

Berichte des Instituts für Mechanik

Bericht 1/2011

Mathias Krebs

Rheologische Untersuchungen
zur Temperatur- und Druckabhängigkeit
von ein- und zweiphasigen Thermoplasten

Die vorliegende Arbeit wurde vom Fachbereich Maschinenbau der Universität Kassel als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) angenommen.

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Olaf Wunsch, Universität Kassel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Wierschem, Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

3. Dezember 2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar

Zugl.: Kassel, Univ., Diss. 2010

ISBN 978-3-89958-554-4

© 2011, kassel university press GmbH, Kassel

www.uni-kassel.de/upress

Druck und Verarbeitung: Unidruckerei der Universität Kassel
Printed in Germany

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Strömungsmechanik am Institut für Mechanik der Universität Kassel.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Olaf Wunsch, der Betreuer und Referent der Arbeit ist, für die unermüdliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft sowie die Freiheit zur Gestaltung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Andreas Wierschem danke ich für die Übernahme des Korreferats. Den Herren Prof. Dr.-Ing. Hans-Peter Heim und Dr.-Ing. Markus Rütten danke ich für die Bereitschaft zur Mitwirkung in der Prüfungskommission.

Weiterhin danke ich meinen ehemaligen Kollegen Carsten Conzen, Mario Streng, Sandra Schiminski und Horst Wahl und allen anderen Kollegen am Institut für die angenehme Atmosphäre und stetige Hilfsbereitschaft. Den Studien- und Diplomarbeitern sowie den studentischen Hilfskräften möchte ich ebenfalls danken. Ohne die Unterstützung wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Kinematik und Kontinuumsmechanik	5
2.1.1 Stationäre ebene Schichtenströmung	10
2.2 Rheologie	12
2.3 Differentielle Stoffgesetze	20
2.3.1 Maxwell-Modell	21
2.3.2 Erweitertes differentielles viskoelastisches Stoffgesetz	24
3 Rheometrie	29
3.1 Rotations- und Oszillationsrheometer	31
3.1.1 Stationäre Versuche	35
3.1.2 Instationäre Versuche	36
4 Druckmesszelle	43
4.1 Entwicklung und Konstruktion	46
4.1.1 Messtechnik	49
4.2 Einbindung	51
4.2.1 Erprobung	52
4.2.2 Kalibrierung und Spalteinstellung	55
4.2.3 Druckregulierung der DMZ	59
4.3 Testfluid PDMS	62
5 Experimentelle Ergebnisse	73
5.1 Polypropylenschmelze	75
5.1.1 Sabic PP 575P	78
5.1.2 Borealis RF365MO	85

5.2 Polycarbonatschmelze	94
6 Materialmodellierung	99
6.1 Materialmodell PC 2805	99
7 Zusammenfassung und Ausblick	105
Literaturverzeichnis	109

Abbildungsverzeichnis

1.1	Verschäumte Bauteile	1
2.1	Spannungstensor	9
2.2	Stationäre ebene Schichtenströmung	11
2.3	Einteilung der Rheologie [27]	13
2.4	Viskosität und Masterkurve	14
2.5	Materialverhalten bei harmonischer Beanspruchung	18
2.6	Vektordiagramm komplexer Schubmodul	19
2.7	Maxwell-Modell	21
2.8	Normierte Viskosität Giesekus Modell	25
2.9	Normierte Viskosität Oldroyd-4-Konstanten-Modell	27
3.1	Viskosimeter	30
3.2	Messgeometrie	32
3.3	links: Stufen-Fließversuch; rechts: Versuch stationäres Fließen	35
3.4	Probenscherung bei einem Oszillationsversuch	36
3.5	links: Vorgabe Amplitudentest, rechts: Antwortverhalten	38
3.6	Vorgabe Frequenztest	39
3.7	Auswertung dynamischer Zeitversuch	40
3.8	links: Vorgabe Spannversuch, rechts: Antwortverhalten	41
4.1	Gesamtansicht Rheometer	45
4.2	Komponenten der neuen Druckmesszelle	46
4.3	Skizze Druckmesszelle	47
4.4	Skizze Draufsicht Druckmesszelle	48
4.5	Magnetenanordnung Rotoreinheit	49
4.6	Aufbau Rheometer und Messsysteme	50
4.7	Temperatur- und Druckverlauf im Inneren der Druckmesszelle	51
4.8	Gestell Druckmesszelle (links) und Einbau in das Rheometer (rechts)	52
4.9	Anordnung Magnetkupplung	53

4.10	Vergleich der Leerlauf-Drehmomente mit und ohne DMZ	55
4.11	Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Drehzahlen	56
4.12	Resultierende Kraft Druckmesszelle	56
4.13	Abdichtung Druckmesszelle	57
4.14	Spalteinstellung mit Bügelmessschraube	58
4.15	Vergleich Leerlauf-Drehmoment	59
4.16	Druckverlust durch Leckage in der DMZ	60
4.17	Druckregulierung	61
4.18	Drehmomentverlauf Polydimethylsiloxan bei konstanter Temperatur . . .	63
4.19	Temperaturabhängige Viskositätsmessungen PDMS mit DMZ	63
4.20	Temperaturabhängige Mittelwerte der Viskosität von PDMS	65
4.21	Vergleich Viskosität PDMS: DMZ vs. kommerzielles Rheometer	66
4.22	Druckabhängige Viskosität Polydimethylsiloxan	67
4.23	Druckfaktor Viskosität Polydimethylsiloxan	68
4.24	Dynamische Versuche PDMS	69
4.25	Frequenzversuch Polydimethylsiloxan 50 °C	70
4.26	Magnetkupplung und Stator	70
5.1	Prozess der Schaumbildung während der Schaumextrusion [81]	74
5.2	Ausgangsmaterial Probenherstellung	76
5.3	Einfluss Herstellungsprozess	76
5.4	Einfluss des Herstellungsprozesses auf die Viskosität	77
5.5	Amplitudentest PP 575P T = 180 °C	79
5.6	Dynamischer Zeitversuch PP 575P T = 180 °C	80
5.7	Temperaturabhängiger Verlust- und Speichermodul PP 575P	81
5.8	Temperaturabhängige Viskosität PP 575P	82
5.9	Spannversuch PP 575P: links: 180 °C, rechts: 200 °C	84
5.10	Druckabhängigkeit der Viskosität von PP 575P	84
5.11	Thermoanalyse: links: TGA, rechts: DDK	86
5.12	Temperaturabhängige Viskosität RF365MO ohne Treibmittel	87
5.13	Druck- und Temperaturverlauf	88
5.14	Proben nach Herstellungsprozeß	89
5.15	Temperaturabhängige Viskosität RF365MO mit Treibmittel	90
5.16	Druckabhängige Viskosität RF365MO aufgeschäumt	91
5.17	Vergleich Probe 1. Methode	92
5.18	Vergleich Proben 2. Methode	92
5.19	Mikroskopaufnahme RF365MO bei $p = 24$ bar und $\omega = 0,01$ rad/s . . .	93

5.20	Mikroskopaufnahme RF365MO bei $p = 24$ bar und $\omega = 0,05$ rad/s	93
5.21	Toro-Systems TR-Dry-Jet Mini Drucklufttrockner	94
5.22	Temperaturabhängige Viskosität PC 2805	95
5.23	Masterkurve und Temperaturverschiebungsfaktor PC 2805	96
5.24	Temperaturabhängiger Verlust- und Speichermodul PC 2805	97
6.1	Anpassung Materialmodell an PC 2805 260 °C	100
6.2	Temperaturabhängige Nullviskosität PC 2805	101
6.3	Temperaturabhängiger Parameter λ_5	102
6.4	Temperaturabhängige Parameter λ_1 und λ_2	103

Tabellenverzeichnis

3.1	Geometriekonstanten und Spannungsberechnung der Messgeometrien . . .	32
4.1	Geometrische Abmessungen der DMZ	47
4.2	Bestimmung der Lagerreibung	54
4.3	Druckverluste in der DMZ	61
4.4	Abweichung der Messung	64
5.1	Eigenschaften Polypropylen und Polypropylenschmelze	75
6.1	Materialparameter PC 2805 bei $T = 260\text{ °C}$	100

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
a_p	–	Druckverschiebungsfaktor
a_t	–	Temperaturverschiebungsfaktor
\mathbf{D}	s^{-1}	Verzerrungsgeschwindigkeitstensor
D/Dt	s^{-1}	Materielle Zeitableitung
d	m	Durchmesser
E	–	Spaltfehler
E_0	$\frac{\text{kJ}}{\text{molK}}$	Aktivierungsenergie
F_R	N	Reibkraft
F_Z	N	Gesamtkraft
F_{ZP}	N	resultierende Druckkraft
G'	Pa	Speichermodul
G''	Pa	Verlustmodul
G^*	Pa	komplexer Schubmodul
H, h	m	Spalthöhe
L	s^{-1}	Geschwindigkeitsgradiententensor
m	–	Fließindex
M	μNm	Drehmoment
n	s^{-1}	Drehzahl
\mathbf{n}	–	Normalenvektor
p	bar	Druck
p_{en}	bar	Anfangsdruck
p_{st}	bar	Enddruck
Δp_{ab}	bar	Druckverlust

Symbol	Einheit	Bedeutung
r	m	Radius
\mathbf{r}	m	Ortsvektor
R	$\frac{\text{J}}{\text{molK}}$	universelle Gaskonstante
R_{pp}	m	Radius Platte-Platte
R_{kp}	m	Radius Kegel-Platte
\mathbf{S}	Pa	Cauchy Spannungstensor
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
T_0	$^{\circ}\text{C}$	Referenztemperatur
\mathbf{T}	Pa	Tensor der Reibungsspannungen
∇		
\mathbf{T}	–	kontravariante Ableitung
Δ		
\mathbf{T}	–	kovariante Ableitung
t	s	Zeit
\mathbf{t}	Pa	Spannungstensor
\mathbf{v}	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Geschwindigkeitsvektor
\mathbf{W}	Pa	Drehgeschwindigkeitsvektor
x, y, z	m	Koordinatenrichtungen

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
α	–	Mobilitätsfaktor
β	–	Druckkoeffizient
γ	–	Deformation
$\dot{\gamma}$	s^{-1}	Schergeschwindigkeit
δ	$^{\circ}$	Phasenwinkel
η	Pa s	Scherviskosität
η_0	Pa s	Nullviskosität
η'	Pa s	Realteil der komplexen Viskosität
η''	Pa s	Imaginärteil der komplexen Viskosität
η^+	Pa s	Spannviskosität
$\lambda, \lambda_1, \lambda_5$	s^{-1}	Relaxationszeit
λ_2	s^{-1}	Retardationszeit

Symbol	Einheit	Bedeutung
ρ	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte
σ	Pa	Normalspannung
τ	Pa	Schubspannung
Φ	–	Variable
Ψ	rad	Winkel
ω	rad s ⁻¹	Vektor der Winkelfrequenz/ Winkelgeschwindigkeit

1 Einleitung

In der Kunststoffindustrie werden rheologische Messungen neben dem Einsatz in der Qualitätskontrolle auch zur Auslegung verfahrenstechnischer Anlagen wie z. B. Extruder oder Spritzgießmaschinen durchgeführt. Weitere Beispiele sind die Herstellung von LED-Lampen aus Silikon [1] oder die Verarbeitung von thermoplastischen PKW-Dachscheiben aus Polycarbonat [5]. Auch andere Wirtschaftszweige wie die Lebensmittelindustrie oder das Baugewerbe können anhand der Kenntnisse von Materialeigenschaften bestehende Prozesse optimieren und diese an neue Herausforderungen anpassen.

Immer größeres Interesse besteht in der Verarbeitung von Polymerschäumen, die ein jährliches Wachstum von 3 – 5% verzeichnen [81]. Dabei ist das Einsatzspektrum von Schäumen weit gestreut und es ergeben sich aufgrund seiner spezifischen Eigenschaften neue Einsatzgebiete. Denn neben der Reduzierung der Zykluszeit und einer Viskositätsabsenkung beim Spritzgießen kann eine deutliche Dichte- und damit verbunden, eine Gewichtsreduzierung erzielt werden [20; 87]. Außerdem bilden die Designfreiheit [48] und die Materialeinsparung mit gleichzeitiger Erhöhung der Biegesteifigkeit einen weiteren Vorteil von verschäumten Bauteilen [8; 38; 39].



Abb. 1.1: Verschäumte Bauteile: links: Druckergehäuse, rechts: Schnitt durch ein nicht aufgeschäumtes Bauteil (oben) und ein aufgeschäumtes Bauteil (unten)

In Abb. 1.1 ist neben einem typische Bauteil, das durch den Einsatz von Schaumstrukturen spezifische Eigenschaften aufweist, auch ein Schnitt durch ein verschäumtes Material dargestellt. Links in Abb. 1.1 ist ein Druckergehäuse zu sehen, das durch das feste Ausengehäuse und die darunter befindliche Schaumstruktur ein geringeres Gewicht hat, als ein kompaktes Material. Rechts sind zwei Schnitte durch ein Bauteil dargestellt. Hierbei handelt es sich um ein Material, das im äußeren Bereich aus Kunststoff und im mittleren Teil aus Kunststoff und Treibmittel besteht. Das Treibmittel bewirkt die Aufschäumung des Material durch eine chemische Reaktion oder durch die direkte Begasung. Das obere Bauteil weist ein geringeres Volumen auf, da dieses noch unverschäumt ist. Im unteren Bild ist der Bereich aus Kunststoff und Treibmittel aufgeschäumt, sodass ein verschäumtes Bauteil mit vergrößertem Volumen bei gleichbleibendem Gewicht entsteht.

Noch immer ist die Verwendung und Verarbeitung klassischer Schaumstoffe wie Polystyrol und Polyurethan sehr stark verbreitet. Jedoch ist das Interesse an Polymer-schäumen aus Polypropylen aufgrund unterschiedlicher Eigenschaften, wie z. B. der hohen Temperaturbeständigkeit in den letzten Jahren stark gestiegen [81]. Die Produkteigenschaften der Schäume hängen sehr von der Schaumstruktur (offen oder geschlossen) und den morphologischen Eigenschaften (Zellgröße und Verteilung der Blasen) ab [51].

Gerade im Bereich der Schäume stellt sich somit die Frage nach den Unterschieden bei der Verarbeitung von Schaumstrukturen und deren Optimierung [58]. Eine Möglichkeit bietet sich durch gezielte Untersuchungen im Bereich der Rheologie.

Um auch Polymerschäume hinsichtlich der rheologischen Eigenschaften zu charakterisieren und damit eine prozessoptimierte Verarbeitung zu ermöglichen, ist es daher erforderlich, dass die Schmelze während der Untersuchung zunächst nicht aufschäumt. Durch eine gezielte Erhöhung des Druckes ist es möglich, den Aufschäumungsprozess zu unterbinden und das Polymer-Treibmittel-Gemisch liegt in flüssiger, aber nicht aufgeschäumter Form vor. Durch Variation des Drucks ist anschließend ein beliebiger Aufschäumgrad in der Schmelze zu erzielen, der dann mit einem geeigneten Rheometer untersucht werden kann.

Die zur Zeit erhältlichen Rheometer sind zwar in der Lage, temperatur- und druckabhängige Viskositäten von Materialien zu bestimmen; einen definierten Aufschäumgrad jedoch zu erzeugen und diesen zu untersuchen, ist nicht möglich. In der vorliegenden Arbeit sollen rheologische Eigenschaften von ein- und zweiphasigen Polymerschmelzen mit einer neuartigen Druckmesszelle untersucht werden. Gerade die rheologische Charakterisierung von geschäumten Materialien ist noch nicht Gegenstand der Technik,

was sich an der geringen Anzahl an Veröffentlichungen in Fachzeitschriften bemerkbar macht.

Das Hauptaugenmerk liegt in der Entwicklung und Konstruktion einer neuartigen Druckmesszelle, die es ermöglichen soll, in Abhängigkeit des Drucks verschiedene Aufschäumgrade in der mit einem Treibmittel versehenen Polymerschmelze zu erzeugen und diese anhand von rheologischen Messungen zu erfassen und auszuwerten.

Zunächst werden die Grundlagen der Kontinuumsmechanik und der damit verbundenen Kinematik zum Verständnis von rheologischen Grundprinzipien erklärt. Darüber hinaus wird ein erster Einblick in die Rheologie gegeben, um dann die Materialmodellierung für eine einfache Strömungsform zu beschreiben.

Im dritten Kapitel wird ein Überblick der vorhandenen Messgeräte zur Bestimmung von Viskositäten gegeben, woran anschließend die Beschreibung des verwendeten Rotationsrheometers erfolgt. Vor- und Nachteile von verwendeten Messgeometrien und die Beschreibung von unterschiedlichen statischen und dynamischen Versuchen zur rheologischen Charakterisierung sind die weiteren Punkte in diesem Kapitel.

Danach folgt im vierten Kapitel die Beschreibung der neu entwickelten Druckmesszelle sowie erste Ergebnisse zur Durchführbarkeit von statischen und dynamischen Versuchen anhand eines Testfluids (Polydimethylsiloxan). Neben der Einbindung in das bestehende System mit zugehöriger Spalteinstellung und Druckregulierung wird auch auf die eingesetzte Messtechnik näher eingegangen und die Genauigkeit der Zelle untersucht.

Im Kapitel Experimentelle Ergebnisse werden neben der temperatur- und druckabhängigen Viskosität von einphasigen Polymerschmelzen auch dynamische Versuche zur Bestimmung von Speicher- und Verlustmodul durchgeführt. Bei der Betrachtung von zweiphasigen Polymerschmelzen, die aus einem Gemisch aus Treibmittel und Polymergranulat bestehen, werden dann Viskositätsuntersuchungen an der Schmelze in Abhängigkeit der Temperatur und des Aufschäumgrads durchgeführt. Für den Aufschäumgrad ist der Innendruck in der Messzelle entscheidend, da durch das Gleichgewicht von Gasinnendruck in der Polymerschmelze und dem Druck in der Druckmesszelle ein definierter Aufschäumgrad entstehen kann.

Abschließend erfolgt die Abbildung der experimentellen Daten anhand der vorgestellten Materialmodelle. Neben der Viskosität werden auch viskoelastische Eigenschaften der

Polymerschmelzen temperaturabhängig beschrieben. Hierbei besteht die Aufgabe in der Bestimmung der Modellparameter, die die experimentellen Daten bestmöglich wiedergeben sollen.

Mit der Zusammenfassung und dem Ausblick sollen eine kurze Übersicht der Ergebnisse dargestellt werden und darüberhinaus weitere Schritte zur Beurteilung und Verbesserung zur Messung mit der Druckmesszelle gezeigt werden.

2 Theoretische Grundlagen

In dieser Arbeit wird zum einen die experimentelle rheologische Charakterisierung von hochviskosen Kunststoffschmelzen untersucht, zum anderen geht es um die Modellierung des Materialverhaltens mithilfe phänomenologischer Materialmodelle. Die für die Betrachtung der vorliegenden Problemstellung relevanten Größen der Kontinuumsmechanik sowie die Kinematik sollen aufgezeigt und erläutert werden.

Im weiteren Verlauf erfolgt eine kleine Einführung in die Rheologie, die neben einigen Grundbegriffen auch temperatur- und druckabhängige Ansätze zur Beschreibung der Viskosität liefert.

Abschließend wird auf die Beschreibung unterschiedlicher differentieller Materialmodelle näher eingegangen, um die Grundlagen für die Materialmodellierung zu schaffen.

2.1 Kinematik und Kontinuumsmechanik

Die Betrachtungsweise in der Strömungsmechanik unterliegt meist der Kontinuumsmechanik. Hierbei wird der Aufbau des Fluids aus makroskopischer Sicht gesehen und der molekulare Aufbau außer Acht gelassen. Dabei ist es sehr wichtig, dass der betrachtete Längenmassstab groß gegenüber dem molekularen Längenmaßstab ist, wie es bei strömungsmechanischen Problemstellungen der Fall ist. Die kleinste Einheit, aus der ein Kontinuum besteht, wird als materieller Punkt betrachtet und besitzt eine endliche Größe. Die Betrachtung einer Strömung ist hierbei mit zwei unterschiedlichen Methoden möglich.

Bei der **Langrandschen Betrachtung** wird die zeitliche Änderung der Bewegung eines materiellen Punktes im Raum erfasst und durch einen Ortsvektor beschrieben. Hierbei besitzt der Ortsvektor bei kartesischen Koordinaten (was nicht zwingend erforderlich sein muss, aber meistens zweckmässig ist) folgende Form:

$$\mathbf{r} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z. \quad (2.1)$$

Die Lage und zeitliche Änderung der Bewegung eines materiellen Punktes kann dann durch den Ortsvektor erfolgen:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{r}_0, t_0, t). \quad (2.2)$$

Mit den Anfangsbedingungen $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$ und $t = t_0$ ist die Ausgangslage eines materiellen Punktes nach Gl. (2.2) bestimmt

$$\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}(\mathbf{r}_0, t_0, t_0). \quad (2.3)$$

Fasst man \mathbf{r}_0 als variablen Ortsvektor innerhalb des betrachteten Raums zur Zeit t_0 auf, lässt sich die gesamte Bewegung aller materieller Punkte beschreiben. Hierfür verwendet man auch den Begriff einer materiellen Beschreibung.

Die zweite Methode erfolgt nach dem Prinzip der **Eulerschen Betrachtung**, wobei an hinreichend vielen festen Stellen im Raum die zeitliche Änderung der Strömungsbewegung beobachtet wird. Hierbei liegt ein ortsfestes Koordinatensystem zu Grunde und der zuvor betrachtete materielle Punkt durchläuft nun immer neue Beobachtungsstellen. In der Strömungsmechanik wird diese Methode häufiger benutzt. Die entscheidende kinematische Größe ist jetzt der Geschwindigkeitsvektor:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t). \quad (2.4)$$

Um den Zusammenhang zwischen einem ortsfesten Betrachter (Eulersche Betrachtung) und einem mitbewegten Betrachter (Lagrangsche Betrachtung) zu ermitteln, kann die substantielle Ableitung herangezogen werden. Die materielle Zeitableitung setzt sich aus einem konvektiven und einem lokalen Anteil zusammen:

$$\frac{D\Phi}{Dt} = \underbrace{(\text{grad}\Phi) \cdot \mathbf{v}}_{\text{konvektiver Anteil}} + \underbrace{\frac{\partial\Phi}{\partial t}}_{\text{lokaler Anteil}}. \quad (2.5)$$

Angewendet auf die Geschwindigkeit ergibt sich die substantielle Beschleunigung:

$$\mathbf{a}(\mathbf{r}, t) = \frac{D\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)}{Dt} = \underbrace{(\text{grad}\mathbf{v}) \cdot \mathbf{v}}_{\text{konvektiver Anteil}} + \underbrace{\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t}}_{\text{lokaler Anteil}} \quad (2.6)$$

Der lokale Anteil entspricht der zeitlichen Ableitung nach Euler, wohingegen bei der Lagrangschen Betrachtung konvektiver und lokaler Anteil berücksichtigt werden. Der Ausdruck $\text{grad}\mathbf{v}$ wird durch den Geschwindigkeitsgradiententensor \mathbf{L} ersetzt und besitzt neun unabhängige Größen zur Beschreibung der räumlichen Änderung der Geschwindigkeit. In kartesischen Koordinaten weist \mathbf{L} folgende Form auf:

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix}. \quad (2.7)$$

Mit der Einführung der additiven Zerlegung von \mathbf{L} in einen symmetrischen Anteil

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) \quad (2.8)$$

und einen schiefsymmetrischen Anteil,

$$\mathbf{W} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{L}^T) \quad (2.9)$$

ergibt sich nach Gl. (2.8) der Verzerrungsgeschwindigkeitstensor

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

und nach Gl. (2.9) der Drehgeschwindigkeitstensor

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right) & 0 & -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right) \\ -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right) & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.11)$$

Die Hauptdiagonalelemente des Verzerrungsgeschwindigkeitstensors geben die Dehngeschwindigkeiten in Richtung der Koordinaten an. Die Nebendiagonalen entsprechen den Änderungsgeschwindigkeiten der Winkel zwischen zwei Kanten eines Volumenelements. Die Hauptdiagonalelemente des Drehgeschwindigkeitstensors sind Null. Die Elemente in der Nebendiagonalen entsprechen den Komponenten des Wirbelvektors $2\boldsymbol{\omega} = \text{rot}\mathbf{v}$ und bewirken eine Rotation materieller Punkte um eine bestimmte Achse.

Die Kinematik allein reicht nicht aus, um das reale Verhalten von Fluiden beschreiben zu können. Auf ein Kontinuum wirken Kräfte, die in Volumenkräfte und Oberflächenkräfte unterteilt werden können. Die Volumenkraft greift im Inneren eines Körpers an und wird durch den Vektor der Volumenkraftdichte \mathbf{f} beschrieben. Der Spannungsvektor \mathbf{t} detektiert die an der Oberfläche angreifenden Kräfte an einen Körper und ist durch die Cauchysche Spannungsformel

$$\mathbf{t} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} \quad (2.12)$$

definiert. In Gl. (2.12) bezeichnet \mathbf{n} den Normalenvektor zur betrachteten Oberfläche und \mathbf{S} den Cauchyschen Spannungstensor. Der Tensor ist in der Regel symmetrisch und kann somit durch sechs unabhängige Größen beschrieben werden. Auf den in Abb. 2.1 dargestellten Würfel wirken neben Normalspannungskomponenten (gleiche Indizes) auch Schubspannungskomponenten (ungleiche Indizes). Die Hauptdiagonalelemente des Spannungstensors geben die Normalspannungsanteile wieder, die Nebendiagonalelemente werden als Schubspannungen bezeichnet.

Wird ein Stoff bei einwirkender Schubspannung durch eine äußere Kraft unbegrenzt verformt, so spricht man von einem Fluid. Die Verformung aufgrund der angelegten Spannung wächst solange an, wie auch die Deformation auf das Fluid wirkt [4].

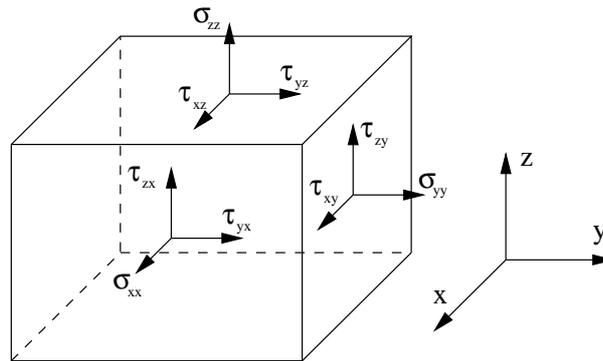


Abb. 2.1: Spannungstensor

Der Tensor \mathbf{S} besteht nach Gl. (2.13) aus zwei Anteilen, wobei p dem thermodynamischen Druck und \mathbf{T} dem Reibungsspannungstensor entspricht. Der Druck ist nicht von der auf den Körper wirkenden Deformationsgeschwindigkeit abhängig, sodass sich die Elemente von \mathbf{S} und \mathbf{T} nur auf der Hauptdiagonalen durch den wirkenden Druckanteil unterscheiden.

$$\mathbf{S} = -p\mathbf{1} + \mathbf{T} \quad (2.13)$$

Die Kontinuumsmechanik beruht auf den Grundgesetzen der Mechanik. Betrachtet man infinitesimal kleine Bilanzbereiche, spricht man von einer Differentialbetrachtung. Wenn hingegen endliche Volumina betrachtet werden, spricht man von einer Integralbetrachtung. Bei erstgenannten gelangt man auf die differentielle Form der Bilanzgleichung:

$$\frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} = -\text{div}(\rho\Phi\mathbf{v} + \mathbf{j}) + \sigma. \quad (2.14)$$

Hierbei bedeutet Φ die zu bilanzierende Größe, \mathbf{j} die diffusive Flussdichte und auftretende Quellen und Senken werden durch die volumenbezogene Produktionsrate σ beschrieben. Als grundsätzliche Voraussetzung wird angenommen, dass die Dichte konstant ist und Inkompressibilität vorliegt. Bei Verwendung der Identität $\text{div}(\rho\mathbf{v}) = (\text{grad}\rho) \cdot \mathbf{v} + \rho\text{div}\mathbf{v}$ sowie der materiellen Ableitung nach Gl. (2.5) auf Gl. (2.14) kann man die Bilanzgleichungen für Masse und Impuls wie folgt beschreiben:

- **Kontinuitätsgleichung**

Die differentielle Formulierung der Massenbilanz heißt Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0. \quad (2.15)$$

- **Bewegungsgleichung**

Die Bewegungsgleichung entspricht der differentiellen Bilanzgleichung für den Impuls und besteht aus drei gekoppelten partiellen Differentialgleichungen. Hierbei beschreibt die linke Seite von Gl. (2.16) auftretende Trägheitseffekte bzw. die zeitliche Änderung des Impulses. Auf der rechten Seite ist der Vektor der Volumenkraft \mathbf{f} sowie der Cauchysche Spannungstensor zur Beschreibung von Druck- und Reibungskräften dargestellt

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\operatorname{grad} \mathbf{v}) \cdot \mathbf{v} \right) = \operatorname{div} \mathbf{S} + \mathbf{f}. \quad (2.16)$$

Der Unterschied auf der rechten Seite in Gl. (2.16) und Gl. (2.17) ist nach Gl. (2.13) die Aufspaltung des Cauchyschen Spannungstensors in einen volumenbezogenen Druck- (-gradp) und Reibungsanteil ($\operatorname{div} \mathbf{T}$). Somit lässt sich die Bewegungsgleichung wie folgt darstellen:

$$\underbrace{\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\operatorname{grad} \mathbf{v}) \cdot \mathbf{v} \right)}_{\text{Zeitliche Änderung des Impulses}} = \underbrace{-\operatorname{grad} p}_{\text{Druckkraft}} + \underbrace{\operatorname{div} \mathbf{T}}_{\text{Reibungskraft}} + \underbrace{\mathbf{f}}_{\text{Volumenkraft}}. \quad (2.17)$$

Sowohl Gl. (2.16) als auch Gl. (2.17) sind volumenbezogen. Der Spannungstensor \mathbf{T} wird dazu benötigt, um die Strömung mit entsprechenden Materialgesetzen berechnen zu können.

2.1.1 Stationäre ebene Schichtenströmung

Die ebene stationäre Schichtenströmung ist eine kinematisch einfache Strömungsform und in Abb. (2.2) für ein zweidimensionales Gebiet dargestellt.

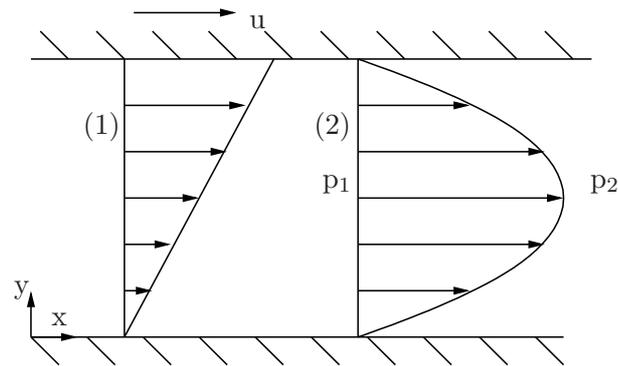


Abb. 2.2: Stationäre ebene Schichtenströmung

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten, damit sich ein Fluidteilchen in Abb. (2.2) von links nach rechts bewegen kann. Durch die Vorgabe einer Druckdifferenz $p_2 - p_1$ erhält man ein parabelförmiges Geschwindigkeitsfeld, wobei an den beiden Wänden jeweils Haftung vorliegt und die Geschwindigkeit gleich Null ist (2). Das Maximum wird in der Mitte der beiden Wände erreicht. Bewegt sich die obere Wand mit einer konstanten Geschwindigkeit u in x -Richtung jedoch ohne Druckdifferenz, ergibt sich ein linearer Verlauf des Geschwindigkeitsprofils (1). Wegen der Wandhaftung ist die Geschwindigkeit an der unbewegten unteren Wand Null. Sie steigt mit zunehmendem Abstand bis zum maximalen Wert an der oberen Wand an. Weiterhin ist noch eine Überlagerung aus den eben beiden vorgestellten Strömungsformen möglich. Von Interesse ist zunächst einmal die bewegliche obere Wand und die entsprechende Kinematik des Geschwindigkeitsfelds.

Der Geschwindigkeitsgradiententensor hat hierbei lediglich ein von Null verschiedenes Element. Die materielle Zeitableitung ist bei dieser Strömungsform Null, da weder eine zeitliche Änderung der Spannung vorliegt, noch die einzelnen Spannungskomponenten vom Ort abhängen [3]. Dieser Sachverhalt ist durch Gl. (2.18) verdeutlicht

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\partial u}{\partial y} \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{T} = \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} \end{bmatrix}, \quad \frac{D\mathbf{T}}{Dt} = 0. \quad (2.18)$$

Mit der Beziehung zwischen dem Verzerrungsgeschwindigkeitstensor und dem Geschwindigkeitsgradiententensor aus Gl. (2.8) ergibt sich letztlich für eine Schichtenströmung folgende Form von \mathbf{D} :

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial y} & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} \\ \dot{\gamma} & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.19)$$

Hierbei bedeutet $\dot{\gamma}$ die Scherrate und ist zwischen den beiden Platten konstant, da die Geschwindigkeitsverteilung im Spalt ein lineares Profil besitzt.

Diese grundlegenden Betrachtungen sind im weiteren Verlauf sehr hilfreich, um die auftretenden Phänomene mittels geeigneter Materialmodelle beschreiben zu können. Es ist natürlich ohne weiteres möglich, die zwei-dimensionale Betrachtung auf die dritte Raumkoordinate zu erweitern.

2.2 Rheologie

In vielerlei Hinsicht besteht auch heutzutage noch ein großes Interesse daran, Informationen über Materialeigenschaften bestimmen zu können. So untersucht die Rheologie als Teilgebiet der Physik Fließerscheinungen, die aufgrund von äußeren Kräften an allen Stoffen (z. B. Festkörper, Polymerlösungen, Polymerschmelzen) auftreten und diese verformen bzw. deformieren.

Die Rheologie gliedert sich in vier Teilgebiete, wie in Abb. 2.3 dargestellt [27]. Unter dem Begriff der Rheometrie versteht man allgemein die vorhandenen Messverfahren zur Detektierung der Stoffeigenschaften. Die phänomenologische Rheologie beschreibt die aus der Rheometrie erzielten Ergebnisse, ohne dabei auf die molekulare Struktur des jeweiligen Materials einzugehen.

Der Begriff der Strukturrheologie erklärt das Materialverhalten anhand des molekularen Aufbaus. Als letzter Punkt ist die angewandte Rheologie aufgeführt, wobei hier der Einfluss auf das Materialverhalten bei unterschiedlicher Verarbeitung (z. B. Extrudier- und Spritzgießprozesse) des Materials im Vordergrund steht. Anhand der eben beschriebenen Einteilung der Rheologie, sind die Einsatzmöglichkeiten in der Praxis weit gestreut. Besonders in der Lebensmittelindustrie und der Qualitätssicherung findet die Rheologie Einzug.

Die zuvor gezeigten Bilanzgleichungen beinhalten bestimmte Materialeigenschaften, die sich im Term $\operatorname{div} \mathbf{T}$ wiederfinden. Um solche strömungsmechanischen Problemstellungen vollständig beschreiben zu können, sind zusätzliche Gleichungen, sogenannte rheologische Stoffgleichungen, mit zu berücksichtigen. Diese speziellen Gleichungen zur Beschreibung

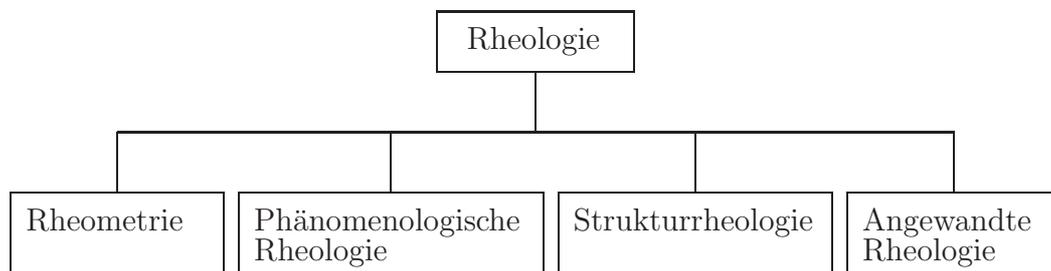


Abb. 2.3: Einteilung der Rheologie [27]

des Materialverhaltens von realen Stoffen unter Belastung unterliegen dem Zusammenhang zwischen den Reibungsspannungen und den Verzerrungsgeschwindigkeiten. Die einfachste Form eines solchen rheologischen Stoffmodells kann mit dem newtonschen Stoffgesetz realisiert werden. Der Zusammenhang in kompakter tensorieller Form ist in Gl. (2.20) dargestellt:

$$\mathbf{T}(p, T, \mathbf{r}, t) = 2\eta(p, T, \dot{\gamma})\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) + \eta_V(p, T)(\text{sp}\mathbf{D}(\mathbf{r}, t))\mathbf{1}. \quad (2.20)$$

Grundsätzlich ist noch zu sagen, dass alle Materialien eine Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks aufweisen.

Anhand dieser Beziehung lassen sich drei wesentliche Aussagen über newtonsche Fluide treffen. Die zur aktuellen Zeit t und am gleichen Ort \mathbf{r} vorkommenden Reibungsspannungen sind von den Deformationen zu gleicher Zeit und an gleicher Stelle abhängig. Dieses Verhalten wird als Momentanreaktion (Abhängigkeit der Zeit) und als lokale Wirkung (Abhängigkeit des Ortes) bezeichnet. Als Letztes sagt Gl. (2.20) aus, dass die Viskosität eine konstante Materialgröße ist, d. h. bei Verdoppelung der Deformation verdoppelt sich auch die Spannung (Linearität) [4]. Viele Fluide, wie z. B. Luft, Wasser und Alkohol können mit diesem Stoffgesetz beschrieben werden. Die auftretende Volumenviskosität η_V muss nur dann berücksichtigt werden, wenn sich das Volumen eines Fluidteilchens ändert. Da Flüssigkeiten im Allgemeinen inkompressibel sind, ist die Volumenviskosität für die weiteren Betrachtungen nicht zu berücksichtigen.

Ist die Viskosität bei steigender Belastung nicht mehr konstant, spricht man von nicht-newtonschem Verhalten und die Viskosität ist eine Funktion der Scherrate. Neben der Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate gibt es auch andere Eigenschaften, die ein Material als nicht-newtonsch charakterisiert; auf diese Eigenschaften wird im späteren

Verlauf noch eingegangen.

Durch die Modifikation von Gl. (2.20) erhält man

$$\mathbf{T}(\mathbf{p}, T, \mathbf{r}, t) = 2\eta(\mathbf{p}, T, \dot{\gamma})\mathbf{D}(\mathbf{r}, t). \quad (2.21)$$

Die Abnahme der Viskosität bezeichnet man als strukturviskoses Verhalten und ist in der Natur häufig zu beobachten, wie z. B. bei Blut, Polymerschmelzen und Wandfarbe. Wenn hingegen die Viskosität bei größerer Belastung ansteigt, nennt man dieses Verhalten Dilatanz. Einige Beispiele für dilatante Materialien sind Kochkäse, Stärkebrei und Silikonpolymer, aus dem auch die sogenannte *intelligente Knete* hergestellt wird. Auf der linken Seite in Abb. 2.4 sind die drei Möglichkeiten der Viskositätsänderung grafisch veranschaulicht. Bei hinreichend kleinen Scherraten ist die Viskosität konstant und man spricht von der Nullviskosität

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}). \quad (2.22)$$

Erst bei höheren Scherraten ändert sich auch das Verhalten und je nach Material steigt oder sinkt die Viskosität.

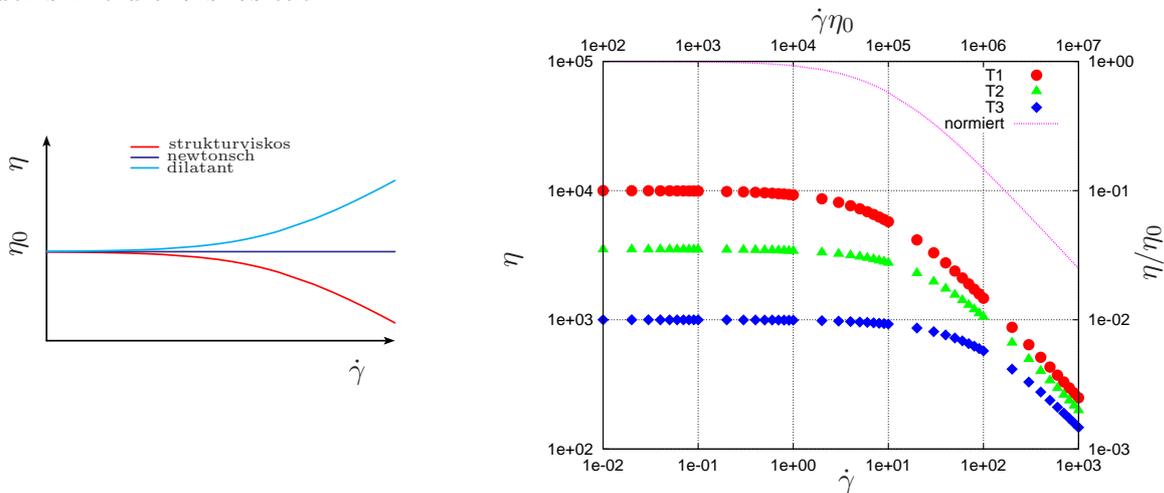


Abb. 2.4: links: Vergleich von Viskositätskurven, rechts: temperaturabhängige Viskositätskurven und normierte Masterkurve

Die Approximation basiert auf den gemessenen experimentellen Daten und muss durch geeignete Fließfunktionen (z. B. Carreau-Modell, Ostwald-de Waele [4]) entsprechend

angepasst werden.

Wie bereits erwähnt, hängen nahezu alle Materialeigenschaften von der Temperatur und dem Druck ab, wobei gerade Kunststoffschmelzen und Öle eine sehr stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und eine schwache Druckabhängigkeit besitzen. Aufgrund des Einflusses von molekularen Wechselwirkungen (z. B. molekulare Anziehungskräfte) und der linearen Volumenzunahme sinkt die Viskosität mit steigender Temperatur exponentiell ab [56; 84]:

$$\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{B}{T}}, \quad (2.23)$$

wobei B einem materialabhängigen Parameter entspricht.

Da sich die Lage der Viskositätskurven bei unterschiedlichen Temperaturen ändert, nicht aber ihre Form, besteht die Möglichkeit, wie auf der rechten Seite in Abb. 2.4, die gemessenen Viskositäten der Polymerschmelzen in eine Masterkurve zu überführen [14]. Dazu muss die Viskosität durch die Nullviskosität geteilt und die Scherrate mit der Nullviskosität η_0 multipliziert werden. Die Verschiebung wird anhand einer Geraden mit der Steigung -1 im doppellogarithmischen Diagramm durchgeführt. Für das Polymer ergibt sich somit eine einzige charakteristische Funktion:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}, T)}{\eta_0(T)} = f(\eta_0(T) \cdot \dot{\gamma}). \quad (2.24)$$

Für Viskositätsmessungen ist es somit nicht mehr nötig, zeitaufwendige Versuche bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Es reicht aus, eine Viskositätsmessung für einen Scherratenbereich zu betrachten und die zugehörige Temperaturverschiebung anhand einer konstanten Schergeschwindigkeit zu bestimmen. Die Temperaturverschiebung wird mit dem Temperaturverschiebungsfaktor a_t gekennzeichnet.

In der Literatur existieren verschiedene Ansätze zur Beschreibung des Temperaturverschiebungsfaktors a_t , wobei zwei häufig verwendete Ansätze zur Beschreibung des Temperatureinflusses auf die Viskosität kurz vorgestellt werden sollen.

Die Williams-Landel-Ferry-Gleichung (WLF) in Gl. (2.25) wird für amorphe Polymere verwendet [88]:

$$\lg a_t = \lg \left(\frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \right) = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}. \quad (2.25)$$

In Gl. (2.25) sind neben der Bezugstemperatur T_0 und der Messtemperatur T zwei materialspezifische Parameter C_1 und C_2 vorhanden. Normalerweise wird diese Gleichung für amorphe Polymere verwendet [44] und beruht auf der Grundlage des freien Volumens [56]. Hierbei wird die gesuchte Viskosität $\eta(T)$ zu der Viskosität $\eta(T_0)$ bei konstanter Schubspannung ins Verhältnis gesetzt. Wählt man die Referenztemperatur $T_0 = T_E + 50 \text{ }^\circ\text{C}$, mit der Erweichungstemperatur (oder Glasübergangstemperatur) T_E bzw. T_G , ergeben die Parameter $C_1 = -8,86$ und $C_2 = 101,6$ eine sehr gute Übereinstimmung für die Beschreibung der temperaturabhängigen Viskosität. Mit der Glasübergangstemperatur wird der Übergang vom festen in den flüssigen Bereich von Kunststoffen beschrieben.

Aus der Gastheorie stammt der Arrhenius-Ansatz (Gl. (2.26)) [56; 84]:

$$\lg a_t = \lg \left(\frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \right) = \frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (2.26)$$

Der Arrhenius-Ansatz ist durch einen rein thermisch aktivierten Platzwechselprozess der Moleküle motiviert und eignet sich zur Beschreibung der temperaturabhängigen Viskosität teilkristalliner Thermoplaste, wenn die Glasübergangstemperatur um mehr als 100 K überschritten ist, da der Kunststoff ab dieser Temperatur als Schmelze vorliegt. Der Parameter E_0 beschreibt die materialspezifische Aktivierungsenergie und $R = 8,314 \text{ J}/(\text{molK})$ die universelle Gaskonstante. Die Temperatur T_0 entspricht einer frei gewählten Referenztemperatur, T der Messtemperatur. Die Referenztemperaturen sind sowohl bei der WLF-Gleichung als auch bei der Arrhenius-Gleichung aus der Literatur entnommen [56].

Die Druckabhängigkeit ist bei Polymerschmelzen weniger stark ausgeprägt und kann durch einen einfachen Exponentialansatz der Form [44; 73; 80]

$$a_p = \frac{\eta_0(p)}{\eta_0(p_0)} = e^{(\beta \Delta p)}, \quad (2.27)$$

beschrieben werden. Da das freie Volumen abnimmt, hat eine Erhöhung des Drucks denselben Effekt wie ein Absinken der Temperatur, nämlich eine Zunahme der Viskosität. Der Parameter β wird dabei als Druckkoeffizient bezeichnet und Δp steht für die Differenz zwischen Umgebungsdruck und Messdruck. Der Faktor a_p bedeutet für die Beschreibung des Druckes dasselbe wie der Faktor a_t für die Temperatur und wird deshalb

auch Druckverschiebungsfaktor genannt.

Es ist auch ohne große Probleme möglich, die Ansätze der Temperatur- und Druckverschiebung auf den gesamten Bereich der Viskositätskurve zu beziehen. Dazu muss lediglich die Nullviskosität durch die Viskosität ersetzt werden. Ein Beispiel für die Beschreibung der Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate, der Temperatur und des Drucks sieht für das Carreau-Modell wie folgt aus [14]:

$$\eta(\dot{\gamma}, T, p) = \frac{a_t(T)a_p(p)\eta_0}{(1 + a_t(T)a_p(p)\lambda\dot{\gamma})^m}. \quad (2.28)$$

In den folgenden Untersuchungen sind dies die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Viskosität. Daneben spielen aber auch noch andere Einflüsse eine Rolle, wie z. B. das Molekulargewicht oder aber Additive im Polymer selbst [10].

Neben den viskosen Eigenschaften spielen bei realen Stoffen auch elastische Eigenschaften eine Rolle. Diese Materialien werden viskoelastisch genannt und weisen sehr viel komplexere Eigenschaften auf. Bekannte Phänomene sind z. B. der Weissenberg-Effekt, bei dem die Flüssigkeit mit freier Oberfläche an einem in die Flüssigkeit eingetauchten rotierenden Stab emporsteigt oder die Strangaufweitung [4]. Diese und andere Erscheinungen sind auf Normalspannungsdifferenzen im Material zurückzuführen:

$$N_1(\dot{\gamma}) = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \quad , \quad N_2(\dot{\gamma}) = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}. \quad (2.29)$$

Außer den Normalspannungen können weitere Effekte, wie z. B. Relaxation und Thixotropie, auftreten. Die Relaxation beschreibt den Abbau erzwungener Spannungen mit der Zeit, wohingegen die Thixotropie das zeitabhängige Verhalten des Strukturabbaus beschreibt, wie es z. B. beim Schütteln einer Ketchup-Flasche zu beobachten ist. Die Viskosität wird während der Belastung immer weiter verringert, nach Beendigung der Belastung wird der Ausgangszustand wieder hergestellt [57]. Hierbei ist die Thixotropie nicht mit der Strukturviskosität zu verwechseln, bei der ein stationärer Endwert der Viskosität bei einer bestimmten Belastung erreicht wird.

Zwei weitere wichtige Größen zur Charakterisierung viskoelastischer Fluide sind der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' . Durch diese beiden Module wird der elastische bzw. der viskose Anteil in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit ω in der Probe bestimmt. So gibt der Speichermodul die elastisch gespeicherte Energie und der Verlustmodul entsprechend die dissipierte Energie an [4].

Man unterscheidet zwischen idealelastischem und idealviskosem Verhalten der Probe. Bei einer sinus-förmigen Deformationsvorgabe ergibt sich für den idealelastischen Fall (Abb. 2.5 links), dass die zeitabhängigen Verläufe der Deformation und Spannung in Phase verlaufen (Gl. (2.30)-(2.31)). Die Ableitung der Deformation, die Scherrate, ist dagegen um 90° phasenverschoben (Gl. (2.32))

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin\omega t \quad (2.30)$$

$$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin\omega t \quad (2.31)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_A \cdot \omega \cdot \cos\omega t = \dot{\gamma}_A \cdot \cos\omega t. \quad (2.32)$$

Betrachtet man hingegen den idealviskosen Fall, so ist die Spannung in Phase mit der Scherrate, d. h. um 90° phasenverschoben zur Deformation (Abb. 2.5 rechts). Bei der Betrachtung viskoelastischer Materialien ist der Spannungsverlauf somit immer phasenverschoben zur Deformation und zur Scherrate.

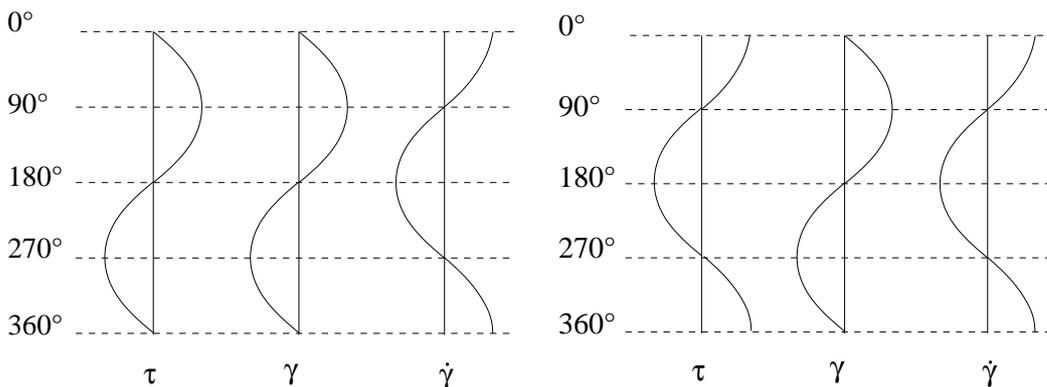


Abb. 2.5: Materialverhalten bei harmonischer Beanspruchung. Links: Idealelastisches Verhalten, rechts: Idealviskoses Verhalten

Dieser Sachverhalt wird durch Gl. (2.33) beschrieben, wobei τ_A der Spannungsamplitude und δ dem Phasenverschiebungswinkel entspricht

$$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin(\omega t + \delta). \quad (2.33)$$

Die Antwortfunktion auf eine vorgegebene Deformation zeigt eine zeitliche Verzögerung und wird in der Rheologie als Phasenverschiebungswinkel δ angegeben.

Um eine Unterscheidung zwischen stationären und instationären Versuchen zu machen, wird ein komplexer Schubmodul G^* nach dem HOOKEschen Gesetz mit den zuvor beschriebenen sinusförmigen Funktionen der Spannung $\tau(t)$ und Deformation $\gamma(t)$ eingeführt

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = G' + iG'' . \quad (2.34)$$

Hiermit soll verdeutlicht werden, dass es sich um einen Parameter handelt, der sich aus einer harmonisch-periodischen Beanspruchung ergibt. Aufgrund der instationären Versuchsbedingungen erfolgt die Auswertung anhand der komplexen Darstellung.

Die Aufteilung des komplexen Schubmoduls ist in Abb. 2.6 verdeutlicht. Der Imaginäranteil wird durch den Verlustmodul G'' beschrieben, wohingegen der Realanteil durch den Speichermodul G' abgebildet wird. Die Bedeutung des Verlustmoduls kann als irreversibles Deformationsverhalten und damit als verbrauchte Energie beschrieben werden. Der Speichermodul hingegen repräsentiert die gespeicherte Energie in der Probe. Somit geben die beiden Moduli Aufschluß darüber, inwieweit sich eine Probe viskos (G'') oder elastisch (G') verhält.

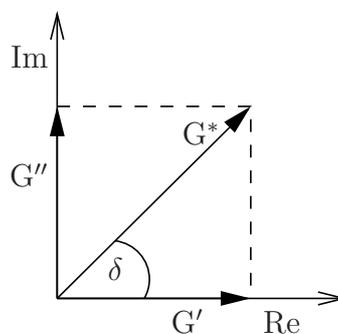


Abb. 2.6: Vektordiagramm komplexer Schubmodul

Die zur Bestimmung der jeweiligen Eigenschaften notwendigen Versuche und deren Durchführung werden im nächsten Kapitel beschrieben.

Zur Approximation von viskoelastischen Fluiden reicht ein einfaches empirisches Modell nicht mehr aus, sodass im weiteren Verlauf die phänomenologische Rheologie ausgeweitet werden muss und näher erläutert wird.

2.3 Differentielle Stoffgesetze

Zur Beschreibung des Fließverhaltens von Polymerschmelzen dienen rheologische Stoffmodelle, die die wesentlichen Erscheinungen realer Flüssigkeiten wiedergeben sollen. Dabei ist es zweckmäßig, eine tensorielle Verallgemeinerung einzuführen, um mehrdimensionale Strömungen beschreiben zu können. Dazu müssen der Reibungsspannungstensor \mathbf{T} und dessen zeitliche Ableitung mit dem Verzerrungsgeschwindigkeitstensor \mathbf{D} in Verbindung gebracht werden. Hierzu reicht die lokale Formulierung der Zeitableitung nicht aus, da diese die Drehung und Deformation in einem mitgeführten Bezugssystem nicht beschreibt [4].

Die objektive Zeitableitung in Gl. (2.35) stellt eine Verallgemeinerung zur Beschreibung von Stoffgesetzen dar, die dem Prinzip der materiellen Objektivität folgen und bezugsindifferent formuliert sind

$$\frac{\delta_a \mathbf{T}}{\delta t} = \frac{1-a}{2} \overset{\Delta}{\mathbf{T}} + \frac{1+a}{2} \overset{\nabla}{\mathbf{T}}, \quad -1 \leq a \leq +1. \quad (2.35)$$

Der Parameter a kann zwischen -1 und 1 variieren, womit Gl. (2.35) für den Fall, dass $a = -1$ gewählt ist, folgende Form annimmt:

$$\overset{\Delta}{\mathbf{T}} = \frac{D\mathbf{T}}{Dt} + \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{T} + \mathbf{T} \cdot \mathbf{L}. \quad (2.36)$$

Die Spannungsableitung $\overset{\Delta}{\mathbf{T}}$ heißt kovariante Oldroydableitung. Wird der Parameter a in Gl. (2.35) zu 1 gesetzt, erhält man die kontravariante Oldroydableitung $\overset{\nabla}{\mathbf{T}}$ (Gl. (2.37))

$$\overset{\nabla}{\mathbf{T}} = \frac{D\mathbf{T}}{Dt} - \mathbf{L} \cdot \mathbf{T} - \mathbf{T} \cdot \mathbf{L}^T. \quad (2.37)$$

In analoger Weise erhält man die entsprechenden Ableitungen für den Verzerrungsgeschwindigkeitstensor. Auf weitere Sonderfälle bzw. andere Formulierungen zur bezugsindifferenten Beschreibung soll hier nicht näher eingegangen und auf die entsprechende Literatur verwiesen werden [3; 4; 27].

2.3.1 Maxwell-Modell

Die hier angegebene differentielle Stoffgleichung (2.38) wird anschaulich durch eine elastische Feder und einen viskosen Dämpfer, die in Reihe angeordnet sind, beschrieben. Es handelt sich dabei um eine eindimensionale Spannungs-Dehnungs-Relation, in der neben τ und $\dot{\gamma}$ auch noch die Ableitung der Spannung $\dot{\tau}$ hinzukommt:

$$\tau(t) + \lambda \dot{\tau}(t) = \eta_0 \dot{\gamma}(t). \quad (2.38)$$

In Abb. 2.7 ist das mechanische Ersatzschaubild dargestellt. Der sogenannte Maxwell-Körper setzt sich aus einem rein viskosen Dämpfer mit der Viskosität η_0 und einer elastischen Feder mit dem Elastizitätsmodul G zusammen. Der Parameter λ in Gl. (2.38) entspricht der Relaxationszeit, die den zeitlichen Spannungsabbau im Material beschreibt. Sie bildet sich aus dem Verhältnis zwischen den Parametern für den viskosen Dämpfer und der elastischen Feder.



Abb. 2.7: Maxwell-Modell

Die tensorielle Erweiterung von Gl. (2.38) zur Beschreibung mehrdimensionaler Strömungsvorgänge führt z. B. auf das kontravariante Maxwell-Modell (Maxwell-B-Modell) nach Gl. (2.39)

$$\mathbf{T} + \lambda \overset{\nabla}{\mathbf{T}} = 2\eta_0 \mathbf{D} \quad (2.39)$$

oder auf das kovariante Maxwell-Modell (Maxwell-A-Modell), das im Weiteren beschrieben werden soll

$$\mathbf{T} + \lambda \overset{\Delta}{\mathbf{T}} = 2\eta_0 \mathbf{D}. \quad (2.40)$$

Unter Berücksichtigung der Kinematik der ebenen stationären Schichtenströmung besitzt die kovariante Zeitableitung der Spannung $\overset{\Delta}{\mathbf{T}}$ folgende tensorielle Form:

$$\overset{\Delta}{\mathbf{T}} = \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma}\tau_{xx} & 0 \\ \dot{\gamma}\tau_{xx} & 2\dot{\gamma}\tau_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.41)$$

Somit ergibt sich das Maxwell-A-Modell zu:

$$\begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{bmatrix} + \lambda \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma}\tau_{xx} & 0 \\ \dot{\gamma}\tau_{xx} & 2\dot{\gamma}\tau_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = 2\eta_0 \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}\dot{\gamma} & 0 \\ \frac{1}{2}\dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.42)$$

Zur Auswertung muß Gl. (2.42) nun explizit nach den jeweiligen Spannungskomponenten aufgelöst werden. Diese ergeben sich im Einzelnen zu:

$$\tau_{xx} = 0 \quad (2.43)$$

$$\tau_{xy} = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (2.44)$$

$$\tau_{yy} = -2\lambda\eta_0 \dot{\gamma}^2 \quad (2.45)$$

$$\tau_{zz} = 0. \quad (2.46)$$

Aus den von Null verschiedenen Spannungen τ_{xy} und τ_{yy} lassen sich zum einen die Viskosität und zum anderen die Normalspannungsdifferenzen bilden. Die Normalspannungsdifferenzen $N_1(\dot{\gamma})$ und $N_2(\dot{\gamma})$ sind definiert als die Differenz der Normalspannungen:

$$N_1(\dot{\gamma}) = \tau_{xx} - \tau_{yy} = 2\lambda\eta_0 \dot{\gamma}^2, \quad (2.47)$$

$$N_2(\dot{\gamma}) = \tau_{yy} - \tau_{zz} = -2\lambda\eta_0 \dot{\gamma}^2 = -N_1(\dot{\gamma}). \quad (2.48)$$

Zur Charakterisierung instationärer Versuche ist die materielle Zeitableitung $\frac{D\mathbf{T}}{Dt}$ nicht

Null und die Ableitungen der einzelnen Spannungskomponenten müssen mit berücksichtigt werden. Die objektive Zeitableitung hat damit folgende Gestalt:

$$\overset{\Delta}{\mathbf{T}} = \begin{bmatrix} \dot{\tau}_{xx} & \dot{\tau}_{xy} + \dot{\gamma}\tau_{xx} & 0 \\ \dot{\tau}_{xy} + \dot{\gamma}\tau_{xx} & \dot{\tau}_{yy} + 2\dot{\gamma}\tau_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\tau}_{zz} \end{bmatrix}. \quad (2.49)$$

In Tensorform mit Berücksichtigung der materiellen Zeitableitung ergibt sich das Maxwell-A-Modell wie folgt:

$$\begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{bmatrix} + \lambda \begin{bmatrix} \dot{\tau}_{xx} & \dot{\tau}_{xy} + \dot{\gamma}\tau_{xx} & 0 \\ \dot{\tau}_{xy} + \dot{\gamma}\tau_{xx} & \dot{\tau}_{yy} + 2\dot{\gamma}\tau_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\tau}_{zz} \end{bmatrix} = 2\eta_0 \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}\dot{\gamma} & 0 \\ \frac{1}{2}\dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.50)$$

Hieraus ergeben sich vier lineare Differentialgleichungen für die Spannungskomponenten τ_{xx} , τ_{xy} , τ_{yy} und τ_{zz}

$$\tau_{xx} + \lambda\dot{\tau}_{xx} = 0 \quad (2.51)$$

$$\tau_{xy} + \lambda(\dot{\tau}_{xy} + \dot{\gamma}\tau_{xx}) = \eta_0\dot{\gamma} \quad (2.52)$$

$$\tau_{yy} + \lambda(\dot{\tau}_{yy} + 2\dot{\gamma}\tau_{xy}) = 0 \quad (2.53)$$

$$\tau_{zz} + \lambda\dot{\tau}_{zz} = 0. \quad (2.54)$$

Wählt man nun für die gefundenen Spannungsgleichungen (2.51-2.54) eine harmonische Beanspruchung der Form

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_A \cos(\omega t), \quad (2.55)$$

so erhält man mit $\tau_{xx} = 0$ die Differentialgleichung für die Schubspannung

$$\tau_{xy} + \lambda\dot{\tau}_{xy} = \eta_0\dot{\gamma}_A \cos(\omega t). \quad (2.56)$$

Zur Lösung dieser linearen Differentialgleichung 1. Ordnung dient der Ansatz

$$\tau_{xy} = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t). \quad (2.57)$$

Für die Faktoren A und B erhält man nach [3]:

$$A = \frac{\eta_0}{1 + \lambda^2 \omega^2} \dot{\gamma}_A = \eta' \dot{\gamma}_A, \quad (2.58)$$

$$B = \frac{\eta_0 \lambda \omega}{1 + \lambda^2 \omega^2} \dot{\gamma}_A = \eta'' \dot{\gamma}_A. \quad (2.59)$$

Aus der komplexen Viskosität $\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$ kann der Verlustmodul G'' und Speichermodul G' bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen η' und G'' bzw. η'' und G' ist in den nachfolgenden Gleichungen zusammengefasst. Auf die Bedeutung von G' und G'' soll im weiteren Verlauf der Arbeit noch eingegangen werden.

$$G'(\omega) = \omega \eta''(\omega) = \frac{\eta_0 \omega^2 \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2}, \quad (2.60)$$

$$G''(\omega) = \omega \eta'(\omega) = \frac{\eta_0 \omega}{1 + \omega^2 \lambda^2}. \quad (2.61)$$

2.3.2 Erweitertes differentielles viskoelastisches Stoffgesetz

Wie an den hergeleiteten Gleichungen für das Maxwell-A-Modell zu erkennen ist, sind gewisse Eigenschaften nicht zugänglich. Grundsätzlich ist die Viskosität bei Scherung als Quotient aus Schubspannung und Scherrate definiert. Gl. (2.44) beinhaltet lediglich die Nullviskosität η_0 und ist deshalb zur Beschreibung der Änderung der Viskosität nicht zu verwenden. Darum ist es erforderlich, ein erweitertes Materialmodell zu verwenden. Zum einen wird das Oldroyd-4-Konstanten-Modell vorgestellt, zum anderen das Giesekus-Modell.

In Gl. (2.62) ist das Giesekus-Modell dargestellt. Hierbei treten quadratische Terme für den Spannungstensor \mathbf{T} auf, wobei Bedenken des Verlustes einer eindeutigen Lösung

nicht gerechtfertigt sind, solange die Gleichung quasi-linear bleibt [3; 4]. Eine Vereinfachung ergibt sich für drei Sonderfälle; $\alpha = 0$ entspricht dem Maxwell-B-Modell und $\alpha = 1$ der Maxwell-Zaremba-Fromm-Flüssigkeit. Für $\alpha = \frac{1}{2}$ ergibt sich bei stationärer Scherung ein Leonov-Modell [3; 49; 50]):

$$\mathbf{T} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\mathbf{T}} + \alpha \frac{\lambda_1}{\eta_0} \mathbf{T}^2 = 2\eta_0 \mathbf{D}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1. \quad (2.62)$$

Das Giesekus-Modell enthält demnach drei Parameter, die Viskosität η_0 , λ_1 als Relaxationszeit und den dimensionslosen Parameter α , der als eine induzierte anisotrope Beweglichkeit der Struktureinheiten gekennzeichnet werden kann, wie z. B. bei Molekülketten einer Polymerschmelze [22; 27].

Die Darstellung der dimensionslosen Viskosität über einer dimensionslosen Scherrate ist in Abb. 2.8 zu sehen. Hierbei ist der Einfluss des Mobilitätsfaktors veranschaulicht, wobei λ_1 konstant gehalten wird. Mit steigendem α fällt die dimensionslose Nullviskosität früher ab. So kann mit diesem Modell das Abweichen vom Plateauwert der Nullviskosität über den Mobilitätsfaktor gesteuert werden.

Die Erläuterung und Darstellung bei oszillierender Beanspruchung ist dieselbe wie für das Oldroyd-4-Konstanten Modell auch und wird deshalb zusammen mit der Erläuterung für selbiges mitaufgeführt.

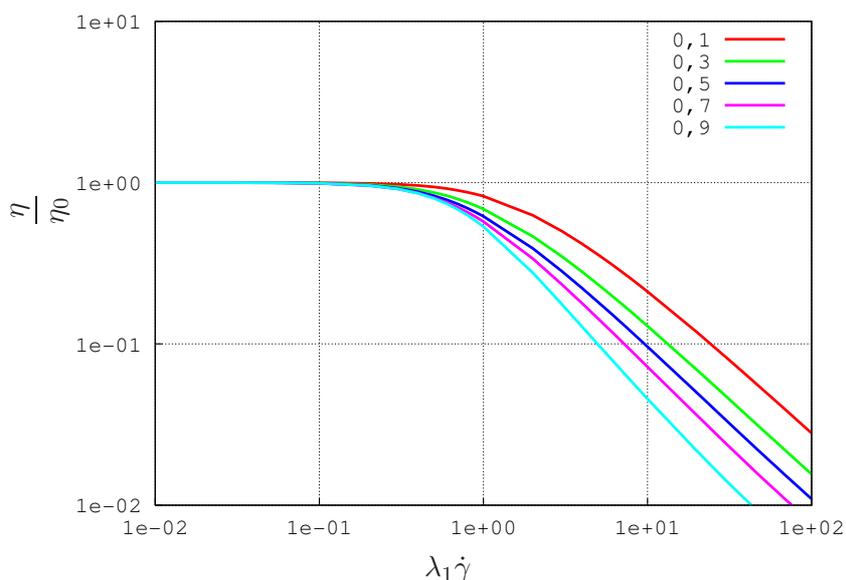


Abb. 2.8: Normierte Viskosität des Giesekus-Modells mit unterschiedlichen α -Werten

Für die Bestimmung der Viskosität ergeben sich nach [3] folgende Gleichungen:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{(1-f)^2}{1+(1-2\alpha)f} \quad (2.63)$$

mit

$$f = \frac{1-\kappa}{1+(1-2\alpha)\kappa} \quad (2.64)$$

und

$$\kappa^2 = \frac{(1+16\alpha(1-\alpha)(\lambda_1\dot{\gamma})^2)^{1/2}-1}{8\alpha(1-\alpha)(\lambda_1\dot{\gamma})^2}. \quad (2.65)$$

Das Oldroyd-4-Konstanten-Modell ist in Gl. (2.66) zu sehen

$$\mathbf{T} + \lambda_1(\Theta)\overset{\nabla}{\mathbf{T}} + \lambda_5(\Theta)\text{sp}(\mathbf{T})\mathbf{D} = 2\eta_0[\mathbf{D} + \lambda_2(\Theta)\overset{\nabla}{\mathbf{D}}]. \quad (2.66)$$

Darin enthalten sind neben dem Reibungsspannungstensor \mathbf{T} sowie dessen zeitlicher Ableitung (konvektive Ableitung), der Verzerrungsgeschwindigkeitstensor \mathbf{D} und dessen zeitlicher Ableitung (konvektive Ableitung), die Nullviskosität η_0 und drei Relaxationszeiten λ_1 , λ_2 und λ_5 , die jeweils temperaturabhängig formuliert worden sind.

Die sich ergebenden Lösungen für die Viskositätsfunktion (Gl. (2.67)), den Speicher- (Gl. (2.68)) bzw. Verlustmodul (Gl. (2.69)) sind wie folgt definiert:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 + \lambda_1\lambda_2\dot{\gamma}^2}{1 + \lambda_5\lambda_1\dot{\gamma}^2}. \quad (2.67)$$

Der Einfluss der beiden Parameter λ_1 und λ_5 auf den Verlauf der Viskositätskurve ist in Abb. 2.9 dargestellt, wobei in der Regel für die Auswertung der Parameter λ_2 zu Null gesetzt wird [3]. Bei einem Verhältnis von $\frac{\lambda_5}{\lambda_1} = 1, 2$ ergibt sich die mittlere der drei Viskositätskurven über einer dimensionslosen Scherrate, welche aus dem Produkt von λ_1

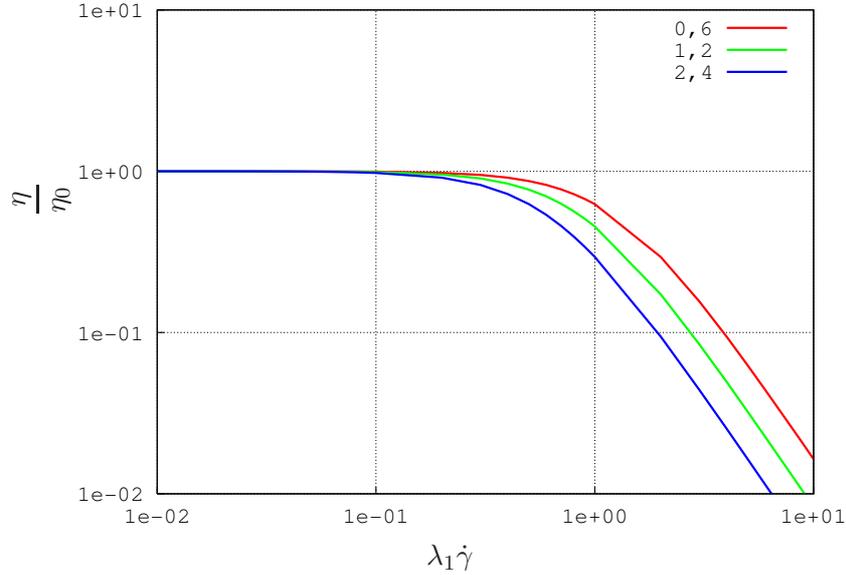


Abb. 2.9: Normierte Viskosität des Oldroyd-4-Konstanten Modell bei unterschiedlichen Verhältnissen der Relaxationszeiten λ_5 zu λ_1 für $\lambda_2 = 0$

und $\dot{\gamma}$ gebildet wird. Mit steigendem Verhältnis (hier auf 2,4) ist ein früheres Abknicken der dimensionslosen Viskosität zu beobachten. In analoger Weise wird bei einem kleineren Verhältnis der strukturviskose Bereich entsprechend später erreicht. Natürlich dienen die hier angegebenen Werte lediglich als Richtwerte, um das prinzipielle Verhalten der Viskositätsfunktion anzugeben. Für ein reales Fluid sind die Parameter entsprechend zu wählen und gegebenenfalls anzupassen.

Der Speichermodul berechnet sich aus der Nullviskosität η_0 , der Kreisfrequenz ω sowie den beiden Parametern λ_1 und λ_2

$$\frac{G'}{\omega^2 \eta_0} = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)}{1 + \lambda_1^2 \omega^2}. \quad (2.68)$$

In ähnlicher Weise wird der Verlustmodul bestimmt, um so die viskosen Anteile beschreiben zu können:

$$\frac{G''}{\omega \eta_0} = \frac{1 + \lambda_1 \lambda_2 \omega^2}{1 + \lambda_1^2 \omega^2}. \quad (2.69)$$

Auf eine detaillierte Darstellung soll hier verzichtet und auf die Auswertung im späteren

Verlauf verwiesen werden.

Beide Modelle sind aus dem Oldroyd-Acht-Konstanten-Modell abgeleitet und weisen somit ähnliche Eigenschaften zur Beschreibung des Materialverhaltens auf. Lediglich die zweite scherratenabhängige Normalspannungsdifferenz kann mit dem Oldroyd-4-Konstanten-Modell nicht wiedergegeben werden.

Bei dem Vergleich zwischen experimentellen Daten und den theoretischen Vorhersagen ist eine Einschränkung des Mobilitätsfaktors α auf $0 < \alpha < 0,5$ vorzunehmen [22].

3 Rheometrie

Nachdem bereits ein wesentlicher Teilaspekt der Rheologie, nämlich die phänomenologische Rheologie, im zweiten Kapitel ausführlich geschildert worden ist, soll nun im dritten Kapitel die Rheometrie näher beschrieben werden. Allgemein geht es bei der Rheometrie darum, das Stoffverhalten unter vorgegebener Belastung messtechnisch zu erfassen und mittels geeigneter Software auszuwerten [33].

Neben dem Rotationsrheometer, auf das im weiteren Verlauf näher eingegangen werden soll, gibt es eine Vielzahl von Messgeräten, die neben der Bestimmung der Viskosität auch andere *Erscheinungen*, wie z. B. Normalspannungsdifferenzen, Relaxationszeiten oder Speicher- und Verlustmodul, detektieren können.

Eine einfache Methode zur Bestimmung der kinematischen Viskosität für idealviskose Flüssigkeiten kann mit einem Auslaufbecher realisiert werden (Abb. 3.1 links). Es existiert eine große Anzahl von unterschiedlichen Bauformen für die Form des Auslaufbechers. Zur Durchführung von rheologischen Untersuchungen sollten aber nur ISO-Becher verwendet werden, um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten. Hierbei ist das Bechervolumen und der Durchmesser der Düse je nach ISO-Becher genau festgelegt. Nachdem der Becher befüllt und die Auslaufkapillare geöffnet ist, wird die Auslaufzeit der Flüssigkeit gemessen und daraus die kinematische Viskosität berechnet. Da kein äußerer Druck auf die Probe wirkt, werden Auslaufbecher auch als drucklose Viskosimeter bezeichnet [57].

Ein weiterer sehr einfacher Versuchsaufbau stellt das Kugelfall-Viskosimeter dar (Abb. 3.1 Mitte). Hierbei wird die Zeit gemessen, die die Kugel benötigt, um eine bestimmte Strecke zwischen zwei Messpunkten zurückzulegen. Unterschiedliche Scherraten können durch unterschiedliche Neigungen des Behälters erreicht werden [12; 13].

Es ist zu beachten, dass die Viskosität mit dieser Methode nur für eine einzige Geschwindigkeit pro Versuch bestimmt werden kann. Im Gegensatz zum ISO-Becher ist diese Methode auch für nicht-newtonsche Fluide geeignet.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Viskosität kann mit einem Kapillarrheometer realisiert werden, wie in Abb. 3.1 auf der rechten Seite dargestellt. Hierbei sind prinzipiell zwei Bauarten, drucklos und druckbetrieben, zu unterscheiden. Bei dem drucklosen Kapillar-Viskosimeter fließt die Messflüssigkeit lediglich durch das Eigengewicht durch die Kapillare und aus der Durchlaufzeit kann schließlich die kinematische Viskosität bestimmt werden. Es ist zu beachten, dass es sich bei den durchgeführten Messungen jeweils um Ein-Punkt-Messungen handelt und so pro Versuch nur ein Viskositätswert bei einer Scherrate erfasst wird.

Bei den druckbetriebenen Kapillar-Viskosimetern dienen Niederdruck-Kapillar Viskosimeter zur Bestimmung des MFR-Wertes (melt mass-flow rate), bei denen ein Kolben mit einem Gewicht beschwert und in einen Zylinder gesteckt wird. Am unteren Ende der Messapparatur befindet sich wiederum eine Kapillare, aus der das Probenmaterial austreten kann. Diese Methode eignet sich zur Beurteilung von Polymerschmelzen bei mittleren Schubspannungen und Scherraten [76].

Hochdruck-Kapillar-Viskosimeter, die in motorbetriebene (Polymerschmelzen bei mittleren bis hohen Scherraten und hohen Schubspannungen) und gasdruckbetriebene Kapillar-Viskosimeter (Mineralöle und Polymerlösungen bei sehr hohen Scherraten und mittleren Schubspannungen) unterteilt werden können, arbeiten nach demselben Prinzip wie die Niederdruck-Kapillar Viskosimeter auch [44; 54; 57].



Abb. 3.1: links: Auslaufbecher [82]; Mitte: Kugelfallviskosimeter [66]; rechts: Kapillarrheometer Rheograph 6000 Fa. Göttfert [31]

Das Rotationsrheometer dient wie die bereits erwähnten Geräte ebenfalls dazu, Stoffe hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften zu charakterisieren. Es gibt unterschiedliche Bauformen von Rotationsrheometern, wobei zwischen CMT (combined motor transducer) und SMT (separated motor transducer) unterschieden wird. Bei der CMT-Bauform befindet sich die Antriebs- und Messeinrichtung in einem Messkopf, wohingegen bei der SMT Antriebs- und Messeinrichtung örtlich getrennt voneinander vorliegen. Mit der

heutzutage eingesetzten Regel- und Steuertechnik ist es jedoch möglich, mit beiden Bauarten vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

3.1 Rotations- und Oszillationsrheometer

Das für alle Messungen verwendete Rheometer ist das AR-G2 von TA-Instruments. Es handelt sich um ein Gerät, bei dem sich der Antrieb und die Messwerterfassung im oberen Teil der Apparatur befindet (CMT-Rheometer) [15]. Durch den verwendeten Motor sind sowohl schubspannungs- als auch geschwindigkeitsgesteuerte Versuche durchführbar, was im Gegensatz zu einem SMT-Rheometer einen erweiterten Messbereich erlaubt.

Zur Berechnung der Viskosität ist neben der Spannung, die sich aus dem Drehmoment ergibt, auch die Scherrate nötig, die wiederum aus der Geschwindigkeit bzw. der Drehzahl berechnet wird. Das gemessene Drehmoment wird über eine Spannungskonstante in die Spannung umgerechnet. Ebenso wird die Winkelgeschwindigkeit über eine Deformationskonstante in die Scherrate umgewandelt. Die Proportionalität der gemessenen Rohdaten und den daraus resultierenden Größen ist lediglich durch die Auswahl der Geometrie bestimmt.

Drei häufig verwendete Geometrien bei Rotationsrheometern zur Charakterisierung von Fluiden sind in Bild 3.2 dargestellt. Neben den parallelen Platten (a) sind dies die Kegel-Platte-Geometrie (b) und das konzentrische Zylindersystem, auch Couette-System genannt (c). Bei (a) und (b) wird das Fluid zwischen einer feststehenden (hier die untere Platte) und einer rotierenden Platte untersucht. Bei (c) befindet sich das Material in einem Spalt zwischen einer feststehenden Wand (Stator) und einem rotierendem Zylinder (Rotor). Jedes dieser Messsysteme besitzt sowohl Vor- als auch Nachteile. Der größte Nachteil einer Platte-Platte-Geometrie ist sicherlich die nicht konstante Scherrate im Plattenspalt. Mit zunehmendem Radius steigt auch die Scherrate an, bis letztendlich am Rand der Platte ein Maximum erreicht ist. Dies ist z. B. bei der Verwendung einer Kegel/Platte-Geometrie nicht der Fall; hier bleibt die Scherrate über dem gesamten Radius konstant. Ein wesentlicher Vorteil der parallelen Platten ist zum einen, dass Dispersionen mit größerem Partikeldurchmesser untersucht werden können, was mit einer Kegel-Platte-Geometrie nicht möglich ist, da der Abstand zwischen unterer Platte und oberer Kegelspitze sehr gering ist. Zum anderen ist es möglich, Polymerschmelzen mit sehr hoher Viskosität zu vermessen, was im Gegensatz mit der Kegel-Platte Anordnung nur bedingt möglich ist und mit dem Couette-System gar nicht möglich ist. Ein Vorteil des Couette Systems ist die Messung niedriger Viskositäten, da hier die Probe nicht aus

dem Messspalt auslaufen kann.

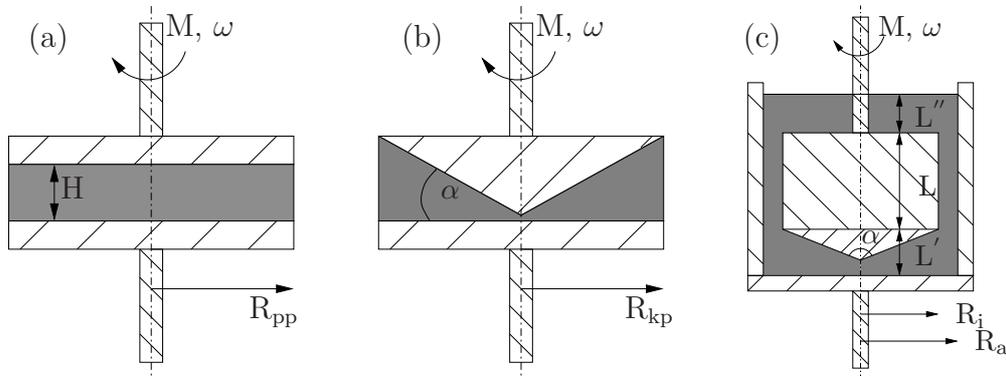


Abb. 3.2: a: Platte-Platte-Geometrie; b: Kegel-Platte-Geometrie; c: Konzentrischer Zylinder

Die Bestimmung der Viskosität für alle drei Geometrien erfolgt anhand Gl. (3.1). Die Viskosität ergibt sich als Quotient aus Schubspannung und Scherrate. Dazu muss die Scherrate und die Schubspannung aus den bekannten Größen der jeweiligen Geometrie bestimmt werden.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.1)$$

Tab. 3.1: Geometriekonstanten und Spannungsberechnung der Messgeometrien

	(a)	(b)	(c)
Scherrate $\dot{\gamma}$	$= \frac{\omega R_{pp}}{H}$	$= \frac{\omega}{\alpha}$	$= \frac{R_i \omega}{R_a - R_i}$
Spannung τ	$= \frac{2M}{\pi R_{pp}^3}$	$= \frac{3M}{2\pi R_{kp}^3}$	$= \frac{M}{2\pi R_i^2 L}$

In Tabelle 3.1 sind die Faktoren zur Umrechnung der Rohdaten für die drei Geometrien angegeben. Die Scherrate bei den parallelen Platten hängt neben dem Radius der Geometrie (R_{pp}) auch vom Abstand H der beiden Platten zueinander ab. Hiermit kann der Scherratenbereich durch Veränderung des Spaltes gezielt beeinflusst werden, ohne dass ein Geometriewechsel vorgenommen werden muss oder die Geschwindigkeit verändert wird. Die zugehörige Spannung ist nur von der verwendeten Geometrie (R_{pp}) und dem gemessenen Drehmoment M der Probe abhängig.

Die Spannung der Kegel-Platte-Geometrie berechnet sich ähnlich wie für die Platte-Platte-Geometrie auch. Der Radius R_{kp} geht in dritter Potenz in die Berechnung mit

ein. Die Scherrate hingegen ist bei dieser Messgeometrie nur noch von dem Öffnungswinkel α des oberen Kegels abhängig, was eine Erweiterung des Scherratenbereichs ohne Erhöhung der Geschwindigkeit oder einen Geometriewechsel unmöglich macht.

Der konzentrische Zylinder nach DIN 53019 muss die geometrischen Abmessungen nach Gl. (3.2) erfüllen. Hierbei ist L die Länge des zylindrischen Körpers, L' der Abstand vom Boden des Gehäuses zum Boden des zylindrischen Körpers und L'' der Abstand zwischen der freien Flüssigkeitsoberfläche und dem Zylinder. Die Berechnung der Scherrate in Tabelle 3.1 besitzt nur dann Gültigkeit, wenn das Verhältnis von Innen- zu Außenradius nahezu eins beträgt. Die Schubspannung ergibt sich wiederum aus dem Drehmoment und dem Geometriefaktor, der sich aus dem Quadrat des Innendurchmessers R_i und der Länge L des zylindrischen Körpers berechnet

$$\frac{L}{R_i} = 3, \quad \frac{L'}{R_i} = 1, \quad \frac{L''}{R_i} = 1. \quad (3.2)$$

Durch eine geeignete Auswahl der Geometrie sind verschiedene Bereiche der Viskositätsbestimmung bei entsprechenden Geschwindigkeiten zugänglich. Durch Variation des Spaltabstandes bei parallelen Platten ist eine Erhöhung der Scherrate bei gleichbleibender Geschwindigkeit zu erzielen. Ein Geometriewechsel ist hierfür nicht notwendig. Anders sieht das bei der Kegel-Platte-Geometrie aus. Zwar ist durch den Kegelwinkel ebenfalls der zugängliche Bereich der Scherrate manipulierbar, aber dafür ist ein Geometriewechsel nötig. Die Erweiterung des Schubspannungsbereichs ist bei beiden Messgeometrien durch eine Veränderung des Durchmessers der Messgeometrie möglich. Mit den konzentrischen Zylindern ist eine derartige Erweiterung des Messbereichs nicht realisierbar. Aber durch eine große Kontaktfläche zwischen Probe und Messgeometrie lassen sich kleine Spannungen messen, wie es bei Flüssigkeiten (z. B. Wasser) notwendig ist. Man sieht, dass es für die Bestimmung der Viskosität nicht immer ausreicht, nur eine einzige Geometrie zu verwenden, sondern die Geometrie muss gezielt auf das jeweilige Problem abgestimmt sein.

Zur Untersuchung von hochviskosen Substanzen und Polymerschäumen eignet sich die Platte-Platte-Geometrie am besten, da der Spalt variiert werden kann und somit die Befüllung der Messgeometrie einfacher und zeitsparender erfolgt. Ausserdem ist durch die Verwendung einer solchen Geometrie der Aufschäumvorgang durch unterschiedliche Spalthöhen kontrollierbar.

Der Fehler $\Delta\dot{\gamma}$ der Berechnung der Scherrate, der sich aus einer nicht korrekten Einstellung des Spaltes ergibt, kann anhand Gl. (3.3) abgeschätzt werden [13]

$$\Delta\dot{\gamma} = \frac{\partial\dot{\gamma}}{\partial H}\Delta H = -\frac{\omega R}{H^2}\Delta H. \quad (3.3)$$

Hierbei entspricht H dem eingestellten Spalt zwischen den parallelen Platten und ΔH der Abweichung vom eingestellten Spalt. Die Berechnung der Scherrate bei parallelen Platten erfolgt nach der in Tabelle 3.1 angegebenen Formel. Bei einem eingestellten Spalt von $H = 1000 \mu\text{m}$ und einer vorliegenden Abweichung von $\Delta H = 5 \mu\text{m}$ ergibt sich ein relativer Fehler E der Scherrate nach

$$E = \frac{\Delta\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} = -\frac{\Delta H}{H} \quad (3.4)$$

von 0,5%. Bei der Betrachtung von großen Spalten von $\approx 500 \mu\text{m}$ bis $\approx 2000 \mu\text{m}$ spielen kleine Abweichungen eine untergeordnete Rolle.

Betrachtet man hingegen die Umrechnung des Moments in die Schubspannung, so kann durch die dritte Potenz des Radius ein wesentlich größerer Fehler entstehen. Eine Überfüllung des Spaltes hat wesentlich geringere Auswirkungen als eine Unterfüllung, da die nach außen stehenden freien Enden der Messprobe ein sehr geringes Drehmoment erzeugen. Bei Unterfüllung bewirkt eine Abweichung von 1% vom ursprünglichen Radius einen Fehler bei der Berechnung der Schubspannung von 3%.

Das gemessene Gesamtdrehmoment setzt sich aus dem Drehmoment infolge der Messprobe (M), der Eigenreibung des Rheometers (M_f) und aus den Trägheitseffekten der Gesamtmasse des Systems (M_i) zusammen, was die Genauigkeit der Messungen erheblich beeinflussen kann, wenn die beiden letztgenannten Momente zu groß sind [57]

$$M_{\text{ges}} = M + M_f + M_i. \quad (3.5)$$

Eine mögliche Ursache für die Eigenreibung ist z. B. die auftretende Reibung in den Lagern, die jedoch durch geeignete Kalibrierprotokolle reduziert werden kann. Dafür werden die Daten der absoluten Winkelposition vom optischen Encoder mit der Mikroprozessorsteuerung des Motors kombiniert und anschließend vom Motor eine automatische Nulllinien-Korrektur des Drehmoments durchgeführt.

3.1.1 Stationäre Versuche

Die Bestimmung der Viskosität über einen bestimmten Scherratenbereich erfolgt mit Hilfe eines stationären Versuchs, bei dem das Drehmoment bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten gemessen wird und anschließend mit den in Tabelle 3.1 angegebenen Konstanten in die Viskosität bzw. Scherrate umgerechnet wird.

- Bestimmung der Viskosität

Bei dieser Versuchsart wird das zu untersuchende Material in einem definierten Scherratenbereich belastet und entsprechend zu jeder Scherrate die Viskosität bestimmt. Auf der linken Seite in Abb. 3.3 ist ein Stufen-Fließversuch dargestellt. Als Vorgabeparameter dienen auch hier wiederum die Scherrate bzw. die Spannung. Anders als bei den zuvor beschriebenen Einzelmessungen wird hierbei ein weiterer Bereich der Scherrate durchlaufen, um so die Viskosität in Abhängigkeit der Belastung erfassen zu können. Die Aufnahme der Messergebnisse bei konstanter Scherrate oder Spannung erfolgt am Ende einer vorgegebener Zeit, was durch die Punkte am Ende verdeutlicht werden soll. Dasselbe Ergebnis, nur auf einem anderen Weg, liefert der Versuch im rechten Bild.

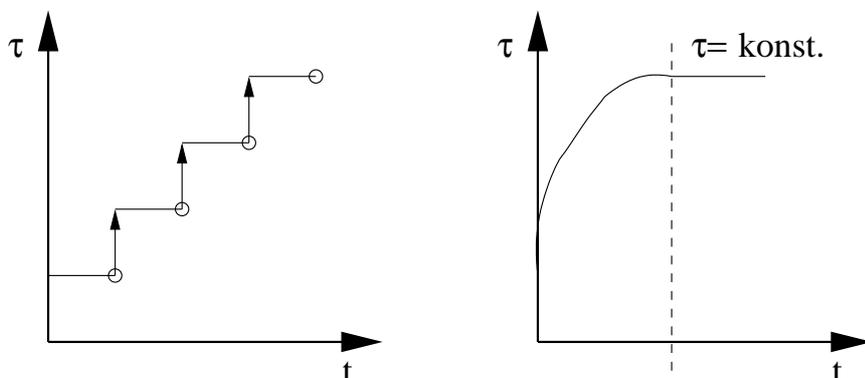


Abb. 3.3: links: Stufen-Fließversuch; rechts: Versuch stationäres Fließen

Hierbei wird ein Algorithmus verwendet, bei dem die abhängige Variable (z. B. Drehmoment) zeitabhängig gemessen wird, bis ein konstanter Wert erreicht ist. Der Mittelwert der abhängigen Variablen wird über eine feste Zeitspanne gebildet und dient als Referenzwert. Sobald die festgelegte Anzahl der Messungen, die sich innerhalb einer vorher festgelegten Abweichung befinden, erreicht ist, wird der Datenpunkt akzeptiert und die

Messung kann mit dem nächsten Messwert fortfahren. Der Vorteil bei dieser Methode ist die Zeitersparnis, die man aufgrund des verwendeten Algorithmus erreicht, da zwar auch eine maximale Messzeit vorgegeben wird, jedoch aufgrund des Gleichgewichtes diese auch unterschritten werden kann.

3.1.2 Instationäre Versuche

Der Begriff instationär sagt aus, dass sich die gemessenen Größen in ihrem zeitlichen Verlauf ändern. Zur Bestimmung rheologischer Kenngrößen sind instationäre Untersuchungen unumgänglich. Neben dem Relaxationsversuch, bei dem eine konstante Schubverformung an der Probe anliegt, um den zeitlichen Spannungsabbau im Material zu bestimmen, ist der Oszillationsversuch, auf den im Weiteren näher eingegangen wird, zur Bestimmung viskoelastischer Eigenschaften von großem Interesse.

Mithilfe von Oszillationsversuchen lassen sich in der Regel viskoelastische Fluide (z. B. Polymerschmelzen und -lösungen) untersuchen [57]. Hierbei ist es wiederum zweckmäßig, das Zwei-Platten-Modell einzuführen, um die generelle Vorgehensweise zu erläutern. Die obere Platte wird einer Sinusschwingung unterworfen, die untere Platte bleibt in Ruhe (Abb. 3.4).

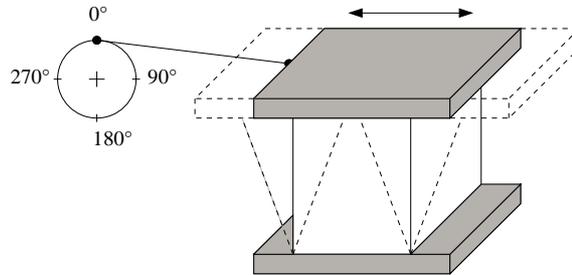


Abb. 3.4: Probenscherung bei einem Oszillationsversuch

Aus den experimentellen Daten und den in Kapitel 2.2 beschriebenen Zusammenhängen für die Darstellung von oszillatorischen Messergebnissen, ergeben sich folgende Ausdrücke für die beiden Moduli:

$$G' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \cos\delta \quad (3.6)$$

$$G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \sin\delta \quad (3.7)$$

Neben den gezeigten Größen für Speicher- und Verlustmodul kann weiter das Verhältnis zwischen viskosem und elastischem Anteil der Probe bestimmt werden. Dieser Quotient heißt Verlustfaktor und wird anhand des Tangens des Phasenverschiebungswinkels δ beschrieben (Gl. (3.8))

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'}. \quad (3.8)$$

In analoger Weise ist es möglich, die komplexe Viskosität $\eta^* = \eta' - i\eta''$ zu definieren. Aus den bereits bekannten Größen G' und G'' lassen sich entsprechende Ausdrücke für die Anteile der komplexen Viskosität gewinnen, um so eine Vergleichbarkeit zwischen stationären und instationären Messergebnissen der Viskosität herzustellen. Der Realteil η' ergibt sich aus dem Quotienten des Imaginäranteils des komplexen Schubmoduls und der Winkelfrequenz ω (Gl. (3.9)) und beschreibt das viskose Verhalten eines Materials. Entsprechend Gl. (3.10) ist der Imaginärteil η'' aus Speichermodul und Winkelfrequenz definiert und beschreibt das elastische Verhalten. Anhand der so bestimmten Größen kann bei Polymerschmelzen und Polymerlösungen mithilfe der Cox-Merz-Beziehung (Gl. (3.11)) die Viskosität aus einem dynamischen Versuch bestimmt werden und mit der Viskosität aus dem stationären Versuch verglichen werden, wenn der Zahlenwert der Kreisfrequenz ω mit dem der Scherrate $\dot{\gamma}$ übereinstimmt. Die Anwendung der Cox-Merz-Beziehung bei Dispersionen und Gelen ist nicht geeignet, da aufgrund von z. B. chemischen Wechselwirkungen, keine Übereinstimmung erzielt werden kann

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (3.9)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (3.10)$$

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma} = \omega). \quad (3.11)$$

Wichtig ist bei der Verwendung der Gleichungen (3.6)-(3.7) bzw. (3.9)-(3.10), dass die Versuche im linear viskoelastischen Bereich (LVB) durchgeführt werden, denn nur dann ist eine Superposition möglich. Hierzu ist es zweckmäßig, drei grundlegende Oszillationsversuche bei Polymerschmelzen durchzuführen.

- Amplitudentest

Der Amplitudentest wird zur Detektierung der Grenze des LVBs durchgeführt, wobei der Begriff linear auf die Proportionalität von vorgegebenen und gemessenen Daten verweist. Bei dieser Versuchsart wird die ausführende Schwingungsamplitude γ_A der Messgeometrie kontinuierlich erhöht, die Schwingungsdauer ω und die Messtemperatur verändern sich dabei nicht (Abb. 3.5 (links)). Die Auswertung erfolgt anhand des Speichermoduls G' oder des Verlustmoduls G'' , wobei diese über der Deformationsamplitude im doppellogarithmischen Diagramm aufgebracht sind. Üblicherweise fällt der Speichermodul bei Polymerschmelzen früher als der Verlustmodul ab, so dass wie in Abb. 3.5 (rechts) der Speichermodul Aufschluss über den LVB gibt. Solange der Speichermodul konstant verläuft, befindet man sich innerhalb des LVBs, sobald eine Abweichung des Plateauwerts vorliegt und der damit verbundene Grenzwert γ_L überschritten ist, wird der LVB verlassen und die Gesetze nach Hooke und Newton verlieren ihre Gültigkeit. Es ist zu beachten, dass das Ende des LVBs mit steigender Frequenz schneller erreicht ist, d. h. der Wert der maximal zulässigen Deformationsamplitude wird kleiner.

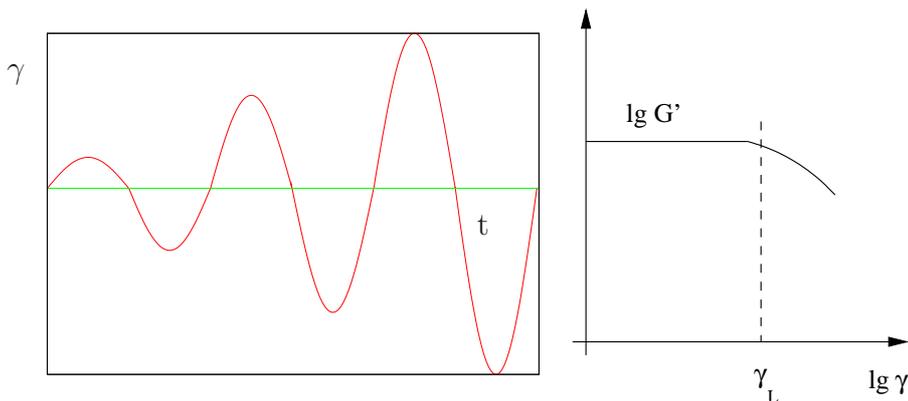


Abb. 3.5: links: Vorgabe Amplitudentest, rechts: Antwortverhalten

Die bei diesen Versuchen bestimmte Deformation kann durch Gl. (3.12) in einen Auslenkungswinkel bzw. Drehwinkel Ψ umgerechnet werden. Bei vorgegebenem Plattendurchmesser R_{pp} , Spaltabstand H und bekannter Deformationsamplitude γ_A ergibt sich ein Winkel im Bogenmaß, was durch die Verwendung der Hilfsmaßeinheit *rad* verdeutlicht wird. Mit dem Bogenmaß des Winkels Ψ in Gl. (3.13) erfolgt die Umrechnung der Auslenkung in die Bogenlänge b und somit in ein Längenmaß. Üblicherweise wird die Deformation bei rheologischen Messungen auch in Prozent-Deformation ($\% \gamma$) angegeben

$$\Psi = \frac{H\gamma_A}{R_{pp}} \quad (3.12)$$

$$\Psi = \frac{b}{R_{pp}}. \quad (3.13)$$

- Frequenztest

Bei diesem Oszillationsversuch wird die Frequenz variiert und die Amplitude der Schwingung sowie die Messtemperatur konstant gehalten (Abb. 3.6). Die aus dem Amplitudentest ermittelten Werte der Deformation stellen sicher, dass die Probe im LVB untersucht wird. Als Ergebnis wird in der Regel $\lg\omega$ auf der x-Achse dargestellt. Speicher- und Verlustmodul sind logarithmisch auf der y-Achse aufgetragen und geben zum einen Aufschluss darüber, wie sich die Messprobe im Lang- und Kurzzeitbereich verhält, zum anderen erhält man Informationen über die Viskosität (Nullviskosität, Scherentzähung). Am Beispiel eines Silikonöls (z. B. PDMS) lassen sich Lang- bzw. Kurzzeitverhalten anschaulich erklären. Bei einer kurzzeitigen Belastung (Kugel aus Silikonöl wird gegen eine Wand geworfen), bleibt das Silikonöl formstabil, es besitzt mehr elastische Eigenschaften und hier gilt $G' > G''$. Lässt man hingegen das Silikonöl in Ruhe, fließt die Masse aufgrund ihres Eigengewichts auseinander und es gilt $G'' > G'$. In diesem Fall dominiert das viskose Verhalten gegenüber dem elastischen.

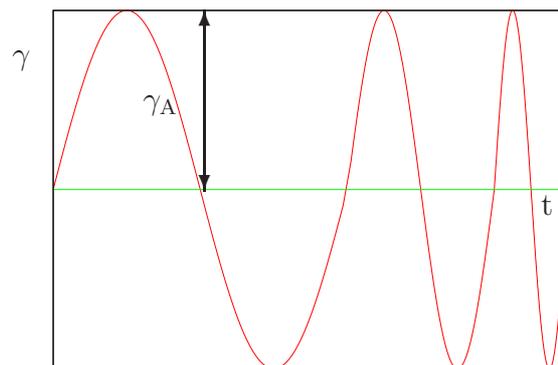


Abb. 3.6: Vorgabe Frequenztest

- Dynamischer Zeitversuch

Der dynamische Zeitversuch dient dazu, das zeitabhängige Verhalten einer Probe zu erfassen. Auch Aushärtungsverhalten bzw. Vernetzungsreaktionen sowie die Stabilität gegen thermischen Abbau können mit dieser Versuchsart bestimmt werden. Als Vorgabe dient sowohl eine konstante Amplitude als auch eine konstante Frequenz, wobei die Versuche unter isothermen Bedingungen durchgeführt werden. Die Auswertung erfolgt anhand des Speichermoduls, der logarithmisch über der Zeit dargestellt wird (wobei die Zeit linear auf der Abszisse aufgetragen wird). Die aus dem Amplitudentest bestimmte Deformation dient als Vorgabewert für die Amplitude, da aus bereits aufgeführten Gründen eine Abhängigkeit der Frequenz bei der Bestimmung auf die berechneten Werte G' und G'' besteht und so sichergestellt ist, dass im LVB gemessen wird [57].

Wie in Abb. 3.7 zu sehen ist, sind drei unterschiedliche Verhaltensweisen von Materialien möglich. Ein zeitunabhängiges Verhalten mit konstanter Strukturstärke (1), eine Zunahme der Strukturstärke (2), wie es z. B. bei Polymeren durch zusätzliche Verschlaufungen entsteht und eine Abnahme der Strukturstärke, bei der eine molekulare Entschlaufung vorliegt (3).

Von besonderem Interesse ist hier der zeitliche Verlauf des Strukturaufbaus, d. h. bis ein konstanter Verlauf von G' erreicht ist, um so die Zeit bis zur Ausbildung einer stabilen Struktur abschätzen zu können. Für die Bestimmung der Viskositätskurve ist dieser Wert von Interesse, um unter anderem reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten und die wahre Viskosität der Probe messen zu können.

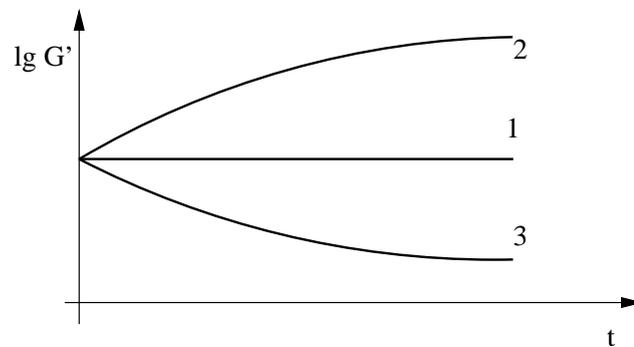


Abb. 3.7: Auswertung dynamischer Zeitversuch

- Spannversuch

Die Vorgabe einer konstanten Scherrate (Abb. 3.8 links) ermöglicht die Messung unterschiedlichster zeitabhängiger Phänomene, wie z. B. der Thixotropie bzw. Rheopexie oder der Spannviskosität. Auch kann die Vorgabe einer konstanten Geschwindigkeit als stationärer Versuch gesehen werden, wenn die Messzeit lang gegenüber den eben be-

schriebenen zeitabhängigen Effekten ist. Hiermit können Aushärte- und Trocknungsprozesse sowie Stabilitätsprognosen bestimmt werden, wie es in der Farbindustrie oder bei der Herstellung von Kleber gemacht wird. Auch bestimmte Vorgänge wie z. B. der Einfluss der Temperatur auf die Probenstabilität (oxidative Vorgänge) können mit dieser Versuchsmethode bestimmt werden. Als stationärer Endwert ergibt sich außerdem bei geeigneter Probenwahl, z. B. Polymerschmelzen, nach Gl. (3.14) die Nullviskosität bei einer vorgegebenen Scherrate

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \eta^+(t) = \eta_0. \quad (3.14)$$

Demnach ist Spanviskosität die Antwort eines linear-viskoelastischen Systems auf einen Einheitssprung. Als weiteres Ergebnis lässt sich die Relaxationszeit λ (Zeit, die die Probe zum Erreichen des Gleichgewichts benötigt) bestimmen und für die in Kapitel 6 durchgeführte Materialmodellierung verwenden. Dazu muss der Schnittpunkt des stationären Endwerts der Viskosität und der anfänglichen Steigung des Viskositätsverlaufs wie auf der rechten Seite in Abb. 3.8 zu sehen ist, bestimmt werden.

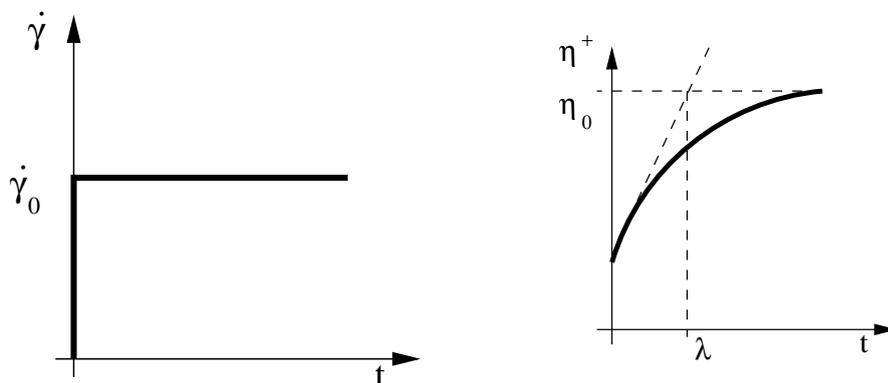


Abb. 3.8: links: Vorgabe Spannversuch, rechts: Antwortverhalten

4 Druckmesszelle

Die Materialeigenschaften der Fluide werden in der Regel unter atmosphärischen Bedingungen hinsichtlich ihrer viskosen und viskoelastischen Eigenschaften mit unterschiedlichen Apparaturen untersucht. Zum Einsatz kommen vor allem Kapillarrheometer und Rotationsrheometer, in denen das Fluid durch eine Kapillare gepresst wird bzw. einer Schichtenströmung unterworfen wird [54]. Die Bestimmung der Abhängigkeiten von der Temperatur, insbesondere für den Bereich der Polymerschmelzen, ist Stand der Technik und mit diesen Rheometern gut möglich.

Die Abhängigkeit der Materialeigenschaften vom Druck ist dagegen mit den üblichen Rheometern nur bedingt möglich. Mit Kapillarrheometern sind in der Literatur Polymerschmelzen mit gelösten Gasen, so genannte superkritische Fluide untersucht worden. Die scherentzähenden Viskositäten von PDMS [25] und Polystyrol [45; 74] zeigten dabei deutliche Abhängigkeiten vom Gewichtsanteil des gelösten Kohlendioxids. Weiter sind Messungen an Polymerschmelzen von Mackley und Spitteler [53] durchgeführt worden, um die druckabhängige Viskosität mit einem Multi-Pass-Kapillarviskosimeter zu bestimmen. In [34] sind Untersuchungen mit einem Zwei-Kolben Kapillarrheometer hinsichtlich der druck- und temperaturabhängigen Bestimmung von Pulverbinder gemacht worden. Die Untersuchung von glasfaserverstärkten Thermoplasten und die Anwendung beim Spritzgießen sind Gegenstand der Untersuchungen in [73]. Weitere Untersuchungen an Polymerschmelzen zur Bestimmung des Druckkoeffizienten sind unter anderen in [7; 16; 69] durchgeführt worden.

Für die Bestimmung der Viskosität von Dieselkraftstoff bei unterschiedlichen Temperaturen (bis $T = 100\text{ °C}$) und Drücken (bis $p = 170\text{ bar}$) wird ebenfalls ein Kapillarrheometer eingesetzt [2].

Sogenannte Schlitz-Rheometer, die auf dem Grundprinzip von Kapillarrheometern basieren, sind für den Einsatz von Temperaturen bis 300 °C und Drücken bis 1800 bar ausgelegt [32; 36]. Die untersuchten Materialien wie PP, low-density Polyethylen und Polycarbonat sind einem Temperaturbereich zwischen 180 °C und 300 °C sowie Drücken von 200 bar bis 1000 bar hinsichtlich der Viskosität im höheren Scherratenbereich (bis

$\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$) [61] charakterisiert worden.

Ein Nachteil dieser Messmethode ist, dass das Fluid in der Kapillare einem Druckabfall ausgesetzt ist und damit das Ergebnis beeinflusst. Außerdem ist die Erwärmung in der Kapillare durch Dissipation zu berücksichtigen [46; 47].

Dies ist bei Rotationsrheometern mit konzentrischen Zylinder-Messsystemen nicht der Fall [9; 79]. Untersuchungen an Polystyrol- und Polyolefinschmelzen hinsichtlich der druckabhängigen Viskosität sind in [35; 80] durchgeführt worden.

Die Entwicklung eines neuartigen Rheometers für Hochtemperatur- und Hochdruckbedingungen mit einer maximalen Temperatur von 500 °C und einem maximalen Druck von 76 bar zur rheologischen Erforschung von kohlehaltigen Materialien ist in [37] zu finden. Darüber hinaus ist die Entwicklung solcher Hochdruck-Couette-Systeme soweit fortgeschritten, dass sie mittlerweile kommerziell vertrieben werden. Jedoch besteht bei diesen Systemen die Schwierigkeit darin, den Spalt zwischen dem Rotor-Stator-System mit hochviskosen Fluiden zu füllen.

Andere Messsysteme für den Einsatz unter hohem Druck basieren auf der Messung von Sinkgeschwindigkeiten unterschiedlicher Fallkörper wie Kugeln [75] oder zylindrischen Kolben [72]. Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses des hydrostatischen Druckes und der Temperatur auf die Viskosität von Polystyrol und Polyethylen sind in [71; 72] beschrieben.

Plattenrheometer, bei dem eine Platte fixiert, die andere eine harmonische Bewegung ausführt, sind Gegenstand der Untersuchungen in [6; 40]. Hierbei wird die druck- und temperaturabhängige Viskosität sowie die viskoelastischen Eigenschaften von Polyolefinen und Polydimethylsiloxan gemessen. Auch Drehmomentrheometer sind für spezielle Anwendungsfälle, wie z. B. die Messung der Viskosität von hochviskosen Systemen in der Literatur beschrieben [69].

Ein guter Überblick über rheologische in-situ Messverfahren für Untersuchungen von Flüssigkeiten und weichen Festkörpern bei Drücken von mehr als 1000 bar ist in [43] gegeben.

Im Weiteren wird in dieser Arbeit ein Messsystem für den Einsatz unter hohen Drücken und hohen Temperaturen vorgestellt [41]. Als Messgeometrie können ein Platte-Platte- oder ein Kegel-Platte-System [24; 28; 29] verwendet werden. Durch diese Wahl ist zum einen die Befüllung mit hochviskosen Substanzen und einer geringen Probenmenge und bei Verwendung paralleler Platten eine variable Probendicke möglich, zum anderen können auch gefüllte Stoffsysteme, wie z. B. holzfaserverstärktes Polypropylen, vermessen

werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der Plattenabstand mindestens fünfmal so groß sein muss, wie der größte Durchmesser der in dem System vorkommenden Partikel [57]. Nur so ist gewährleistet, dass eine ungestörte Schichtenströmung im Messspalt erzeugt wird.

Im Gegensatz zu den bereits vorhandenen Rheometern, die die druckabhängige Viskosität reiner Stoffe untersuchen, ist die hier gezeigte Druckmesszelle (DMZ) nicht darauf ausgelegt, die Viskosität von Materialien unter sehr hohen Drücken zu messen. Vielmehr geht es dabei um die Verwendung einer Plattengeometrie für druckabhängige Untersuchungen von Polymerschmelzen, die mit Treibmitteln beladen sind. Mit Temperaturen von bis zu 220 °C und einem möglichen Innendruck von bis zu 120 bar ist die neue DMZ für dieses Einsatzgebiet bestens ausgelegt.

In Abb. 4.1 ist der Aufbau der gesamten Messeinrichtung dargestellt. Das kommerzielle Rheometer ist der Ausgangspunkt für die Konstruktion und die Auslegung der neuen Druckmesszelle. Auf der linken Seite sind ein Pneumatikzylinder und ein dazugehöriges Hebelsystem zu sehen. Weiter ist eine Bügelmessschraube am Gehäuse des Hebelsystems angebracht.

Die Einzelheiten der DMZ und des Pneumatikzylinder-Hebelsystems werden in den nächsten Kapiteln erklärt und verdeutlicht. Im vorderen Bereich der Apparatur ist ein Endoskop zur Beobachtung des Innenraums der DMZ zu sehen, auf dessen Bedeutung ebenfalls im Laufe der nächsten Kapitel eingegangen wird.

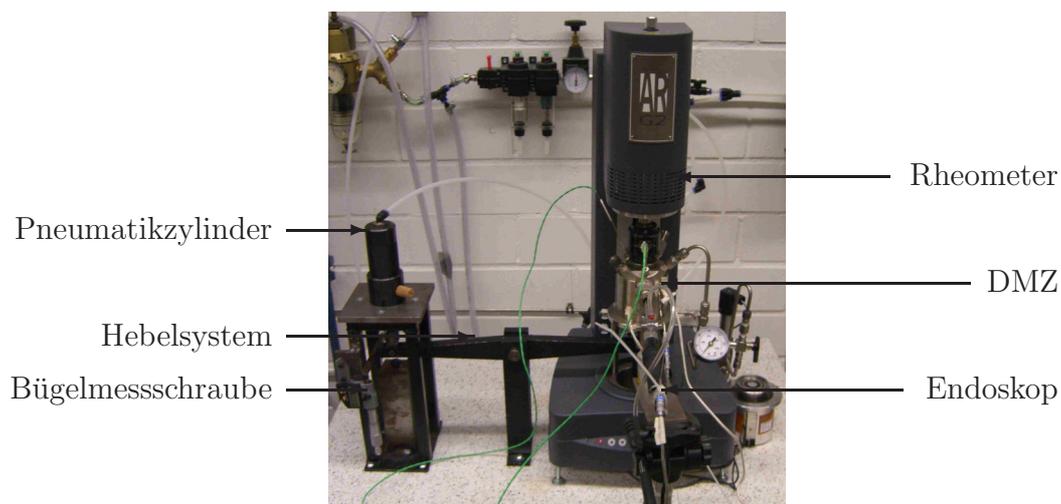


Abb. 4.1: Gesamtansicht Rheometer

4.1 Entwicklung und Konstruktion

Die neue DMZ besteht aus drei Baugruppen, wie in Abb. 4.2 gezeigt ist. Im Einzelnen sind dies die Magnetkupplung, die Rotoreinheit und der Druckbehälter. Das Hauptaugenmerk liegt auf dem Druckbehälter und der Rotoreinheit. Die Magnetkupplung dient zur Übertragung der Drehmomente vom Inneren der DMZ an das Rheometer und wurde als fertiges Bauteil gekauft. Zunächst sollte auch die Rotoreinheit als fertiges Bauteil übernommen werden und dabei lediglich das kommerziell erhältliche konzentrische Zylinder-System ausgetauscht werden. Jedoch ist dieses Bauteil den Temperaturanforderungen nicht gewachsen und eine neue Rotoreinheit musste konzipiert werden.

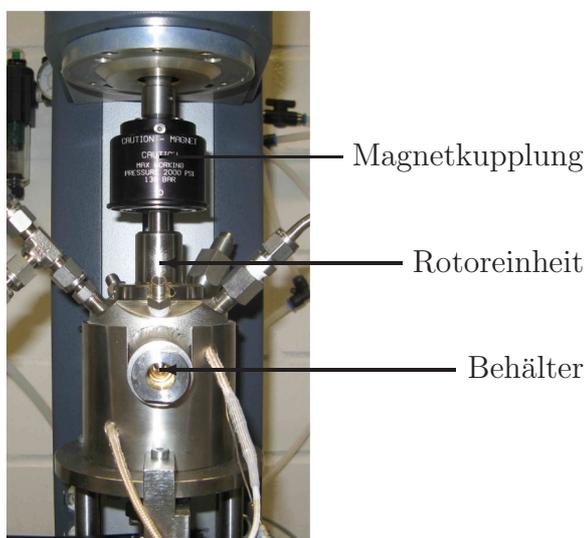


Abb. 4.2: Komponenten der neuen Druckmesszelle

In Abb. 4.3 ist eine Skizze der DMZ dargestellt. Zur berührungslosen Übertragung der Drehmomente wird die Magnetkupplung (3) an das Rheometer geschraubt (1) und über die Rotoreinheit (4) abgesenkt. Die beiden Magnete in der Magnetkupplung (2) und in der Rotoreinheit (5) stellen die berührungslose Übertragung sicher. Um die Welle (10), an der die obere Plattengeometrie (8) befestigt ist, in radialer Position zu halten, sind zwei Saphir-Lager (6+7) nötig.

Die Rotoreinheit wird mit dem Behälter (16) verschraubt und durch einen O-Ring abgedichtet. Die untere Plattengeometrie (8) ist auf einen Stab (14) aufgeschraubt. Dieser ist zur Spalteinstellung in vertikaler Richtung verschiebbar.

Um den Behälter unter Druck setzen und gleichzeitig den Stab verfahren zu können,

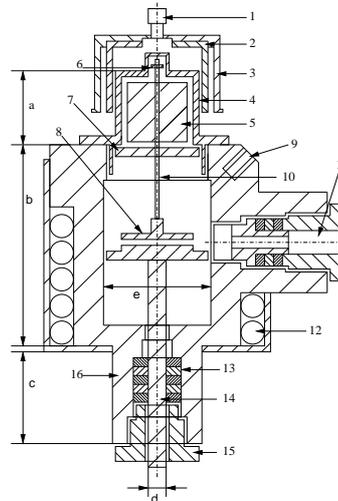


Abb. 4.3: Skizze Druckmesszelle: 1 Verbindung zw. Magnetkupplung und Rheometer, 2 Magnet, 3 Magnetkupplung, 4 Rotorbauteil, 5 Magnet, 6 Saphirlager, 7 Saphirlager, 8 Platte-Platte-Geometrie, 9 Öffnung für Thermoelement, 10 Welle, 11 Sichtfenster für Endoskop, 12 elektr. Heizung, 13 Dichtung, 14 Stab zur Spalteinstellung, 15 Einstellschraube, 16 Behälter Druckmesszelle, a Rotorbauteil, b Messraum, c Abdichtung, d Durchmesser Verstellstab, e Durchmesser Messkammer

liegen Stoffpackungen (13) zwischen Stab und Behälter. Durch eine am unteren Ende angebrachten Schraube (15) lassen sich die Dichtungspackungen verpressen und ermöglichen so rheologische Messungen unter Druck. Um den gefüllten Spalt zwischen den Platten überwachen zu können, ist ein Flansch vorhanden, in dem ein Sichtfenster (11) eingebaut und verschraubt ist. Die Abdichtung erfolgt über ringförmige Dichtungen aus Silber und Graphit.

Die Beheizung wird durch eine Heizschnur (12) realisiert und über einen Temperaturregler eingestellt. Mit Hilfe eines Zwei-Komponentenklebers wird die Schnur an dem Behälter befestigt.

Die wesentlichen geometrischen Abmessungen der DMZ sind durch die Buchstaben a bis e gekennzeichnet und in Tab. 4.1 zu sehen.

Tab. 4.1: Geometrische Abmessungen der DMZ

	a	b	c	d	e
Abmessung [mm]	43	125	38	10	28

In Abb. 4.4 ist die Skizze der DMZ in der Draufsicht dargestellt. Die kreisförmig angeordneten Öffnungen ermöglichen es, zwei Thermoelemente (Typ K, Durchmesser 2 mm)

(a+d) ins Innere des Behälters zu führen und so die Temperatur zu messen.

Als Hochdruckquelle dient eine Stickstoffflasche, die durch ein Rohrleitungssystem mit der DMZ über ein Hochdruck-Verteilerrohr verbunden ist (c). Um den Druck am Flaschenausgang zu regulieren, ist ein Flaschendruckminderer vorgeschaltet. Die Verwendung einer Stickstoffquelle verringert zudem oxidative Reaktionen bei der Versuchsdurchführung [18]. Die Überwachung des Drucks im Inneren der DMZ wird durch ein mit dem Behälter der DMZ verschraubtes manuelles Manometer (e) und einen Drucksensor gesteuert. Zur elektronischen Erfassung des Drucks ist der Druckaufnehmer mit der Rohrverzweigung verschraubt und an einen PC angeschlossen.

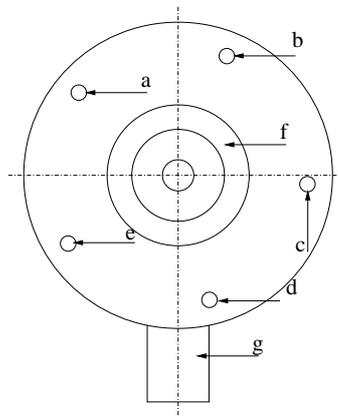


Abb. 4.4: Skizze Draufsicht Druckmesszelle: a Thermoelement, b Überdruckventil, c Anschluss externe Druckversorgung, d Thermoelement, e manuelle Drucküberwachung, f Rotorbauteil, g Flansch für Sichtfenster,

Aufgrund der großen Temperaturen im Inneren ist ein temperaturbeständiger Magnet in der Rotoreinheit nötig, damit dieser seine Magnetkraft während der Messungen nicht verliert und die berührungslose Übertragung sichergestellt ist. Es handelt sich bei dem verwendeten Magneten um einen Samarium-Cobalt-Magneten, der sich für den Einsatz bei Temperaturen von bis zu 300 °C eignet, ohne dabei seine Magnetkraft zu verlieren. Ein irreversibler Verlust der Magnetkraft tritt bei der Curie-Temperatur auf, die bei dem verwendeten Magneten erst bei 800 °C erreicht ist [55].

In Abb. 4.5 ist das neue Bauteil dargestellt. Das Grundgerüst besteht aus einer Welle (1) und einem Zylinderblock (2). Um die auftretenden Drehmomente bei hochviskosen Kunststoffschmelzen übertragen zu können, sind vier Nuten, jeweils um 90 ° versetzt, vorhanden. In diesen Nuten werden die Magnete befestigt und durch die jeweils gegenüberliegende Anordnung gleicher Pole die berührungslose Übertragung sichergestellt. Die Idee, vier Magneten zu verwenden, um eine bessere Übertragung des Dreh-

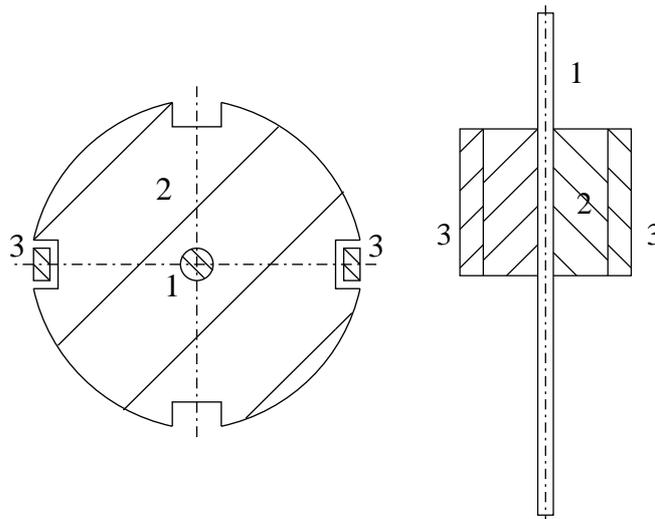


Abb. 4.5: Magnetenanordnung Rotoreinheit

momentes zu erreichen, konnte hier nicht realisiert werden, da die Magnetkräfte beim Drehen der Welle sich selbst blockiert haben. Somit dienen nur zwei Magnete (3), um 180 ° gedreht, zur Übertragung des Moments vom Inneren der DMZ an das Rheometer.

4.1.1 Messtechnik

Zur Überwachung und Steuerung der Temperatur und des Drucks im Inneren der DMZ ist ein neues Konzept zur messtechnischen Erfassung nötig. Zunächst wird auf die Beheizung der DMZ eingegangen und wesentliche Aspekte der Temperatureinstellung sollen beschrieben werden. Im Weiteren wird der Druckaufbau im Inneren der DMZ und die gleichzeitige Drucküberwachung erklärt. Die gesamte Messstrecke ist in Abb. 4.6 zu sehen und beinhaltet neben dem Steuerungscomputer (1), eine von National-Instruments eingesetzte Signalbox zur Temperatur- und Drucküberwachung (2), einen Temperaturregler (3) zur Einstellung der Temperatur und eine externe Spannungsquelle für die Stromversorgung des Drucksensors (4).

- Temperaturüberwachung

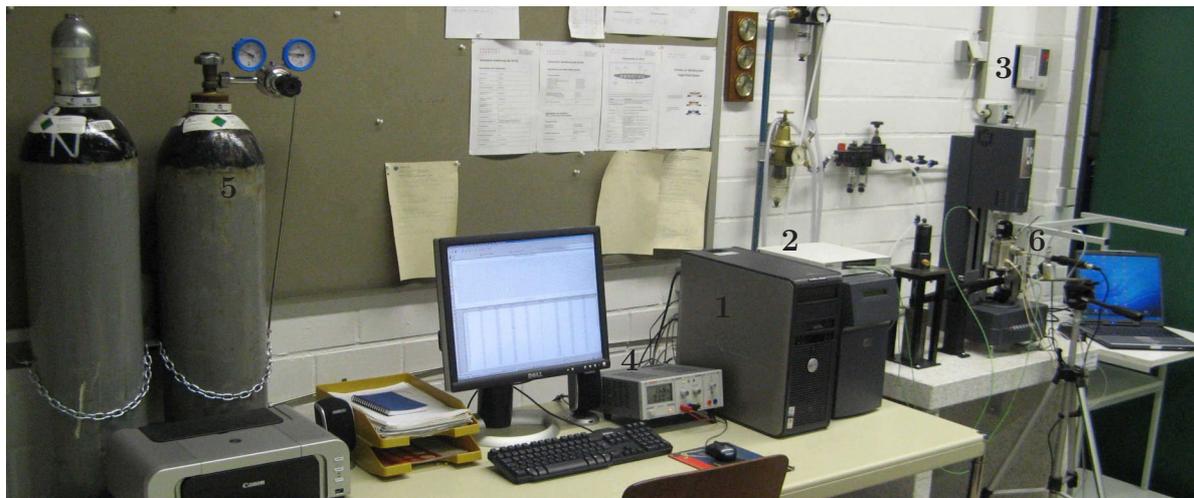


Abb. 4.6: Aufbau Rheometer und Messsysteme

Die verwendete Heizschnur der Fa. HORST besitzt eine Heizleistung von 250 W und hat eine Heizlänge von 2 m. Die Nenntemperatur (max. zulässige Temperatur) ist mit 450 °C angegeben. Wie im Vorfeld bereits erwähnt, ist die Heizschnur an der DMZ befestigt und mit einem Temperaturregler zur Einstellung und Überwachung der Temperatur verbunden. Die eingestellte Temperatur am Regler und damit auch an der Heizschnur entspricht, bedingt durch Wärmekonvektion und -strahlung, nicht der Temperatur im Inneren der DMZ. Trotz eingebauter Isolierung beträgt die max. Temperaturdifferenz ca. 45 °C. Um die Temperatur im Inneren messen zu können, sind zwei Thermoelemente an der Oberseite der DMZ angebracht. Durch den Anschluss der Thermoelemente an eine Signalbox erfolgt die Übertragung der gemessenen Daten an den Steuerungscomputer. Die Anzeige und Aufnahme der Messtemperatur erfolgt mit dem handelsüblichen Messwerterfassungsprogramm Labview.

Die Aufheizkurven der DMZ mit der Heizschnur sind in Abb. 4.7 dargestellt. Zur besseren Darstellung ist die Temperatur logarithmisch geteilt. Bei steigender Messtemperatur verlängert sich die benötigte Zeit zum Erreichen eines stationären Endwertes der Temperatur. Bei 30 °C Messtemperatur beträgt die Zeit etwa 800 s (Kreise), betrachtet man den Vorgang für 200 °C, so erhöht sich die Zeit auf ca. 2500 s (Dreiecke). Für beide Kurven zeigt sich, dass die aufgebrachte Temperatur nach dem Aufheizvorgang über die Dauer der Messzeit gehalten werden kann.

- Drucküberwachung

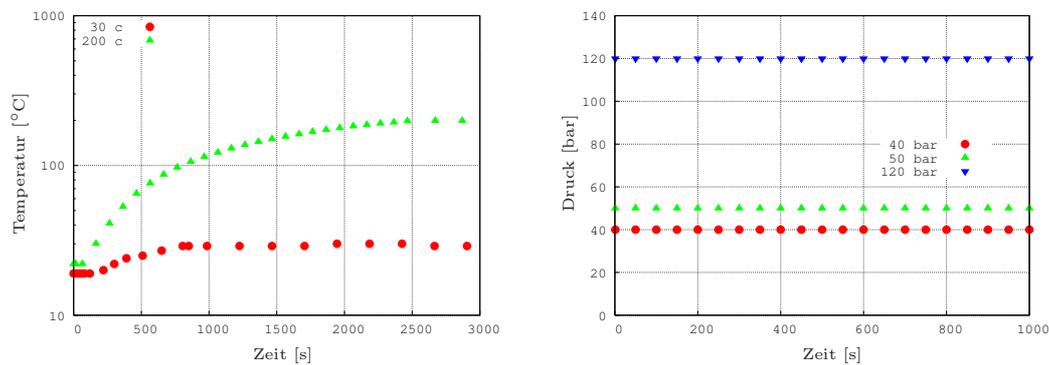


Abb. 4.7: Temperatur- und Druckverlauf im Inneren der Druckmesszelle

Der Drucksensor der Fa. Althen ist für einen relativen Druck von 0-160 bar ausgelegt und mit dem Rohrleitungssystem zwischen Hochdruckquelle (Abb. 4.6 (5)) und DMZ (Abb. 4.6 (6)) verbunden. Dadurch ist es möglich, den Druck im Inneren der DMZ zu bestimmen. Zur Aufnahme des Drucks wird der Sensor durch eine externe Spannungsquelle mit ausreichend Spannung versorgt. Entsprechend den Thermoelementen erfolgt die Signalübertragung über die Signalbox an den Steuerungscomputer und die Auswertung der gemessenen Daten wird ebenfalls mit einem Messwerterfassungsprogramm (z. B. Labview) durchgeführt.

Der Druckverlauf für verschiedene Drücke innerhalb der DMZ während einer Druckmessung unter kontinuierlicher Zugabe von Stickstoff ist in Abb. 4.7 dargestellt. Man erkennt, dass über die Dauer einer Messperiode von 16 Minuten der Druck im Inneren konstant bleibt. Zu sehen sind die Druckkurven für 40 (Kreise), 50 (Dreiecke) und 120 bar (umgekehrte Dreiecke).

4.2 Einbindung

Um die neue DMZ in das bereits vorhandene Rheometer einzubinden, ist es erforderlich, dass der vorhandene Normalkraftaufnehmer im unteren Bereich entnommen wird und durch einen entsprechenden Becher ersetzt wird. Der Becher dient zum einen als Grundplatte für ein konstruiertes Gestell (Abb. 4.8 links), um die DMZ in Position zu halten, zum anderen kann kein Schmutz ins Innere des Rheometers gelangen.

Nachdem Becher und Gestell miteinander verschraubt sind, wird die gesamte Konstruktion in das Rheometer eingesetzt. Anschließend kann die DMZ mit drei Schrauben an der

Konstruktion befestigt werden (Abb. 4.8 rechts). Damit die Mittelpunkte der Magnetkupplung und der Rotoreinheit auf einer Achse liegen und so keine Exzentrizität auftritt, ist es wichtig, dass die DMZ richtig ausgerichtet ist. Dazu wird ein Fühlhebelmessgerät mit einem Adapter an die Antriebswelle des Rheometers geschraubt und in Rotation versetzt. Auftretende Exzentrizitäten lassen sich minimieren und die Magnetkupplung kann sich ohne Berührung mit der Rotoreinheit drehen. Somit ist das Magnetfeld der Kupplung gleichmäßig über der Rotoreinheit verteilt und die berührungslose Übertragung ist gewährleistet.

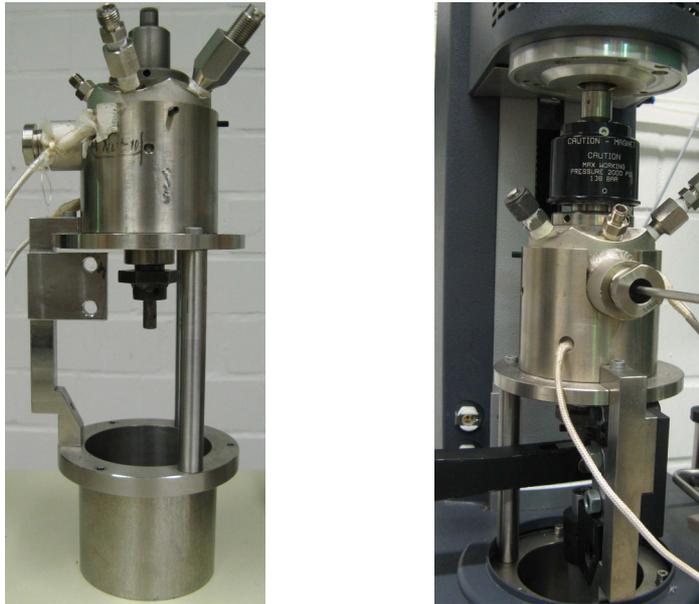


Abb. 4.8: Gestell Druckmesszelle (links) und Einbau in das Rheometer (rechts)

4.2.1 Erprobung

Nachdem sichergestellt worden ist, dass die Zelle druckdicht und die nötige Temperatur im Inneren erreicht ist, dienen die hier aufgezeigten Voruntersuchungen dazu, mögliche Fehlerquellen während der Messung mit der neuen DMZ zu erkennen und gegebenenfalls zu beseitigen bzw. zu minimieren. Außerdem wird hier die Vorgehensweise der Bedienung und Handhabung der Zelle vorgestellt.

Zunächst ist die richtige Positionierung der Magnetkupplung oberhalb der Rotoreinheit zu bestimmen. Dazu sind in Abb. 4.9 drei mögliche Positionen des Rotorbauteils innerhalb der Rotoreinheit dargestellt. Links im Bild ist keine Magnetkupplung angebracht.

Der Magnet befindet sich in der unteren Nullstellung. Aufgrund der Berührung zwischen Magnet und dem unteren Saphirlager entsteht ein großes zusätzliches Reibmoment, welches um einige Größenordnungen höher liegt, als das zusätzlich verursachte Reibmoment durch die verwendeten Lager. Dies ist gleichzeitig die Ausgangsposition, wenn die Rotoreinheit mit dem Druckbehälter verschraubt wird.

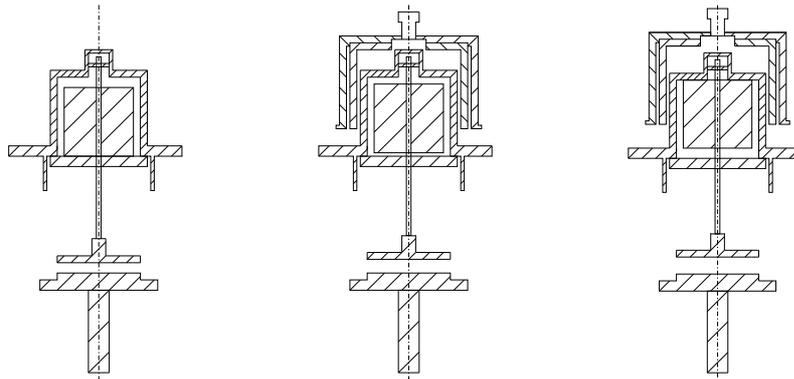


Abb. 4.9: links: keine Magnetkupplung angebracht, untere Nullstellung; Mitte: Magnetkupplung $5500 \mu\text{m}$ oberhalb der Rotoreinheit - Nulllage; rechts: Magnetkupplung befindet sich weit oben, obere Nullstellung

Im Bild rechts stößt der Magnet an die Oberseite des Gehäuses. Die Magnetkupplung befindet sich zu weit oberhalb der Rotoreinheit. Auch hier entsteht ein sehr großes zusätzliches Reibmoment, was eine Durchführung der Messung praktisch unmöglich macht. Diese Position ist für die genaue Bestimmung des Spalts zwischen den beiden Platten dennoch von großer Bedeutung. Die hier gezeigte Lage detektiert die obere Nullstellung des Systems. Die obere Platte kann nicht weiter nach oben bewegt werden und stellt somit die Begrenzung für den oberen Teil der parallelen Platten dar.

In der Mitte wird die korrekte Position der Magnetkupplung über der Rotoreinheit gezeigt. Der Magnet stößt weder unten noch oben an das Gehäuse bzw. Lager an und so entsteht ein zusätzliches Reibmoment lediglich aufgrund der Führung der Welle durch die beiden Saphirlager. Mit Hilfe einer Kalibrieroutine kann dieses Reibmoment jedoch detektiert und ausgewertet werden. In Tabelle 4.2 ist die Lagerreibung in Abhängigkeit des Abstandes der Magnetkupplung zur Rotoreinheit aufgelistet. Wie man erkennt, ist der richtige Abstand zwischen Magnetkupplung und Rotoreinheit nicht eine einzige Position, sondern ein Bereich von ca. $400 \mu\text{m}$, in dem sich die Lagerreibung nicht ändert. Solange man sich in diesem Bereich befindet, können Störeinflüsse durch unsachgemäßes Positionieren der Magnetkupplung ausgeschlossen werden. Vergrößert sich der Abstand, so steigt die Lagerreibung durch das Anstoßen der Welle an das obere

Gehäuse sprunghaft an (wie in Tabelle 4.2 in der untersten Zeile zu erkennen ist). Die Versuche wurden in zwei Durchgängen durchgeführt, wobei jeweils der Abstand verändert wurde.

Tab. 4.2: Bestimmung der Lagerreibung

Abstand [μm]	1. Durchgang [$\frac{\mu\text{Nm}}{\text{rads}^{-1}}$]	2. Durchgang [$\frac{\mu\text{Nm}}{\text{rads}^{-1}}$]
5400	5,186	5,745
5500	5,502	5,994
5600	5,322	5,836
5700	5,630	6,045
6500	11	10

In Abb. 4.10 ist der Verlauf eines Tests mit konstanter Drehzahl von $n = 0,008 \text{ s}^{-1}$ über der Zeit ohne Probe zu erkennen. Dabei wird das Drehmoment bei Vorgabe einer konstanten Winkelgeschwindigkeit über der Zeit gemessen. Als Referenz ist die Magnetkupplung am Rheometer befestigt (Dreiecke). Der Verlauf des Drehmoments zeigt eine sehr kleine Abweichung von $\Delta M_{\text{Ref}} = \pm 0,03 \mu\text{Nm}$. Bei Verwendung der Magnetkupplung und der Rotoreinheit im Inneren der DMZ (Kreise) wächst die Abweichung aufgrund der Reibung in den Saphirlagern auf $\Delta M_{\text{DMZ}} = \pm 30 \mu\text{Nm}$ an. Somit führt die Verwendung der DMZ zur Messung von druckabhängigen Viskositäten zu einem Verlust der Genauigkeit, wobei die Schwankungen ein periodisches Verhalten zeigen, was auf unterschiedlich starke Magnetkräfte durch den Einbau der Magnete schließen lässt. Bei der Betrachtung der gemessenen Drehmomente hochviskoser Fluide ist die gemessene Abweichung jedoch zu vernachlässigen, da die auftretenden Drehmomente der Materialien um den Faktor 10-1000 größer sind.

Um sicherzustellen, dass die vorgegebene Drehzahl vom Rheometer über die Magnetkupplung in das Innere der DMZ an die obere Plattengeometrie weitergegeben wird, ist ein Drehzahlabgleich der Magnetkupplung mit der oberen Platte durchgeführt worden. Dazu ist in Abb. 4.11 der experimentelle Aufbau dargestellt. Der digitale Drehzahlmesser ist mit dem Gestell verschraubt und erzeugt einen Laserstrahl, der durch das Sichtfenster in das Innere der DMZ geleitet wird. An der oberen Platte ist eine Folie angebracht, an der der Laserstrahl reflektiert wird.

Die vorgegebene Winkelgeschwindigkeit ω am Rheometer und die gemessene Drehzahl n mit Hilfe des Drehzahlmessers kann unter Verwendung der Formel (4.1) umgerechnet werden

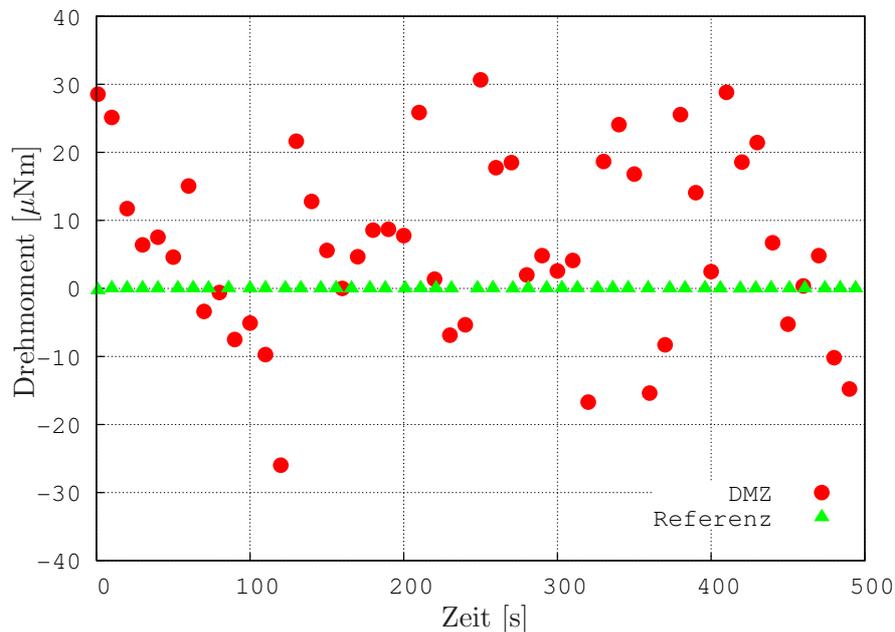


Abb. 4.10: Vergleich der Leerlauf-Drehmomente mit und ohne DMZ

$$\omega = 2\pi n. \quad (4.1)$$

Es wurde kein Unterschied zwischen vorgegebener und gemessener Drehzahl festgestellt. In einem weiteren Schritt wurde eine Probe zwischen die parallelen Platten gelegt, um ein Drehmoment zu erzeugen. Bis zu einem Drehmoment von $M = 30000 \mu\text{Nm}$ ist keine Differenz zwischen vorgegebener und gemessener Drehzahl festzustellen. Für höhere Drehmomente wurden keine Untersuchungen vorgenommen, da die zu erwartenden Drehmomente nicht größer als $M = 30000 \mu\text{Nm}$ sein werden.

4.2.2 Kalibrierung und Spalteinstellung

Für die Spalteinstellung zwischen den Platten kann, wie schon erwähnt, der Stab seine Position in axialer Richtung verändern. Bei Messungen unter Umgebungsdruck sind keine Dichtungen im unteren Teil des Behälters notwendig. Der Abstand der beiden Platten kann durch eine unter der DMZ angebrachten Bügelmessschraube bestimmt werden. Bei Messungen unter Druck müssen aufgrund des Überdrucks im Inneren der DMZ resultierende Druckkräfte kompensiert werden (Abb. 4.12). Da der Verstellstab aus der DMZ

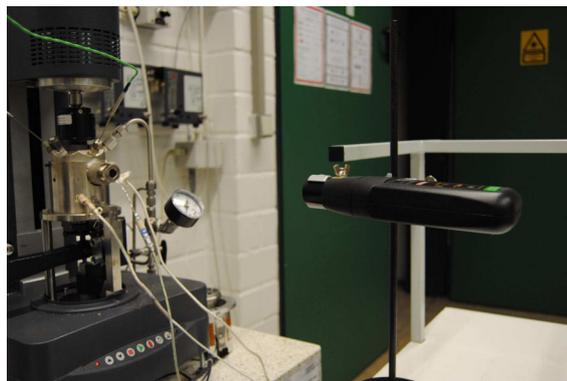


Abb. 4.11: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Drehzahlen

nach außen geführt wird, sind mit einem Durchmesser von 8 mm und einem Innendruck von 120 bar Druckkräfte von bis zu $F_{zp} = 600$ N zu überwinden.

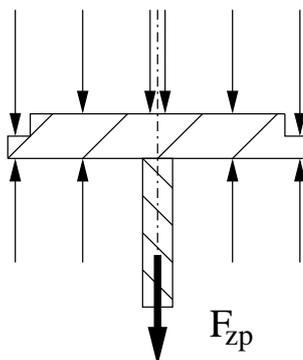


Abb. 4.12: Resultierende Kraft auf untere Platte bei Überdruck in der Druckmesszelle

Zusätzlich entsteht Reibung zwischen dem Stab und den zuvor beschriebenen Dichtungen im unteren Teil der DMZ. In Abb. 4.13 sind auf der linken Seite vier Dichtungen mit der zugehörigen Verstellerschraube im nicht verpressten Zustand dargestellt. Hier sind keine Reibkräfte zu überwinden, weil sich die Dichtungen und der Verstellstab noch nicht berühren. Auf der rechten Seite sind die Dichtungen durch die Verstellerschraube zusammengedrückt und dichten die DMZ im unteren Teil ab. Durch die Verpressung entsteht zwischen den Dichtungen und dem Stab eine Reibkraft F_R , die mit einem einfachen experimentellen Versuch bestimmt wird. Der Druck im Behälter muss dazu kontinuierlich erhöht werden. Sobald sich der Stab nach unten bewegt, ist mit den geometrischen Abmessungen des Stabes und dem Druck im Inneren die nötige Kraft bekannt, um die Reibung zu überwinden.

Die Reibkraft beträgt je nach Pressdruck der Einstellschraube bis zu $F_R = 100$ N. Um

den Stab in seiner vertikalen Position zu ändern, sind somit bei einer Druckmessung von 120 bar Gesamtkräfte von $F_z = 700 \text{ N}$ zu kompensieren.

Dazu ist ein Pneumatik-Hebelssystem installiert, mit dem die erforderlichen Kräfte aufgebracht werden können (Abb. 4.1). Aus Platzgründen wurde das Verhältnis der Hebelarme gleich gewählt. Durch diese Konstruktion lässt sich der Spalt auch beim Betrieb der DMZ unter Druck mittels der beiden Bügelmessschrauben (BMS) auf einen Wert von $\Delta h = \pm 1 \mu\text{m}$ einstellen.

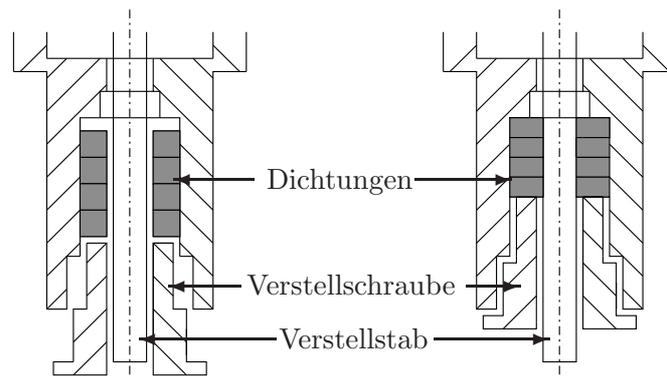


Abb. 4.13: Abdichtung Druckmesszelle mit Verstellstab, links: nicht verpresst, rechts: verpresst

Die Spalteinstellung stellt bei der berührungslosen Übertragung eine besondere Herausforderung dar. Der zur Umrechnung von den gemessenen Rohdaten in die üblicherweise verwendeten Größen Viskosität und Scherrate benötigte Abstand der parallelen Platten wurde im vorherigen Kapitel ausgiebig beschrieben und dargestellt.

Zur Überwachung des Spalts dienen die beiden bereits erwähnten Bügelmessschrauben, das Endoskop sowie das Pneumatik-Hebelssystem (Abb. 4.1). Unter Beachtung der zuvor erläuterten Einstellung der Magnetkupplung zur Rotoreinheit soll nun die Spalteinstellung im Detail aufgezeigt und erörtert werden.

Zunächst muss die Nulllage des Systems im unbefüllten Zustand bestimmt werden (Magnetkupplung befindet sich nach Abb. 4.9 (Mitte) in Messstellung), womit der Berührungspunkt zwischen den Platten gemeint ist. Dazu wird die untere Platte gegen die obere verschoben und der Berührungspunkt der beiden durch eine Abstandsmessung mit der rechten Bügelmessschraube festgehalten (Abb. 4.14 (links)).

Als Nächstes muss die obere Nullstellung des Systems bestimmt werden, diese dient gleichzeitig als Bezugspunkt für die Spalteinstellung im befüllten Zustand. Sobald die obere Nullstellung erreicht ist, kann sich weder die untere noch die obere Platte in axia-

ler Richtung weiter verschoben. Diese Position muss mit der linken Bügelmessschraube bestimmt werden (Abb. 4.14 (rechts)).

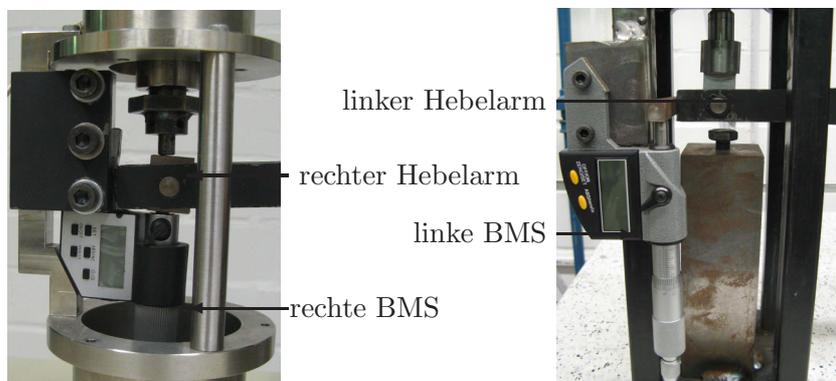


Abb. 4.14: Bügelmessschrauben zur Spalteinstellung, links: Bügelmessschraube zur Einstellung der Nulllage, rechts: Bügelmessschraube zur Einstellung des oberen Totpunkts

Um die untere Geometrie wieder in ihren Ausgangszustand zurückzuführen, muss der Behälter kurz unter Druck gesetzt werden, um so die Reibkraft zwischen Einstellstab und Stoffbuchspackungen überwinden zu können. Unter Verwendung einer Hilfskonstruktion, die aus einer einfachen Scheibe mit einem Loch in der Mitte besteht, kann eine definierte Probenmenge auf der unteren Geometrie mittig verteilt werden. Wichtig ist hierbei außerdem, dass die obere Geometrie die Probe nach dem Zusammenbau nicht berührt. Ist der Abstand zu gering, ist eine ungestörte Kalibrierung der DMZ nicht möglich und somit sind auch keine Messungen durchführbar.

Zur Veranschaulichung, wieso die in Kapitel 3.1 angesprochenen Kalibrierungen durchgeführt werden müssen, ist in Abb. 4.15 ein Beispiel dargestellt. Der schon bekannte Verlauf des Drehmoments über der Zeit bei konstanter Winkelgeschwindigkeit ohne Probenbefüllung weist eine maximale Abweichung von $60 \mu\text{Nm}$ auf (Dreiecke). Ohne vorherige Kalibrierung ist das gemessene Drehmoment um den Faktor 20 höher (Kreise).

Nachdem alle notwendigen Kalibrierungen durchgeführt worden sind und die Probe auf der unteren Platte verteilt ist, muss nun die untere Platte mit Hilfe des Pneumatik-Hebelsystems nach oben gedrückt werden. Durch die definierte Probenmenge und damit verbunden die vorgegebene Höhe des Spalts sind die ermittelten Abstände durch die Höhe des Spalts zu korrigieren und entsprechend einzustellen.

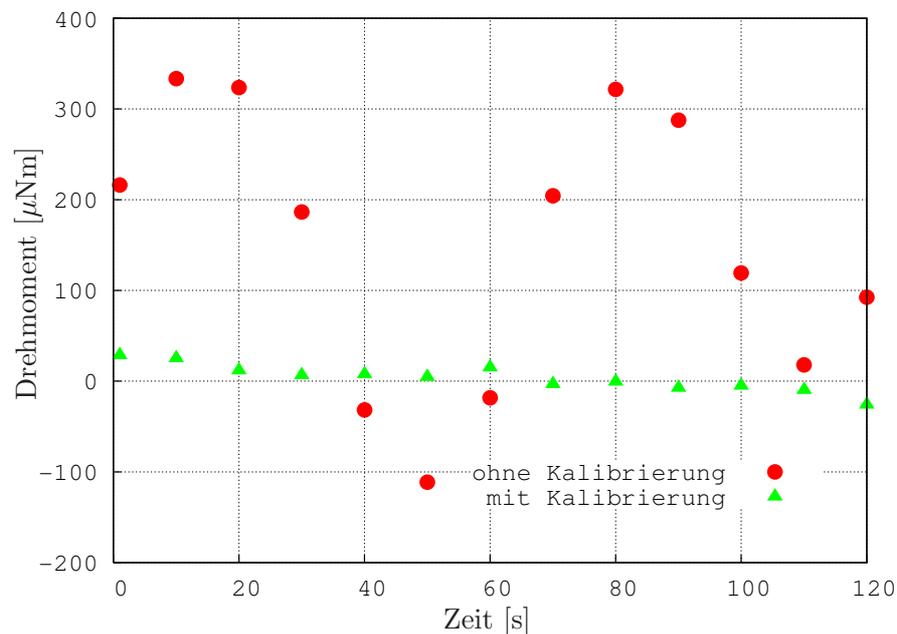


Abb. 4.15: Vergleich der Leerlauf-Drehmomente mit und ohne vorheriger Kalibrierung

Die Bestimmung des Spaltabstands erfolgt immer in ähnlicher Art und Weise. Ist das Probenvolumen unbekannt und die Probe besitzt eine sehr niedrige Viskosität, kann es zu Problemen bei der Bestimmung des Spaltes kommen, da die Probe aus dem Spalt austreten kann und eine nachträgliche Korrektur nicht möglich ist. Bei sehr niedrigen Viskositäten sind andere Messsysteme, wie z. B. Kegel-Platte, vorzuziehen, für die wiederum eine spezielle Konstruktion erforderlich ist.

4.2.3 Druckregulierung der DMZ

In Kap. 4.1.1 ist der Druckverlauf innerhalb der DMZ während einer Messung einer einphasigen Polymerschmelze gezeigt worden. Die hierbei erfolgte kontinuierliche Druckzufuhr ermöglicht Messungen bei einem konstanten Innendruck während der gesamten Messzeit (Abb. 4.7).

Ein wichtiger Aspekt zur Untersuchung von verschäumten Materialien ist die Druckregulierung im Inneren der DMZ. Durch den Überdruck kann das im Polymer vorhandene Treibmittel trotz Überschreiten der Reaktionstemperatur nicht aufschäumen. Zur Erzeugung verschiedener Aufschäumgrade ist es deshalb erforderlich, den Druck in der DMZ

zu überwachen.

Durch auftretende Leckage in der DMZ sinkt das Druckniveau im Inneren mit der Zeit sehr stark ab. In Abb. 4.16 ist der Druckverlust über der Zeit schematisch dargestellt. Der zur Zeit t_1 eingestellte Anfangsdruck p_{st} sinkt bis zur Zeit t_2 auf den Druck p_{en} ab. Die Zeitspanne $\Delta t = t_2 - t_1$ zwischen den beiden Druckmessungen ist für unterschiedlich eingestellte Anfangsdrücke immer dieselbe und beträgt 10 min. Die Druckdifferenz $\Delta p = p_{st} - p_{en}$ entspricht dem Druckverlust während der Messdauer.

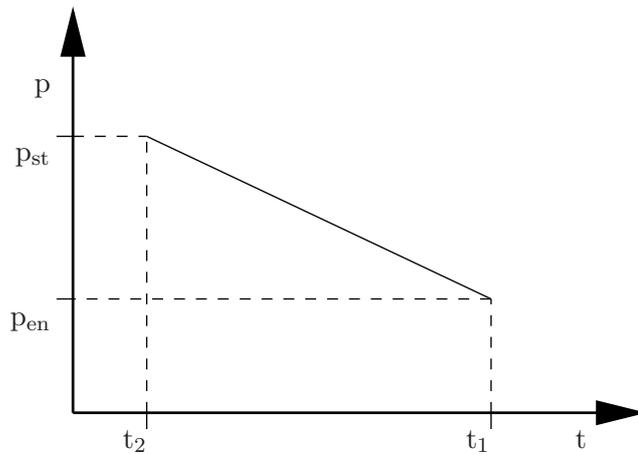


Abb. 4.16: Druckverlust durch Leckage in der DMZ

Je höher der Innendruck in der Zelle ist, desto größer ist der Druckverlust Δp . Anhand der gemessenen Daten und Gl. (4.2) kann die prozentuale Abweichung des Druckverlusts Δp_{ab} innerhalb der festgelegten Zeitspanne Δt berechnet werden

$$\Delta p_{ab} = \frac{\Delta p}{p_{st}}. \quad (4.2)$$

In Tabelle 4.3 sind die Verluste für verschiedene Drücke zusammengefasst. Bei einem vorgegebenen Innendruck von 58 bar sinkt das Druckniveau nach 10 min auf 42 bar was einem Druckverlust von 27 % entspricht. Bei einem Innendruck von 5 bar beträgt die Abweichung immer noch 8 %. Für die Untersuchung von Polymerschäumen ist es erforderlich, dass sich der Druck im Inneren nicht verändert, um so einen gleichbleibenden Aufschäumgrad zu erreichen. Gleichzeitig ist es auch erforderlich, dass der Druck am Anfang jeder Messung groß genug ist, so dass keine Aufschäumung des Materials stattfinden kann.

Tab. 4.3: Druckverluste in der DMZ

p_{st} [bar]	p_{en} [bar]	Δp_{ab} [%]
58	42	27,59
16,37	14,01	14,42
10,1	8,95	11,39
5,04	4,65	7,74

Die zuvor erwähnte Druckzufuhr und der Druckaufbau in der DMZ ist in dieser Art nicht durchführbar, da das Druckniveau während den Untersuchungen verändert werden muss. Um unterschiedliche Drücke in der Zelle zu erreichen, ist in Abb. 4.17 eine Prinzipskizze der Druckregulierung zur Erzeugung unterschiedlicher Aufschäumgrade dargestellt. Von besonderer Bedeutung sind die beiden Ventile (3) und (5). Die restlichen Komponenten werden auch für die Druckuntersuchungen bei Polymerschmelzen benötigt. Zunächst muss die Druckmesszelle (7) durch die externe Hochdruckquelle (1) soweit unter Druck gesetzt werden, dass das Treibmittel nicht expandieren und somit aufschäumen kann.

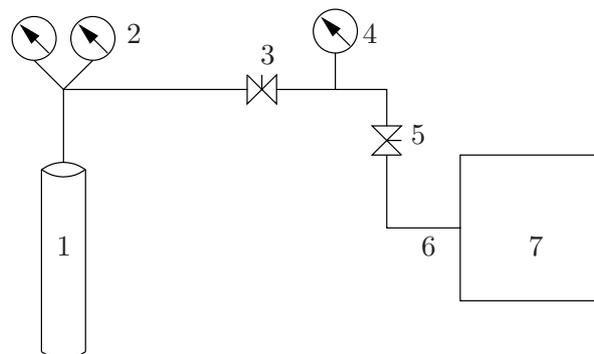


Abb. 4.17: Druckregulierung: 1 externe Hochdruckquelle, 2 Flaschendruckminderer, 3 Absperrventil, 4 Drucksensor, 5 Drei-Wege-Ventil, 6 Hochdruckleitung, 7 Rheometer mit DMZ

Sobald dies sichergestellt ist und alle Einstellungen (Spalteinstellung, Kalibrierung, usw.) zur korrekten Durchführung einer Messung vorgenommen worden sind, wird die DMZ durch das Drei-Wege-Ventil (5) von der Hochdruckquelle getrennt. Der Zufluss der externen Druckquelle wird gestoppt und der Überdruck in der Rohrleitung (6) vor dem Drei-Wege-Ventil (5) wird durch das Absperrventil (3) abgelassen. Nun muss der Druck am Flaschendruckminderer (2) so reguliert werden, dass sich in der Rohrleitung ein entsprechender konstanter Druck wieder aufbaut. Der Druck wird mit dem Drucksensor (4)

gemessen und anschließend kann das Drei-Wege-Ventil geöffnet werden, um den Druck in der DMZ zu senken. Nach dem Ausgleichsvorgang zwischen dem Überdruck in der DMZ und dem eingestellten Druck in der Rohrleitung muss der vorhandene Überdruck durch erneutes Öffnen des Absperrventils auf den ursprünglich eingestellten Wert in der Rohrleitung gesenkt werden. Durch die gezielte Druckeinstellung in der Rohrleitung ist jetzt wiederum ein kontinuierlicher Zufluss und somit ein Ausgleich auftretender Leckage in der unteren Dichtung der DMZ erreicht worden. Mit dieser Methode ist es möglich, jeden Druck in der DMZ einzustellen und konstant zu halten. Damit ist es weiter möglich, auch beliebige Aufschäumgrade von Polymerschmelzen mit Treibmitteln zu realisieren, ohne dass der Druck sich im Inneren verändert. Die Abweichung beträgt bei einem eingestellten Druck von 25 bar 1 %.

4.3 Testfluid PDMS

Zur Erprobung und Validierung der DMZ wird zunächst ein hochviskoses Silikonöl, Polydimethylsiloxan (PDMS), untersucht, um grundlegende Erkenntnisse erzielen zu können. Aussagen hinsichtlich der Genauigkeit und erste Versuche zur temperatur- und druckabhängigen Durchführbarkeit der Messungen sollen ebenso durchgeführt werden wie auch die rheologische Charakterisierung durch systematische Messungen. Als Messgeometrie wird eine parallele Platte mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet.

In Abb. 4.18 ist die Momentenaufnahme während einer Viskositätsmessung bei 30 °C und einem Spalt zwischen den parallelen Platten von 1 mm zu sehen. Im vorderen Bereich ist im doppellogarithmischen Diagramm kein konstantes Ansteigen des Drehmomentes bei gleichzeitiger Erhöhung der Scherrate zu erkennen. Die Drehmomente sind in diesem Bereich noch zu gering, so dass die Auflösung der Drehmomentenerfassung mit der DMZ an ihre Grenzen stößt und reproduzierbare Messungen nicht möglich sind. Erst ab einer Scherrate von ca. $\dot{\gamma} = 0,02 \text{ s}^{-1}$ sind ein konstanter Anstieg und verwertbare Messergebnisse zu erzielen. Dieser Bereich ist für alle Messungen mit der DMZ von Bedeutung, da, unabhängig von der Scherrate, ein Mindestdrehmoment vorliegen muss, um reproduzierbare und richtige Messergebnisse zu erhalten. Der Bezug zu den im Vorfeld getätigten Untersuchungen hinsichtlich der vorhandenen Restdrehmomente durch die zusätzliche Lagerreibung zeigt sich bei realen Messungen bestätigt.

Betrachtet man das andere Ende des Messbereichs, so ist ein deutlicher Abfall des Drehmomentes kurz vor Erreichen einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ zu beobachten. Dies hängt

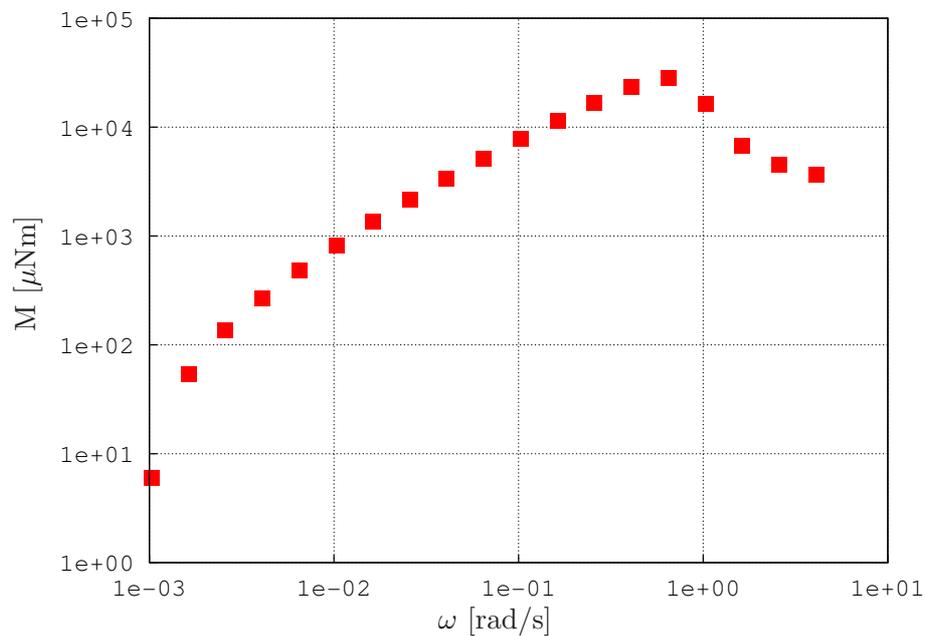


Abb. 4.18: Drehmomentverlauf Polydimethylsiloxan bei konstanter Temperatur von 30 °C

nun nicht mehr an der Geräteauflösung, sondern an der nicht mehr korrekten Befüllung des Spaltes, was die Messergebnisse verfälscht und eine weitere Beschreibung bzw. Auswertung in diesem Bereich unmöglich macht. Im Gegensatz zu der unteren Grenze ist die obere Grenze lediglich durch das maximal erzeugbare Drehmoment begrenzt, solange sichergestellt ist, dass das Drehmoment nicht abfällt und der Spalt korrekt befüllt ist.

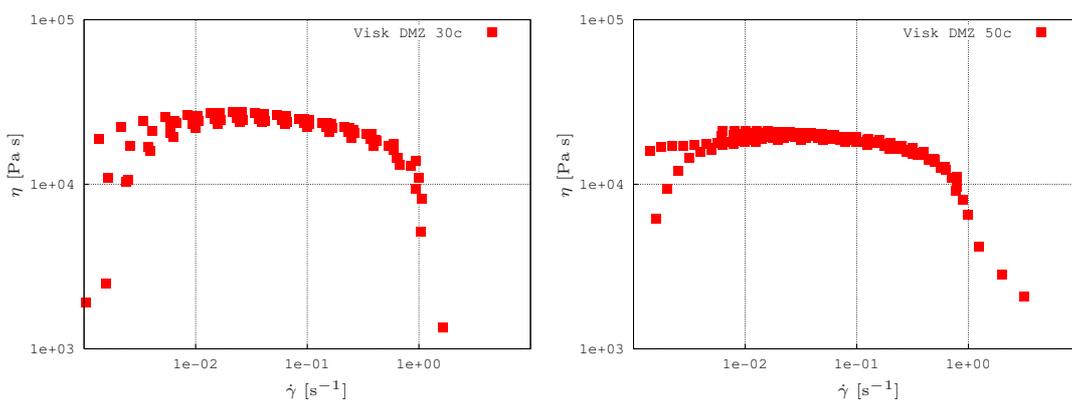


Abb. 4.19: Temperaturabhängige Viskositätsmessungen von Polydimethylsiloxan mit der Druckmesszelle, links: 30 °C, rechts: 50 °C

Die Bestimmung der Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur wird mit einem stationären Versuch durchgeführt. Hierbei ist zu beachten, dass aufgrund der berührungslosen Übertragung der eingestellte Messspalt zur Umrechnung der Rohdaten nicht mit dem tatsächlich eingestellten Spalt übereinstimmt. Das gemessene Drehmoment und die entsprechende Winkelgeschwindigkeit müssen zunächst nach Gl. (4.3) und (4.4) in die Scherrate bzw. die Schubspannung umgerechnet und anschließend mit Gl. (3.1) in die Viskosität umgewandelt werden

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{H} R_{pp} \quad (4.3)$$

$$\tau = \frac{2M}{\pi R_{pp}^3}. \quad (4.4)$$

Die mit der DMZ gemessenen temperaturabhängigen Ergebnisse sind in Abb. 4.19 dargestellt. Dabei ist die Viskosität (rechts: $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, links: $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$) über der Scherrate doppellogarithmisch aufgetragen und für einen Scherratenbereich von $\dot{\gamma} = 1 \cdot 10^{-3}$ bis 10 s^{-1} dargestellt. Die Grenzen der DMZ im niedrigen Scherratenbereich sind deutlich zu erkennen, da auch hier ein niedriges Drehmoment vorliegt, wie eben bereits anschaulich verdeutlicht wurde. Für Scherraten kleiner als $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ kann für das hier verwendete Testfluid keine Aussage bezüglich des rheologischen Verhaltens getroffen werden. Die Abweichungen der einzelnen Messungen ab einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass sich die Abweichungen vom Mittelwert innerhalb einer Toleranz von maximal 20 % befinden.

Tab. 4.4: Abweichung der Messung

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Scherrate [s^{-1}]	Abweichung [%]
30	$1 \cdot 10^{-2}$	-9; 4
30	$6,1 \cdot 10^{-2}$	-6,8; 5
30	$2,43 \cdot 10^{-1}$	-9; 4,5
30	$6,11 \cdot 10^{-1}$	-7,5; 7,5
50	$1,25 \cdot 10^{-2}$	-7; 8
50	$7,9 \cdot 10^{-2}$	-4; 3
50	$3,15 \cdot 10^{-1}$	-3; 5
50	$7,91 \cdot 10^{-1}$	-8; 12

Die gemittelten Daten der Viskosität aus fünf Versuchen sowie den Abweichungen sind in Abb. 4.20 erkennbar. Weiter ist das Drehmoment in diesem Diagramm abgebildet. Der

untersuchte Scherratenbereich erstreckt sich von $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$. Es ist erkennbar, dass das Moment bei einer Scherrate unterhalb von 1 s^{-1} bereits die Steigung ändert und in der hier nicht mehr gezeigten Abbildung bei höheren Scherraten sogar abfällt (man sieht diesen Sachverhalt in Abb. 4.18), was auf eine nicht mehr korrekte Befüllung des Spaltes hindeutet. Man erkennt, dass die Viskosität für kleine Scherraten bis zu einem Wert von ca. $0,2 \text{ s}^{-1}$ konstant verläuft und eine Nullviskosität von $\eta_0 = 25000 \text{ Pas}$ bei $T = 30 \text{ °C}$ erreicht wird. Die angedeutete Strukturviskosität kann jedoch aus den bereits erwähnten Gründen nicht weiter verfolgt werden.

Mit steigender Temperatur auf $T = 50 \text{ °C}$ sinkt die Viskosität auf $\eta_0 = 19000 \text{ Pas}$ ab und zeigt somit ein temperaturabhängiges Verhalten, wie viele anderen Materialien (z. B. Polymerschmelzen) auch. Die Form der Viskositätskurve ändert sich durch die ansteigende Temperatur nicht, es findet lediglich eine Verschiebung anhand einer Geraden mit der Steigung -1 statt.

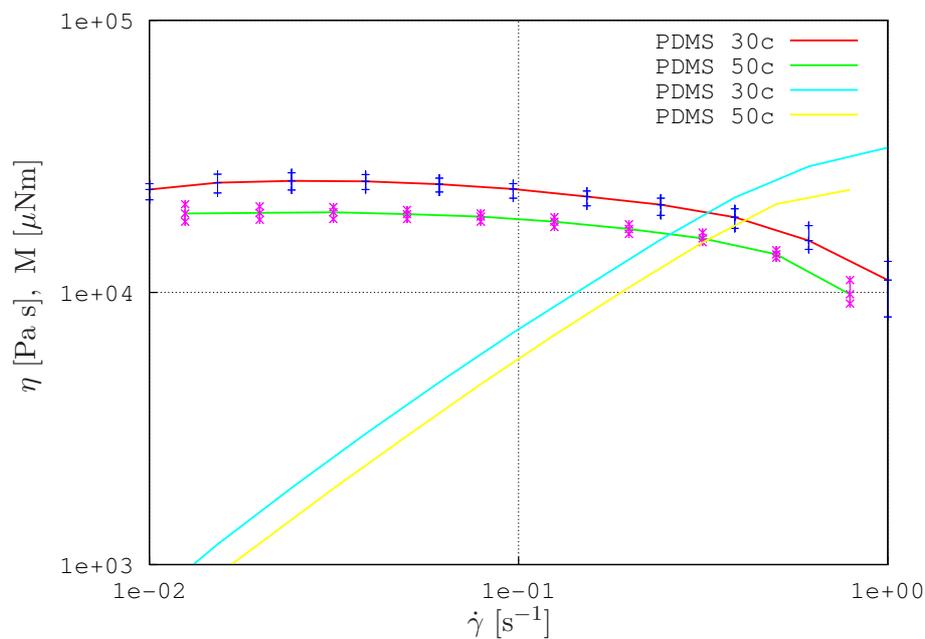


Abb. 4.20: Temperaturabhängige Mittelwerte der Viskosität von Polydimethylsiloxan

Als Grundlage zur Beurteilung der erzeugten Messdaten mit der DMZ dienen Vergleichsmessungen mit dem kommerziellen Rheometer, die in Abb. 4.21 zu sehen sind. Die verwendete Geometrie, der Scherratenbereich und der Plattenabstand bei dem kommerziellen Rheometer sind identisch zu den eingestellten Werten mit der DMZ.

Es zeigt sich, dass die maximalen Abweichungen zwischen kommerziellem Rheometer und DMZ für 30 °C bei 12 % über dem gesamten Messbereich liegen. Bei steigender Temperatur nimmt die Abweichung nur leicht, auf 15 % zu. Die bestimmte Genauigkeit

der DMZ liegt bei 20 %, so dass die durchgeführten Messungen mit der DMZ erstens reproduzierbar sind und zweitens eine sehr gute Übereinstimmung mit einem kommerziellen Rheometer aufweisen.

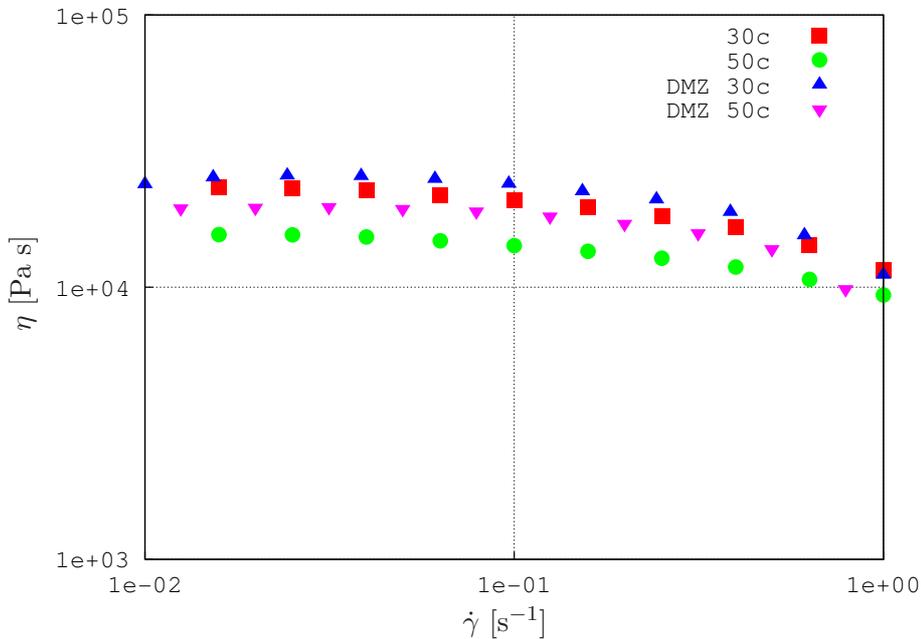


Abb. 4.21: Vergleich der Viskosität von Polydimethylsiloxan: Druckmesszelle vs. kommerzielles Rheometer

Die Tatsache, dass die druckabhängige Viskosität nicht mehr mit dem kommerziellen Rheometer bestimmt werden kann, lässt keinen Vergleich zwischen diesen beiden Messsystemen zu. Es werden die gemessenen Daten mit Werten aus der Literatur verglichen und anhand eines Druckverschiebungsfaktors diskutiert.

Der Einfluss des Drucks auf die Viskosität ist in Abb. 4.22 dargestellt. Mit steigendem Druck nimmt die Viskosität zu und erreicht bei einem Druck von $p = 40$ bar eine Viskosität von ca. 28000 Pas. Mit einer weiteren Erhöhung des Druckes auf $p = 50$ bar, weist PDMS eine Nullviskosität von ca. 33000 Pas auf. Zuletzt wird der Druck in der Kammer auf $p = 120$ bar erhöht und die Viskosität hat sich verdreifacht. Aussagen über den Bereich der Strukturviskosität ist aus den vorangegangenen mehrfach angesprochenen Gründen nicht oder nur schlecht möglich.

Mit der bekannten Formel für den Druckverschiebungsfaktor (Gl. (2.27)) lassen sich die gemessenen Nullviskositäten sehr gut mit einem Exponentialansatz beschreiben. Mit $\beta = 0,0095$ ergibt eine sehr gute Approximation der experimentellen Daten. In Abb. 4.23 ist der Faktor bei steigendem Druck dargestellt. Dieses Verhalten zeigt außerdem eine

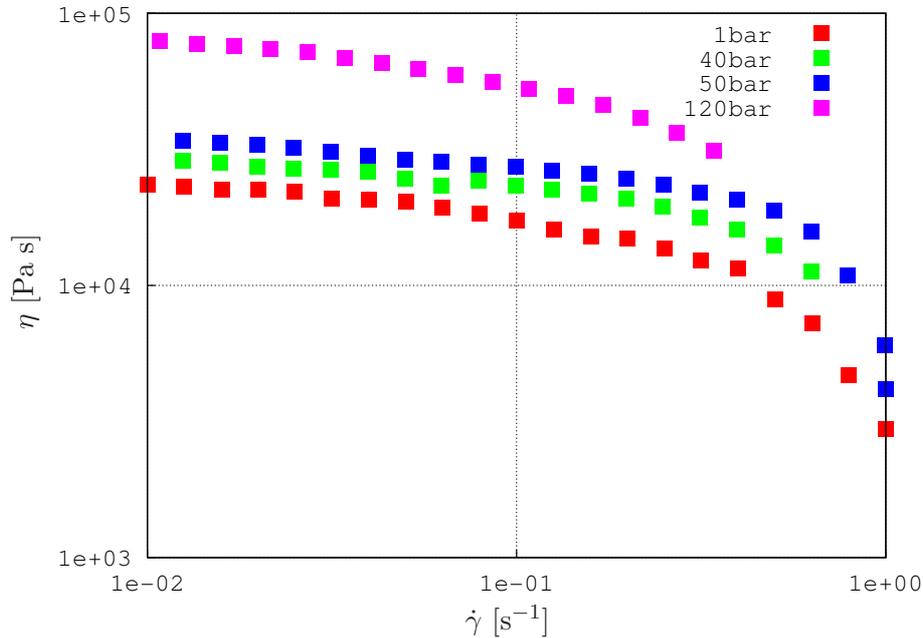


Abb. 4.22: Druckabhängige Viskosität von Polydimethylsiloxan im Bereich von 1 bar (Umgebungsdruck) bis 120 bar

gute Übereinstimmung mit bekannten Werten aus der Literatur, wobei in diesem Fall die druckabhängige Viskosität von PDMS mit einem Kugelfall-Viskosimeter gemessen worden ist [75].

Als nächstes werden Vergleiche von oszillatorischen Messungen mit dem kommerziellen Rheometer und der DMZ gezeigt, um zum einen die Durchführbarkeit dynamischer Messungen zu untersuchen und zum anderen, um die elastischen und viskosen Anteile einer viskoelastischen Flüssigkeit zu bestimmen.

Auf der linken Seite in Abb. 4.24 ist ein Amplitudentest mit dem kommerziellen Rheometer bei $T = 30\text{ °C}$ gezeigt, bei dem zwei konstante Winkelgeschwindigkeiten ($\omega_1 = 0,1$ und $\omega_2 = 100$) vorgegeben sind. Bei einer niedrigen Winkelgeschwindigkeit ist der Verlauf von Speicher- und Verlustmodul bei ansteigender Deformation über den gesamten Bereich der vorgegebenen Deformation konstant und man erkennt, dass die Werte von G'' höher liegen, als die Werte von G' , was auf einen viskosen Charakter der Probe hindeutet. Bei steigender Winkelgeschwindigkeit fallen sowohl Speicher- als auch Verlustmodul ab, wobei jetzt der Speichermodul höhere Werte als der Verlustmodul aufweist. Bei $\omega_2 = 100$ ist zu erkennen, dass sowohl Speicher- als auch Verlustmodul nicht mehr im gesamten Deformationsbereich konstant verlaufen, sondern ab einer Deformation von 40% den LVB verlassen. Die Auswertung des Amplitudentests zur Charakterisierung des LVBs

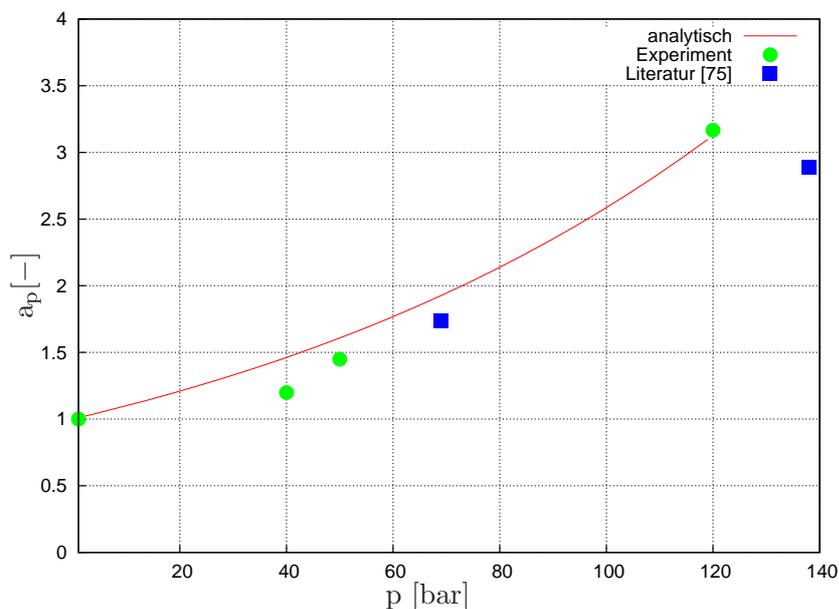


Abb. 4.23: Vergleich der Viskosität unter Verwendung eines Druckfaktors a_p von Polydimethylsiloxan

zeigt somit, dass bei steigender Winkelgeschwindigkeit der LVB früher verlassen wird und der Speichermodul bei geringeren Deformationen abfällt als der Verlustmodul.

Auf der rechten Seite in Abb. 4.24 ist ein Frequenztest bei zwei unterschiedlichen Temperaturen ($T_1 = 30 \text{ °C}$ und $T_2 = 50 \text{ °C}$) durchgeführt worden. Die Deformationsamplitude beträgt 1 %, so dass die Messungen im LVB durchgeführt werden können. Hierbei ist ein Abfallen der Moduli mit steigender Temperatur zu erkennen, die Form bleibt aber unabhängig von der Temperatur erhalten. Der Wechsel von einem überwiegend viskosen Verhalten hin zu einem elastischem Verhalten wird durch den Schnittpunkt von Verlust- und Speichermodul, der in der Literatur auch als Cross-Over-Punkt bezeichnet wird [57], charakterisiert. Dieser verschiebt sich mit steigender Temperatur von $\omega = 5 \text{ rad/s}$ bei $T_1 = 30 \text{ °C}$ auf $\omega = 6 \text{ rad/s}$ bei $T_2 = 50 \text{ °C}$. Somit bewirkt ein Anwachsen der Temperatur nicht nur eine Verringerung der beiden Moduli, sondern auch eine Verschiebung des Schnittpunktes vom viskosen zum elastischen Verhalten zu größeren Geschwindigkeiten.

In Abb. 4.25 ist der Vergleich des Frequenztests zwischen der DMZ und dem kommerziellen Rheometer bei $T = 50 \text{ °C}$ dargestellt.

Die Einstellungen des Frequenztests mit der DMZ sind genauso gewählt wie die Einstellung mit dem kommerziellen Rheometer. Aufgrund der Position der Magnetkupplung

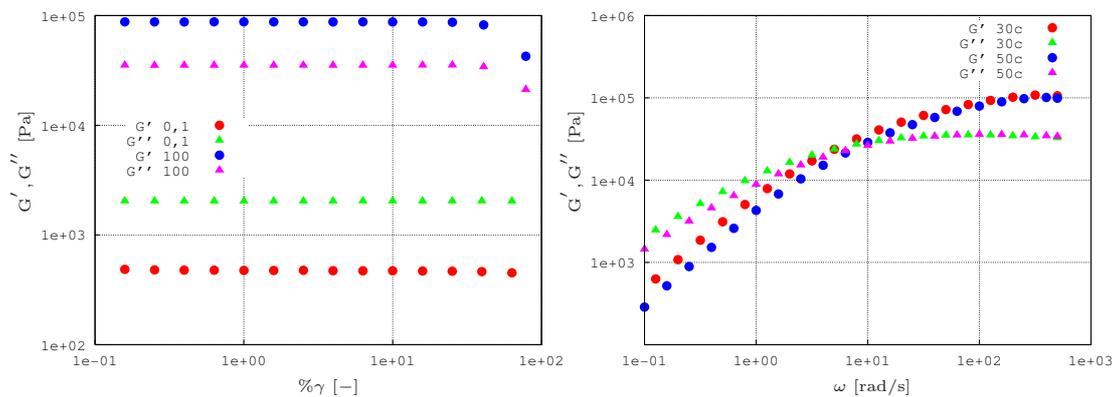


Abb. 4.24: links: Amplitudentest 30 °C, rechts: temperaturabhängiger Frequenztest

werden die Messdaten, wie bei der Viskositätsmessung auch, zunächst überschätzt. Dies ist im Diagramm mit G' DMZ unbearbeitet bzw. G'' DMZ unbearbeitet gekennzeichnet und wird durch den zu großen Spalt, der sich aus dem Abstand der Magnetkupplung ergibt, verursacht. Aus den Rohdaten müssen Speicher- und Verlustmodul entsprechend dem eingestellten Spalt umgerechnet werden. Das gelingt in einfacher Art und Weise, indem die beiden Moduli durch den Faktor dividiert werden, der dem Quotienten des wahren Spalts und dem eingestellten Spalt der Magnetkupplung entspricht. Im Diagramm sind diese Daten mit G' DMZ bzw. G'' DMZ gekennzeichnet.

Im Bereich kleiner Winkelgeschwindigkeiten (0,1 rad/s) ist eine Übereinstimmung zwischen den viskosen Anteilen der DMZ und dem Rotationsrheometer zu erkennen. Für die elastischen Anteile hingegen ist keine Übereinstimmung zu erzielen. Dies liegt daran, dass die elastischen Anteile bei kleinen Frequenzen sehr gering sind und die vorhandenen Restdrehmomente eine Erfassung nicht zulassen. Die Werte fallen mit steigender Winkelgeschwindigkeit zu schnell ab und sinken für den Verlustmodul bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,8$ rad/s. Die Verwendung einer Magnetkupplung und die damit verbundene berührungslose Übertragung ist bei einem Frequenztest nicht oder nur in einem sehr begrenzten Umfang möglich.

Eine Ursache dafür ist der entstehende Schlupf zwischen Magnetkupplung und Stator während des Anfahrvorgangs. In Abb. 4.26 ist die Anordnung von Magnetkupplung und Stator kurz nach dem Anfahren zu sehen. Die Magnetkupplung wird durch den Motor am Rheometer beschleunigt und in Bewegung gesetzt. Sobald eine tangential Kraft durch die Magnetkupplung auf den Stator ausgeübt wird, beginnt sich auch der Stator zu drehen. Bei der stationären bzw. quasistationären Versuchsdurchführung sind

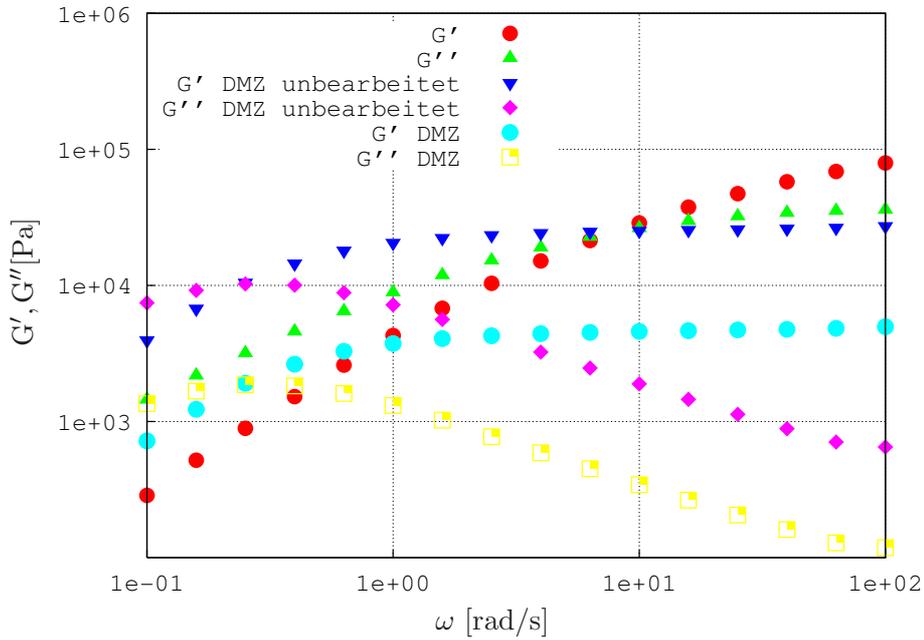


Abb. 4.25: Frequenzversuch Polydimethylsiloxan 50 °C

diese auftretenden Phänomene zu vernachlässigen. Durch die ständig wechselnde Bewegungsrichtung stimmen die Vorgabe der Magnetkupplung und die Antwort des Stators auf eine beschleunigte Bewegung nicht überein, und dynamische Messungen zur Detektierung der elastischen und viskosen Anteile sind ohne geeignete Korrekturen nicht möglich.

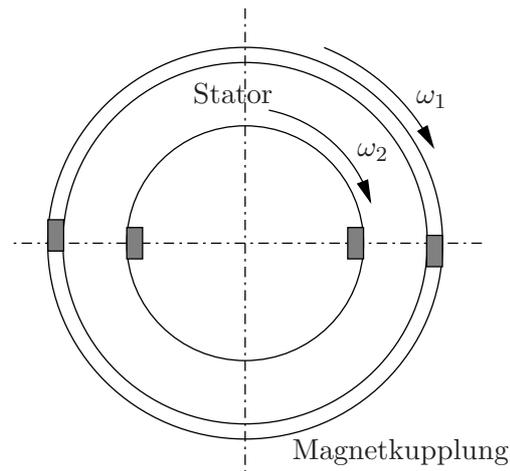


Abb. 4.26: Magnetkupplung und Stator

Bei der Vorgabe einer Sinusfunktion mit konstanter Auslenkung und Frequenz entspricht die Antwort des Materials ebenfalls einer Sinusfunktion, die jedoch gegenüber der Vorgabefunktion um den Winkel δ verschoben ist. Das bedeutet, dass die Abweichung der Vorgabefunktion von einer Sinuskurve, wie es bei der DMZ vorliegt, die gleiche Abweichung in der Antwortfunktion hervorruft, die wiederum um den Winkel δ verschoben ist. Die zeitliche Verzögerung durch den Schlupf zwischen den beiden Magneten kann wahrscheinlich durch einen zusätzlichen Phasenverschiebungswinkel korrigiert werden, der bei dynamischen Messungen für jede Frequenz angepasst werden muß. Durch einen optischen Sensor, der zeitlich synchron sowohl die Bewegung der äußeren Magnetkupplung und des inneren Rotors erfasst, kann der Schlupf kompensiert werden.

5 Experimentelle Ergebnisse

Nachdem im vorherigen Kapitel die Genauigkeit und Durchführbarkeit verschiedener Messmethoden mit der neuen DMZ vorgestellt worden waren, sollen im weiteren Verlauf drei unterschiedliche thermoplastische Polymere untersucht und charakterisiert werden. Bei zwei der drei Proben handelt es sich um Polyolefine, genauer gesagt um teilkristalline Polypropylene, die durch Polymerisation hergestellt werden. Das dritte Material ist ein thermoplastisches Polyester (Polycarbonat), welches im Gegensatz zum Polyolefin durch Polykondensation hergestellt wird [60; 77; 78].

Haupteinsatzgebiete von Polypropylen sind neben dem Spritzguß die Herstellung von Fasern und Folien, wohingegen Polycarbonat vor allem in der Elektronik und im Baugewerbe Verwendung findet [19].

Hauptaugenmerk liegt in der stationären rheologischen Charakterisierung der Materialien mit einem kommerziellen Rheometer und der neu entwickelten DMZ sowie der instationären Untersuchung, die im Wesentlichen mit dem kommerziellen Rheometer durchgeführt wurden. Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dienen stationäre Scherversuche, um so in einem weiteren Schritt geschäumtes Material untersuchen zu können.

Für die Verschäumung von thermoplastischen Kunststoffen werden physikalische oder chemische Treibmittel eingesetzt. Dabei bewirkt das Treibmittel durch freiwerdendes Gas eine Verdrängung der Polymermatrix.

Physikalische Treibmittel werden unter hohem Druck der Polymerschmelze hinzugefügt, ähnlich dem Einbringen von Kohlensäure in Wasser und bewirken eine Aufschäumung des Materials, sobald der Druck abgesenkt wird. Weitere Literatur zum Thema physikalisches Schäumen kann [21; 38; 59; 65; 81] entnommen werden.

Chemische Treibmittel eignen sich sehr gut für einfache Anforderungen, bei denen es um Kostensenkung und Gewichtsreduzierung geht. Die Zersetzungsreaktionen der chemischen Treibmittel zur Bildung von Gasen sind in exotherme und endotherme unterteilt. Bei einer exothermen Reaktion wird bei der Zersetzung mehr Energie abgegeben, als für

die Reaktion benötigt wird. Eine endotherme Reaktion hingegen benötigt eine kontinuierliche Wärmezufuhr, um die Gasentwicklung nicht zu unterbrechen [64]. Dazu ist eine Mindesttemperatur, die sogenannte Zersetzungstemperatur erforderlich, um mit chemischen Treibmitteln ein Aufschäumen des Materials zu erreichen. Die Verarbeitung der Treibmittel, die in sogenannten Masterbatches gebunden sind, um z. B. Ablagerungen des Treibmittels im Polymer zu minimieren, erfolgt durch die Vermischung mit dem eigentlichen Polymer, so dass ein Polymer-Treibmittel-Gemisch vorliegt [38; 52]. Ein gutes Beispiel für das Verständnis des Aufschäumprozesses ist die Schaumextrusion. Hierbei unterscheidet man vier Bereiche der Schaumbildung, die schematisch in Abb. 5.1 dargestellt sind. Im Zylinder des Extruders wird das Gemisch aufgeschmolzen und das Gas vermischt sich unter hohem Druck zu einer Polymer-Gas-Lösung (1). Neben dem freisetzen Gas bilden sich auch Rückstandsprodukte, welche die Eigenschaften des Polymers nachhaltig verschlechtern können [38; 70]. Durch den auftretenden Druckverlust an der Düse des Extruders setzt der Prozess der Zellnukleierung ein (2), woran anschließend das Blasenwachstum stattfindet (3) [81]. Das Wachstum einer Pore wird im Wesentlichen durch den Druck des Treibgases innerhalb der Zelle gesteuert. Betrachtet man das Kräftegleichgewicht an einer Gasblase, so erkennt man, dass das Porenwachstum solange andauert, bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem Innendruck der Gasblase und dem von außen wirkenden Schmelzedruck (Schmelzedruck und Viskosität des Materials) sowie einer Tangentialkraft (hervorgerufen durch die Dehnaviskosität, die Elastizität und die Oberflächenspannung der Schmelze) eingestellt hat [17; 38; 83]. Abschließend erfolgt die Schaumstabilisierung (4) zur Bildung einer homogenen Blasenverteilung, die durch ein Absenken der Temperatur erreicht wird.

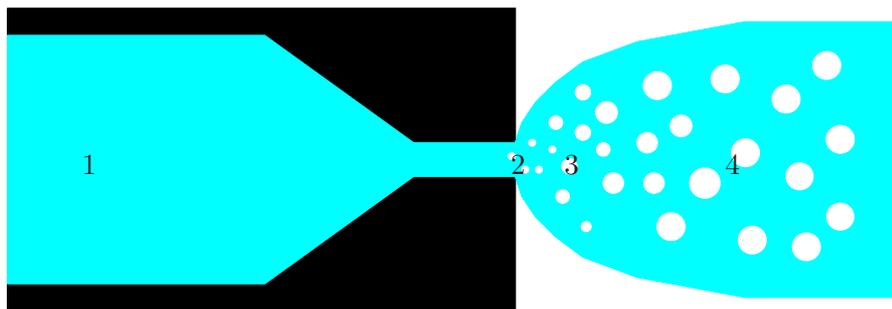


Abb. 5.1: Prozess der Schaumbildung während der Schaumextrusion [81]

Anders als bei der Probenkörperherstellung ohne Treibmittel, bei der aus einer Platte passende Rohlinge ausgefräst werden, ist es nicht ohne weiteres möglich, ein nicht aufgeschäumtes Gemisch aus Polymer und Treibmittel zu erhalten (in Abb. 5.1 bei 1). Deshalb muß der Aufschäumvorgang zunächst unterbunden werden, damit am Anfang jeder

Messung ein Gemisch aus Polymer und Treibmittel vorliegt, das nicht aufgeschäumt ist. Im weiteren Verlauf soll auf die Problematik und Herstellung geeigneter Proben näher eingegangen werden.

5.1 Polypropylenschmelze

Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Polypropylenarten untersucht. Zum einen Sabic PP 575P der Firma Sabic und zum anderen RF365MO der Firma Borealis. Die Dichte der beiden Kunststoffe ist gleich und beträgt $\rho = 905 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Die Unterschiede in der Kerbschlagzähigkeit nach Charpy bei einer Temperatur von $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ sind Tabelle 5.1 zu entnehmen. Der Schmelzflussindex (MFR) bei $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Probengewicht von $m = 2,16 \text{ kg}$ weist größere Unterschiede zwischen den beiden Polymeren auf. Der MFR ist bei RF365MO um den Faktor 2 größer und beträgt $20 \frac{\text{g}}{10 \text{ min}}$, was mit der geringeren Viskosität zusammenhängt [62; 63]. Somit weisen die beiden Polypropylenarten nicht nur im flüssigen, sondern auch im festen Bereich gewisse Unterschiede auf.

Tab. 5.1: Eigenschaften Polypropylen und Polypropylenschmelze

	PP 575P	RF365MO
Dichte $[\frac{\rho}{\text{m}^3}]$	905	905
Kerbschlagzähigkeit ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$) $[\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}]$	1,5	5,5
MFR ($T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$) $[\frac{\text{g}}{10 \text{ min}}]$	10	20

In einem weiteren Schritt ist RF365MO ein chemisches Treibmittel beigemischt worden, um ein mit Treibmittel beladenes Polymer untersuchen zu können. Der Herstellungsprozess der verschiedenen Probenkörper mit und ohne Treibmittel soll kurz gezeigt und erläutert werden.

Als Ausgangsmaterial dient Granulat, das zunächst in einem Extruder aufgeschmolzen und in einer Spritzgussmaschine zu einer Platte verarbeitet wird. Aus dieser Platte werden mit einer Fräse Probenkörper hergestellt, bei dem der Probendurchmesser 25mm und die Probenhöhe 4 mm beträgt.

Die Herstellung von Probenkörpern mit chemischem Treibmittel ohne eine Aufschäumung des Materials ist mit diesen Arbeitsschritten nicht durchführbar, da der Aufschäumprozess durch die hohe Verarbeitungstemperatur aktiviert wird. Deshalb muss

zunächst das vorhandene Granulat (Abb. 5.2 a) gemahlen werden. Anschließend erfolgt derselbe Vorgang mit dem chemischen Treibmittel (Abb. 5.2 b). Mit einer Präzisionswaage werden der gemahlene Kunststoff (Abb. 5.2 c) und das Treibmittel (Abb. 5.2 d) auf ein Gesamtgewicht von 44 g abgewogen, wobei das Treibmittel einen Gewichtsanteil von 4 % vom Gesamtgewicht besitzt. Die Größe der gemahlene Stücke beträgt nur noch wenige Millimeter, was zu einer einfacheren Dosierung und besseren Homogenisierung von Polymer und Treibmittel führt.

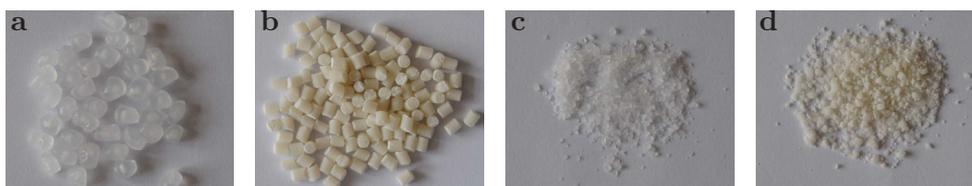


Abb. 5.2: Ausgangsmaterial Probenherstellung: a: Granulat, b: Treibmittel, c: Granulat gemahlen, d: Treibmittel gemahlen

Anschließend wird das Polymer-Treibmittel-Gemisch bei $T = 80\text{ °C}$ und $p = 10\text{ bar}$ zu einem Probenkörper gepresst. Das Resultat und der Unterschied zu einem gespritzten Probenkörper ist auf der linken Seite in Abb. 5.3 zu sehen. Die Probe ist nicht aufgeschäumt, hat keine gleichmäßige Oberfläche mehr und besitzt keine feste Struktur. Im Umgang mit der Probe muß darauf geachtet werden, dass diese durch eine zu starke Belastung (z. B. Druck) zerstört werden kann.

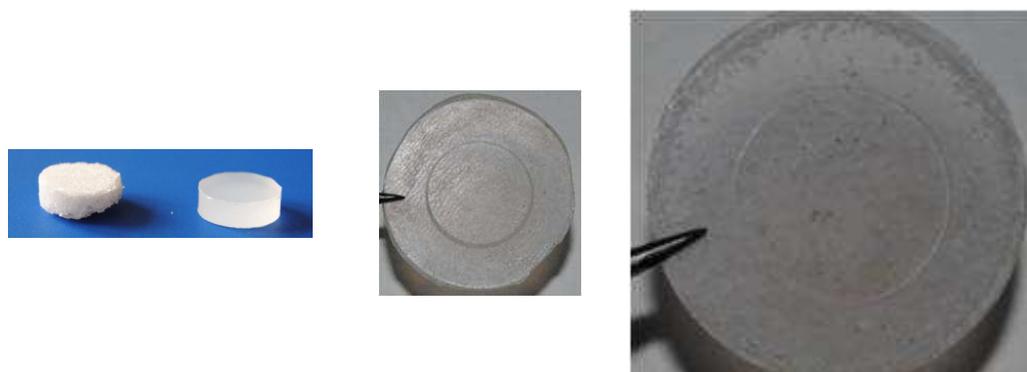


Abb. 5.3: Einfluss Herstellungsprozess: links: Probenkörper aus Polymer und Treibmittel (linke Probe) und gespritzter Probenkörper ohne Treibmittel (rechte Probe), Mitte: gespritztes aufgeschmolzenes Material, rechts: gepresstes aufgeschmolzenes Material mit Poren

Die erste Frage, die sich stellt, ist das Verhalten der gleichen Materialien bei unterschiedlichem Herstellungsprozess. Die Darstellung der Proben ohne Zusatz von Treibmittel, wenn diese zunächst aufgeschmolzen und nach der Messung wieder abgekühlt worden sind, ist in Abb. 5.3 zu sehen. In der Mitte ist gespritztes Material, auf der rechten Seite gepresstes Material ohne Treibmittel dargestellt. Hierbei ist auf der rechten Seite in Abb. 5.3 zu erkennen, dass sich kleine Gasblasen aufgrund der Verarbeitung innerhalb der Probe befinden. Dabei ist eine Anhäufung der Gasblasen im Randbereich und in der Mitte der Probe zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass der angewandte Herstellungsprozess einen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials nicht nur im festen Zustand hat, sondern auch bei der Verarbeitung der Polymerschmelze.

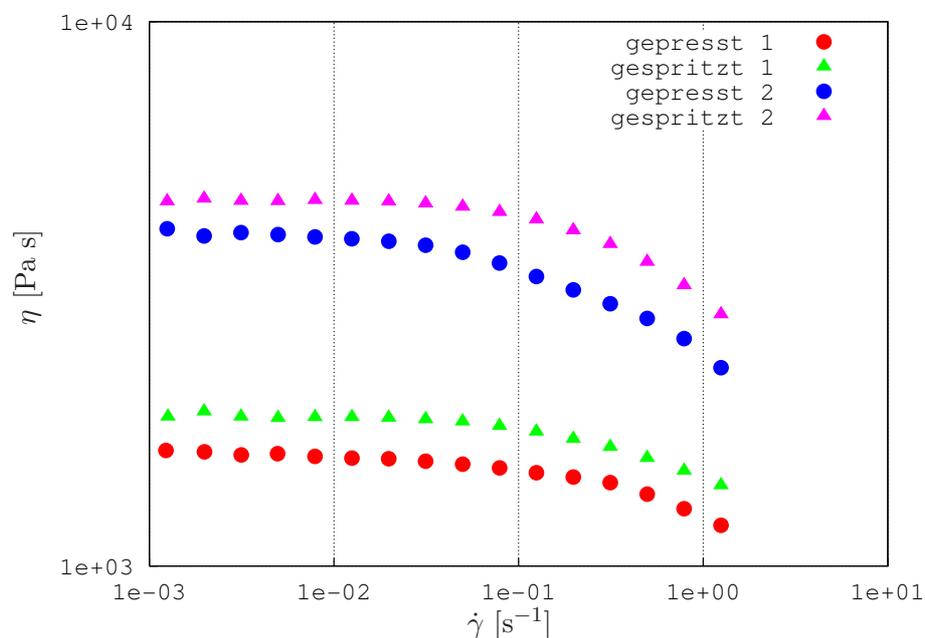


Abb. 5.4: Einfluss des Herstellungsprozesses auf die Viskosität

Wie sich der unterschiedliche Herstellungsprozess bei gleicher Messtemperatur von $T = 180 \text{ °C}$ auf die Scherviskosität auswirkt, ist in Abb. 5.4 für zwei Polypropylene ohne Treibmittel zu sehen. Hierbei kennzeichnet gepresst 1 und gespritzt 1 Borealis RF365MO und entsprechend bedeutet gepresst 2 und gespritzt 2, dass es sich hierbei um Sabic PP 575P handelt. Die beiden Materialien werden im weiteren noch genauer beschrieben und deren Verwendungszweck verdeutlicht. Die beiden gespritzten Materialien (gespritzt 1 und 2) weisen jeweils eine höhere Viskosität als die gepressten Materialien (gepresst 1 und 2) auf. Demnach bewirkt der Herstellungsprozess bei beiden Polymerschmelzen eine Minderung der Viskosität um etwa 20 %, was auf die vorhandenen Gasblasen innerhalb der

Schmelze zurückzuführen ist. Für die Verarbeitung sind solche Effekte nicht erwünscht, da die Qualität der Materialien negativ beeinflusst werden kann.

5.1.1 Sabic PP 575P

Bei diesem Polypropylen handelt es sich um ein Homopolymer, welches besonders für das Spritzgießen geeignet ist.

Zunächst ist in Abb. 5.5 ein Amplitudentest bei $T = 180\text{ °C}$ zu sehen, mit dem der LVB für den Frequenztest bestimmt wird. Wie in den Voruntersuchungen an dem Testfluid, ist dieser dynamische Versuch mit dem kommerziellen Rheometer und einer Platte-Platte-Geometrie (Durchmesser $d = 25\text{ mm}$) durchgeführt worden und zeigt das frequenzabhängige Deformationsverhalten des Speichermoduls G' . Eine Untersuchung des Verlustmoduls ist für Polymerschmelzen nicht nötig, da dieser i. d. R. später als der Speichermodul abfällt [57]. Bei drei konstant gehaltenen Winkelfrequenzen ($\omega_1 = 6\text{ rad/s}$, $\omega_2 = 20\text{ rad/s}$ und $\omega_3 = 500\text{ rad/s}$) sind die Amplitudentests durchgeführt worden. Die Deformationsamplitude zeigt dabei eine deutliche Abhängigkeit von der Winkelfrequenz auf das Verlassen des LVBs. Bei $\omega_1 = 6\text{ rad/s}$ endet der LVB bei einer Deformation von 40 %. Mit steigender Winkelgeschwindigkeit auf $\omega_2 = 20\text{ rad/s}$ sinkt die zulässige Deformation nur leicht auf 35 % ab, bevor der LVB verlassen wird.

Bei einer Winkelgeschwindigkeit von 500 rad/s beträgt die maximale Deformationsamplitude nur noch 20 %. Für den nachfolgenden Frequenztest ist zur korrekten Bestimmung der viskosen und elastischen Anteile eine Deformation zu wählen, die unterhalb der hier ermittelten Werte liegt, damit die Messungen im LVB stattfinden und nicht-lineare Effekte ausgeschlossen werden können.

In Abb. 5.6 ist ein dynamischer Zeitversuch bei $T = 180\text{ °C}$ zu sehen. Speicher- und Verlustmodul sind bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz ($\omega = 6,28\text{ rad/s}$) und einer kleinen konstanten Deformation von $\gamma = 1\text{ %}$ zeitabhängig gemessen worden. Die Wahl der Frequenz scheint zwar willkürlich, orientiert sich aber an Werten aus der Literatur [57]. Die Zeit ist linear auf der Abszisse, G' und G'' sind logarithmisch auf der Ordinate aufgetragen.

Die Auswertung des dynamischen Zeitversuchs dient zur Bestimmung der Ruhezeit (Equilibrierungszeit) beim Rotationsversuch und somit zur Messung der Viskosität. Hiermit kann die Strukturstärke des Polymers unter konstanten Bedingungen untersucht

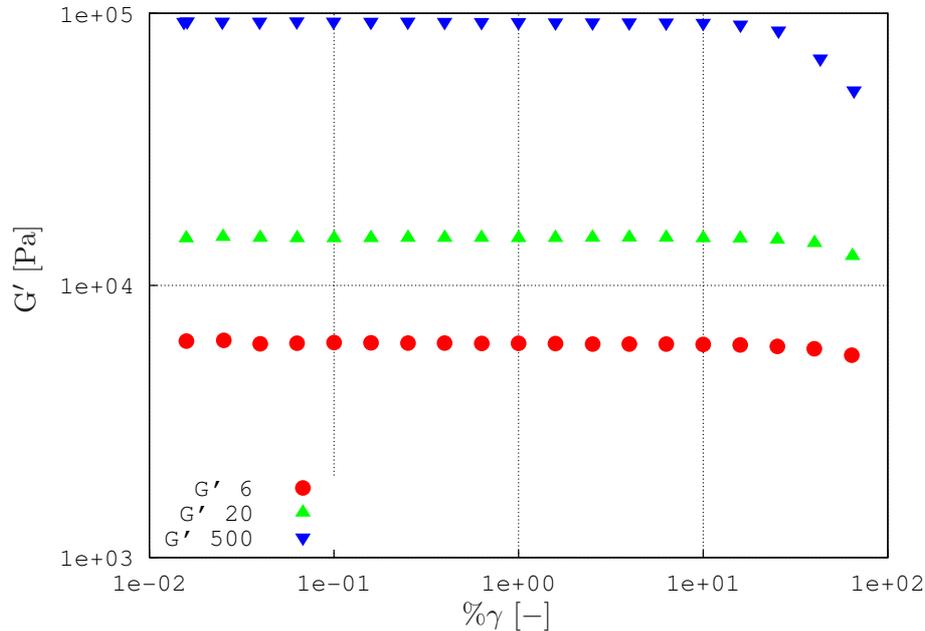


Abb. 5.5: Amplitudentest PP 575P T = 180 °C

werden. Die Auswertung des dynamischen Zeitversuchs dient dazu, eine einheitliche Ausgangsbasis für die folgenden Untersuchungen zu schaffen. Das Ansteigen der beiden Moduli zeigt zunächst ein sich änderndes Verhalten der Probe. Ab einer Messzeit von ca. 400 s ist ein konstanter Wert erreicht und die Werte von G' und G'' ändern sich nicht mehr. Durch diese „Ruhezeit“ ist die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sichergestellt.

In Abb. 5.7 sind die temperaturabhängigen Oszillationsversuche bei T = 180 °C und T = 200 °C zur Bestimmung des frequenzabhängigen Speicher- und Verlustmoduls gezeigt. Auch diese Versuche sind mit dem kommerziellen Rheometer durchgeführt worden, da oszillatorische Messungen mit der DMZ aufgrund der Trägheit der Magnetkupplung nicht realisiert werden können.

Die Deformation innerhalb des LVBs ist aus den vorherigen Untersuchungen bekannt und beträgt in diesem Fall $\gamma = 1$ %, wobei der Bereich der Winkelfrequenz von $\omega = 0,1$ rad/s bis $\omega = 100$ rad/s reicht. Man erkennt, dass die Temperatur einen Einfluss auf die beiden Moduli besitzt. Mit steigender Temperatur sinken Speicher- und Verlustmodul ab. Für niedrige Winkelfrequenzen überwiegt das viskose Verhalten des Materials, mit steigender Winkelgeschwindigkeit wachsen die elastischen Anteile stärker als die viskosen Anteile an. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass bei niedrigen Winkelfrequenzen das Langzeitverhalten einer Probe untersucht, bei hohen Winkelfrequenzen hingegen das

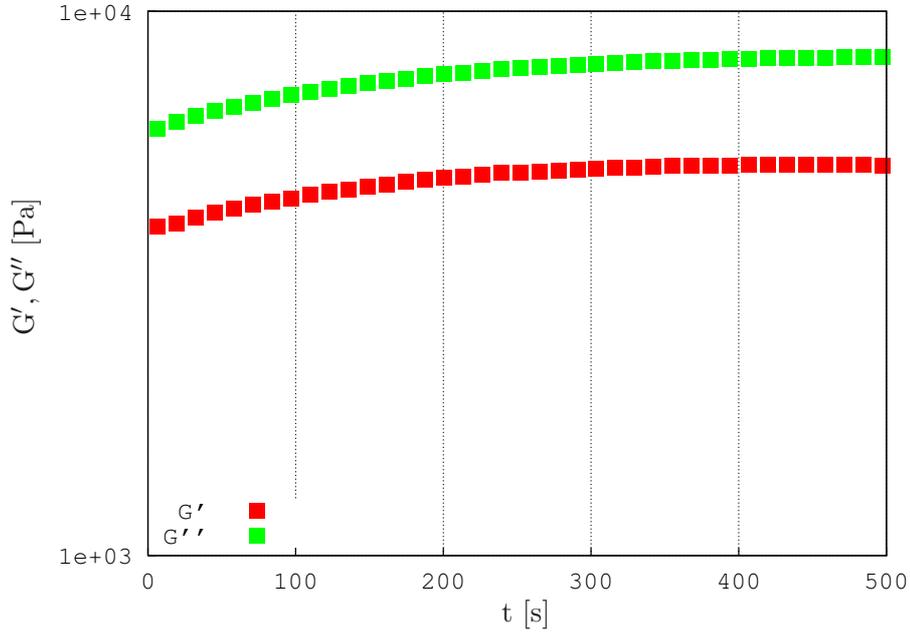


Abb. 5.6: Dynamischer Zeitversuch PP 575P T = 180 °C

Kurzzeitverhalten simuliert wird, da die Frequenz dem reziproken Wert einer Relaxationszeit entspricht. Der Schnittpunkt der beiden Moduli verschiebt sich mit zunehmender Temperatur von 55 rad/s bei T = 180 °C zu 65 rad/s bei T = 200 °C. Mit der Annahme, dass die Winkelgeschwindigkeit am Cross-Over-Punkt dem inversen Wert einer Relaxationszeit entspricht, ergibt sich eine Verringerung der Relaxationszeit von 0,018 s (bei T = 180 °C) auf 0,015 s (bei T = 200 °C).

Ein ähnliches Verhalten bezüglich der Temperatur ist für die Nullviskosität zu beobachten. Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität von PP 575P ab. In Abb. 5.8 sind drei Rotationsversuche zu sehen, die bei drei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt worden sind. Für T₁ = 180 °C beträgt die Nullviskosität $\eta_0 = 3500$ Pas. Diese fällt bei steigender Temperatur (T = 200 °C) auf $\eta_0 = 1500$ Pas ab und hat bei T = 210 °C nur noch einen Wert von $\eta_0 = 1000$ Pas. Der Scherratenbereich verläuft von 0,01 s⁻¹ bis 1 s⁻¹, da eine Auswertung für niedrigere Scherraten aufgrund des zu geringen Drehmoments keine reproduzierbaren Ergebnisse liefert.

Die Abweichungen der einzelnen Messergebnisse von den in Abb. 5.8 dargestellten Mittelwerten der Viskositätsmessungen liegen im Bereich von 15 %, welches mit der verwendeten Magnetkupplung ein sehr gutes Ergebnis darstellt. Der Übergang vom Bereich der Nullviskosität hin zum strukturviskosen Bereich beginnt für T₁ = 180 °C bei ca. $\dot{\gamma} = 0,6$ s⁻¹ und ist ebenso wie die Nullviskosität von der Temperatur abhängig. Mit

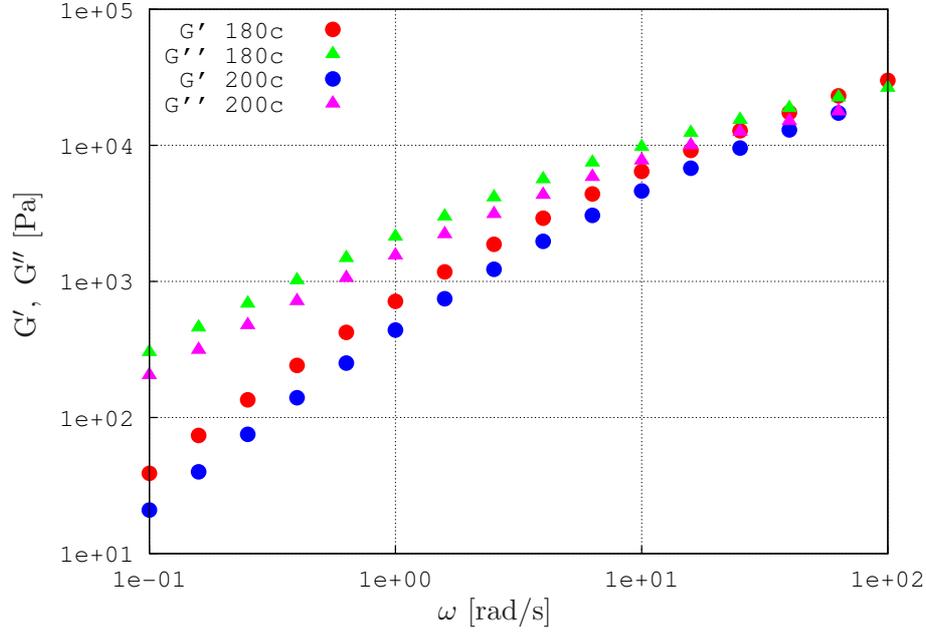


Abb. 5.7: Temperaturabhängiger Verlust- und Speichermodul PP 575P

steigender Temperatur verschiebt sich der Beginn hin zu höheren Scherraten. Die Auswertung für hohe Scherraten ist mit den hier verwendeten geometrischen Abmessungen (Spalt = 1000 μm) nicht durchführbar, da aufgrund der Zentripetalkraft die Probe den Messpalt verlässt.

Der Messfehler der DMZ bei der Bestimmung der Viskosität lässt sich durch eine lineare Fehlerabschätzung näherungsweise beschreiben. Dabei ist die Viskosität eine indirekte Messgröße, die von mehreren Größen abhängt und durch folgende Gleichung definiert ist, wobei eine konstante Temperatur angenommen werden soll [68]:

$$\eta = f(M, H, R_{\text{pp}}, \omega). \quad (5.1)$$

Die abhängigen Größen verursachen in Summe betrachtet einen Gesamtfehler des Systems. Neben den vorgegebenen Größen des Drehmomentes bzw. der Winkelgeschwindigkeit, beeinflussen auch die Spalthöhe H und der Plattenradius die Messergebnisse. Mit der bekannten Abhängigkeit lässt sich die Viskosität nach folgender Gl. beschreiben:

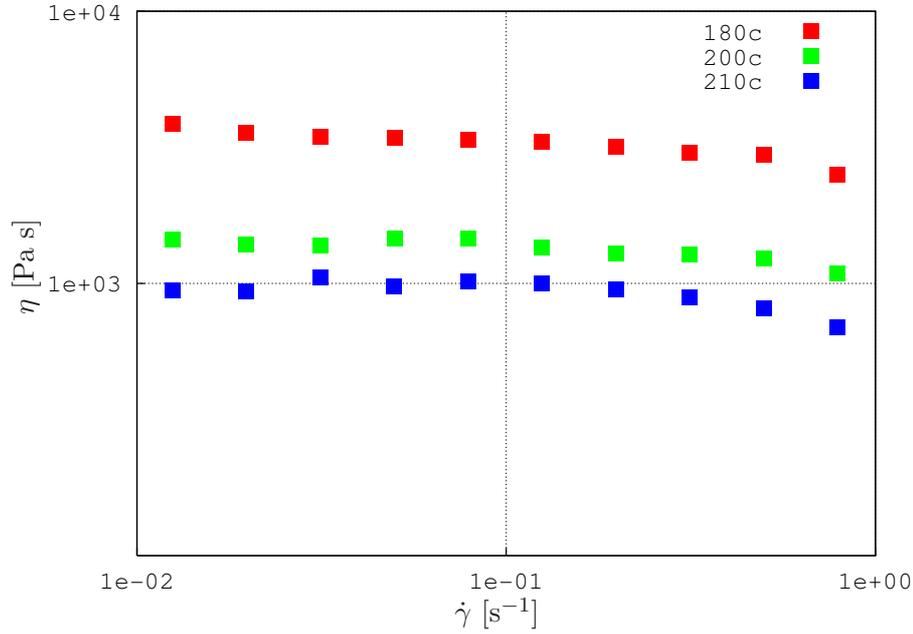


Abb. 5.8: Temperaturabhängige Viskosität PP 575P

$$\eta = \frac{2MH}{\pi R_{pp}^4 \omega}. \quad (5.2)$$

Es ist zu erkennen, dass bis auf den Radius, der in 4. Potenz in die Berechnung der Viskosität einfließt, alle anderen Größen eine lineare Abhängigkeit aufweisen. Mit Hilfe der linearen Fehlerfortpflanzung kann das Messergebnis der Viskosität durch den maximalen Fehler $\Delta\eta_{\max}$ und den Mittelwert der Viskosität berechnet werden [68].

Der Mittelwert der Viskosität $\bar{\eta}$ wird aus den Mittelwerten der Einflussgrößen nach folgender Gleichung berechnet:

$$\bar{\eta} = f(\bar{M}, \bar{H}, \bar{R}_{pp}, \bar{\omega}) \quad (5.3)$$

Die zugehörigen partiellen Ableitungen $\frac{\partial\eta}{\partial M}$, $\frac{\partial\eta}{\partial H}$, $\frac{\partial\eta}{\partial R_{pp}}$ und $\frac{\partial\eta}{\partial \omega}$ aus Gl. (5.3), erlauben es nun, den maximalen Fehler $\Delta\eta_{\max}$ nach Gl. (5.4)

$$\Delta\eta_{\max} = \left| \frac{\partial\eta}{\partial M} \Delta M \right| + \left| \frac{\partial\eta}{\partial H} \Delta H \right| + \left| \frac{\partial\eta}{\partial R_{pp}} \Delta R_{pp} \right| + \left| \frac{\partial\eta}{\partial \omega} \Delta \omega \right| \quad (5.4)$$

zu berechnen. Die Messunsicherheiten ΔM bis $\Delta \omega$ werden dabei mit den partiellen Ableitungen multipliziert. Da der ungünstigste Fall zu berücksichtigen ist, d. h. die Fehler addieren sich, ist der Betrag von den jeweiligen Termen zu bilden [68].

Somit ergibt sich ein Messergebnis für die Viskosität einer Probe von:

$$\eta = \bar{\eta} \pm \Delta\eta_{\max} \quad (5.5)$$

Die Angabe des prozentualen maximalen Fehlers erfolgt anhand des Quotienten aus maximalem Fehler der Viskosität und dem Mittelwert der Viskosität. Bei der Verwendung der DMZ ist besonders auf den Spaltabstand und den korrekten Radius zu achten, da diese Größen vom Benutzer beeinflusst werden können und somit zur besseren Genauigkeit der DMZ beitragen. Bei realen Messungen ist der Einfluss der Temperatur auf die Messergebnisse ebenfalls noch zu berücksichtigen und kann den Fehler noch vergrößern.

Die in Abb. 5.9 zu sehenden Spannversuche für die Temperaturen $T = 180 \text{ °C}$ und $T = 200 \text{ °C}$ zeigen gewisse Unterschiede zwischen dem kommerziellen Rheometer und der DMZ. Auf der linken Seite in Abb. 5.9 ist der Spannversuch für $T = 180 \text{ °C}$ gezeigt. Der Anstieg bis zum Erreichen einer konstanten Viskosität ist für das kommerzielle Rheometer und die DMZ nahezu gleich. Lediglich der erreichte stationäre Endwert weicht bei den beiden Systemen um ca. 15 % voneinander ab, was sich mit den im Vorfeld getätigten Viskositätsmessungen deckt und auf die Messunsicherheit und auf die Trägheit der DMZ zurückzuführen ist. Die Scherrate beträgt $\dot{\gamma} = 0,05 \text{ s}^{-1}$, womit der Spannversuch im Bereich der Nullviskosität durchgeführt worden ist. Die aus diesem Versuch zu bestimmende Relaxationszeit beträgt $t = 2,4 \text{ s}$ und kann bei einer Materialmodellierung solcher Versuche verwendet werden [23].

Der Spannversuch bei Erhöhung der Temperatur auf $T = 200 \text{ °C}$ ist in Abb. 5.9 rechts dargestellt. Die Scherrate beträgt wie bei 180 °C auch $0,05 \text{ s}^{-1}$. Hier ist zu erkennen, dass die stationäre Viskosität bei der höheren Temperatur schneller erreicht ist, was auf die geringere Viskosität der Probe zurückzuführen ist. Die Abweichungen zwischen dem kommerziellen Rheometer und der DMZ sind ähnlich zu den Abweichungen bei $T = 180 \text{ °C}$ und betragen 20 %. Mit der geringeren Viskosität bei höherer Temperatur ist eine leichte Verschlechterung der Messergebnisse erzielt worden, was auf das geringere Drehmoment zurückzuführen ist. Die Relaxationszeit beträgt $t = 1,8 \text{ s}$ und kann ebenfalls bei einer Materialmodellierung verwendet werden.

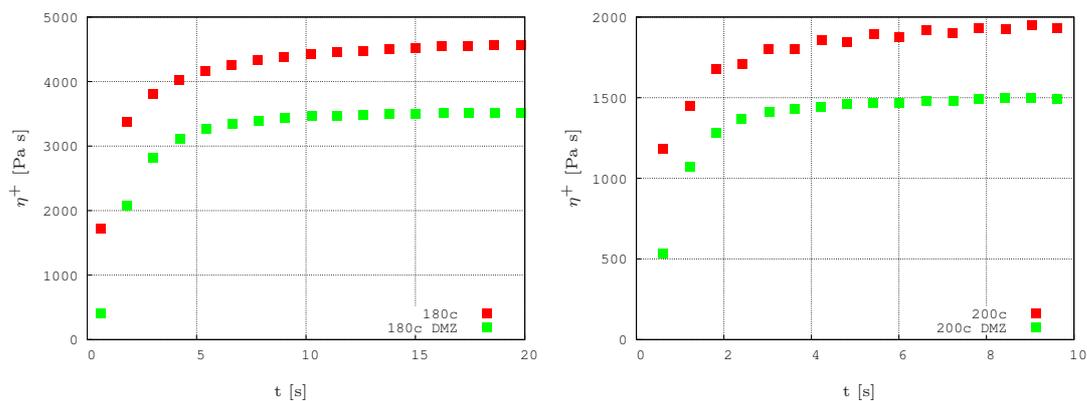


Abb. 5.9: Spannversuch PP 575P: links: 180 °C, rechts: 200 °C

In Abb. 5.10 ist die Druckabhängigkeit von PP 575P bei $T = 180\text{ °C}$ gezeigt. Für kleine Scherraten ist wiederum die Auflösung des Geräts zu erkennen. Die Viskosität nähert sich erst mit steigender Scherrate und damit auch anwachsendem Drehmoment einem konstanten Wert der Viskosität an.

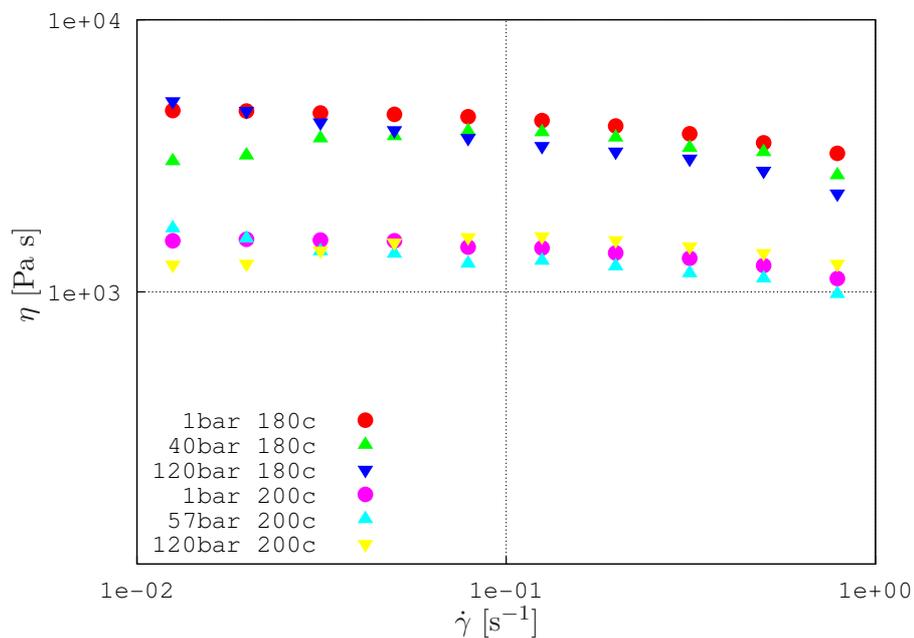


Abb. 5.10: Druckabhängigkeit der Viskosität von PP 575P bei 180 °C und 200 °C

Ebenfalls in Abb. 5.10 ist die druckabhängige Viskosität bei $T = 200\text{ °C}$ zu sehen. Wie auch bei 180 °C ist im Bereich von kleinen Scherraten ($\dot{\gamma} \leq 0,01\text{ s}^{-1}$) kein konstanter Verlauf der Viskosität zu erreichen. Mit anwachsender Scherrate und damit verbunden

einem ansteigenden Drehmoment erhält man unabhängig vom Druck einen konstanten Wert der Nullviskosität.

Im untersuchten Druckbereich bis 120 bar konnte keine Druckabhängigkeit für den Temperaturbereich von $T = 180\text{ °C}$ bis $T = 200\text{ °C}$ festgestellt werden. Wie aus der Literatur bekannt ist, hat eine Druckerhöhung um 1000 bar bei Polymerschmelzen denselben Einfluss auf die Viskosität, wie eine Temperturverringerung um ca. 40 °C [11; 30; 42].

5.1.2 Borealis RF365MO

Beim zweiten Material handelt es sich um ein Polypropylen, das durch die Zumischung eines Treibmittels aufgeschäumt werden soll. Im Vordergrund steht die Bestimmung der Viskosität bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Aufschäumgraden, die durch die Regulierung des Druckes erreicht werden sollen. Alle Versuche werden unter den Bedingungen durchgeführt, dass der Gewichtsanteil des Treibmittels 4 % des Gesamtgewichts der Probe entspricht.

Das verwendete Treibmittel Hydrocerol ITP 818 von Clariant besitzt laut Herstellerangaben eine Zersetzungstemperatur von $T = 160\text{ °C}$ und liegt damit unterhalb der Schmelzetemperatur von RF365MO. Um sicherzustellen, dass bei den vorgegebenen Meßtemperaturen ein Aufschäumprozess stattfindet und welche Art von Reaktion vorliegt (endo- oder exotherm), wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) und eine Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) (engl.: Differential Scanning Calorimetry (DSC)) durchgeführt. Die TGA dient dazu, die Änderung der Masse in Abhängigkeit der Temperatur zu messen. Dazu wird die Probe auf eine Halterung in das Innere der Meßeinrichtung gelegt und die Änderung der Masse bei unterschiedlichen Temperaturen mit einer Mikrowaage gemessen.

Im linken Bild in Abb. 5.11 ist die Auswertung der TGA bis zu einer Temperatur von $T = 600\text{ °C}$ mit einer Aufheizrate von 20 °C/min dargestellt. Auf der x-Achse ist die Temperatur, auf der y-Achse zum einen der Prozentanteil der Masse und zum anderen dessen Ableitung aufgetragen. Die Ableitung setzt sich nach Gl. (5.6) aus dem Quotienten aus der Differenz der prozentualen Massen und der entsprechenden Zeitspanne zusammen

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\Delta m}{\Delta t}. \quad (5.6)$$

Bis zu einer Temperatur von $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ist keine Abnahme der Masse zu erkennen, so dass auch keine Zersetzung stattfindet und kein Gas freigesetzt wird.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur reagiert das Treibmittel und eine Zersetzung mit freiwerdendem Gas entsteht. Dies ist mit einer Massenabnahme von ca. 3,3 mg (entspricht etwa 10 % der Gesamtmasse) verbunden. Betrachtet man die zeitliche Massenänderung, so ist ein Anstieg ab einer Temperatur von $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ zu sehen, das Maximum wird bei $T = 165 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Daran anschließend folgen zwei weitere Massenabnahmen bzw. zwei weitere Erhöhungen bei ca. $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$, die auf eine weitere Zersetzung und damit freiwerdendes Gas hindeuten.

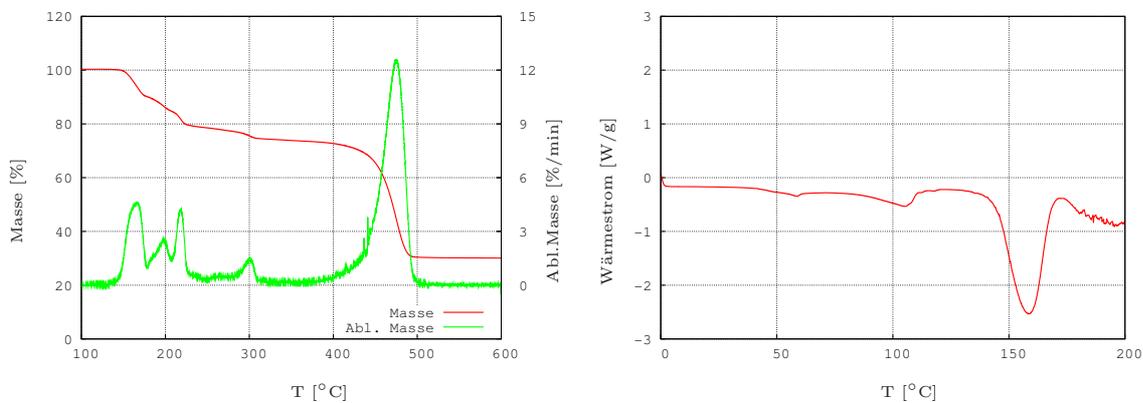


Abb. 5.11: Thermoanalyse: links: thermogravimetrische Analyse mit einer Aufheizrate von $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, rechts: Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Verarbeitung erfolgt normalerweise erst nach der Zersetzung des Treibmittels, um eine optimale Gasausbeute zu erzielen. Die von Clariant empfohlene Verarbeitungstemperatur liegt bei $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$, die sich mit der Auswertung der TGA deckt.

Bei einer Temperatur von ca. $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die nächste Massenabnahme zu beobachten. Hier findet die Zersetzung des Trägermaterials für das Treibmittel statt. Bis zu einer Temperatur von $T = 475 \text{ }^\circ\text{C}$ ist keine weitere Änderung der Masse zu sehen, was in der Ableitung der Masse sehr gut zu erkennen ist. Ab dieser Temperatur findet die vollständige Zersetzung des Trägerpolymeren statt, was zu einer deutlichen Abnahme der Masse führt. Der Rückstand von ca. 9,3 mg besteht aus Mineralien bzw. Nukleierungsmitteln und besitzt einen Anteil von 30 % an der Gesamtmasse des Treibmittels.

Im rechten Bild ist die Auswertung der DDK zu sehen, womit Rückschlüsse auf die chemische Reaktion des Treibmittels erhalten werden können. Während der Untersuchung werden zwei Tigel (Probentigel und leerer Referenzigel) mit einer definierten Heizrate

beaufschlagt, das Treibmittel ist dabei mechanisch nicht belastet. Durch auftretende Reaktionen im Probenzylinder kommt es zu einer Temperaturänderung im Vergleich zu dem leeren Referenzzylinder. Die Änderung des Wärmestroms wird mit steigender Temperatur gemessen und ausgewertet.

Hier ist der Wärmestrom über der Temperatur aufgetragen. Im untersuchten Bereich bis 200 °C findet bei der Zersetzungstemperatur von 165 °C eine endotherme Reaktion statt, da der Wärmestrom abfällt und Energie zugeführt werden muss.

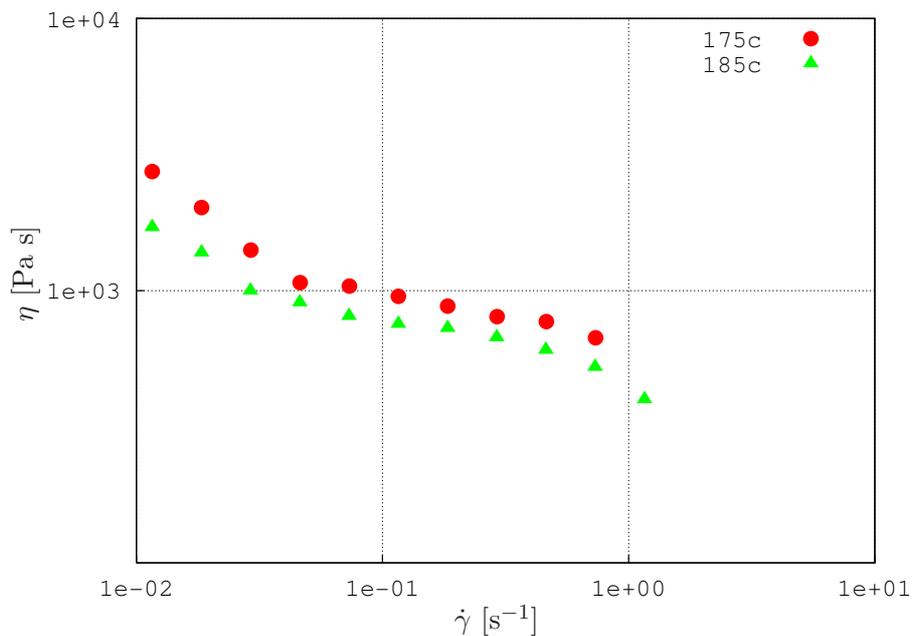


Abb. 5.12: Temperaturabhängige Viskosität RF365MO ohne Treibmittel mit Magnetkupplung

Die ersten Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sind in Abb. 5.12 dargestellt. Die Viskosität des gepressten Probenkörpers ohne Treibmittel ist für zwei Temperaturen logarithmisch über der Scherrate dargestellt. Für niedrige Scherraten können aufgrund des geringen Drehmoments erst ab einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,08 \text{ s}^{-1}$ reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden. Bei Scherraten $\dot{\gamma} > 2 \text{ s}^{-1}$ ist der Spalt nicht mehr korrekt befüllt, was sich durch ein Absinken des Drehmoments bei steigender Geschwindigkeit bemerkbar macht. Die Viskosität ist nicht so stark von der Temperatur abhängig, wie es bei dem ersten untersuchten Material der Fall war. Die Nullviskosität bei $T = 175 \text{ °C}$ beträgt ca. 1000 Pas und sinkt mit steigender Temperatur (185 °C) auf ca. 800 Pas ab.

Die Untersuchung der Polymerschmelze mit Treibmittel ist nur unter Druck durchzu-

führen, da das Material sonst vollständig aufschäumen würde. Da sich durch eine Reduzierung des Drucks im Inneren der DMZ das Volumen der Probenkörper ändert, ist es zunächst erforderlich, das Volumen der Proben bei unterschiedlichen Drücken zu bestimmen, um den Spalt zwischen der Messgeometrie richtig einstellen zu können. Hierzu sind zwei unterschiedliche Methoden möglich, um einen definierten Aufschäumgrad zu erreichen. Zunächst muss die Probe unter einem Druck von $p = 50$ bar erhitzt und aufgeschmolzen werden. Durch den hohen Druck wird das Aufschäumen des Treibmittels verhindert. Nach ca. sechs Minuten ist zum einen die Probe aufgeschmolzen, zum anderen ist das Treibmittel jetzt vollständig in der Polymerschmelze gelöst.

Bei der ersten Methode wird der Druck zunächst auf $p = 25$ bar reduziert, wodurch der Aufschäumprozess startet und das Probenvolumen zunimmt. Danach wird ein Messspalt eingestellt, der größer ist, als der Messspalt der Probe bei $p = 50$ bar. Bei der zweiten Methode wird zunächst der Messspalt eingestellt, der wiederum größer sein muß, als der Messspalt bei $p = 50$ bar und anschließend der Druck reduziert. Zum Schluß wird die Probe abgekühlt, um den genauen Messspalt und den Durchmesser der Probe zu bestimmen. Die Kühlrate beträgt etwa $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

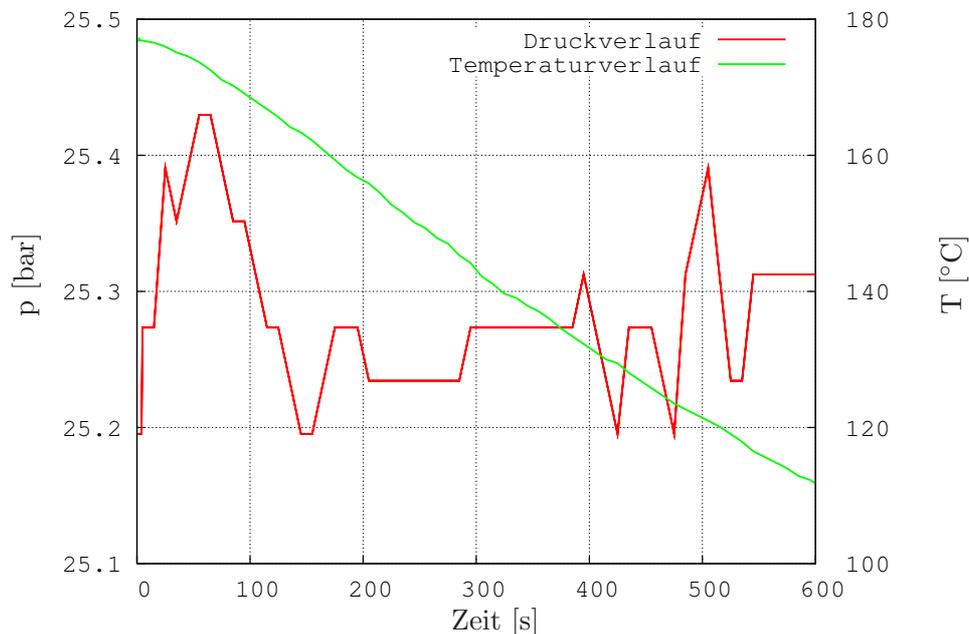


Abb. 5.13: Druck- und Temperaturverlauf im Inneren der DMZ während einer Probenuntersuchung

In Abb. 5.13 ist sowohl der Abkühlvorgang als auch der Druckverlauf während der Probenuntersuchung über der Zeit dargestellt, wobei die Abweichung des Drucks ca. 1 % be-

trägt. Damit ist sichergestellt, dass nahezu ein konstanter Druck auf die Probe während der Untersuchungen herrscht. Hierbei ergibt sich eine korrekte Befüllung der Geometrie, wenn der Spalt statt 1,1 mm, wie es für den Fall bei $p = 50$ bar nötig ist, 1,5 mm groß ist.

Die Änderung des Volumens aufgrund des Aufschäumvorgangs ist für beide Methoden identisch. Betrachtet man die Proben unter einem Mikroskop und wertet die Aufnahmen mit gleicher Auflösung aus, so ist zu erkennen, dass das Ausgangsvolumen bei $p = 50$ bar (Abb. 5.14 linke Seite) mit absinkendem Druck auf $p = 24$ bar durch das freigesetzte Gas anwächst (Abb. 5.14 rechte Seite). Hierbei ändert sich die Höhe der Probe durch die Druckreduzierung bei gleichbleibendem Durchmesser. Bis zu einer Druckreduzierung auf 30 bar im Inneren der DMZ ist keine Volumenzunahme zu erkennen. Die wandnahen Blasen an der Oberseite der Probe auf der linken Seite in Abb. 5.14 sind wahrscheinlich dadurch entstanden, dass die Probe beim Einlegen auf die untere Geometrie zu heiß geworden ist. Die noch zu erkennenden Schlieren in der Probe sind Rückstände des Treibmittels.

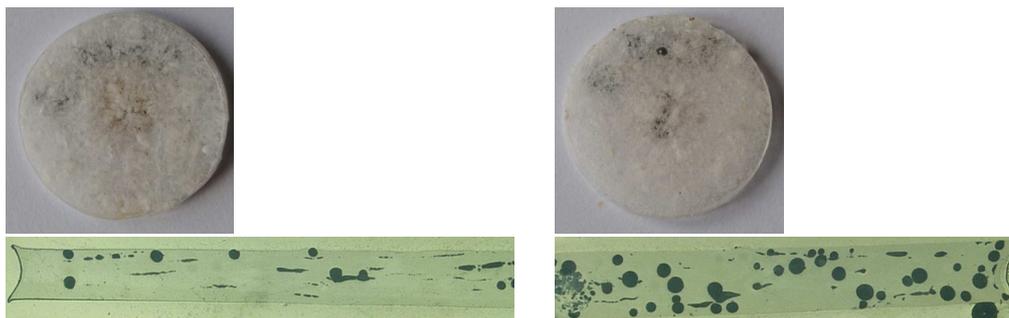


Abb. 5.14: Proben nach Herstellungsprozess: links: nicht aufgeschäumt, rechts: aufgeschäumt

Als erstes sollen die temperaturabhängigen Viskositäten des nicht aufgeschäumten Materials in Abb. 5.15 betrachtet werden. Wie bei den Proben ohne Treibmittel ist die temperaturabhängige Viskositätsänderung nicht sehr stark ausgeprägt. Die Nullviskosität bei $T = 177$ °C beträgt 1400 Pas.

Mit steigender Temperatur auf $T = 190$ °C hat die Schmelze ab einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,15$ s⁻¹ eine Nullviskosität von 950 Pas. Das geringere Drehmoment, das benötigt wird, um die Probe bei gleicher Scherrate aber unterschiedlicher Temperatur zu drehen, zeigt den eingeschränkten Bereich der Viskositätsmessung bei höheren Temperaturen. Im Vergleich zum Material ohne Treibmittel (Abb. 5.12) ist ein leichter Viskositätsan-

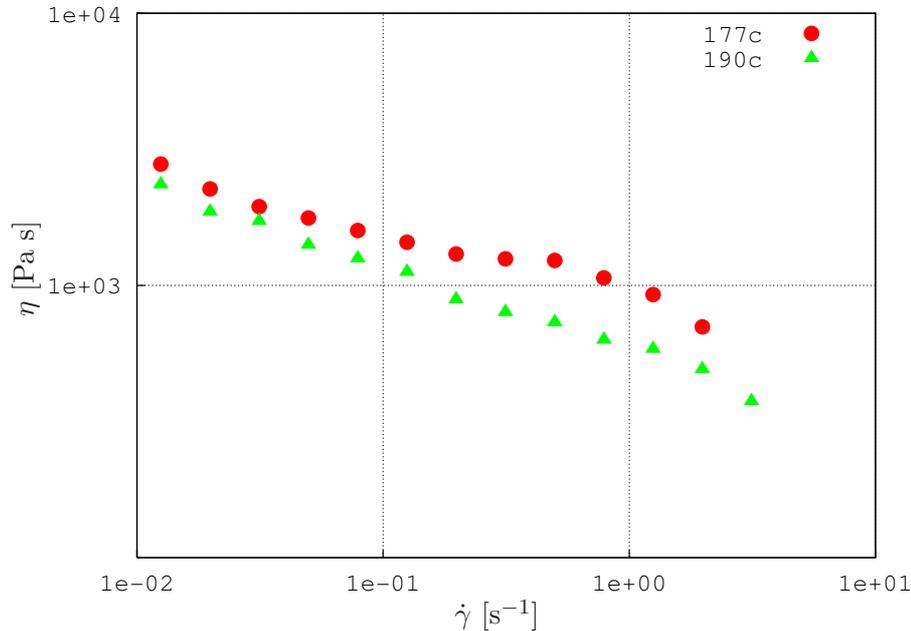


Abb. 5.15: Temperaturabhängige Viskosität RF365MO mit Treibmittel nicht aufgeschäumt bei 50 bar Innendruck

stieg zu erkennen, der auf Rückstände des Treibmittels in der Probe zurückzuführen ist. Ebenso ist bei der Verwendung von Treibmitteln der Einfluss des Druckes im nicht aufgeschäumten Zustand auf die Nullviskosität nicht vollständig geklärt, sodass hier ebenfalls eine leichte Erhöhung der Viskosität stattgefunden haben könnte.

Druckabhängige Messergebnisse bei einer konstanten Temperatur ($T = 175 \text{ }^\circ\text{C}$) für die Polymerschmelze mit Treibmittel sind in Abb. 5.16 zu sehen. Hierbei ist zu erkennen, dass sowohl der Druck von $p = 50 \text{ bar}$ als auch bei $p = 34 \text{ bar}$ keinen Einfluss auf die Viskosität besitzt. Hier hat keine Aufschäumung des Materials stattgefunden.

Betrachtet man die Viskositätskurve bei einem Innendruck von $p = 24 \text{ bar}$ (Kreise) ist eine deutliche Zunahme der Viskosität zu erkennen. Durch die Aufschäumung ist gegen jede Erwartung ein Viskositätsanstieg zu sehen, was allerdings auf die verwendete Probe zurückzuführen ist. Derselbe Versuch bei 24 bar (Dreiecke) zeigt keinen wesentlichen Einfluss des Aufschäumprozesses auf die Viskosität. Der Effekt dieser zwei exemplarisch durchgeführten Messungen ist auf die unterschiedliche Probencharge und damit verbundene Verteilung des Treibmittels im Material bei gleichem Herstellungsprozess, Aufschäumvorgang und Versuchsdurchführung zurückzuführen. Eine Vergleichsmessung mit dem kommerziellen Rheometer unter Umgebungsdruck und komplett aufgeschäumten Material zeigt eine deutliche Reduzierung der Viskosität (Kreise) auf 600 Pas, wie

es aus der Literatur bekannt ist [67].

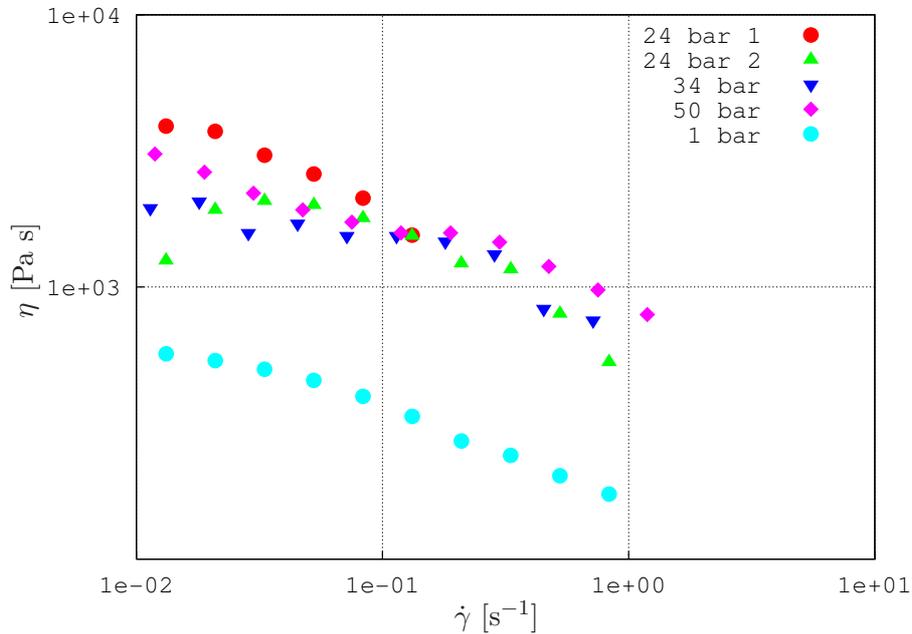


Abb. 5.16: Druckabhängige Viskosität RF365MO aufgeschäumt bei $T = 175$ °C und verschiedenen Drücken

Zur Beschreibung dieses Effektes der unterschiedlichen Viskositäten sollen die zugehörigen Proben im Weiteren gezeigt und damit eine Erklärung gegeben werden, warum die Viskositätsmessung der aufgeschäumten Probe große Schwierigkeiten bereitet und nur eingeschränkt funktioniert. In Abb. 5.17 ist eine Probe des aufgeschäumten Materials nach der Abkühlung dargestellt, die nach der ersten Methode hergestellt wurde. Die Probe ist bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,05$ rad/s, was einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,42$ s⁻¹ entspricht für 3 Minuten belastet worden. Man erkennt, dass sich die Probe mit zunehmender Geschwindigkeit entmischt und Bereiche entstehen, in denen kein Polymer mehr enthalten ist. Die zugehörigen Mikroskopaufnahmen auf der rechten Seite in Abb. 5.17 zeigen keine homogene Verteilung der Gasblasen. Die gekennzeichneten Bereiche zeigen eine ausgeprägte Entmischung, was die Bestimmung der Viskosität nahezu unmöglich macht.

Der Vorteil der zweiten Methode besteht darin, dass am Anfang eine zusätzliche Durchmischung der Probenkörper durchgeführt werden kann. Dazu wird die Probe unter Druck zunächst für 5 Minuten bei $\omega = 0,05$ rad/s gedreht und anschließend zwischen den beiden Platten der Messgeometrie aufgeschäumt. Danach wird der korrekte Messspalt eingestellt, indem wie bei den Proben ohne Treibmittel auch zunächst der obere Totpunkt

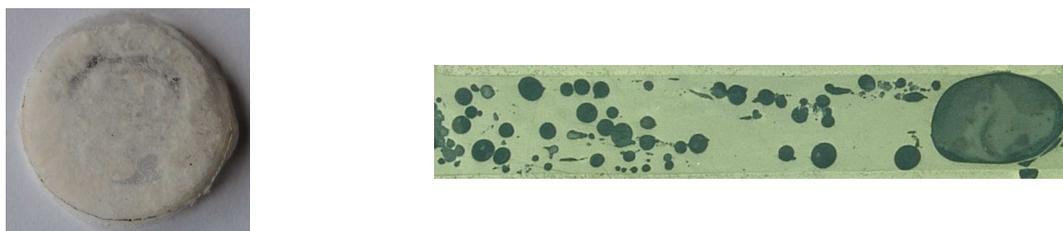


Abb. 5.17: Probenherstellung nach der 1. Methode ($p = 24$ bar, $\omega = 0,05$ rad/s). Links: Draufsicht, rechts: Mikroskopaufnahme des Mittenschnitts

der DMZ angefahren wird und dann auf die Nulllage des Systems gefahren wird. Die nicht aufgeschäumte Probe zeigt keine Veränderung im Vergleich mit der ersten Methode. Die entsprechenden Proben des aufgeschäumten Materials sind in Abb. 5.18 für drei unterschiedliche Geschwindigkeiten zu sehen. Durch die vorangegangene Durchmischung zeigt sich bereits bei Probe a eine deutlich homogenere Verteilung, obwohl hier keine Geschwindigkeit vorgegeben worden ist. Bei Probe b beträgt die Winkelgeschwindigkeit $\omega = 0,01$ rad/s und wird für 3 Minuten aufrechterhalten. Die Verteilung und Größe der Gasblasen ist noch immer, bis auf zwei kleine Stellen sehr gut. Bei weiterer Vergrößerung der Winkelgeschwindigkeit auf $\omega = 0,05$ rad/s ist aber auch innerhalb der Probe c eine Entmischung des Polymer-Treibmittel-Gemisches zu erkennen. Hier konnten drei Bereiche ausgemacht werden, die kein Polymergemisch mehr enthalten und somit zu abweichenden Ergebnissen bei höheren Scherraten führen.

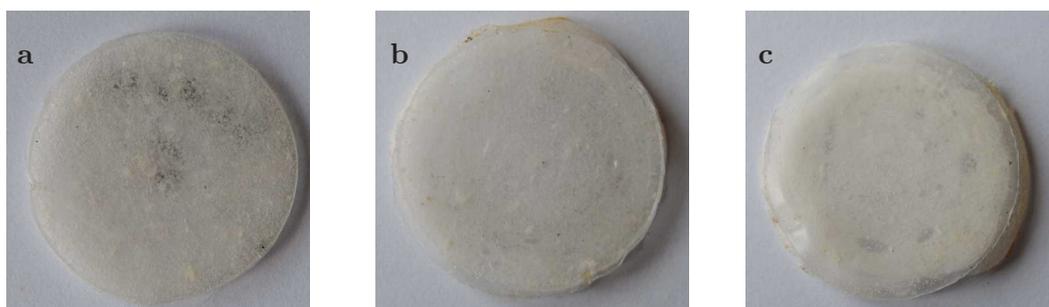


Abb. 5.18: Einfluss der Winkelgeschwindigkeit bei der Herstellungsmethode 2. Probendraufsicht: a): $\omega = 0$ rad/s, b): $\omega = 0,01$ rad/s, c): $\omega = 0,05$ rad/s

In Abb. 5.19 ist die zugehörige Mikroskopaufnahme der Probe b aus Abb. 5.18 bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,01$ rad/s zu sehen. Auf der linken Seite ist eine große Blase zu sehen, die sich am äußeren Rand der Probe befindet. Oberhalb und

rechts der Blase sind zwei kleinere Blasen zu erkennen, die sich mit der großen Blase vermischen. Dieses Phänomen ist auch auf der rechten Seite in Abb. 5.19 zu erkennen. Mehrere kleine Blasen vermischen sich zu einer größeren Blase, jedoch ist die Geschwindigkeit noch nicht ausreichend hoch, dass die Poren aus der Probe herausgedrückt werden.

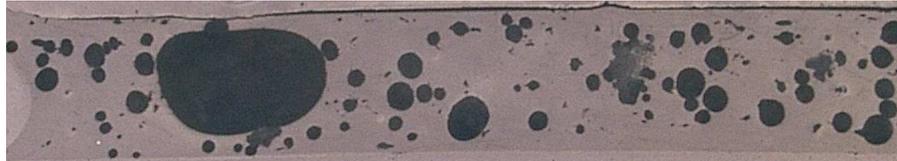


Abb. 5.19: Mikroskopaufnahme RF365MO bei $p = 24$ bar und $\omega = 0,01$ rad/s

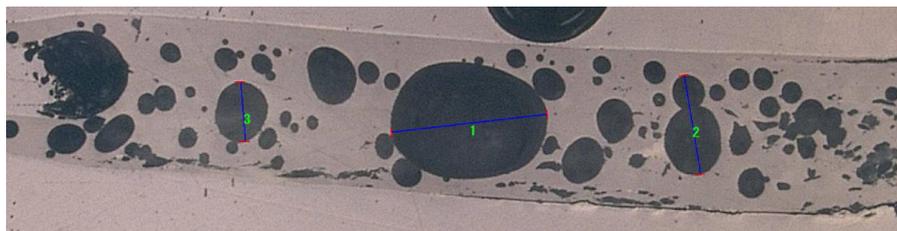


Abb. 5.20: Mikroskopaufnahme RF365MO bei $p = 24$ bar und $\omega = 0,05$ rad/s

Bei steigender Geschwindigkeit auf $\omega = 0,05$ rad/s ist in Abb. 5.20 die entsprechende Mikroskopaufnahme dargestellt. Hier ist nicht nur eine große Blase zu erkennen, sondern zwei. Die anfänglich am linken Rand vorhandene Blase ist weiter nach außen gewandert und verlässt die Probe, was zu einer Einschnürung des Randes führt. Dies ist neben der Bildung von Hohlräumen in der Probe ein weiterer unerwünschter Nebeneffekt bei der Bestimmung der Viskosität von verschäumten Proben.

In der Mitte von Abb. 5.20 ist eine weitere Blase zu erkennen, die ein wesentlich größeres Volumen besitzt als die Poren bei keiner bzw. geringen Belastung. Links und rechts neben dieser Blase sind zwei weitere Poren zu erkennen, die sich mit umliegenden Blasen zu einer größeren Pore verbinden. Diese Bildung von Agglomeraten ist der Hauptgrund dafür, dass die Viskositätsbestimmung mit Schwierigkeiten verbunden ist. Durch eine geeignete Probenherstellung ist dieses Verhalten vermutlich zu unterbinden oder zumindest soweit zu beseitigen, dass Messungen mit unterschiedlichen Aufschäumgraden möglich sind.

5.2 Polycarbonatschmelze

Aufgrund der hohen Verarbeitungstemperatur von bis zu $T = 320\text{ °C}$ kann das hier untersuchte Material nur mit dem kommerziell vorhandenen Rheometer hinsichtlich der rheologischen Eigenschaften untersucht werden. Die experimentellen Daten sollen für die später durchgeführte Materialmodellierung benutzt werden.

Der hier verwendete amorphe Thermoplast ist Makrolon 2805 (PC 2805) der Bayer AG und zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit im Bereich von -150 °C bis 135 °C aus. Ab ca. $T = 220\text{ °C}$ ist die Schmelzetemperatur erreicht. Bis zu einer Temperatur von 320 °C kann Makrolon 2805 ohne eine dauerhafte Schädigung verarbeitet werden. Bei längerem Einwirken von Temperaturen über 320 °C beginnt die thermische Zersetzung, was neben der Kohlendioxidabspaltung auch zu einer Verfärbung des Materials führt. Üblicherweise ist Makrolon glasklar und liegt in Form von Granulat vor. Aufgrund der Wasseraufnahme von ca. $0,2\%$ muss zur Verarbeitung des Materials eine vorherige Trocknung stattfinden, da der Verarbeitungsprozess bei einem Wassergehalt von $> 0,02\%$ beim Spritzgießen und $> 0,01\%$ beim Extrusionsprozess in der Schmelze gestört wird. Für die Trocknung wird aus diesem Grund ein Drucklufttrockner eingesetzt [26], der ein Fassungsvermögen von einem Liter besitzt (Abb. 5.21). Das Granulat wird zunächst für 2-3 Stunden bei $T = 110\text{ °C}$ und anschließend 1-2 Tage bei $T = 80\text{ °C}$ getrocknet, so dass ein Feuchtegrad von unter $0,01\%$ erreicht wird.

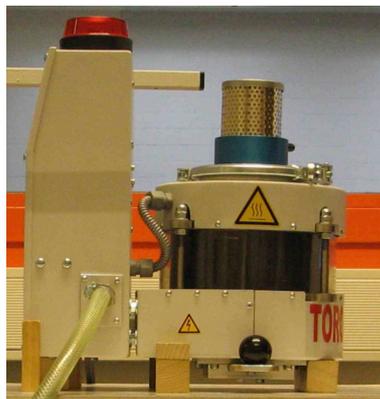


Abb. 5.21: Toro-Systems TR-Dry-Jet Mini Drucklufttrockner

Die temperaturabhängigen Viskositätsmessungen von PC 2805 sind in Abb. 5.22 zu sehen. Bei einer Temperatur von 260 °C beträgt die Nullviskosität 1500 Pas und verringert sich bei einem Temperaturanstieg von 60 °C auf 220 Pas . Der newtonsche Bereich reicht

in Abhängigkeit der Temperatur bis zu einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 80 \text{ s}^{-1}$. Je niedriger die Temperatur ist, umso früher wird der Bereich verlassen. Bei einer Messtemperatur von $260 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt die entsprechende Scherrate nur noch $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

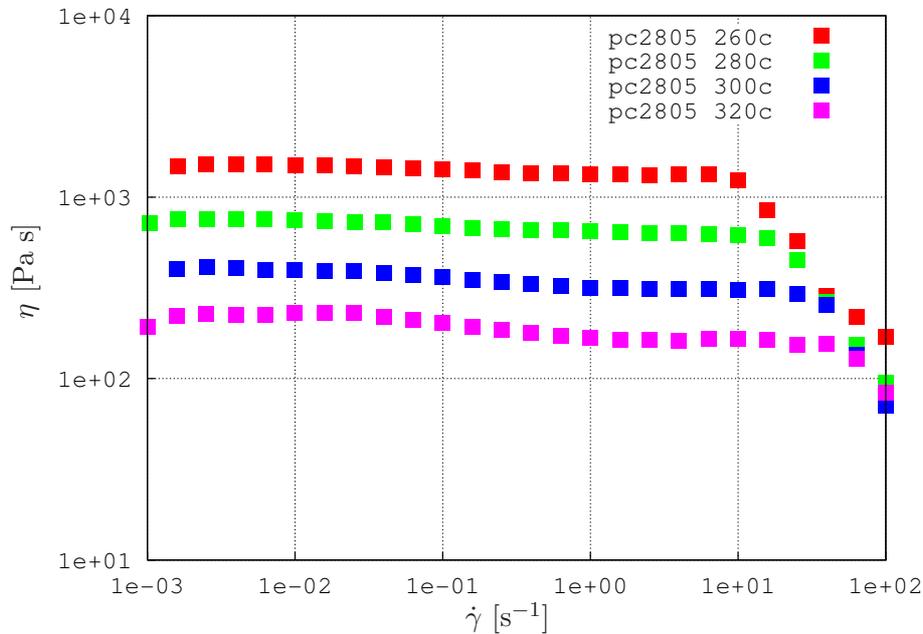


Abb. 5.22: Temperaturabhängige Viskosität PC 2805

Abb. 5.23 zeigt neben der normierten Darstellung der Viskosität über dem Produkt aus Scherrate und Nullviskosität [85; 86] auch den Temperaturverschiebungsfaktor a_t . Da die äußeren Einflussfaktoren wie Temperatur oder das Molekulargewicht nur den Wert der Nullviskosität beeinflussen, die Form der Viskositätskurve aber nicht, kann eine normierte Darstellung der Ergebnisse verwendet werden. Die experimentellen Daten zeigen im Bereich der Nullviskosität eine sehr gute Übereinstimmung. Auch der Bereich der Strukturviskosität wird sehr gut wiedergegeben. Das Abfallen für diese temperaturinvariante Darstellung liegt für alle gemessenen Daten bei ca. $1 \cdot 10^4 \text{ Pa}$.

Der Temperaturverschiebungsfaktor ergibt sich aus Gl. (2.26) nach dem Ansatz von Arrhenius und ist über der reziproken Temperatur mit dem Faktor 1000 multipliziert dargestellt [56]. Die Referenztemperatur T_0 beträgt $260 \text{ }^\circ\text{C}$. Mit steigender Temperatur fällt der Verschiebungsfaktor in der halblogarithmischen Darstellung entsprechend einer e-Funktion ab.

Die temperaturabhängigen Moduli für die viskosen und elastischen Anteile der Polycarbonatschmelze stellt Abb. 5.24 dar. Aus Vorversuchen wurde entsprechend den anderen

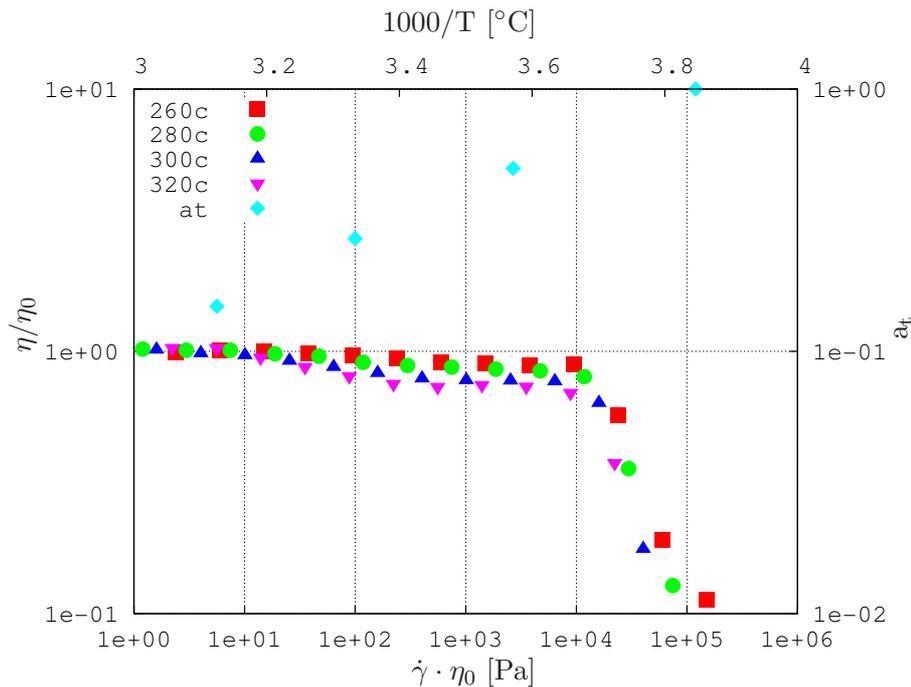


Abb. 5.23: Masterkurve und Temperaturverschiebungsfaktor PC 2805 bei unterschiedlichen Temperaturen

Polymerschmelzen die maximal zulässige Deformation bestimmt, damit die Versuche im LVB durchgeführt werden können. Die maximale Deformationsamplitude liegt bei 10 %, die gewählte Deformationsamplitude beträgt bei allen Versuchen 1 % und liegt damit im LVB. Im unteren Bereich der Messungen ist für den Speichermodul eine zunächst flache Steigung zu erkennen, was aufgrund niedriger Werte von G' auf Messfehler schließen lässt. Die sehr geringen elastischen Anteile des Materials geben ein entsprechendes niedriges Drehmoment ab.

Für den Verlustmodul ist im gesamten untersuchten Bereich der Frequenz eine konstante Steigung zu erkennen. Im Gegensatz zu den vorherigen Materialien kann kein Schnittpunkt detektiert werden, da die Geräteauflösung nach oben bis zu einer maximalen Frequenz von 100 Hz beschränkt ist, so dass in diesem Fall stets das viskose Verhalten gegenüber dem elastischen Verhalten dominiert. Mit steigender Temperatur sinken die Moduli entsprechend ab. Bei $T_1 = 260$ °C beträgt der Verlustmodul bei einer Winkelgeschwindigkeit von beispielsweise $\omega_1 = 10$ rad/s noch 21500 Pa. Mit steigender Temperatur auf $T_2 = 300$ °C sinkt G'' auf 3244 Pa ab. Ähnliches ist bei der Betrachtung von G' zu beobachten. Bei $T_1 = 260$ °C hat der Speichermodul einen Wert von 1727 Pa. Bei $T_2 = 300$ °C sinkt Letzterer auf 105,2 Pa ab. Für eine Winkelgeschwindigkeit von $\omega_2 = 100$ rad/s und einer Temperatur von $T_1 = 260$ °C beträgt der Verlustmodul 169000 Pa. Dieser fällt wiederum bei der Erhöhung der Temperatur auf 29920 Pa ab. G' besitzt

einen Wert von 55880 Pa und fällt bei einer Temperatur von $T_2 = 300\text{ °C}$ auf 4631 Pa ab. Anhand der durchgeführten Messungen ist das temperaturabhängige Verhalten der Polycarbonatschmelze sowohl bei statischen als auch dynamischen Messungen sehr gut gezeigt.

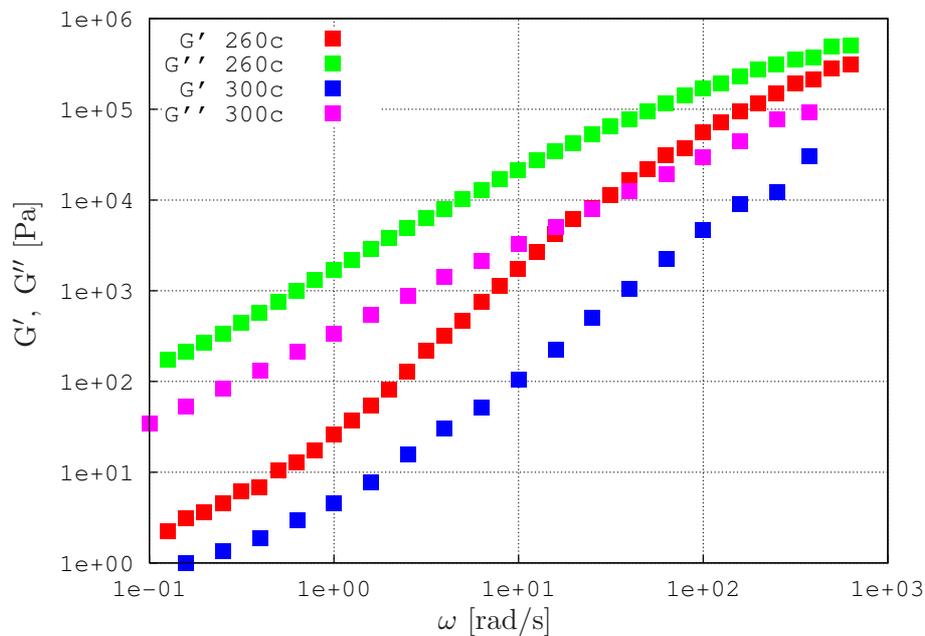


Abb. 5.24: Temperaturabhängiger Verlust- und Speichermodul PC 2805

Mit den erzielten Daten lassen sich prozessorientierte Optimierungen an kunststoffverarbeitenden Apparaten durchführen, um bestehende Prozessabläufe weiter zu verbessern. In einem weiteren Schritt sollen die experimentellen Ergebnisse anhand eines Materialgesetzes beschrieben und so gut wie möglich abgebildet werden, um das reale Materialverhalten beschreiben zu können.

6 Materialmodellierung

Das bereits bekannte Oldroyd-4-Konstanten-Modell soll hier zum einen den Viskositätsverlauf im Temperaturbereich von $T = 260 \text{ °C}$ bis $T = 320 \text{ °C}$ über der Scherrate abbilden und zum anderen den Speicher- und Verlustmoduls im selben Temperaturbereich über der Winkelgeschwindigkeit beschreiben. Die dazu benötigten Parameter zur Bestimmung der Materialkurven werden temperaturabhängig bestimmt.

Die Anpassung der Materialparameter an die experimentellen Ergebnisse ist mit der Fehlerquadratmethode durchgeführt worden. Die Bestimmung der Parameter mit einem Optimierungsprogramm und unterschiedlichen Optimierungsstrategien (Simplex und Moga II) ergab für die hier vorliegenden Materialgleichungen keine Verbesserung der Ergebnisse, was auf die geringe Anzahl an unabhängigen Parametern zurückzuführen ist.

6.1 Materialmodell PC 2805

Die im vorangegangenen Kapitel experimentell bestimmten Daten sollen im nächsten Schritt an das Oldroyd-4-Konstanten Modell angepasst werden. Aufgrund der Tatsache, dass sowohl die Viskosität als auch der Speicher- und Verlustmodul abgebildet werden, ist eine Verwendung eines einfachen Carreau-Modells nicht möglich. Ebenso wenig kann das Maxwell-A-Modell verwendet werden, da bei diesem Modell zwar die frequenzabhängigen Moduli beschrieben werden können, die Viskosität jedoch lediglich einen konstanten Verlauf besitzt.

In Abb. 6.1 ist die Anpassung der Viskosität und des Speicher- und Verlustmoduls bei 260 °C dargestellt. Mit Gl. (2.67), der Nullviskosität von 1500 Pas und den nach der Fehlerquadratmethode angepassten Parametern (s. Tabelle 6.1) ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und dem Modell über dem gesamten Scherratenbereich. Für λ_1 ergibt sich ein Wert von $0,01 \text{ s}$ und für λ_5 ein Wert

von 0,4 s.

Tab. 6.1: Materialparameter PC 2805 bei $T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$

η_0 [Pas]	λ_1 [s]	λ_2 [s]	λ_5 [s]
1500	0,01	0,00267	0,4

Der Verlustmodul wird ebenfalls für den gesamten Bereich der Winkelgeschwindigkeit mit guter Übereinstimmung wiedergegeben. Der zur Beschreibung von G'' notwendige freie Parameter λ_2 in Gl. (2.69) ist ebenfalls mit der Fehlerquadratmethode bestimmt worden und beträgt für eine Temperatur von $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 0,00267 s.

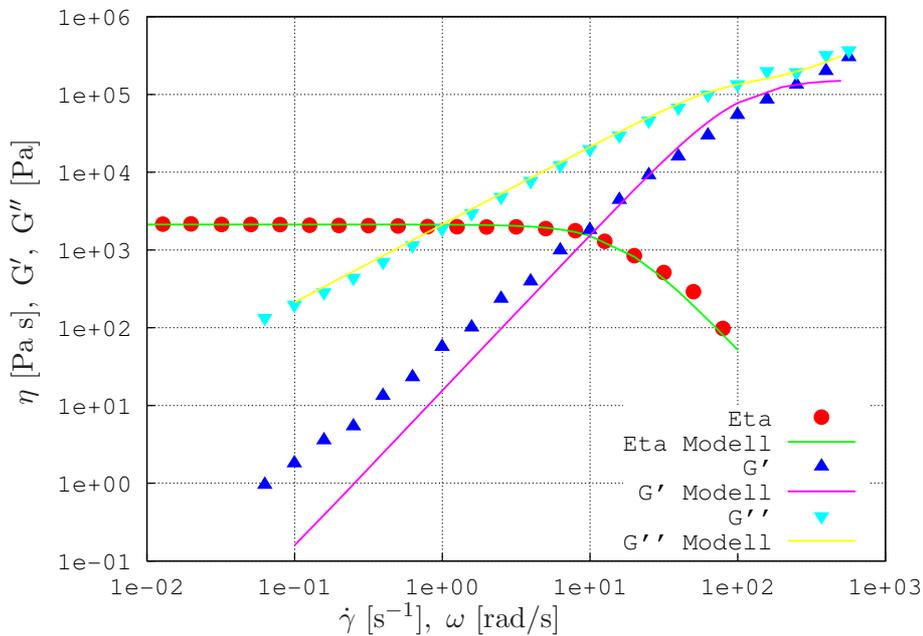


Abb. 6.1: Anpassung Materialmodell an PC 2805 260 $^\circ\text{C}$

Die Modellierung der elastischen Anteile der Schmelze hingegen zeigt für niedrige Winkelgeschwindigkeiten eine schlechte Übereinstimmung mit dem verwendeten Modell, was an den Messunsicherheiten im Bereich kleiner Winkelfrequenzen und damit verbunden entsprechend kleinen Werten von G' liegen kann. Bei Erhöhung der Winkelgeschwindigkeit und dem gleichzeitigen Anstieg des Speichermoduls ist die Übereinstimmung von G' aus dem Experiment und der Modellierung ebenfalls gut.

Die temperaturabhängige Nullviskosität kann, bei Verwendung der Celsiusstemperatur, mit Gl. (6.1) beschrieben werden und entspricht dem Temperaturverschiebungsfaktor

nach der Arrhenius-Gleichung. Die Nullviskosität $\eta_0(T_0)$ bei der Referenztemperatur $T_0 = 260 \text{ °C}$ wird mit der e-Funktion aus Aktivierungsenergie und idealer Gaskonstante unter Berücksichtigung der Messtemperatur und der Referenztemperatur multipliziert und ergibt so den Wert der Nullviskosität bei der entsprechenden Messtemperatur.

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_0) e^{\frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T+273,15} - \frac{1}{T_0+273,15} \right)} \quad (6.1)$$

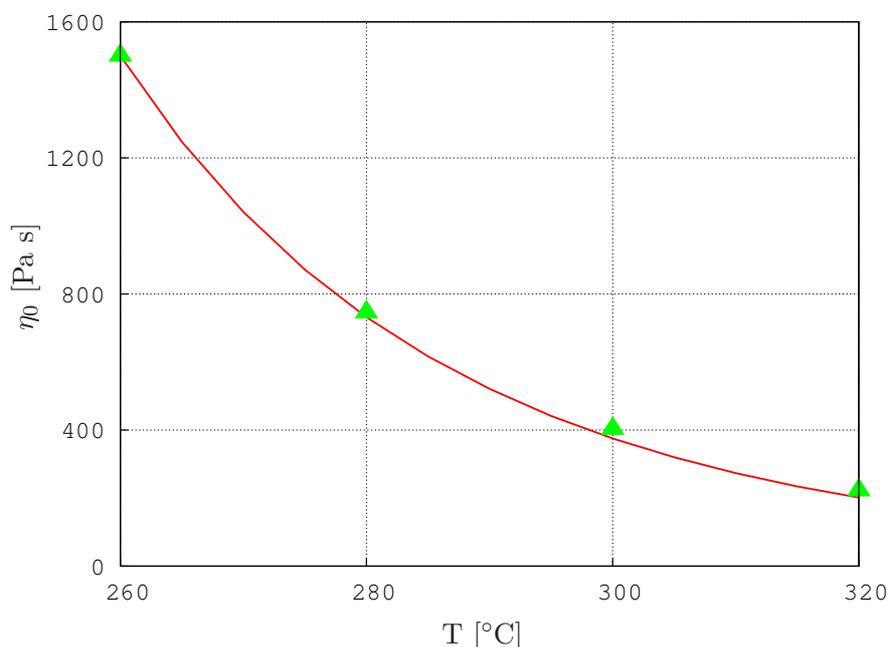


Abb. 6.2: Temperaturabhängige Nullviskosität PC 2805

In Abb. 6.2 ist der Verlauf der Nullviskosität über der Messtemperatur gezeigt. Die Aktivierungsenergie beträgt $E_0 = 88 \text{ kJ/mol}$, die ideale Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J/molK}$. Die gemessenen Nullviskositäten im Vergleich zur verwendeten e-Funktion zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

λ_5 kann ebenfalls mit einer e-Funktion (Gl. (6.2)) und denselben Werten für die Aktivierungsenergie und der Gaskonstanten beschrieben werden. Hierbei muss lediglich die Nullviskosität durch λ_5 ersetzt werden. Mit steigender Temperatur sinkt der Wert des Parameters von anfänglich 0,4 s bei 260 °C auf 0,2 s bei 280 °C ab. Eine weitere Erhöhung der Temperatur hat ein weiteres Absinken von λ_5 zur Folge. So ist bei einer Temperatur von 300 °C der Wert auf 0,1 s abgefallen und erreicht für die hier durchgeführten Messungen bei 320 °C den niedrigsten Wert von 0,06 s

$$\lambda_5(T) = \lambda_5(T_0) e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T+273,15} - \frac{1}{T_0+273,15} \right)}. \quad (6.2)$$

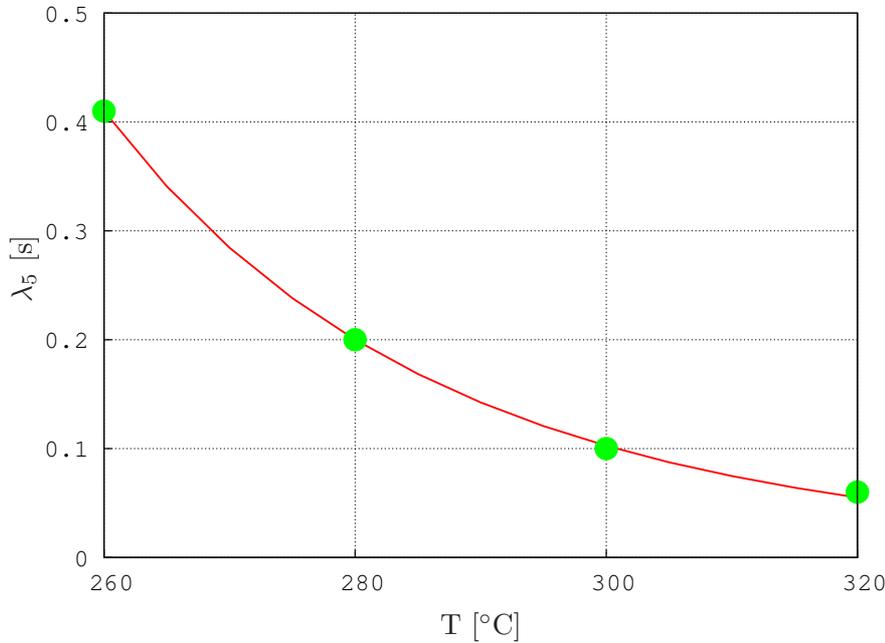


Abb. 6.3: Temperaturabhängiger Parameter λ_5

Die noch benötigten Parameter λ_1 und λ_2 zur temperaturabhängigen Charakterisierung des Materialverhaltens sind im Gegensatz zur Nullviskosität und zu λ_5 mit einer linearen Funktion nach Gl. (6.3) für λ_1 und Gl. (6.4) für λ_2 zu beschreiben

$$\lambda_1(T) = a_1 + b_1(T - T_0) \quad (6.3)$$

$$\lambda_2(T) = a_2 + b_2(T - T_0). \quad (6.4)$$

In Abb. 6.4 ist der Verlauf von λ_1 und λ_2 dargestellt. Für die hier verwendeten Parameter $a_1 = 0,01$ s und $b_1 = -0,0001 \frac{s}{^\circ C}$ fällt λ_1 von 0,01 s bei 260 °C auf 0,004 s bei einer Temperatur von 320 °C ab. Dasselbe Verhalten ist bei λ_2 zu beobachten. Zur Beschreibung des temperaturabhängigen Verlaufs sind die Parameter $a_2 = 0,0025$ s und $b_2 = -0,0000267 \frac{s}{^\circ C}$ gewählt somit ergibt sich bei einer Temperatur von 260 °C für λ_2 ein Wert von 0,00267 s und bei 320 °C ein Wert von 0,0007 s. Die benötigten Parameter

zur Modellierung sind folglich in unterschiedlicher Weise von der Temperatur abhängig.

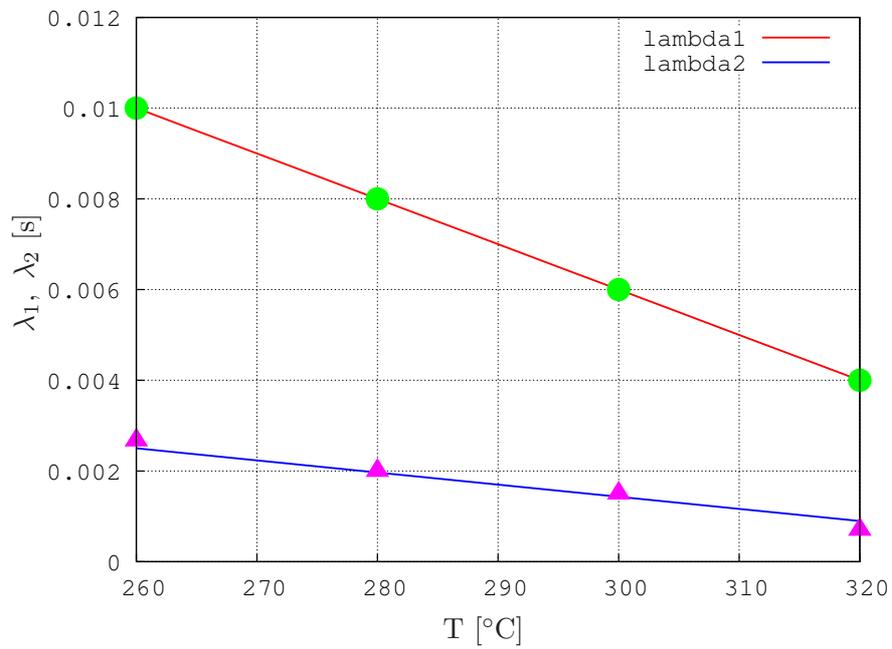


Abb. 6.4: Temperaturabhängige Parameter λ_1 und λ_2

7 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von ein- und zweiphasigen Kunststoffschmelzen unter Verwendung eines chemischen Treibmittels. Unterschiedliche Materialien werden unter rheologischen Aspekten sowohl statisch als auch dynamisch untersucht.

Zur Untersuchung der Materialien wird neben einem kommerziellen Rotationsrheometer mit einer Platte-Platte-Geometrie auch eine neuartige Druckmesszelle eingesetzt. Zunächst steht die ausführliche Beschreibung der Konstruktion und Auslegung der Druckmesszelle im Vordergrund. Die erforderliche Messtechnik sowie die Einbindung der Zelle an das vorhandene Rheometer sind dargestellt. Neben der Temperaturüberwachung und Temperatureinstellung stellt die Druckregulierung eine große Herausforderung dar. Die Spalteinstellung zur korrekten Bestimmung der Materialeigenschaften wird ebenso gezeigt, wie die Genauigkeit der Zelle anhand verschiedener Vergleiche mit dem kommerziellen Rheometer.

Als Erstes ist ein hochviskoses Testfluid untersucht worden, mit dem statische und dynamische Versuche durchgeführt wurden. Anschließend findet ein Vergleich der Messergebnisse mit dem kommerziellen Rheometer statt. Die Abweichung zwischen den beiden Systemen beträgt max. 20 %, wobei das gemessene Drehmoment (Viskosität) einen entscheidenden Einfluss auf die Versuchsergebnisse hat. Bei geringen Momenten steigen die Fehler der Messergebnisse stark an und durch das vorhandene Restdrehmoment sind Untersuchungen bei geringen Drehmomenten nicht realisierbar. Dynamische Messungen sind aufgrund der verwendeten berührungslosen Übertragung nicht durchführbar, da der Vorgabewert der Schwingung und das Antwortsignal von der Probe nicht übereinstimmen. Die druck- und temperaturabhängige Viskosität ist bis zu einem Druck von 120 bar und bis zu einer Temperatur von 50 °C bestimmt worden.

Die Untersuchungen der Polymerschmelzen mit unterschiedlichen Viskositäten zeigen in der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen genau den im Vorfeld erreichten

Sachverhalt. Die rheologischen Untersuchungen der zwei Polypropylene ergab eine temperaturabhängige Viskosität, wobei die Viskosität mit steigender Temperatur abfällt. Wie aus der Literatur bekannt ist, konnte keine Änderung der Viskosität bei ansteigendem Druck (bis 120 bar) gemessen werden.

Die oszillatorischen Untersuchungen der Schmelze zur Charakterisierung des viskoelastischen Verhaltens zeigt eine temperaturabhängige Verschiebung des Speicher- und Verlustmoduls, ähnlich den Viskositätsmessungen. Bei kleinen Frequenzen überwiegt das viskose Verhalten, mit steigender Winkelgeschwindigkeit nähern sich die beiden Moduli einander und bei weiterer Erhöhung der Frequenz ist das elastische Verhalten stärker ausgeprägt als das viskose.

Die Viskositätsmessungen von PC 2805 zeigen eine über drei Dekaden verlaufende Viskositätsbestimmung bei unterschiedlichen Temperaturen. Hierbei fällt die Viskosität von 1500 Pas bei 260 °C bis auf ca. 200 Pas bei 320 °C ab. Eine Druckabhängigkeit konnte aufgrund der hohen Temperaturen nicht bestimmt werden.

Aufschluß über die elastischen und viskosen Anteile der Schmelzen sind mit temperaturabhängigen Oszillationsversuchen gewonnen worden. Hierbei ist wiederum ein Ansteigen von Speicher- und Verlustmodul zu erkennen, sobald die Temperatur verringert wird.

Die aus den experimentellen Versuchen bestimmten Materialparameter sind für die Materialmodellierung verwendet worden. Die Abbildung mit dem verwendeten Modell zeigt eine sehr gute Übereinstimmung sowohl für die Viskosität als auch für die viskosen Anteile mit den gemessenen Daten über dem gesamten betrachteten Bereich. Die Übereinstimmung der elastischen Eigenschaften aus Experiment und Modell ist hingegen im Bereich von kleinen Frequenzen nicht besonders ausgeprägt. Mit steigender Frequenz ist aber auch hier eine gute Abbildung der experimentellen Daten möglich.

Zur Verbesserung der Genauigkeit der DMZ bei der Messung geringerer Drehmomente ist es denkbar, dass man anstatt der verwendeten Saphirlager permanentmagnetische Lager verwendet.

Ein großer Nachteil dieser Art von Lagerung ist der sehr hohe Anschaffungspreis sowie die dazu benötigte Sensortechnik zur Überwachung der Lagerung.

Die Überwachung des Spalts mit einem Endoskop ist im Verlaufe der experimentellen Untersuchungen soweit vorangeschritten, dass eine Beobachtung der beiden Platten während einer Messung möglich ist. Zur korrekten Bestimmung der Abstände ist eine modifizierte Anordnung von Lichteinwurf und Endoskop denkbar, um auftretende Reflexionen zu minimieren. Dadurch ist eine Beobachtung des Innenraums effizienter und

eine Skala im Inneren kann zur Auswertung der Abstände zwischen den beiden Platten hinzugezogen werden.

Die im Verlauf der Untersuchungen verwendeten verschäumten Proben sind für die Messungen ungeeignet, da keine homogene Verteilung von Polymer und Treibmittel erreicht werden konnte. Hier ist es denkbar, dass der Herstellungsprozess der Proben an die Anforderungen angepasst wird, um so eine gleichmäßige Verteilung des Treibmittels in der Polymerschmelze zu erhalten. Die Polymerschmelze, in der das Treibmittel gelöst ist, muss dazu in einem druckdichten Behälter aufgefangen und unter Druck soweit abgekühlt werden, dass kein Aufschäumen des Materials stattfinden kann. Hieraus lassen sich dann definierte Probenkörper herstellen, die die Messungen von verschäumten Materialien mit der Druckmesszelle ermöglichen.

In einem weiteren Schritt könnten dann Polymerschmelzen mit physikalischen Treibmitteln untersucht werden, um das Einsatzgebiet der Druckmesszelle zu erweitern.

Die Ausweitung der Messungen mit der Druckmesszelle auf höhere Drücke ist aufgrund des verwendeten Mechanismus kein Problem und stellt darüber hinaus weitere Möglichkeiten bereit, um die druckrelevanten Bereiche der Polymerschmelzen zu untersuchen und damit verbunden, weitere Materialparameter zu bestimmen, um eine optimierte Prozesssimulation zu betreiben.

Literaturverzeichnis

- [1] ANGERMAIER, K. und P. MÜLLER: *Zeit und Kosten sparen*. *Kunststoffe*, 4:73–76, 2010.
- [2] BHIDE, S. ET AL: *Characterization of the viscosity of blends of dimethyl ether with various fuels and additives*. *Energy & Fuels*, 17:1126–1132, 2003.
- [3] BIRD, R., R. C. ARMSTRONG und O. HASSAGER: *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1 Fluid Mechanics*. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [4] BÖHME, G.: *Strömungsmechanik nichtnewtonscher Fluide*. Teubner Verlag, Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden, 2000.
- [5] BOSS, M. und T. WODKE: *Kapillarrheometer perfektioniert Spritzgießprozess*. *Kunststoffe*, 11:139–141, 2007.
- [6] BRAYBROOK, C. A. ET AL: *Development of a sliding plate rheometer to measure the high frequency viscoelastic properties of polymer melts*. *Appl. Rheol.*, 17:62563, 2007.
- [7] CARDINAELS, R. ET AL: *Evaluation and comparison of routes to obtain pressure coefficients from high-pressure capillary rheometry data*. *Rheol. Acta*, 46:495–505, 2007.
- [8] CHEN, X., M.-C. HEUZEY und P. J. CARREAU: *Rheological studies of injection-moulded polyolefin foams*. ANTEC, Seiten 1064–1068, 2004.
- [9] CHRISTMANN, L. und W. KNAPPE: *Rheologische Messungen an Kunststoff-Schmelzen mit einem neuen Rotationsrheometer*. *Rheol. Acta*, 15:296–304, 1976.
- [10] COGSWELL, F. N.: *Polymer Melt Rheology*. Woodhead Publishing, Cambridge, 1996.

-
- [11] COGSWELL, F. N. und J. C. MCGOWAN: *The effects of pressure and temperature upon the viscosities of liquids with special reference to polymeric liquids*. Brit. Polymer J., 4(3):183–198, 1972.
- [12] COLLYER, A.A. (Herausgeber): *Techniques in Rheological Measurement*. Chapman & Hall, Cambridge, 1993.
- [13] COLLYER, A.A. und D.W. CLEGG (Herausgeber): *Rheological Measurements*. Chapman & Hall, Cambridge, 1993.
- [14] CONZEN, C.: *Numerische und experimentelle Untersuchungen zu Transportvorgängen in Schneckenmaschinen*. Berichte des Instituts für Mechanik (Bericht 4/2008), Universität Kassel, 2008.
- [15] COSTELLO, B.: *Temperature Control on a Combined Motor and Transducer Rheometer: a New Solution*. Annual Transaction of the Nordic Rheology Society, 12:129–131, 2004.
- [16] COUCH, M. A. und D. M. BINDING: *High pressure capillary rheometry of polymeric fluids*. Polymer, 41:6323–6334, 2000.
- [17] CRAMER, A.: *Analyse und Optimierung der Bauteileigenschaften beim Thermoplast-Spritzgießen*. Band 187. Verlagsgruppe Mainz, Aachen, 2008.
- [18] DITTRICH, H. ET AL: *Werkzeugentwicklung für das Heißprägen beidseitig mikrostrukturierter Formteile*. Technischer Bericht FZKA 7058, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Mikrostrukturtechnik, 2004.
- [19] DOMININGHAUS, H.: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Springer, 1998.
- [20] ELKOVITCH, M. D., L. J. LEE und D. L. TOMASKO: *Viscosity reduction of polymers by the addition of supercritical carbon dioxide in polymer processing*. ANTEC, Seiten 2538–2541, 1998.
- [21] FISCHER, M.: *Produktinformationen Engel*. Technischer Bericht, Fa. Engel, Austria, 2001.
- [22] FISCHER, P.: *Nicht-lineare rheologische Phänomene in viskoelastischen Tensidlösungen*. Dissertation, Universität - Gesamthochschule - Essen, Fachbereich Chemie, 1995.
- [23] FRIESENBICHLER, W., I. DURETEK und J. RAJGANESH: *Praxisnahe Viskositäten für die Simulation*. Kunststoffe, 3:37–40, 2010.

- [24] GEHM, L.: *Rheologie, Praxisorientierte Grundlagen und Glossar*. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 1998.
- [25] GERHARDT, L. J. ET AL: *Rheology of polydimethylsiloxane swollen with supercritical carbon dioxide*. J. Poly. Sci., 35:523–534, 1997.
- [26] GFK: *Betriebsanleitung TORO-systems TR-Dry-Jet Mini Drucklufttrockner*, 2007.
- [27] GIESEKUS, H.: *Phänomenologische Rheologie*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1994.
- [28] GLEISSLE, W. und H. REICHERT: *Kurzzeit-Rotations-Rheometer zur Messung von hohen Schub- und Normalspannungen bei großen Schergefällen. Konstruktive Details des Antriebs und der Messeinrichtungen*. Rheol. Acta, 12:77–81, 1973.
- [29] GLEISSLE, W. und H. REICHERT: *Kurzzeit-Rotations-Rheometer zur Messung von hohen Schub- und Normalspannungen bei großen Schergefällen. Messmethode und Prinzip der technische Realisierung*. Rheol. Acta, 12(572-577), 1973.
- [30] GORNIK, C.: *Rheologische Daten direkt an der Maschine bestimmen*. Kunststoffe, 4:88–92, 2005.
- [31] GÖTTTFERT: [http : //www.goettfert.de](http://www.goettfert.de). Online, Stand: 27.05.2010.
- [32] GOUBERT, A. ET AL: *Comparison of Measurement techniques for evaluating the pressure dependence of the viscosity*. Appl. Rheol., 11(1):26–37, 2001.
- [33] GRODDE, K.-H.: *Ein Absolut-Rheometer vom Couette-Typ*. Colloid & Polymer Science, 139(1-2), November 1954.
- [34] HAUSNEROVA, B. ET AL: *Pressure-dependent viscosity of powder injection moulding compounds*. Rheol. Acta, 45:290–296, 2006.
- [35] HELLWEGE, K.-H. ET AL: *Druckabhängigkeit der Viskosität einiger Polystyrolschmelzen*. Rheol. Acta, 6(2):195–170, Mai 1967.
- [36] KADIJK, S. E. und B. H. A. A. VAN DEN BRULE: *On the pressure dependency of the viscosity of molten-polymers*. Poly. Eng. Sci., 34(20):1535–1546, October 1994.
- [37] KHANDARE, P. M. ET AL: *Rheological investigation of pitch materials Part I: design and development of a high temperature high-pressure (HTHP) rheometer*. Carbon, 38:881–887, 2000.

-
- [38] KIRSCHLING, H. M. M.: *Mikroschäume aus Polycarbonat*. Dissertation, Universität Kassel, September 2009.
- [39] KLEMPNER, D. und V. SENDIJAREVIC: *Polymeric foams and foam technology*. Carl Hanser Verlag, München, 2004.
- [40] KORAN, F. und J. M. DEALY: *A high pressure sliding plate rheometer for polymer melts*. J. Rheol., 43(5):1279–1290, 1999.
- [41] KREBS, M. und O. WÜNSCH: *Development and testing of a new pressure cell for rheological characterisation of polymer melts*. Appl. Rheol., 20(23229):1–6, 2010.
- [42] KREVELEN, D. W. VAN: *Properties of Polymers*. Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [43] KULISIEWICZ, L. und A. DELGADO: *High-pressure rheological measurement methods: a review*. Appl. Rheol., 20:11961, 2010.
- [44] KUNSTSTOFFTECHNIK, VDI-GESELLSCHAFT (Herausgeber): *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991.
- [45] KWAG C., ET AL: *Rheology of molten polystyrene with dissolved supercritical and near-critical gases*. J Poly. Sci., 37:2771–2781, 1999.
- [46] LAUN, H. M.: *Pressure dependent viscosity and dissipative heating in capillary rheometry of polymer melts*. Rheol. Acta, 42:295–308, 2003.
- [47] LAUN, H. M.: *Capillary rheometry for polymer melts revisited*. Rheol. Acta, 43:509–528, 2004.
- [48] LAUSE, J.: *Komplexe Formen für Schaum*. Kunststoffe, 1:18–24, 2007.
- [49] LEONOV, A. I.: *Nonequilibrium thermodynamics and rheology of viscoelastic polymer media*. Rheol. Acta, 15(2):85–98, 1976.
- [50] LEONOV, A. I. ET AL: *Theoretical and experimental investigation of shearing in elastic polymer liquids*. Rheol. Acta, 15(7/8):411–426, 1976.
- [51] LÜBKE, G.: *Thermoplastische Schäume - Innovative und praxisgerechte Verarbeitungsverfahren*. In: *IKV Seminare zur Kunststoffverarbeitung*, 2001.
- [52] LÜBKE, G.: *Treibmittelsysteme und Nukleierungsmittel für thermoplastische Schaumstoffe*. IKV Seminare zur Kunststoffverarbeitung, Aachen, Juni 2001.

- [53] MACKLEY, M. R. und P. H. SPITTELER: *Experimental observations on the pressure-dependent polymer melt rheology of linear low density polyethylene using a multi-pass rheometer*. Rheol. Acta, 35:202–209, 1996.
- [54] MACOSKO, C. W.: *RHEOLOGY Principles, Measurements, and Applications*. VCH Publishers, New York, 1994.
- [55] *Datenblatt AlNiCo 400*, 04 2003.
- [56] MENGES, G., E. HABERSTROH und W. MICHAELI: *Werkstoffkunde Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag, München Wien, 2002.
- [57] MEZGER, T. G.: *Das Rheologie Handbuch*. Vincentz Network, Hannover, 2. Auflage Auflage, 2006.
- [58] MICHAELI, W., L. FLOREZ und D. OBELOER: *Schaumdesign*. Plastverarbeiter, Seiten 80–82, April 2009.
- [59] MICHAELI, W., T. HILDEBARND und H. SCHUMACHER: *Physikalisches Schäumen mit Standardextrudern*. Kunststoffe, 11:78–81, 2008.
- [60] MICHAELI, W.: *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. Carl Hanser Verlag, München Wien, 1992.
- [61] NEWS, INSTRUMENTATION: *Measuring polymer melt viscosities at high pressures: the hydrostatic pressure rheometer*. Adv. Poly. Techn., 11(2):147–151, 1992.
- [62] N.N.: *Datenblatt Borealis RF365MO*. Borealis AG.
- [63] N.N.: *Datenblatt Sabic PP 575P*. Sabic.
- [64] N.N.: *Informationsbroschüre - Masterbatches - So fein kann spritzig sein - Schaum-spritzguss*. Calraint Masterbatch GmbH & Co. OHG, Ahrensburg.
- [65] N.N.: *Schäume aus der thermoplastischen Schmelze*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1981.
- [66] N.N.: [http://www.systemdesign.ch/index.php?title = Kugelfallviskosimeter](http://www.systemdesign.ch/index.php?title=Kugelfallviskosimeter), Stand: 27.05.2010.
- [67] PANY, M.: *Kunststoffschäume bei Pollmann*. <http://www.pollmann.at>.
- [68] PAPULA, L.: *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 2*. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 2001.

- [69] PARK, H. E. ET AL: *Measurement of pressure coefficient of melt viscosity: drag flow versus capillary flow*. Rheol. Acta, 47:1023–1038, 2008.
- [70] PIECHOTA H., RÖHR H.: *Integralschäume*. Carl Hanser Verlag, München, 1975.
- [71] RAMMSTEINER, F.: *Abhängigkeit der Viskosität einer Polystyrolschmelze von Temperatur, hydrostatischem Druck und niedermolekularen Zusätzen*. Rheol. Acta, 9(3):374–381, 1970.
- [72] RAMSTEINER, F.: *Sinkviskosimeter zur Bestimmung der Viskosität von Kunststoffschmelzen unter hydrostatischem Druck*. Rheol. Acta, Seiten 427–433, 1976.
- [73] ROGER, J. ET AL: *Rheology of Short Glass Fiber-Reinforced Thermoplastics and Its Application in Injection Molding. III. Use of a High Shear Rate Capillary Rheometer in the Injection Molding Shear Rate Range*. Polymer Engineering and Science, 21(2):748–754, August 1981.
- [74] ROYER J.R., ET AL: *High pressure rheology of polystyrene melts plasticized with CO₂: Experimental measurement and predictive scaling relationship*. J. Poly. Sci., 38:3168–3180, 2000.
- [75] ROYER J.R., ET AL: *Polymer melt rheology with high-pressure CO₂ using a novel magnetically levitated sphere rheometer*. Polymer, 43:2375–2383, 2002.
- [76] SCHRAMM, G.: *Einführung in Rheologie und Rheometrie*. Thermo Electron GmbH, Karlsruhe, 2. Auflage, 2004.
- [77] SCHWARZ, O.: *Kunststoffkunde*. Vogel Fachbuch, Würzburg, 1992.
- [78] SCHWARZL, F. R.: *Polymermechanik*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [79] SEMJONOW, V.: *Über ein Rotationsviskosimeter zur Messung der Druckabhängigkeit der Viskosität hochpolymerer Schmelzen*. Rheol. Acta, 2:138–143, 1962.
- [80] SEMJONOW, V.: *Druckabhängigkeit der Viskosität einiger Polyolefinschmelzen*. Rheol. Acta, 4(2):133–137, Juli 1965.
- [81] STANGE, J.: *Einfluss rheologischer Eigenschaften auf das Schäumverhalten von Polypropylenen unterschiedlicher molekularer Struktur*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2006.
- [82] TECHNIK.ARBEIT.SERVICE, T.A.S.: <http://www.tas-rostock.de>. Online, Stand: 27.05.2010.

-
- [83] THRONE, J.L.: *Thermoplastics foams*. Sherwood Publisher, Hinkley, Ohio, 1996.
- [84] VDI-KUNSTSTOFFTECHNIK (Herausgeber): *Wärmeübertragung bei der Kunststoffaufbereitung*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1986.
- [85] VINOGRADOV G. V., MALKIN, A. YA.: *Temperature-Independent Viscosity Characteristics of Polymer Systems*. J. Polymer Science: Part A, 2:2357–2372, 1964.
- [86] VINOGRADOV G. V., MALKIN, A. YA.: *Rheological Properties of polymer melts*. J. Polymer Science: Part A-2, 4:135–154, 1966.
- [87] WEBELHAUS, K. und AJAY D. PADSALGIKAR: *Spritzgießen von gasbeladenen Kunststoffen simulieren*. Kunststoffe, 2:58–60, 2003.
- [88] WILLIAMS, M.L., R. F. LANDEL und J. D. FERRY: *The Temperature Dependence of Mechanism in Amorphous Polymers and Glasforming Liquids*. Journal of the American Chemical Society, 7:3701–3706, 1955.