

APPLICATION NOTE

Polymere – Rotationsrheometrie

Bestimmung der Scherviskosität einer Polymerschmelze mittels Oszillationsmessung: Die Cox-Merz-Regel

Claire Strasser und Senol Gezgin

Einleitung

Mit einem Rotationsrheometer lassen sich sowohl Rotationsversuche (die obere Platte rotiert mit einer bestimmten Scherrate oder Schubspannung) als auch Oszillationsversuche (die obere Platte oszilliert mit einer bestimmten Scherdeformation oder Schubspannung und einer bestimmten Frequenz) realisieren. Während die Scherviskosität oft das wichtigste Ergebnis eines Rotationsversuchs ist, liefert der Oszillationsversuch Informationen über die viskoelastischen Eigenschaften der Probe, insbesondere über ihre komplexe Viskosität (η^*), die sich aus ihrer komplexen Steifigkeit (G^*) ergibt [1].

Im Folgenden wurde Polypropylen in beiden Modi gemessen und die Scherviskosität (η) mit seiner komplexen Viskosität (η^*) verglichen.

Rotationsmessung an Polypropylen

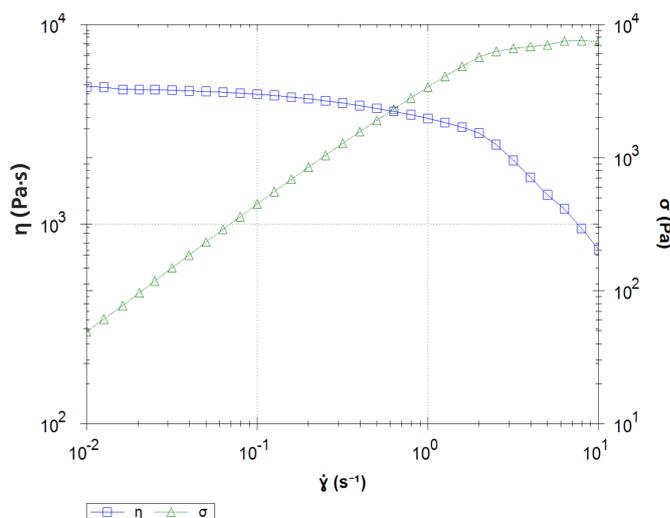
Eine Rotationsmessung an Polypropylen-Granulat wurde mit dem NETZSCH-Rheometer Kinexus ultra+ durchgeführt. In Tabelle 1 sind die Messbedingungen gelistet.

Abbildung 1 zeigt die Kurve der Schubspannung (σ , grün) und der Scherviskosität (η , blau) für die programmierten Scherraten. Im niedrigen Scherratenbereich ist der Anstieg der Schubspannung mit zunehmender Scherrate linear, die Scherviskosität ist nahezu konstant: Das ist das Newtonsche Plateau des Materials.

Ab ca. $0,1 \text{ s}^{-1}$ beginnt die Scherviskosität mit zunehmenden Scherraten abzufallen. Die Steigung ändert sich. Dies ist ein Hinweis auf ein ausgeprägteres scherverdünnendes Verhalten.

Tabelle 1. Parameter der Rotationsmessung

Gerät	Kinexus ultra+ mit HTC Prime
Geometrie	CP2/20 (Kegel-Platte, Winkel: 2°, Durchmesser: 20 mm)
Temperatur	190 °C (ca. 30 °C über der Schmelztemperatur)
Messspalt	66 μm



1 Scherviskosität (η , blau) und Schubspannung (σ , grün) während der Rotationsmessung an einer Polypropylenschmelze

Rotationsmessung

Die untere Platte rotiert mit einer definierten Scherrate $\dot{\gamma}$ [s^{-1}].

Die für diese Rotation benötigte Schubspannung σ [Pa] wird bestimmt.

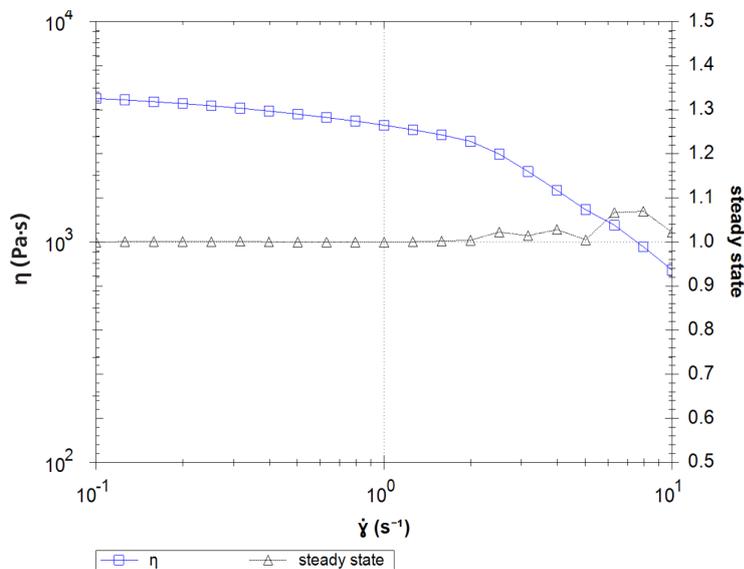
Ergebnis: Die Scherviskosität η [Pa-s] (d.h. der Widerstand zum Fließen) wird berechnet:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

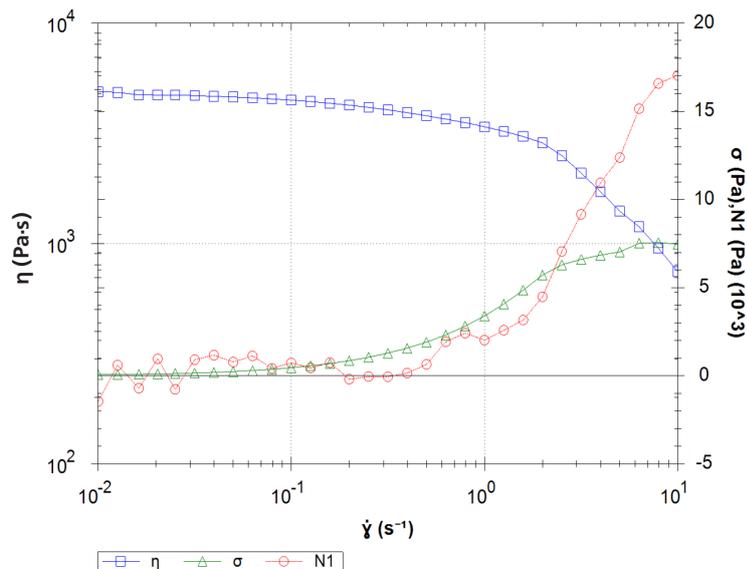
APPLICATIONNOTE Bestimmung der Scherviskosität einer Polymerschmelze mittels Oszillationsmessung: Die Cox-Merz-Regel

Ein Blick auf die Stationaritätskurve (ein Anzeichen für zeitunabhängiges Fließen innerhalb der Probe, Abbildung 2, schwarz) zeigt jedoch, das oberhalb dieser Scherrate das Fließen nicht mehr zeitunabhängig ist. Durch Überprüfung der Stationarität kann sichergestellt werden, dass die Messung zu korrekten Scherviskositätswerten führt: Die Stationarität für laminares, zeitunabhängiges Fließen beträgt den Wert von 1. Kommt es zu einer Abweichung von diesem Wert, wie in der Messung oberhalb von ca. 1 s^{-1} dargestellt, so sind die Scherviskositätswerte in diesem Bereich mit einer höheren Unsicherheit verbunden.

Woher kommt dieses Verhalten? Ein Blick auf Abbildung 3 liefert die Antwort. Zusätzlich zur Scherviskosität (blau) wird dort auch die Schubspannung (grün) mit der ersten Normalspannungsdifferenz (N1, rot) verglichen. Der steile Anstieg von N1 ist wahrscheinlich auf den Weissenberg-Effekt zurückzuführen. Die elastischen Eigenschaften der Probe dominieren die viskosen Eigenschaften, sodass die Probe versucht, die obere Geometrie (Kegel) nach oben zu drücken (was sie jedoch nicht kann, da der Messspalt während der Messung konstant bleibt). Dieser Effekt wird durch die N1-Kurve hervorgehoben, die die Schubspannungskurve übersteigt.



2 Scherviskosität (η , blau) und Stationarität (schwarz) während der Rotationsmessung an einer Polypropylenschmelze



3 Scherviskosität (η , blau), Schubspannung (σ , grün) und erste Normalspannungsdifferenz (N1, rot) während der Rotationsmessung an einer Polypropylenschmelze

APPLICATIONNOTE Bestimmung der Scherviskosität einer Polymerschmelze mittels Oszillationsmessung: Die Cox-Merz-Regel

Erhalt der Scherviskositätswerte mit der Cox-Merz-Regel

In solchen Fällen, in denen die Scherviskositätskurve nicht angemessen ausgewertet werden kann, ist die Cox-Merz-Regel [2] sehr hilfreich. Es handelt sich hierbei um eine empirische Beziehung, die besagt, dass bei einer Vielzahl von ungefüllten Polymerschmelzen die Scherviskosität (η) in Abhängigkeit von der Scherrate ($\dot{\gamma}$ [s^{-1}]) gleich der komplexen Viskosität (η^* [$Pa \cdot s$]) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz (ω [rad/s]) ist. Die komplexe Viskosität wird mittels einer sogenannten Oszillationsmessung, in der die Frequenz variiert wird (Frequenzsweep), erhalten.

Oszillationsmessung

Die obere Platte oszilliert mit einer definierten Frequenz f [Hz] oder Kreisfrequenz ω [rad/s] und Amplitude [%] oder komplexen Deformation γ [%]. Die für diese Oszillation benötigte komplexe Schubspannung σ^* [Pa] wird bestimmt:

Ergebnis: Die viskoelastischen Eigenschaften der Probe werden bestimmt, insbesondere ihre komplexe Steifigkeit G^* und komplexe Scherviskosität η^* [$Pa \cdot s$]:

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega}$$

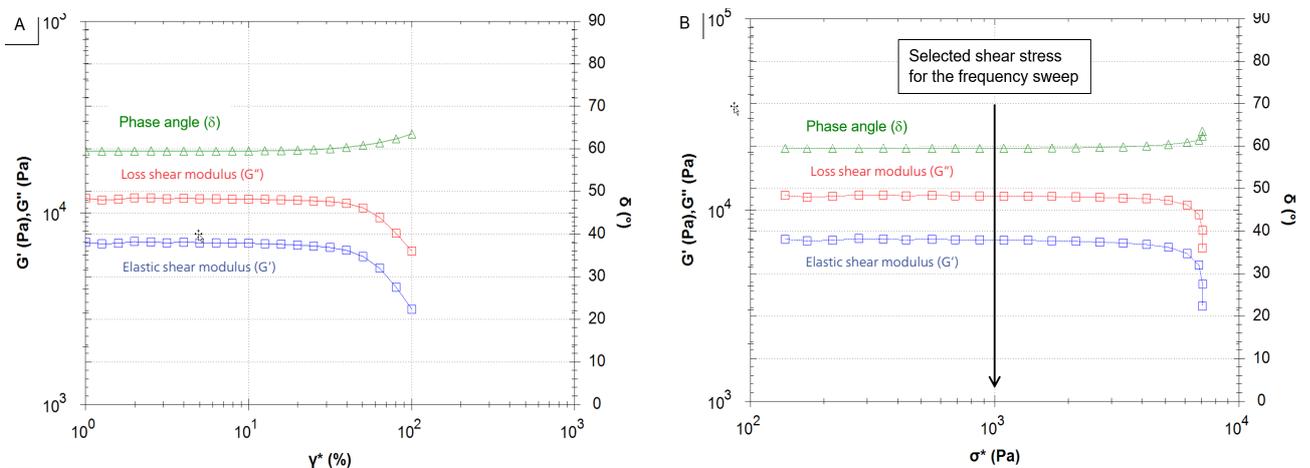
Zunächst wird ein Amplitudensweep durchgeführt, um die Belastung zu bestimmen, bei der dieser Frequenzsweep durchgeführt werden muss. Tatsächlich muss die auf das Polymer aufgebrauchte Deformation niedrig genug sein, um nicht zum Zusammenbruch der Struktur zu führen. In anderen Worten, sie muss im linear viskoelastischen Bereich (LVER) der Probe liegen, in dem die Dehnung zur Spannung proportional ist.

Tabelle 2 fasst die Bedingungen der an Polypropylen durchgeführten Oszillationsmessungen zusammen.

Abbildung 4 zeigt die Kurven von Elastizitäts- und Verlustmodul sowie Phasenwinkel in Abhängigkeit von der Deformation (A, links) und der entsprechenden Schubspannung (B, rechts). Am Anfang der Messung bleiben Elastizitäts- und Verlustmodul konstant: Dies deutet daraufhin, dass die aufgebrauchte Deformation die Probenstruktur nicht zerstört. Ab einer Scherdehnung von 20 % führt eine Erhöhung der Amplitude jedoch zu einer Abnahme der beiden Module, während der Phasenwinkel ansteigt. Gemäß ISO 6721-10 wird das Ende des LVER bei der Amplitude festgelegt, die zu einer Abnahme des G' -Werts von 5 % führt. In diesem Fall entspricht dies einem Wert von 32 %.

Tabelle 2. Parameter der Oszillationsmessungen

	Amplitudensweep	Frequenzsweep
Gerät	Kinexus ultra mit elektrisch beheizbarer Kammer	
Geometrie	PP25 (Platte-Platte, Durchmesser: 25 mm)	PP25
Temperatur	190 °C (ca. 30 °C über der Schmelztemperatur)	
Messspalt	1 mm	1 mm
Frequenz	1 Hz	10 ⁻³ bis 10 Hz
Dehnung (γ^*)	1 bis 100 %	-
Schubspannung (σ^*)	-	1.000 Pa



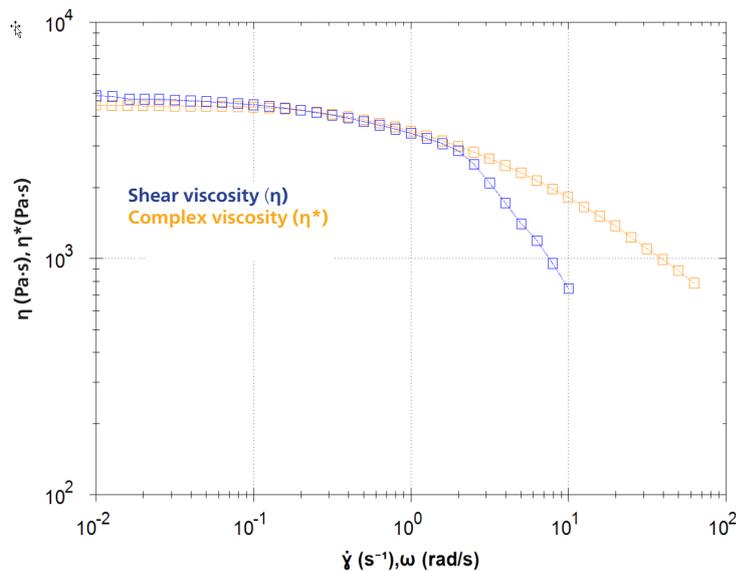
4 Speicher- (G' , blau) und Verlustsmodul (G'' , rot) und Phasenwinkel (δ , grün) während der Oszillationsmessung an einer Polypropylenschmelze. A: in Abhängigkeit von der Scherdehnung B: in Abhängigkeit von der Schubspannung

APPLICATIONNOTE Bestimmung der Scherviskosität einer Polymerschmelze mittels Oszillationsmessung: Die Cox-Merz-Regel

Die während des Amplitudensweeps erhaltenen Kurven können auch in Abhängigkeit von der Schubspannung dargestellt werden (Abbildung 4B). Für den anschließenden Frequenzsweep wurde eine Schubspannung von 1.000 Pa beaufschlagt.

Abbildung 5 zeigt die Scherviskosität der Rotationsmessung (blau) zusammen mit der komplexen Viskosität aus dem Frequenzsweep (orange). Beide Kurven stimmen im Bereich von 10^{-2} und 2 rad/s gut überein. Dies bestätigt die vorher diskutierten Ergebnisse. Die bei höheren

Scherraten auftretenden Fließinstabilitäten, verursacht durch den Weissenberg-Effekt, verhindern, dass der Fluss zeitunabhängig ist. Folglich können somit in diesem Bereich mit der Rotationsmessung keine zuverlässigen Ergebnisse erzielt werden. Die Anwendung der Cox-Merz-Regel erlaubt jedoch die einfache Bestimmung der stationären Scherviskosität: Man muss zur Durchführung einer Oszillationsmessung lediglich die komplexe Viskosität in Abhängigkeit der Kreisfrequenz erhalten.



Cox-Merz-Regel

- Empirisches Verhältnis
- Zutreffend für die meisten ungefüllten Polymerschmelzen
- $\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega)$

5 Scherviskosität (blau) und komplexe Viskosität (η^* , orange) während der Rotations- und Oszillationsmessungen an einer Polypropylenschmelze

Zusammenfassung

Die Scherviskosität und komplexe Viskosität einer Polypropylenschmelze wurden mittels Rotations- und Oszillationsmessungen verglichen. Wendet man ein gleichmäßiges Fließen auf das Polymer an, ist eine gute Übereinstimmung zwischen Scherviskosität und komplexer Viskosität ersichtlich, wie aufgrund der Cox-Merz-Regel zu erwarten war.

Bei höheren Scherraten, bei denen Instabilitäten auftreten, wird kein gleichmäßiges Fließen mehr erreicht. Hier ist die Cox-Merz-Regel sehr hilfreich, da man durch die Kenntnis der komplexen Viskosität weitere Informationen über die Scherviskosität bzw. über den Scherviskositätsverlauf erhält.

Literatur

- [1] Basic Introduction to Rheology, NETZSCH White Paper
 [2] Correlation of dynamic and steady flow viscosities, W. P. Cox, E. H. Merz, Journal of Polymer Science, Volume 28, Issue 118, April 1958, Pages 619-622