert und in ihr wird die thixotrope Gelstruktur schnell vollständig zerstört. Dadurch fällt der viskose Widerstand der Probe gegen Scherung in dieser Grenzschicht innerhalb einiger Sekunden oder noch schneller fast auf Null.

Dieser Versuch mit einem Flügeldrehkörper zur Fließkörperbestimmung ist einfach und schnell. Durch die Verwendung eines Kühlschanks während der Nacht benötigt man keine zusätzliche Zeit in der normalen Arbeitszeit zur Temperierung der Probe auf die Solltemperatur. Entnimmt man die Becher am nächsten Morgen ihrem temperierten Lagerraum und führt man den Test wenige Minute später durch, so kann man davon ausgehen, daß die Testtemperatur immer noch der Lagertemperatur entspricht. Nach Eintauchen des Flügeldrehkörpers in der Substanz wird kurz danach der eigentliche Versuch mit einem zeitlinearen Anstieg des vorgegebenen Drehmomentes begonnen. Dieses ist linear mit der in der Grenzschicht des Probenzylinders wirksamen Schubspannung verknüpft. Bestimmt werden soll in Abb. 127 die Deformation – runde Meßpunkte – und das Geschwindigkeitsgefälle – Rechteck-Meßpunkte – als Funktion der ansteigenden Schubspannung, bei der nach Überschreiten der Fließgrenzen-Schubspannung die Deformation "unendlich" und deren Messung abgebrochen wird und das Geschwindigkeitsgefälle abrupt ansteigt: der Drehkörper beginnt zu rotieren und erreicht in Sekunden ungehindert durch die auf Minimalviskosität gescherte Grenzschicht die Maximaldrehzahl. Die Deformation-Kurve deutet an, daß in einem Kriechvorgang schon eine meßbare Deformation der Probe in der Grenzschicht auftritt, bevor mit Erreichen der Fließgrenze die Bindungskräfte zerstört werden, die das Fluid zum Festkörper machen.

Bei den meisten thixotropen Substanzen mit einer Fließgrenze ist dieser Versuch meist in einem Bruchteil einer Minute beendet. So sollte es möglich sein, mit dieser Meßmethode die Fließgrenzen von 10 Proben in etwa 20 Minuten zu bestimmen. Diese Fließgrenze ist ein Maß u.a. für die Steifigkeit, die Lagerstabilität oder die Schnittfestigkeit z.B. eines Puddings und dieser Wert zeigt eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischungskomponenten, deren

ThermoHaake

Rheologie

Homogenität, der Ausbildung des Gelzustandes usw. Während die Fließgrenze in den Versuchen mit Flügeldrehkörpern mathematisch gut definiert werden kann, so hat er doch einen relativen Charakter im Hinblick auf ein Produkt und seine Qualität aus der Sicht des Anwenders oder Verbrauchers.

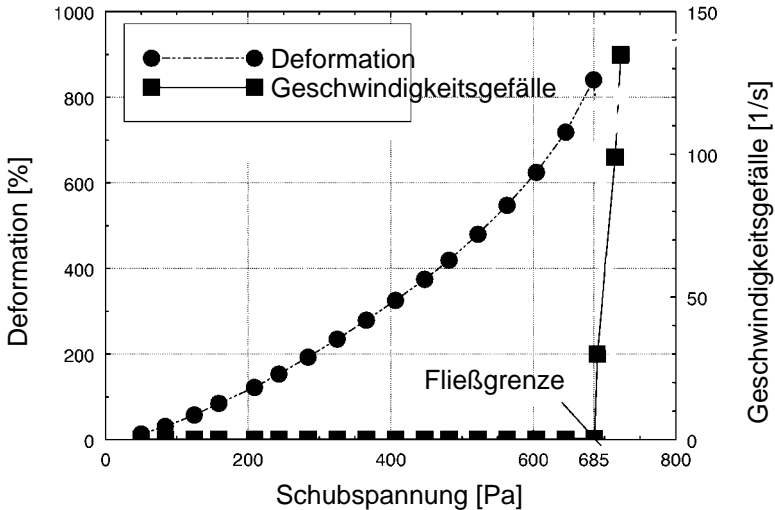


Abb. 127: CS-Rheometer verwendet in einem Kriechversuch zur Bestimmung einer Fließgrenze an einem Joghurt-Muster.

Die Messungen mit einem Flügeldrehkörper erfordern nicht prinzipiell ein technisch sehr hochwertiges CS-Rheometer. Technisch einfachere und eine geringere Investition erfordernde CR-Rheometer/Viskosimeter können für entsprechende Versuche zur Fließgrenzenbestimmung ebenfalls mit Erfolg eingesetzt werden. Erforderlich ist, daß diese Viskosimeter einen Schreiber-ausgang aufweisen, damit der zeitliche Verlauf der Schubspannung aufgezeichnet werden kann. Bei diesen Versuchen rotiert der Flügeldrehkörper mit einer kleinen konstanten Drehzahl. Es wird die Meßkurve der resultierenden Schubspannung als Funktion der Meßzeit registriert, die auf ein Maximum ansteigt und danach wieder mehr oder weniger schnell auf kleine Schubspannungswerte abfällt – Abb.128. Das Maximum der Schubspannung kennzeichnet die Fließgrenze der untersuchten Substanz. Normalerweise wird der Versuch kurz nach Überschreiten des Maximalwertes abgebrochen. Der zeitlich

ThermoHaake

Rheologie

weiterer Verlauf der Kurve beschreibt undefinierbare Versuchsbedingungen des Drehkörperwiderstandes in der Grenzschicht bis zu der im Außenbereich ruhenden, ungesicherten Probe und dieser letzte Teilabschnitt der Kurve läßt sich rheologisch nicht sinnvoll deuten.

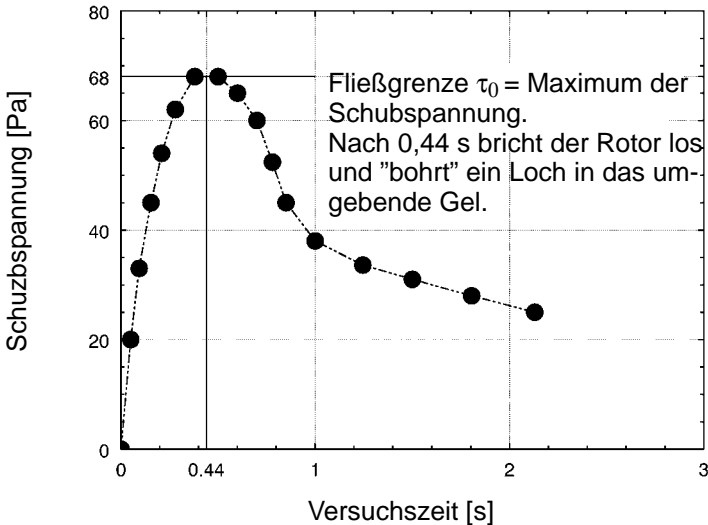


Abb. 128: CR-Rheometer/Viskosimeter: Fließgrenzenmessung mit einem Flügeldrehkörper

Diese Meßmethode mit dem Flügeldrehkörper dient der sicheren Bestimmung der Fließgrenze eines ungesicherten Gels. Der Rotor kann offensichtlich nicht die gesamte Masse im Becher zum Fließen bringen, sodaß der Solzustand der gesamten untersuchten Probe nicht erreicht wird. Von einem Versuch, einen sinnvollen Wert τ_2 in einer Hysteresis-Abwärtskurve zu bestimmen, muß daher abgesehen werden.

Unter der Annahme, daß die Probe sowohl entlang der zylindrischen Oberfläche wie auch an den beiden scheibenförmigen Endflächen des Drehkörpers einer bis zur Fließgrenze steigenden Schubspannung ausgesetzt werden kann, bis der Zusammenhalt in der Grenzschicht zum in Ruhe verbleibenden äußeren Gel zusammenbricht – hierbei bleibt der kleine Durchmesser der Rotorachse unberücksichtigt –, kann man folgende Gleichung anwenden:

Thermo Haake

Rheologie

Drehmoment M_{d-e} , das auf die beiden Endflächen des Flügeldrehkörpers wirkt:

$$M_{d-e} = 2 \cdot \int_0^r 2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \tau_0 \cdot dr = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \tau_0$$

Wirksames Drehmoment M_d , das auf den Flügeldrehkörper wirkt:

$$M_{d-c} = 2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \tau_0$$

Gesamtdrehmoment M_d , das auf den Flügeldrehkörper wirkt:

$$M_d = M_{d-c} + M_{d-e} = (2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3) \cdot \tau_0 = 2\pi \cdot r^2 \cdot \tau_0 \left(h + \frac{2}{3} \cdot r \right) \quad [66]$$

M_d = gemessenes Drehmoment

τ_0 = Fließgrenze [Pa]

h = Höhe des Flügelteils des Drehkörpers [m],

r = Radius des Flügeldrehkörpers [m]

Je größer das Verhältnis von Rotorlänge zu dem Rotordurchmesser ist, um so kleiner wird der Beitrag den die beiden Endflächen des Flügeldrehkörpers auf den Wert des gemessenen Wertes der Fließgrenze τ_0 ausüben. Wenn dies Verhältnis Werte über "2" annimmt, so ist der Beitrag τ_0 nur etwa 1 %. Dies kann in Versuchen mit mehreren Flügeldrehkörpern, die sich in der Höhe, jedoch nicht in ihrem Durchmesser unterscheiden, verifiziert werden. Um Wandeffekte – denkbare Einfluß der Becherwandung auf das Meßergebnis – zu minimieren, sollte der Durchmesser des Testbehälters/Transport-Bechers mindestens zweimal so groß sein wie der Rotordurchmesser und der Rotor sollte völlig im Becher eingetaucht sein, so daß die Abstände vom Rotor zum Becherboden und zur Oberfläche der Substanz gleich und nicht geringer als 5 mm sind.

Hinweis:

Die rheologische Untersuchung einer thixotropen Substanz – d.h. die Bestimmung der gesamten zum Zusammenbrechen der thixotropen Struktur notwendigen Energie, die Geschwindigkeit der Sol/Gel-Rückbildung und die Größenordnung ihrer Fließgrenzen – reproduzierbar zu gestalten, ist schwierig, da deren Vorbehandlung – Lagerzeit, Lagertemperatur und eventuell angewandte Methode zum Einfüllen in die Meßeinrichtungen – vor Beginn des eigentlichen Versuches die Meßwerte stark beeinflusst. Für solche Untersuchungen müssen geeignete Versuchsparameter in Vorversuchen ermittelt und optimiert werden. Diese müssen dann für alle weiteren Versuche an ähnlichen Proben strikt eingehalten werden, um vergleichbare Meßergebnisse zu erzielen. Wenn es nur um die Messung von Fließgrenzen geht, mit denen thixotrope Fluide sehr gut in Hinblick auf ihre rheologische Qualität gekennzeichnet werden können, bietet der Einsatz von Flügeldrehkörpern eine hervorragende, schnelle, gut reproduzierbare und preiswerte Lösung.

9. Die mathematische Auswertung von an nicht-Newtonschen Flüssigkeiten gewonnenen rheologischen Meßergebnissen

9.1 Die Umwandlung von Fließ- in Viskositätskurven

Werden in Rotations-Rheometern der CS-Ausführung konstruktiv gut ausgelegte Meßeinrichtungen verwendet, so kann man bei stationärem Fließen wie bei dynamischen Versuchen das vorgegebene Drehmoment in die entsprechende Schubspannung und die gemessene Drehzahl bzw. den Drehwinkel in das betreffende Geschwindigkeitsgefälle unter Verwendung von eindeutigen mathematischen Beziehungen umwandeln. Entsprechend kann auch bei CR-Rheometern und -Viskosimetern verfahren werden. Aus der Beziehung zwischen diesen beiden Werten von Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle- sie wird heutzutage meist automatisch in Form einer Fließkurve registriert – ergibt sich das Fließverhalten einer Substanz. Die Fließkurve könnte auch als rheologischer "Fingerabdruck" einer Substanz bezeichnet werden. Unterschiedliche Substanzen werden am besten durch den Vergleich ihrer Fließ- und Viskositätskurven beurteilt. Hierbei sollte die Fließkurve entweder einen möglichst weiten Bereich des Geschwindigkeitsgefälles überstreichen oder speziell auf das Geschwindigkeitsgefälle abgestimmt sein, das für den Verarbeitungsprozeß oder die praktische Anwendung der jeweiligen Probe charakteristisch ist.

Hinweis:

Bei rheologischen Versuchen erhält man immer zuerst die Beziehung zwischen der vorgegebenen Schubspannung und dem resultierenden Geschwindigkeitsgefälle (bei CS-Rheometern) oder zwischen dem vorgegebenen Geschwindigkeitsgefälle und der resultierenden Schubspannung (bei CR-Rheometern/Viskosimetern).

ThermoHaake

Rheologie

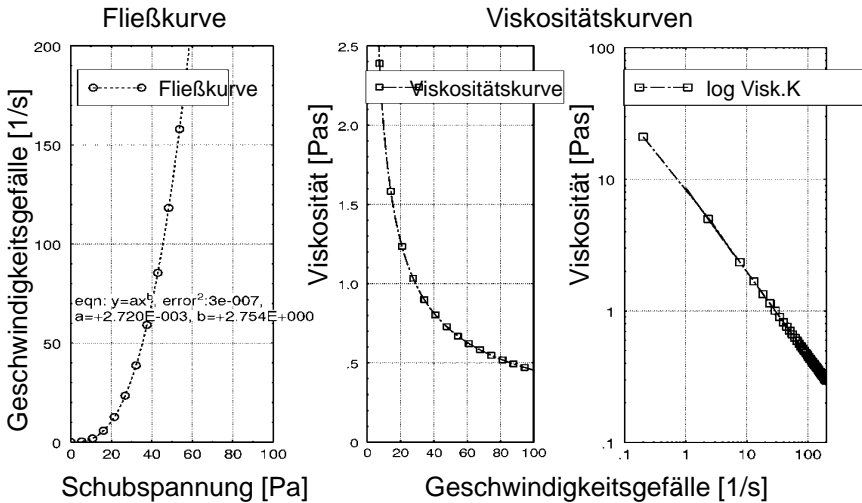


Abb. 129: CS-Rheometer: Gemessene Fließkurve und durch Umrechnung ermittelte Viskositätskurven

Die Fließkurve, die gemessen und aufgezeichnet wurde, ist für viele Laborleiter oder Verfahreningenieure nur von begrenztem Nutzen. Ihnen sind die Viskositätskurven wichtiger, die anscheinend aussagekräftiger sind, da sie besser definieren, wie weit nicht-Newtonschen Fluide – Farben, Pasten oder Schmelzen – mit steigenden Geschwindigkeitsgefällen oder z.B. ansteigenden Durchflußraten durch Rohrleitungen immer dünnflüssiger und damit schneller pumpbar werden.

Ein großer Vorteil der modernen Computer liegt darin, daß eine Umwandlung von Fließ- in Viskositätskurven in Sekunden möglich ist, und die "mühsame" Arbeit der manuellen Umrechnung der Meßdaten weitgehend der Vergangenheit angehört. Diese Umwandlung liefert für viele nicht etwa bessere, aber möglicherweise sinnvollere Daten.

Das gleiche gilt für Viskositätskurven mit doppellogarithmischer Skalierung, die im Vergleich zu Viskositätskurven mit linear Skalierung einen besseren Überblick über die ausgeprägten Viskositätsveränderungen in einem weiten Bereich des Geschwindigkeitsgefälle bietet, z.B. bei der Viskosität von Vollblut, die in einem Bereich von 4 Dekaden des Geschwindigkeitsgefälles graphisch dargestellt sein sollte

9.2 Das Konzept der "scheinbaren" und "wahren" Viskosität

Es ist einfach, das Fließverhalten einer Newtonschen Flüssigkeit auf einen einzigen Zahlenwert zu komprimieren, da die Fließkurve als Gerade mit konstanter Steigung α verläuft. Damit ist auch der $\tan \alpha_1 = \eta$ konstant und mit ihm der eine für die gemessene Flüssigkeit charakteristische Viskositätswert η .

$$\tau = \tan \alpha \cdot \dot{\gamma} = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Mißt man eine nicht-Newtonsche Flüssigkeit und berechnet die Wertepaare von Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle für mehrere Punkte auf der nicht-linearen Kurve (die durchgezogene Linie in Abb. 130), so erhält man unterschiedliche Viskositätswerte – z.B. η_1 , η_2 und η_3 –, die bedeutungslos sind, wenn sie nicht mit den entsprechenden Geschwindigkeitsgefällewerten in Beziehung gesetzt werden.

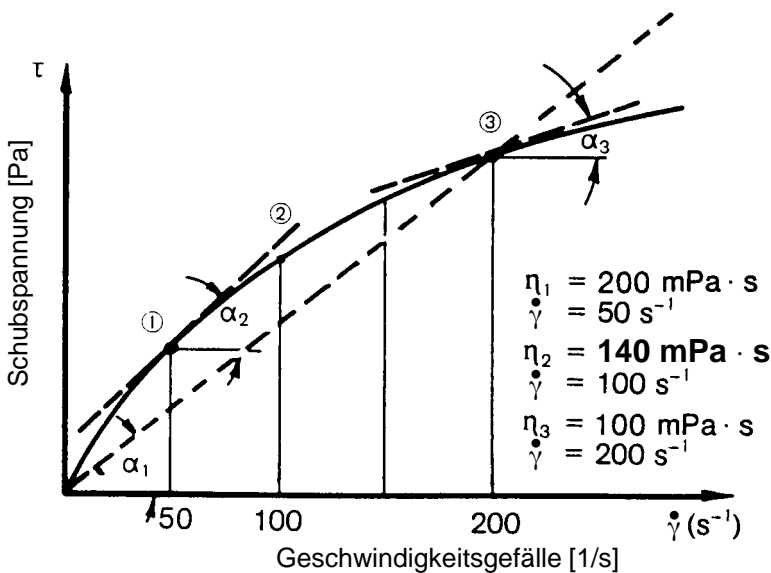


Abb.130: Berechnung von Viskositätswerten auf einer Fließkurve einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit

Die Abb. 130 zeigt die Fließkurve einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit – der durchgezogene Kurvenverlauf. Bei drei Punkten dieser Kurve wurden Viskositätswerte von $\eta_1 = 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, $\eta_2 = 240 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und $\eta_3 = 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ für die Geschwindigkeitsgefällewerte $\dot{\gamma} = 50$, 100 und 200 1/s ermittelt. Bei Punkt ③

Thermo Haake

Rheologie

wird für diese nicht-Newtonsche Flüssigkeit bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $\dot{\gamma} = 200 \text{ 1/s}$ der gleiche Viskositätswert η_3 berechnet, wie er sich auch für eine Newtonsche Flüssigkeit ergibt, die zu einer geraden Fließkurve (gepunktete Linie in Abb. 130) mit dem Steigungswinkel α_1 der Kurve führt und die sowohl durch den Punkt ③ als auch durch den Ursprung des Diagramms geht.

Der Wert η_3 wird die scheinbare Viskosität genannt. Das bedeutet, daß das Fließverhalten einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit mit dem einer Newtonschen Flüssigkeit verglichen wird, die Übereinstimmung aber nur für einen einzigen Punkte auf der Fließkurve Gültigkeit hat. Die scheinbare Viskosität definiert das Fließverhalten dieses Fluids bei einem bestimmten Geschwindigkeitsgefälle, aber sie sagt nichts aus über die Veränderungen der Viskosität bei Werten von niedrigeren oder höheren Geschwindigkeitsgefällen. Für diese zusätzliche Information kann man den Steigungswinkel α_3 der Tangente an der Fließkurve bei diesem Wert des Geschwindigkeitsgefälle verwenden: $\eta_3 = \eta_w$, der als "wahre" Viskosität bezeichnet wird.

Zu einer Zeit, als Viskositätswerte noch manuell aus Schubspannungs- und Geschwindigkeitsgefälledaten errechnet wurden, die mit einfachen Viskosimetern mit wenigen konstanten Drehzahlwerten gewonnen wurden, hat man in der Industrie hauptsächlich das Konzept der scheinbaren Viskosität verwendet. Heute erlaubt der Einsatz computergestützter Rheometer/Viskosimeter die Auswertung der gemessenen Fließkurven zu wahren Viskositätsdaten ohne zusätzlichen Personal- und/oder Zeitaufwand. Für die Konstruktion von Pumpen, Rührern oder die Auslegung von Rohrleitungen sind diese rheologischen Daten von wesentlich größerem Nutzen. Für den Vergleich von Meßergebnissen, die mit verschiedenen Typen von Absolut-Rheometern /Viskosimetern gewonnen werden, sollten nur wahre Viskositätswerte verwendet werden.

Wenn es sich ergibt, daß Fließ- und Viskositätskurven in doppelt-logarithmischen Skalierung Geraden ergeben, dann ist dies ein Anzeichen dafür, daß man die Auswertung mit der Gleichung nach Ostwald-de-Waele vornehmen kann:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \rightarrow \tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Hinweis:

Für $n = 1$ entspricht K dem " η " der Gleichung [2], und es beschreibt somit ein Newtonsches Fließverhalten. Je stärker n von "1" abweicht, um so abhängiger wird die Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle.

Beispiel: Wird eine Newtonsche Flüssigkeit durch eine Rohrleitung gepumpt und erhöht man hierbei den Druck auf ein Vierfaches, um erhält man eine viermal höhere Fließgeschwindigkeit:

Thermo Haake

Rheologie

$$Q = c_1 \cdot \Delta P / \eta = c_2 \cdot \tau / \eta = c_3 \dot{\gamma}$$

$$\dot{\gamma} = (Q/c_3) = c_1/c_3 \cdot (\Delta P / \eta)$$

Bei einer Newtonschen Flüssigkeit ist auch bei veränderlichem Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ die Viskosität $\eta = \text{const.}$ Erhöht man den Druck beim Pumpen einer solchen Flüssigkeit, so vervierfacht sich damit sowohl die Durchflußrate Q und das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$.

Geht man vergleichbar vor beim Pumpen einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit z.B. bei einer Schmelze, deren Fließverhalten durch den nicht ungewöhnlichen Fließ-Exponenten von $n = 0,5$ der Ostwald-de-Waele-Gleichung gekennzeichnet wird, so **versechszehnfacht** sich Durchflußrate Q und das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = c(n) \cdot (\Delta P / k)^{1/n} \quad (\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n + k = \text{const}) \rightarrow \text{bei } n = 1/2: \dot{\gamma} = c(n) \cdot (\Delta P / k)^2$$

$$\text{bei Druckerhöhung auf } 4 \Delta P \quad c(n) \cdot (4)^2 \cdot (\Delta P / k)^2 = c(n) \cdot 16 \cdot (\Delta P / k)^2 = 16 \cdot \dot{\gamma}$$

Hierbei sind c_1 , c_2 , c_3 Konstanten der Rohrleitungsgeometrie.

Dies Beispiel soll die Aufmerksamkeit der Leser auf die Wertigkeit eines nicht-Newtonschen Fließverhaltens hinweisen, das technisch von großer Bedeutung sein kann.

Thermo Haake

Rheologie

9.3 Das mathematische Beschreiben von Fließ- und Viskositätskurven durch Regressionsgleichungen, deren graphische Darstellung dem Verlauf der obigen Kurven möglichst optimal entspricht

In der Rheologie werden vielfach Regressionsrechnungen zum "curve-fitting" an Fließ- und Viskositätskurven verwendet. Die HAAKE Software bedient sich für diese Kurvenangleichung 17 verschiedener mathematischer Gleichungen von rheologischer Bedeutung (Abb. 131) und weiterer polynomer Funktionen. Der Computer ist so programmiert, daß er die für eine optimale Kurvenanpassung geeignetsten Koeffizienten für die jeweils gewählte Gleichung herausfindet und Gütekennzahlen ausdrückt, die die statistische Relevanz dieser graphisch dargestellten Regressionsgleichung im Vergleich zu den durch Messung bestimmten Fließ- und Viskositätskurven beschreibt.

Modellgleichungen für Fließkurven ($\tau = f(\dot{\gamma})$)

Newton	$\tau = \eta \dot{\gamma}$
Bingham	$\tau = \eta_p \dot{\gamma} + \tau_0$
Ostwald-de-Waele	$\tau = K \dot{\gamma}^n$
Herschel-Bulkley	$\tau = K \dot{\gamma}^n + \tau_0$
Casson	$\tau = \sqrt{\tau_0^2 + (\eta_p \dot{\gamma})^2}$
Cross	$\tau = \dot{\gamma} (\eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_b)^n))$
Carreau	$\tau = \dot{\gamma} (\eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_b)^2)^n)^{1/2}$
Meter	$\dot{\gamma} = \tau / (\eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + (\tau / \tau_b)^n))$
Tscheuschner	$\tau = \dot{\gamma} (\eta_{\infty} + \tau_0 / \dot{\gamma} + \eta_b / (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_b)^n)$

Modellgleichungen für Viskositätskurven ($\eta = f(\dot{\gamma})$)

Newton	$\eta = \text{constant}$
Bingham	$\eta = \tau_0 / \dot{\gamma} + \eta_p$
Ostwald-de-Waele	$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$
Herschel-Bulkley	$\eta = \tau_0 / \dot{\gamma} + K \dot{\gamma}^{n-1}$
Casson	$\eta = \sqrt{(\tau_0 / \dot{\gamma})^2 + \eta_p^2}$
Cross	$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_b)^n)$
Carreau	$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_b)^2)^n$
Tscheuschner	$\eta = \eta_{\infty} + \tau_0 / \dot{\gamma} + \eta_b / (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_b)^n$

Abb.131: Mathematische Modellgleichungen zur Beschreibung von rheologischem Fließverhalten

Thermo Haake

Rheologie

Kurvenanpassung heißt in diesem Zusammenhang, die mehr oder weniger komplizierte Form einer Fließ- oder Viskositätskurve durch eine Regressionsgleichung auszudrücken, die durch 2, 3 oder sogar 4 Koeffizienten definiert wird. Eine solche Kurvenanpassung hat zwei Vorteile:

a.) In der Qualitätskontrolle ist es leichter, Toleranzbereiche mit Hilfe von Standard-Regressionskoeffizienten mathematisch zu definieren als die bei Messungen gewonnenen Fließ- oder Viskositätskurven mit verschiedenen Kurven von "Standard-Substanzen" optisch zu vergleichen. Hat man einmal die Durchführung der rheologischen Messungen und die Erfassung und Registrierung der Versuchsdaten programmiert, möchte man natürlich mit der automatischen Auswertung fortfahren, um eine Antwort auf die Frage zu erhalten: Liegt die gemessene Substanz innerhalb oder außerhalb der Spezifikation. Die Regressionsrechnungen und die Ermittlung der passenden Koeffizienten erlaubt eine objektivierte Vergleichung mit Standards.

b.) Zum Vergleich von Testergebnissen, die mit unterschiedlichen Rheometern gewonnen wurden, werden oft Schubspannungs-/Viskositätswerte bei ganz bestimmten Geschwindigkeitsgefällen benötigt, die in den meisten Fällen nicht mit den Geschwindigkeitsgefällewerten der Meßpunkte einer stationären Fließkurve identisch sind. Eine Regressionsrechnung, die die Gleichung bestimmt, die auf die Meßkurven optimal angepaßt ist, ermöglicht die schnelle Berechnung von den Schubspannungs-/Viskositätswerten für beliebige, für den Vergleich notwendige Werte des Geschwindigkeitsgefälles.

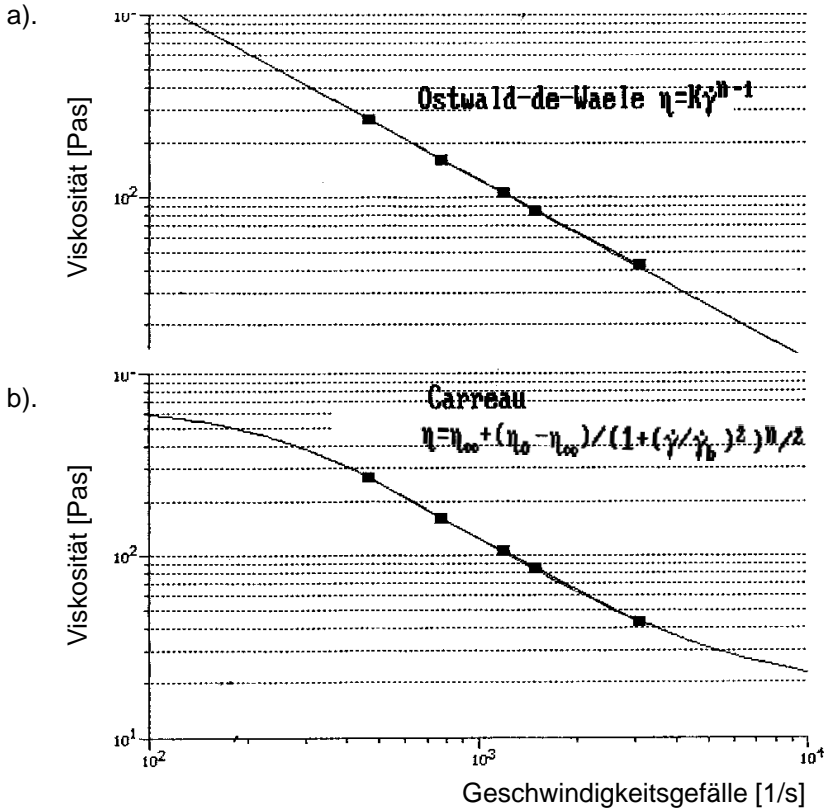


Abb.132: Vergleich von extrapolierten Ostwald-de-Waele- und Carreau-Regressionskurven mit den gleichen Meßpunkten

In der industriellen Praxis verwendet man normalerweise die relativ einfache Ostwald-de-Waele Gleichung ("Potenzgesetz"-Gleichung) zur Beschreibung der Viskositätskurve innerhalb eines bestimmten Bereiches des Geschwindigkeitsgefälles. Dies kann durch die Bestimmung der beiden Koeffizienten K und n geschehen. Die Abb. 132 a.) zeigt, daß die Ostwald-de-Waele-Regressionskurve in diesem Fall (der Messung von Polyäthylen) innerhalb eines bestimmten Bereiches eine nahezu perfekte Deckung mit der aus den Meßpunkten gewonnenen Viskositätskurve aufweist. Dies ist nicht bei allen Polymer-schmelzen der Fall, da sogar bei doppellogarithmischer Skalierung deren gemessene Fließ- und Viskositätskurven keinen ausreichend geraden Verlauf haben.

Thermo Haake

Rheologie

Da es sich bei der Ostwald-de-Waele Regressionskurve von Abb. 125 a.) um eine Gerade handelt, wird sie sich außerhalb des Bereichs der Meßpunkte für kleinere und größere Werte des Geschwindigkeitsgefälles linear fortsetzen. Es liegt auf der Hand, daß diese Extrapolation auf sehr niedrige oder sehr hohe Geschwindigkeitsgefälle nicht mit der rheologischen Realität übereinstimmen wird: die Viskosität eines nicht-Newtonschen Fluids kann nicht, – wie die Ostwald-de-Waele-Gleichung vermuten läßt –, mit zunehmend kleineren Werten des Geschwindigkeitsgefälles auf ein unendlich hohes Viskositätsniveau steigen, sondern die Viskosität wird sich immer auf einen endlichen Viskositätswert η_0 asymptotisch einstellen. Bei sehr hohen Geschwindigkeitsgefällen wird sich die Viskosität ebenfalls im sogenannten zweiten Newtonschen Bereich asymptotisch einem konstanten, endlichen Wert von η_∞ nähern. Nur im Bereich der echten Meßpunkte ist eine Regression mit der Ostwald-de-Waele-Gleichung sinnvoll, z.B. um die Viskosität für bestimmte Zwischenwerte des Geschwindigkeitsgefälles zu bestimmen.

Rheologen haben andere Regressionsgleichungen zur Beschreibung des Fließverhaltens bestimmter Polymerschmelzen herangezogen. Die Carreau-Gleichung, die die Bestimmung von 4 Koeffizienten erforderlich macht, hat eine weite Verbreitung gefunden. Sie bietet endliche Werte von η_0 und von η_∞ . Mit einem Computer läßt sich auch die Berechnung so vieler Koeffizienten ohne Schwierigkeiten und ohne Zeitverlust bewerkstelligen. Die Abb. 132 b.) zeigt die extrapolierte graphische Darstellung der Carreau-Gleichung für die gleichen Meßpunkte von Abb. 132a.)

9.4 Mögliche Fehler bei extrapolierten Regressionskurven

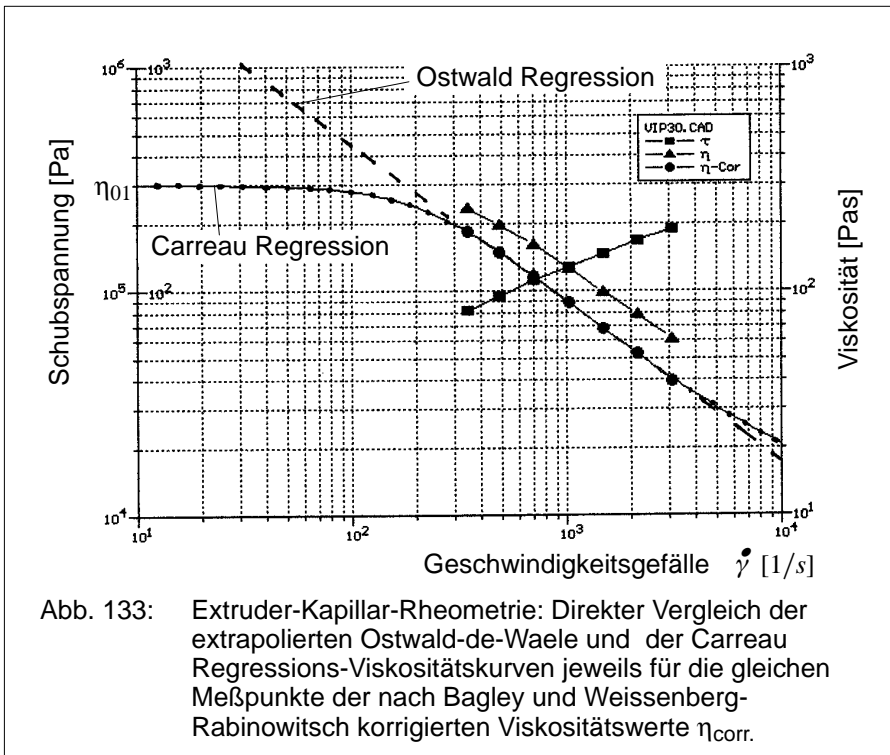
Rheologie dient zur Definition des Fließverhaltens von z.B. Polymerschmelzen, charakterisiert ihre Verarbeitbarkeit, erlaubt Rückschlüsse auf ihre Molekularstruktur, oder sie bestimmt Einflüsse, die sich aus der Art, Menge oder Homogenität der Mischungskomponenten ergeben. Da die Viskosität von Polymerschmelzen immer sehr stark vom jeweiligen Geschwindigkeitsgefälle abhängt, muß man das Geschwindigkeitsgefälle, das für ein bestimmtes rheologisches Problem betrachtet werden soll, genau angeben. (Siehe hierzu Kapitel 5 – die Bedeutung der Geschwindigkeitsgefälle.) Bei Versuchen mit Rheometern/Viskosimetern erhält man selten Viskositätsdaten von akzeptabler Genauigkeit, die sich über einen Bereich des Geschwindigkeitsgefälles von mehr als einer oder zwei Zehnerpotenzen erstreckt, während Daten für einen viel größeren Bereich von Interesse wären, um verschiedene Phasen eines Fertigungsverfahren beschreiben zu können.

Hat man durch eine Regressionsrechnung eine geeignete Modellgleichung und die bezogen auf die Meßpunkte optimierten Koeffizienten für diese Gleichung gefunden, so scheint die mit einem Computer leicht zu realisierende Extrapolation dieser Regressionskurve weit über den Bereich des Geschwindigkeitsgefälles dieser Meßwerte eine sehr gute, kostengünstige Lösung für

ThermoHaake

Rheologie

die Erforschung des Fließverhaltens von Dispersionen und von Schmelzen zu sein.



In Abb. 133 werden die Viskositäts- und Fließkurven einer Polyäthylen-Schmelze gezeigt, die mit einem Extruder-Kapillar-Rheometer mit einer Rundkapillaren bestimmt wurden. Für die korrigierten Viskositätsmeßpunkte wurden die Regressionskurven der Modellgleichungen nach Ostwald-de-Waele und Carreau ermittelt und auf einen Gesamtbereich des Geschwindigkeitsgefälles von 3 Dekaden extrapoliert. Während die Ostwald-de-Waele-Extrapolation offensichtlich rheologisch keinen Sinn macht, führt die Carreau-Extrapolation zu einer gut definierten Nullviskosität von $\eta_0 = 3 \cdot 10^5$ Pas, die auf den ersten Blick sehr gut aussieht. Einige Zweifel bezüglich der Brauchbarkeit dieser Regression entstehen bei der statistischen Auswertung der Regressionskoeffizienten, die die Computerauswertung mitliefert: Unsicherheitswerte und der χ^2 -Wert, der z.B. den Exponenten n mit der Unsicherheitsgrad von 20% verbindet.

Thermo Haake

Rheologie

Die rheologische Prüfung der Polyäthylenschmelze, für die in der ersten Versuchsphase Rundkapillaren zur Verfügung standen, wurde mit einer Schlitzkapillare weitergeführt, mit der das Geschwindigkeitsgefälle um etwa eine Dekade abgesenkt werden kann.

Die Abb. 134 zeigt die Kombination der korrigierten Viskositätspunkte, die mit den Messungen sowohl mit den Rundkapillaren als auch mit der Schlitzkapillaren gewonnen wurden. Bis auf die Kapillargeometrie waren bei diesen Versuchen alle anderen Extrusionsparameter unverändert beibehalten worden. Die Carreau-Extrapolation der Rundkapillar-Meßdaten, die in Abb. 133 das Fließverhalten so richtig darzustellen schien, ist offensichtlich ganz falsch, wenn mehr Meßdaten, wie in diesem Fall die zusätzlichen der Schlitzkapillarversuche, berücksichtigt werden müssen. Führt man erneut eine Carreau-Regression für die Kombination von den Rund- und den Schlitzkapillarversuchen durch, so gewinnt man einen neuen Wert der Nullviskosität η_{02} . Die Nullviskositäten η_{01} und η_{02} der beiden Carreau-Extrapolationen für immer die gleiche Polyäthylenschmelze unterscheiden sich in ihrer Größe um eine volle Dekade, und höchstwahrscheinlich ist keine der so ermittelten Werte von η_0 richtig!

Wenn nur ein kleiner Abschnitt der das Gesamtfließverhalten einer solchen Schmelze beschreibende Viskositätskurve durch echte Meßpunkte definiert wird, und in diesem Abschnitt die Viskosität der Schmelze ein deutlich strukturviskoses Fließverhalten zeigt – die Viskositätskurve hat dann einen Winkel $\alpha \gg 0$ und die Viskosität nimmt mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle deutlich ab –, so lange übernimmt die Carreau-Gleichung die äußersten Meßpunkte mit dem jeweils niedrigsten und höchsten Geschwindigkeitsgefälle und "biegt" dann die Regressionskurve für niedrigere und höhere Geschwindigkeitsgefälle derart, daß diese Kurvenabschnitte parallel zur Abszisse liegen: $\rightarrow \eta_0$ und η_∞ . Werden für die Extrapolation zusätzliche, den Bereich des Geschwindigkeitsgefälle erweiternde Meßpunkte zur Betrachtung herangezogen – wie in dem Beispiel mit den ergänzenden Versuchen mit der Schlitzkapillare –, so verändert sich der Abknickpunkt der Regressionskurve und dies führt dann zu neuen/höheren Werten der Nullviskosität η_0 . Man muß für eine wirklichkeitsnahe Carreau-Regression auch solche Meßpunkte in die Rechnung einführen, die in den 1. und 2. Newtonschen Bereich fallen und in dem sogar nicht-Newtonsche Flüssigkeiten ein Newtonsches Fließverhalten aufweisen: ihre Viskosität verändert sich dann nicht mehr in dem Bereich sehr kleiner und sehr hoher Werte des Geschwindigkeitsgefälles.

ThermoHaake

Rheologie

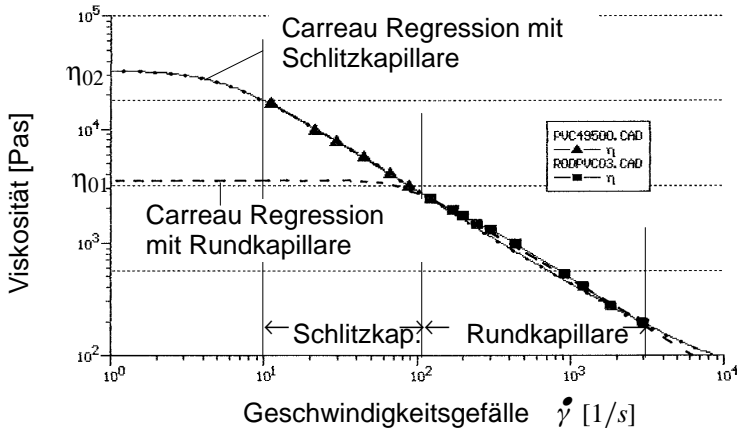


Abb. 134: Extruder-Kapillar-Rheometrie: Kombination der Schlitz- und der Rundkapillar-Meßwerte mit den jeweiligen Carreau-Regressionskurven, die auf 3 Dekaden des Geschwindigkeitsgefälle extrapoliert wurden

Dieses Beispiel einer extrapolierten Fließkurve weit über den Bereich der echten Meßpunkte hinaus zeigt, daß diese nicht sehr sinnvoll ist. Benötigt man rheologische Daten für einen mehrere Dekaden überstreichenden Bereich des Geschwindigkeitsgefälles, sollte man echte Meßwerte in jedem dieser Dekadenabschnitte durch eigene Messungen gewinnen. Das macht jedoch in den meisten Fällen mehrere Versuche mit unterschiedlichen Rheometerdüsen oder sogar die Verwendung unterschiedlicher Rheometer, wie CR- oder CS-Rotations-Rheometer erforderlich. Ein Beispiel hierfür zeigt die Abb. 85.

9.5 Korrektur von gemessenen "Roh"-Meßwerten, wie sie beispielsweise im Falle der Kapillar-Viskosimetrie erforderlich ist

9.5.1 Die Bagley-Korrektur der Schubspannungswerte

Die Meßdaten von Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle, die mit Kapillar-Viskosimetern und Rundkapillaren gewonnen werden, müssen u.a. wegen den bei diesen Kapillaren auftretenden Druckverlusten im Einlauf- und Auslauf aus der Kapillaren korrigiert werden. Beim Fließen einer Schmelze durch eine Kapillare bei laminarer und stationärer Strömung entsteht ein Druckverlust, der zum Ermitteln der wirksamen Schubspannung verwendet werden kann. Bei Rundkapillar-Versuchen darf aber nicht einfach die gemessene Druckdifferenz zwischen dem Einlauf und Ausgang der Kapillare als der echte Druckverlust für das Fließen der Schmelze durch die Kapillare und damit als Ausgangspunkt für die Ermittlung der Schubspannung angesehen werden. Es müssen Druckverluste noch berücksichtigt werden, die im folgenden erläutert werden.

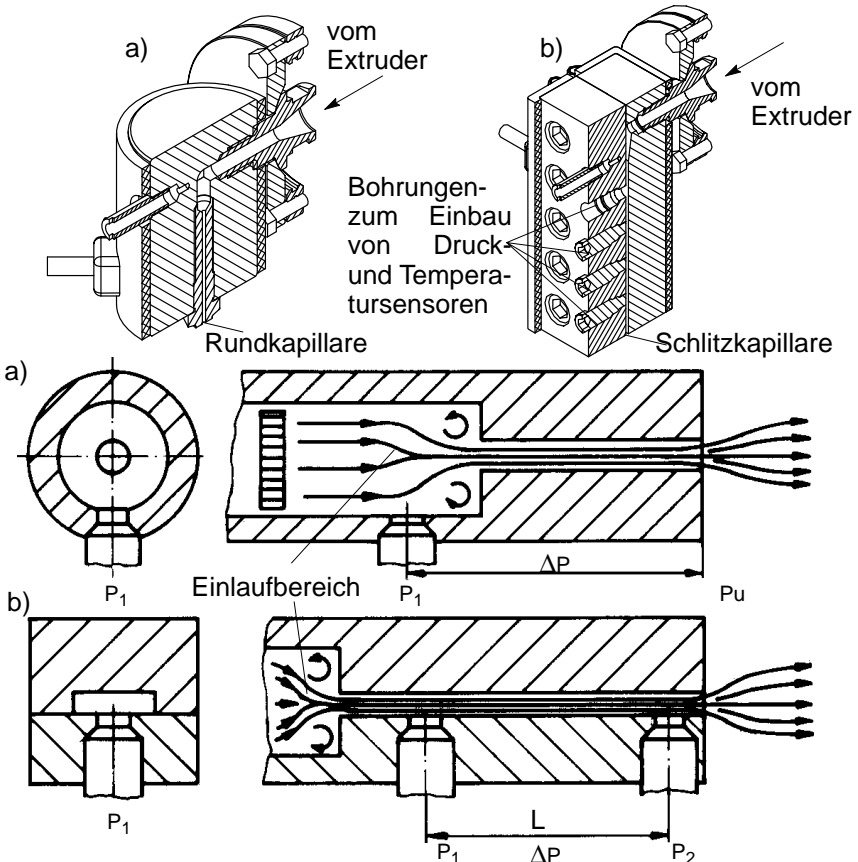


Abb. 135: Extruder-Kapillar-Viskosimetrie: oben -> typische Extruderkopf-Konstruktionen, darunter -> schematisch: a.) Rundkapillare, b.) Schlitzkapillare

Der Querschnitt einer Rundkapillare ist im Normalfall von Technikums-Rheometern so klein, daß standardmäßige Drucksensoren für Polymerschmelzen nicht im Innern der Kapillare mit 1 oder 2 mm Durchmesser passend zur Kontur der Kapillare eingebaut werden können. Als Ausgangswert für die Bestimmung der tatsächlichen Schubspannung steht unter diesen Versuchsbedingungen nur die Differenz ΔP zwischen dem Druck P_1 am Eingang der Kapillare und dem Umgebungsdruck P_u beim Ausgang der Kapillare zur Verfügung – Abb.135a.

Thermo Haake

Rheologie

Diese Druckdifferenz ΔP wird nicht nur durch den Widerstand der Schmelze gegen das erzwungene Fließen durch die Kapillare selbst verursacht, sondern in hohem Maße auch durch die Energie bzw die zusätzlichen Druckverluste, die ihre Ursache haben in:

a) die unvermeidbaren Turbulenz in der Einlaufströmung – nicht-laminare Strömung – der Schmelze beim Übergang vom weiten Vorlaufkanal in die Kapillare mit ihrem kleinen Querschnitt. Das Aufrechterhalten dieser turbulenten Strömung erfordert mehr Energie als ein laminares Fließen.

b) der Tatsache, daß die Schmelze von der niedrigen Fließgeschwindigkeit im Vorlaufkanal auf die viel höhere Fließgeschwindigkeit in der Rundkapillaren beschleunigt werden muß. Im Einlaufbereich der Kapillaren kann man nicht von einer stationären Strömung ausgehen. Das Beschleunigen der Schmelze erfordert einen zusätzlichen Energieaufwand, der über jene Energie hinausgeht, die allein für das stationäre Fließen erforderlich ist. Man kann davon ausgehen, daß erst in der Kapillare selbst stationäre Fließbedingungen herrschen, wie sie in den Grenzbedingungen definiert sind (siehe Kapitel 2.9.2).

c) Ein weiterer (oft dominanter) Teil des Energieverlustes im Einlaufbereich zur Kapillaren hängt mit den elastischen Eigenschaften der viskoelastischen Schmelze zusammen. Der vom Extruder aufgebaute Massedruck, mit dem die Schmelze durch die Kapillare gefördert wird, wird zu einem mehr oder weniger beachtlichen Teil verwendet, um in der elastischen Verformung von Polymermolekülen beim Übergang in die Kapillare Energie zu absorbieren und solange zu speichern, bis die Schmelze nach Austritt aus der Kapillare in der molekularen Rückverformung – Strangaufweitung – diese gespeicherte Energie wieder freizusetzen in der Lage ist. Dieser absorbierte Teil der Energie/des Massedrucks, der je nach Art der Schmelze und der Geometrie der Einlaufzone und der Kapillare 10 bis 30 % ausmachen kann, steht also nicht zur Verfügung, um das stationäre Fließen der Schmelze durch die Kapillare zu gewährleisten. Neben der Strangaufweitung kann sich Elastizität aber auch im Phänomen des Schmelzenbruchs äußern, bei dem die Schmelze an der Kapillarwandung pulsierenden Erscheinungen von Haften und Gleiten ausgesetzt ist und als deren Folge der aus der Düse austretende Extrudatstrang eine raue, oft stark aufgerissene Oberfläche aufweist.

Einlaufeffekte dieser Art auf den Massedruck brauchen nicht berücksichtigt werden, wenn entsprechende Versuche mit Schlitzkapillaren durchgeführt werden, bei denen die üblichen Drucksensoren bündig zur Kontur der Schlitzoberfläche eingebaut werden (siehe Abb. 135 b). Der tatsächliche Druckverlust ΔP wird in diesem Fall mit mindestens zwei Drucksensoren P_1 und P_2 gemessen, die im Abstand L innerhalb der Kapillare plaziert sind. Bei dieser Konstruktion einer Schlitzkapillaren wird der erste Drucksensor so weit vom Eingangsbereich in die Kapillare entfernt positioniert, daß es bis hierher zur Aus-

Thermo Haake

Rheologie

bildung einer laminaren, stationären Strömung gekommen ist und somit die Einlaufdruckverluste keinen Einfluß mehr auf die gemessene Druckdifferenz ΔP haben, die allein für das Fließen innerhalb des Kapillarsegments L Gültigkeit hat. Die meisten guten Konstruktionen von Schlitzkapillardüsen verfügen über 3 Bohrungen für Drucksensoren, die im gleichen Abstand zueinander in der Kapillare angeordnet sind. Die Messung von drei Druckwerten längs der Kapillare dient zur Überprüfung der Linearität des Druckverlustes und weist auf eventuell fehlerhafte Drucksensoren und damit auf Meßfehler hin. Jeder der drei gemessenen Massedrucke, der keinen linearen Zusammenhang zu den beiden anderen aufweist, ist ein Indiz für eine Fehlmessung und für eine Störung des Drucksensors.

Werden Kapillar-Viskosimeter in Verbindung mit einer Schlitzkapillare eingesetzt, brauchen die gewonnenen Meßwerte nicht zum Ausschalten von Einlaufdruckverlusten korrigiert werden, um zu korrekten Werten der Schubspannung zu kommen. Andererseits bieten die Meßergebnisse nur wenig Aussagekraft, wenn diese Meßwerte zur Charakterisierung des Fließverhalten der Schmelzen bei zu hohen Geschwindigkeitsgefällen führenden Verarbeitungsverfahren verwendet werden sollen, wie sie z.B. im Spritzguß beim Durchströmen durch enge Spritzdüsen auftreten. Schlitzkapillardüsen haben immer relativ große Querschnitte, die bei einem bestimmten maximalen Masse-Druck, wie er mit einem Laborextruder erzeugt werden kann, nur zu geringen Strömungsgeschwindigkeiten und damit zu niedrigen bis mittleren Werten des Geschwindigkeitsgefälles führen. Diese wären nur bei Verarbeitungsverfahren wie der normalen Extrusion oder beim Massefluß in Preßformen charakteristisch. Dies ist ein Grund dafür, daß Versuche mit Rundkapillaren, mit denen sich sehr hohe Geschwindigkeitsgefälle erreichen lassen, noch immer einen wesentlichen Platz in der Kapillar-Viskosimetrie von Polymerschmelzen einnehmen. Der Einsatz von Rundkapillaren sollte jedoch nicht ohne die ange-deuteten Korrekturen der Roh-Daten vorgenommen werden, um die oft sehr relevanten Meßfehler zu eliminieren, die sich aus den Einlaufdruckverlusten ergeben.

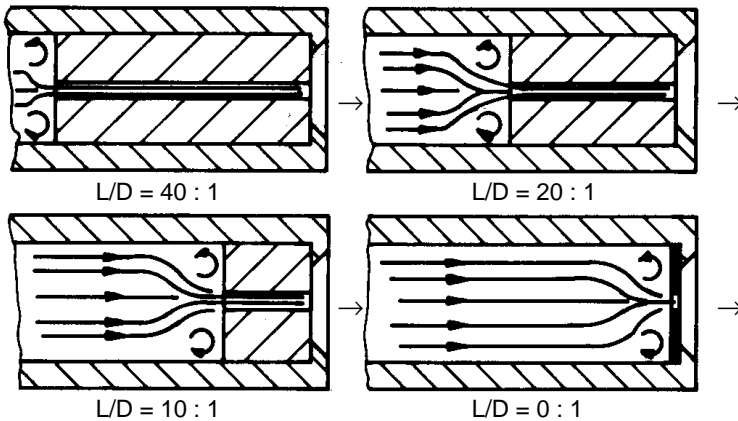


Abb. 136: Bestimmung der Einlaufdruckverluste bei Rundkapillaren eines bestimmten Durchmessers durch die Extrapolation zu einer Kapillarlänge von "null".

Von Bagley wurde eine Methode zur Bestimmung der Einlaufdruckverluste vorgeschlagen, die weltweit Verbreitung gefunden hat. Danach sind für eine rheologische Untersuchung mit einem Kapillar-Viskosimeter einer bestimmten Polymerschmelze mehrere Kapillaren erforderlich (mindestens 2 – Abb. 130), die alle den gleichen Durchmesser haben, aber die sich in ihrer Länge und damit in dem Längen/Durchmesser-Verhältnis (L/D -Verhältnis) der Düsen – z.B. 10, 20 und 40 – unterscheiden.

Hinweis:

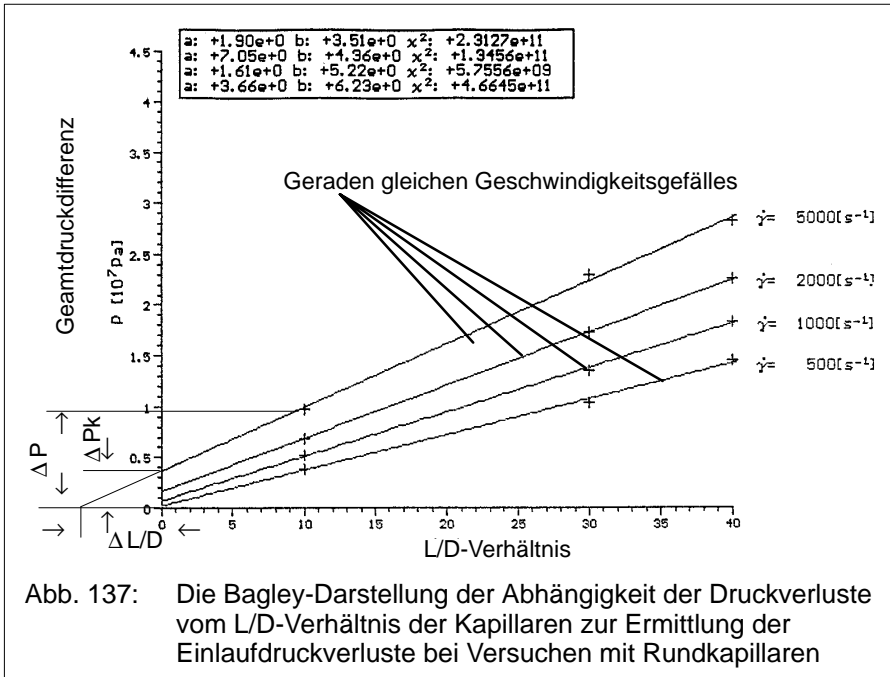
In der oben gezeigten schematischen Darstellung der Kapillaren sind diese mit einem 180° Einlaufwinkel dargestellt. Dieser Winkel sollte sich jedoch nach dem rheologischen Verhalten der Schmelzen richten. Eingangswinkel von 90° sind wesentlich gebräuchlicher.

Die Versuche, die bei sonst gleichen Versuchsbedingungen mit den verschiedenen langen Kapillaren durchgeführt werden, ergeben identische Einlaufdruckverluste, da die Geometrie des Übergangs vom Vorlaufkanal in die eigentliche Kapillare jeweils gleich ist. Je kleiner das L/D -Verhältnis der Düse ist, umso größer ist der Anteil des Einlaufdruckverlustes auf die gemessene Druckdifferenz ΔP . Man kann von Kapillaren mit großem L/D -Verhältnis auf andere mit kleinerem L/D -Verhältnis extrapolieren, indem man die Kapillarlänge L reduziert. Diese Extrapolation führt schließlich zu einer "Kapillare", die nur aus dem Eingangsbereich besteht, d.h. die Kapillare ist ein "Loch" in einer dünnen Düsenplatte. Damit kann die Kapillarlänge als null bezeichnet werden und dies ergibt ein $L/D=0$. Der für diese Kapillarkonstruktion gemessene Druck-

Thermo Haake

Rheologie

verlust beschreibt dann nur noch den Eingangsdruckverlust, der zu bestimmen ist und der auch für Kapillaren mit größerem L/D-Verhältnis gilt.



Nach Bagley ergibt die Darstellung der Werte der Gesamtdruckdifferenzen ΔP , die in Versuchen mit mehreren Rundkapillaren unterschiedlichen L/D-Verhältnisses bei bestimmten Niveaus des Geschwindigkeitsgefälles erzielt wurden, einen Fächer von Geraden, wenn diese Werte in ein Diagramm von ΔP als Funktion des L/D-Verhältnisses eingetragen werden. (Abb. 137). Diese Geraden können so extrapoliert werden, daß sie mit der Ordinate bei ΔP_k (k steht für Korrektur) einen Schnittpunkt bilden. Dies ist der Druckabfall, der sich auf den Einlaufeffekt einer Rundkapillaren mit der Kapillarlänge $L = 0$ bezieht. Alternativ kann man diese Gerade noch weiter extrapolieren, bis sie sich mit der Abszisse schneiden. Dieser Schnittpunkt definiert negative Werte von $\Delta L/D$ und ΔL . Addiert man dies ΔL zur tatsächlichen Länge L einer bestimmten Kapillare hinzu, so ergibt sich ein zusätzlicher Druckabfall ΔP_k , der dem Einlaufeffekt in die Kapillare entspricht.

Um korrigierte Schubspannungswerte zu erzielen, muß man entweder die gemessene Gesamtdruckdifferenz ΔP um den Einlaufdruckverlust ΔP_k verringern, oder man muß die Kapillarlänge L um die imaginäre Zusatzlänge ΔL vergrößern.

ThermoHaake

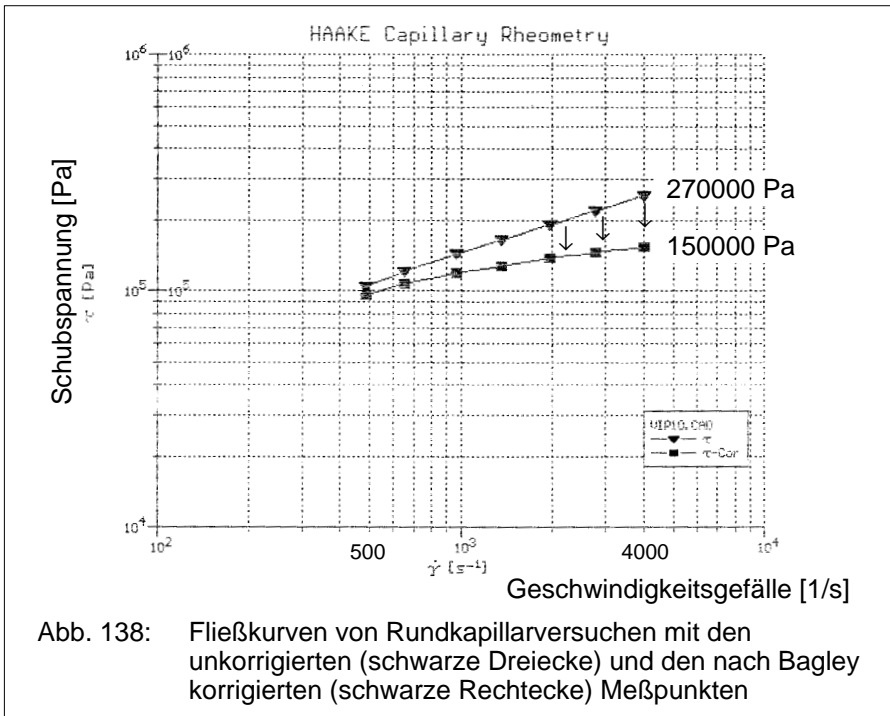
Rheologie

$$\tau_{\text{korrigiert}} = (\Delta P - \Delta P_c) \cdot \frac{R}{2L} \quad [58]$$

oder

$$\tau_{\text{korrigiert}} = \Delta P \cdot \frac{R}{2(L + \Delta L)} \quad [59]$$

In Abb. 137 erhält man einen Eindruck von der Größenordnung der Bagley-Korrektur auf die gemessenen Rohdaten. Für eine Kapillare mit einem Verhältnis $L/D=10$ und bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $\dot{\gamma} = 5000 \text{ 1/s}$ wird für $\Delta P = 1 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ gemessen. Von der Bagley-Darstellung kann man ablesen, daß der Einlaufdruckverlust P_k die Größenordnung von etwa 40% dieses ΔP erreicht. Damit ist der tatsächliche Druckabfall, mit dem die Schmelze durch die Kapillare gefördert wird oder die Schubspannung, die diesem Druckabfall entspricht, um 40% niedriger ist als die entsprechenden unkorrigierten Rohdaten. Eine Bagley-Korrektur führt zu niedrigeren Schubspannungswerten und damit zu einer geringeren Steigung der Fließkurven – Abb. 138.



Eine manuell durchgeführte Bagley-Korrektur von in Versuchen mit einer Rundkapillaren gewonnenen Rohdaten ist sehr zeitaufwendig. Computer-

Thermo Haake

Rheologie

Software kann diese Korrektur automatisch durchführen und durchläuft in etwa einer Minute folgende Schritte:

a.) Die Software übernimmt die gemessenen Daten der Drücke P_1 und des Volumendurchsatzes pro Zeiteinheit Q für jede der drei verwendeten Kapillaren mit den Verhältnissen $L/D=10, 30$ und 40 und stellt sie als Fließkurven dar. Die Meßpunkte in den drei Fließkurven beziehen sich auf verschiedene Werte des Geschwindigkeitsgefälles

b.) Eine Ostwald-de-Waele Regressionsrechnung bestimmt die Koeffizienten für jede der 3 Fließkurven. Mit den so gewonnenen Regressionsgleichungen können dann die entsprechenden Gesamtdruckwerte P_1 für bestimmte Werte des Geschwindigkeitsgefälles wie z.B. $\dot{\gamma} = 5000, 2000, 1000$ und 500 $1/s$ an jeder der 3 Fließkurven rechnerisch ermittelt werden.

c.) Diese werden dann verwendet, um diese Werte P_1 für die drei Kapillaren mit den Verhältnissen von $L/D = 10, 30$ und 40 in die Bagley-Darstellung einzutragen. Regressionsrechnungen für diese P_1 -Daten bezogen auf die jeweils gleichen Geschwindigkeitsgefälle ermöglichen es, Geraden in dem Bagley-Diagramm einzuzeichnen, mit denen die $P_1 / L/D$ -Meßpunkte verbunden und die bis zur Ordinate extrapoliert werden. Der Schnittpunkt dieser Verbindungsgeraden mit der Ordinate $L/D= 0$ ergibt den Druckverlustwert ΔP_k . Eine weitere Verlängerung dieser Geraden bis auf die Abszisse führt zu dem Wert der imaginären Verlängerung der Kapillarlänge ΔL .

d.) Die so ermittelten Werte ΔP_k bzw. ΔL werden dann für die Ermittlung der korrigierten Schubspannungen verwendet, was zu einer korrigierten Fließkurve führt. Beim Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma} = 5000$ $1/s$ und einer Kapillare mit dem Verhältnis $L/D = 10$ beträgt die korrigierte Schubspannung τ kor nur 55% des unkorrigierten Wertes.

9.5.2 Die Weissenberg-Rabinowitsch Korrektur der Geschwindigkeitsgefälle-Werte

Die im vorigen Abschnitt beschriebene Bagley-Korrektur der Schubspannungswerte bezog sich auf die geometrischen Bedingungen der Rundkapillaren und der Unmöglichkeit in den kleinen Kapillaren selber den relevanten Druckabfall zu messen. Für Rund- **und** Schlitzkapillaren gibt es die zusätzliche Notwendigkeit für eine weitere Korrektur, die von der Art der gemessenen Substanz abhängt. Diese zweite Korrektur wird bei Polymer schmelzen immer erforderlich sein, da es sich bei diesen um exemplarisch nicht-Newtonsche Fluide handelt. Die relativ einfache rheologische Gleichung [24] für die Ermittlung der Viskosität von Ölen oder Wasser mit Hilfe der Kapillar-Viskosimetrie [Hagen-Poiseuille-Gleichung siehe S.96] muß für die Viskositätsbestimmung von nicht-Newtonschen Fluiden wie z.B. Schmelzen korrigiert werden, um deren besondere Abhängigkeit von vorgegebenen Masse-

Thermo Haake

Rheologie

druck ΔP und dem resultierenden Volumendurchsatz Q durch die Kapillare Rechnung zu tragen. Ergibt sich bei solchen Versuchen mit einem Kapillar-Viskosimeter eine unbekannte Viskositätsfunktion, so erhält man mit den Gleichungen [22] und [23] für Rundkapillaren und [25] und [26] für die Schlitzkapillare nur scheinbare Wertepaare des Volumendurchsatzes Q und der entsprechenden Werte des Druckabfalls ΔP . Ihre mathematische Umformung ergibt die folgenden Gleichungen:

Der Volumendurchsatz Q [m^3/s] ergibt sich aus:

$$Q = \int_0^R 2 \cdot \pi \cdot r \cdot v(r) \cdot dr \quad [60]$$

r = radiale Koordinate in den Grenzen von $0 < r < \text{Kapillar Radius } R$

$v(r)$ = radiale Fließgeschwindigkeit als Funktion von r

Partielle Integration führt zu:

$$Q = \pi r^2 v(r) \Big|_0^R - \int_0^R \pi \cdot r^2 \cdot \frac{dv}{dr} \cdot dr$$

Für die folgende Transformation kann man die diese Gleichung verwenden. Die Schubspannung verändert sich linear mit dem Radius der Kapillaren in den Grenzen von τ_w an der äußeren Kapillarwandung und null im Zentrum der Kapillaren. Diese Beziehung ist gleichartig für das Fließverhalten von Newtonschen und nicht-Newtonschen Fluiden:

$$\frac{\tau}{\tau_w} = \frac{r}{R}$$

oder

$$\frac{d\tau}{\tau_w} = \frac{dr}{R} \rightarrow dr = \frac{d\tau}{\tau_w} \cdot R$$

Das Geschwindigkeitsgefälle ist hochgradig abhängig von den nicht-Newtonschen Eigenschaften eines Fluides und daher ist die Abhängigkeit des Geschwindigkeitsgefälles vom Radius r nicht-linear.

Thermo Haake

Rheologie

Das "wahre" Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_w$ ist eine Funktion von r:

$$\dot{\gamma}_w = - \frac{dv}{dr}$$

$$Q = \pi \cdot \frac{R^3}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \tau^2 \cdot \dot{\gamma}_w \cdot d\tau$$

Für ein Newtonsches Fluid mit einer Viskosität η_N , die durch eine Kapillare mit dem Radius R und einer Kapillarlänge L fließt, wird das scheinbare Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_s$ bestimmt als:

$$\dot{\gamma}_s = \dot{\gamma}_N = \dot{\gamma}_w = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3}$$

Die Viskosität ist:

$$\eta_N = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot Q_a \cdot L}$$

[61] = [24]

Diese Gleichung ist als die Hagen-Poiseuille Gleichung bekannt.
Die maximale Fließgeschwindigkeit in der Mitte der Kapillaren ist:

$$v_{\max N} = \frac{\Delta P \cdot R^2}{4 \cdot \eta_N \cdot L}$$

Der Volumendurchsatz ist:

$$Q_N = \frac{\pi R^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta_N \cdot L}$$

Die Kombination der Gleichungen des Volumendurchsatzes und des scheinbaren Geschwindigkeitsgefälles ergibt:

$$\frac{\pi \cdot R^3 \cdot \dot{\gamma}_s}{4} = \pi \cdot \frac{R^3}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \tau^2 \cdot \dot{\gamma}_w \cdot d\tau$$

$$\dot{\gamma}_s = \frac{4}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \tau^2 \cdot \dot{\gamma}_w \cdot d\tau$$

Die Differentiation der obigen Gleichung führt zu:

$$\dot{\gamma}_s = \frac{3}{4} \cdot \dot{\gamma}_w + \frac{1}{4} \tau_w \cdot \frac{d\dot{\gamma}_w}{d\tau_w}$$

und ihre Umwandlung:

Thermo Haake

Rheologie

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\dot{\gamma}_s}{4} \left[3 + \frac{d \lg \dot{\gamma}_s}{d \lg \tau_w} \right]$$

Diese Gleichung kann verkürzt werden durch den wie folgt definierten Korrekturwert "s":

$$s = \frac{d \lg \dot{\gamma}_s}{d \lg \tau_w}$$

Damit wird die Gleichung für die Rundkapillare zu:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\dot{\gamma}_s}{4} (3 + s) \quad [62]$$

Die entsprechende Gleichung für Schlitzkapillaren hat die Form:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\dot{\gamma}_s}{3} (2 + s) \quad [63]$$

Das heißt, daß man das "wahre" Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_w$ dadurch erhält, daß man das scheinbare Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_s$ mit einem Faktor korrigiert, der sich durch die Differenzierung der in doppelt-logarithmischer Darstellung aufgetragenen Fließkurve ergibt. Dieses Differential stellt die Steigung dieser Kurve bezogen auf einen bestimmten Wert des Geschwindigkeitsgefälles dar. Bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten ist der Korrekturwert "s" immer größer als "1". Das heißt, daß bei diesen Flüssigkeiten das wahre Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_w$ immer größer sein wird als das scheinbare $\dot{\gamma}_s$. Bei vorgegebenen Schubspannungswerten führen ein korrigiertes Geschwindigkeitsgefälle zu korrigierten wahren Viskositätsdaten, die immer niedriger sind als die nicht korrigierten scheinbaren Viskositätswerte.

Die beiden Rheologen Weissenberg und Rabinowitsch haben diese Gleichungen zur Korrektur scheinbarer Kapillar-Viskosimeterdaten in die technische Rheologie eingeführt, um die wahren Viskositätsdaten zu erhalten. Die Auswertung der Meßergebnisse aus Versuchen mit nicht-Newtonschen Flüssigkeiten erfolgt zunächst durch eine Aufzeichnung der Meßdaten in ein doppelt-logarithmisches Diagramm (siehe Abb. 139). Die Ermittlung der Kurvensteigung erfolgt durch eine Regressionsrechnung mit einer polynomen Funktion an der Kurve bezogen auf einen bestimmten Meßpunkt und die jeweils drei oder vier nächst größeren und nächst kleineren Meßpunkte. Die Steigung an diesen durch sieben oder neun Meßpunkte gebildeten Kurvenabschnitte erfolgt dann durch Differentiation des "best fit"-Polynoms.

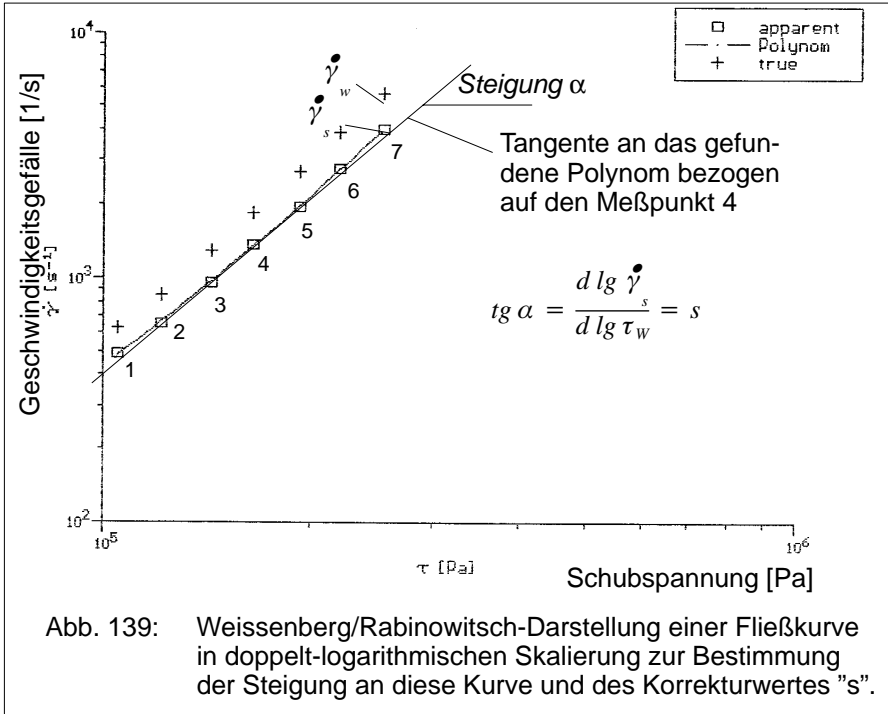


Abb. 139: Weissenberg/Rabinowitsch-Darstellung einer Fließkurve in doppelt-logarithmischen Skalierung zur Bestimmung der Steigung an diese Kurve und des Korrekturwertes "s".

Beispiel:

Zur Bestimmung der Steigung α der Tangente an die gemessene Fließkurve bezogen auf den Meßpunkt 4 – Abb. 139 –, ist eine Betrachtung der 3 vorangegangenen und der 3 folgenden Punkte, d.h. der Punkte 1, 2, 3, und 5, 6, 7 notwendig. Der Kurvenabschnitt der Meßpunkte 1 bis 7 wird verwendet, um die Gleichung eines Polynoms und seine Koeffizienten zu finden, das in seiner graphischen Darstellung dem beschriebenen Kurvenabschnitt optimal angepaßt ist. In einem zweiten Auswertungsschritt wird dann dies Polynom differenziert, um damit die Steigung der Kurve am Punkt 4 und damit den für ihn passenden Korrekturwert "s" zu ermitteln. Der Wert "s" ist, wie schon erwähnt, immer größer als "1", d.h. daß das "wahre" (tatsächliche) Geschwindigkeitsgefälle immer höher ist als das entsprechende scheinbare Geschwindigkeitsgefälle (siehe hierzu die oben genannten Gleichungen 74 und 75).

Hat man diesen Verschiebungsfaktor "s" bestimmt, können die scheinbaren Geschwindigkeitsgefälle Punkt für Punkt auf ihre tatsächlichen Werte verschoben werden. Diese Korrektur ist selbst wieder abhängig von der Schubspannung.

Thermo Haake

Rheologie

Die Viskosität einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit ist:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_w}$$
$$\frac{1}{\eta_w} = \frac{4}{\tau_w^4} \int_0^{\tau_w} \frac{\tau^3}{\eta} \cdot d\tau$$

Dies Integral läßt sich für solche Fluide wie z.B. Polymerschmelzen lösen, die sich durch die "Potenz"-Gleichung (Ostwald-de-Waele-Modellgleichung) beschreiben lassen. Diese Gleichungen werden u.a. durch den die Strukturviskosität beschreibenden Exponenten "n" charakterisiert. Dies führt zu:

$$\eta_w = \eta_s \frac{4 \cdot n}{3n + 1} \quad [64]$$

Für einen Exponenten $n = 1$ (Newtonsches Flüssigkeit) reduziert sich die obige Gleichung zu:

$$\eta_w = \eta_s$$

Für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten mit kleineren Werten von "n" ergibt sich:

$$n = 0,8 \quad \rightarrow \quad \eta_w = 0,94 \cdot \eta_s \text{ [Pas]}$$

$$n = 0,6 \quad \rightarrow \quad \eta_w = 0,85 \cdot \eta_s \text{ [Pas]}$$

$$n = 0,4 \quad \rightarrow \quad \eta_w = 0,73 \cdot \eta_s \text{ [Pas]}$$

$$n = 0,3 \quad \rightarrow \quad \eta_w = 0,63 \cdot \eta_s \text{ [Pas]}$$

dieser Wert liegt um 37% unter dem Wert von η_N !

Bei $n = 1$ sind die tatsächlichen und scheinbaren Viskositätswerte identisch. Bei $n = 0.4$ (was z.B. für Polyäthylenschmelzen einen durchaus normalen Wert darstellt) beträgt die tatsächliche Viskosität nur 73% der scheinbaren Viskosität. Arbeitet man mit unkorrigierten Geschwindigkeitsgefällen und Viskositäten erhält man für die meisten Polymerschmelzen erhebliche Abweichungen von den tatsächlichen, wahren Werten. Mit Hilfe moderner Computer-Software kann die an und für sich sehr aufwendige Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur in ein oder zwei Minuten durchgeführt werden, und zwar auch von Leuten, die keine Universität besucht haben und daher mit Differenzieren und Integrieren Schwierigkeiten haben werden.

9.5.3 Eine kurze Zusammenfassung der Prinzipien für die Durchführung von Korrekturen an scheinbaren, rheologischen Meßwerten

- Korrekturen sind ein absolutes "Muß", wenn die rheologischen Versuchsergebnisse zur Entwicklung und Dimensionierung von Maschinen, Rohrleitungen oder zur Prüfung der Verarbeitbarkeit von Fluiden technischer Bedeutung verwendet werden. Auch beim Vergleich mit den Meßergebnissen, die mit anderen Typen von Rheometern gewonnen wurden, sind die korrigierten Werte von Schubspannungen und Geschwindigkeitsgefällen unerlässlich. Diese Korrekturen haben oft eine Größenordnung wie die gemessenen Rohdaten und sie sind daher offensichtlich keineswegs unbedeutend oder gar vernachlässigbar.
- Korrekturen sind von der Geometrie der Meßeinrichtungen bzw. der Kapillaren **und** dem speziellen Fließverhalten der getesteten Substanzen abhängig. Je mehr sich eine Substanz nicht-Newtonschen verhält, um so wichtiger ist die Korrektur.
- Bei Versuchen, die mit Rundkapillaren durchgeführt werden, ist sowohl die Bagley- als auch die Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur erforderlich, während bei Versuchen mit Schlitzkapillaren die letztere Korrektur ausreicht.
- Nicht nur die Ergebnisse aus Versuchen mit Kapillar-Viskosimetern erfordern eine Korrektur nach Weissenberg-Rabinowitsch, sondern auch solche aus Versuchen mit Platte/Platte-Meßeinrichtungen in Verbindung mit Rotations-Rheometern. Diese Meßeinrichtung kann bei einer bestimmten Rotordrehzahl kein über den Plattenradius konstantes Geschwindigkeitsgefälle liefern, wie dies bei den Platte/Kegel-Meßeinrichtungen der Fall ist. Vielmehr ändert sich im Falle des Platte/Platte-Meßspaltes das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_s$ von $\dot{\gamma}_s = 0$ von $r = 0$ in der Plattenmitte bis zum höchsten Wert $\dot{\gamma}_{s \max}$ bei $r = R$ am äußeren Rand der rotierenden Platte (siehe Seite 86). Normalerweise wird der höchste Wert des Geschwindigkeitsgefälles bei $r = R$ für die Auswertung herangezogen. Die hieraus resultierende, berechnete Viskosität ist nur als scheinbare Viskosität zu bezeichnen, die auch einer Weissenberg/Rabinowitsch-Korrektur bedarf und die um so wichtiger wird, je mehr die Probe vom Newtonschen Fließverhalten abweicht. Auch hier erleichtert bzw. ermöglicht eine moderne Computer-Software die sonst kaum handbare Korrekturaufgabe.

$$\eta_w = \tau_{s \text{ at } R} / \dot{\gamma}_R^{(3+n)/4}$$

$$n = \text{Exponent der Ostwald-de-Waele-Gleichung}$$

$$\eta_w = \text{wahre oder korrigierte Viskosität}$$

$$\tau_s = \text{scheinbare Schubspannung am Radius } R$$

ThermoHaake

Rheologie

In Abb. 140 sind die Fließkurven eines Klebstoffs dargestellt, einmal aufgenommen mit einem Rotations-Rheometer/Viskosimeter und mit einer Platte/Kegel-Meßeinrichtung und alternativ mit einer Platte/Platte-Meßeinrichtung. Erst nach der Durchführung der Weissenberg/Rabinowitsch-Korrektur stimmen die Meßergebnisse mit dem Platte/Platte-Versuch mit denen des Platte/Kegel-Versuchs überein. Die Veränderungen der Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_s$ zu $\dot{\gamma}_w$ sind wie dies Beispiel zeigt sehr gewichtig.

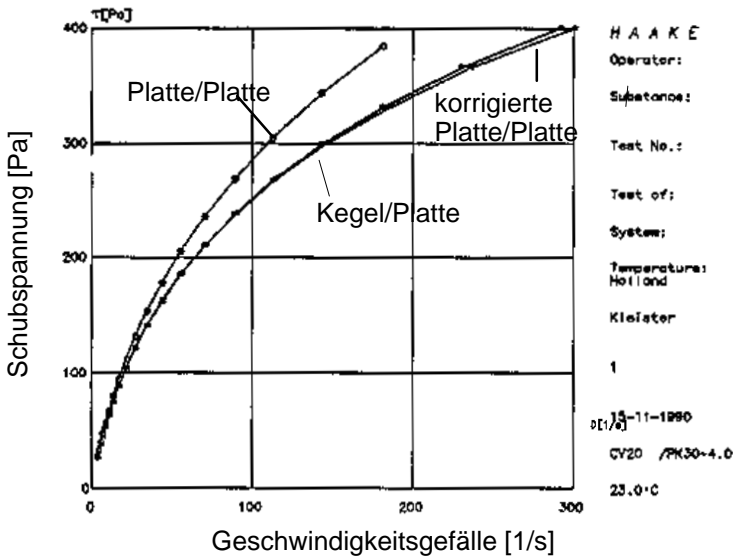


Abb. 140: Scheinbare und mit Weissenberg/Rabinowitsch korrigierte Fließkurven von Klebstoffen, die mit einer Platte/Platte-Meßeinrichtung gewonnen wurden, im Vergleich mit solchen der Kegel/Platte-Meßrichtung.

9.6 Die WLF-Zeit-Temperatur-Superposition

Bei dynamischen Versuchen mit CS-Rotations-Rheometern und Platte/Platte-, Platte/Kegel- und coaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen unterliegen die Substanzen Spannungen, die einer sinusförmigen Zeitfunktion folgen. Gemessen wird die zeitabhängige Deformationsreaktion – komplexer Modul G^* und der Phasenverlustwinkel δ in Abhängigkeit vom der Frequenz ω oder Schubspannung τ . Diese Werte können dann umgewandelt werden in Werte des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' , der komplexen Viskosität* etc. Moderne Rheometer sind so ausgelegt, daß sie mit einer bestimmten Maßeinrichtung – d.h. einer bestimmten Meßgeometrie – in einer vernünftigen Zeitspanne Frequenzwerte mit einer zeitlinearen Rampe ansteigen lassen und dabei einen Frequenzbereich abdecken, der 2 oder höchstens 3 Zehnerpotenzen umfaßt, d.h. $\omega=0.01$ bis 10 oder 50 1/s. Mehr theoretischen Charakter haben Prospektangaben für manche Rheometer, die min/max-Werte von $\omega=0.001$ bis 100 1/s nennen.

Die untere Grenze des Frequenzbereiches wird durch den niedrigsten Schubspannungswert vorgegeben, der am Rheometer noch vernünftig eingestellt und für den die resultierende kleine Deformation gerade noch gemessen werden kann.

In der rheologischen Praxis können sich Einschränkungen in Hinblick auf die geeignete Wahl des Frequenzbereiches auch daraus ergeben, daß überlange Versuche sogar in der Grundlagenforschung nicht mehr akzeptabel sind.

Weitere Einschränkungen können sich aus der Art der Substanzen ergeben, deren Viskositäten bei niedrigen Temperaturen so hoch werden, daß sie schwer oder gar nicht in die Meßspalte der Maßeinrichtungen eingebracht werden können oder die Haftung an Oberflächen von z.B. Kegel und Platte nicht gewährleistet werden kann.

Für Versuche zur Untersuchung der rheologischen Einflüsse von Füllstoffen in viskoelastischen Pasten mit hochmolekularen Mischungskomponenten können Geschwindigkeitsgefällen von $\dot{\gamma} = 10^{-4}$ 1/s und darunter notwendig sein, und dann muß man etwa 3 Stunden als Meßzeit einkalkulieren. Werden Messungen sogar bei Geschwindigkeitsgefällen von $\omega = 10^{-5}$ 1/s verlangt, dann wird man den ersten Meßpunkt nach 24 Stunden und vollständige Kurven von G''/ω und G'/ω erst nach Ablauf von 2 Tagen zur Verfügung haben. Man wird annehmen können, daß so lange Versuchszeiten in der Praxis normalerweise nicht akzeptabel sind.

Die Reaktion viskoelastischer Flüssigkeiten auf sinusförmig wirkende Schubspannungen hängt von der Mobilität der darin enthaltenen Moleküle und Volumenelemente ab. Diese Mobilität, die auch durch die Relaxationszeit charakterisiert wird, hängt stark von der Art der wesentlichsten Mischungskomponenten ab, aber auch die Art, der Anteil und die Homogenität der anderen

Thermo Haake

Rheologie

Komponenten spielen eine große Rolle für das rheologische Verhalten einer viskoelastischen Probe. Bei niedrigen Temperaturen ist diese Beweglichkeit der Komponenten und/oder der Volumenelemente nicht sehr stark ausgeprägt, so daß die Reaktion solch einer Flüssigkeit auf eine aufgezwungene Verformung langsam ist. Erhöht man die Temperatur, so nimmt diese Beweglichkeit zu, so daß man dann besser z.B. den Einfluß von Füllstoffaggregaten oder von hochmolekularen, Volumenelementen in einer thermoplastischen Schmelze aufgrund der stärkeren und schnelleren Reaktionen auf dynamische Beanspruchungen untersuchen kann. Es besteht eine starke, von der jeweiligen Flüssigkeit abhängige Wechselbeziehung zwischen der Reaktionszeit (der gemessenen Frequenz) und der Temperatur, bei der die Substanz rheologisch untersucht wird.

Diese wechselseitige Abhängigkeit wurde bereits 1955 von M.L. Williams, R.F. Landel und J.D. Ferry festgestellt, die eine mathematische Gleichung entwickelten – die WLF-Gleichung – die das Prinzip der Zeit-Temperatur-Abhängigkeit beschreibt, die auf dem theoretischen Verständnis der Temperaturabhängigkeit der physikalischen Struktur einer Flüssigkeit beruht. Sie haben an Polymeren stationäre und dynamische Tests in einem Temperaturbereich von 50 bis 100°C durchgeführt, wobei dieser Bereich jeweils zwischen 50 und 100°C oberhalb der Glasumwandlungstemperaturen T_g der untersuchten Polymere liegen muß. Durch Steigerung der Massetemperatur jeweils um 10°C erhält man Scharen von übereinander liegenden Kurven für Meßgrößen wie z.B. G' , G'' und den Phasenverschiebungswinkel δ als Funktion der Frequenz ω . Diese Kurvenschar überstreicht im allgemeinen nur einen Bereichs von 2 bis 3 Zehnerpotenzen der Frequenz, wobei die Kurve, die bei der niedrigsten Temperatur aufgenommen wurde, am weitesten oben liegt (Abb. 141). Diese Kurven unterscheiden sich nicht nur in ihrer vertikalen Position, sondern auch in ihrer Form, die sich in Abhängigkeit von der Temperatur allmählich ändert.

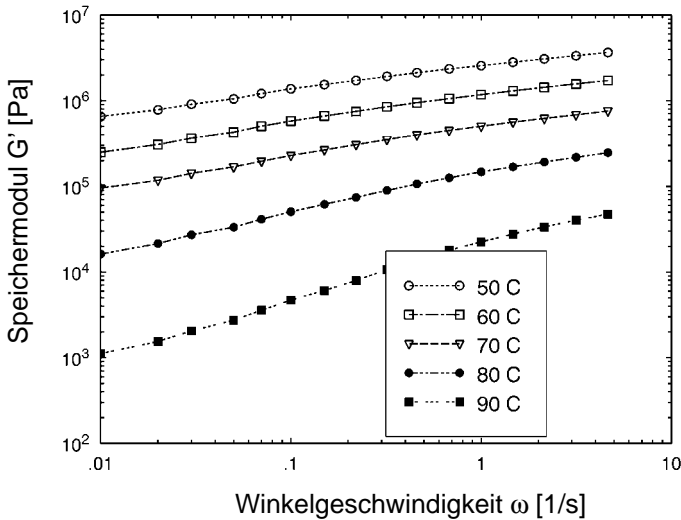


Abb. 141: CS-Rheometer: Dynamische Untersuchung an einer Kaugummiprobe bei gestuft gesteigerten Temperaturen

Die drei Forscher fanden heraus, daß man die Kurven dieser Temperatur-Versuchsserie horizontal entlang der ω -Abszisse – und eventuell auch vertikal – verschieben kann, so daß aus allen Kurven eine einzige "Master"-Kurve entsteht, die für eine Referenztemperatur Gültigkeit hat. Liegt die Referenztemperatur in der Mitte des überstrichenen Bereichs der Temperatur, werden die Kurven der Versuchstemperaturen, die unter der Referenztemperatur liegen, nach rechts verschoben, d.h. in Richtung auf eine höhere Frequenz. Diese Verschiebung geht soweit, bis sich die Enden der auf die jeweils nächstliegende Temperatur beziehenden Kurven berühren oder teilweise überlappen. Analog werden die Kurven, die über der Kurve der Referenztemperatur liegen, nach links verschoben. Diese "Master"-Kurve, die durch das Zusammenschieben bzw. die Überlagerung der Einzelkurven gewonnen wurde, überdeckt dann einen Frequenzbereich, der fast doppelt so groß ist, wie der Bereich der ursprünglich gemessenen Kurven. Abb. 142 zeigt ein Beispiel für solch ein Diagramm mit manuell verschobenen Kurven.

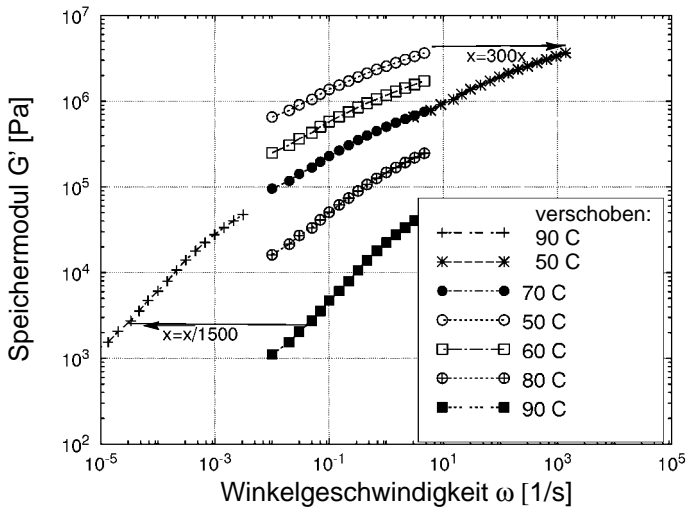


Abb. 142: Manuelles Verschieben von temperaturbezogenen Einzelkurven zur Erzeugen einer "Master"-Kurve, die einen wesentlich erweiterten Bereich von ω überstreicht.

Meßergebnisse, die innerhalb eines begrenzten Frequenzbereichs bei verschiedenen Temperaturen gewonnen wurden, erweitern den Bereich der Zeiten zwischen Lastvorgabe und Substanzreaktion oder der Frequenzen beträchtlich. Diese Meßwert-Transformation ist unter dem Namen WLF-Zeit-Temperatur-Superposition bekannt geworden. Die Bezeichnung "WLF" ergibt sich aus den Anfangsbuchstaben der Namen jener Wissenschaftler, die das Verfahren der empirischen Kurvenverschiebung wissenschaftlich begründet haben.

Werden mehrere Messungen bei verschiedenen Temperaturen innerhalb eines Temperaturbereichs von etwa 50°C durchgeführt, so erhält man durch eine Verschiebung der Meßkurven – in diesem Beispiel G' /Frequenz – mit Hilfe der Masterkurve rheologische Daten, die leicht einen Frequenzbereich von 6 Zehnerpotenzen überdeckt, wie er praktisch mit keiner anderen Meßmethode und speziell nicht mit einem vertretbaren Zeitaufwand untersucht werden könnte.

Alle Messungen, die für die Aufzeichnung einer "Master"-Kurve nötig sind, dauern normalerweise nicht länger als eine Stunde, wobei in diesem Zeitabschnitt sowohl das Temperieren auf 5 verschiedene Temperaturwerte sowie die eigentliche Meßzeit auf jedem Temperaturniveau enthalten sind. Die Verschiebung selbst dauert mit Hilfe der hierfür speziell entwickelten WLF-

Thermo Haake

Rheologie

Software und einem modernen Computer nicht mehr als eine oder zwei Minuten. Damit beträgt die Gesamtzeit, die für die Einzelmessungen und für die Rechner-Auswertung dieser WLF-Zeit-Temperatur-Superposition nötig ist, nur etwa ein 1/10 bis ein 1/20 der Zeit, die für eine tatsächlich in einer Einzelmessung erzeugten, einer "Master"-Kurve entsprechenden Meßkurve angesetzt werden müßte.

Die Computer-Software für die WLF-Superposition arbeitet in zwei Schritten:

1.) Sie bestimmt automatisch, wie weit die temperaturbezogenen Kurvenabschnitte horizontal und/oder vertikal verschoben werden müssen, um eine fortlaufende "Master"-Kurve für eine gewählte Referenztemperatur zu bilden.

$$\omega(T) = a(T) \cdot \omega(T_0)$$

$a(T)$ = horizontaler Verschiebefaktor

$\omega(T)$ = Frequenz der gewählten Temperatur T

$\omega(T_0)$ = Frequenz der Referenztemperatur T_0 .

Da die Frequenz ω von der Relaxationszeit λ des untersuchten Fluids abhängt, kann man die obige Gleichung umschreiben:

$$1/\lambda(T) = a(T) \cdot 1/\lambda(T_0)$$

Hieraus ergibt sich die zeitliche Reaktion auf die Deformation bezogen z.B. auf den komplexen Modul G^* . Der Phasenverschiebungswinkel δ , der die Reaktionen bzw die Relaxationszeit verändert, ist von der Veränderung der Temperatur abhängig.

Für sehr heterogene Proben kann eine Verschiebung der einzelnen temperaturbezogenen Meßkurven nicht nur in horizontaler, sondern auch in vertikaler Richtung mit Hilfe des Verschiebungsfaktors $b(T)$ notwendig sein.

Mit den gemessenen Werten von G' kann man dann schreiben:

$$G'(T) = b(T) \cdot G'(T_0)$$

Hierbei ist T wieder die frei gewählte Temperatur und T_0 die Referenztemperatur.

Der Verschiebefaktor $b(T)$ der meisten homogenen Fluide ist dem Betrag nach meist bei "1". Er unterscheidet sich daher vom horizontalen Verschiebefaktor $a(T)$ meist um eine Größenordnung von mehreren Dekaden.

2.) Sind die Verschiebungsfaktoren $a(T)$ und $b(T)$ bestimmt, so nimmt die Software die Berechnung der "Master"-Kurven für andere dynamische Meßgrößen wie G' , G'' , η^* oder η' automatisch vor.

Mit dieser WLF-Zeit-Temperatur-Superposition kann man eine rheologische Untersuchung von Flüssigkeiten und Schmelzen in Frequenzbereichen durchführen, die – wie dargestellt – sonst kaum technisch noch zeitlich

Thermo Haake

Rheologie

möglich wäre. Man muß aber berücksichtigen, daß sich die Meßkurven innerhalb des gesamten Bereich der untersuchten Temperaturstufen nur ganz allmählich verändern dürfen, d.h. das rheologische Verhalten darf sich nicht sprunghaft, wie dies nahe der Glasumwandlungstemperatur der Fall ist, umstellen. Bei T_g verändert sich die Mobilität der Moleküle drastisch. Es wäre daher nicht sinnvoll, von Meßkurven unterhalb T_g auf solche darüber zu schließen. Der Verschiebungsfaktor $a(T)$, der für eine bestimmte Flüssigkeit bestimmt wurde, bezieht sich hauptsächlich auf die Reaktionszeit – innere Uhr – der Hauptkomponente des Fluids. In Polymerblends sollten die wesentlichen Blendkomponenten ähnliche Reaktionszeiten besitzen, damit man einen aussagefähigen Verschiebungsfaktor $a(T)$ bestimmen kann. Verschiebungsfaktoren von Mischungen, die einen hohen Anteil an Füllstoffen – als Einzelpartikel oder als Aggregate – enthalten, die sich stark vom Basismaterial unterscheiden, sollten sehr kritisch in Hinblick auf die Verwendbarkeit einer WLF-Superposition beurteilt werden.

Bei der Betrachtung von "Master"-Kurven darf man nicht außer acht lassen, daß an den Enden der erweiterten Frequenzbereiche im Vergleich zu den in echten Messungen gewonnenen Daten die Toleranzgrenzen der mathematisch erweiterten Kurven größer bzw. deren Signifikanz geringer ist.

Ein Beispiel für die Erzeugung einer "Master"-Kurve für eine Polyäthylen-Probe zeigt die Abb. 143. Während die bei den drei Temperaturen bestimmten Einzelkurven nur ca. 2,5 Dekaden der Frequenz überstrichen und dem entsprechend der Meßzeitaufwand für jede Kurve verhältnismäßig gering war, gilt die "Master"-Kurve über ca 5 Frequenz-Dekaden.

Die Gültigkeit der WLF-Methode muß man jeweils im Bereich einer bestimmten "Familie" von Substanzen durch echte Messungen überprüfen. Außerhalb dieser "Familie" können die für diese Substanzen gültigen Verschiebefaktoren deutlich falsch sein!

ThermoHaake

Rheologie

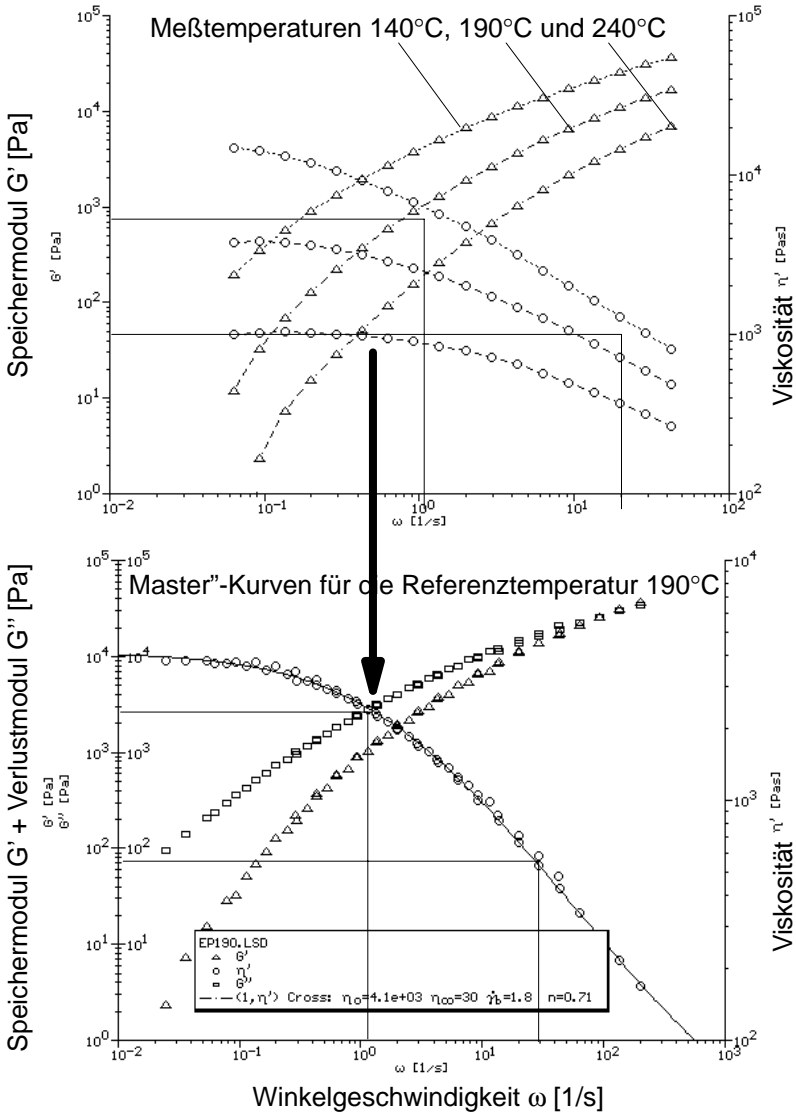


Abb. 143: "Master"-Kurven von η' , G' und G'' bestimmt durch eine WLF-Superposition an Polyäthylen-Meßdaten gewonnen bei verschiedenen Massetemperaturen.

9.7 Das viskoelastische Langzeit-Verhalten einer Polyäthylen-Schmelze bestimmt in Kriech- und Rückverformungsversuchen

Diese Versuche dienen zur Bestimmung des Langzeitverhaltens – Minuten oder Stunden – von viskoelastischen Substanzen und Schmelzen.

Eine HDPE-Schmelze wurde in diesem Beispiel in einer ersten Kriechphase über 100 Sekunden in mehreren Versuchen mit gestuft ansteigenden, jeweils während eines Versuches konstanten Schubspannungen unterworfen. Es wurden die Schar der hierdurch hervorgerufenen Verformungs/Zeit-Kurven bestimmt. In einer zweiten Rückverformungsphase über 200 Sekunden wurde registriert, in wie weit und wie schnell sich das Material rückverformt, wenn mit Ende der ersten Versuchsphase die aufgebrauchte Schubspannung in einem Sprung auf null zurückgesetzt wird – Abb. 144. Während in der ersten Versuchsphase des Kriechens – t_0 bis $t_1 = 100$ s – ein Teil der Verformungsenergie elastisch gespeichert wurde und nur ein zweiter Teil zu einem molekularen Fließen des PE führte – die Größenordnung dieser Anteile zueinander ist zu diesem Zeitpunkt unbekannt und sie ist auch abhängig von der Länge der Kriechphase – kann man in der zweiten Rückverformungsphase – t_1 bis t_2 –, die elastische und viskose Komponente im rheologischen Verhalten unterscheiden.

Hinweis:

Auch wenn eine von außen auf die Probe wirkende Verformungskraft während einer langen Zeitdauer konstant aufrechtgehalten wird – die Probe kann dabei zwischen Platten zusammengepreßt oder in den Meßspalten einer Meßeinrichtung von Rotations-Rheometern scherend beansprucht werden – so können die intern elastisch, d.h. temporär gespeicherten Spannungen **relaxieren**,: diese Spannungen bauen sich mit der Zeit durch ein Mikrofließen von Molekülen und von Volumenelementen von einzelnen Komponenten in Polymerblends ab. Man kann dann die Relaxationszeit in der Weise bestimmen, in dem man die Zeit mißt, in der die interne Spannung auf einen Bruchteil " $1/e$ " der Ausgangsspannung abgefallen ist – mit $e=2.73$.

Wenn eine von außen auf die Probe wirkende, zeitlich konstante Verformungskraft in einer ersten Verfahrensphase aufgebracht wird, danach im Zeitpunkt t_1 diese Kraft entfernt, und in einer zweiten Versuchsphase bestimmt wird, wie sich die Verformungen zurückbilden, dann spricht man vom **retardieren**. Das Retardieren ist ein Prozeß, bei dem verschieden große/ lange Molekülketten bzw. Volumenelemente verschieden schnell retardieren können, und damit deren inneren Verspannungen abgebaut werden, so daß dieser Prozeß dann nicht nur durch eine einzige Retardationszeit, sondern durch ein **Retardations-Zeit-Spektrum** beschrieben werden muß.

Thermo Haake

Rheologie

Die elastisch gespeicherte Verformungsenergie reduziert die maximale Verformung der ersten Kriechphase während der zweiten Versuchsphase. Deren Rückverformungskurve fällt in Richtung auf die Abszisse ab und erreicht allmählich asymptotisch ein konstantes Verformungsniveau. Die Differenz zwischen der maximalen Verformung der Kriechphase und diesem konstanten Rückverformungsniveau entspricht dem elastischen Verhalten des untersuchten Materials. Die Differenz zwischen diesem konstanten Rückverformungsniveau und der Abszisse stellt die Größenordnung der irreversiblen Verformung, d.h. des viskosen Fließens dar.

Abb. 144 macht deutlich, daß sich bei höheren Beanspruchungen der Probe in der ersten Kriechphase auch das Ausmaß der Rückverformung in der zweiten Phase erhöht. Bei einer Schubspannung von $\tau = 500 \text{ Pa}$ beträgt die Rückverformung ca. 25% in 200 Sek – ca 3 Minuten. Der Kurvenverlauf hat jedoch zu diesem Zeitpunkt ein konstantes Verformungsniveau noch nicht erreicht, d.h. die Kurve verläuft noch nicht parallel zur Abszisse. Damit hat sich noch nicht ein konstantes Verhältnis zwischen der elastischen Rückverformung und dem Anteil der irreversiblen Verformung – Viskosität – eingestellt. Es ist zu erwarten, daß sich dies Verhältnis in einem längeren Rückverformungszeitraum noch wesentlich verändert.

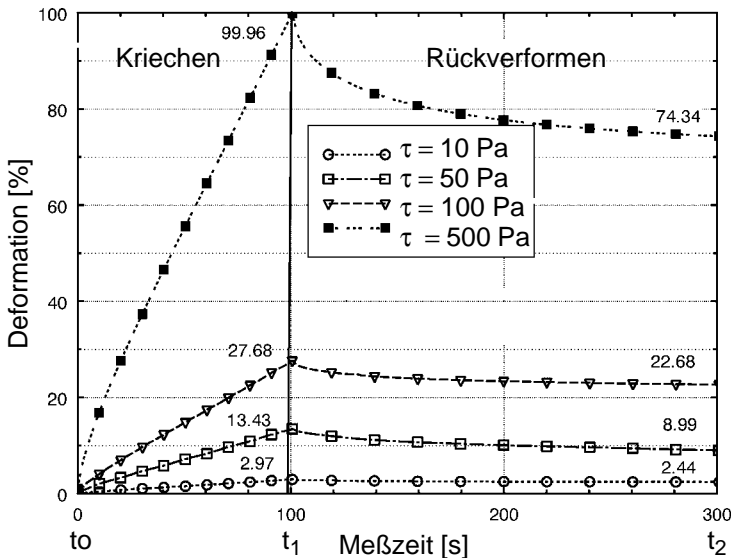


Abb. 144: CS-Rheometer: Kriech- und Rückverformungskurven einer Polyäthylenschmelze: 4 Versuche mit unterschiedlichen, konstanten Schubspannungswerten: 200°C, Platte/Platte-Meßeinrichtung, 20 mm Durchm., 1 mm Spaltweite.

Wie bereits erwähnt (siehe Kapitel 4.3.3.2), benötigen viskoelastische Schmelzen normalerweise längere Rückverformungs-/Relaxationszeiten als die 3 Minuten, die in dem hier beschriebenen Versuch vorgesehen waren. Es ist sicherlich interessant festzustellen, wie stark sich die Probe rückverformt hätte, wenn die Rückverformungszeit länger oder gar "unendlich" gewesen wäre. In der Rheologie gibt es mathematische Modellgleichungen, die die Retardations-Phänomene behandeln und den Deformationsrückstellung in verformten viskoelastischen Proben behandeln. Dieser Abbau wird durch eine Retardationszeit λ definiert, die für jeweils eine bestimmte Substanz charakteristisch ist, die in ihrem Verformungs/Zeit-Verhalten mit einem viskoelastischen Modellkörper aufgebaut aus Kombinationen von Stoßdämpfern und Federn verglichen werden kann. Die meisten Polymerschmelzen, insbesondere wenn es sich um Polymerblends oder um Mischungen mit verschiedenen anderen Mischungskomponenten handelt, können jedoch nicht durch nur ein einfaches Dämpfer/Feder-Kombinationsmodell beschrieben werden. Vielmehr wird man davon ausgehen müssen, daß eine solche Schmelze nur verglichen werden kann mit einer Modellschmelze gekennzeichnet durch eine

Thermo Haake

Rheologie

Vielzahl von solchen in Serie oder parallel verbundenen Modellkörpern – siehe auch hierzu Abb. 63. Dies führt zu einem Rückverformungsprozeß, der nur durch ein Relaxations-Zeit-Spektrum beschrieben werden kann, das mehr als ein λ -Zeitglied umfaßt.

Die Abb. 145 zeigt das Ergebnis einer Regressionsrechnung, die eine Kurvenanpassung mit einer Gleichung für 3 Retardationszeiten λ_1 , λ_2 und λ_3 durchführt. Die ermittelte Regressionsgleichung wird extrapoliert, um zu einer Rückerholungskurve für einen Zeitraum von 1000 s zu kommen, was einer Rückverformungszeit von etwa 15 Minuten entspricht:

Der Computer druckt die in Abb. 145 verwendete Regressionsgleichung aus:

$$y = a + b \cdot \exp(-x/c) + d \cdot \exp(-x/e) + f \cdot \exp(-x/g)$$

In dieser Gleichung sind:

y = Wert der Verformung als Funktion der Zeit x

a = Wert der Verformung, der nach einer "unendlich" langen Rückerholungszeit erreicht werden wird – > nach Stunden oder sogar nach Tagen.

Der Wert "a" stellt den viskosen Anteil des rheologischen Verhaltens einer Substanz dar, d.h. den irreversiblen Teil der Deformation, der mit dem viskosen Fließen während der ersten Testphase in Zusammenhang steht.

c, e, g = Retardation Zeitwerte λ_1 , λ_2 , λ_3 c = 7.2; e = 22.3; g = 219.5

b, d, f = Substanzspezifische Koeffizienten.

Hinweis:

Nach 3 Minuten Erholungszeit betrug der Anteil des rückverformten elastischen Teils etwa 25%. Eine Extrapolation durch die oben bestimmte Regressionsgleichung ergibt nach einer angenommenen Rückverformungszeit von 15 Minuten eine Veränderung des Verhältnisses Viskosität/Elastizität von zunächst 75% zu 25% auf 68% zu 32%. Verlängert man mit Hilfe dieser Gleichung den Betrachtungszeitraum auf vielleicht 10000 s Rückverformungszeit, so wird sich nur eine äußerst geringe weitere Veränderung dieses Verhältnisses ergeben.

Sicherlich ist es das Beste, die Versuchszeiten so lange zu bemessen, wie dies notwendig erscheint, auch wenn sich die Versuche über Stunden oder sogar Tage hinziehen sollten. Für Polymere mit einem hohen Molekulargewicht werden lange Rückverformungszeiten benötigt, und 3 Minuten sind aller Voraussicht nach nicht ausreichend. Solche Kurzzeitversuche können beim Vergleich von unterschiedlichen Polymerblends oder – Mischungen sogar zu ganz falschen Rückschlüssen führen, wenn das Kurzzeit- und das Langzeitverhalten ein gegenläufiges Verhalten zeigen: z.B. könnte das Polymer A im Kurzzeittest ein geringeres elastisches Verhalten als Polymer B zeigen,

ThermoHaake

Rheologie

während in Langzeitversuchen sich A als viel elastischer als B herausstellt. Eine Regressionsrechnung von Meßkurven und die Extrapolation mit Hilfe dieser Gleichung über den eigentlichen Meßzeitraum hinaus kann eine weitergehende Bewertung der Proben ergeben und doch die echten Versuchszeiten in einem vernünftigen Rahmen halten.

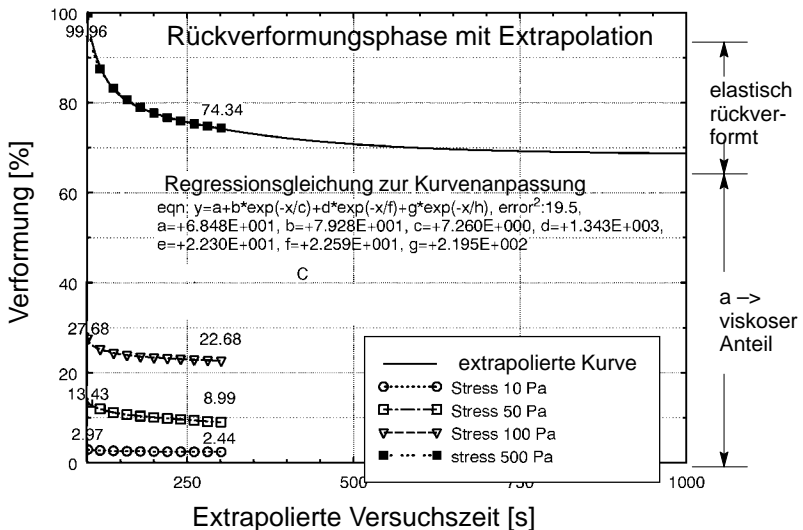


Abb. 145: Extrapolation einer Rückerholungskurve auf eine Versuchszeit von ca. 15 min zur besseren Kennzeichnung des elastischen und des viskosen Anteils von einer HDPE-Schmelze

9.8 Die mathematische Auswertung der Testergebnisse kritisch bewertet

Für diejenigen, die sich noch an die manuelle Umrechnung von gemessenem Drehmoment und Rotordrehzahl in Schubspannung, Geschwindigkeitsgefälle und Viskosität mit Hilfe von einem Rechenschieber erinnern, erscheint die Nutzung moderner Computer noch wie ein Wunder. Wir können viel mehr erreichen – siehe die WLF-Superposition – und auch viel schneller. Nur mit Computern ist eine Auswertung dynamischer Versuchsergebnisse möglich und somit eine Bestimmung der wechselseitigen viskosen und elastischen Abhängigkeiten oder eine Unterscheidung der viskosen und elastischen Reaktionen in Kriech- und Rückverformungstests. Wir können die Meßdaten graphisch oder in Tabellenform darstellen und wir können die Genauigkeit der gewonnenen Meßdaten ermitteln, um eine bessere Interpretation der Testergebnisse und deren Signifikanz zu ermöglichen.

Aber die Ergebnisse hängen noch immer von der Fähigkeit des Nutzers von Rheometern/Viskosimetern ab, optimale Versuchsbedingungen zu schaffen. Er muß die negativen Auswirkungen von turbulenten Strömungen, von nicht-linearer Viskoelastizität oder des Pfropfenfließens kennen. Auch wenn die Automation des Versuchsablaufs mit Hilfe des Computers so weit fortgeschritten ist, daß man eigentlich "Zeitung lesen" könnte, während das Rheometer und der Computer arbeiten, so sollte man das Extrudat beim Austritt aus der Düse oder die gescherte Substanz im Spalt von Platte/Kegel-Meßseinrichtungen im Auge behalten und im Falle von so optisch erkannten Störungen, Versuche abbrechen und neue, geeignetere Versuchsbedingungen erproben. Dies gilt speziell für die Fälle, bei denen es darum geht, erstmalig geeignete Versuchsbedingungen zu wählen, damit mit ihnen in Routine-Versuchen die Qualität von gleichartigen Produkten an Hand der rheologischen Merkmale festgestellt werden kann.

10. Relative Polymer-Rheometrie: Drehmoment-Rheometer mit Labor- Meßknetern als Sensoren der Verarbeitbarkeit

10.1 Vorbemerkungen

Die vorangegangenen Kapitel haben sich hauptsächlich mit "absoluter" Rheometrie beschäftigt, d. h. die gemessenen Viskositäts- und Elastizitätsmeßwerte lassen sich in absoluten, physikalischen Einheiten ausdrücken: Kraft, Länge und Zeit. Wurden die strengen Auflagen an die Versuchsbedingungen hinsichtlich der Gerätegeometrie eingehalten sowie die Versuche innerhalb der rheologischen Randbedingungen durchgeführt, so können die Ergebnisse in den international anerkannten Einheiten von Pascalsekunden – Pas oder mPas – angegeben werden. Der Vorteil absoluter Rheometrie ist die objektive Charakterisierung von Substanzen, unabhängig von der verwendeten Gerätekombination oder eines bestimmten Geräteherstellers.

Relative Rheometrie simuliert – wie im Fall des Drehmoment-Rheometers mit Meßknetern – praxisnahe Verfahrensbedingungen, wie sie in kleinen oder großen Produktionsknetern oder in Extrudern angetroffen werden. Drehmoment-Rheometer mit Meßknetern (Abb. 146) basieren auf einem im Vergleich zu absoluten Rotations-Rheometern vollkommen unterschiedlichen Konzept: Hier kommen "Mini-Kneter" zur Anwendung, die konstruktiv eine vielfach verkleinerte Ausführung von großen Produktionskneter darstellen.

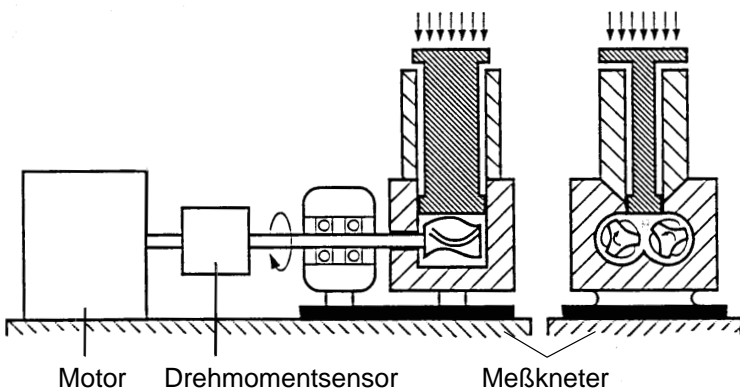


Abb. 146: Drehmoment-Rheometer mit Meßkneter

Ziel einer solchen Kneter-Konstruktion ist es, eine so stark ausgeprägte turbulente Strömung sowie eine so hohe Scherung zu gewährleisten, daß es zu

einer optimalen und schnell wirksamen Zerteil- und Verteilwirkung für alle unterschiedlichen Komponenten einer Mischung, wie z.B. von verschiedenen Polymerarten in deren Blends oder von Kautschuken mit Gleitmitteln, Rußen oder anderen Füllstoffen kommen kann. Bei solchen Verarbeitungsbedingungen wird man auch nicht die Grenzen der Linear-Viskoelastizität für die verarbeiteten Polymeren einhalten müssen. Der Widerstand der untersuchten Proben gegen die Scherung und das Vermischen der Komponenten kann als proportional zu der Probenviskosität angesehen werden. Dieser Widerstand wird in einem Drehmoment-Rheometer mit Meßknetern als das auf die angetriebenen Kneterroten wirkende Reaktions-Drehmoment gemessen. Dieses Drehmoment wird normalerweise als Funktion der Zeit registriert. Die Drehmoment/Zeit-Kurven werden "Rheogramme" genannt und dienen zur relativen Kennzeichnung der Verarbeitbarkeit von z.B. Kunststoffen, Elastomeren, Duroplasten, teigartigen Lebensmitteln und keramischen Spritzgußmassen.

10.2 Abschätzung des in Meßknetern auftretenden Geschwindigkeitsgefälles

Meßknetern bestehen aus einer temperierten Knet-Kammer und zwei Rotoren, die nebeneinander mit einem gewissen Abstand voneinander angeordnet sind. Üblicherweise berühren sich die Wirkkreise der Rotoren nur, d.h. es wird keine direkte Kämmung des einen Rotors an dem anderen konstruktiv vorgeesehen. Die Rotoren drehen sich in gegensätzlicher Richtung mit einem Drehzahlverhältnis von z.B. 3:2. – Beispiel: Antriebsdrehzahl des Drehmoment-Rheometers und die Drehzahl des linken Rotors: 90 1/min, während der rechte Rotor sich mit 60 1/min dreht. Bei speziellen Kneterausführungen, wie sie besonders in der Gummiindustrie verwendet werden, werden Drehzahlverhältnisse von beispielsweise 8:7 verwendet. Der linke Rotor dreht sich normalerweise im Uhrzeigersinn und der rechte Rotor mit entgegengesetzter Drehrichtung. Die Form der Rotoren oder "Schaufeln" – z.B. von "Walzen"-Knetern, "Nocken"-Knetern, "Banbury"-Knetern oder "Sigma"-Knetern – ist so ausgelegt, daß zusammen mit dem vorgegebenen Drehzahlverhältnis eine bestmögliche Vermischung aller Mischungskomponenten sowohl in radialer als auch in axialer Richtung der Rotoren stattfindet.

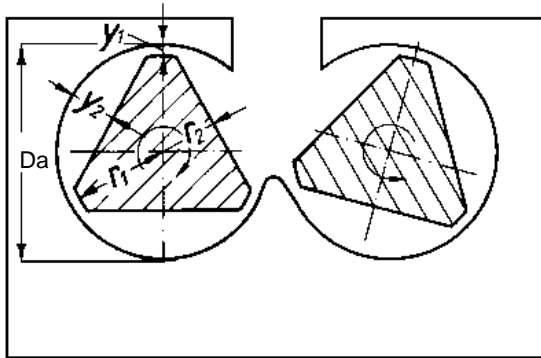


Abb.147: Schematischer Schnitt durch einen Meßknetter zur Kennzeichnung der Geometrie Größen

Polymerschmelzen und Gummimischungen verhalten sich in hohem Maße als nicht-Newtonsche, d.h. ihre Viskosität hängt sehr stark vom dem wirkenden Geschwindigkeitsgefälle ab, das bei den Drehmoment-Rheometern durch Einstellung der Antriebs-/ Rotordrehzahl verändert werden kann. Während ein einziges definiertes Geschwindigkeitsgefälle für das Fließen in solchen Knetern nicht angegeben werden kann, erscheint es für die Bewertung der Meßergebnisse wichtig, die Größenordnung der in Knetern auftretenden Geschwindigkeitsgefälle abzuschätzen, und diese in Vergleich zu den Geschwindigkeitsgefällen zu setzen, die bei üblichen Verarbeitungsverfahren von Polymeren in Frage kommen. – siehe Abb. 84

Die besonderen Formen der Kneterrotoren – sie lassen sich nicht mathematisch beschreiben, sondern sie wurden empirisch optimiert – sowie das gewählte Drehzahlverhältnis liefern ein sehr komplexes Strömungsbild in radialer und axialer Richtung. Dies gilt ganz besonders für die Verhältnisse in der Mitte der Kneterkammer oberhalb des "Sattels" zwischen den beiden Kammerhälften, wo die von den beiden Rotoren gegenläufig angelieferten Massen aufeinander treffen, dabei aneinander stark geschert und dann auf dem Sattel wieder von einander getrennt werden. Zur groben Einordnung des bei Knetern zu erwartenden Geschwindigkeitsgefälles kann man die minimalen und maximalen Spaltweiten zwischen den Rotoren und der Kneterkammer betrachten sowie die Umfangsgeschwindigkeiten am linken und am rechten Rotor bei typischen Antriebsdrehzahlen für die Berechnung heranziehen. Mit diesen Größen wird die Abschätzung des kleinsten und größten Geschwindigkeitsgefälles sowie ihr Verhältnis zueinander bezogen auf die radiale Bewegung der Massen um die Rotoren möglich.

Thermo Haake

Rheologie

Typische Dimensionen bei einem Meßknetter für Drehmoment-Rheometer-sind:

Innenradius der Kneterkammer	$R_a = D_a/2 = 19,65 \text{ mm}$
Größter Radius am Rotor	$r_1 = 18,2 \text{ mm}$
Kleinsten Radius am Rotor	$r_2 = 11,0 \text{ mm}$
Weitester Spalt zwischen Rotor und Kammer	$y_2 = 8,6 \text{ mm}$
Kleinsten Spalt zwischen Rotor und Kammer	$y_1 = 1,4 \text{ mm}$

v_1 = tangentielle Fließgeschwindigkeit am Radius r_1 .

Die kleinste Spaltweite y_1 zwischen dem linken Rotor und der Kammerwand ergibt das höchste Geschwindigkeitsgefälle = $\dot{\gamma}_1$.

Die größte Spaltweite y_2 zwischen dem linken Rotor und der Kammerwand ergibt das kleinste Geschwindigkeitsgefälle = $\dot{\gamma}_2$.

Berechnung des Bereiches der Geschwindigkeitsgefälle in einem Knetter:

Größtes Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_1 = v_1/y_1$

Kleinstes Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}_2 = v_2/y_2$
 Angenommene Rotordrehzahl: $n_{11} = 90 \text{ 1/min}$

Dies entspricht in 1/s: $n_{12} = n_{11}/60 \text{ 1/s} = 1,5 \text{ 1/s}$

$\dot{\gamma}_1 = 2 \cdot r_1 \cdot \pi \cdot n_{12}/y_1 = (2 \cdot 18,2 \cdot 3,14 \cdot 1,5 / 1,4) = 122,5 \text{ 1/s}$

$\dot{\gamma}_2 = 2 \cdot r_2 \cdot \pi \cdot n_{12}/y_2 = (2 \cdot 11,0 \cdot 3,14 \cdot 1,5 / 8,6) = 12,05 \text{ 1/s}$.

Dazu im Vergleich die Geschwindigkeitsgefälle des rechten Rotors bei einer Drehzahl von

$$n_{21} = 0,66 \cdot n_{11}: \\ \dot{\gamma}_3 = 8,6 \text{ 1/s} \quad \text{und} \quad \dot{\gamma}_4 = 8,03 \text{ 1/s}$$

Dies ergibt das Verhältnis der Geschwindigkeitsgefälle am linken Rotor:

$$\dot{\gamma}_1 / \dot{\gamma}_2 = 122,5 / 12,05 \approx 10$$

Die vergleichbaren Werte der Geschwindigkeitsgefälle am rechten Rotor sind:

$$\dot{\gamma}_3 / \dot{\gamma}_4 = 81,6 / 8,03 \approx 10$$

Bei einer vorgegebenen Antriebsdrehzahl für den linken Rotor von $n_{11} = 90 \text{ 1/min}$ ergibt sich ein maximales Verhältnis der Geschwindigkeitsgefälle zwischen beiden Rotoren von:

$$\dot{\gamma}_1 / \dot{\gamma}_4 = 122,5 / 8,03 \approx 15$$

Bei dem in Abb. 85 zugrunde gelegten Beispiel mit den Viskositätskurven von drei Polyäthylenen bedeutet dieses maximale Verhältnis der Geschwindigkeitsgefälle in Knetern, daß die entsprechenden Werte der Viskositäten für die

Thermo Haake

Rheologie

Geschwindigkeitsgefälle von z.B. $\dot{\gamma} = 10$ und 150 1/s sich nicht nur um ein paar Prozent, sondern um mehr als eine Zehnerpotenz unterscheiden. Entsprechend dieser Feststellung kann man davon ausgehen, daß Volumenelemente der untersuchten Masse an verschiedenen Stellen innerhalb der Kneterkammer deutlich unterschiedliche Viskositäten haben. Während es nicht möglich ist, einen einzigen, die Wirklichkeit beschreibenden Wert des Geschwindigkeitsgefälles für das Fließen in Produktions- und Laborknetern zu definieren, so kann man davon ausgehen, daß der Größenordnung nach jeweils ein maßgebliches mittleres Geschwindigkeitsgefälle in solchen Knetern angegeben in der Einheit $[1/\text{s}]$ der vorgegebenen Rotordrehzahl mit der Einheit $[1/\text{min}]$ entspricht. Das gemessene Drehmoment ist ein relativer Meßwert der entsprechenden mittleren Viskosität des untersuchten Materials.

Der Versuch einer Umwandlung der mit Drehmoment-Rheometern gewonnenen Meßdaten in absolute Viskositätsdaten, angegeben in Pas oder mPas erscheint als schon vom Ansatz her nicht als sinnvoll. Die mit Knetern untersuchten polymeren Massen sind in hohem Maße nicht-Newtonsche und für sie gilt, daß zur Bestimmung absoluter Viskositätsdaten genaue Angaben über die jeweils relevanten Geschwindigkeitsgefälle erforderlich sind und solche bei den Knetermessungen nicht angegeben werden können. Dies soll keine Kritik an Kneteversuchen darstellen, da diese wichtige Informationen für die Verarbeitbarkeit – z.B. Aufschmelzverhalten, Mischbarkeit von Komponenten, Stabilität von Polymeren gegenüber hoher Scherung und/oder hohen Versuchstemperaturen – vieler Materialien liefern können, die in der absoluten Rheometrie nicht möglich wären. Im Verhältnis der absoluten und relativen Rheometrie sollte man synergistischen Effekt hervorheben. Da ihre Vorteile und Grenzen in unterschiedlichen Bereichen liegen, können sie bei der Charakterisierung von Substanzen ein wesentlich weiteres Gebiet abdecken, als dies mit nur einer Meßmethode möglich wäre.

10.3 Die Bedeutung der relativen Meßergebnisse von Drehmoment-Rheometern mit Meßknetern

Die Meßergebnisse, die mit Knetern gewonnen wurden, sind – wie schon mehrfach erwähnt – relativ. Aufgrund der komplizierten Form der Kneterkammern und der Rotoren sowie der Art und Ausführung der Temperierung der Kneterkammer können Meßergebnisse von unterschiedlichen Proben nur mit solchen Meßergebnissen direkt verglichen werden, die mit einem Knetter der gleichen konstruktiven Ausführung und des gleichen Rheometer-Herstellers gewonnen wurden. Die gewonnenen Meßdaten haben also keinen absoluten Charakter. Substanzen, die mit Knetern untersucht werden, müssen mit "Standard"-Massen verglichen werden, bei denen bekannt ist, wie sie sich in Produktionsmaschinen verarbeiten lassen oder – wenn es sich um Fertigprodukte handelt – wie sie sich in der praktischen Anwendung verhalten. Versuchsergebnisse von Drehmoment-Rheometern sind nicht "das Papier wert",

Thermo Haake

Rheologie

auf das sie als Rheogramme geplottet oder tabellarisch ausgedruckt wurden, es sei denn, es kann nachgewiesen werden, daß die Qualitätseinstufung der jeweiligen Proben im Hinblick auf ihre Verarbeitbarkeit oder ihr Verhalten in der praktischen Anwendung der Reihenfolge der aus den Rheogrammen abgelesenen Kriterien entspricht. Jeder, der mit einem Drehmoment-Rheometer mit Knetern arbeitet, muß zu Beginn eines Forschungs- oder eines Qualitätssicherungs-Projektes eine Matrix aufstellen, in der die Meßdaten in Vergleich gesetzt werden zu dem Verhalten dieser Proben oder Mischungen in Produktionsverfahren unter Berücksichtigung von den Versuchsparametern wie z.B. Massetemperatur, Rotordrehzahl, Länge der Scherzeit, Knet-erfüllgrad, Verhältnis und Art der Polymeren in einem Blend oder der Art und dem Anteil aller Mischungskomponenten.

Mit "Standard"-Massen – d.h. Materialien, die sich in den Produktionsmaschinen gut verarbeiten lassen – erhält man Standard-Rheogramme. In der Qualitätskontrolle ist die Abweichung des Rheogramms einer bestimmten Charge vom Standard-Rheogramm das "Meßergebnis". Verändert man jeweils einen bestimmten Versuchsparameter, wie z.B. den Typ des verwendeten Polymers, seine Partikelgrößenverteilung oder den Anteil eines Gleitmittels, so kann man erkennen, wie stark und in welcher Richtung diese Veränderungen die Aufschmelz-Eigenschaft einer solchen PVC-Pulvermischung beeinflussen. Unterschiede in dieser Eigenschaft werden durch die Zeiten bis zum Erreichen des zweiten Drehmomentmaximums gekennzeichnet und sie lassen sich in der Länge der mit Schmelze gefüllten Schneckenwendel vor dem Schneckenende charakterisieren. Die Interpretation der Meßdaten von Drehmoment-Rheometern ist eine "Kunst", die auf einer großen Anzahl experimentell gewonnener Meßdaten und der Erfahrung des Anwenders basiert. Aber etwa 10 000 Drehmoment-Rheometer mit Meßknetern, die über Jahrzehnte weltweit im Einsatz waren bzw sind, haben bewiesen, daß das Konzept der relativen Rheometrie über große praktische und ökonomische Vorzüge verfügt. Mit ihnen kann man die Zeit für Vorversuche mit diesen Massen auf großen Produktionsmaschinen drastisch reduzieren und damit auch eine große Menge an Polymeren bzw. Mischungen sparen, die sonst in diesen solchen Versuchen im Großmaßstab verbraucht werden würden.

10.4 Beispiele von Rheogrammen

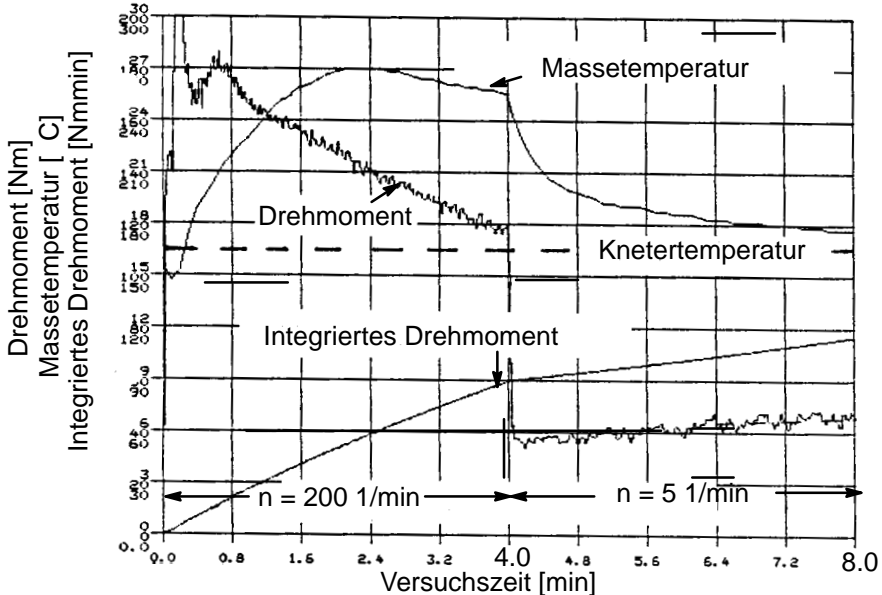


Abb. 148: Drehmoment Rheometer mit Meßknetter: Typisches Rheogramm von einem Knetter-Versuch mit den kombinierten Kurven von Drehmoment, Massetemperatur und dem integriertem Drehmoment.

Rheogramme sind in erster Linie Diagramme vom Drehmoment als Funktion der Testzeit – Abb. 148. Sie charakterisieren die rheologischen Veränderungen einer Substanz z.B.

- während der Erzeugung eines rieselfähigen PVC-dry-blends
- während der Phase des Aufschmelzens
- während der Zugabe von Füllstoffen, wie z.B. Ruß in Kautschukproben,
- während der Absorption von Ölen oder Weichmachern in Rußen oder in PVC-Pulvern
- während der Vorgängen, bei denen z.B. hochmolekulare Polymere chemischen Prozessen ausgesetzt werden, die zu einer Viskositäts-erniedrigung – Zersetzung der Molekülkettenstruktur – oder zu einem Viskositätsanstieg – Molekülkettenvernetzung – führen.

Diese Art von Versuchen findet normalerweise bei hohen Geschwindigkeits-gefallen, d.h. bei hohen Rotordrehzahlen statt, was zu einer deutlichen Scher-erwärmung in der Testsubstanz führt und die Massetemperatur mitunter um 30 oder sogar 40°C über die gewählte Knetertemperatur ansteigen läßt. Auch

Thermo Haake

Rheologie

mit einer optimierten Temperaturregelung wie z.B. mit einer elektrischen Beheizung der Kneterkammer und einer geregelten Gegenkühlung mit Druckluft oder mit einer Flüssigkeitstemperierung ist es nicht möglich, die Massetemperatur auf dem gleichen Niveau der eingestellten Knetersolltemperatur zu halten. Unterscheiden sich zwei Proben stark in ihrer Viskosität, so erhält man Rheogramme, bei denen sich sowohl die Drehmoment- **als auch** die Massetemperaturkurven stark unterscheiden, was einen direkten Vergleich der Kurven und damit der Proben schwierig macht. Um solch einen Vergleich zu erleichtern, kann man den Versuchsablauf so programmieren, daß auf die Hochscher-Testphase automatisch eine zweite Phase mit niedriger Scherung folgt: Da bei letzterer die Schererwärmung stark reduziert wird, kann sich die Massetemperatur allmählich der niedrigeren Solltemperatur des Kneters anpassen. Auch wenn die Proben durch unterschiedliche Viskositäten gekennzeichnet sein sollten, so wird sich doch in der zweiten Versuchphase eine fast identische Massetemperatur ergeben. Die Abnahme der Massetemperatur in dieser Phase führt natürlich zu einem Anstieg der Drehmoment/Viskositäts-Kurve. Auf der Grundlage der gleichen Massetemperatur ist es nun möglich, die Drehmoment/Viskositätswerte verschiedener Proben direkt miteinander zu vergleichen.

Rheogramme können auch weitere Kurven enthalten, wie z.B. die des "integrierten Drehmomentes" – die Fläche (das Integral) unter der Drehmomentkurve – das zu jedem Zeitpunkt der Versuchszeit die Scherarbeit definiert, die bis zu diesem Zeitpunkt auf die Probe eingewirkt hat.

Das programmierte Umstellen von hoher zu niedriger Scherung hat oft den zusätzlichen Vorteil, daß die Unterschiede zwischen ähnlichen Substanzen bei niedriger Scherung noch deutlicher werden als bei hoher Scherung – Abb. 149.

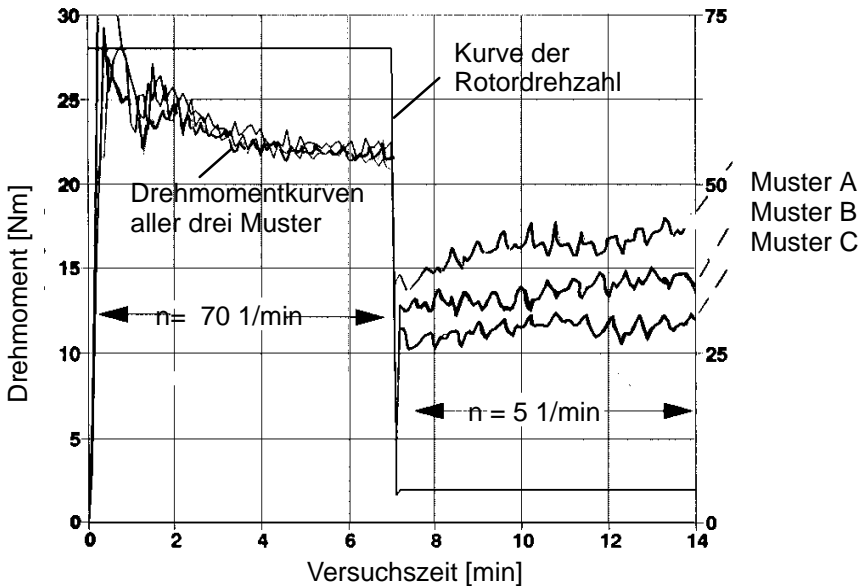


Abb. 149: Rheocord 90 : Rheogramm eines Kneters-Versuchs um rheologisch zwischen drei ähnlichen Proben von Naturkautschuken zu differenzieren.

10.5 Prüfung der Verarbeitbarkeit mit Meßknetern

In der Absolut-Rheometrie können nur mehr oder weniger homogene Festkörper und Flüssigkeiten innerhalb der Grenzen des laminaren Fließens in stationären Strömungen und im Bereich der linearen Viskoelastizität betrachtet werden. Mit Hilfe von Drehmoment-Rheometern mit Meßknetern können die Substanzen nicht nur mit Hinblick auf ihre rheologischen Eigenschaften, sondern auch auf ihre Verarbeitbarkeit bei nicht-laminarem Fließen bzw. bei gewollt turbulenter Strömung untersucht werden. Wie sich Materialien unter solch komplexen Verfahrensbedingungen verhalten werden, kann man unter dem nicht genau definierbaren, mit rheologischen Eigenschaften zusammenhängenden Begriff der "Verarbeitbarkeit" zusammenfassen. Auswechsel-bare Meßknetter, die sich in Größe und Form der Kneterkammer und den Rotoren unterscheiden, können vielfältige Aspekte dieser Verarbeitbarkeit auf einer relativen Basis aufzeigen, und zwar für einen großen Bereich von Substanzen, der von hochmolekularen Polymeren bis teigartigen Lebens-

Thermo Haake

Rheologie

mitteln und zu keramischen Spritzgußmassen reicht. Manche dieser Proben unterliegen bei der Verarbeitung zu einem Endprodukt mehreren Verarbeitungssphasen, wobei in jeder Phase unterschiedliche Probleme hinsichtlich der Verarbeitbarkeit angetroffen werden können. Oft kann man das Problem der Rieselfähigkeit von Pulvern vermischt mit Weichmachern, das Problem des Aufschmelzens von PVC-dry-blends und das Problem der Wärmestabilität mit einem separaten Versuch und manchmal mit unterschiedlichen Mischern oder Knetern untersuchen. Ob sich eine bestimmte Materialcharge zur Herstellung eines hochwertigen Produkts eignet, hängt von der Kombination ihrer Verarbeitbarkeit in allen Produktionsphasen ab, wobei in manchen Fällen *auch* die Viskosität der Schmelze ein wichtiges Indiz sein kann. Sie ist aber manchmal nicht der dominierende Faktor, wenn die Masse z.B. bei der Extrusion von PVC längs der Schnecke nicht schnell genug, d.h. weit genug vor der Schneckenspitze aufschmilzt. In einem solchen Fall kann sich eine mangelhafte Homogenität und Schlagzähigkeit des Extrudates oder eine unzureichende Pigmentverteilung und – Zerteilung ergeben, durch die die Produktqualität stärker als durch die Schmelzenviskosität negativ beeinflusst wird.

Verarbeitungsprobleme können u.a. auftreten bei:

- Die Rieselfähigkeit von Pulvern spielt eine Rolle, wenn sie mit Flüssigkeiten vermischt werden müssen und danach noch ohne spezielle Fördermittel durch Trichter oder Kanäle fließen sollen – z.B. PVC mit Weichmachern oder keramische Pulver mit flüssiger Komponente zur Formbarmachung. Schlecht rieselfähige Massen können sich wie "nasser Schnee" verhalten und dabei in Trichtern "Brücken bilden", wodurch ein Nachrutschen von Masse allein bedingt durch die Schwerkraft verhindert wird. Dann sieht der Trichter voll aus, aber trotzdem läuft die Schnecke des Extruders leer.
- Kautschuke werden normalerweise mit einem so hohen Molekulargewicht geliefert, daß sie in einem ersten Verfahrensschritt mastifiziert werden müssen, damit dann bei erniedrigtem Molekulargewicht die weiteren Zusatzkomponenten einer Gummimischung eingearbeitet werden können.
- Erst die Kombination von verschiedenen Polymeren, die in einem intensiven Knetprozeß homogen vermischt werden müssen, ergibt ein Eigenschaftsbild der Mischung – des "Blends", das zu einem Endprodukt hoher Qualität führt.
- Polymermischungen wie die von PVC müssen daraufhin geprüft werden, ob sie ausreichend schnell längs einer Extruderschnecke aufschmelzen, damit sie als homogene Schmelze im Extruderkopf geformt und zu einem schlagzähen Profil gemacht werden können. Es muß geklärt werden wie die Verarbeitungsparameter (Massetemperatur, Drehzahl und Scherwärmung, Massedruck) sowie Mischungskomponenten (Gleitmittel, Füll-

Thermo Haake

Rheologie

stoffe, Stabilisatoren, Plastifizierungsmittel wie Methacrylate usw.) auf das Schmelzvermögen einwirken.

- Manche Füllstoffe sollen in Hinblick auf ihre Oberflächenaktivität geprüft werden und dies kann u.a. dadurch geschehen, daß z.B. zu Rußen Weichmacher wie Dibutylphthalat DBP mit gleichmäßiger Volumenrate zudosiert werden. Unterschiedliche Typen oder Chargen von Rußen zeigen bei jeweils gleichen Probengewichten nach dem Zudosieren von für diese Proben typischen Volumenanteilen solcher Weichmacher eine mehr oder weniger plötzliche Umwandlung von rieselfähigen Pulver zu einer teigartigen Konsistenz. Die Menge/das Volumen an Weichmacher, welche bis zu dieser prägnanten rheologischen Substanzveränderung dem Ruß zugeführt wurde, konnte als signifikant für die Oberflächenstruktur der Ruße festgestellt werden.
- Polymere können in Abhängigkeit von hoher Massetemperatur und /oder intensiver Scherung chemisch und/oder physikalisch zu molekularem Abbau oder zu Vernetzungsreaktionen gebracht werden. Diese u.a. rheologisch erkennbaren Reaktionen geben Hinweise auf die Stabilität der Polymerstruktur gegenüber den Temperatur- und Schereinflüssen. Aus diesen Hinweisen können Qualitätskriterien für Polymerchargen und Kriterien für eine Rezepturoptimierung abgeleitet werden.

Kneterversuche haben sich in der Praxis der Verarbeitung von Polymeren und anderer komplexer Mischungen bewährt, weil sie durch weitgehende Simulation üblicher Verfahrensbedingungen Erfahrungswerte liefern, deren Übertragbarkeit in das Wissen über die Verarbeitbarkeit dieser Massen auf Produktionsmaschinen vergleichsweise einfach ist. Mit Meßknetern können Verarbeitungsprobleme erforscht werden, die den Absolut-Rotations-Rheometer so nicht zugänglich sind.

10.6 Beispiele für Meßkneteter-Tests zur Bewertung der Verarbeitbarkeit

10.6.1 Fließ- und Rieselfähigkeit von PVC-dry-blends

PVC als ein polymerer Rohstoff wird normalerweise mit allen seinen üblichen Mischungskomponenten – Stabilisatoren, Weichmacher, Gleitmittel, Füllstoffen usw. – in einem ersten Produktions-Verarbeitungsschritt mit Hilfe eines Turbulentmischers intensiv gemischt. Maschinelle Verarbeitungsparameter sind die Mischungstemperatur sowie die geometrischen Bedingungen des Mischtroges und die Rotordrehzahl. Das Mischgut soll nach dieser Verarbeitungsphase noch gut rieselfähig sein, um bei der Weiterverarbeitung auf Extrudern oder in Spritzgußmaschinen nicht Anlaß zu Störungen in pneumatischen Förderaggregaten und in Trichtern zu bieten. In speziellen Labor-Planetenmischern als austauschbare Sensoren an Drehmoment-Rheometern werden

die Bedingungen von Produktions-Turbulentmischern simuliert. An Hand von Probenmengen von z.B. 300 Gramm einer PVC-Probe läßt sich der Einfluß des PVC – Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Porosität der Partikel usw – sowie der anderen Mischungskomponenten nach Art und Menge erforschen und ein Qualitätskriterium für die Mischung am Maßstab der Rieselfähigkeit finden. Ein PVC-dry-blend, das die Anforderungen der ersten Produktionsphase u.a. an eine gute Rieselfähigkeit durch einen Extrudertrichter nicht erfüllt, läßt sich nicht gut verarbeiten, auch wenn sich in einer späteren Produktionsphase ihre Schmelzviskosität als akzeptabel erweist.

10.6.2 Das Aufschmelzverhalten von PVC-dry-blends

Die zweite Phase in der Verarbeitung eines PVC-dry-blends besteht darin, daß diese pulverigen Mischungen oder Granulate in eine homogene Schmelze umgewandelt werden müssen. Dies geschieht heutzutage meist in einem kontinuierlichen Verfahrensschritt beim Fördern dieser Massen mit Hilfe einer Schnecke in einem Extruder, wobei die eingestellten Temperaturwerte in den Heizzonen längs des Extruderzylinders, die Schneckengeometrie und die Schneckendrehzahl wesentliche Verarbeitungsparameter sind. PVC-Mischungen, die nicht leicht aufschmelzen, könnten dann das Ende der Schnecke nur teilweise aufgeschmolzen erreichen. Da sich der Grad der Homogenität der Schmelze kaum noch verändert, wenn diese durch den Extruderkopf und die Düse in einem mehr oder weniger laminaren Fließen gefördert wird, so bleibt das Extrudat inhomogen. Es wird abgekühlt auf Raumtemperatur spröde sein und damit eine unzureichende Qualitätseigenschaft des Endproduktes aufweisen. Schmilzt ein solches Dry-blend unmittelbar nach dem Einzug in die Extruderschnecke, so wird die Schmelze bis zum Erreichen des Schneckenendes relativ lange einer hoher Scherung und hohen Massetemperatur ausgesetzt, was dazu führen kann, daß bereits in der Metering-Zone der Schnecke ein Zersetzungsprozeß des Polymers – oft verbunden mit einer Verfärbung und einer Herabsetzung der mechanischen Eigenschaften des Extrudats – einsetzt.

Daher erscheint es sinnvoll, einen speziellen Versuch zur Bestimmung der Aufschmelzfähigkeit eines Dry-blends unter genau spezifizierten Versuchsbedingungen durchzuführen. Während des kontinuierlichen Extrusionsvorgangs ist es nicht möglich, genau die Stelle längs der Schnecke zu bestimmen, von der aus die Masse als homogen aufgeschmolzen gelten kann. Im Gegensatz hierzu gelingt es mit Kneterversuchen mit einem Zeitmaßstab das Aufschmelzverhalten zu klassifizieren.

ThermoHaake

Rheologie

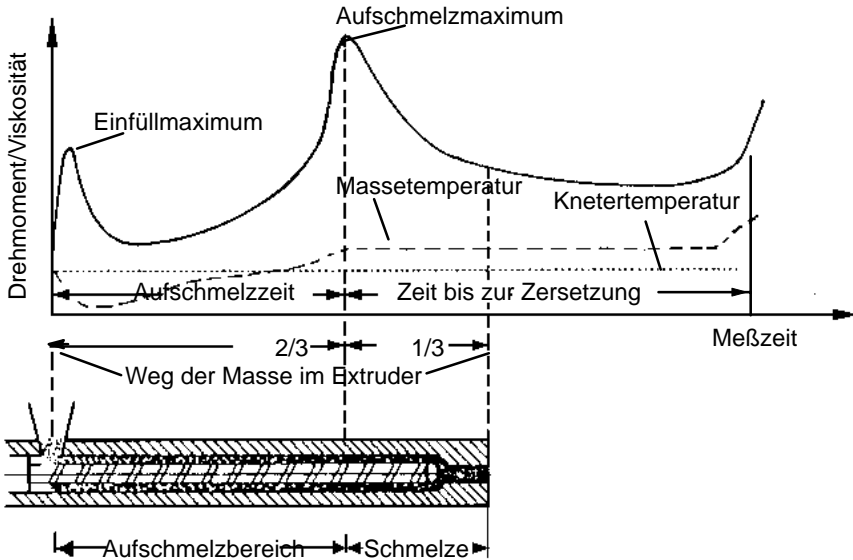


Abb.150: Meßkneten-Rheogramm und ein schematisches Schnittbild eines Extruders zur vergleichenden Kennzeichnung des Verarbeitungsverhaltens von einem PVC-dry-blend

Statt eines Extruders dient ein Meßkneten eines Drehmoment-Rheometers in einem diskontinuierlichen Versuch zur vergleichenden Bestimmung des Aufschmelzverhaltens von PVC-dry-blends: ein geeignetes Probengewicht/Probenvolumen eines kalten Dry-blends wird sekundenschnell in die auf z.B auf 150°C temperierte Kneterkammer eingeführt. Dies führt im Rheogramm zu einem kurzzeitigen Anstieg der Drehmomentkurve auf ein Einfüllmaximum. Danach fällt diese Kurve auf ein Minimum ab. Da dann der Probe im Knetraum sowohl durch die Wände der Kneterkammer wie auch durch die Schererenergie Wärme zugeführt bekommt, erhöht sich ihre Massetemperatur, und dadurch beginnt der Aufschmelzvorgang. Er wird an dem erneuten Anstieg der Drehmoment/Zeit-Kurve erkennbar. Der Aufschmelzprozeß ist abgeschlossen, wenn das Aufschmelzmaximum dieser Kurve erreicht ist. Die Zeitspanne zwischen dem Einfüllmaximum bis zum Aufschmelzmaximum ist ein relativer Wert zur Kennzeichnung der Aufschmelzgeschwindigkeit eines bestimmten Dry-blends – Abb. 150.

Dry-blends, die sich nach Art und Menge der Mischungskomponenten unterscheiden, zeigen unterschiedliche Aufschmelz-Zeitspannen. Entsprechend werden solche Mischungen sich auch in Extrudern unterschiedlich verhalten:

Thermo Haake

Rheologie

Die Wegstrecke, die ein Volumenelement vom Extrudertrichter in Richtung auf das Zylinderende zurücklegt, bis die Masse als homogen aufgeschmolzen gelten kann, wird sich ebenfalls von Mischung zu Mischung unterscheiden. Es wurde vielfach nachgewiesen, daß die Länge des mit homogener Schmelze gefüllten Schneckenkanals für ein bestimmtes Dry-blend mit der Zeitspanne zwischen Einfüll- und Aufschmelzmaximum des Knetter-Rheogramms – oft als Plastifizierzeit bezeichnet – dieser Probe korreliert. Mit diesen Versuchen lassen sich unterschiedliche Hart-PVC-Rezepturen in Hinblick auf dieses Aufschmelzverhalten klassifizieren. Dry-blend-Typen, die sich gut auf Produktionsextrudern sich gut verarbeiten lassen, stellen eine Art von Dry-blend-„Standard“ dar. Nimmt man ihre Rheogramme als Ausgangspunkt für die Bewertung der Rheogramme anderer Mischungen, so kann man z.B. an den Unterschieden der Plastifizierzeiten Hinweise gewinnen, in welcher Richtung eine Rezeptur-Optimierung – in diesem Fall: schneller oder langsamer aufschmelzen – vorgenommen werden sollte. Hierzu muß man natürlich den Einfluß aller in Frage kommender Mischungskomponenten kennen oder durch Vorversuche ermitteln.

Wichtig ist es zu wissen, daß eine bestimmte Mischung, die sich gut auf einem 45 mm-Extruder verarbeiten läßt, gar nicht mehr gut „funktionieren“ muß, wenn sie z.B. auf einem 90 mm-Extruder, bei anderen Schneckendrehzahlen oder anderen Einstellungen der Heizzonen verarbeitet wird. Das Aufschmelzen ist eine sehr komplexer Vorgang, auf den alle Verfahrensparameter eine bedeutsame Rolle spielen. Wesentlicher Veränderungen der Extrusionsbedingungen, wie sie z.B. der Wechsel des Extruders darstellt, können dazu führen, daß nicht nur Einstellungen an den Zylinderheizzonen oder der Schneckendrehzahl vorgenommen werden müssen, sondern daß man auch an eine Umstellung der Mischungsrezeptur denken muß.

Plastifizierzeit-Versuche mit einem Drehmoment-Rheometer und einem Meßknetter können mit Probenmengen von nur ca. 60 g Erkenntnisse zur Verarbeitbarkeit von Polymeren verschaffen, die auf großen Produktionsmaschinen zu gewinnen einen meist nicht vertretbaren Aufwand an Zeit und Kosten erfordern.

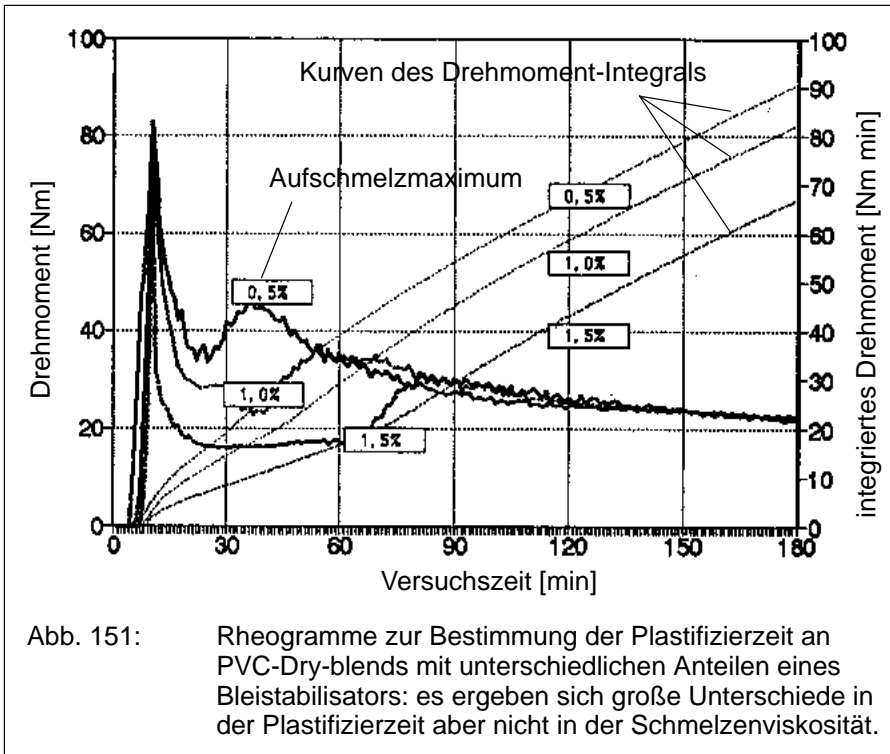
Um eine praktische Erprobung von ausgewählten Mischungen auf den hierfür bestimmten Produktionsextrudern kommt man aber von Zeit zu Zeit nicht herum, schon allein um deren Gültigkeit als „Standards“ zu überprüfen.

Die Abb. 151 zeigt die Veränderung des Drehmomentverlaufs der Meßkurven von Dry-blends, die sich durch unterschiedliche Anteile eines Bleistabilisators unterscheiden. Bei diesen Versuchen zeigt sich eine Nebenwirkung von zur Erhöhung der Wärmestabilisierung eingesetzten Stabilisatoren, die in diesem Fall als „äußere Gleitmittel“ in der Aufschmelzphase wirken und mit zunehmenden Anteilen in der Dry-blend-Rezeptur die Zeit bis zum Aufschmelzen der Mischung wesentlich verlängern. Ihr Anteil ist in Bezug auf das Volumen der Schmelze klein, sodaß der unterschiedliche Anteil des Stabilisators in den un-

ThermoHaake

Rheologie

versuchten Dry-blends auf die Schmelzviskosität (Drehmomente nach dem Aufschmelzmaximum) gering ist.



10.6.3 Versuche zur Bestimmung der Wärme- und der Scherstabilität von Polymermischungen

PVC zersetzt sich, wenn es längere Zeit hohen Schmelzentemperaturen und/oder hoher Scherung ausgesetzt wird. Es verändert sich chemisch und physikalisch: Chlor- und Wasserstoffradikale entstehen bei der Zersetzung von PVC-Molekülen und sie können eine chemische Kettenreaktion einleiten, die zu weiterem Zerfall der Molekülkettenstruktur oder zu einer Molekülvernetzungsreaktion führt. Erstere wird an den Rheogrammen durch einen kontinuierlichen Abfall der Drehmomentkurve erkennbar, während die zweite Reaktion zu einem mehr oder weniger prägnanten Anstieg der Drehmomentkurve führt.

ThermoHaake

Rheologie

Ein Beispiel für Versuche zur Bestimmung des Einflusses von unterschiedlichen Prozentsätzen eines Wärmestabilisators in einer PVC-hart-Rezeptur auf die entsprechenden Rheogramme zeigt Abb. 152. Der Zeitpunkt, zu dem die PVC-Proben das völlige Ende ihrer Wärmestabilität zeigen, wird durch den jeweiligen deutlichen Anstieg am Kurvenende gekennzeichnet: Es kommt zu einer "sehr schnellen" Molekül-Vernetzung, d.h. die Beweglichkeit der Moleküle wird durch die entstehenden Vernetzungsbrücken zwischen den einzelnen Molekülen drastisch verringert und dies führt zu dem erkennbaren Anstieg der Schmelzenviskosität. Das zersetzte PVC hat sich zu diesem Zeitpunkt schon dunkelbraun verfärbt.

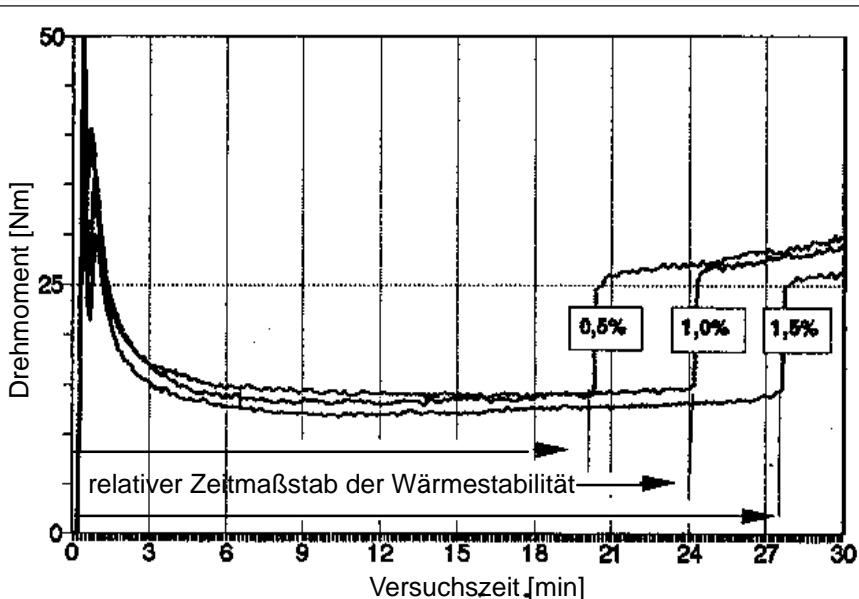


Abb. 152: Rheogramm von PVC-hart-Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen eines Wärmestabilisators.

Untersuchungen der Wärme- und Scherstabilität lassen sich auch an anderen Polymerschmelzen durchführen. Generell zeigt eine stetiger Abfall der Drehmoment/Zeit-Kurven einen Abbau der mittleren Molekülkettenlänge – bei Kautschuken würde man das "Mastikation" nennen. Ein Kurvenanstieg entweder graduell oder plötzlich lässt auf eine Vernetzung schließen. Neben den rheologisch erkennbaren Reaktionen während eines Zersetzung- oder Vernetzungsprozesses sind auch andere Reaktionen gleichzeitig oder mit Zeitverschiebung denkbar, wie z.B. das Ausscheiden von flüchtigen Zersetzungs-

produkten, die nach Menge, Art und Zeit mit geeigneten Analysemethoden parallel zu den Drehmomentkurven bestimmt werden können.

10.6.4 Untersuchung von Roh-Kautschuken in Hinblick auf deren Verhalten beim Mastizieren

Roh-Kautschuke sind im allgemeinen durch ein so hohes mittleres Molekulargewicht gekennzeichnet, daß sie einer homogenen Einmischung anderer Blendpolymere oder dem Einarbeiten z.B. von Füllstoffen wie Rußen wesentlichen Widerstand entgegensetzen. Bei Naturkautschuken handelt es sich um ein Naturprodukt, für das gilt, daß sie angeliefert in der Form von zu Ballen verpreßten "ribbed smoked sheets" eine sehr inhomogene Molekularstruktur aufweisen: von Ballen zu Ballen, und oft auch innerhalb eines Ballen gibt es Volumenelemente, die sich deutlich in Hinblick auf ihr mittleres Molekulargewicht, auf ihre Molekulargewichtsverteilung und den Anteil an Langkettenverzweigungen unterscheiden. Damit diese Schwankungen der Kautschuklieferungen ausgeglichen und deren mittleres hohes Molekulargewicht wesentlich abgesenkt wird, werden diese Naturkautschuke – aber auch die Synthesekautschuke – in einem ersten Verarbeitungsschritt mastiziert: Diese Polymere werden normalerweise in großen Produktions-Innenmischern hohen Scherbeanspruchungen ausgesetzt, um deren Molekularstruktur sowohl mechanisch als auch chemisch durch Zugabe von Mastifikationshilfsmitteln abzubauen und zu egalisieren. Durch das Mastizieren wird die Viskosität und die Elastizität der Kautschuk-Polymere so stark reduziert, daß die ihnen meist in zweiten Verfahrensschritt in hohen Prozentsätzen zugegebenen Füllstoffe – z.B. Ruße – homogen eingearbeitet werden können. Die Forderung nach einem hohen Grad der Homogenität gilt natürlich auch für die weiteren, in wesentlich geringeren Prozentsätzen zugegebenen Komponenten wie z.B. Schwefel, Beschleuniger, Gleitmittel usw. Die Homogenität von allen Mischungskomponenten ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Qualität von Gummiprodukten wie z.B. Autoreifen. Wesentliche Voraussetzung für das Erreichen einer guten Homogenität einer Gummimischung ist es, die Rohkautschuke in Hinblick auf den Ausgangswert ihrer Molekularstruktur – ihres Widerstandes gegen das Kneten – zu kennzeichnen und festzustellen, mit welchem geringsten Aufwand die Viskosität der Polymere schnellstmöglich abgesenkt werden kann.

In Meßknetern, die nur Probengewichte von etwa 60 g Rohkautschuk erfordern, läßt sich dieser Mastikationsprozeß nachvollziehen. In Vergleichsuntersuchungen mit "Standard"-Kautschuktypen läßt sich feststellen, wie schnell das Drehmoment und damit die Viskosität einer gekneteten Kautschukprobe im Rahmen der vorgegebenen thermo-mechanischer Bearbeitung abfällt. Es kann ebenfalls durch repräsentative Versuche festgestellt werden, wie bei bestimmten Polymeren die Zugabe von Mastikationshilfsmitteln wie z.B. des oxidierend wirkenden "Renazit 7" der Mastiziervorgang wesentlich unterstützt

ThermoHaake

Rheologie

und damit die Mischzeit zu einer homogenen Gummimischung verkürzt werden kann. Diese Art von Mastifikations-Versuchen kann einerseits der Qualitätsprüfung von angelieferten Kautschuken dienen und andererseits verschiedene Mastifikationshilfsmittel in Hinblick auf die Beschleunigung des durch sie unterstützten Viskositätsabfalls klassifizieren.

Abb. 153 zeigt am Beispiel einer Naturkautschukprobe die Auswirkung des Mastizierens während einer Knetdauer von 8 min. Hierbei folgt einer Hochscherphase von 4 min eine weitere Phase von 4 min bei kleiner Rotordrehzahl, bei der die Massetemperatur sich weitgehend der Knetertemperatur anpassen kann. Es wird im Vergleich gezeigt, wie durch die Zugabe eines chemischen Hilfsmittels der Mastifikationsprozeß wesentlich beschleunigt werden kann. Nach Versuchsende hat die mit dem Mastikationshilfsmittel versetzte Naturkautschuk-Probe nur noch etwa die Hälfte des Drehmomentes/der Viskosität des chemisch nicht veränderten Polymers.

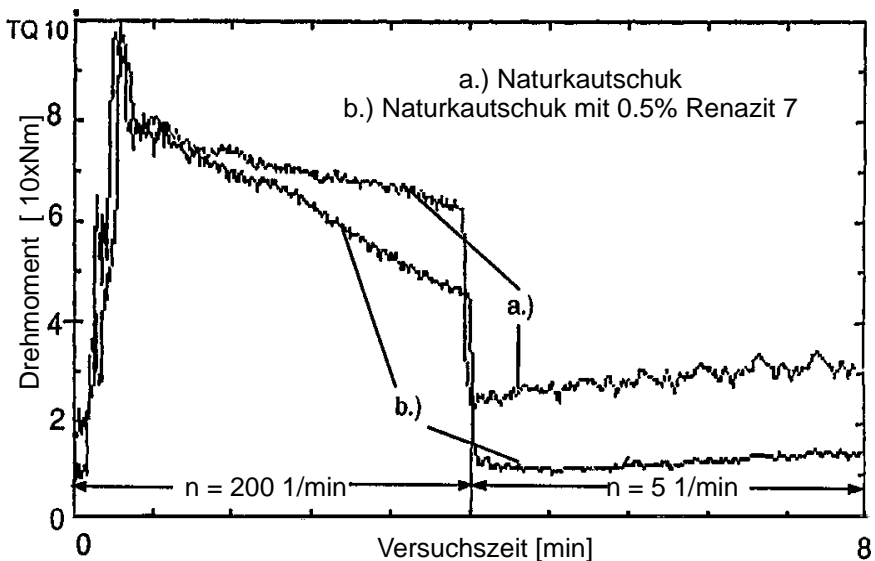


Abb. 153: Drehmomenten-Rheometer mit Meßknetter: Versuche an Naturkautschuk-Proben zur Kennzeichnung des Verlaufs des Mastizierens ohne und mit Mastifikationshilfsmittel.

10.6.5 Die Untersuchung der Ölabsorption von Rußen

Ruße sind für die Qualität von Gummiprodukten und besonders von Autoreifen von allergrößter Bedeutung. Ruße sind für die Kautschukmischungen nicht nur "einfach" Füllstoffe, sondern sie üben über ihre Fähigkeit der Adsorption an den Kautschukmolekülen einen wesentlichen Einfluß auf die Viskoelastizität der Gummimischungen und z.B. auf die Abriebfestigkeit der Gummieendprodukte aus.

Die Beurteilung von Ruß unterliegt mehreren Kriterien, wovon die folgenden beiden besonders wichtig sind: die freie Oberfläche der Primärpartikel der Ruße, die in Einheiten von m^2/g angegeben wird – ein Wert von $150 \text{ m}^2/\text{g}$ ist nicht ungewöhnlich – und die sogenannte "Struktur" von Rußen, mit der die Haftungsfähigkeit dieses Füllstoffes an Kautschukmolekülen gekennzeichnet wird. Beide Kennwerte sind meßtechnisch schwierig zu bestimmen. Mischt man unterschiedliche Rußchargen mit Kautschuken, deren Molekularstruktur und Oberflächenaktivität nicht genau definiert sind, so ergeben sich Unsicherheiten hinsichtlich der rußeigenen Eigenschaften. Dieser Tatbestand führte zu einer abgewandelten Untersuchungsmethode: anstatt die Adsorption von Rußen in Kautschuken unbekannten Lieferzustandes zu betrachten, bestimmt man nun die Absorption eines niedrigviskosen DBP-Weichmachers (Dibutylphthalat) in einer Rußprobe. DBP ist eine öltartige, relativ niedrig viskose Flüssigkeit, die innerhalb sehr eng gefaßter chemisch und physikalischer Spezifikationen reproduzierbar herzustellen ist und so einen Referenzwert für die Absorptionsfähigkeit von Rußen liefern kann.

Wieder bietet sich eine automatisierte Meßmethode unter Verwendung von Meßknetern und von speziell aufgeführten Labormischern zur Charakterisierung von Rußchargen an:

Spezielle Meßknetter/Mischer werden mit einem bestimmten Probengewicht von pulverigen Rußen gefüllt. Während sich die Rotoren des verwendeten Mixers drehen und diese die Rußpartikel kontinuierlich umwälzen, wird kontinuierlich DBP mit einer Rate von 4 ml/min in den Mischraum zudosiert. Für das während des Versuches registrierte Rheogramm kann bei dieser zeitproportionalen Zudosierung des DBP die normale Zeitskalierung auf der Abszisse in eine in DBP-Volumeneinheiten skalierten Abszisse umgewandelt werden. Abhängig von der Art der Rußproben und ihrer Struktur kommt es bei Überschreiten eines charakteristischen, zudosierten DBP-Volumenwertes zu einem Anteigen der Öl-Ruß-Mischung im Meßknetter. Diese intensive Agglomeration von Ruß mit dem zugegebenen DBP zu der teigartigen Konsistenz führt zu einem sehr prägnanten Drehmomentanstieg auf ein Maximum.

Es ist üblich, als Kennwert für die Ölabsorption nicht das DBP-Volumen bis zum dem oft nicht eindeutig definierbaren Drehmomentmaximum zu verwenden, sondern als Drehmomentgrenze den Wert von 70% des Maximums heranzuziehen. Das bis hierher zudosierte Ölvolumen stellt nun den charakteris-

Thermo Haake

Rheologie

tischen Kennwert für die Oberflächenaktivität von Rußen dar, der entsprechend zu jahrzehntelanger Erfahrung proportional der Absorption dieser Ruße in Kautschuken ist, und damit einen Voraussetzungswert für die Qualität von Gummiendprodukten bildet – Abb. 154 a.)

Hinweis:

Der Drehmomentverlauf nach Überschreiten des Maximums ist für die Auswertung irrelevant, da er nicht deutbar ist: die Rotoren sind so ausgebildet, daß sie nicht direkt abstreifend aufeinander wirken. Hat die Ruß-DPB-Mischung teigartige Klumpen gebildet, so können sich diese auf den Schaufeln festsetzen, ohne daß weiter zudosiertes DBP noch gleichmäßiger in die Mischung eingearbeitet werden könnte.

Selbstverständlich kann man aber Ruße auch direkt in Kautschukproben einmischen, um deren Einfluß auf die Mischungsviskosität zu erforschen – Abb. 154 b.)

Die beschriebenen Versuche sind typisch für eine relative Qualitätskontrolle von Substanzen, die in variablen Anteilen Polymere zugegeben werden und für die die jeweilige rheologische Veränderung als Funktion der Mischungszusammensetzung gemessen wird. Wie für die bisherigen Beispiele der relativen Bewertung von Substanzen schon dargestellt wurde, ist der eigentliche Meßwert auch bei der Ölabsorption von Rußen die Abweichung von "Standards", die sich aus der "Verarbeitbarkeit" von "guten" Rußtypen in Gummimischungen definiert haben. Dieser DPB-Absorptionstest an Rußen, für den es anfänglich wahrscheinlich nur eine rein empirische Begründung gab, wurde in mehr als 100 000 Tests erfolgreich zur Unterscheidung von Rußchargen angewendet.

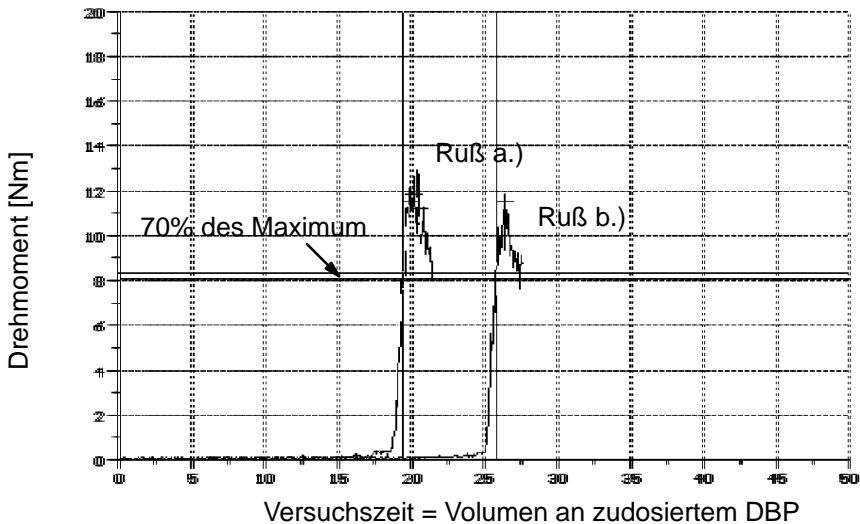


Abb. 154 a.) Drehmomenten-Rheometer mit Meßknetter:
Bestimmung der DBP-Absorption an zwei Rußtypen.

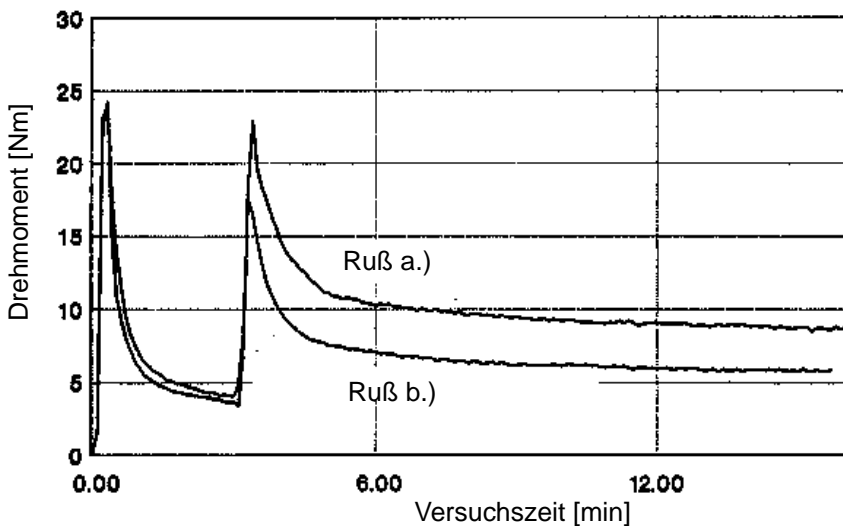


Abb.154 b.) Drehmoment-Rheometer mit Meßknetter: Einmischen von zwei unterschiedlichen Rußtypen in eine SAN-Probe nach einer Vormischzeit von 3 min.

10.6.6 Kennzeichnung der Molekularstruktur und der Scherstabilität von Polyäthylen-Proben mit Meßknetern

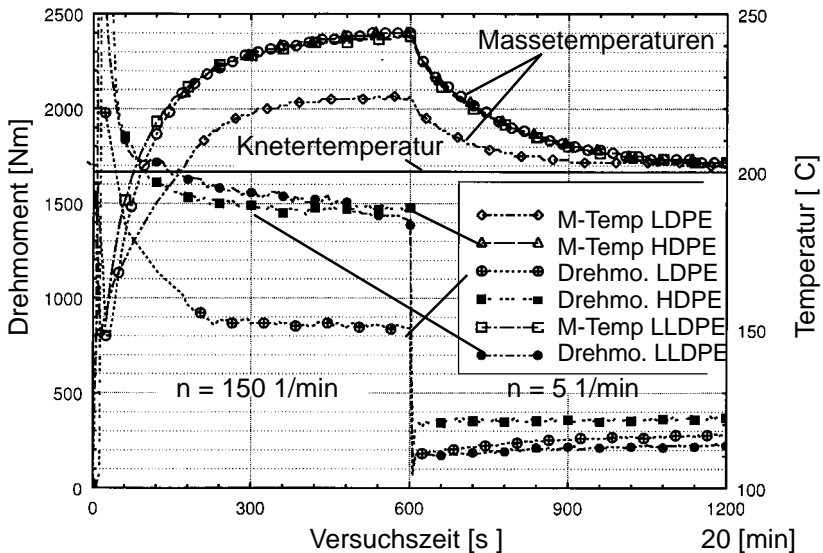


Abb. 155: Drehmoment-Rheometer mit Meßknetern: Versuche mit 3 Polyäthylen-Typen unterschiedlicher Molekularstruktur bei 2 Rotordrehzahlen und einer Knetertemperatur 200°C.

In dem Kapitel "Beispiele für einen vorteilhaften Einsatz von dynamischen Meßdaten" wurden 3 Typen von Polyäthylen an Hand der Meßergebnisse eines Rotations-Rheometers miteinander verglichen – Abb. 76 zeigte schematisch deren Molekularstruktur. Mit Kneterversuchen lassen sich ebenfalls Meß-ergebnisse erzielen, mit denen diese Polyäthylene bedingt durch ihr Verhalten als Folge ihres unterschiedliche Molekularstruktur charakterisiert werden können – Abb 155.

Bei hohen Rotordrehzahlen, d.h. bei hohen durchschnittlichen Geschwindigkeitsgefällen zeigt das LLDPE den höchsten Knetwiderstand, während die Drehmomentkurve vom LDPE auf dem niedrigsten Niveau verläuft. Interessant ist, daß das LLDPE im Vergleich zum HDPE deutlicher auf Scherung reagiert: ihre beiden Drehmomentkurven überkreuzen sich während der 10 Minuten dauernden Hochscherphase. Dies wird als ein Anzeichen des Abbaus in der molekularen Struktur angesehen, das bei dynamischen oder stationären

ThermoHaake

Rheologie

Scherversuchen in Absolut-Rotations-Rheometern nicht in ähnlicher Weise dargestellt werden kann.

Während der zweiten Versuchsphase mit niedriger Rotordrehzahl und damit bei niedrigem Geschwindigkeitsgefälle tauschen die Drehmomentkurven des LLDPE und des LDPE ihre Plätze gegenüber den Kurvenverläufen bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen aus. Dies entspricht den Ergebnissen der kombinierten Viskositätskurven, die in Abb. 85 zusammengetragen wurden und die sich aus Versuchen an diesen Polyäthylen-Typen auf Rotations-Rheometern und mit einem Kapillar-Viskosimeter in Abhängigkeit unterschiedlicher Bereiche des Geschwindigkeitsgefälles ergaben.

10.6.7 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Polymerschmelzen

Für Meßkneten kann ein Versuch so programmiert werden, daß die Knetertemperatur mit einer linearen Rampenfunktion aufwärts und abwärts programmiert verändert werden kann – Abb. 156.

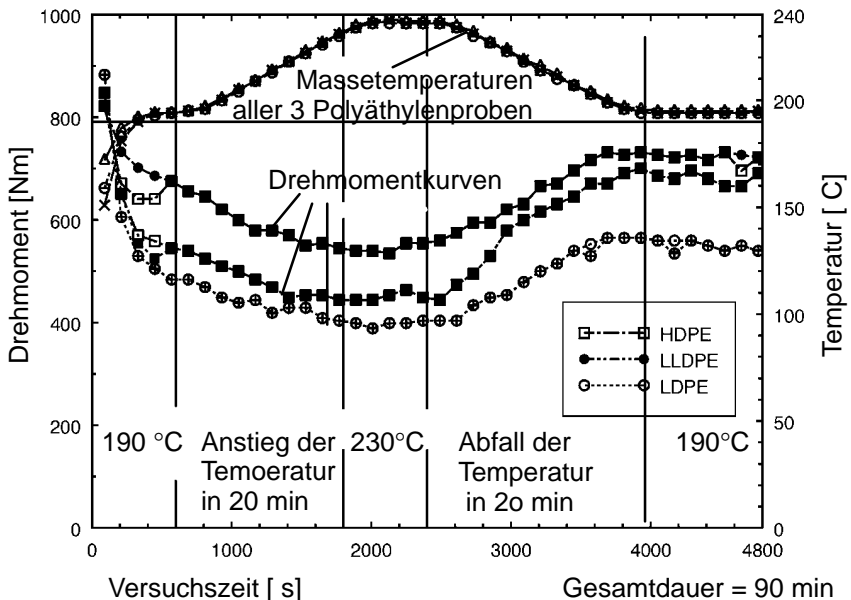


Abb 156: Drehmoment-Rheometer mit Meßkneten: Untersuchung der Viskosität von 3 Typen von Polyäthylenschmelzen mit programmiert veränderten Knetertemperaturen.

ThermoHaake

Rheologie

Der funktionale Zusammenhang zwischen Drehmoment und Massetemperatur aus Abb. 156 kann auch direkt graphisch dargestellt werden: Abb. 157.

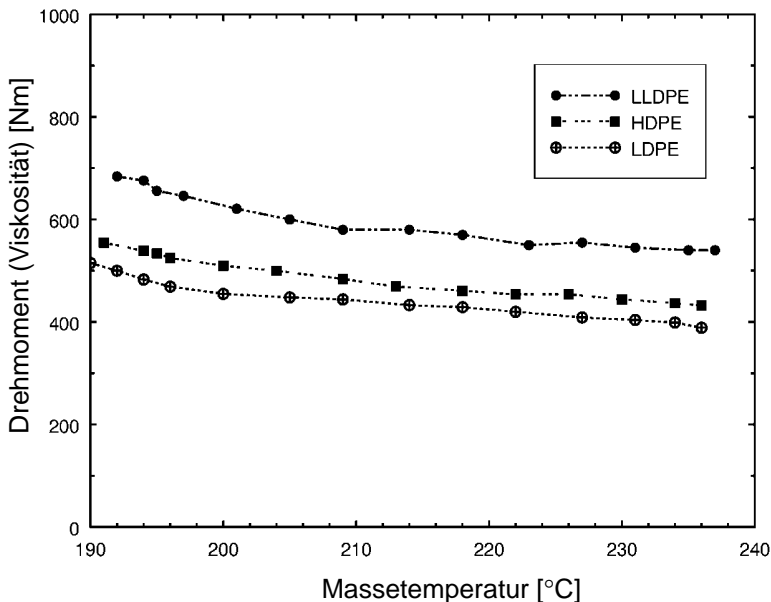


Abb. 157: Drehmoment-Rheometer mit Meßknetter: Veränderung des Drehmomentes und damit der Viskosität von 3 Polyäthylenschmelzen in Abhängigkeit der Massetemperatur.

Die Abb. 158 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der untersuchten 3 Polyäthylenschmelzen, die in Abb. 157 dargestellt wurde, mit einer veränderten Skalierung für die Temperatur-Abszisse: die Temperatur wird in Einheiten von reziproken Kelvin angegeben. Es ergeben sich wiederum 3 fast lineare Viskositäts/Temperatur-Kurven. Dieses Diagramm wird als Arrhenius-Darstellung bezeichnet. Eine Regressionsrechnung an die 3 PE-Kurven führt zu den Koeffizienten der Arrhenius-Gleichung: $\log \text{Viskosität} = k_1 + k_2/T$ mit T in der Einheit Kelvin.

In der vom Computer ermittelten Gleichung sind: $y = a + bx$
 y = die Viskosität, x = Temperatur in der Einheit $1/K$, b = Aktivierungsenergie

ThermoHaake

Rheologie

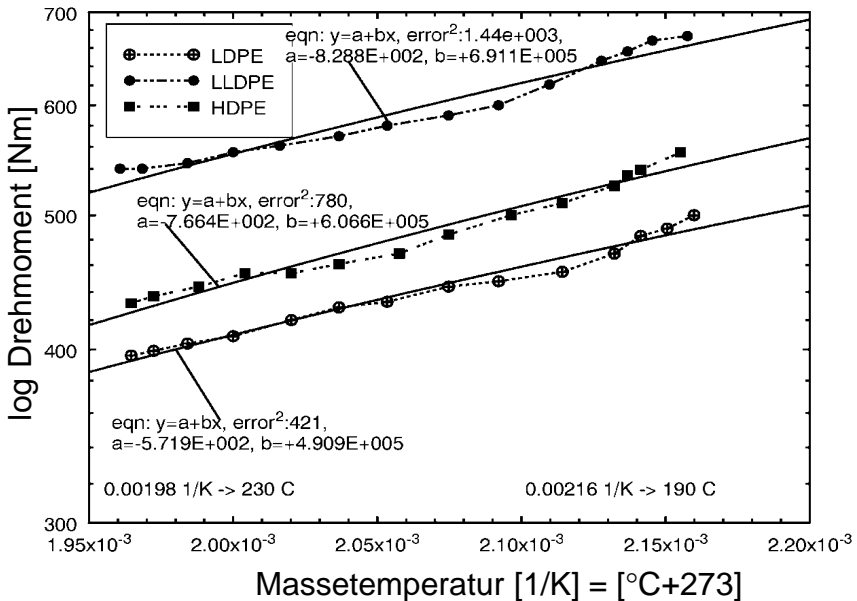


Abb. 158: Drehmoment-Rheometer mit Meßknetter:
 Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit
 der Viskosität von 3 Polyäthylenschmelzen.

Arrhenius fand den Bezug zwischen der Steigung dieser Kurven und der Aktivierungsenergie oder der Temperaturabhängigkeit der Polymerschmelze. Kennt man diesen Korrelationsfaktor, – unter der Voraussetzung, daß die Schmelze sich innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs und der Meßzeit nicht chemisch oder physikalisch zersetzt – kann man mathematisch bestimmen, welche Viskosität ein Polymer, das bei einer bestimmten Temperatur untersucht wurde, bei anderen Temperaturen annehmen wird.

Es bleibt zu hoffen, daß der Leser dieses Kapitels über die Knetter-Rheometrie auch anhand der begrenzten Anzahl von typischen Beispielen erkennen kann, welche vielfältige Meßmöglichkeiten und welches Potential die Relativ-Rheometrie haben kann.

11. Wie wählt man das bestgeeignete Rheometer für eine bestimmte Probe aus?

Die folgende Checkliste könnte für diese Auswahl nützlich sein:

11.1 Klären Sie zuerst das rheologische Grundverhalten der zu untersuchenden Probe:

Zuerst muß man abklären: Zeigt die Probe in dem Sie interessierenden Temperaturbereich ein Newtonsches oder ein nicht-Newtonsches Fließverhalten?

Wenn Sie keine Antwort auf diese Frage kennen, dann kann Ihnen ein einfacher Versuch mit einem Rheometer/Viskosimeter, an dem variable Rotordrehzahlen einstellbar sind, weiterhelfen: Zeigt die registrierte Fließkurve – die Schubspannung dargestellt in Abhängigkeit des Geschwindigkeitsgefälles oder das Drehmoment aufgetragen über der variablen Drehzahl – eine Gerade, dann kann der untersuchten Probe ein Newtonsches Fließverhalten zugesprochen werden.

In diesem Fall kommen als geeignete Rheometer/Viskosimeter in Frage:

- Kapillar-Viskosimeter, durch die die Flüssigkeitsprobe allein durch die Schwerkraft durch die Kapillare getrieben wird: z.B. „Ubbelohde“- oder „Cannon-Fenske“-Kapillar-Viskosimeter in der Annahme, daß die Viskosität der Probe nicht zu hoch ist.
- Kugelfall-Viskosimeter – mit der gleichen Annahme wie oben.
- Rotations-Viskosimeter/Rheometer, die die Wahl von einer bestimmten Rotordrehzahl oder von mehreren Drehzahlstufen zulassen. Man kann auch Meßeinrichtungen für die Viskositätsmessungen verwenden, bei denen nur ein Rotor in einen offenen Flüssigkeitsbehälter eintaucht, d.h. es ist kein definierter Meßspalt zu einem äußeren Meßbecher erforderlich. Man muß nur dafür sorgen, daß die Temperatur der Probe genau gemessen und bei der Angabe der Viskosität berücksichtigt wird.

Wenn aber die gewonnenen Fließkurven in dem untersuchten Bereich des Geschwindigkeitsgefälles zweifelsfrei eine nicht-lineare Form aufweisen, oder wenn die Vorversuche ergeben haben, daß die Substanz offensichtlich eine Fließgrenze aufweist – die Oberfläche der gerührten Flüssigkeit nimmt nicht Sekunden danach eine horizontale, spiegelblanke Oberfläche an, oder sie tropft nicht von einem Pinsel oder Spatel ab – dann muß man davon ausgehen, daß die Probe ein nicht-Newtonsches Fließverhalten zeigt. In diesem Fall reduzieren sich die Rheometer/Viskosimeter-Alternativen zu:

- Kapillar-Viskosimeter mit geregelter Druckvorgabe – vorzugsweise mit einem Aggregat, das wie ein Extruder jede zu untersuchende Probe wie z.B.

Thermo Haake

Rheologie

beliebige thermoplastische Polymere kontinuierlich aufschmelzen, homogenisieren und unter hohem, variablen Druck dem Kapillardüsenkopf zuführen kann.

- Rotations-Rheometer/Viskosimeter in der CS- oder CR-Ausführung mit Searle oder Couette-Meßeinrichtungen, die kleine Scherspalte vorsehen.

Wenn die Proben ganz offensichtlich nicht nur viskose sondern auch stark elastische Eigenschaften aufweisen und wenn man ihre Fließgrenzen als für die Verarbeitung als wichtig einstuft – die Proben haben sogar einen Feststoff-Charakter – dann kommt bei der Rheometer-Auswahl nur noch in Frage:

- ein CS/CR-Rheometer hoher Meßempfindlichkeit im allgemeinen mit einem Luftlager für die Rotorlagerung, das durch einen Rechner hoher Leistungsfähigkeit und durch eine vielseitige Software unterstützt wird, die ein vollprogrammierbares Messen und eine schnelle Meßdatenauswertung gewährleistet. Messungen können alternativ in Rotation oder dynamisch durchgeführt werden.

11.2 Sie sollten die relevanten Geschwindigkeiten kennen, denen Ihre Probe bei den verschiedenen Phasen der Herstellung und Verarbeitung ausgesetzt ist

Dies ist für viele Anwender von Rheometern/Viskosimetern eine schwierig zu beantwortende Frage. In diesem Buch befaßt sich ein ganzes Kapitel mit der Problematik, wie man die maßgeblichen Geschwindigkeitsgefälle beispielartig genannter Fälle bestimmen kann. Es wurde darauf hingewiesen, daß in vielen technischen Verfahren nicht nur ein Geschwindigkeitsgefälle, sondern oft ein weites Spektrum von Geschwindigkeitsgefällen zur Betrachtung herangezogen werden muß. Bei den meisten Messungen mit Rheometer/Viskosimetern, die mit einer bestimmten Maßeinrichtung oder einer bestimmten Kapillare durchgeführt werden, erstreckt sich der Bereich des Geschwindigkeitsgefälles, für den man sinnvolle Viskositätswerte erhält, nur auf eine oder zwei Zehnerpotenzen. Benötigt man Viskositätsdaten für einen sehr viel weiteren Bereich des Geschwindigkeitsgefälles von fünf oder mehr Zehnerpotenzen, so ist die technische Lösung für dieses Meßproblem im allgemeinen sehr kosten- und zeitintensiv. In diesem Falle werden oft nicht nur mehrere Versuche mit verschiedenen Maßeinrichtungen erforderlich, sondern man wird sogar mehr als einen Rheometertyp einsetzen müssen. Auch darf man nicht außer acht lassen, daß Versuche mit Vorgabe sehr kleiner Schubspannungen oder Verformungen, z.B. zur Bestimmung kleiner Fließgrenzen, auch nur dann sinnvolle Ergebnisse liefern, wenn die Empfindlichkeit des gewählten Rheometers in Bezug auf τ oder γ bei Messungen mit Geschwindigkeitsgefällen „nahe bei Null“ noch ausreichend ist.

11.3 Sind Absolut- oder Relativwerte für Sie wichtig?

Sollen Ihre Meßergebnisse den Anforderungen der Absolut-Rheologie entsprechen, oder ist es für Sie besser, wenn Sie relative Meßdaten bekommen, die „einfacher“ eine direkte Korrelation zu dem Verhalten dieser Stoffe in den verschiedenen Phasen der Verarbeitung bieten?

Absolute Rheometerwerte bieten eine gemeinsame Basis für den Vergleich von Daten, die mit unterschiedlichen Rheometertypen und Rheometern verschiedener Hersteller gewonnen wurden. Auch können solche Daten oft korreliert werden mit dem Aufbau der Molekularstruktur und/oder der Homogenität von z.B. einer Polymerschmelze.

Andererseits ist oft die „Verarbeitbarkeit“ von Dispersionen und Polymermischungen in den verschiedenartigsten Produktionsmaschinen und dort in einzelnen Verfahrensschritten das Ziel der Betrachtung. „Verarbeitbarkeit“ ist ein vieldeutiger Begriff, der meist nur innerhalb einer Firma oder einer Abteilung Gültigkeit hat, da nur hier die Rheometerdaten mit den Erfahrungswerten an bestimmten Maschinen oder sogar nur mit Teilbereichen einer solchen Maschine verglichen werden können, die dort zum Einsatz kommen. Von den Fachleuten in diesen Firmen oder Abteilungen müssen die Rheometerdaten so aufbereitet werden, daß sie in seiner Qualitätskontrolle als Abweichungen von dem „Standard“ ein wesentliches Kriterium bilden.

11.4 Besondere Anforderungen an Rheometer

Gibt es in Ihrem Fall besondere Anforderungen, denen das Rheometer gerecht werden muß?:

- sehr hohe oder sehr niedrige Versuchstemperaturen?
- Umgebungs- oder Hochdruck bzw. Vakuum, die die Rahmenbedingungen für eine Messung sein müssen.
- ist eine spezielle Proben-/ Prüfkörpervorbereitung zur Erzielung reproduzierbarer Meßergebnisse erforderlich, um poröse, inhomogene und oft stark viskoelastische Proben in kompakte, geometrisch genau definierte Prüfkörper umzuwandeln, die charakterisiert sind durch ein gleichmäßig niedriges Niveau an „eingefrorenen Spannungen“.
- Ist es notwendig, Messungen nicht nur bei normaler Umgebungsbedingungen sondern unter einem Schutzgas oder unter Sauerstoff durchzuführen?

Viele dieser Forderungen sind in speziellen Fällen absolut berechtigt, aber sie sind oft technisch schwierig zu erfüllen und dann meist nur unter einem beachtlichen Kostenaufwand. Wenn es die obigen Anforderungen erfüllenden Meßeinrichtungen oder Zusatzgeräte nicht als Standardzubehör bei den Herstellern von Rheometern/Viskosimetern geben sollte, werden diese Hersteller in vielen Fällen bereit sein, über Sondergeräte oder Zusatzapparate nachzudenken und sie – wenn möglich – auch herzustellen und zu liefern.

11.5 Budget-Restriktionen

Natürlich sind die zur Verfügung stehenden finanziellen Mittel der ausschlaggebende Faktor für den Kauf eines jeden Meßinstrumentes. Hat man die vorangegangene Checkliste überdacht, ist es oft bei nicht ausreichenden Geldern ratsamer, einige der leicht aufzustellenden, aber oft schwer zu realisierenden technischen Anforderungen zu reduzieren – z.B. den gewünschten Bereich des Geschwindigkeitsgefälles, die Meßempfindlichkeit, die Computer- oder Softwareleistung – als von vorneherein ein wesentlich weniger leistungsfähigeres, im Preis niedrigeres Gerät zu kaufen. Ein billig eingekauftes Viskosimeter, das das gestellte rheologische Meßproblem nicht löst, stellt in Wirklichkeit eine sinnlose Investition dar. Wenn möglich, sollte man ein Rheometer wählen, das bausteinartig aus austauschbaren Bauelementen aufgebaut ist, damit später durch den Zukauf weiterer Komponenten das Rheometer/Viskosimeter nachgerüstet werden kann und damit auch zukünftige Anforderungen erfüllt werden können.

„Bosse“ sollten berücksichtigen: Selbst das hochwertigste Rheometer nützt nicht viel, wenn der Anwender oder der Laborant nicht ausreichend qualifiziert und motiviert ist, um geeignete Versuchsbedingungen auszuwählen und Fehlmessungen zu vermeiden oder zumindest zu bemerken.

Aber auch das reicht noch nicht aus, da irgendjemand die Aufgabe verantwortlich übernehmen muß, die rheologischen Ergebnisse im Hinblick auf die Produktqualität zu interpretieren oder Meßdaten mit der Molekularstruktur eines Polymers in Beziehung zu setzen. Ein Fachmann muß den gewonnenen Meßdaten mit Hinblick auf die Verarbeitbarkeit eines Materials einen Sinn geben oder den rheologischen Wert festzulegen, den ein Kunde beim Kauf eines Produktes zu Recht erwartet.

Der Mensch am Rheometer ist mindestens so wichtig wie das Rheometer!

In diesem Zusammenhang konnte dieses Buch nicht mehr als ein praktischer Wegweiser für die „Einführung in Rheologie und Rheometrie“ sein.

Der Autor dankt für die Unterstützung und den Rat, der ihm durch das HAAKE Rheologen-Team zuteil wurde, besonders von Hartmut Braun, David Holland, Wolfgang Marquardt und Jint Nijman. Weiterhin hatte die HAAKE-Abteilung Technische Dokumentation mit Peter Kilingç, Joachim Köhler und Armin Remy einen großen Anteil an der Erstellung dieses Buches vom Layout bis zum druckfertigen Produkt. Für die deutsche Übersetzung des zuerst in englisch erschienenen Buches hat Frau Marquardt einen wesentlichen Beitrag geleistet.

12. Literatur-Hinweise

Es gibt eine fast unübersehbare Anzahl von Büchern und Artikeln, die sich mit dem Thema der Rheologie und der Rheometrie befassen haben. Im folgenden werden nur solche Literaturstellen aufgeführt, die besonders nützlich erschienen beim Schreiben dieses Buches. Leser, die weiter in die Thematik dieses Fachgebietes eindringen wollen, werden in den aufgeführten Büchern und Artikeln eine Fülle weiterer Literaturstellen finden. Als eine zusätzliche wichtige Literaturquelle seien die internationalen Fachzeitschriften wie "Rheologica Acta", "Rheology" oder das "Journal of Rheology" genannt.

1. "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd edition, by John D. Ferry, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1980
2. "An Introduction to Rheology", by H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters, Rheology Series, 3, Elsevier Applied Science, London and New York, 1989
3. "Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere", von W. Gleissle, H. M. Laun, M. Pahl, VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, Düsseldorf, 1990
4. "Speed or Stress-Controlled Rheometry?", von W. Gleissle, veröffentlicht in: Polymer rheology and processing, edited by A. A. Collyer and L. A. Utracki, Elsevier Applied Science, London and New York, 1990 – also presented at "Pacifichem 89", Honolulu 1989
5. "Stresses in Polymer Melts at the Beginning of Flow Instabilities (melt fracture) in Cylindrical Capillaries," von W. Gleissle, Rheologica Acta 21, 484 ... 487, 1982
6. "Rheologie von Kunststoffschmelzen mit unterschiedlichem molekularem Aufbau," von H. M. Laun, Kautschuk+Gummi, Kunststoffe, 6.87., Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg
7. "Möglichkeiten und Grenzen der (Viskositäts-)Messung mit Rotations-Viskosimetern", von Jint Nijman, Vortrag auf dem 102 PTB-Seminar "Rotations-Viskosimetrie newtonscher und nicht-newtonscher Flüssigkeiten – Metrologie, Normung, Qualitätssicherung" – Oktober 1992 an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig, veröffentlicht als Druckschrift der Fa HAAKE-, Karlsruhe, 1992
8. "A General Introduction to the Theory of Creep Testing", von David Holland, veröffentlicht als eine Druckschrift der Fa. HAAKE, Karlsruhe, 1993
9. "A General Introduction to the Theory of Forced Oscillation" von David Holland, veröffentlicht als Druckschrift der Fa. HAAKE, Karlsruhe, 1993

Thermo Haake

Rheologie

10. "Experimental Errors when using Rotational Rheometers" von W.Marquardt and J.Nijman, Rheology 93, June 1993, Vincentz Verlag, Hannover,
11. "Introduction to Normal Stress", von J. Nijman, veröffentlicht als eine Druckschrift der Fa. HAAKE, Karlsruhe, 1990
12. "Die Rolle der Konsistenz bei Lebensmitteln", von B. Jacob, in Die Ernährungsindustrie, 3/94
14. "Potential and Limits for the Rheological Characterization of Raw Rubber Polymers and their Compounds" von G.Schramm, Vortrag auf der Tagung der Rubber Division of the American Chemical Society, Las Vegas, Nevada, USA, May 29 ... June 1, 1990, paper No.92
15. "Testing the Rheological Characteristics of Thermoplastic Elastomers to provide Guidelines for their Application and their Processability", von G. Schramm, Kautschuk+Gummi, Kunststoffe, Band 43 (1990), Heft 12, Seiten 1074 ... 1082, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg
16. "Rubber Testing with the Defo-Elastometer" von G. Schramm, Kautschuk+Gummi, Kunststoffe, Band 40 (1987), Heft 8/87, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg
17. "Comparison of Several Rheometers using 3 PE-Polymers to link their Results to Molecular Structure and Processability" von G. Schramm, veröffentlicht als Druckschrift der Fa. HAAKE, Karlsruhe, 1993.
Zusätzlich aufgeteilt in zwei Artikel erschienen:
1.) "Was sind relevante Schergeschwindigkeiten?", in Kunststoffe 84 (1994), Heft 2, Seiten 151–156, Karl Hanser Verlag, München
in deren englischer Ausgabe "German Plastics":
"What are the relevant shear rates for polymer processing?"
2.) "Rheometrie gibt Auskunft über Struktur und Verarbeitbarkeit", in Kunststoffe 84 (1984), Heft 6, 1994
in deren englischer Ausgabe "German Plastics": "Rheometry provides information on molecular structures of polymers and their processability".
18. "Measuring Blood Viscosity with a Rotational Viscometer in line with the Recommendation of the International Committee for the Standardization in Haematology" von G. Schramm, veröffentlicht als Druckschrift der Fa. HAAKE, Karlsruhe, 1992.

13. Anhang: Informationen zu HAAKE-Instrumenten

13.1 Vergleich der Rotations-Rheometer/-Viskosimeter

Rheometer-Typ	Konstruktionsangaben
<p>A. Geregelte Schubspannungs-(CS) Rotations-Rheometer — CS = "Controlled Stress" —</p> <p>Typische HAAKE-Rheometer sind:</p> <p>RheoStress RS100: ein fast universal einsetzbares CS-Rheometer, mit dem alternativ im CS- und CR-Modus gearbeitet werden kann und das dynamisch zu messen erlaubt.</p> <p>Rotovisco RT10: ein vielseitiges CR-Rheometer, das auch im CS- und im OSC-Modus (oszillierend / dynamisch) messen kann: CR = "Controlled Rate".</p> <p>Äußerlich kaum unterscheidbar, verwenden beide die gleichen Meßeinrichtungen und Temperatur-Steuergeräte. Das RT10 verwendet Spezialkugellager anstelle der Luftlager des RS100. Dies ergibt eine reduzierte Meßempfindlichkeit um Faktor 100, aber erweitert den maximalen Viskositätsmeßbereich um 60% gegenüber dem RS100.</p> <p>Schematische Darstellung von typischen, austauschbaren Meßeinrichtungen (Sensoren)– auch in verschiedenen Größen lieferbar – für die RS100/RT10:</p>	<p>Man kann mit dem RS100 im CS-Modus geregelte Schubspannungen mit Hilfe eines trägheitsarmen Spezialmotors vorgeben.</p> <p>Die Rotorachse des RS100 ist in einem hochempfindlichen Luftlager radial und axial positioniert, sodaß das vorgegebenen Drehmoment fast reibungsfrei auf die zu untersuchende Probe übertragen wird. Die dadurch hervorgerufene Probendeformation wird mit einem Inkremental-Sensor in 1 000 000 Signal-Impulsen für eine volle Umdrehung des Rotors bestimmt. Diese sehr hohe Auflösung ermöglicht es, daß sehr kleine Fließgrenzen oder kleinste Verformungen bzw. Geschwindigkeitsgefälle gemessen werden können.</p> <p>Die RS100 / RT10- Rheometer sind computer-unterstützt. Sie erlauben einen softwaregesteuerten Wechsel – hin und her – zwischen den CS- und CR-Meßmethoden. Der gewünschte axiale Meßspalt wird mit einem geregelten Liftmotor eingestellt und kontinuierlich mit einem digitalen Höhengsensor überwacht. Die Spezialsoftware "Autogap+Gapcontrol+Thermogap" regelt alle Meßroutinen und sorgt für eine moderne Meßdatenauswertung.</p>
<p>1. koaxialer Zylinder-Sensor: DIN 53018: Flüssigkeiten mittlerer Viskosität</p> <p>2. koaxialer Zylinder-Sensor – Doppelspalt – DIN 54453: für Flüssigkeiten niedriger Viskosität.</p>	<p>3. koaxialer Zylinder-Sensor: DIN 53019/ ISO 3219: für Flüssigkeiten mittlerer und hoher Viskosität</p> <p>4. koax. Zylinder-Sensor: "high shear" : Hochscherversuche an Fluiden</p>
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>1.</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>2.</p>  </div> </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>3.</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>4.</p>  </div> </div>

ThermoHaake

Rheologie

Anwendung	Einschränkungen
<p>Das RS100 ist ein überaus empfindliches und vielseitig einsetzbares Forschungs-Rheometer für rheologisch komplexe Fluide, die viskoelastische und nicht-Newtonsche Eigenschaften aufweisen, Fließgrenzen besitzen und thixotrop sind. Die mehr als 50 verschiedenen Meßeinrichtungen – koaxiale Zylinder-, Kegel/Platte-, Platte/Platte-Sensoren – sowie das Sortiment an Flügeldrehkörper ermöglichen es dem Anwender optimale Meßbedingungen für eine kaum überschaubare Anzahl der unterschiedlichsten Proben aus den verschiedensten Branchen auszuwählen: Kosmetika, Pharmazeutika, Lebensmittel, Beschichtungsmassen, Polymer- und sogar Glasschmelzen</p> <p>Technische Spezifikationen:</p> <p>Winkelauflösung $6 \cdot 10^{-6}$ [rad] Drehmoment,min:RS100 $0.2 \cdot 10^{-6}$ [Nm] Drehmoment,max:RS100 50 [mNm] RT10 80 [mNm] Drehzahl (CS) minimal: 10^{-7} [rpm] Drehzahl (CR) minimal: 10^{-1} [rpm] Drehzahl, maximal: 500[rpm] Probenvolumen: 0.5 bis 50 [cm³] Temp.Bereich, Standard: -50 bis 350 [°C] Option: -150/500 [°C] Oszillation \Rightarrow Frequenz min: $2 \cdot 10^{-4}$ [Hz] abhängig von Probenart: max: 60 [Hz]</p>	<p>Das RS100-Rheometer ist entwickelt worden, um die komplexen rheologischen Eigenschaften von Festkörpern und von Flüssigkeiten bei kleinen Geschwindigkeitsgefällen in stationärer Strömung oder in dynamischen Versuchen zu erforschen. Mit ihnen gelingt es, die Molekularstrukturen und die "In-Ruhe-Struktur" von Substanzen zu entschlüsseln, die sowohl viskos als auch elastisch sind. Das RS100 ist hochempfindlich genug, um das Kriech-/ Relaxations-Verhalten solcher Stoffe auch unterhalb deren Fließgrenze zu untersuchen. Eine Messung gelingt nicht bei sowohl hohen Geschwindigkeitsgefällen als auch hohen Viskositäten.</p> <p>Ein Wechsel zum CR-Modus am RS100 erlaubt die Messung der thixotropen Eigenschaften von Proben mit Hilfe der Hystereseflächen zwischen Aufwärts- und Abwärts-Fließkurven.</p> <p>Sehr niedrig-viskose Flüssigkeiten sollten nicht mit diesem Rheometer untersucht werden, da dann Taylor-Wirbel und Turbulenz Meßfehler auslösen können. Bei diesen meist Newtonschen Flüssigkeiten läßt sich die Viskosität besser und billiger mit Kapillar- oder Kugelfall-Viskosimeter messen.</p>
<p>5. Kegel/Platte-Sensor: für die rheologische Untersuchung von Fluiden niedriger oder mittlerer Viskoelastizität.</p> <p>6. Platte/Platte-Sensor: für die rheologische Untersuchung von Fluiden mit hoher Viskoelastizität.</p>	<p>7. Doppel-Kegel-Sensor: für die Messung der Viskosität von Flüssigkeiten niedriger Viskosität. Geringer Einfluß von Verdunstung und Oberflächenspannung.</p> <p>8. Sensor: für Viskositätsmessungen von Fluiden unter Druck oder Vakuum.</p>
<p>5. </p> <p>6. </p>	<p>7. </p> <p>8. </p>

Thermo Haake

Rheologie

Rheometer-Typ	Konstruktions-Angaben			
B1. (CR) Viskosimeter mit Drehzahlvorgabe (Vorgabe von definierten Geschwindigkeitsgefällen) — CR = Controlled Rate — Typische HAAKE Viskosimeter: Rotovisco® RV30 in Verbindung mit den Meßantrieben M5 oder M10 Frühere HAAKE Modelle: Rotovisco RV1 / 2 / 3 Rotovisco RV100 / 12 / 20 Schematische Darstellung von typischen Meßeinrichtungen (Sensoren) – sie gibt es jeweils in Ausführungen verschiedener Größe –, die austauschbar mit den Rotoviscos eingesetzt werden können: Hinweis: die gleichen Meßeinrichtungen finden Verwendung auch in Verbindung mit Viscotestern®: VT500/550	<p>Das Rotovisco RV30 mit der eingebauten seriellen Schnittstelle RS232C bietet die Möglichkeit, direkt mit IBM-kompatiblen Computern eingesetzt zu werden. Das Paket der Software "HAAKE Rot3.0" bietet eine vielseitige Auswahl für programmierte Versuchsprogramme und für die Meßdatenauswertung. Fließ- und Viskositätskurven lassen sich graphisch und tabellarisch darstellen.</p> <p>Das RV30 ist ein CR-Rotations-Viskosimeter in der Searle-Ausführung. Sein Gleichstrom-Antrieb ist Drehzahl geregelt mit einem Tachometer-Generator. Variable Rotordrehzahlen / Geschwindigkeitsgefälle lassen sich vorgeben. Die resultierende Schubspannung wird mit Hilfe der austauschbaren Drehmoment-Sensoren gemessen: Meßantriebe für die Drehmomentbereiche von 5 und 10 Ncm (50–100mNm).</p> <p>Das RV30 läßt sich mit den ca. 50 Meßeinrichtungen betreiben, die den Rotoviscos über Jahrzehnte die Vielseitigkeit ihrer Einsatzmöglichkeiten gewährt haben.</p>			
1. koaxialer Zylinder-Sensor —> "NV" Doppelspalt – DIN 54453: für Flüssigkeiten niedriger Viskosität.	4. koaxiale Zylinder-Sensoren —> "MV DIN" DIN 53019/ ISO 3219: für Flüssigkeiten mittlerer Viskosität.			
2. koaxiale Zylinder-Sensoren —> "MV" DIN 53018: für Flüssigkeiten mittlerer Viskosität.	5. koaxiale Zylinder-Sensoren —> "High Shear HS": für Hochscher-Versuche von Dispersionen mittlerer Viskosität wie z.B. von Farben oder von Klebstoffen.			
3. koaxiale Zylinder-Sensoren —> "SV" DIN 53018: für Flüssigkeiten hoher Viskosität.				
1. 	2. 	3. 	4. 	5. 

Thermo Haake

Rheologie

Anwendung	Einschränkungen
<p>Das Rotovisco RV30 läßt sich gleich gut verwenden in Anwendungsfällen der Qualitätskontrolle wie auch zur Lösung von rheologischen Forschungsaufgaben. Bausteinartig verwendbare Meßeinrichtungen bieten diesem Rheometer die Vielseitigkeit in der Anwendung in Bezug auf die Bereiche von Viskosität, Geschwindigkeitsgefälle, Druck/Vakuum und Temperatur. Dieses Rheometer mißt natürlich die Viskosität der verschiedensten Newtonschen Flüssigkeiten, aber seine Hauptanwendungsgebiete liegen in Bereichen, bei denen es darauf ankommt, nicht-Newtonsches Fließverhalten, Fließgrenzen und thixotrope Strukturen zu bestimmen.</p> <p>Technische Spezifikationen: Rotor Drehzahl : 10^{-2} bis 10^3 [min⁻¹] Geschwin.-gefälle: $4 \cdot 10^{-3}$ bis $4 \cdot 10^4$ [s⁻¹] Schubspannung: 0.2 bis $7 \cdot 10^4$ [Pa] Viskosität: 5 bis 10^9 [Pas] Probenvolumen: 0.5 bis 50 [cm³] Temp.Bereich: -50 bis 1700 [°C]</p> <p>Die Temperaturregelung der Meßeinrichtungen erfolgt entweder direkt elektrisch oder durch externen Bad- und Umwälzthermostaten: -50 bis +350°C. Ein Sensor mit Spezialofen für Glas-schmelzen und Schlacke erlaubt deren Viskositätsmessung bei Temperaturen bis zu 1700°C.</p>	<p>Das RV30 ist nicht in der Lage, elastische Eigenschaften von Proben zu bestimmen.</p> <p>Substanzspezifische Probleme bieten ausgeprägt viskoelastische Proben, bei denen der Weissenberg-Effekt verhindert, daß Viskositätsmessungen bei hohen Werten des Geschwindigkeitsgefälles durchgeführt werden können. Das kritische Geschwindigkeitsgefälle liegt bei diesen Proben viel niedriger als bei Flüssigkeiten mit Newtonschen Fließ-eigenschaften wie z.B. bei Getriebeölen.</p> <p>Rotations-Viskosimeter bieten generell Meßprobleme, wenn Proben hoher Viskosität über eine längere Versuchsdauer hohen Werten des Geschwindigkeitsgefälles ausgesetzt werden: die entstehende, stark ausgeprägte Schererwärmung kann selbst mit einer "idealen" Temperaturregelung mit Kühlung nicht kompensiert werden.</p> <p>Die Viskositätsmessung an Flüssigkeiten niedriger Viskosität, d.h. unter 5 mPas, kann bei hohen Rotordrehzahlen zu nicht-laminaren Strömungen - Taylor Wirbel und Turbulenz - führen und beachtliche Meßfehler verursachen.</p> <p>Diese Flüssigkeiten mit einem Newtonschen Fließverhalten werden vorteilhafter mit Kapillar- oder mit Kugelfall-Viskosimeter gemessen.</p>
<p>6. Kegel/Platte-Meßeinrichtung: für Messungen der Viskosität bei hohen Werten des Geschwindigkeitsgefälles und für Proben hoher Viskoelastizität.</p>	<p>7. Platte/Platte-Meßeinrichtung: vorzugsweise für Proben hoher Viskosität und mit stark ausgeprägten Fließgrenzen.</p>
<p>6.</p> 	<p>7.</p> 

ThermoHaake

Rheologie

Rheometer-Typ	Konstruktionsangaben			
B1. (CR) Rotations-Viskosimeter mit geregeltem Geschwindigkeits- gefälle — CR = Controlled Rate — Typische HAAKE Viskosimeter: Viscotester® VT550 Frühere HAAKE Modell: Viscotester VT500 / VT501: Diese Viskosimeter waren optisch sehr ähnlich aber boten reduzierte techni- sche Spezifikationen. und die Viscotester: VT180 / VT181 VT24 Schematische Darstellung von typi- schen Meßeinrichtungen (Sensoren) – sie gibt es jeweils in Ausführungen ver- schiedener Größe –, die austauschbar und unverändert über einen Zeitraum von 30 Jahren an allen Rotoviscos und Viscotestern eingesetzt wurden:	<p>Der VT550 ist ein mikroprozessor- gesteuertes Viskosimeter mit einem Schrittmotor und einem Drehmoment- Sensor, der eine steife Meßfeder ver- wendet → 0–1° Verdrillungswinkel für 100% Meßsignal. Ein 16 bit Prozessor speichert die Scher/Schub-Faktoren aller verfügbaren ME, 60 Drehzahlstu- fen sowie 10 Programme für Routine- Meßabläufe. Die Meßwerte von $\dot{\gamma}$, η, n und T lassen sich alternativ auf der LED-Anzeige darstellen oder direkt über die Computer-Schnittstelle RS232 zum Drucker senden.</p> <p>Dieser Viscotester kann direkt mit IBM- kompatiblen Computern verbunden wer- den, wodurch weitere Versuchsabläufe frei programmiert werden können, um spezielle Messungen im Rahmen einer Qualitätskontrolle ablaufen zu lassen. Die Meßdaten werden gespeichert und graphisch wie tabellarisch ausgewertet.</p> <p>Der VT550 kann für eine Messung in der Hand gehalten oder an einem La- borstativ befestigt werden, was eine Temperaturregelung mit einem ange- schlossenen, externen Flüssigkeits- Thermostaten ermöglicht.</p>			
1. koaxialer Zylinder-Sensor → "NV" Doppelspalt – DIN 54453: für Flüssigkeiten niedriger Viskosität. 2. koaxiale Zylinder-Sensoren → "MV" DIN 53018: für Flüssigkeiten mittlerer Viskosität. 3. koaxiale Zylinder-Sensoren → "SV" DIN 53018: für Flüssigkeiten hoher Viskosität.	4. koaxiale Zylinder-Sensoren → "MV DIN" – DIN 53019/ ISO 3219: für Flüssigkeiten mittlerer Viskosität. 5. koaxiale Zylinder-Sensoren → "High Shear HS": für Hochscher-Versuche von Disper- sionen mittlerer Viskosität wie z.B. von Farben oder von Klebstoffen.			
1. 	2. 	3. 	4. 	5. 

Thermo Haake

Rheologie

Anwendung	Beschränkungen
<p>Der VT550 ist vorrangig entwickelt für Routine-Messungen im Rahmen von Qualitätskontrollen sowohl an Newtonschen Flüssigkeiten wie von solchen Fluiden, die ausgeprägt nicht-Newtonsche Eigenschaften aufweisen.</p> <p>Mit einer Eintauch-Meßeinrichtung in einem mit der Probe gefüllten, offenen Behälter kann auf der LED-Anzeige alternativ erscheinen: Viskosität in mPas- oder Pas-Einheiten, Drehzahl, Geschwindigkeitsgefälle und die Probentemperatur, falls ein PT100-Sensor in die Probe mit eingetaucht ist.</p> <p>Im Modus mit geregelter Deformation (CD) mißt der VT550 bei kleinen konstanten Rotordrehzahlen das resultierende Drehmoment als Funktion der Meßzeit. Mit Flügelgedrehkörpern lassen sich so schnell und einfach Fließgrenzen von z.B. Joghurt direkt in deren Verpackungsbechern reproduzierbar messen.</p> <p>Technische Spezifikationen: 10 Drehzahlstufen in den Grenzen von Werte $n_{\max/\min}$: 800 / 0.5 [1/min] Geschw.-gefälle: 0.6 bis 32000 [1/s] Schubspannung: 1 bis 10^5 [Pa] Viskosität: 1 bis 10^9 [mPas] Drehmomente im Drehzahlbereich: $n = 0.5$ bis 400 1/min: 0.01 bis 3 [Ncm] $n = 400$ bis 500 1/min nur: 2 [Ncm] Probenvolumen: 0.5 bis 50 [cm³] Meßtemperatur: -50 bis 250 [°C]</p>	<p>Werden Flüssigkeiten mit Viskositäten unter 3 mPas bei den maximalen Rotordrehzahlen untersucht, so können wesentliche Meßfehler, verursacht durch Taylor-Wirbel und durch Turbulenz, das Meßergebnis verfälschen.</p> <p>Der Viscotester VT550 kann keine Aussagen über die elastischen Eigenschaften von untersuchten Fluiden machen.</p> <p>Werden Fließ- und Viskositätskurven mit einer der 10 vorprogrammierten Drehzahlreihen mit jeweils 10 Fixdrehzahlen erstellt, so ergeben sich Kurven mit 10 einzelnen Meßpunkten. Bei Verwendung eines Computers lassen sich beliebig weitere Drehzahlreihen programmieren und dann jederzeit abrufen.</p> <p>Durch Kombination der Meßergebnisse mehrerer Drehzahlreihen lassen sich Fließ- und Viskositätskurven darstellen, die sich dann kaum noch von den kontinuierlich registrierten Kurven zu unterscheiden sind, wie sie von den technisch noch aufwendigeren Rotoviscos bekannt sind.</p>
<p>6. Kegel/Platte-Meßeinrichtung: für Viskositätsmessungen bei hohen Werten des Geschwindigkeitsgefälles.</p>	<p>7. Platte/Platte-Meßeinrichtung: vorzugsweise für Proben hoher Viskosität und mit stark ausgeprägten Fließgrenzen.</p>
<p>6.</p> 	<p>7.</p> 

13.2 Tabellarischer Vergleich von Kapillar-Viskosimetern

13.2.1 Absolut-Viskositäts-Meßwerte

Viskosimeter-Typ	Konstruktionsangaben
<p>C1. Kapillar-Viskosimeter mit variabel vorgebbaren Drücken zur Masseförderung durch rheologisch sinnvoll ausgebildete Kapillaren</p> <p>Typische HAAKE Lösung:</p> <p>Drehmoment-Rheometer z.B. Rheocord-Modelle – verbunden mit einem RHEOMEX (entweder Einschnecken- oder mit Doppelschnecken-Extruder) sowie mit Rund- oder Schlitzkapillaren.</p>	<p>Rheologische Rundkapillaren: Durchmesser D : 1 bis 2 mm Kapillarlänge L: 10 bis 40·D</p> <p>Der Druckverlust $\Delta P \approx$ Schubspannung τ längs der Kapillaren wird bestimmt durch die Druckdifferenz zwischen dem Druck im Einlaufbereich in die Kapillaren und dem Umgebungsdruck außerhalb des Kapillarendes</p> <p>Die Durchflußrate des Extrudats kann alternativ durch eine Schmelzepumpe vorgegeben oder mit Hilfe einer Waage als in Volumeneinheiten umgerechnet, auf Zeiteinheiten bezogenen Extrudatsgewichten bestimmt werden.</p> <p>Rheologische Schlitzkapillaren: Breite: weit \rightarrow mindestens 10 mm Höhe: klein \rightarrow z.B. 1 bis 2 mm Länge: sehr lang \rightarrow mindestens 40 bis 100 mm zwischen den Druckmeßstellen. Der Druckverlust ΔP wird an zwei Stellen längs der Kapillaren bestimmt, wobei die Drucksensoren ausreichend weit von dem Eingangsbereich in die Kapillaren und vom Kapillarende entfernt angeordnet sein sollen, um "Endeffekte" als mögliche Störgrößen klein zu halten.</p>
<p>C2. Schwerkraft-Kapillar-Viskosimeter</p> <p>Typische Ausführungen sind z.B. unter den Bezeichnungen "Ubbelohde" und "Cannon-Fenske" auf dem Markt.</p>	<p>Kapillar-Durchmesser D: 0,5 bis 5 mm Länge L: Angabe als Vielfaches von D</p> <p>Das L/D-Verhältnis sollte besser sein als 50:1, um die Endeffekte von Einlauf- und Auslaufstörungen auf das Meßergebnis klein zu halten.</p> <p>Die kinematische Viskosität wird als Durchflußzeit eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens durch die Kapillare bestimmt. Dieser Zeit-Meßwert kann mit einer Stoppuhr oder automatisch mit geeignet angeordneten Lichtstrahl-Sensoren gemessen werden.</p>

Thermo Haake

Rheologie

Anwendung	Begrenzungen
<p>Mit einem solchen Kapillar-Viskosimeter und mehreren Kapillaren unterschiedlicher Geometrie kann man einen weiten Bereich von Schubspannungen und Geschwindigkeitsgefällen überstreichen. Ein solches Viskosimeter kann eingesetzt werden für rheologische Untersuchungen an Newtonschen und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten. Weit überwiegend werden sie für die Ermittlung von Fließ- und von Viskositätskurven von Polymerschmelzen eingesetzt. Die Meßergebnisse erlauben die Angabe der Meßwerte in den absoluten Viskositätseinheiten.</p> <p>Der Versuchsablauf kann mit Hilfe eines computer-unterstützten Drehmoment-Rheometers so automatisiert werden, daß ein vorgegebenes Geschwindigkeitsgefälle überstrichen wird. Die Meßdaten können dann gespeichert und anschließend ausgewertet werden. Dargestellt als Fließ- und Viskositätskurven beschreiben sie das rheologische Verhalten der Schmelzen. Es erlaubt einen Rückschluß u.a. auf die Molekularstruktur des untersuchten Polymers.</p> <p>Technische Spezifikationen: Viskositätsbereich: $\eta = 10^2 - 10^6$ [Pa · s] Geschw.-Gef.-Ber.: $\dot{\gamma} = 10 - 10^4$ [1/s] Probengewicht: γ 0,5 bis 1 kg Temperatur: bis 480 °C</p>	<p>Ein solches Hochdruck-Kapillar-Viskosimeter ist meist nicht gut geeignet für die Viskositätsmessung an niedrig viskosen Flüssigkeiten. Das Meßprinzip erlaubt nicht die Messung von Fließgrenzen und von thixotropen Strukturen. Messungen bei Geschwindigkeitsgefällen unter ca. $\dot{\gamma} = 10$ 1/s lassen signifikanten Meßwerte der Viskosität nur zu, wenn sehr empfindliche Drucksensoren verwendet werden. Für Meßergebnisse auch bei hohen Geschwindigkeitsgefällen müssen für höhere Drücke zugelassene Sensoren eingebaut werden. Die Meßempfindlichkeit der Drucksensoren entscheidet über die Fähigkeit dieser Viskosimeter ähnliche Polymere von einander zu differenzieren.</p> <p>Kapillar-Viskosimetrie liefert nur Viskositäts-Meßwerte und damit keine Angaben über die Elastizität der Schmelzen. Die Messung der Strangaufweitung am Extrudat von Rundkapillaren bietet ein der Elastizität proportionales, nur sehr relatives Signal.</p> <p>Messungen der Druckdifferenz und der Durchflußgeschwindigkeit erlauben nur die Bestimmung von scheinbaren Viskositätswerten. Nur durch deren Korrektur durch "Bagley"- und "Weissenberg / Rabinowitsch" lassen sich absolute Viskositätswerte berechnen und diese mit denen anderer Rheometer vergleichen.</p>
<p>Nur für Newtonsche Flüssigkeiten</p> <p>Technische Spezifikationen: Viskositätsbereich: $\eta = 0,5 - 10^4$ [mPa · s] Probenvolumen: 5 - 20 [cm³] Temperaturbereich: bis 150 [°C]</p> <p>Die Meßdaten in den Einheiten der kinematischen Viskosität erreichen einen hohen Grad der Genauigkeit. Um diese Meßdaten in die Einheiten der dynamischen Viskosität umwandeln zu können, ist die Kenntnis der Dichte der Proben bezogen auf die Meßtemperatur</p>	<p>Ein solches auf der Gravitation aufbauendes Kapillar-Viskosimeter findet seine Grenzen bei: nicht-Newtonschen Flüssigkeiten, solchen Fluiden, die eine Fließgrenze aufweisen und thixotrope Eigenschaften besitzen. Meist verwendet man sie auch bei Flüssigkeiten relativ niedriger Viskosität und bei Temperaturen, die kaum über 150 °C hinausgehen. Für sehr dunkel eingefärbte Flüssigkeiten eignen sich Kapillar-Viskosimeter der Cannon-Fenske-Ausführung</p>

13.2.2 Relativ-Viskositäts-Meßdaten

Viskosimeter-Typ	Konstruktionsangaben
<p>C3. Schmelz-Index-Geräte</p> <p>Sie sind nach ASTM, BS, DIN, und weiteren nationalen Standards genormt für die Messung der Viskosität von vorwiegend Polymerschmelzen.</p>	<p>Das Schmelzindex-Gerät ist ein einfaches Kapillar-Viskosimeter, in dem die polymere Probe in einem zylindrischen Vorratsraum in 5 bis 10 min stationär durch Beheizung von außen aufgeschmolzen und danach durch austauschbare Düsen mit variablen Bohrungsabmessungen ausgestoßen wird. Variable Drücke auf die Schmelzen ergeben sich durch austauschbare Gewichtssätze auf dem Kolben. Gemessen wird die zeitliche Kolbenbewegung, aus der sich der Volumenausstoß pro Zeiteinheit ergibt. Eine der international genormten Düsen hat z.B. die Abmessungen:</p> <p>Kapillardüsenlänge: $L = 8 \text{ mm}$ Düsen-Durchmesser: $D = 2.095 \text{ mm}$ Verhältnis: $L/D \approx 4$</p> <p>Mit diesem Gerät bestimmt man für eine Polymerprobe bei Vorgabe einer genormten Gewichtsbelastung das Extrudat-Volumen, das innerhalb von 10 Minuten durch die Düse gefördert wird. Der Volumenwert wird mit der Dichte der Schmelze bei der Meßtemperatur in Gewichtswerte pro 10 min umgerechnet. Dieser Wert wird international als MFI-Wert – melt flow index – bezeichnet.</p>
<p>C4. Auslaufbecher</p> <p>Typische Ausführungen: Ford oder DIN-Becher. Engler- und Saybolt-Redwood-Auslaufbecher. Für alle gilt, daß eine exakte Temperaturkontrolle der zu messenden Flüssigkeit nicht vorgesehen ist.</p>	<p>Diese Auslaufbecher, die unter den verschiedenen Namen und abweichenden Geometrien bekannt wurden, zeichnen sich durch Kapillaren aus, deren L/D-Verhältnis unter 10/1 liegt oder die einfach "Löcher" im Becherboden darstellen. Selbst für Newtonsche Flüssigkeiten messen sie mehr "Endeffekte" als echte Viskositätswerte.</p> <p>Das Engler Auslauf-Viskosimeter: Die Auslaufzeit einer unbekannten Flüssigkeit wird mit der Auslaufzeit von Wasser verglichen.</p>

Thermo Haake

Rheologie

Anwendung	Begrenzungen
<p>Sie bieten eine preiswerte, relative Klassifikation der Viskosität solcher Polymere, die vergleichsweise leicht und ohne einen hohen Anteil an eingeschlossenen Luftblasen im Vorratsraum des Schmelzindex-Gerätes aufschmelzen. Diese Polymere müssen ausreichend wärmestabil sein, damit während der ca. 10 min für das Aufheizen und Aufschmelzen das Polymer sich nicht viskositäts-relevant verändert: weder ein Viskositätsabfall als Folge einer Molekülzersetzung oder ein Viskositätsanstieg bedingt durch eine Vernetzungsreaktion. Typische Polymere, die mit dem Schmelzindex charakterisiert werden, sind z.B. Polyäthylene und Polypropylene für die Spritzgußverarbeitung.</p> <p>Technische Spezifikationen:</p> <p>Probengewicht [g]: 20 - 100 Temperaturbereich [°C]: bis zu 350 Gewichtsauflagen [N]: 3,25 21,6 50,0 und 216,0</p>	<p>Ausgeprägte, rheologisch bedeutsame Einlauf- und Auslaufteffekte, bedingt durch die kleinen L/D-Verhältnisse der Düsen/Kapillaren, beeinflussen die gemessenen Viskositätsmeßwerte. Es erscheint nicht sinnvoll, rheologische "Korrekturen" an den Meßwerten vorzunehmen, um zu absoluten Viskositätswerten zu kommen. Die in diesen Geräten relevanten Schubspannungen und Geschwindigkeitsgefällen – sie liegen meist in der Größenordnung von nur 1 1/s – sind sehr niedrig im Vergleich zu den in der Thermoplast-Verarbeitung üblichen Bereichen.</p> <p>Unterschiede in den MFI-Werten verschiedener PE-Schmelzen finden oft nicht ihre Entsprechung in Unterschieden der Verarbeitbarkeit dieser Polymere auf Produktionsmaschinen.</p> <p>Die Bedeutung der Schmelzindex-Geräte in der Kunststoff-Verarbeitung nimmt laufend ab, nachdem rheologisch qualifiziertere Rheometer/Viskosimeter zur Verfügung stehen.</p>
<p>Sie können "zur Not" zur relativen Klassifikation der Viskosität von Newtonschen Flüssigkeiten eingesetzt werden. Eine Umwandlung ihrer Meßergebnisse in absolute Viskositätswerte in den Einheiten von "mPa·s" ist nicht möglich</p> <p>Technische Spezifikationen:</p> <p>Probenvolumen: 50 – 100 [cm³] Kennt man die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bestimmter Proben, so kann man "von Hand" temperaturbedingte Korrekturen an den Meßwerten vornehmen, falls die Meßtemperatur von der Standardtemperatur abweicht.</p>	<p>Mit den Auslaufbechern werden mehr viskositätsbedingte "Einlauf-Effekte" als wahre Viskositätswerte bestimmt.</p> <p>Diese Auslaufbecher sind nicht geeignet für die Viskositätsmessung von Fluiden mit Fließgrenzen und solche, die thixotrope Eigenschaften aufweisen.</p> <p>Auslaufbecher haben selbst in kleinen Betrieben durch das Aufkommen von rheologisch zuverlässigen Rotationsviskosimeter so an Bedeutung verloren, daß man ihnen heute nur noch eine historische Bedeutung zuerkennen kann.</p>

13.3 Vergleich zwischen dem Kugelfall-Viskosimeter und dem Kugelzieh-Viskosimeter

Viskosimeter-Typ	Konstruktionsangaben
D1. Kugelfall-Viskosimeter Typische Lösungen: a) Höppler Kugelfall-Viskosimeter Es entspricht DIN 53 015 b) Micro-Kugelfall-Viskosimeter ("Microviskosimeter")	<p>Die Viskosität der zu messenden Flüssigkeit wird bestimmt durch die der Viskosität proportionale Fallzeit einer Kugel, die einseitig an dem geneigten Fallrohr anliegend durch die Probe fällt.</p> <p>Bei diesem Viskosimeter kann durch die Variation von Kugeln mit verschiedenen Durchmessern sowie durch Kugeln unterschiedlichen spezifischen Gewichtes eine Anpassung an die unterschiedlichen Viskositäten von zu messenden Proben vorgenommen werden.</p> <p>Das "Microviskosimeter" ist eine Sonderausführung: Als Fallrohr zur Aufnahme der Probe wird eine medizinische Spritze verwendet, die ein Volumen von weniger als 0.5 cm^3 erfordert. Als Meßkugel dient eine vergoldete Stahlkugel, die in Zyklen von 15 s durch einen hinter der Spritze angeordneten, rotierenden Magnet immer erneut in die Ausgangsposition für das Fallen angehoben wird.</p>
D2. Kugelzieh-Viskosimeter Typische HAAKE Lösung: Viskowaage (engl. Viscobalance) Die Viskowaage ist heute nur noch von historischem Interesse und es ist daher bei HAAKE aus dem Produktionsprogramm genommen.	<p>Bei diesem Viskosimeter wird ein Kugelstab von unten nach oben durch den mit der Probe gefüllten Meßzylinder gezogen. Der Kugelstab ist auf einer Seite eines Wägebalkens angeordnet, an dessen anderem Ende Aufsatzgewichte angehängt werden können. Eine Variation dieser Gewichte ermöglicht eine Anpassung der Kugelziehkraft an unterschiedliche Viskositäten von Proben. Der pro Zeiteinheit zurückgelegte Weg des Kugelstabes ist das viskositätsproportionale Meßsignal.</p>

Thermo Haake

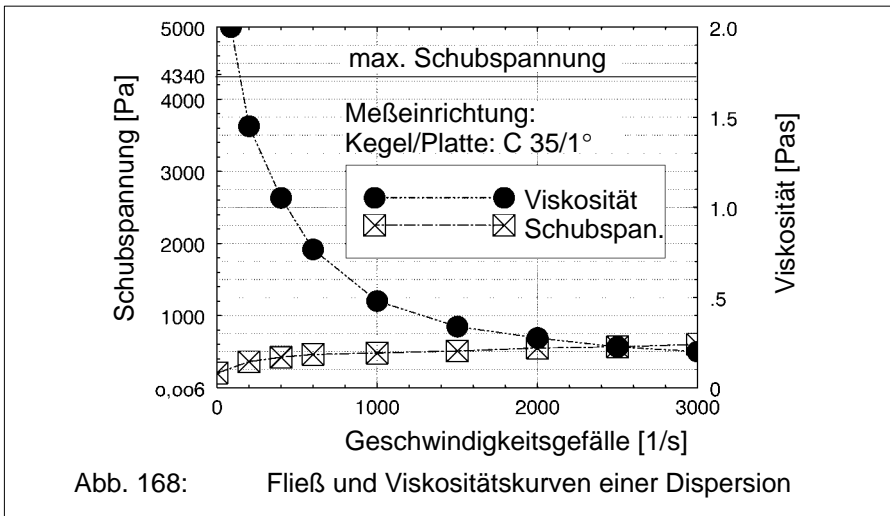
Rheologie

Anwendung	Begrenzungen
<p>Kugelfall-Viskosimeter erlauben die sehr genaue Messung von transparenten Flüssigkeiten mit niedrigem bis mittlerem Viskositätsniveau.</p> <p>Technische Spezifikationen: Viskositätsbereich: $\eta = 0.5 \text{ bis } 10^5 \text{ [mPa}\cdot\text{s]}$ Probenvolumen: Höppler Kugelfall-Viskosimeter abhängig von der Kugeldimension: $\text{ca. } 100 \text{ [cm}^3\text{]}$ Microviskosimeter: $0,3 \text{ oder } 0,5 \text{ [cm}^3\text{]}$ Temperaturbereich: $5 \text{ bis } 60 \text{ [}^\circ\text{C]}$ Temperaturregelung mit Hilfe eines angeschlossenen, externen Flüssigkeitsthermostaten</p> <p>Beim Microviskosimeter kann mit einer unbegrenzten Anzahl an Meßzyklen die Messung so lange fortgeführt werden, bis für eine bestimmte Probe ein konstanter, digital angezeigter Meßwert konstante Meßparameter wie die Proben temperatur anzeigt. Mit Hilfe von Kalibrierflüssigkeiten kann die gemessene Fallzeit in absolute Viskositätswerte umgerechnet werden.</p>	<p>Sie sollten nur für Flüssigkeiten eingesetzt werden, die ein Newtonsches Fließverhalten aufweisen. Sie können nicht für Flüssigkeiten verwendet werden, die nicht transparent sind und solche, die eine bei der Meßtemperatur sehr hohe Viskosität aufweisen.</p>
<p>Sie lassen sich verwenden für Newtonsche Flüssigkeiten einsetzen, auch wenn diese nicht transparent sind und eine hohe Viskosität bei der Meßtemperatur aufweisen. Typische Proben, für die ein Kugelzieh-Viskosimeter Verwendung findet, sind Bitumen und Teerprodukte.</p> <p>Technische Spezifikationen: Viskositätsbereich: $\eta = 0.5 - 10^5 \text{ [mPas]}$ Temperaturbereich: $T = -20 - 120 \text{ [}^\circ\text{C]}$ Bei Model VWB 301: bis zu $300 \text{ [}^\circ\text{C]}$</p> <p>Diese Spezialausführung ist nach DIN genormt für die Viskositätsbestimmung von Bitumen bei Probenvolumen von $\text{ca. } 100 \text{ [cm}^3\text{]}$</p>	<p>Die Viskowsaage sollte für nicht-Newtonsche Fluide nicht eingesetzt werden, falls nicht relative Meßwerte als ausreichend angesehen werden.</p> <p>In der praktischen Durchführung der Messungen mit diesem Spezial-Viskosimeter ergeben sich speziell beim Reinigen des Meßzylinders nach Ende der Messung erhebliche Schwierigkeiten, die einen Meßzyklus zeitaufwendig machen. Daher werden diese Viskosimeter heute überwiegend durch moderne Rotationsviskosimeter mit Kegel/Platte-Meßeinrichtungen ersetzt, die einfacher zu handhaben sind und nicht-Newtonsche Fließeigenschaften besser kennzeichnen.</p>

13.4 Ein Beispiel einer schrittweisen Variation von Versuchsbedingungen für ein Rotations-Rheometer zur Verbesserung der Signifikanz und Aussagekraft von Meßdaten

Für die rheologische Untersuchung von einem unbekannten Muster muß auch ein Laborant oder der zuständige Ingenieur mit viel praktischer Erfahrung mehr oder weniger willkürlich bestimmte Versuchsparameter wählen, um sich in einem Vorversuch einen groben Überblick über die zu untersuchende Substanz zu schaffen: Für diesen ersten Versuch wird er basierend auf sein Wissen über ähnliche Substanzen ein bestimmtes Rheometer/Viskosimeter, eine spezielle Meßeinrichtung, einen sinnvoll erscheinenden Bereich des Geschwindigkeitsgefälles und eine entsprechende Versuchstemperatur bestimmen. An Hand der Versuchsergebnisse dieses Vorversuches wird dann versucht, die Versuchsparameter schrittweise zu optimieren.

Das Meßergebnis eines solchen Vorversuches in Gestalt von kombinierten Fließ- und Viskositätskurven könnte beispielsweise sein:



Die vorgestellte Fließkurve liefert wenig Information über das Verhalten der Probe bei kleinen Geschwindigkeitsgefälle und speziell, ob die Probe eine Fließgrenze besitzt. Für die Kennzeichnung der Probe in Hinblick auf Beschichtungsaufgaben wäre die Obergrenze des Geschwindigkeitsgefälles noch höher als bei dieser Versuchsanordnung anzusetzen. Für weitere Opti-

Thermo Haake

Rheologie

mierungsschritte muß man nun entscheiden in welcher Richtung man die Versuchsbedingungen verbessern will:

a) Wahl eines größeren Geschwindigkeitsgefälles: Dies könnte Aussagen darüber machen, in welchem Maße die Probe eine Viskositätserniedrigung erfährt, wenn die Probe wie bei einer Beschichtungsverarbeitung hohen Geschwindigkeitsgefällen ausgesetzt ist.

b) Es kann sein, daß man besonders an der genauen Ermittlung von der Fließgrenze einer Probe interessiert ist, da eine Sedimentation von Partikeln höherer Dichte bei Lagerung der Prüfschubstanz bei langzeitiger Lagerung vermieden werden muß. Mit dieser rheologischen Zielvorstellung wird man Versuche bei sehr kleinen Werten des Geschwindigkeitsgefälle durchführen, aber man wird darauf zu achten haben, daß die Meßempfindlichkeit des Rheometers bezogen auf die resultierende, kleine Schubspannung – Fließgrenze – hoch genug ist, um einen Meßwert hoher Signifikanz zu bekommen.

Unter der Voraussetzung, daß ein Anwender alle Typen von HAAKE Rheometern/ Viskosimetern zu seiner Verwendung hat, dann kann es sinnvoll sein, die Tabelle mit den Drehmoment-Bereichen zu betrachten, die die verschiedenen Instrumente überstreichen.

	VT550	RV30	RT10	RS100
Modus	CR-CD	CR	CR-CS	CS-CR
Rotordrehzahlen n:				
$n_{\max/\min}$ [1/min]	800 / 0.5	1 000 / 0.01	1 000 / 0.1	500 / 0.0001
Drehzahlverhältnis	16 000 :1	100 000:1	10 000:1	5 000 000:1
$\tau_{\max/\min}$ [mNm]	30 / 0.01	100 / 0.1	80 / 0.01	50 / 0.00005
Verhältnis: $\tau_{\max} / \tau_{\min}$	3000 :1	1000 :1	8 000 :1	1 000 000 :1
Temperaturbereiche [°C] für bestimmte Meßeinrichtungen:				
a.) Eintauchmeß-Einrichtungen:				
nicht temperiert	5/95	5/95	–	–
b.) Regelung durch Bad- und Umwälzthermostate:				
für Kegel/Platte-:	–30/200	–30/200	–50/350	–50/350
für koaxiale Zylinder-:	–30/100	–30/100	–50/200	–50/200
c.) Direktes elektrisches Beheizen:				
hohe Meßtemperatur	–	–	–150/500	–150/500

Der erste Schluß, den man aus der obigen Tabelle ziehen kann:

Thermo Haake

Rheologie

1. Der Viscotester hat das kleinste und das Rheometer RheoStress RS100 hat das größte Rotordrehzahlverhältnis. Dieses Verhältnis korrespondiert direkt mit dem Bereich des Geschwindigkeitsgefälles, das mit diesen beiden Instrumenten zu überstreichen ist.
2. Das Rotovisco RV30 hat das kleinste und das RheoStress RS100 das weiteste Verhältnis der Schubspannungen, aber das RV30 erreicht den höchsten Wert des Drehmomentes.
3. Die Flüssigkeitsthermostate mit Kühlaggregat erlauben Viskositätsmessungen in einem Temperaturbereich von -150°C bis zu 350°C . Versuche, die bei Temperaturen bis zu 500°C durchgeführt werden müssen, erfordern spezielle Meßeinrichtungen mit elektrischer Heizung, wie sie nur für die Rheometer Rotovisco RT10 und RheoStress RS100 vorgesehen sind.

Neben den Grundwerten für die Bereiche von Schubspannungen und Geschwindigkeitsgefälle, die für die verschiedenen Rheometer/Viskosimeter kennzeichnend sind, kann der Anwender die bestgeeignete Meßeinrichtung auswählen. Diese werden rheologisch eingeordnet durch den Schubfaktor "A" und den Scherfaktor "M", die die Hersteller von Rheometern in den jeweiligen Betriebsanleitungen oder Eichscheinen listen. HAAKE verwendet die Buchstaben A und M, während andere Hersteller abweichende Bezeichnungen für die entsprechenden Faktoren gewählt haben können. Die sich ergebenden Bereiche von Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle für eine bestimmte Meßeinrichtung ergeben sich **aus der Kombination** der Spezifikationen des Rheometers/Viskosimeters **und** der Meßeinrichtung.

$$\tau_{\min/\max} = M d_{\min/\max} \cdot A$$

$$\dot{\gamma}_{\min/\max} = \Omega_{\min/\max} \cdot M$$

Das folgende Beispiel für das Rheometer RheoStress RS100 in der Verbindung mit drei coaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen – Abb. 169 – soll die Auswirkung der Faktoren A und M auf die sich ergebenden Bereiche von Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle verdeutlichen.

ThermoHaake

Rheologie

Meßeinrichtung		Rotor Ø	A	M
		D_i [mm]	[Pa/Nm]	$[s^{-1}/rad\ s^{-1}]$
koaxiale Zylind.	Z10DIN	10	385 800	12,29
	Z20DIN	20	48 230	12,29
	Z40DIN	40	6 030	12,29
Doppel-Spalt- koaxiale Zylind.	DG 40:	$D_a = 40$	3 997	13,33
Kegel/Platte	C20/1°	20	477 500	57,3
	C35/1°	35	890 900	57,3
	C60/1°	60	17 680	57,3
	C20/4°	20	477 500	14,32
	C35/4°	35	9 090	14,32
	C60/4°	60	17 680	14,32
“High shear” HS koaxiale Zyl.	HS25	10,075	88 090	440,5

Die Spaltweite für die Meßeinrichtung Z40DIN beträgt 1,7 mm; die HS bietet eine Spaltweite von 25/1000 mm. Je größer die Faktoren A und M sind, um so weiter ergeben sich die Bereiche für die Schubspannung und das Geschwindigkeitsgefälle. Nur der Wechsel innerhalb des Sortiments der Meßeinrichtungen erlaubt es, den die Bereiche der Schubspannung um den Faktor 35 und des Geschwindigkeitsgefälles um den Faktor 120 zu verschieben. Dies bietet diesem Rheometer die Vielseitigkeit der Anwendung bei der Viskositätsmessung von Fluiden, die so unterschiedlich sein können wie Blut und Plasma, Joghurt, Schmelzkleber oder sogar Bitumen bei niedrigen Meßtemperaturen. Wenn man berücksichtigt, daß zur vollen Charakterisierung von Fluiden ein Gesamtbereich des Geschwindigkeitsgefälle von 10 Dekaden erforderlich sein kann – siehe das Kapitel 5 über “Relevante Geschwindigkeitsgefälle” – so erkennt man, daß selbst dies Rheometer der Spitzenklasse nur ein begrenztes Segment des für Forschungsaufgaben interessanten Bereiches abdeckt,

Die Grenzen des Drehmomentbereiches M_d des RheoStress RS100 sind:

$$\begin{aligned}
 M_{d\ min} &= 1 \quad [\mu Nm] = 10^{-6} [Nm] \\
 &\quad \text{Option} = 0.2 \cdot 10^{-6} [Nm] \\
 M_{d\ max} &= 5 \times 10^5 [\mu Nm] = 0.05 [Nm]
 \end{aligned}$$

Die Grenzen der Rotordrehzahl des RS100 sind:

$$\begin{aligned}
 N_{\min} &= 10^{-2} [min^{-1}] \Rightarrow \Omega_{\max} = 2 \cdot \pi \cdot 10^{-2}/60 = 0,01047 [rad/s] \\
 N_{\max} &= 500 [min^{-1}] \Rightarrow \Omega_{\max} = 2 \cdot \pi \cdot 500/60 = 52,36 [rad/s]
 \end{aligned}$$

ThermoHaake

Rheologie

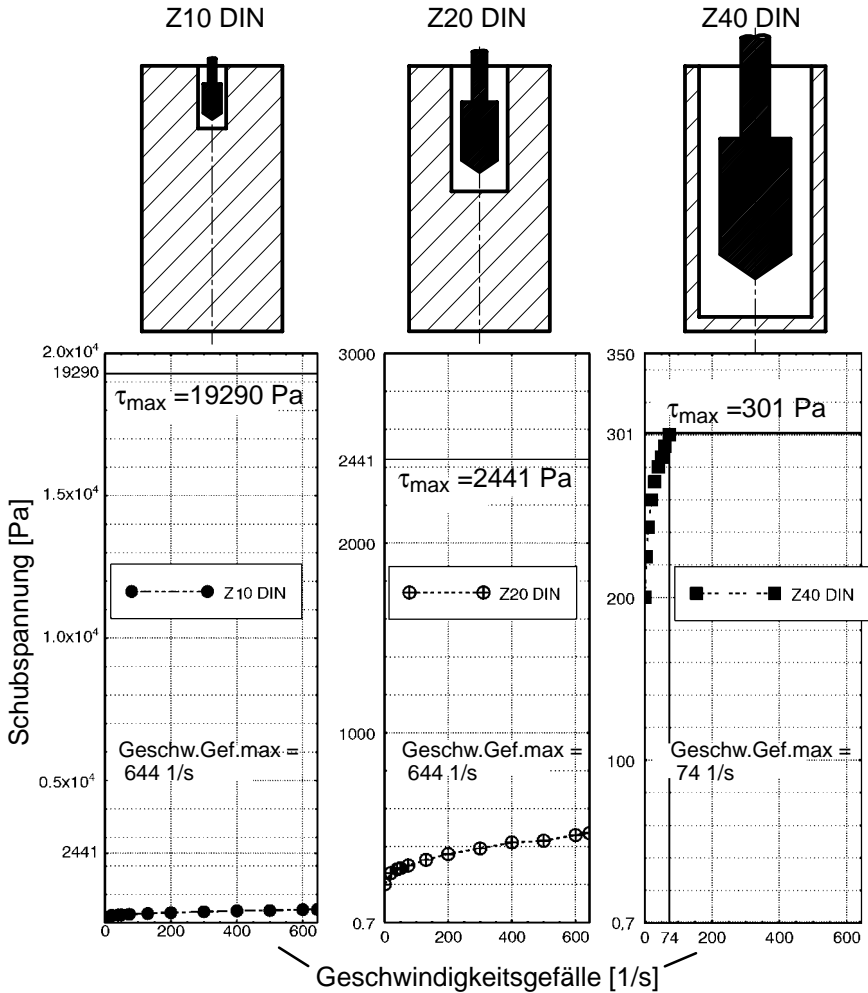


Abb. 169: Vergleich der Fließkurven von drei geometrisch ähnlichen Meßeinrichtungen.

Die theoretisch kleinste Rotordrehzahl könnte sein: $n_{\min} = 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Dies würde einer einzigen Umdrehung des Rotors in ca. 7 Tagen entsprechen und dies wiederum kann man nicht als eine vernünftige Versuchsanordnung bezeichnen. Für die Abb. 168 war eine Kegel/Platte-Meßeinrichtung mit einem Kegelwinkel von 1° verwendet, die durch einen Maximalwert des Geschwindigkeitsgefälles von $\dot{\gamma} = 3000 \text{ 1/s}$ gekennzeichnet ist. Die Fließkurve deutet

ThermoHaake

Rheologie

eine Fließgrenze an, aber in der Abb. 168 stellt diese nur ca. 5% des Schubspannungsbereiches dar.

Die Abb. 169 wird hier vorgestellt, um den Einfluß der drei koaxialen Zylinder-Meßeinrichtungen Z10 DIN, Z20 DIN und Z40 DIN aufzuzeigen, die nach DIN/ISO genormt sind und bei ähnlicher Geometrie unterschiedliche Rotordurchmesser D_i aufweisen. Für sie gilt, daß das jeweilige Verhältnis R_a/R_i und ihre M-Faktoren identisch sind, sodaß sie den gleichen Bereich des Geschwindigkeitsgefälle überstreichen. Die Z40 DIN ist die größte dieser drei Maßeinrichtungen und führt zu dem kleinsten Schubfaktor A und damit zu dem kleinsten Schubspannungsbereich $\tau = 0$ bis 301 Pa. Dessen größter Wert entspricht nur 1.6% des Schubspannungsbereiches der Z10 DIN.

Die Bereiche der Schubspannungen und der Geschwindigkeitsgefälle sind im folgenden gelistet:

	Z10 DIN	Z20 DIN	Z40 DIN
τ_{\min} [Pa]	0,39	0,048	0,006
τ_{\max} [Pa]	$19,3 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^2$
$\dot{\gamma}_{\min}$ [1/s]	0,01	0,01	0,01
$\dot{\gamma}_{\max}$ [1/s]	644	644	644
η_{\min} [Pa·s]	30	3,8	0,47
η_{\max} [Pa·s]	$1,9 \cdot 10^6$	$2,44 \cdot 10^5$	$3,01 \cdot 10^3$

Die Abb. 169 zeigt, daß bei Verwendung der Z40 DIN und der betreffenden Dispersion die Obergrenze des Schubspannungsbereiches schon bei einem Wert des Geschwindigkeitsgefälle von $\dot{\gamma} = 74$ 1/s erreicht ist. Während der Wert der Fließgrenze $\tau_0 = 200$ Pa etwa 2/3 des Schubspannungsbereiches der Z 40 DIN ist, begrenzt der für diese Maßeinrichtung zuständige Schubspannungsbereich das maximal erreichbare Geschwindigkeitsgefälle. Bei Verwendung der Z20 DIN kann man wohl den ganzen Bereich des betreffenden Geschwindigkeitsgefälles ausnutzen, aber die Fließgrenze des untersuchten Probe beträgt nun nur noch 10% des Schubspannungsbereiches. Wenn man die Fließgrenzenmessung für diese Dispersion optimieren will, dann ist die Verwendung der Z10 DIN und ihres Schubspannungsbereiches am aller ungünstigsten. Wenn der Anwender sich das Ziel möglichst hoher Geschwindigkeitsgefälle setzen würde, dann sollte er anstelle des Z40 DIN die Maßeinrichtung "high shear HS" ins Auge fassen, durch die die Obergrenze des Geschwindigkeitsgefälles auf ca. $\dot{\gamma} = 20000$ 1/s angehoben werden kann.

Die Abb. 169 zeigt, wie die verschiedenen Maßeinrichtungen sich auf die Fließkurven der jeweils gleichen Probe und daraus resultierend auf die Signifikanz der Meßwerte auswirken. Nachdem der Anwender die rheologischen Anforderungen im Rahmen der gewünschten Interpretation der Meßergeb-

Thermo Haake

Rheologie

nisse in Bezug auf die Produktionsbedingungen oder den Verwendernutzen einer bestimmten Probe definiert hat, muß er nun die in Bezug auf die Bereiche von Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle bestgeeignete Meßeinrichtung auswählen. Hierfür ist es natürlich erforderlich, daß dem Labor ein größeres Sortiment an Meßeinrichtungen zur Verfügung steht, damit man überhaupt eine sinnvolle Auswahl treffen kann. Für diese sind noch neben den Bereichen von τ und $\dot{\gamma}$ weitere Auswahlkriterien von Bedeutung z.B.:

- Temperaturbereich: unter z.B. 30°C durch Flüssigkeitstemperierung, über z.B. 200°C durch direkte elektrische Beheizung
- maximale Größe von Partikeln in Dispersionen: sie definiert die Spaltweite
- wie bekommt man thixotrope Proben in Meßspalte mit minimaler oder kontrollierbare Vorschöpfung?
- wie kann man das Ausmaß der Schererwärmung in Grenzen halten?

Die Auswahl von Meßeinrichtungen wird immer einen Kompromiß darstellen!

Dieses Beispiel für die Variation der Meßbedingungen hat sich bisher nur um das Problem der optimierten Viskositätsmessungen gekümmert. Für das rheologische Charakterisieren von viskoelastischen Fluiden, für die sowohl viskose wie elastische Meßwerte erforderlich sind, muß man prinzipiell ähnlich mit einer schrittweisen Optimierung der Versuchsbedingungen vorgehen. Dabei wird man so lange wie möglich Voraussetzungen für Messungen innerhalb der Grenzbedingungen der linearen Viskoelastizität wählen, aber man muß immer beachten, daß die üblichen Produktions- wie Verwendungsbedingungen der meisten rheologisch interessanten Proben außerhalb dieser Grenzbedingungen angesiedelt sind. Man sollte daher auch die in dieser Richtung erweiterten Versuchsparameter in die Überlegung miteinbeziehen, um die Übertragbarkeit der Meßergebnisse auf die Praxis zu erweitern.

13.5 Beispiele von Rheogrammen von einem im CS-Modus betriebenen RheoStress RS100

In Abb. 170 wurden zwei Proben einer Druckfarbe mit dem RS100 untersucht. Hierzu fand eine Platte/Platte-Meßeinrichtung mit Platten von 10 mm Radius und einer Spaltweite von 2 mm Verwendung. Die Versuchstemperatur war 40°C.

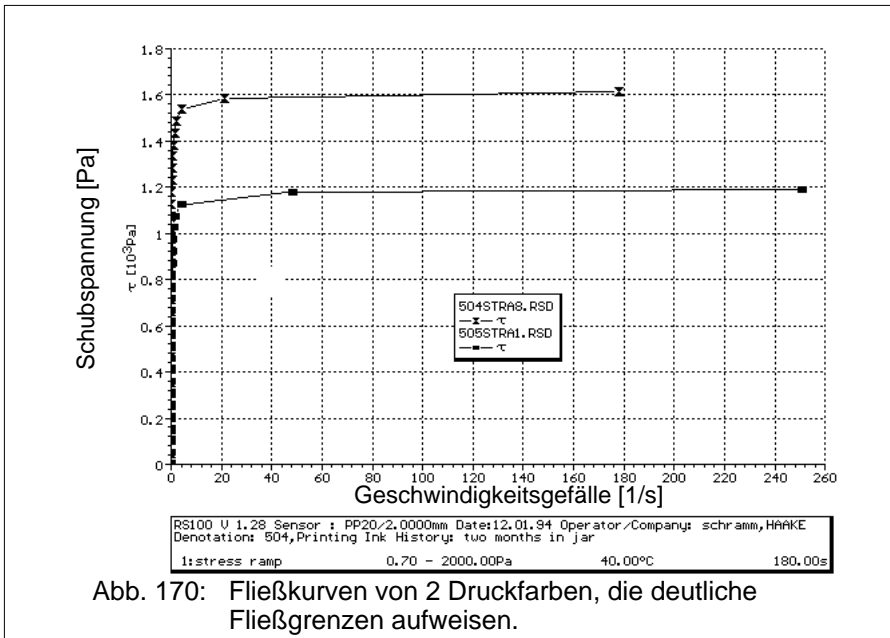


Abb. 170: Fließkurven von 2 Druckfarben, die deutliche Fließgrenzen aufweisen.

Die Abb.170 zeigt, daß die Druckfarbe 504 im Vergleich zu der Farbe 505 eine höhere Fließgrenze aufweist. Jeweils nach Überschreiten dieser Grenzschubspannung beginnt der Rotor zu drehen. Da diese Proben sehr thixotrop sind, fällt die Viskosität infolge der Scherung sehr stark ab und dies erlaubt im CS-Modus eine wesentliche Beschleunigung der Rotordrehzahl bis zu dessen Maximalwertes von $n=500 \text{ min}^{-1}$, obwohl die Schubspannung nur geringfügig gesteigert wurde.

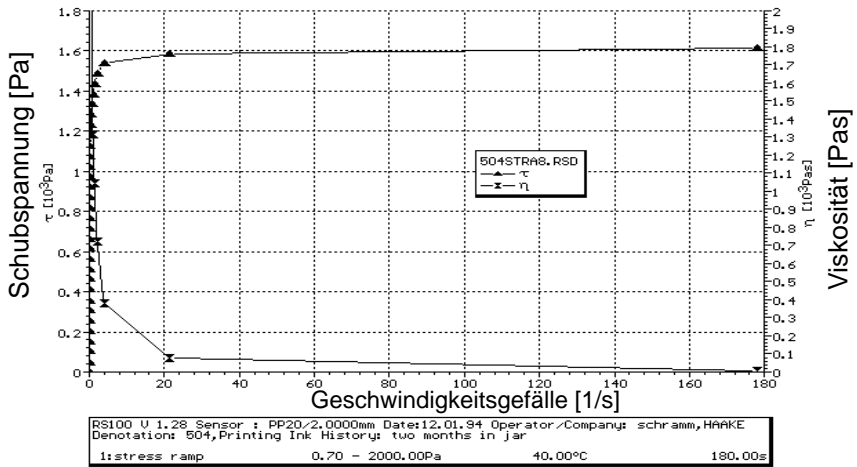


Abb. 171: Fließ- und Viskositätskurven der Druckfarbe 504

Im Vergleich zu der Abb. 170 ist nun in der Abb. 171 die Viskositätskurve ergänzt. Die Viskosität dieser Farbe weist im Bereich der Fließgrenze bei einem Geschwindigkeitsgefälle von null einen unendlich großen Wert auf. Die Viskosität fällt mit zunehmender Rotordrehzahl bis zum Bereichsende des Geschwindigkeitsgefälles bei 180 1/s um mehrere Dekaden ab.

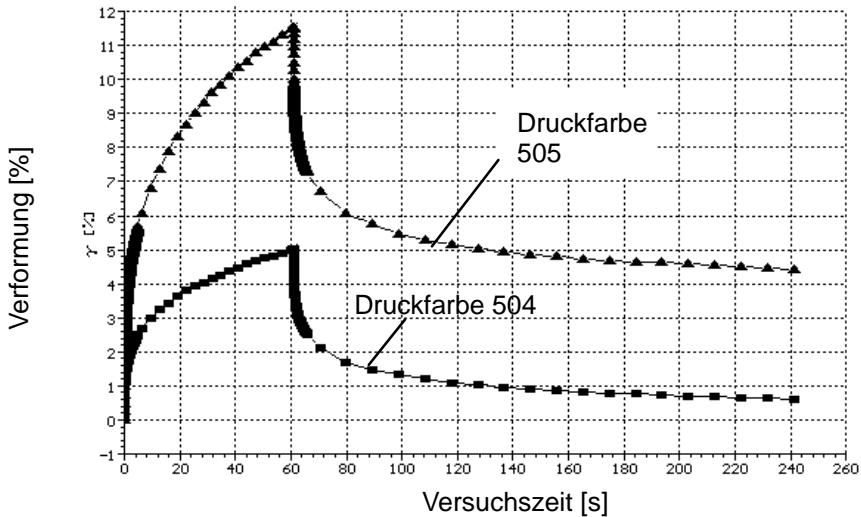


Abb. 172: Kriech- und Rückerholungskurven von 2 Druckfarben

Die Verformungs-/Zeit-Kurven von diesen Druckfarben zeigen ein ähnlich unterschiedliches Verhalten, wie es sich aus den Fließkurven der Abb. 170 ergab. Bei einer Vorgabe eines Schubspannungswertes von $\tau = 100$ Pa zeigt die Farbe 505 mit ihrer niedrigeren Viskosität eine größere Verformung im Vergleich zum Muster 504. Die Software ist so ausgelegt, daß in den Anfangsbereichen der Kriech- und Rückerholungskurven jeweils zehnmal mehr Meßpunkte gemessen und gespeichert werden als den den Versuchsphasen, in denen die Veränderungen der Meßwerte pro Zeiteinheit wesentlich geringer sind. Damit ist es dann möglich, im Detail die Verformungen zu betrachten, wenn sie großen Veränderungen unterliegen. Dies wird dann in Abb. 173 demonstriert.

Während der drei Minuten nach Beginn der Rückerholungsphase und der Entlastung der Probe von der Belastung in der Kriechphase nimmt die Verformung der Farbe 505 um ca. 60 % ab. Die Verformung würde sich bei einer längeren Rückverformungszeit noch weiter zurückbilden und damit die Elastizität der Probe noch stärker erkennbar werden. Der entsprechende Wert für das Muster 505 liegt bei ca. 83%. Daraus ergibt sich, daß die Probe 504 viel elastischer ist als die Probe 505.

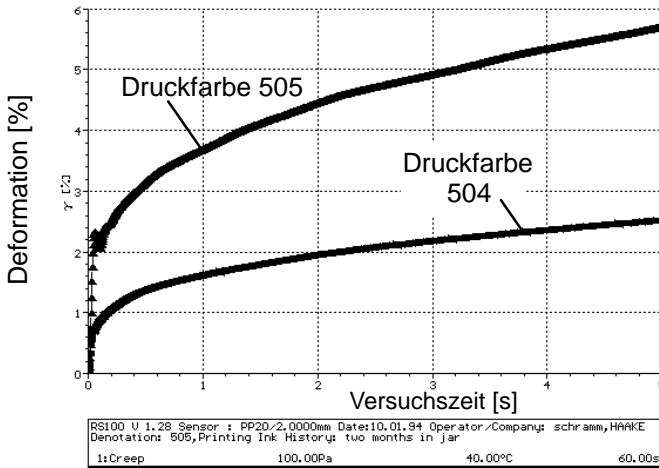


Abb. 173: Detaildarstellung der Verformungskurven der beiden Druckfarben im ersten Teil der Versuchszeit zur Verdeutlichung der Fließgrenzen

In Abb. 173 werden die Verformungskurven der Abb. 172 noch einmal gezeigt: Hierbei wurde nur der Anfangsteil der Kurve, d.h. nur die ersten 5 min dargestellt. Es ergeben sich Fließgrenzen, die viel niedriger angesiedelt erscheinen, als es die Abb. 172 vermuten ließ.

ThermoHaake

Rheologie

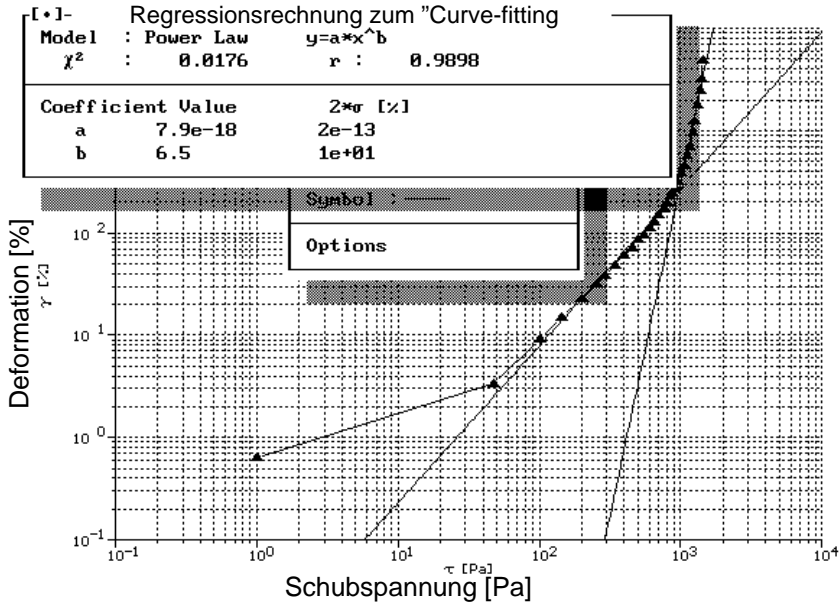


Abb. 174: Fließgrenzenbestimmung in dem Diagramm von Verformung als Funktion der programmiert ansteigenden Schubspannung durch den Tangentenschnittpunkt der beiden Kurvenäste.

Eine Alternative der Fließgrenzenermittlung besteht darin, die Verformungskurven als Funktion der mit einer linearen Rampe vorgegebenen Schubspannung darzustellen. Hierbei werden für die Ordinate und die Abszisse eine doppelt-logarithmische Skalierung gewählt. Die in den Meßspalt eingeführte Druckfarbe hat in Ruhe den Charakter eines Festkörpers, der bei Belastungen bzw. Schubspannungen unterhalb der Fließgrenze sich elastisch verformt. Die für diese kleinen Schubspannungen registrierte Verformungskurve wird linear sein und einen kleinen Steigungswinkel aufweisen, der proportional dem Elastizitätsmodul der Farbe mit seiner In-Ruhe-Struktur ist. Im Augenblick, in dem die ansteigende Schubspannung den Wert der Fließgrenze überschreitet, verändert die Deformationskurve ihre Steigung. In der doppel-logarithmischen Darstellung ist im Normalfall auch der zweite Kurvenast linear. Mit Hilfe einer hierfür ausgelegten Software wird der Computer mit einer Regressionsrechnung die Gleichungen für die Tangenten an die Kurvenäste und danach deren Schnittpunkt errechnen. Der Abszissenwert dieses Schnittpunktes ist dann ein Maß der Fließgrenze.

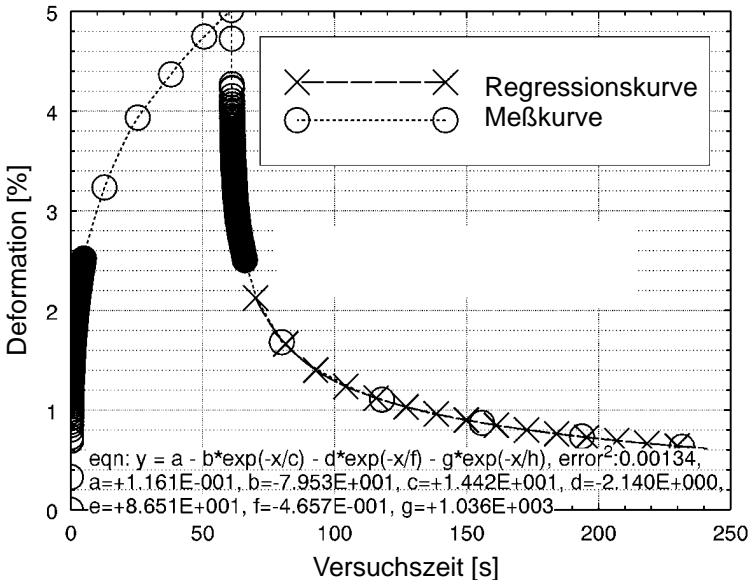


Abb. 175: Ermittlung einer Regressionskurve für die Meßkurve der Rückerholungsphase.

Abb. 175: Die Rückerholungsphase von 3 min – zwischen 60 und 240 min der Versuchszeit – ist nicht ausreichend, um die elastische Rückverformung der in der Kriechphase konstant belasteten Druckfarbe auf ihren Endwert gelangen zu lassen. Durch eine Regressionsrechnung an dem Retardationsast der Meßkurve können die Koeffizienten der gewählten Regressionsgleichung bestimmt werden, deren graphische Darstellung der Meßkurve bestmöglich entspricht. Die für solche Retardationsvorgänge vielfach mit Erfolg gewählte Regressionsrechnung verwendet die Summe von 3 e-Funktionsgliedern, aus denen sich das Retardations-Spektrum für diese Druckfarbe ergibt. Der Computer benennt die Retardationszeiten mit den Buchstaben c,e und g:

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= c = 14,42 \\ \lambda_2 &= e = 86,51 \\ \lambda_3 &= g = 1\,036\end{aligned}$$

Die in diesem ersten Auswertungsschritt ermittelte Regressionsgleichung kann dann in einem zweiten Schritt verwendet werden, um die Meßkurve über die eigentliche Retardationszeitperiode von 3 min durch Extrapolation auf einen Zeitwert von z.B. 1000 s (ca. 16 min) zu verlängern. Wird in der Regressionsgleichung die Zeit-Variable unendlich groß, dann werden alle "e-"Funktionsglieder

ThermoHaake

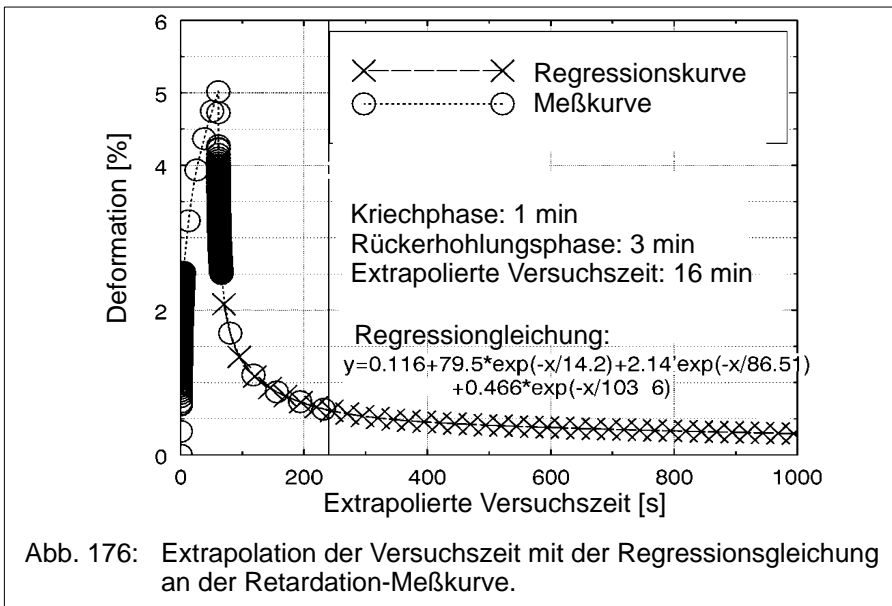
Rheologie

gleich null und die Gleichung reduziert sich zu: $y = a$.

Hierbei ist dann "a" den Wert der Rückverformung bei einer unendlich langen Versuchs/Retardationszeit. Dieser Wert stellt dann für die gewählten Versuchsbedingungen den viskosen, irreversiblen Teil der in der Kriechphase erreichten Verformung.

Bei dem hier gezeigten Beispiel hat sich die Verformung nach 3 min Retardation auf ca 10% reduziert. Damit könnte man das Verhältnis von elastischen zu viskosen Eigenschaften als 90 zu 10 beschreiben.

Hinweis: wie schon beschrieben, ergeben sich durch die zehnfache Meßdatenaufnahme jeweils in der ersten Phase vom Kriechen und Retardieren sehr schwarz erscheinende Kurvenabschnitte, die separat dargestellt das Verhalten der Probe in diesen Versuchsabschnitten deutlich herausheben können.



An Hand der Abb. 176 bekommt man einen Eindruck von dem veränderten Verhältnis der elastischen zu den viskosen Eigenschaften der untersuchten Druckfarbe, wenn man die Rück erhohlungszeit wesentlich verlängert. War das Verhältnis nach 3 min – Abb. 175 – noch 90 :10 so ist es nun 96 : 4. Nach einer unendlich langen Retardation wäre "a" = 0.116 und damit wäre der viskose Anteil an dem rheologischen Verhalten der Probe nur ca. 2%. Man sieht, daß diese Druckfarbe bei den gewählten Versuchsbedingungen zu einem weit überwiegenden Anteil elastisch reagiert. Kurzzeit-Aussagen an ausgeprägt elastischen Proben können zu deutlich unrichtigen Deutungen führen. Dies ist

ThermoHaake

Rheologie

auch ein Beispiel für die Feststellung, daß die Beurteilung von viskoelastischen Eigenschaften oft unerwartet lange Meßzeiten erfordert.

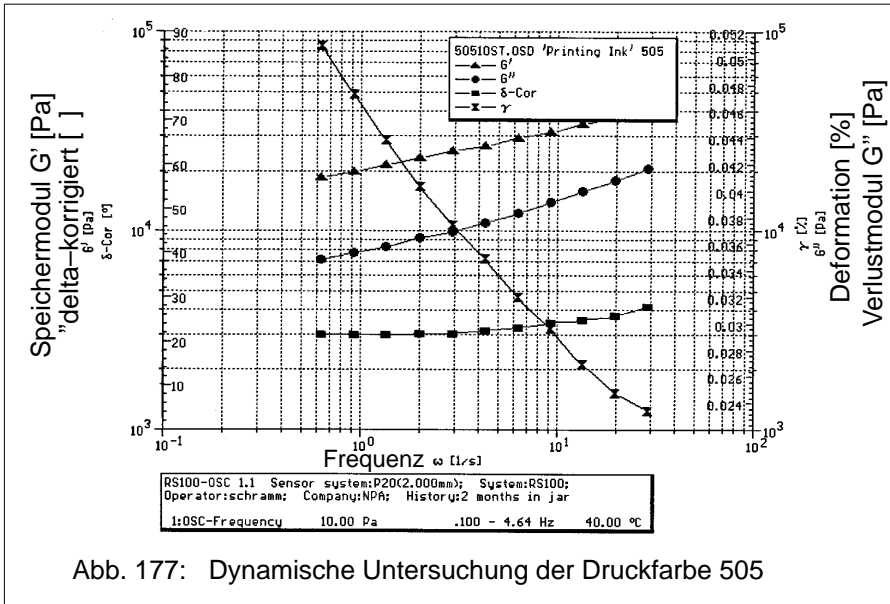


Abb. 177: Dynamische Untersuchung der Druckfarbe 505

Die Abb. 177 beschreibt die Druckfarbe 505 in einem dynamischen Versuch. Es werden damit der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und der Phasenverschiebungswinkel δ dieser Druckfarbe in ihrer In-Ruhe-Struktur als Funktion der Frequenz/Winkelgeschwindigkeit bestimmt. Das Verhältnis der Module verändert sich mit der Frequenz. In Vorversuche war geklärt, daß bei dem vorgegebenen Amplituden-Wert von $\tau = 10$ Pa die dynamischen Versuche die Grenzen der linearen Viskoelastizität einhielten.

Es wird die Hoffnung ausgedrückt, daß Anwender an den vorgestellten Beispielen der Untersuchung von Druckfarben erkennt, wie man schrittweise Versuchsbedingungen optimieren kann. Auch "Experten" in Rheometrie benötigen fast immer mehrere Schritte!