Kapitel 5

Analyse des thermodynamischen und rheologischen Materialverhaltens

Um Abkühl- und Strömungsvorgänge von Polymerschmelzen simulieren zu können, ist das Materialverhalten, abhängig von den wesentlichen Einflussgrößen, mathematisch zu beschreiben. Dazu lassen sich Zustandsgleichungen aufstellen oder Meßwerte durch geeignete Gleichungen approximieren. Während die Parameter spezifische Wärmekapazität c_p, Wärmeleitfähigkeit λ und Dichte ρ mittels thermischer Analyse TA (engl.: thermal analysis) ermittelt werden, mißt man die Viskosität η mit Hilfe von Rheometern.

Prinzipiell ist das thermodynamische und rheologische Materialverhalten teilkristalliner und amorpher Thermoplaste verschieden. Insbesondere die bei der Abkühlung teilkristalliner Kunststoffe auftretende Kristallisation führt aufgrund der morphologischen Strukturänderung zu signifikanten Veränderungen dieser Stoffgrößen. Dabei sind die Temperatur und die Abkühlgeschwindigkeit die wesentlichen Einflussgrößen.

Am Beispiel eines am Institut für Kunststofftechnologie entwickelten physikalischen Blends [71], einem sogenannten thermoplastischen Elastomer, kurz TPE, wird das für teilkristalline Polymere typische Materialverhalten über den für die Verarbeitung relevanten Temperaturbereich experimentell analysiert und mittels mathematischer Gleichungen approximiert.

5.1 Spezifische Wärmekapazität

Um die Wärmekapazität von Polymeren in schmelzflüssigem und festem Zustand zu messen, werden Differenzkalorimeter DSC (engl.: differential scanning calorimeter) eingesetzt. Diese arbeiten nach zwei verschiedenen Meßmethoden. Man unterscheidet die Wärmestrom-DSC und die Leistungskompensations-DSC, deren Bezeichnungen bereits auf die jeweilige Funktionsweise hindeuten. In beiden Fällen wird die Probe und eine Referenzsubstanz einer Temperaturänderung ausgesetzt. Einerseits wird der von der Probe aufgenommene bzw. abgegebene Wärmestrom auf der Basis der Differenztemperatur, die sich einstellt, wenn sich die Struktur des Probenmaterials umwandelt, bestimmt. Demgegenüber steht das Prinzip der Leistungskompensation. Dabei mißt man den Wärmestom, der zuzuführen ist, um zwischen der Probe und der Referenz auftretende Temperaturdifferenzen auszugleichen. Zum weiteren Studium der Meßmethoden sei auf einige Standardwerke [72-74] verwiesen.

Das für die nachfolgend vorgestellten Messungen verwendete Meßgerät ist das DSC 200 von der Fa. NETZSCH [75]. Dieses ist als dynamisches Wärmestrom-Differenzkalorimeter realisiert. Die Probe und die Referenzsubstanz befinden sich in einer Kammer und durchlaufen das Abkühl-Temperaturprogramm, welches mehrmaliges Abkühlen von der Schmelze zum Feststoff mit variierter Abkühlrate beinhaltet. Die bei der Umwandlung auftretende Differenztemperatur ΔT zwischen Probe und Referenz wird gemessen. Der zugehörige Differenzwärmestrom ergibt sich nach [72] zu:

$$\Phi = \Phi_S - \Phi_R = - K \Delta T. \tag{5.1}$$

Hierin tritt der Proportionalitätsfaktor K auf, der mittels Kalibriermessungen bestimmt wird. Dazu kann einerseits die Wärmestromkalibrierung angewendet werden. Mit Kenntnis einer definierten spezifischen Wärmekapazität c_p oder auf der Basis vorgegebener berechneter elektrischer Heizleistung lässt sich das Wärmestromsignal abgleichen. Andererseits dienen bekannte Übergangswärmen von Referenzmaterialien wie auch definierte elektrische Heizleistung der Peakflächenkalibrierung. Beim verwendeten DSC 200 von NETZSCH ist die Peakflächenkalibrierung - dort als Ent-

halpiekalibrierung bezeichnet - mittels Referenzmaterialien, wie beispielsweise Indium, anzuwenden. Die Temperaturkalibrierung erfolgt mit Referenzstoffen, deren Grenztemperaturen des Phasenwechsels bekannt sind. Gibt man unterschiedliche Heizraten vor, so lässt sich die Abhängigkeit der gemessenen Übergangstemperaturen der Probe von $\dot{T}$ ermitteln. Man erhält eine Korrektur des Temperatursignals, abhängig von der Heiz- bzw. Kühlrate.

Aus der Messung der Differenztemperaturen kann die spezifische Wärmekapazität der Probe (engl.: sample) $c_{p,S}$ bestimmt werden. Dazu ist ein Experiment in drei Schritten vorzunehmen, bei dem zunächst zwei leere Tiegel (engl.: pan), daraufhin die Referenzsubstanz zusammen mit einem leeren Tiegel und abschließend die zu untersuchende Probe mit einem Leertiegel vermessen werden. Auf der Basis der bekannten Wärmekapazität der Referenzsubstanz C_R kann die Wärmekapazität der Probe nach [76] in erster Näherung bestimmt werden gemäß der Gleichung:

$$C_S = C_R \frac{(\Delta T - \Delta T_0)}{(\Delta T_R - \Delta T_0)}. \tag{5.2}$$

Die hierin auftretenden Temperaturdifferenzen werden geliefert durch die drei Messungen. Die Differenz ΔT_0 resultiert aus dem Vergleich der zwei Leertiegel. Die Meßwerte für ΔT_R und ΔT entstammen der Referenzmessung und der Probenmessung.

5.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Neben der Gerätekalibrierung haben auch die Probenmasse und die Probengeometrie einen Einfluss auf die Qualität des Meßergebnisses. Die bei den vorgestellten Messungen benutzten Prüfkörper sind als kreisförmige Scheiben ausgeführt mit einem Durchmesser von etwa 3.5 mm und der Dicke von etwa 0.3 mm. Die resultierende Probenmasse beträgt ca. 5.5 mg.

Zu Beginn jeder Messung wird die Substanz aufgewärmt von 30 °C auf 200 °C, um die kristallinen Strukturen weitgehend aufzulösen, wie auch den Kontakt zwischen Tiegel und Probe zu verbessern. Daran schließt sich der Abkühlschritt mit der jeweils untersuchten Abkühlrate zwischen 5 und 40 K/min an. Als Ergebnis des Experiments erhält man

die spezifische Wärmekapazität c_p als Funktion der Temperatur und der Abkühlgeschwindigkeit, deren Spektrum in Bild 5.1 gezeigt ist.

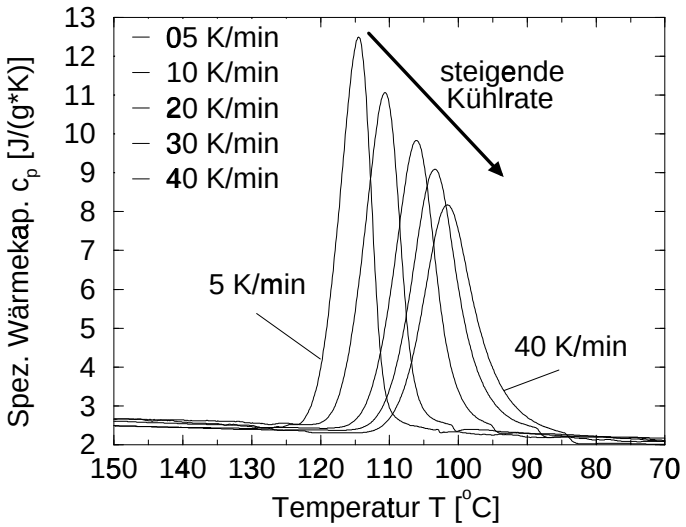


Bild 5.1: Spezifische Wärmekapazität c_p(T,$\dot{T}$) in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Abkühlraten zwischen 5 und 40 K/min

Man erkennt die für das DSC-Meßergebnis typische Verschiebung des Kristallistationspeaks mit steigenden Abkühlgeschwindigkeiten zu kleineren Temperaturwerten hin. Die jeweiligen Werte der Peaktemperaturen findet man in der Tabelle 5.1:

Kühlrate $\dot{T}$ K/min	Peak-temperatur T_p °C	Kristallisations-beginn T_c °C	Kristallisations-ende T_s °C
5	114.5	125.9	102.6
10	110.7	120.8	100.7
20	106.1	116.6	94.7
30	103.5	114.5	88.1
40	101.6	113.0	83.5

Tabelle 5.1: Temperaturen des Phasenübergangs abhängig von der Kühlrate

5.1.2 Theoretischer Kristallinitätsgrad

Um zu einer Aussage bezüglich der Qualität des Meßergebnisses zu gelangen, ist insbesondere die Verschiebung des Intervalls der Kristallisationstemperatur mit steigender Abkühlgeschwindigkeit näher zu untersuchen. Dabei stellt sich die Frage, wie groß der Einfluss der Wärmeübergangswiderstände auf die Temperaturmessung ist. Die Gerätekalibrierung, die gewählte Probenmasse wie auch die Probengeometrie geben keinen Hinweis, welche quantitative Übereinstimmung zwischen dem Temperatursignal und der realen Temperatur erreicht worden ist. Nähere Einsicht erhält man, wenn der Meßvorgang mathematisch modelliert wird.

Der während der Messung auftretende Energieumsatz zwischen der Probe, der Referenz und dem Kalorimeter kann mittels Gl. 5.3 nach [77] beschrieben werden:

$$-\left(m_P\, c_{p,P} \,+\, m_S\, c_S\right) \frac{dT_S}{dt} \,+\, m_S\, h\, \frac{d\xi}{dt} \,=\, \gamma\left(T_S \,-\, T_f(t)\right). \qquad (5.3)$$

Hier beschreibt T_S die reale Probentemperatur, ξ den theoretischen Kristallinitätsgrad und $\gamma\left(T_S \,-\, T_f(t)\right)$ entspricht dem Meßsignal. Letzteres wird der sich ändernden Wärmekapazität der Probe und der ausgetauschten Schmelzwärme gleichgesetzt. Weiterhin bedeuten in Gl. 5.3 m_P die Tiegelmasse, m_S die Probenmasse, $c_{p,P}$ die Wärmekapazität des Tiegels, $c_{p,S}$ die Wärmekapazität der Probe, h die Kristallisationsenthalpie, γ den effektiven Wärmeübergangskoeffizienten, T_f die Ofentemperatur und t die Zeit.

Außerhalb des Kristallisationsgebiets verschwindet der Differentialquotient $\frac{d\xi}{dt}$ in Gl. 5.3, womit sich die resultierende Lösung für die korrigierte Probentemperatur T_S ergibt zu [77]:

$$T_S(t) \,=\, T_b(t) \,+\, \left[T_i \,-\, T_b(0)\right] e^{-\alpha t}, \qquad (5.4)$$

$$mit\ \alpha \,=\, \frac{\gamma}{m_P\, c_{p,P} \,+\, m_S\, c_{p,S}}, \qquad (5.5)$$

worin T_b die „Baseline“ und T_i eine beliebige Bezugstemperatur kennzeichnet. Um die Probentemperatur berechnen zu können, ist die Kenntnis

des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Probe und Auflage erforderlich. Diesen erhält man aus der Steigung des logarithmierten und mit der Abkühlgeschwindigkeit multiplizierten Meßsignals

$$\dot{T}\, ln(\Phi) \;=\; \dot{T}\, ln(\gamma) \;+\; \dot{T}\, ln(T_i \;-\; T_b(0)) \;+\; \alpha T, \tag{5.6}$$

welches über der Temperatur aufzutragen ist. Die Abkühlgeschwindigkeit ist der Scharparameter und α ist die Steigung der Graphen im Temperaturbereich, in dem die Kristallisationsgeschwindigkeit asymptotisch gegen Null geht und der Kristallisationsvorgang abklingt.

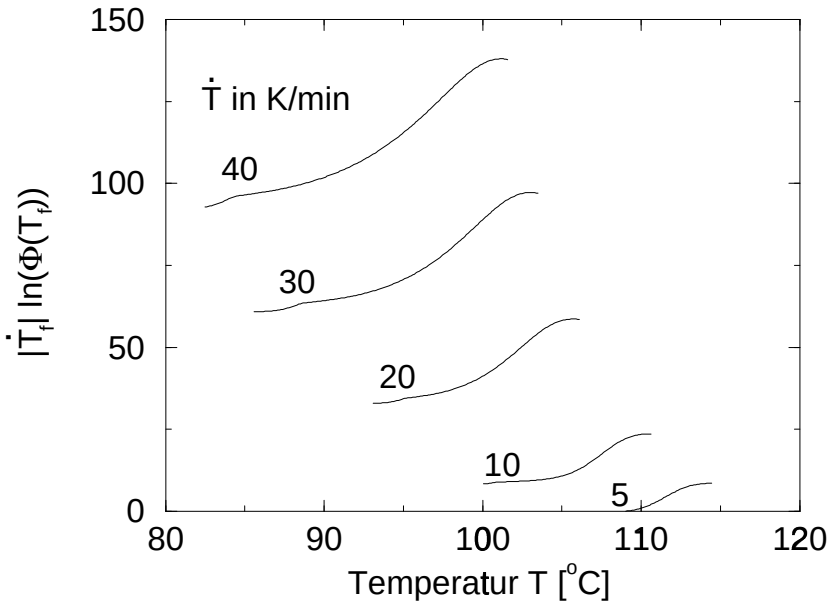


Bild 5.2: Logarithmierter Wärmestrom $|\dot{T}|$ ln(Φ) in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Abkühlgeschwindigkeit als Parameter

Aus der graphischen Darstellung (vgl. Bild 5.2) ergibt sich für den effektiven Wärmeübergangskoeffizienten γ ein Wert von etwa 47 mW/K. Der theoretische Kristallinitätsgrad lässt sich nun nach [78] gemäß

$$\xi(T_f) \;=\; \frac{\Phi(T_f)}{\alpha\, m_S\, h} \;+\; \frac{1}{m_S\, h\, |\dot{T}_f|} \int_{T_f}^{T_{fr}} \Phi(T'_f)\, dT'_f \tag{5.7}$$

für die gemessene Probentemperatur T_f und die korrigierte Probentemperatur T_S berechnen, wobei Φ das Meßsignal, $\dot{T}$ die Abkühlrate und T_{fr} die

Starttemperatur repräsentieren. Die zur Auswertung dieser Gleichung 5.7 benötigten Größen, die dem Experiment zugrundliegen, findet man in der Tabelle 5.2 zusammengestellt:

Größe	Kurzzeichen	Einheit	Zahlenwert
spez. Schmelzenthalpie $h=h_{id}V_{\infty}$, h_{id} = 209.5 J/g [79]	h	J/g	92
Probenmasse TPE	m_S	mg	5.5
PP-Massenanteil (65 %)	m_S	mg	3.575
Tiegelmasse	m_P	mg	38.7
spez. Wärmekapazität Probe	c_p, S	J/(g K)	2.5
spez. Wärmekapazität Tiegel 99 75 Al (20°C) [80]	$c_{p,P}$	J/(g K)	0.896
Bezugstemperatur	T_i	°C	130.0

Tabelle 5.2: Konstanten der experimentellen thermischen Analyse

Der berechnete, theoretische Kristallinitätsgrad ist für T_f und T_S in Bild 5.3 dargestellt.

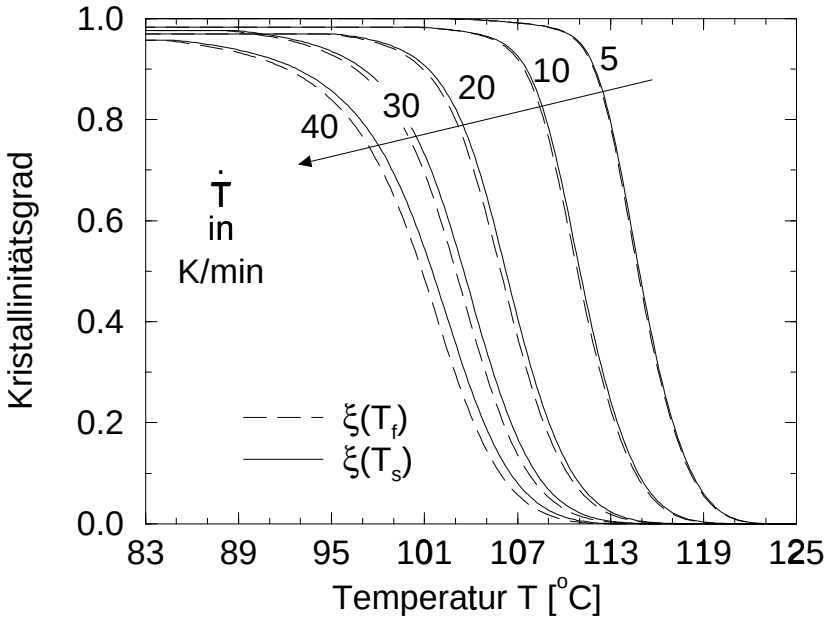


Bild 5.3: Berechneter theoretischer Kristallinitätsgrad $\xi(T,\dot{T})$

Offensichtlich ergeben sich nur geringfügige Abweichungen zwischen dem Kristallinitätsgrads-Spektrum, das auf der Basis der korrigierten Pro-

bentemperatur T_S bestimmt wird und in Bild 5.3 mittels durchgezogener Linie dargestellt ist, und demjenigen, welches gestützt ist auf die gemessenen Werte (gestrichelte Linien). Es ergibt sich eine Abweichung zwischen der gemessenen Temperatur T_f und der korrigierten Temperatur T_S von maximal 1 K für den betrachteten Abkühlgeschwindigkeits-Bereich von 5 bis 40 K/min. Auf der Basis dieser Ergebnisse kann eine Korrektur der spezifischen Wärmekapazitäts-Verläufe aus Kapitel 5.1.1 entfallen. Darüber hinaus zeigt sich mit steigender Kühlrate der Trend zu einem kleiner werdenden Kristallinitätsgrad. Der theoretische Kristallinitätsgrad von 1 wird mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit nicht mehr erreicht.

5.1.3 Mathematische Approximation der Wärmekapazität c_p

Der bei den vorgestellten Messungen analysierte Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärmekapazität c_p, der Temperatur T und der Abkühlgeschwindigkeit $\dot{T}$ lautet allgemein $c_p = f(T, \dot{T})$, was in einer mathematischen Formel ausgedrückt werden soll. Um die Meßwerte möglichst exakt zu approximieren, werden abschnittsweise definierte Polynomansätze verwendet. Die Temperaturabhängigkeit, insbesondere im Gebiet des Umwandlungspeaks, kann mit dem Ansatz

$$c_p(T) = a_i\, T^i,\ mit\ T_a < T \leq T_b \tag{5.8}$$

beschrieben werden, wobei T_a und T_b die Intervallgrenzen kennzeichnen, wie dies in Bild 5.4 schematisch dargestellt ist.

Außerhalb der Kristallisationsregion kann die Temperaturabhängigkeit mittels linearer Interpolation bzw. Extrapolation beschrieben werden. Der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit ist durch die Verschiebung und Deformation des Umwandlungspeaks zu berücksichtigen. Die das Peaktemperaturintervall begrenzenden Temperaturen $T_c,\ T_s = f(\dot{T})$ können abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit mittels polynomialer Approximation beschrieben werden:

$$T_j(\dot{T}) = b_i\, \dot{T}^i. \tag{5.9}$$

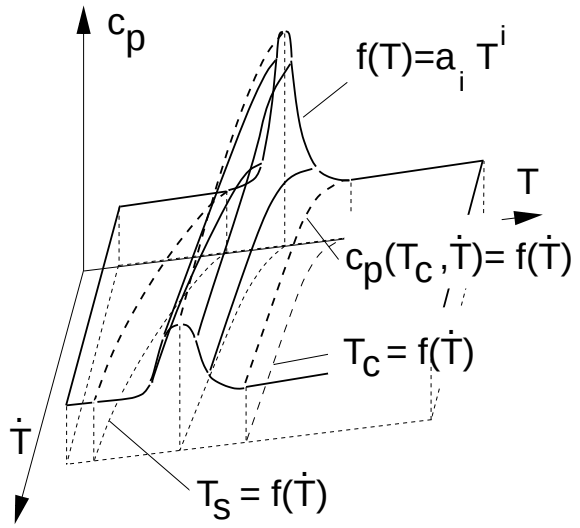


Bild 5.4: Parametrisierte Approximation der Wärmekapazität

Es lässt sich somit folgende abschnittsweise definierte Gleichung angeben:

$$c_p(T,\dot{T}) \;=\; \begin{cases} a_1 \;+\; a_2\,T, & mit \quad T_c(\dot{T}) \;<\; T \\ \sum_{i=0}^{n} b_i\,T^i, & mit \quad T_c(\dot{T}) \;\geq\; T \;\geq\; T_p(\dot{T}) \\ c_1 \;+\; c_2\,T, & mit \quad T \;<\; T_p(\dot{T}) \end{cases} \tag{5.10}$$

Die Konstanten der Polynomansätze können mit Hilfe der Fehlerquadrat-Methode [62] auf der Basis der Meßwerte berechnet werden. Im nachfolgenden Bild 5.5 findet man neben den Meßwerten die approximierte Zustandsfläche.

5.2 Dichte und Wärmeleitfähigkeit

Die Dichte ρ und die Wärmeleitfähigkeit λ sind wie die Wärmekapazität als thermische Materialparameter durch die Temperatur T und die Abkühlrate $\dot{T}$ beeinflusst, es gilt: $\lambda, \rho = f(T,\dot{T})$. Aus dem Experiment erhält man Meßwerte, aus denen der funktionale Zusammenhang zwischen diesen Größen ermittelt werden kann. Als Meßgerät wird für die Analyse der Wärmeleitfähigkeit das Wärmeleitfähigkeitsmeßgerät K-SystemII von Ad-

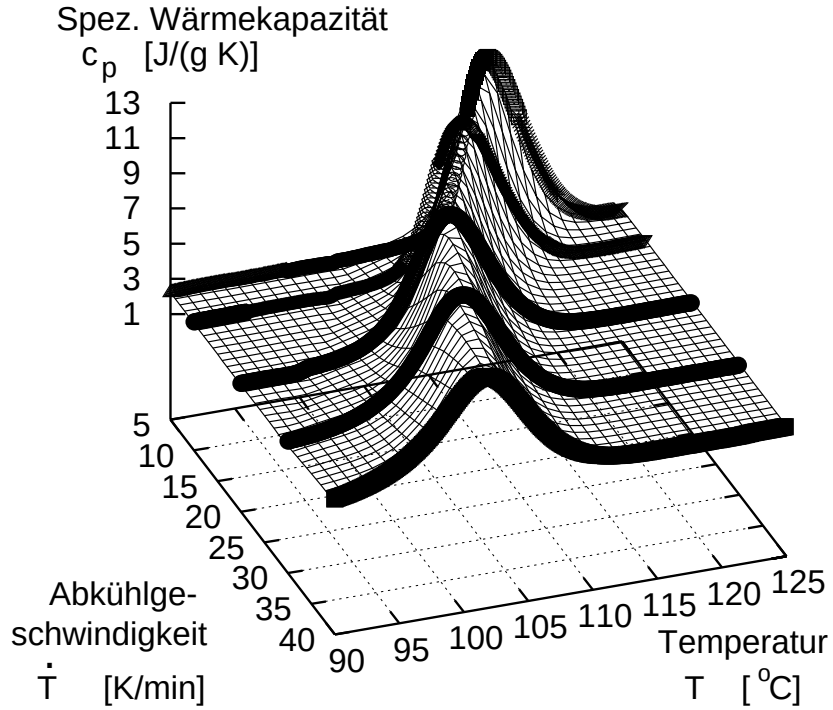


Bild 5.5: Meßwerte und abschnittsweise Approximation der Wärmekapazität c_p (T, $\dot{T}$)

vanced CAE Technology verwendet. Die in Bild 5.6 dargestellten Meßwerte entstammen einer Auftragsmessung [81].

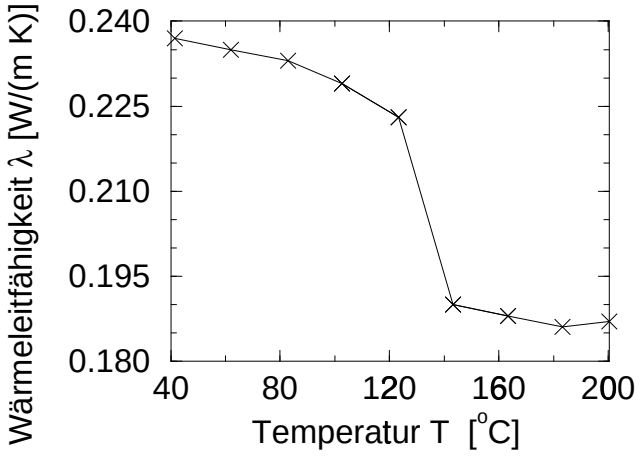


Bild 5.6: Gemessene Wärmeleitfähigkeit λ(T, $\dot{T}$) aufgetragen über der Temperatur T bei einer Abkühlgeschwindigkeit $\dot{T}$ = 2 - 5 K/min

Betrachtet man die Meßergebnisse, so erkennt man einen sprungartigen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit, der auftritt, wenn der Phasenübergang

durchlaufen wird. Die Abkühlgeschwindigkeit von 2 und 5 K/min, die bei der Meßanordnung nicht gezielt beeinflusst werden kann, führt dazu, dass die Kristallisation bereits bei einer Temperatur von etwa 130°C beginnt.

Zur Analyse der Dichte bzw. des spezifischen Volumens diente das PVT-100 von der Firma SWO. Die in der Abbildung 5.7 gezeigten Meßwerte wurden bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/min ermittelt [81] und die Ergebnisse auf den Druck von einem bar extrapoliert. Eine Variation der Abkühlgeschwindigkeit ist bei dem verwendeten Gerät PVT-100 nicht möglich.

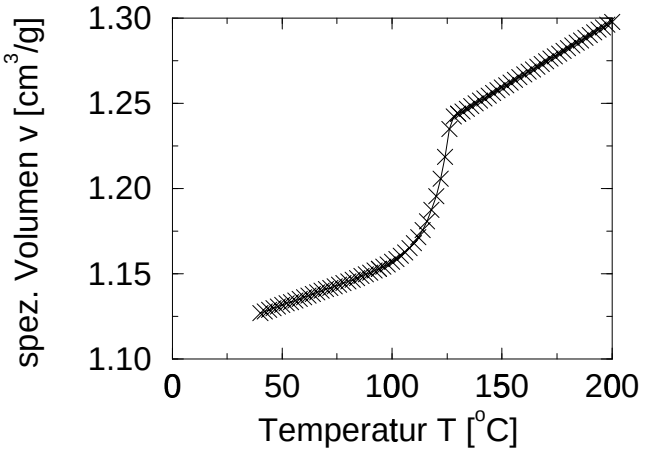


Bild 5.7: Gemessenes spezifisches Volumen v(T,$\dot{T}$) als Funktion von der Temperatur T, Abkühlrate $\dot{T} \approx 5$ K/min, Bezugsdruck p = 1 bar

Die Temperaturabhängigkeit beider Materialparameter wird mittels abschnittsweiser Interpolation beschrieben, analog zum Ansatz der Wärmekapazität, was bereits im Kapitel 5.1.3 erläutert worden ist. Die Abkühlgeschwindigkeit, die den Kristallisationsvorgang bestimmt, was sich in der Verschiebung des Kristallisationsgebiets äußert, wird mittels der Ergebnisse der DSC-Analyse in den mathematischen Ansatz integriert. Die Übergangstemperaturen T_p und T_c aus der Tabelle 5.1 werden herangezogen, um die Lage des stufenförmigen Anstiegs abhängig von der Abkühlrate zu extrapolieren. Die resultierende λ-Verteilung ist in Bild 5.8 dargestellt. Für die Dichte erhält man die in Bild 5.9 dargestellte Zustandsfläche.

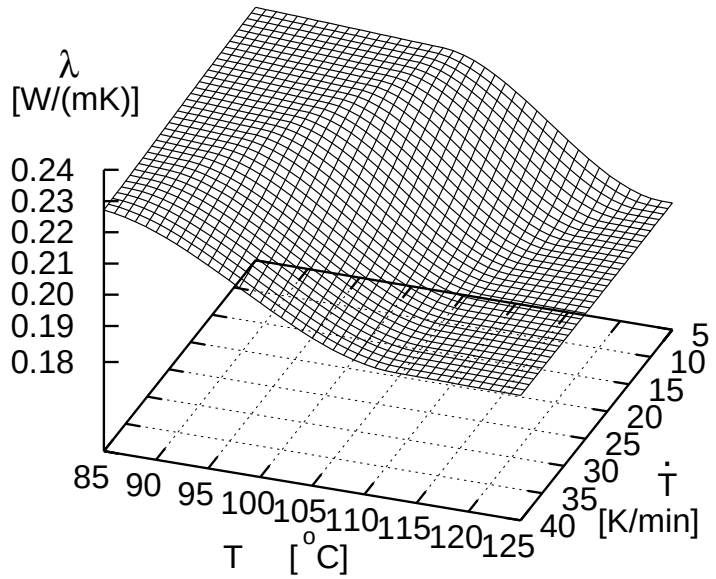


Bild 5.8: Extrapolation der Wärmeleitfähigkeit λ(T, $\dot{T}$)

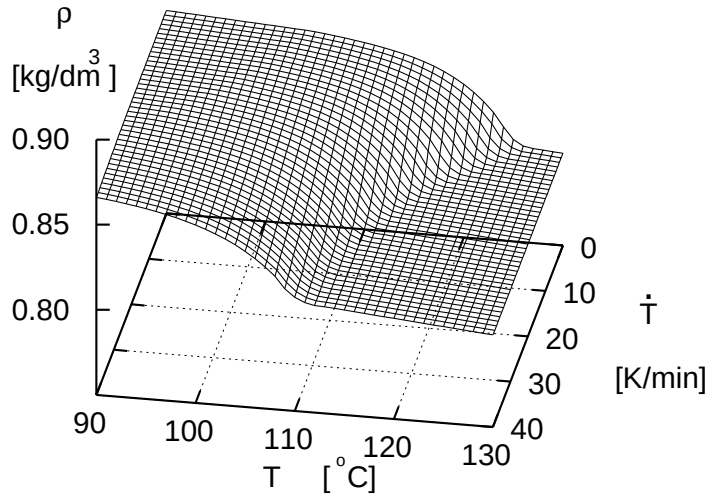


Bild 5.9: Extrapolation der Dichte ρ(T, $\dot{T}$), Bezugsdruck p = 1 bar

5.3 Viskosität

Die Viskosität η quantifiziert die Fließfähigeit von Polymerschmelzen. Aus verarbeitungstechnischer Sicht gelten die Deformationsgeschwindigkeit und die Temperatur als wesentliche Einflussgrößen auf das rheologische Stoffverhalten. Insbesondere die Temperatur wird bei den betrachteten Kühldüsen-Extrusionsprozessen maßgeblich die Fließeigenschaften der erstarrenden Schmelze bestimmen.

Nach erfolgtem Phasenwechsel flüssig/fest liegt das Polymer in Form reinen Feststoffs vor. Es wird angenommen, dass das erstarrte Polymer sich nicht mehr scheren lässt, was zu einem als Blockströmung bezeichneten Strömungsprofil führt. Durch entsprechend hohe Viskositätswerte kann das Fließen des erstarrten Materials bei der numerischen Simulation formal unterbunden werden. Die reine Schmelze, die vorliegt, bis sich beim Abkühlen erste kristalline Bestandteile bilden, kann mit den Ansätzen für ein strukturviskoses und temperaturabhängiges Fließverhalten beschrieben werden. Der Gültigkeitsbereich der Temperatur erstreckt sich hierbei bis zum Beginn der Kristallisation. Letztere kennzeichnet den Mischzustand, bei dem flüssige und erstarrte Anteile gleichzeitig vorliegen. Das rheologische Verhalten des Polymers in diesem Zustand wird analysiert und approximiert.

Zur rheologischen Analyse werden sowohl Rotationsrheometer als auch Hochdruck-Kapillarrheometer eingesetzt. Liegt das Polymer als Schmelze vor, können beide Analyseverfahren angewendet werden. Um die Fließfähigkeit des erstarrenden Materials zu untersuchen, eignet sich nur der Oszillationsversuch am Rotationsrheometer, wie aus den sich anschließenden Darlegungen deutlich wird. Grundsätzlich werden die Messungen im Abkühlmodus durchgeführt, weil dies der Zustandsänderung entspricht, die das Polymer während des Kühldüsen-Extrusionsprozesses erfährt.

Das Ziel der rheologischen Analyse ist, eine Approximationsgleichung für die Viskosität angeben zu können, damit bei der numerischen Simulation das reale Fließverhalten zugrunde gelegt werden kann. Erstmalig wird dabei die Viskositätsänderung einbezogen, die beim Phasenwechsel auftritt. Hierzu wird ein erweitertes Viskositätsmodell entwickelt, welches den Temperaturbereich des Schmelzezustands, des Mischzustands bestehend aus Schmelze und Feststoff sowie des erstarrten Polymers überspannt. Die Abhängigkeit von den beim Strömungsvorgang auftretenden Deformationsgeschwindigkeiten - im Kalibrator des Kühldüsensystems treten primär Schergeschwindigkeiten auf - findet bei allen drei Zuständen Berücksichtigung.

5.3.1 Experimentelle Analyse mittels Rotationsrheometer

Das Rotationsrheometer wird überlicherweise eingesetzt, um das viskoelastische Verhalten von Polymerschmelzen zu untersuchen. Dabei wird der

Probe im Rotationsrheometer eine oszillierende Deformation aufgeprägt. Bei den nachfolgend vorgestellten Versuchen wird die Konfiguration der parallelen Platten [82] - zwei konzentrisch angeordnete kreisförmige Probenaufnahmen - verwendet. Der Plattendurchmesser beträgt 25 mm und die Spalthöhe wird auf 2 mm eingestellt. Bei der Messung mit dem Rotationsrheometer ist die Probe frei zugänglich, allerdings wird eine Stickstoffatmosphäre angelegt, um einen oxidativen Abbau oder Vernetzungsvorgänge zu verhindern. Es wird bei Umgebungsdruck gemessen. Dies kommt den bei der Kühldüsenextrusion vorliegenden Bedingungen sehr nahe, da man bei niedrigen Drücken extrudiert, was im Kapitel 6.3 gezeigt wird. Beim Schwingungsversuch wird die Probe durch die vorgegebene Spannung

$$\tau^* \;=\; \tau_0\, e^{i\omega\, t} \tag{5.11}$$

oszillatorisch geschert. Die sich dabei einstellende phasenverschobene Auslenkung kann man nach [39] beschreiben mittels

$$\gamma^* \;=\; \gamma_0\, e^{i\omega\, t\, +\, \phi}. \tag{5.12}$$

Aus den Spannungs-Dehnungs- bzw. Spannungs-Deformationsgeschwindigkeits-Beziehungen für das elastisiche und das viskose Materialverhalten, das mittels folgender Gleichungen beschrieben wird

$$\tau(t) \;=\; G\,\gamma(t), \tag{5.13}$$

$$\tau(t) \;=\; \eta\,\dot{\gamma}(t), \tag{5.14}$$

lassen sich die komplexe Viskosität η^* und der komplexe Modul G^* ableiten, die als Meßgrößen ermittelt werden. Beide setzen sich aus einem Realteil und einem Imaginärteil zusammen, wobei G' als Speichermodul und G" als Verlustmodul bezeichnet werden. Der Betrag der komplexen Viskosität η^* ist wie folgt definiert:

$$|\eta^*| \;=\; (\eta'^2 \;+\; \eta''^2)^{\frac{1}{2}}. \tag{5.15}$$

Zum weiteren Studium der Rotationsrheometrie sei auf die Literatur [83-87] verwiesen.

Komplexe Viskosität η^* in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz

Die komplexe Viskosität der Schmelze ist abhängig von der Kreisfrequenz, was mittels sog. „dynamic frequency sweep“-Messungen [88] experimentell belegt wird. Darüber hinaus hat die Temperatur einen Einfluss auf η^*. Um diesen zu analysieren, wird die Temperatur als Scharparameter zwischen 150°C und 210°C variiert. Die gemessenen Viskositätswerte sind in Bild 5.10 dargestellt.

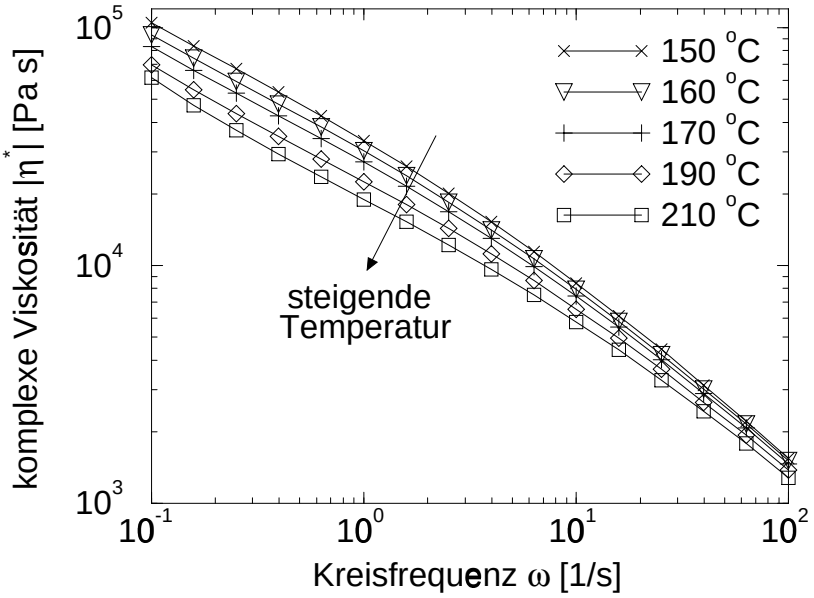


Bild 5.10: Gemessene komplexe Viskosität $|\eta^*|(\omega,\mathrm{T})$ des reinen schmelzflüssigen Polymers

Man erhält für die untersuchten Temperaturen im Schmelzebereich eine Kurvenschar von Viskositätsfunktionen. Mit steigender Temperatur sinkt die komplexe Viskosität. Für eine konstante Temperatur zeigt das TPE eine ausgeprägte Strukturviskosität: Die Viskosität nimmt mit zunehmender Frequenz drastisch ab. Bei niedrigen Frequenzen zeigt sich eine Fließgrenze. Die Viskosität tendiert nicht gegen eine Nullviskosität, sondern steigt mit fallender Frequenz weiter an. Dieser Effekt ist auf die Existenz der eingebetteten, vernetzten EPDM-Partikel zurückzuführen. Die diskretisierten EPDM-Teilchen führen als eine Art Füllstoff zu der Ausbildung einer Fließgrenze, sobald eine kritische Partikelkonzentraion überschritten ist.

Im Übergangsbereich zwischen Schmelze und Feststoff erfolgt die Kristallisation, die erwartungsgemäß zu einer ansteigenden komplexen Viskosität führt. Es bilden sich kristalline Regionen in der Schmelze aus, die

das Fließen behindern. Um zu reproduzierbaren Messungen zu kommen, wird bevor die einzelnen Viskositätsfunktionen gemessen werden, die Probe auf eine Temperatur von 210°C erwärmt und mit einer Rate von 5 K/min auf die gewünschte Prüftemperatur abgekühlt. Somit erhält man immer die gleiche thermische Vorgeschichte. Das gemessene Viskositäts-Spektrum ist in Bild 5.11 dargestellt.

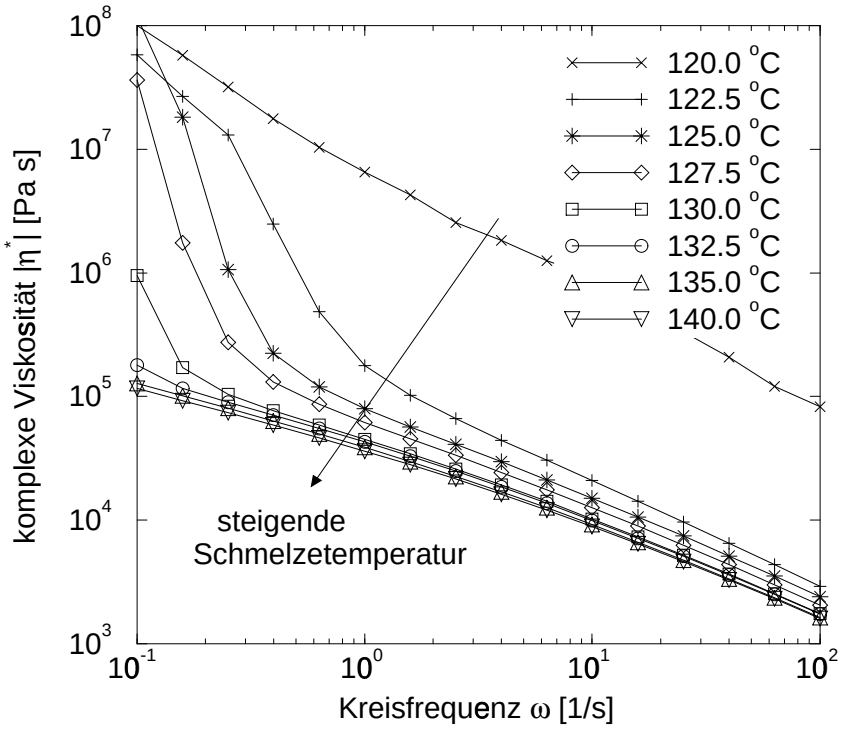


Bild 5.11: Gemessene komplexe Viskosität $|\eta^*|(\omega, T)$ für die unterkühlte Schmelze bei beginnender Kristallisation

Betrachtet man den Temperaturbereich zwischen 132.5°C und 140°C, so erkennt man einen lediglich geringen Viskositätsanstieg mit abnehmender Temperatur. Es kommt noch nicht zu signifikanten Kristallisationseffekten. Das Schmelzeverhalten dominiert. Anhand der 120°C-Isotherme erkennt man das grundsätzlich verschiedene Fließverhalten des erstarrenden und kristallisierenden Materials. Im Vergleich zur Schmelze steigt die Viskosität um bis zu 3 Dekaden an. Dabei zeigen die Meßwerte bei doppeltlogarithmischer Skalierung näherungsweise den Verlauf einer Geraden mit der Steigung -1. Hier liegt bereits ein kristalliner Anteil vor, der zu einer deutliche Verfestigung der Schmelze führt. Der prinzipielle Verlauf der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ und der komplexen Moduln G' und G" bei 120°C aus Bild 5.12 zeigt ein ähnliches Verhalten wie eine vollständig ver-

netzte Schmelze (vgl. [85]). Die Moduln sind nahezu unabhängig von der Frequenz, und der Speichermodul G’ liegt über dem Verlustmodul G”.

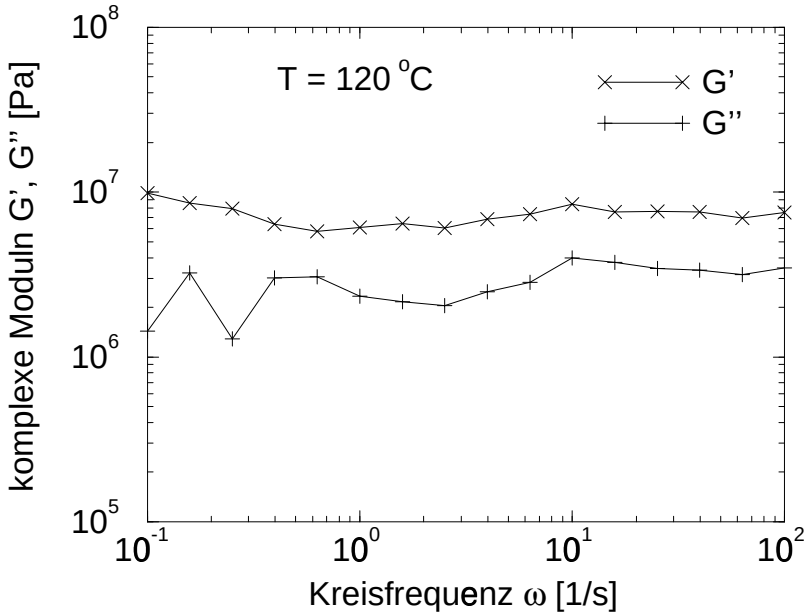


Bild 5.12: Gemessene Moduln G’, G” = f (ω, T = 120°C)

Die Meßergebnisse aus Bild 5.11 im Übergangstemperaturbereich zwischen 122.5°C und 130°C zeigen bereits den Effekt der Kristallisation, die auf der Basis der Ergebnisse der thermischen Analyse bei niedrigen Temperaturen zu erwarten wären, siehe dazu Bild 5.1. Offensichtlich kommt es mit abnehmender Schergeschwindigkeit, d. h. entlang der Viskositätskurve in Richtung sinkender Kreisfrequenzen, zu verfrühter Kristallisation verbunden mit drastisch ansteigender Viskosität. Dieses Phänomen wurde bereits von Lagasse/Maxwell [89] festgestellt. Diese fanden eine mit steigender Schergeschwindigkeit reduzierte Induktionszeit (= Zeit von Beginn der Scherung bis zum Viskositätsanstieg), die darüber hinaus auch mit sinkender Temperatur abfällt. Eine „verfrühte“ Kristallisation aufgrund des Eintrags von Scherdeformation in die Probe kann ausgeschlossen werden, indem vor jeder Meßwertaufnahme die gleiche Temperaturführung von der Schmelzetemperatur 210°C zur angestrebten Meßtemperatur mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/min durchlaufen wird. Die Ergebnisse solcher „Einzelpunktmessungen“ findet man für die Temperatur von 125 °C und Kreisfrequenzen von 0.1, 0.5, 1.0 und 10.0 1/s in Bild 5.13 dargestellt. Man erkennt, wie der durch die einsetzende Kristallisation verursachte Viskositätsanstieg ausbleibt, wenn vor der Messung die Kristalle und Kristallisationskeime nahezu vollständig aufgeschmolzen werden.

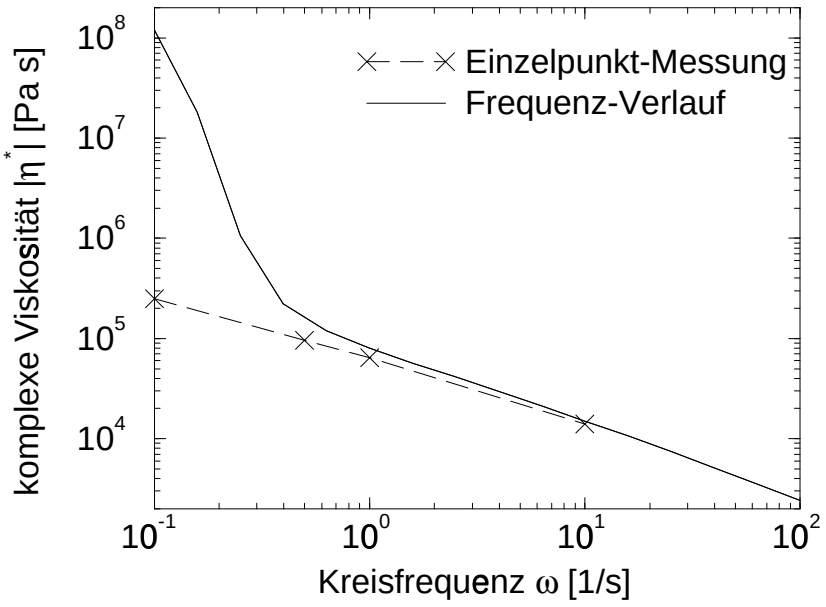


Bild 5.13: Komplexe Viskostät $|\eta^*|(\omega)$, DSR-Messung an diskreten und bei kontinuierlich variierten Frequenzen, $T_{Schm.}$=125 °C

Da der Eintrag von Scherdeformation dazu führt, dass das Material schneller zu kristallisieren beginnt, scheint die frequenzvariierte Messung nicht geeignet, die Viskosität im Kristallisationsgebiet zu erfassen. Besser lässt sich der Viskositätsanstieg mit sog. "temperature sweeps" untersuchen, bei denen die Kreisfrequenz konstant gehalten und die Temperatur kontinuierlich abgesenkt wird.

Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur

Alternativ zur Variation der Kreisfrequenz ω wird die Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ bei konstanter Kreisfrequenz untersucht. Diese Variation der Temperatur bei konstanter Kreisfrequenz ist den realen Prozessbedingungen der Kühldüsenextrusion sehr ähnlich, bei denen das Material abkühlt, wobei verhältnismäßig geringe Änderungen der Schergeschwindigkeit aufreten. Die Abkühlgeschwindigkeit wird bei der Messung zu 5 K/min vorgegeben. Im Bild 5.14 sind die Kurvenverläufe der komplexen Viskosität im Temperaturbereich 100 °C bis 210 °C dargestellt. Als Kreisfrequenzen wurden 1.0, 10.0 und 100.0 1/s gewählt.

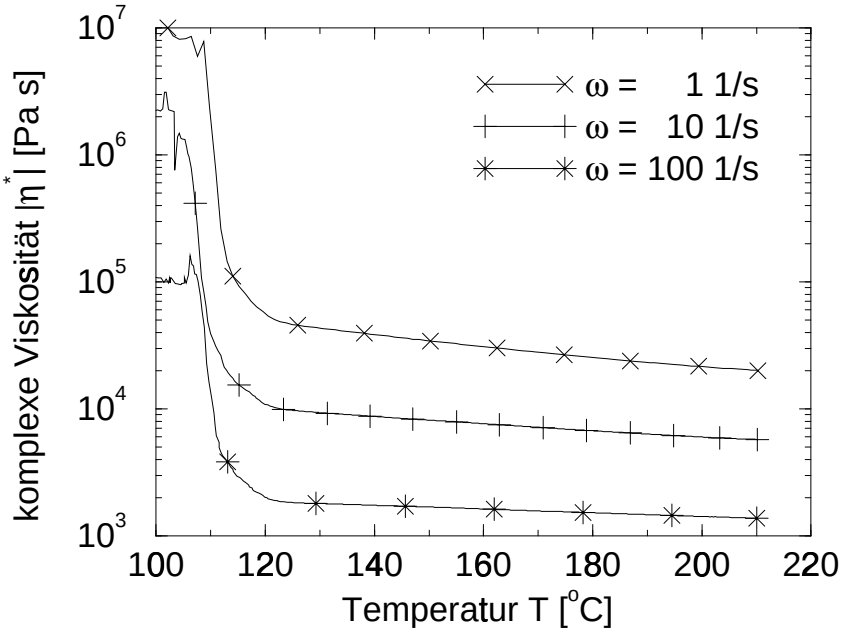


Bild 5.14: Gemessene komplexe Viskosität $|\eta^*|$(T, ω) bei einer Abkühlrate von 5 K/min

Nahezu unabhängig von der Frequenz liegt der Beginn der Kristallisation, der durch das Ansteigen der Viskosität charakterisiert ist, bei etwa 122 °C. Dies stimmt mit dem im Rahmen der thermischen Analyse ermittelten Kristallisationsbeginn bei einer Temperatur von etwa 122 °C überein, was aus Bild 5.1 entnommen werden kann. Im Bereich des Übergangs vom flüssigen zum festen Kunststoff steigt die Viskosität sprunghaft an. Mit fortschreitender Erstarrung beginnt die Probe auf dem zylindrischen Probenhalter zu gleiten. Die Scherung kann dem Kunststoff nicht mehr aufgeprägt werden und die Messung ist abzubrechen.

5.3.2 Viskositätsmessung mittels Hochdruck-Kapillarrheometer

Die Analyse des strukturviskosen Fließverhaltens einer Polymerschmelze mittels Hochdruck-Kapillarrheometer (HKR) kann als standardisiertes Verfahren bezeichnet werden. Die Grundlagen der Kapillarrheometrie findet man in der Literatur, z. B. in [85,90-92], dargestellt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse entstammen einem Rheometer der Fa. Göttfert (Typ 013.3) mit einem Flachschlitzkanal der folgende Dimensionen aufweist: b x h x l = 0.855 mm x 12 mm x 44 mm.

Aus den in Bild 5.15 gezeigten Viskositätsfunktionen für die TPE-Schmelze erkennt man das strukturviskose Fließverhalten. Typisch ist für hohe Schergeschwindigkeiten der lineare Verlauf von $\eta(\dot{\gamma})$ bei doppelt-logarithmischer Skalierung, wie auch die Tendenz zur Ausbildung eines Nullviskositätsplateaus bei sehr kleinen Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$.

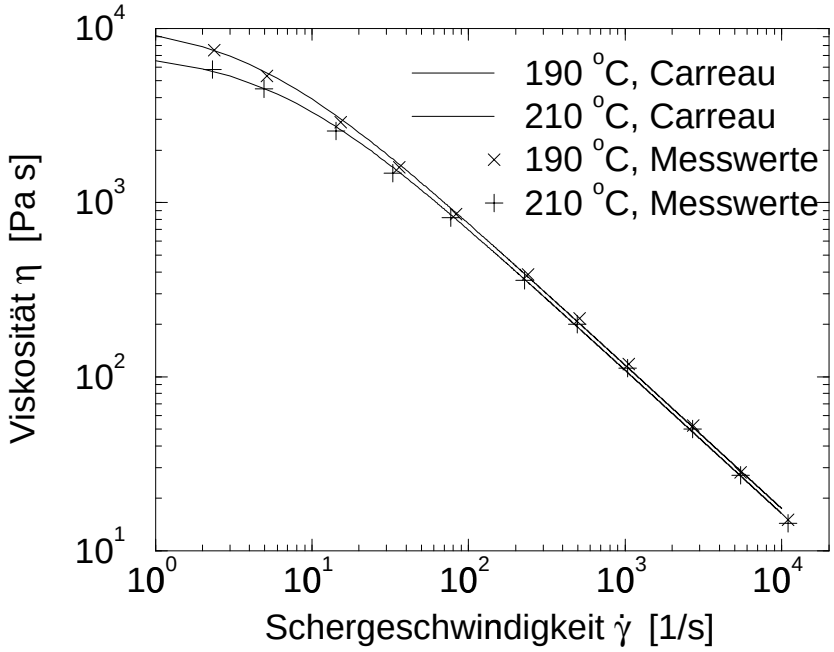


Bild 5.15: Gemessene und approximierte Viskositätskurve $\eta = f(\dot{\gamma})$

Im Kristallisationsgebiet zwischen reiner Schmelze und festem Polymer ergeben sich bei der Kapillarrheometrie einige Schwierigkeiten. Um Beschädigungen der mechanischen Bauteile des HKR auszuschließen, muß das vollständige Kristallisieren des Polymers vermieden werden. Dazu sind Untersuchungen mit kleiner werdenden Temperaturen durchzuführen. Die Temperatur der Schmelze wird während der Messung durch den in dem Flachschlitz auftretenden Druck und durch Dissipationseffekte beeinflusst. Hier zeigen sich Abweichungen von etwa 3 K von der angestrebten Soll-Temperatur von 170 °C aufgrund der resultierenden Dissipation, die wiederum mit der Durchsatzsteigerung zunimmt (vgl. Bild 5.16).

Der Druck beeinflusst darüber hinaus auch die Viskosität. Mit zunehmendem Druck wird die Keimbildung und somit die Kristallisation begünstigt, was dazu führt, dass die Schmelze bereits bei verhältnismäßig hohen Temperaturen erstarrt. Da der Druck von der Geometrie des Flachschlitzes

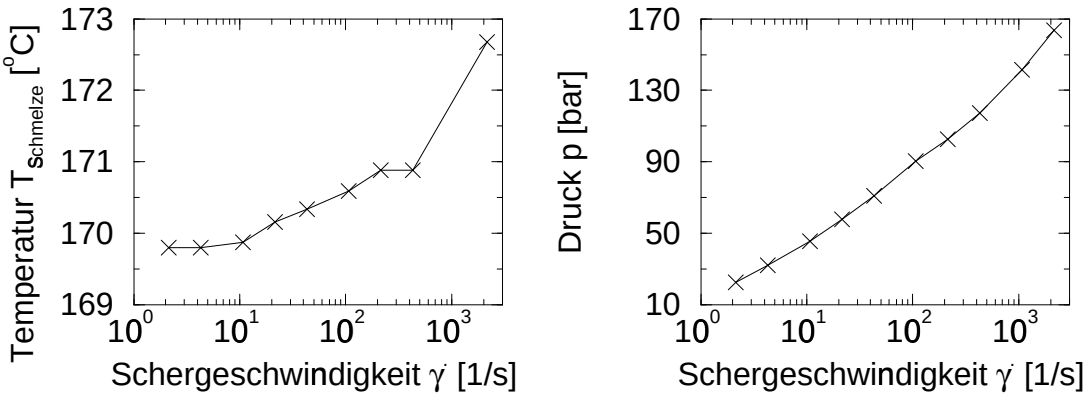


Bild 5.16: Schmelzetemperatur im Vorlagekanal $T_{Schmelze}$ und Druck p im Schlitzkanal in Abhängigkeit von $\dot{\gamma}$, T_{Soll} = 170 °C

abhängt, wobei für hohe Schergeschwindigkeiten hohe Durchsätze und damit hohe Drücke notwendig sind, eignet sich das HKR nicht zur Untersuchung der Viskosität im Kristallisationsgebiet. Darüber hinaus sind Schwierigkeiten im Hinblick auf eine korrekte Druckmessung zu erwarten. In den überlicherweise verwendeten Pressure-Whole-Anordnungen ist die ungestörte Druckübertragung zum Sensor während der Kristallisation nicht gegeben.

Aus dem Vergleich der DSR- und HKR-Messungen aus Bild 5.17 werden einige Schwierigkeiten bei der phänomenologischen Beschreibung des rheologischen Stoffverhaltens deutlich. Zunächst wird klar, dass eine Übereinstimmung zwischen den Viskositäten η^* und η, die zuerst von Cox und Merz [93] bei PE gefunden wurde, für das TPE nicht existiert. In diesem Zusammenhang sei auf Messungen von Lacroix, Grmela und Carreau [94] verwiesen. Dort findet man für PP einen ähnlichen Versatz der η^* und η-Graphen wie bei den hier vorgestellten Messungen. Offensichtlich gilt die Cox-Merz Beziehung bereits für das PP nicht, welches zu 65% als Matrixmaterial im TPE enthalten ist.

5.3.3 Rheologische Zustandsgleichung strukturviskoser Schmelzen für den nichtisothermen Fall

Wie aus der experimentellen Analyse deutlich wird, sind die Temperatur und die Deformationsgeschwindigkeit die wesentlichen Einflussgrößen auf die Viskosität, die bei der rheologischen Zustandsgleichung zu berücksichtigen sind. Um die Abhängigkeit der Viskosität von $2\underline{\underline{D}}$ zu beschrei-

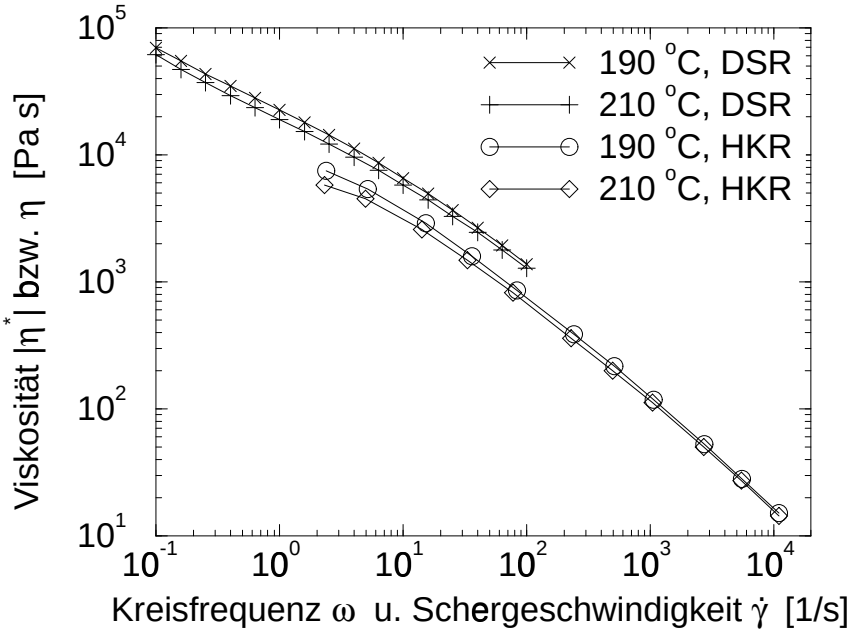


Bild 5.17: Mittels DSR und HKR gemessenene Viskositätsverläufe $|\eta^*|(\omega)$ und $\eta(\dot{\gamma})$

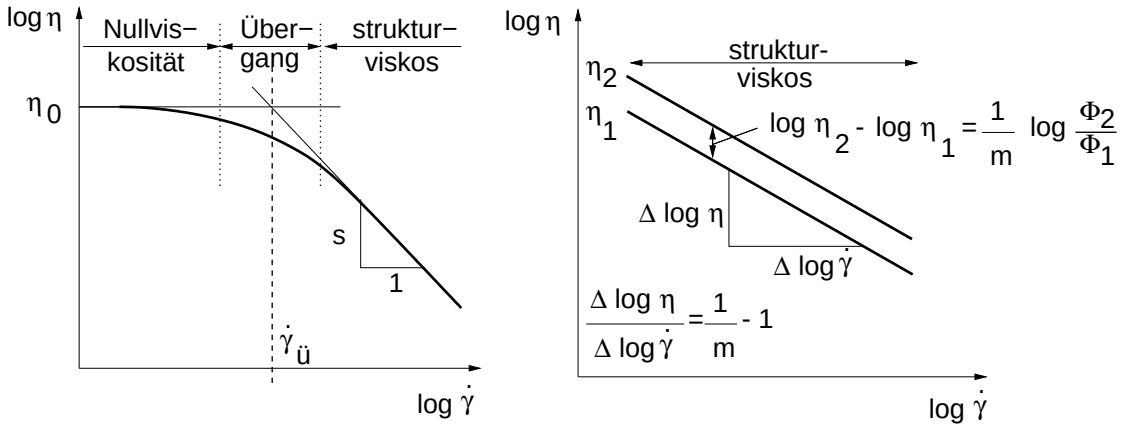
ben, wird die zweite Invariante des Deformationsgeschwindigkeitstensors, Gl. 2.13 und 2.14, herangezogen. Man setzt die Viskosität als Funktion der zweiten Invarianten von $2\underline{\underline{D}}$ und der Temperatur an:

$$\eta \;=\; f(|I_2(2\underline{\underline{D}})|, T). \tag{5.16}$$

Letztere lautet nach [39] für die inkompressible Scherströmung:

$$I_2 \;=\; \frac{1}{2}\;\left[\, Sp^2(2\underline{\underline{D}}) - Sp(2\underline{\underline{D}}^2)\,\right] \;=-\left[\left(\frac{\partial v_z}{\partial x}\right)^2 \;+\; \left(\frac{\partial v_z}{\partial y}\right)^2\right] \tag{5.17}$$

Zur mathematischen Beschreibung des funktionalen Zusammenhangs zwischen Schubspannungen und Schergeschwindigkeiten eignet sich das Carreau-Modell [95]. Es bietet die Möglichkeit, neben dem strukturviskosen Fließbereich auch die Nullviskosität und den Übergangsbereich phänomenologisch korrekt darzustellen (vgl. Bild 5.18 links).



Parameter η_0, s und $\gamma_{\ddot{u}}$, [96] Parameter m und Φ

Bild 5.18: Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit in schematischer und doppeltlogarithmischer Darstellung für eindimensionale Scherströmung mit $(\frac{1}{2}|I_2|)^{\frac{1}{2}} = \dot{\gamma}$ und konst. Temperatur T

Der dreiparametrige Ansatz nach Carreau mit einbezogenem Temperaturverschiebungsfaktor nach Arrhenius lautet:

$$\eta(\dot{\gamma}, T) \;=\; \frac{a \;*\; a_T(T)}{(1 \;+\; b(T_0) \;*\; a_T(T) \;*\; (\frac{1}{2}|I_2|)^{\frac{1}{2}})^{\;c}}. \tag{5.18}$$

Hierin kennzeichnet a = η_0 die Nullviskosität, b = $\frac{1}{\dot{\gamma}_{\ddot{u}}}$ den Übergangsbereich und c = s die Steigung im strukturviskosen Fließbereich. Die Funktion $a_T(T)$ wird als Temperaturverschiebungsfaktor bezeichnet. Dieser kann bei teilkristallinen Polymeren in Form eines Ansatzes nach Arrhenius

$$a_T(T) = e^{[\frac{E}{\mathbf{R}}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})]}, \tag{5.19}$$

wie man dies u. a. in [38] und [97] findet, ausgedrückt werden. Dabei kennzeichnet E die Aktivierungsenergie, **R** die universelle Gaskonstante und T_0 eine Bezugstemperatur. Darüber hinaus findet man in [98] eine Vielzahl weiterer Ansätze, um die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu beschreiben. Besondere Bedeutung hat die sog. WLF-Gleichung [99], die für amorphe Polymere gilt.

Alternativ wird der Potenzansatz von Ostwald-deWaele [100] als Viskositätsfunktion verwendet. Dieser lautet:

$$\eta(\dot{\gamma}) \;=\; a_T(T)\;\Phi^{-\frac{1}{m}}\;\dot{\gamma}^{(\frac{1}{m}\,-\,1)}. \tag{5.20}$$

Der Parameter Φ wird als Fluidität bezeichnet und m ist ein Maß für die Steigung des im doppeltlogarithmischen Maßstab als Gerade erscheinenden Viskositätsverlaufs (vgl. Bild 5.18 rechts). Das Potenzgesetz hat den Nachteil, den Nullviskositätsbereich nicht beschreiben zu können.

5.3.4 Erweiterter Viskositätsansatz für erstarrende Schmelzen

Wenn ein teilkristallines Polymer den Phasenübergang flüssig/fest durchläuft, steigt die Viskosität sprungartig an, wie aus den in Kapitel 5.3.1 vorgestellten rheologischen Experimenten deutlich wird. Um eine mathematische Formulierung für dieses Fließverhalten bereitstellen zu können, ist zunächst die Temperaturspanne, die das Polymer beim Verarbeiten durchläuft, in Intervalle zu zerlegen, welche die unterschiedlichen Phasenzustände des Polymers charakterisieren. Hierzu wird auf die Resultate der thermischen Analyse zurückgegriffen. Die reine Schmelze, die Mischung von Schmelze und kristallinen Anteilen und der Feststoff können voneinander abgegrenzt werden, wie dies in Bild 5.19 gezeigt worden ist.

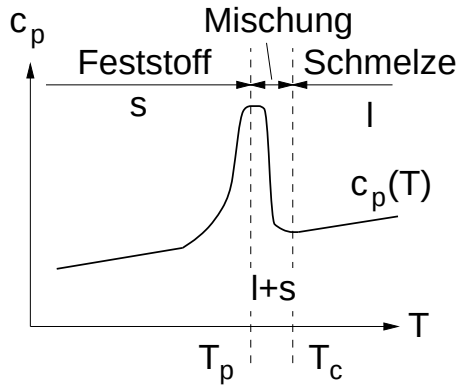


Bild 5.19: Am Verlauf der Wärmekapazität orientierte Temperaturintervalle zur Abgrenzung der Zustände reiner Schmelze, reinen Feststoffs und Mischung aus Feststoff und Schmelze (schematische Darstellung).

Die Schmelzeregion endet für abnehmende Temperaturen mit dem Beginn der Kristallisation, die einsetzt, wenn die Kristallisationstemperatur T_c erreicht wird. Das zugehörige Temperaturintervall ist durch Temperaturen T $> T_c$ gegeben. Der Übergangsbereich, bei dem Schmelze mit

eingeschlossenen Kristallen vorliegt, ist durch das Intervall $T_c \geq$T $\geq T_p$ bestimmt, wobei T_p die Peaktemperatur repräsentiert. Niedrige Temperaturen T $< T_p$ charakterisieren den Feststoff. Innerhalb dieser drei Temperaturbereiche wird die Viskosität mit unterschiedlichen Materialmodellen beschrieben. Um eine für alle drei Bereiche gültige und stetige Zustandsgleichung zu erhalten, müssen die Ansätze über die Intervallgrenzen hinweg stetig differenzierbar sein. Der Feststoff verhält sich im Gegensatz zur Schmelze elastoviskos. Bei kleinen Deformationen oder niedrigen Spannungen zeigt der Festkörper elastisches Verhalten, es gilt das lineare Spannungs-Dehnungs-Gesetz: $\sigma = E\,\epsilon$. Wenn die Steckgrenze, die den elastischen Bereich begrenzt, überschritten wird, setzt Fließen ein bzw. es entstehen plastische Deformationen. Bei ständig steigender Spannung kommt es zum zähen oder spröden Bruch. Dabei zeigt sich auch im Feststoffbereich ein Einfluss der Temperatur. Die zur Streckgrenze gehörige Dehnung steigt mit zunehmender Temperatur und entsprechend sinkt die Spannung. Auch die Verformungsgeschwindigkeit beeinflusst das Materialverhalten. Es zeigt sich eine größer werdende Streckgrenze bei steigender Deformationsgeschwindigkeit [101]. Die feste Phase hat offensichtlich ebenfalls eine Viskosität, die das plastische Verformungsverhalten charakterisiert. Die Steckgrenze muß allerdings überschritten werden, damit es tatsächlich zu plastischen Deformationen kommt. Die in dieser Arbeit entwickelte Modellvorstellung setzt voraus, dass die elastische Verformung des Feststoffs vernachlässigbar ist verglichen mit der Deformation der Schmelze. D. h. am Übergang zwischen dem reinen Feststoff und der Mischung aus Feststoff und Schmelze liegen derart hohe Viskositätswerte vor, dass die resultierende Schergeschwindigkeit gegen Null geht. Bei der Strömung der erstarrenden Schmelze im Kalibrator liegt das Polymer in zwei Phasen vor. Am Rand befindet sich der die Schmelze umgebende Feststoff (vgl. Bild 4.1). Dieser wird in Form einer Blockströmung fortbewegt, wohingegen die Schmelze ein durch Scherung gekennzeichnetes Geschwindigkeitsprofil zeigt. Der Übergang vom Feststoff zur Schmelze zeigt also eine Fließgrenze, wie sie in ähnlicher Form bei Bingham-Fluiden auftritt, bei denen allerdings das Blockprofil bei niedrigen Schubspannungen im Kanalinnern liegt. Die Gleichung, die eine Fließgrenze berücksichtigt, lautet für eindimensionale Scherströmung nach [86]:

$$\tau - \tau_0 = \eta_B\,\dot{\gamma}. \tag{5.21}$$

Mit

$$\eta \; = \; \tau \, / \, \dot{\gamma} \tag{5.22}$$

folgt

$$\eta \; = \; \eta_B \; + \; \tau_0 \, / \, \dot{\gamma}. \tag{5.23}$$

Man erkennt, dass η für $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ gegen ∞ geht, womit sich die Steigung -1 für die Viskosität in doppeltlogarithmischer Skalierung ergibt. Dieses Verhalten wird in der Realität tatsächlich beobachtet. Beispielsweise zeigt Münstedt [102] wie die Viskositätkurve von gefülltem Polystyrol (29% TiO_2) für sinkende Schergeschwindigkeiten gegen die Steigung -1 in der doppeltlogarithmischen Skalierung strebt. Darüber hinaus zeigen die im Kapitel 5.3.1 vorgestellten rheologischen Messungen der kristallisierenden Schmelze dieselbe Steigung. Demzufolge kann dieses charakteristische Fließverhalten für das Viskositätsmodell des **Feststoffs** zugrunde gelegt werden. Angestrebt wird eine Gerade mit der Steigung -1 bei doppeltlogarithmischer Auftragung der Viskositätsfunktion. Als Ansatz wird der Oswald-deWaele'sche Potenzansatz gemäß Gl. 5.20 in modifizierter Form verwendet. Dieser wird wie folgt vereinfacht:

$$\eta(\dot{\gamma}) \; = \; \Psi \; * \; \dot{\gamma}^{\,(\frac{1}{m}-1)}, \; \Psi \; = \; 10^8 Pa \; s^{\frac{1}{m}}, \; m \; = \; 200. \tag{5.24}$$

Es wird m $\rightarrow \infty$ gewählt um die Steigung -1 anzunähern. Mit dem Konsistenzfaktor Ψ wird die Größenordnung der Viskosität gezielt beeinflusst. Um den Parameter Ψ quantitativ bestimmen zu können, wird gefordert, dass der Volumenstrom $\dot{V}$ einer ausgebildeten Kanalströmung bei konst. Druck p für die gegen T_p strebende Temperatur T verschwindet: $\dot{V}(T \; \rightarrow \; T_p, \; p \; = const.) \; \rightarrow \; 0$. Dies kann mittels Simulationsrechnungen, bei denen der modifizierte Ansatz nach Gl. 5.24 mit variiertem Parameter Ψ verwendet wird, leicht überprüft werden. Für den vorliegenden Fall wird der Konsistenzfaktor Ψ zu Ψ = 10^8 Pa $s^{\frac{1}{m}}$ festgelegt.Im **Temperaturbereich der Schmelze**, also für Temperaturen oberhalb der Kristallisationstemperatur T $> T_c$ (vgl. Bild 5.19) liegt strukturviskoses Fließverhalten vor. Dabei wird ein verhältnismäßig breiter Temperaturbereich überdeckt. Die Viskosität kann hier mit Hilfe des Carreau-Modells, gekoppelt mit dem Verschiebungsansatz nach Arrhenius, nach Gl. 5.18 angesetzt

η_0 (a)	b	c	T	T_0	a_T	E
Pa * s	s	-	°C	°C	-	kJ/kmol
0.214E+05	0.40	0.84	190	210	1.6989	0.6438E+04
0.126E+05	0.24	0.84	210	210	1.0	0.6438E+04
0.118E+05	0.22	0.84	230	210	0.9382	0.6438E+04

Tabelle 5.3: Parameter für das Carreau-Modell

werden. Dazu werden die aus der Messung bestimmten und in Tabelle 5.3 zusammengestellten Carreau-Parameter verwendet.

Der **Übergangsbereich** von Schmelze zu Feststoff ist durch die Temperaturen $T > T_p$ und $T < T_c$ begrenzt. In diesem Intervall erfolgt der bereits erwähnte Viskositätsanstieg. Zur mathematischen Beschreibung der Viskosität ist deren Abhängigkeit von der Temperatur und der Schergeschwindigkeit zu formulieren. In der Literatur [102,103] findet man unterschiedliche Ansätze, die explizit die Temperatur und Schergeschwindigkeit enthalten. Hier bietet sich eine andere Vorgehensweise an, um die Gleichung aufzustellen. An der Schnittstelle zum Feststoff muß der Ansatz gegen die „Feststoffgerade“ aus Gl. 5.24 mit sinkender Temperatur konvergieren. Am Übergang zur Schmelze ist der Verlauf durch die Nullviskosität und den strukturviskosen Abfall, beschrieben mit dem Carreau-Modell, vorgegeben. Um eine stetige Funktion an den Intervallgrenzen zu erhalten, wird die Viskosität η_i mit folgendem Polynomansatz beschrieben:

$$ln(\eta_i(\dot{\gamma}, T)) = \alpha_0 + \alpha_1 (T - T_c)^1 + \alpha_2 (T - T_c)^2 + \alpha_3 (T - T_c)^3. \quad (5.25)$$

Die hierin verwendeten Konstanten α_k, k=0,1,2,3 lassen sich mit Hilfe des modifizierten Potenzansatzes im Feststoff und des Carreau-Ansatzes für die Schmelze angeben. Am Rand gelten folgende Bedingungen für die Viskosität:

$$\begin{aligned} \eta_i(T_c) &= \eta_{Carreau}(T_c), \\ \eta_i'(T_c) &= \eta_{Carreau}'(T_c), \\ \eta_i(T_p) &= \eta_{Potenz}(T_p), \\ \eta_i'(T_p) &= \eta_{Potenz}'(T_p) \equiv 0. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Setzt man die Gln. 5.18, 5.24 und 5.26 in Gl. 5.25 ein, so ergeben sich nach einigen Umformungen folgende Koeffizienten:

$$\alpha_0 = ln(\eta_{Carreau}(T_B, \dot{\gamma})) \tag{5.27}$$

$$\alpha_1 = \eta'_{Carreau}(T_B, \dot{\gamma})e^{-\alpha_0} \tag{5.28}$$

$$\alpha_2 = \frac{\frac{\eta'_{Potenz}}{\eta_{Potenz}} - \alpha_1 - 3\alpha_3(T_E - T_B)^2}{2(T_E - T_B)} \tag{5.29}$$

$$\alpha_3 = -\frac{2\ ln(\eta_{Potenz}) - (T_E - T_B)\frac{\eta'_{Potenz}}{\eta_{Potenz}} - 2\alpha_0 - \alpha_1(T_E - T_B)}{(T_E - T_B)^3} \tag{5.30}$$

Der somit vollständige und dreiteilige Ansatz für die Schmelze, den Feststoff und den Mischzustand lässt sich überprüfen anhand des Vergleichs mit Meßwerten aus [104]. Dazu ist im Bild 5.20 die approximierte Viskosität über der Temperatur und der Schergeschwindigkeit dargestellt.

Man erkennt den durch den prinzipiellen Verlauf des Carreau-Ansatzes charakterisierten Schmelzebereich. Der Feststoffbereich ist im (log η)-(log $\dot{\gamma}$)-(T)-Plot eine geneigte Ebene. Dazwischen befindet sich mit stetigem Übergang die Viskositätsverteilung der Region des Phasenwechsels. Zusätzlich sind die Meßwerte der komplexen Viskosität aus Kapitel 5.3.1 abhängig von der Temperatur und der Kreisfrequenz ω eingezeichnet. Um die Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und dem Ansatz zu verbessern, werden die Grenztemeraturen des Intervalls um 12 K zu niedrigeren Temperaturwerten relativ zu T_c und T_p verschoben. Im Bereich des Phasenwechsels findet man somit eine gute Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Zustandsgleichung. Im Schmelzebereich hingegen liegen geringfügige Abweichungen vor. Der mathematische Ansatz basiert hier auf Meßwerten aus der Kapillarrheometrie. Die dargestellten Meßwerte entstammen jedoch dem Oszillationsversuch. Der Vergleich der Viskosität mit der komplexen Viskosität führt nur bei bestimmten Polymeren zu einer guten Übereinstimmung. In vorliegenden Fall ist, wie bereits erwähnt, die Cox-Merz-Beziehung nicht erfüllt.

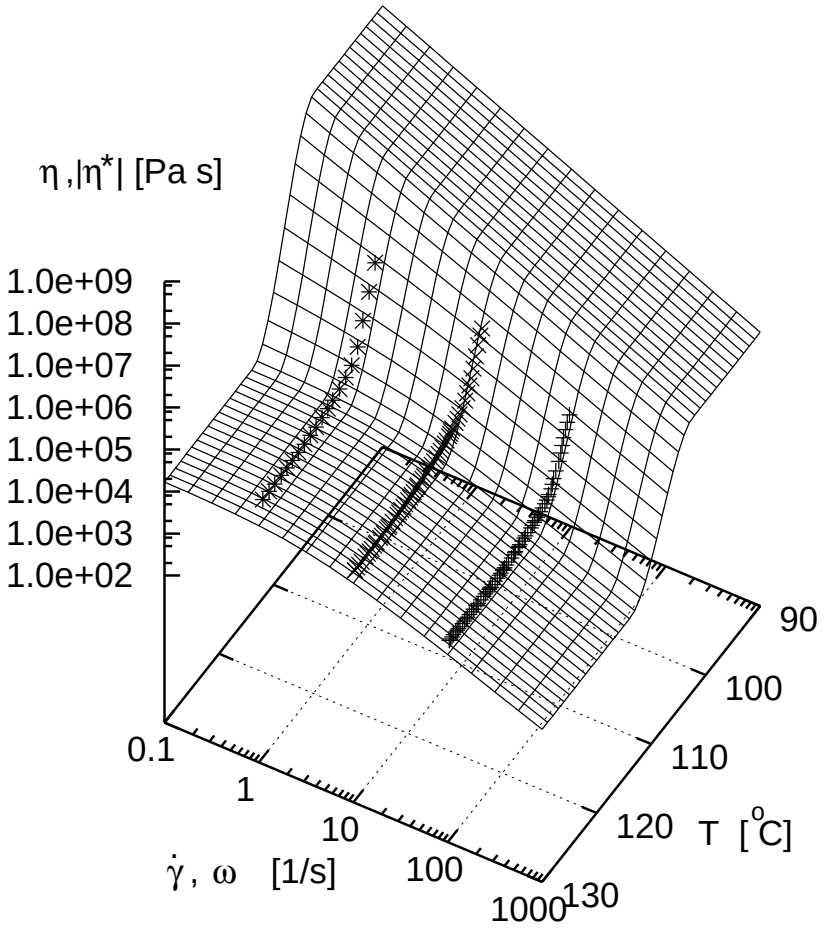


Bild 5.20: Approximierte Viskosität $\eta(\dot{\gamma}, T)$ im Vergleich zu Meßwerten der komplexen Viskosität $|\eta^*|(\omega, T)$ ($*$, $\times$, +),$\dot{T}$= 5 K/min