

# RHEOTEST Medingen

Rotationsrheometer RHEOTEST® RN und Kapillarviskosimeter RHEOTEST® LK – Anwendung in Polymerchemie



## Aufgabenstellung im Forschungs- und Entwicklungsbereich

Polymerlösungen werden in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt, z.B.:

- in der **Lebensmittelindustrie und Pharmazie** als Verdickungs-, Binde-, oder Tablettensprengmittel
- bei **Schmierstoffen** zur Viskositäts-Index-Verbesserung von Motorölen
- bei **Beschichtungsprozessen** als Bindemittel, Thixotropier – oder Stellmittel
- in der **Erdölindustrie** zur Fließwiderstandsverminderung
- in der **Wasserwirtschaft** zur Reinigung von Abwässern

Das Einsatzgebiet erstreckt sich über einen großen Molekulargewichtsbereich, von etwa  $10^3$  bis  $10^8$  g/mol.

**Polymere Kunststoffe** sind vor allem als Werkstoffe interessant, unter anderem, weil sie sich im Schmelzzustand durch leichte und variable Verarbeitbarkeit auszeichnen; z.B. beim: **Spritzgießen** **Extrudieren** **Folienblasen**.

**Polymerlösungen und Polymerschmelzen zeigen zumeist ein nicht-Newtonsches Fließverhalten.** Charakteristisch dafür sind schergeschwindigkeitsabhängige Viskositätswerte beim stationären Scherfließen.

Allerdings verhält sich die Polymerlösung oder Polymerschmelze **im Bereich sehr kleiner Schergeschwindigkeiten auch wie ein Newtonsches Fluid.** Dies wird dadurch deutlich, dass die Ruhescherviskosität (Nullviskosität oder Anfangsviskosität – viscosity at zero rate of shear) unabhängig von der Schergeschwindigkeit ist.

**Oberhalb einer kritischen Schergeschwindigkeit sinkt die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit stark ab.**

**Neben den viskosen Eigenschaften besitzen Polymerlösungen und Polymerschmelzen auch elastische Eigenschaften.** Das **viskoelastische Verhalten ist** ein wichtiges **Charakteristikum für die Verarbeitbarkeit des Polymers.** Maßgeblich für die Viskoelastizität ist vor allem der molekulare Aufbau des gelösten oder geschmolzenen Polymers.

**Die Fließeigenschaften des Polymers werden durch unterschiedliche Versuchstypen mit einem Rotationsrheometer, wie. z.B. mit unserem RHEOTEST® RN, bestimmt:**

- stationäre Scherversuche; gemessen werden **Ruhescherviskosität und Viskositätsabfall bei Schergeschwindigkeiten größer der kritischen Schergeschwindigkeit**
- instationäre Scherversuche, gemessen werden **Anlauf- und Abklingvorgänge**
- mechanische Schwingungsmessungen (Oszillationstests), gemessen werden **komplexe Schwingungsviskosität, Speichermodul, Verlustmodul**

### **Aufgabenstellung im Qualitätskontrollbereich**

**Die Qualität der Polymere hängt wesentlich vom molekularen Aufbau (Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung und Verzweigungen) ab.**

Eine Hauptaufgabe in der Qualitätssicherung ist die **Bestimmung des Molekulargewichts nach der Methode von Staudinger**. Dazu müssen die Viskositäten einer Konzentrationsreihe eines löslichen Polymers (verdünnte Lösung) und des Lösungsmittels gemessen werden. Dafür werden hauptsächlich **Kapillarviskosimeter**, wie z.B. unser **RHEOTEST® LK**, eingesetzt.

Bei konzentrierten Polymerlösungen und bei Polymerschmelzen **muss die Fließkurve in einem weiten Schergeschwindigkeitsbereich gemessen werden**. Die aus der Fließkurve ermittelte Nullviskosität korreliert mit dem Molekulargewicht.

Zur Sicherstellung anwendungsnaher Fließeigenschaften **muss die Fließkurve im tatsächlichen Beanspruchungsbereich der Anwendung / Verarbeitung gemessen werden**.

- **Messverfahren zur Bestimmung der Fließkurve**

**Schergeschwindigkeitsgesteuerte Versuche** (Controlled Rate Tests – CR-Tests)  
Gleichgewichtsfliesskurve in einem weiten Schergefällebereich mit logarithmischer Teilung

Beispiel: siehe Bild 1

- **Messverfahren zur Bestimmung von Anlauf- und Abklingvorgängen**

**Schergeschwindigkeitsgesteuerte Versuche** (Controlled Rate Tests – CR-Tests)  
Schergeschwindigkeitsgesteuerte Sprungversuche zur Messung von Anlaufvorgängen der Schubspannung

Beispiel: siehe Bild 2

**Schubspannungsgesteuerte Versuche** (Controlled Stress Tests – CS-Tests)  
Schubspannungsgesteuerte Sprungversuche (Kriech-Erholungsversuche) zur Messung der viskoelastischen Eigenschaften

Beispiel: siehe Bild 3

- **Messverfahren zur Bestimmung des Molekulargewichts von konzentrierten Polymerlösungen und von Polymerschmelzen**

(Oszillationsversuche)

Beispiel: siehe Bilder 4 und 5

- **Messverfahren zur viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung**

Exakte Viskositätsmessung niedrigviskoser verdünnter Polymerlösungen mit Kapillarviskosimeter RHEOTEST® LK 2.2

Beispiel: siehe Bild 6

**Oszillationsversuch Frequenzsweep** in einem weiten Frequenzbereich zur Bestimmung der komplexen Schwingungviskosität  $\eta^*$  sowie der Materialfunktionen Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$

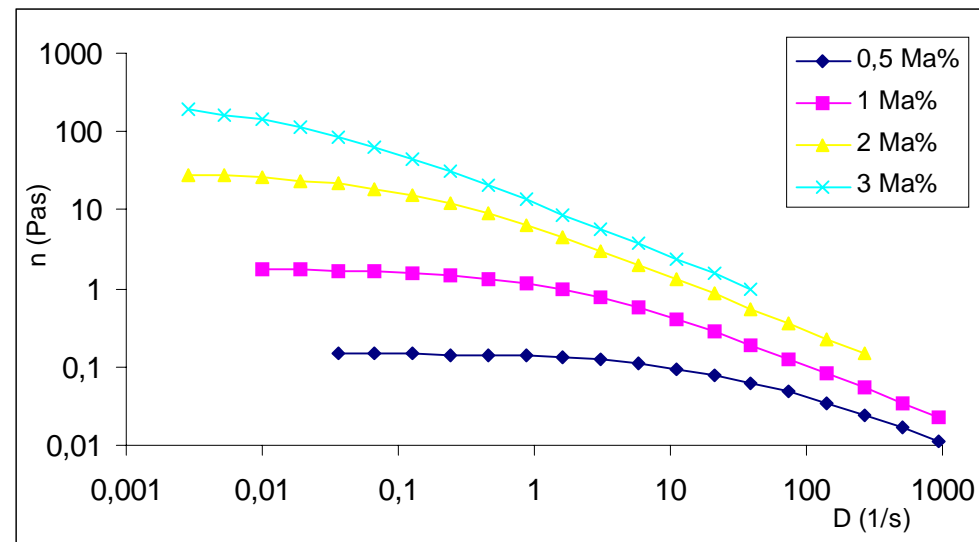
### Aufgabenstellung:

### Messen der Fließkurve in einem sehr großen Schergeschwindigkeitsbereich

Die Viskositätsfunktion von Polymeren, insbesondere die Nullviskosität und der Übergang von der schergeschwindigkeitsunabhängigen zur schergeschwindigkeitsabhängigen Viskosität, hängt im wesentlichen vom Molekulargewicht, der Molekulargewichtsverteilung und der chemischen Struktur der Moleküle, bei Polymerlösungen zusätzlich noch von der Konzentration und der Lösungsmittelgüte ab.

Die Anwendungseigenschaften der polymeren Endprodukte bzw. die Verarbeitbarkeit der Zwischenprodukte sind zum großen Teil von der Viskositätsfunktion im relevanten Beanspruchungsbereich abhängig.

**Bild 1**  
Scherviskosität  $\eta$  in  
Abhängigkeit von der  
Schergeschwindigkeit  $D$   
bei unterschiedlichen  
Polymerkonzentrationen  
(Polystyrol in Toluol)



### Bemerkungen:

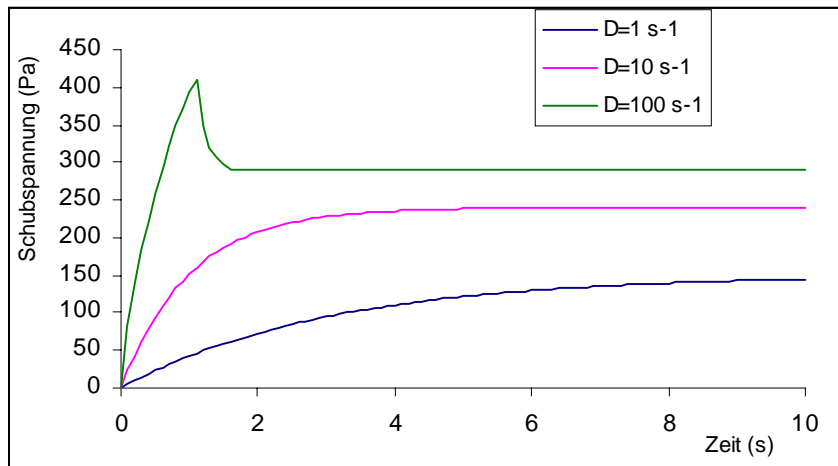
Zur Ermittlung der Viskosität als Funktion des Schergefälles ist neben der Einhaltung der Temperatur die Messzeit von entscheidender Bedeutung. Es muss sich für jedes Geschwindigkeitsgefälle erst ein Gleichgewicht zwischen diesem und der resultierenden Schubspannung einstellen. Das bedeutet für kleine Schergefälle lange und für große Schergefälle kurze Messzeiten.

## Aufgabenstellung: Messverfahren zur Bestimmung von Anlauf- und Abklingvorgängen

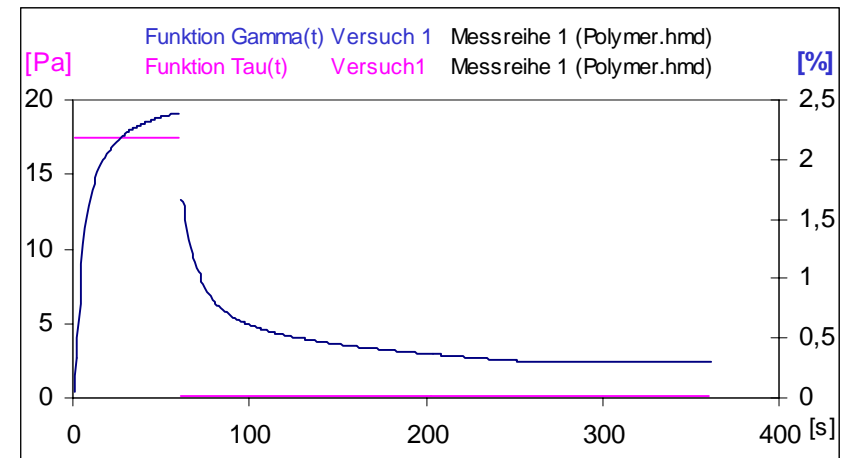
Aus dem **Anlaufverhalten der Schubspannung** können direkt der **Ruhschermodul** und die **Scherviskosität** bestimmt und daraus das **Molekulargewicht** des Verhängungsnetzwerkes und die **Relaxationszeit** berechnet werden. Diese geben **Auskunft über den molekularen Aufbau der Polymere** und **beeinflussen** sowohl die **Anwendungseigenschaften** als auch die **Verarbeitbarkeit**.

**Kriech- und Rückverformungstests erlauben eine genaue Unterscheidung zwischen dem viskosen und elastischen Anteil der Deformation.** Aus den Messergebnissen erhält man detaillierte Aussagen zum molekularen Aufbau der Polymere. Die berechenbaren Parameter **Modul, Viskosität, Relaxations- und Retardationszeit** bzw. deren Spektren gestatten die genaue Bestimmung des **Molekulargewichts**, Aussagen zum netzartigen **Molekülverbund**, der sich aus Verhakungen und Verschlaufungen der Makromoleküle bildet und die Bestimmung des **Einflusses von Additiven und Füllstoffen**.

**Bild 2:** zeitlicher Verlauf der Schubspannung bei verschiedenen Schergeschwindigkeitssprüngen



**Bild 3:** Kriech - Erholungsversuch



## **Bemerkungen:**

Voraussetzung für die Messung von Anlauf- und Abklingvorgängen ist die Verwendung eines Messgerätes, dessen Messergebnisse die tatsächlichen Materialeigenschaften widerspiegeln und nicht etwa die Trägheitseigenschaften des Messgerätes.

**Aufgabenstellung:** Messverfahren zur Bestimmung der komplexen Viskosität  $\eta^*$  und der Materialfunktionen Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$

Bei mechanischen Schwingungsmessungen macht sich das **Relaxationsverhalten** einer **viskoelastischen Probe** in einer **Phasenverschiebung zwischen Spannung und Deformation** bemerkbar.

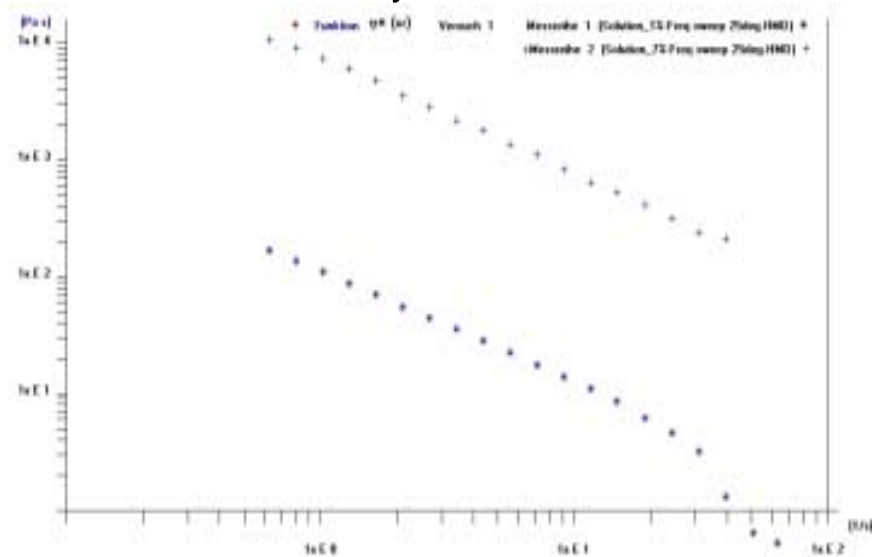
Aus dieser **Phasenverschiebung  $\delta$**  und dem Verhältnis der Amplituden von Schubspannung und Deformation können **Speichermodul  $G'$**  und **Verlustmodul  $G''$**  errechnet werden.  **$G'$  ist ein Maß für die Elastizität** des Polymers bei einer bestimmten Kreisfrequenz  $\omega$ .  **$G''$  repräsentiert das viskose Fließen.**

Aus dem Verhältnis der Amplituden von Schubspannung und Deformation sowie der Kreisfrequenz  $\omega$  kann die **komplexe Viskosität  $\eta^*$**  ermittelt werden. Für Polymersysteme, bei denen keine energetischen Wechselwirkungen vorliegen, gilt: Scherviskosität  $\eta(D) =$  komplexe Viskosität  $\eta^*(\omega)$ .

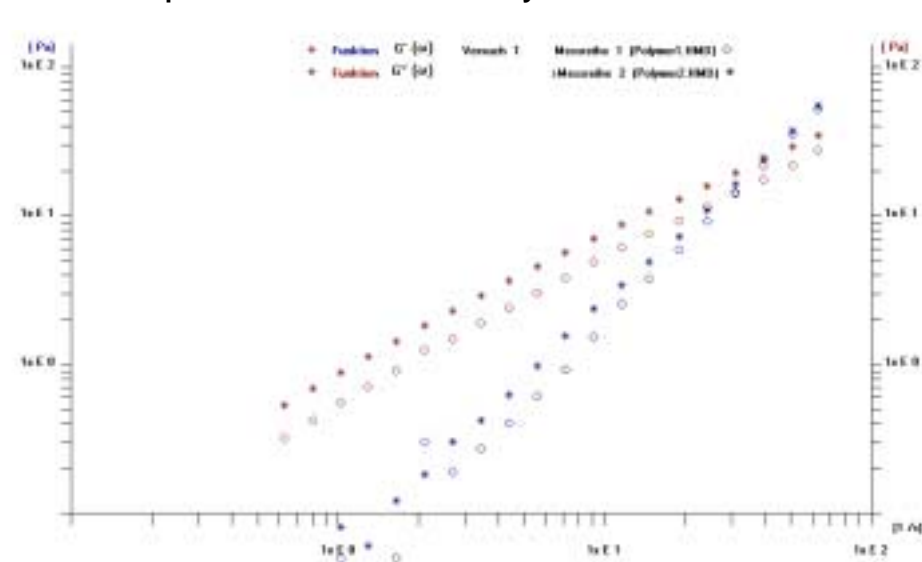
Oszillationsmessungen erlauben Aussagen zum strukturellen Aufbau von Polymersystemen und eine Erweiterung des Messbereiches.

Beim stationären Scherfließen treten häufig Fließphänomene auf. Deshalb kann bei diesem Versuchstyp nur in einem begrenzten Bereich gemessen werden.

**Bild 4:** komplexe Viskosität  $\eta^*$  als Funktion der Kreisfrequenz bei verschiedenen Polymerkonzentrationen



**Bild 5:** Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  als Funktion der Kreisfrequenz bei verschiedenen Polymerkonzentrationen

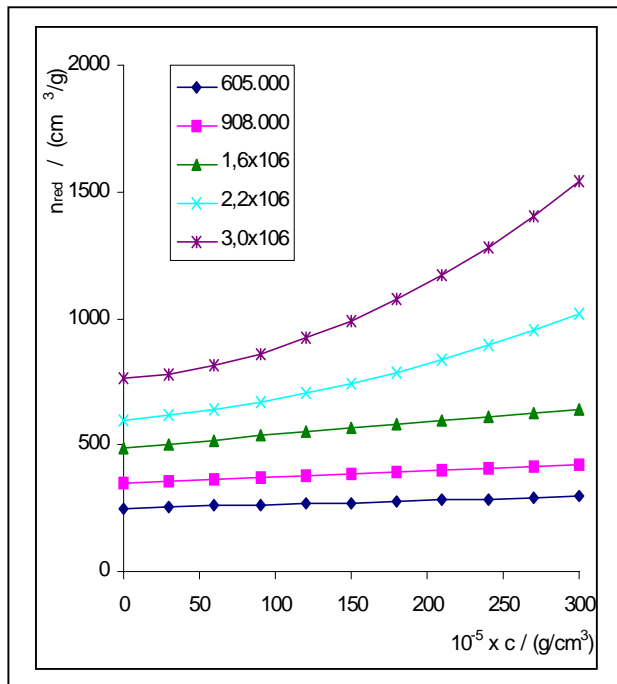


## **Aufgabenstellung: Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung verdünnter Polymerlösungen gemäß Definition von Staudinger**

Die von H. Staudinger eingeführte Methode zur Molekulargewichtsbestimmung geht davon aus, dass linear aufgebaute Polymere in verdünnter Lösung die Form eines Knäuels annehmen. Polymere erhöhen die Viskosität der Lösung gegenüber der des reinen Lösungsmittels um so mehr, je höher ihr Molekulargewicht ist. Die relative Viskosität von Suspensionen ist nur vom Volumenanteil des kugelförmig angenommenen Feststoffes abhängig, was in erster Näherung auf kugelförmig angenommene Polymerknäuel übertragen werden kann. Aus diesen theoretischen Überlegungen lässt sich eine Beziehung ableiten, die es gestattet, mit Hilfe einfacher Viskositätsmessungen den Staudinger Index  $[\eta]$  zu ermitteln. Zwischen dem Staudinger Index und dem Molekulargewicht besteht der Zusammenhang  $[\eta] = K \cdot M^a$ . Im „Polymer-Handbook“ von Brandrup, J.; Immergut, E.H. sind die Konstanten K und a für eine Vielzahl von Polymer-Lösungsmittel-Systemen aufgelistet.

### **Bild 6:**

**Abhängigkeit der reduzierten Viskosität  $\eta_{red}$  von der Konzentration für verschiedene Molekulargewichte**



### **Bemerkungen:**

Aus der **gemessenen Viskosität** der Lösung  $\eta_0$  und des **Lösungsmittels**  $\eta_{LM}$  wird die **relative Viskosität berechnet**  $\eta_{rel} = \eta_0 / \eta_{LM}$ , aus der relativen Viskosität **die reduzierte Viskosität**  $\eta_{red} = (\eta_{rel} - 1) / c$ . Die reduzierte Viskosität wird als Funktion der Konzentration c dargestellt und auf c = 0 extrapoliert. Dieser Wert entspricht dem Staudinger-Index  $[\eta]$ .

Die Viskositäten der **verdünnten Polymerlösungen** und des Lösungsmittels **können sehr einfach, schnell und genau mit dem Kapillarviskosimeter RHEOTEST® LK gemessen werden.**

