

Diss. Nr. 4651

Fließverhalten von Polyamid 6

ABHANDLUNG

zur Erlangung

der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

ULRICH FEER

dipl. Masch.-Ing. ETH

geboren am 21. August 1938

von Aarau und Brugg (Kt. Aargau)

Angenommen auf Antrag von

Prof. H. W. Krause, Referent

Prof. Dr. H. G. Elias, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich

1971

Leer - Vide - Empty

Den verehrten Herren Referenten

Herrn Prof. H.W. Krause und
Herrn Prof. Dr. H.G. Elias

möchte ich für ihre Unterstützung und Führung, die sie mir bei dieser Arbeit gewährt haben, meinen besten Dank aussprechen.

Zu besonderem Dank bin ich der Geschäftsleitung der Société de la Viscose Suisse in Emmenbrücke verpflichtet, vorab Herrn Dr. Martin Studer, Direktor der Versuchsabteilung, der mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte, sowie Herrn Dr. Horst Martin, der durch seinen Rat massgeblich zum Werden dieser Arbeit beigetragen hat.

Leer - Vide - Empty

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

I. EINLEITUNG	1
II. PROBLEMSTELLUNG	4
III. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	7
1. Grundgleichungen zur Berechnung von Fließvorgängen an polymeren Schmelzen	7
1.1. Die Viskosität	7
1.1.1. Das Fließverhalten Newtonscher Flüssigkeiten	7
1.1.2. Das Fließverhalten nicht-Newtonscher Flüssigkeiten	8
1.1.3. Das Potenzgesetz von Ostwald und de Waele	11
1.2. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität	14
1.3. Die Druckabhängigkeit der Viskosität	17
1.4. Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität	19
2. Die Strömung im zylindrischen Rohr	21
2.1. Newtonsche Flüssigkeiten	21
2.2. Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten	25
IV. EXPERIMENTELLER TEIL	33
1. Die Durchführung der Messungen	33
1.1. Viscosuisse Rheometer	34
1.1.1. Messprinzip	34
1.1.2. Die Kontrolle der Temperatur	36
1.1.3. Messung des Druckes	36
1.1.4. Messung des Durchflussvolumens	37
1.1.5. Messung des Druckes in Abhängigkeit des Durchflussvolumens	37
1.1.6. Konstruktionsbedingte Fehlermöglichkeiten	37
1.2. Das Instron-Rheometer	39
1.2.1. Messprinzip	39

1.2.2. Kontrolle der Temperatur	39
1.2.3. Die Messung des Druckes	41
1.2.4. Das Schmelzen der Probe	42
1.2.5. Die Messung des Druckes in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit	42
1.2.6. Konstruktionsbedingte Fehlermöglichkeiten	43
2. Auswertung	45
2.1. Berechnungen aus Messresultaten beim Viscosuisse-Rheometer	46
2.2. Berechnungen aus Messresultaten beim Instron-Rheometer	48
2.3. Abschätzung der Messgenauigkeit für beide Rheometer	50
V. ERGEBNISSE	53
1. Chemisch-physikalische Kennzahlen des untersuchten Probenmaterials	53
2. Messresultate	55
2.1. Die Scherspannung in Abhängigkeit des Schergefälles (Fließkurve)	55
2.2. Auswertung der Messresultate unter Berücksichtigung verschiedener Korrekturen	77
2.2.1. Die Abschätzung der verschiedenen Einflussgrößen bei den adiabatischen Messungen	77
2.2.2. Die Umrechnung von adiabatischen auf isotherme scheinbare Fließkurven	80
2.2.3. Die Anwendung der Bagley und Rabinowitsch- Korrektur auf die isothermen Messkurven	93
2.2.4. Der Vergleich der mit dem Viscosuisse- und dem Instron-Rheometer erhaltenen Resultate	96
2.2.5. Die Temperatur der Kapillaren bei Messungen mit dem Viscosuisse- und dem Instron-Rheometer	105
2.2.6. Die Schmelzviskosität in Funktion der Scherbeanspruchung	111

3. Diskussion	124
3.1. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität	124
3.2. Die Druckabhängigkeit der Viskosität	127
3.3. Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität	130
4. Schlussfolgerungen	134
VI. SPINNING VON MONOFILAMENTEN BEI VERSCHIEDENER SCHERBEANSPRUCHUNG	136
1. Einleitung und theoretische Betrachtungen	136
2. Experimenteller Teil	138
2.1. Apparaturen und Spinnmethode	138
2.2. Vorversuche zur Elimination von Nebeneffekten	141
2.3. Mehrfaktorenversuch zum Beweis für den signifikanten Einfluss der Kapillardimensionen auf die Fadeneigenschaften	143
2.4. Einfluss der Kapillardimensionen auf die Fadeneigenschaften bei verschiedener Scherbeanspruchung der Schmelze	151
2.4.1. Diskussion der Resultate	154
2.5. Schlussfolgerungen	156
VII. ZUSAMMENFASSUNG	157

N O M E N K L A T U R

A, B, C	Konstante [-]
D	Durchmesser [cm]
E	Elastizitätsmodul [g/mm ²]
K	Kraft [kp]
L	Länge [cm]
M	Molekulargewicht [g/mol]
Q	Durchflussvolumen [cm ³ /sec]
R	allgemeine Gaskonstante [cal/mol grd] Radius [cm]
T	Temperatur [grd]
k	Konstante [-]
m	Hagenbach-Korrekturfaktor [-]
n	Fliessindex [-]
n _b	Bagley-Korrekturfaktor [-]
n'	Rabinowitsch-Korrekturfaktor [-]
n*	Couette-Korrekturfaktor [-]
p	Druck [atü, dyn/cm ²]
r	Radiusvektor [cm]
s	Elastizitäts-Korrekturfaktor [-]
v	Geschwindigkeit [cm/sec]
y	Koordinate [-]
α	isothermer Druckkoeffizient [cm ² /dyn]
ΔE	Aktivierungsenergie [cal/mol]
ε	Dehnung [%]
̇j	Geschwindigkeitsgradient, Schergefälle [sec ⁻¹]

j^*	wahres Schergefälle $[\text{sec}^{-1}]$
j_w	Schergefälle an der Wand $[\text{sec}^{-1}]$
ρ	Dichte $[\text{g/cm}^3]$
\emptyset	relative Messgenauigkeit $[-]$
τ	Festigkeit $[\text{g/den}]$
τ^*	Bruchfestigkeit $[\text{g/den}]$
τ	Scher- oder Schubspannung $[\text{dyn/cm}^2]$
τ^*	wahre Scherspannung $[\text{dyn/cm}^2]$
τ_w	Scherspannung an der Wand $[\text{dyn/cm}^2]$
η	dynamische Viskosität $[\text{Poise}]$
η^*	wahre dynamische Viskosität $[\text{Poise}]$
η^o	Stoffkonstante $[\text{Poise}]$

Leer - Vide - Empty

I. EINLEITUNG

Beim Verarbeiten von Kunststoffschmelzen zu den verschiedenen Endprodukten interessiert das rheologische Verhalten derselben in verschiedener Hinsicht.

Während des komplexen Vorganges des Aufschmelzens mittels Extruder spielen die Fliesseigenschaften eine massgebliche Rolle für die optimale Auslegung von Extruderdimensionen und vor allem für die Form der Extruderschnecke. Je nach Ausgangsmaterial, Verarbeitungsgeschwindigkeit und gewünschtem Produkt müssen genaue Bedingungen bezüglich Fördervolumen, Temperatur und Druck eingehalten werden, die entscheidend von den Fliesseigenschaften der zu verarbeitenden, geschmolzenen Stoffe und von den geometrischen Verhältnissen im Extruder beeinflusst werden.

Beim Fördern von Kunststoffschmelzen mittels diverser Pumpen durch Rohre, Kanäle sowie andere verfahrenstechnische Einrichtungen und Apparate sind die Fliesseigenschaften zu beachten und nicht zuletzt spielt die Rheologie der Schmelzen bei einer speziellen Verarbeitungsart, dem Schmelzspinnen zu Fäden, eine sehr wichtige Rolle. Dabei wird die spinnbare Schmelze von Zahnradförderpumpen durch Kapillardüsen ausgepresst und abgekühlt. Die so verfestigten Fäden werden schliesslich auf einer geeigneten Vorrichtung aufgespult.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Kunststoff, nämlich das Polyamid-6, auf sein rheologisches Verhalten beim Schmelzspinnen, besonders bezüglich Förderung durch Rohre und Kapillaren, untersucht.

Die Schmelzviskosität von Polyamid - 6 wurde bereits in einer Reihe von Arbeiten untersucht, insbesondere im Hinblick auf eine Relation zwischen Viskosität und Molekulargewicht [24; 65 - 68] sowie bezüglich des Einflusses von Beimischungen wie auch von niedermolekularen Anteilen [69; 70] .

Andere Arbeiten befassen sich mit Viskositätsmessungen an relativ hochmolekularen, für das Schmelzspinnen ungeeigneten Nylon - 6 Proben [71] oder es werden dazu Apparaturen verwendet, die kaum einen Vergleich mit Betriebsbedingungen erlauben [72] .

Von den Autoren, die das rheologische Verhalten von spinnbaren Nylon - 6 - Schmelzen unter solchen Bedingungen von Scherbeanspruchung, Temperatur und Druck untersucht haben [12; 13; 14; 59], wie sie in Schmelzspinnbetrieben vorkommen, sind die umfassendsten Arbeiten jene von Volkova et al [14] sowie von Pezzin und Gechele [13] .

Vor allem Pezzin und Gechele haben 35 verschiedene Proben mit Molekulargewichten zwischen 4'000 und 40'000 bei Temperaturen zwischen 230°C und 270°C untersucht. Dabei traten Drücke bis zu 2'000 atü auf. Die Messungen wurden an einem Kapillarviskosimeter, und zwar am "Instron-Rheometer", durchgeführt und es wurden Kapillaren verwendet, deren Länge das 33 bis 136-fache des Durchmessers betrug. Die daraus resultierenden Scherbeanspruchungen entsprechen grössenordnungsmässig jenen, die in Schmelzspinndüsen auftreten.

Obwohl in den letztgenannten Arbeiten [13; 14] Kapillarviskosimeter mit Temperatur- und Scherbedingungen verwendet wurden, die Betriebsbedingungen entsprechen, sind dabei weder der Einfluss des Druckes auf die Viskosität noch die Wirkung der in der Kapillare entstehenden Reibungswärme auf die Schmelze und deren Fliessverhalten berücksichtigt worden. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit das Fliessverhalten von Nylon - 6 - Schmelzen mit besonderer Berücksichtigung der Wirkung von hohen Drücken und der in der Kapillare entstehenden Reibungswärme auf das Verhalten der Schmelze und ihrer rheologischen Veränderungen untersucht.

Da die Literatur über die Rheologie von viskoelastischen oder allgemein nicht - Newtonschen Flüssigkeiten sehr umfangreich ist und verschiedene Theorien beinhaltet, wurde dieser Arbeit ein relativ ausführliches und weitreichendes Kapitel über die theoretischen Grundlagen, nach denen ausgewertet worden ist, angegliedert. Damit sollte hauptsächlich die dieser Arbeit zugrundegelegte Theorie erläutert werden, nach der sich die später gemachten Schlussfolgerungen und Ergebnisse richten.

II. PROBLEMSTELLUNG

Es sei das Fließverhalten eines spinnbaren Nylon - 6 bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Scherbeanspruchung zu bestimmen. Diese Untersuchung sollte möglichst unter betriebsnahen Bedingungen ausgeführt werden. Zusätzlich ist auch das Materialverhalten unter extremen Bedingungen bezüglich Temperatur und Druck zu ermitteln.

Normalerweise wird Nylon - 6 - Granulat zum Zweck des Spinnens mit einer Restfeuchtigkeit unter 0,1 % eingesetzt. Das Material wird unter Inertgasatmosphäre, z.B. Stickstoff, aufgeschmolzen und versponnen, wobei Temperaturen über dem Schmelzpunkt von 225°C, etwa zwischen 230°C und 310°C, denkbar sind und Drücke bis zu ca. 1'000 atü beherrscht werden müssen. Die auftretende Scherbeanspruchung der Schmelze im Aufschmelzextruder und in den Spindüsen kann sehr hoch sein. Im Extremfall können Schubspannungen bis zu 10^7 dyn/cm² und Geschwindigkeitsgradienten (oft auch Schergefälle, Geschwindigkeitsgefälle oder auch Schergeschwindigkeit genannt) bis zu 5'000 sec⁻¹ auftreten.

Da Kunststoffschmelzen viskoelastische Flüssigkeiten sind und sich bei den genannten Scherbeanspruchungen schon weit im nicht-Newtonschen Bereich befinden, können Normalspannungseffekte (Weissenberg-Effekt) auftreten, wonach Kräfte normal zur Strömungsrichtung wirksam werden. Es ist deshalb nur mit einem Kapillarviskosimeter oder einem Rotationsviskosimeter vom System Kegel/Platte möglich, Kunststoffschmelzen im genannten Bereich der Scherbeanspruchungen zu untersuchen. Bei koaxialen Rotationsviskosimetern, sofern sie überhaupt so hohe Scherkräfte zulassen, "klettert"

die Schmelze infolge der Normalspannungen aus dem Viskosimetergefäss.

Das Prinzip der Viskositätsmessung mittels Kapillarviskosimeter gestattet physikalisch gesehen die Erfassung von zwei verschiedenen Messwerten. Dies bedarf folgender Erläuterungen:

Die beim Fliessen durch eine Kapillare aufgewandte Arbeit wird grösstenteils als Wärme dissipiert. Das heisst, eine Schmelze sollte am Austritt der Kapillare eine höhere Temperatur haben als am Eintritt. Das heisst aber auch, dass sich nach Einsetzen des Fliessens ein Anlaufvorgang abspielt, bis sich zwischen Schmelze und Kapillarwänden ein Temperaturgleichgewicht eingestellt hat.

Die Untersuchung dieses Anlaufvorganges und die Bestimmung beider Messwerte der Viskosität, d.h. des "quasi-isothermen" Messwertes unmittelbar nach Einsetzen des Fliessens und des "stationären" Messwertes nach Erreichen des Temperaturgleichgewichtes zwischen Schmelze und Kapillarwänden ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit.

Ausserdem wird der Versuch angestellt, die Temperaturerhöhung der Schmelze und der Kapillarwände direkt nachzuweisen und zu bestimmen.

Wie weit sich unterschiedliche Aufschmelzbedingungen auf die Schmelzviskosität auswirken, ist eine weitere Frage, die durch den Einsatz zweier verschiedener Viskosimeter geklärt werden soll. Ausser einem an einer Spinposition anschraubbaren kontinuierlich arbeitenden Messgerät wird auch das für diskontinuierliche Messungen eingerichtete Instron-Kapillarviskosimeter verwendet. Es war ausserdem die

Möglichkeit gegeben, durch den Einsatz eines Viskosimeters an einer Spinnposition Monofil-Fäden unter kontrollierten Abkühl- und Abzugsbedingungen aufzuwinden. An den Monofil-Fäden wird festgestellt, ob das Ausspinnen der Schmelze unter verschiedener Scherbeanspruchung aus Kapillaren mit verschiedenen Dimensionen irgend einen Einfluss auf die Fadeneigenschaften zeigt.

III. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1. GRUNDGLEICHUNGEN ZUR BERECHNUNG VON FLIESSVORGÄNGEN AN POLYMEREN SCHMELZEN

1.1. Die Viskosität

1.1.1. Das Fließverhalten Newtonscher Flüssigkeiten

Im isothermen und inkompressiblen Fall gilt für laminare Strömungen vieler Flüssigkeiten:

$$\bar{\tau} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad 1.$$

Hierin ist $\bar{\tau}$ die Schub- oder Scherspannung, die zwischen zwei in Strömungsrichtung liegenden, benachbarten parallelen Schichten herrscht. Sie hat die Einheit Kraft pro Fläche, wobei, wie bei einem Reibungsvorgang, der in Strömungsrichtung zeigende Kraftvektor parallel zur Fläche liegt.

$\dot{\gamma}$ ist das Geschwindigkeitsgefälle, d.h. der Geschwindigkeitsgradient senkrecht zur Strömungsrichtung, also die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen den benachbarten Schichten. Im Falle einer ebenen Parallelströmung erhält man

$$\dot{\gamma} = - \frac{dv}{dy} \quad \text{wobei } y \text{ senkrecht}$$

zu den Strömungslamellen zeigt. Im Falle einer zylindersymmetrischen Strömung verläuft der Geschwindigkeitsgradient in Richtung des Radiusvektors r :

$$\dot{\gamma} = - \frac{dv}{dr}$$

Die in Gl. 1 auftretende Proportionalitätskonstante η bezeichnet man als dynamische Viskosität. Kennzeichnend für die Newtonschen Flüssigkeiten ist, dass diese Stoffkonstante unabhängig von Schubspannung und Schergefälle ist. Nach Messung der Schergeschwindigkeit bei einer einzigen Schubspannung ist das Strömungsverhalten bei derartigen Flüssigkeiten für jede beliebige Schubspannung bestimmt.

Gl. (1) wird auch als den Newtonschen Reibungsansatz bezeichnet, weil ihm zugrunde liegt, dass die durch die angelegte Spannung hervorgerufene Verschiebung einzig durch die zu überwindende Reibung bestimmt wird. Die aufgewandte Arbeit wird völlig als Reibungswärme dissipiert. Man bezeichnet die dynamische Viskosität deshalb auch als Koeffizient der inneren Reibung.

1.1.2. Das Fliessverhalten nicht-Newtonscher Flüssigkeiten

Während Newtonsche Flüssigkeiten infolge ihrer Inkompressibilität beim Anlegen einer Spannung sofort zu fließen beginnen und eine proportionale Zunahme der Schubspannung mit wachsendem Schergefälle aufweisen (Abb. 1: N), zeigen die sog. nicht-Newtonschen Flüssigkeiten im Falle von dilatanten Stoffen (Abb. 1: d) einen überproportionalen Anstieg der Schubspannung, im Falle von strukturviskosen Stoffen (Abb. 1: st) einen unterproportionalen mit wachsendem Geschwindigkeitsgradienten. Plastische Stoffe können ausserdem eine mehr oder weniger hohe Spannung aufbauen, bevor das Fließen einsetzt (Abb. 1: ip = ideal-plastisch, pp = pseudo-plastisch).

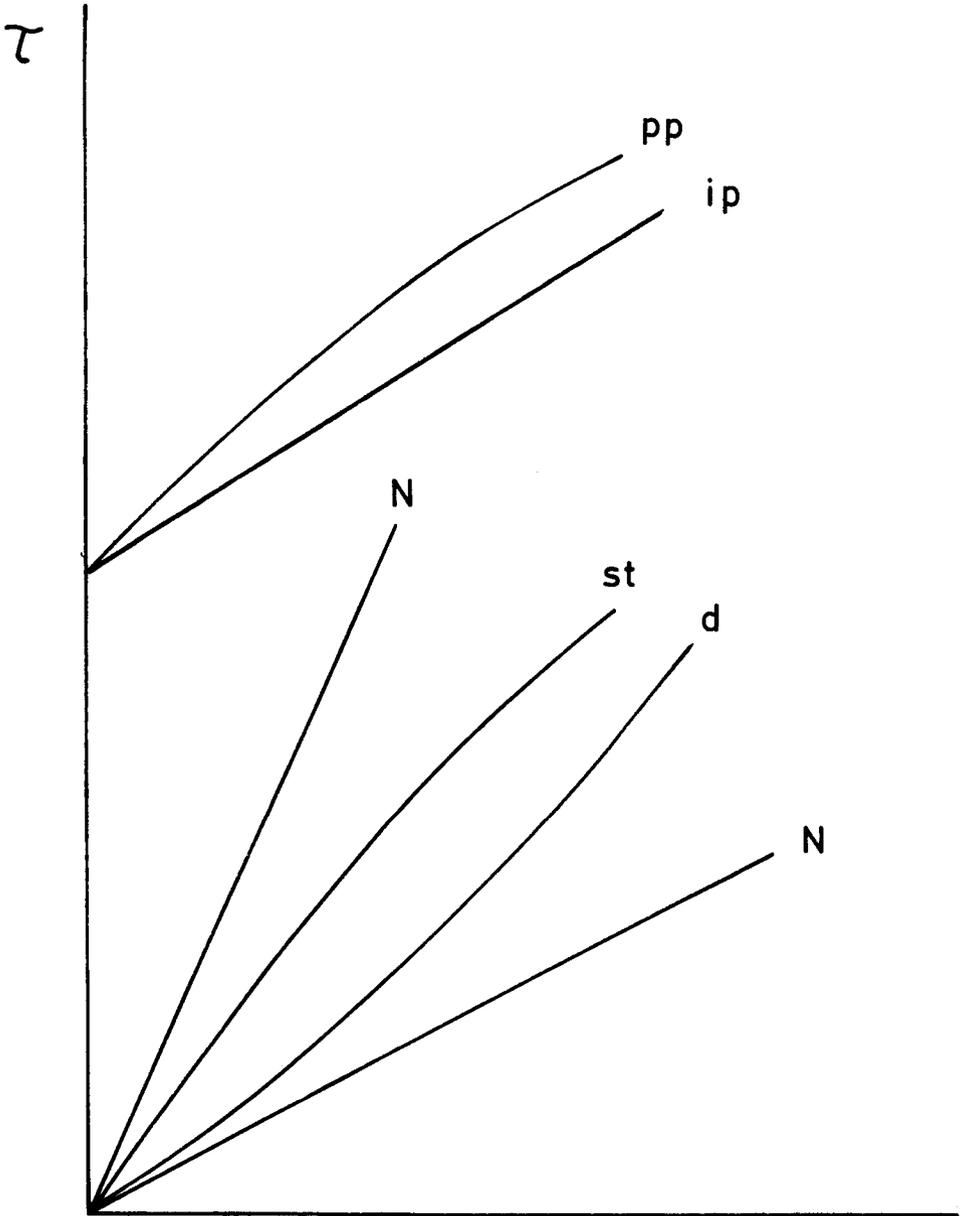


Abb. 1 : Abhängigkeit der Schubspannung vom Schergefälle für verschiedene Flüssigkeiten: N = Newtonsch; d = dilatant; st = strukturviskos; ip = idealplastisch; pp = pseudoplastisch.

j

Zu den Stoffen, die eine unterproportionale Zunahme der Schubspannung mit wachsender Schergeschwindigkeit zeigen, gehören die viskoelastischen Flüssigkeiten und hierzu viele Schmelzen von Thermoplasten, so auch die Schmelzen der Polyamide und Polyester. Wir werden deshalb nur diesen Fall des nicht-Newtonschen Verhaltens betrachten.

Die auf ein solches System einwirkende Arbeit wird nicht nur irreversibel als Wärme verbraucht, sondern auch als reversible entropieelastische Deformation gespeichert.

Das Mass des elastischen Anteils an der gesamten aufgewandten Arbeit hängt nicht nur vom Stoff selbst ab, sondern auch von der Schergeschwindigkeit bzw. Scherspannung.

Zur Beschreibung des Fliessverhaltens solcher Stoffe ist es notwendig, die Scherspannungs/Schergeschwindigkeits-Abhängigkeit über den gesamten interessierenden Bereich, d.h.

$$\tau = f(\dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}$$

aufzunehmen.

Im doppeltlogarithmischen Massstab erhält man für Newtonsche Flüssigkeiten Geraden mit der Steigung 1. Bei strukturviskosen Flüssigkeiten findet man jedoch im allgemeinen eine S-förmige Abhängigkeit der Scherspannung von der Schergeschwindigkeit (Abb. 1a)

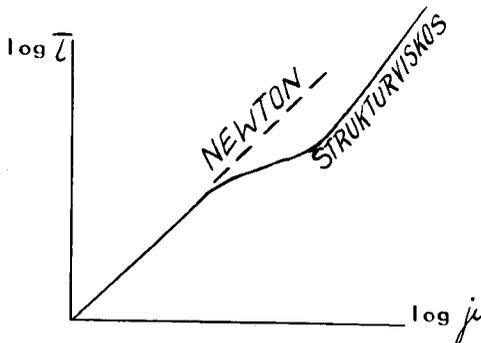


Abb. 1a: Fließkurve einer strukturviskosen nicht-Newtonschen Flüssigkeit in doppeltlogarithmischer Darstellung.

Diese Kurve wird als Fliesskurve bezeichnet. Man findet zwei Newtonsche Bereiche bei kleinen und bei hohen Schubspannungen. Das sind die beiden geraden Aeste mit der Steigung 1. Dazwischen liegt der erwähnte Viskositätsabfall mit steigender Schergeschwindigkeit.

Der obere der beiden Newtonschen Aeste befindet sich bei praktisch allen strukturviskosen Flüssigkeiten weit über dem technisch interessanten Schubspannungsbereich, so dass in der Literatur fast ausschliesslich Fliesskurven gemäss Abb. 2 gefunden werden, also einem Newtonschen Bereich bei kleinen Schergeschwindigkeiten und einem nicht-Newtonschen Bereich bei höheren Schergeschwindigkeiten.

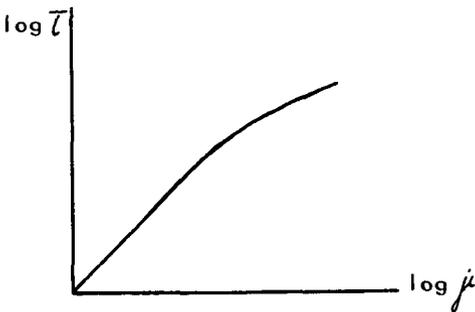


Abb. 2: Fliesskurve einer strukturviskosen Flüssigkeit im technisch interessanten Bereich der Scherbeanspruchung.

Die verschiedenen strukturviskosen Flüssigkeiten unterscheiden sich in ihrer Fliesskurve nur durch die Grösse der Newtonschen Bereiche, durch die Grösse und den Krümmungsgrad des mittleren, des eigentlichen nicht-Newtonschen Bereiches sowie durch die Werte von Schubspannung und Schergefälle, bei welchen der nicht-Newtonsche Bereich beginnt bzw. aufhört.

Es sind verschiedene Versuche unternommen worden eine einzige mathematische Funktion, ein Fließgesetz analog dem Newtonschen Reibungsgesetz, zu finden, die es gestatten würde, das strukturviskose Verhalten verschiedener Stoffe zu beschreiben, wobei die Unterschiede von Stoff zu Stoff durch Wahl verschiedener Konstanten gekennzeichnet würde.

Es hat sich gezeigt, dass, um ein solches Fließgesetz ableiten zu können, Kompromisse zwischen der mathematischen und physikalischen Genauigkeit und der praktischen Anwendungsmöglichkeit geschlossen werden müssen. Alle Theorien, die ein Fließgesetz ableiten, sind gezwungen, die Beschreibung der Strukturviskosität zu vereinfachen und mit gewissen, physikalisch nicht immer sinnvollen Voraussetzungen zu approximieren.

1.1.3. Das Potenzgesetz von Ostwald und de Waele

Das in der Handhabung einfachste und für schwach strukturviskose Flüssigkeiten, wozu Nylon 6 im technisch interessanten Bereich auch gehört [12; 13; 14], genaueste Fließgesetz ist das Potenzgesetz von Wo. Ostwald und A. de Waele [10; 11]. Es lautet:

$$\bar{\tau}^* = \eta_0^* \cdot \dot{\gamma}^{*n} \quad 2.$$

η_0^* ist die Viskosität für den Grenzwert $\dot{\tau}^* \rightarrow 0$ und n wird Fließindex oder Fließexponent genannt. n ist für viskoelastische Stoffe kleiner als 1.

Für $n = 1$ wird das Potenzgesetz identisch mit dem Newtonschen Gesetz.

Die Stoffkonstanten η_0^* (bzw. der Kehrwert $1/\eta_0^*$, Fluidität oder Konsistenzfaktor genannt) und n müssen experimentell bestimmt werden.

Die * in Gl. 2 bringen zum Ausdruck, dass die Werte für die Schubspannung und die Schergeschwindigkeit und somit auch für die Viskosität unter Berücksichtigung der für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten notwendigen Korrekturen, die in einem folgenden Abschnitt erläutert werden, berechnet worden sind.

Das Potenzgesetz ergibt in doppeltlogarithmischer Darstellung als Fließkurve eine Gerade mit der Neigung n . Es kann deshalb nur eine Approximation von tatsächlichen Fließkurven strukturviskoser Flüssigkeiten liefern (Abb. 1) weil die Krümmung nicht berücksichtigt wird.

Für Stoffe mit starken Krümmungen in der Fließkurve muss das Potenzgesetz auf einzelne Schergeschwindigkeitsbereiche angewandt werden; man muss also mit verschiedenen konstanten n rechnen. Da andere Fließgesetze, welche den gesamten Bereich umschreiben, 3 oder mehr Konstanten enthalten und mathematisch viel komplizierter aufgebaut sind, ist es für die Praxis viel günstiger, mit dem im betrachteten Bereich approximierten Potenzgesetz zu arbeiten.

Ueber die mathematische Exaktheit des Potenzgesetzes zu diskutieren ist sinnlos, da es nur eine Interpolationsformel darstellt und somit keinen physikalischen Inhalt hat. Die Gl. 2 liefert denn auch für verschwindende und sehr hohe Schubspannungen (also $\tau^* \rightarrow 0$ und $\tau^* \rightarrow \infty$) für die Viskosität den Wert Null, was den physikalischen Tatsachen widerspricht.

Trotzdem wird für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten das Potenzgesetz wegen seiner Einfachheit praktisch überall in der Literatur angewandt. Die Genauigkeit lässt sich beliebig steigern, wenn nur der interessierende Schubspannungsbereich möglichst klein gewählt wird.

In der Praxis, zur Berechnung von Anlagen, benötigt man die Grösse η^* , die dynamische Viskosität entweder als $\eta^* = f(\tau^*)$ oder $\eta^* = f(\dot{\gamma}^*)$. Dies geschieht am einfachsten entweder durch Angabe des für bestimmte Schergeschwindigkeitswerte ermittelten Verhältnisses $\tau^*/\dot{\gamma}^*$ oder durch Angabe von η_0^* und n in der Gleichung

$$\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\eta_0^* \dot{\gamma}^{*n}}{\dot{\gamma}^*} = \eta_0^* \dot{\gamma}^{*(n-1)} \quad 3.$$

Die so ermittelte dynamische Viskosität nicht-Newtonscher Flüssigkeiten wird "scheinbare Viskosität" genannt.

1.2. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität Newtonscher Flüssigkeiten wird mathematisch meist in der von H. Eyring [44] theoretisch abgeleiteten sogenannten Guzman-Andrade-Gleichung in Arrheniusform dargestellt:

$$\eta = A \exp(-\Delta E/RT) \quad 4.$$

A = Konstante

T = absolute Temperatur

R = Allgemeine Gaskonstante

ΔE = Aktivierungsenergie

Die Erklärung dafür basiert auf der Löchertheorie der Flüssigkeit, derzufolge eine Flüssigkeit nur auf Grund einer Anzahl von unbesetzten Gitterplätzen, den "Löchern" im molekularen Aufbau, fließen kann. Im Ruhezustand ist die Richtung der Molekülwanderung gleichwertig nach allen drei Raumrichtungen. Das Anlegen einer äusseren Kraft, welche selbst zu klein ist, um die Moleküle aneinander vorbeizuschieben, begünstigt energetisch eine Richtung. Dadurch bewegen sich mehr Moleküle in dieser begünstigten Richtung, wodurch das makroskopische Fließen zustandekommt.

Die Energie, die ein Molekül benötigt, um in ein benachbartes "Loch" zu gelangen, die Aktivierungsenergie, ist bei Newtonschen Flüssigkeiten nur sehr schwach temperaturabhängig, sie fällt mit steigender Temperatur etwas ab. Hingegen nimmt die Anzahl "Löcher" rasch mit der Temperatur zu, was einer Abnahme des Fließwiderstandes, resp. der Viskosität, gleichkommt.

Für die Richtigkeit der Löchertheorie der Flüssigkeit spricht die Tatsache, dass die Viskosität trotz erhöhter Temperatur nicht abnimmt, wenn gleichzeitig der Druck soweit gesteigert wird, dass das Volumen der Flüssigkeit konstant bleibt. Die Zahl der Löcher kann sich dadurch nicht vergrössern.

Entsprechend kann die Temperaturabhängigkeit der Viskosität strukturviskoser Flüssigkeiten mathematisch durch zwei gleichwertige Gleichungen dargestellt werden.

$$\eta_T^* = A \exp(-\Delta E_T / RT) \quad 5a.$$

$$\eta_{\dot{\mu}}^* = A \exp(-\Delta E_{\dot{\mu}} / RT) \quad 5b.$$

Wie die Viskosität selbst muss bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten auch die Aktivierungsenergie ΔE als Funktion der Scherung definiert werden. Es ist nicht gleichgültig, ob die Aktivierungsenergie bei konstanter Schubspannung (ΔE_T) oder konstantem Schergefälle ($\Delta E_{\dot{\mu}}$) berechnet wird, denn die Temperaturabhängigkeit der Viskosität strukturviskoser Flüssigkeiten bei konstanter Spannung ist grösser als bei konstantem Schergefälle. Der Beweis dafür kann leicht entweder analytisch oder aus Fließkurven desselben Stoffes bei verschiedenen Temperaturen erbracht werden [17].

Sowohl ΔE_T als auch ΔE_j müssen experimentell bestimmt werden, am einfachsten durch Auftragen von $\log \eta^*$ über $1/T$. Dadurch erhält man angenähert Geraden entweder konstanter Schubspannung oder konstanter Schergeschwindigkeit mit der Neigung ΔE_T oder ΔE_j .

Im Gegensatz zu Newtonschen Flüssigkeiten ist jedoch die Aktivierungsenergie von nicht-Newtonschen Stoffen in stärkerem Masse abhängig von der Temperatur, da die intermolekularen Kräfte bei grossen Molekülen sehr klein sind und daher die bei niedriger Temperatur vorhandene Nahordnung mit steigender Temperatur schneller abgebaut wird. Bei nicht-Newtonschen Stoffen ist die Flüssigkeitsstruktur selbst temperaturabhängig; Viskositätsänderungen sind somit nicht nur auf Dichteänderungen der Flüssigkeit zurückzuführen [20].

Die Löchertheorie bleibt auch für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten grundsätzlich gültig. Im Falle von Polymeren, die im Ruhezustand noch verknäuelte und/oder verhakte Moleküle aufweisen, ist aber die Viskosität meist bedeutend höher als die der entsprechenden Monomeren.

Das Anlegen einer äusseren Kraft an eine solche nicht-Newtonsche Flüssigkeit begünstigt nicht nur die Bewegung der Makromoleküle in Kraftrichtung, sondern bewirkt zusätzlich, sobald die Kraft eine bestimmte Grösse erreicht hat, dass die Moleküle mit zunehmender Beanspruchung in Strömungsrichtung ausgerichtet, die Knäuel deformiert und dass eventuell Moleküle selbst zerrissen werden. Dies geschieht solange, als noch unvollständig ausgerichtete Moleküle vorhanden sind oder bis zum Erreichen der kleinstmöglichen Fliesseinheiten. Bei weiterer Steigerung der Kraft verhält sich dann die Flüssigkeit newtonsch, wie das entsprechende Monomer.

Während des ganzen Vorganges verringert sich der Fließwiderstand ständig und mit ihm die für die Lochwanderung der Moleküle bzw. Fliesseinheiten nötige Aktivierungsenergie bis zu einem durch das Molekulargewicht der Flüssigkeit bestimmten Endwert.

1.3. Die Druckabhängigkeit der Viskosität

Auch die Druckabhängigkeit der Viskosität Newtonscher Flüssigkeiten kann in einer Gleichung von Arrheniusform dargestellt werden [18; 20; 45-47] :

$$\eta = B \cdot e^{\alpha p} \quad 6.$$

B = Stoffkonstante

α = isothermer Druckkoeffizient

p = Druck

Der Druckkoeffizient α kann als Mass für die Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Druck angesehen werden. Er ist in erster Linie eine Funktion der Temperatur und bis zu Drücken von $12 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$ druckunabhängig [47]. Es ist somit möglich, diesen, analog der Bestimmung der Aktivierungsenergie, aus einem $\log \eta - p$ - Diagramm als Steigung der Geraden zu ermitteln.

Die experimentell bewiesene exponentielle Zunahme der Viskosität aller Flüssigkeiten bei isothermer Drucksteigerung wird mit der Löchertheorie der Flüssigkeit dadurch erklärt, dass die Druckerhöhung eine Verminderung des Lochvolumens bewirkt, wodurch dem Platzwechsel der Moleküle vermehrter Widerstand entgegengesetzt wird.

Wegen den meist sehr kleinen Druckkoeffizienten (Größenordnung $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{kp}$) [47] wird der Druckeinfluss auf die Viskosität von Newtonschen Flüssigkeiten in der Regel vernachlässigt.

Aehnlich wie die Temperaturabhängigkeit wird auch die Druckabhängigkeit nicht-Newtonscher Flüssigkeiten durch den gleichen Ausdruck wie für Newtonsche Stoffe beschrieben. Es muss dabei nur wieder berücksichtigt werden, dass der Druckkoeffizient entweder bei konstanter Schubspannung (α_T) oder bei konstanter Schergeschwindigkeit (α_j) bestimmt werden muss, so dass dafür wieder zwei gleichwertige Gleichungen verwendet werden können:

$$\eta_T^* = B \cdot e^{\alpha_T \cdot P} \quad 7a.$$

$$\eta_j^* = B \cdot e^{\alpha_j \cdot P} \quad 7b.$$

Auch hier ist der Druckkoeffizient, abgesehen von seiner Abhängigkeit von der Scherbeanspruchung, eine Funktion der Temperatur und bis zu Drücken in der Größenordnung von 10^3 kp/cm^2 druckunabhängig. Hingegen wird er durch die Molekülstruktur der Flüssigkeit beeinflusst [20].

Nach der in Abschnitt 2 gegebenen Darstellung des nicht-Newtonschen Verhaltens leuchtet es ein, dass die Molekülform, ihre Kettenlänge und ihr Verzweigungsgrad die Widerstandserhöhung bei wachsendem Druck entscheidend mitbeeinflussen

und dass die Aenderung des Druckkoeffizienten mit der Scherbeanspruchung durch den Vorgang des Ausrichtens oder der Zerkleinerung der Fliesseinheiten bestimmt wird.

Der Einfluss des Druckes auf die Viskosität nicht-Newtonscher Flüssigkeiten ist wegen der durch die molekulare Struktur bedingten grösseren Kompressibilität dieser Stoffe, die bis zu $10^3 \div 10^4$ mal grösser ist als bei Newtonschen Flüssigkeiten, bedeutend wichtiger [20; 45 - 48]. Der Druckkoeffizient liegt in der Grössenordnung von $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{kp}$ [20].

1.4. Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität

Wie in den Abschnitten 2 und 3 angedeutet worden ist, hat die Molekülform einer Flüssigkeit Einfluss auf die Aktivierungsenergie und deren Abhängigkeit von Temperatur und Druck; d.h., sie beeinflusst die Viskosität der Flüssigkeit.

Bei Kettenmolekülen steigt die Viskosität mit zunehmendem Molekulargewicht an. Aus den empirisch abgeleiteten Beziehungen hat die folgende Formulierung, oberhalb eines kritischen minimalen Molekulargewichts, allgemeinste Gültigkeit [13; 23; 24; 64] :

$$\eta^* = C \cdot (M_w)^{3,4} \quad 8.$$

C = Stoffkonstante

M_w = Gewichtsmittel des Molekulargewichtes

Mit Hilfe der Gl. 2 bzw. Gl. 3 und den Gleichungen 6 bis 8 ist es möglich, eine strukturviskose, nicht-Newtonsche Flüssigkeit bezüglich ihres Fließverhaltens eindeutig zu charakterisieren und an Hand von experimentellen Resultaten aus geeigneten Apparaturen Berechnungsgrundlagen zur Konstruktion von Anlagen oder Anlageteilen zu schaffen.

2. DIE STRÖMUNG IM ZYLINDERISCHEN ROHR

Bei den meisten praktisch vorkommenden Strömungsproblemen in der Technik wie auch in der Viskosimetrie und vor allem in der Viskosimetrie nicht-Newtonscher Flüssigkeiten, wo mehrheitlich Kapillarviskosimeter verwendet werden [2; 25-30], liegt eine Zylindersymmetrie vor.

Auch für unsere Problemstellung können wir uns auf die mathematische Beschreibung einer zylindersymmetrischen Strömung beschränken.

2.1. Newtonsche Flüssigkeiten

Bekanntlich gilt für eine stationäre und laminare zylindersymmetrische Rohrströmung das Gesetz von Hagen-Poiseuille. Es lautet für eine Rohrleitung:

$$Q = \frac{\bar{u}}{8\eta} R^4 \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad 9.$$

R = Radius der Rohrleitung

L = Länge der Rohrleitung

Q = Durchflussvolumen pro Zeiteinheit

Δp = Druckabfall zwischen den Rohrenden

η = dynamische Viskosität

Die Schubspannung τ zwischen zwei in der Strömungsrichtung liegenden benachbarten parallelen Schichten hat ihren Maximalwert an der Rohrwandung und wird mit dem Abstand davon kleiner, um in der Rohrachse ganz zu verschwinden.

Betrachtet man in einer derartigen Strömung ein zylindrisches Flüssigkeitsvolumen vom Radius $r \leq R$ und der Länge L , so müssen im stationären Fall die an ihm angreifenden Kräfte, herrührend einerseits vom Druck, andererseits von der Schubspannung im Gleichgewicht sein:

$$\Delta p \cdot \bar{\omega} \cdot r^2 + \bar{\tau} \cdot 2 \bar{\omega} \cdot r \cdot L = 0 \quad 10.$$

Daraus resultiert für die Schubspannung:

$$\bar{\tau} = - \frac{\Delta p \cdot r}{2 L} \quad 11.$$

Nach dem Gesetz von Newton (Gl. 1) gilt:

$$\bar{\tau} = \eta \dot{\gamma} \quad \text{wobei hier } \dot{\gamma} = - \frac{dv}{dr}$$

Berechnet man aus Gl. 1 und Gl. 11 η und setzt diesen Ausdruck in Gl. 9 ein, so erhält man für das Geschwindigkeitsgefälle in einer Rohrleitung:

$$\dot{\gamma} = - \frac{dv}{dr} = \frac{4 Q \cdot r}{\bar{\omega} R^4} \quad 12.$$

Auch das Geschwindigkeitsgefälle erreicht seinen Maximalwert an der Rohrwand mit $r = R$.

Damit wird die Bestimmung der Viskosität auf die Messung von direkt und leicht erfassbaren Grössen, nämlich Durchflussvolumen und Druckabfall pro Längeneinheit, zurückgeführt.

Für genauere Messungen mit Kapillarviskosimetern sind am Hagen-Poiseuille-Gesetz aus folgenden Gründen noch Korrekturen anzubringen.

Weil am Eintritt zur Kapillare eine Verminderung des Strömungsquerschnittes erfolgt, wird die Hagen-Poiseuille-Strömung in der Kapillare erst nach einer bestimmten Anlaufstrecke ausgebildet. Die zur Beschleunigung der Strömung benötigte Energie wird vom Druck aufgebracht, der sich dadurch in dynamischen Druck umwandelt und sich am Kapillarende nicht mehr in statischen Druck umsetzt. Ausserdem muss der Druck auf der Anlaufstrecke eine grössere Reibung überwinden, die auf die Aenderung des Geschwindigkeitsprofils zurückzuführen ist.

Man misst somit einen höheren Druck und würde daraus eine etwas zu hohe Viskosität berechnen. Da jedoch eine Druckmessung innerhalb der Rohrlänge besonders bei Kapillaren praktisch nicht ausführbar ist, muss die Gleichung zur Berechnung der Viskosität, die man durch Umformen von Gl. 1 und Einsetzen von Gl. 11 und Gl. 12 erhält, mit entsprechenden Korrekturen versehen werden. Es sind dies die nach ihren Entdeckern genannten Hagenbach-Korrektur, die die zur Beschleunigung der Flüssigkeit notwendige kinetische Energie berücksichtigt und die Couette-Korrektur, die dem Mehraufwand an Reibungsarbeit Rechnung trägt:

$$\eta = \frac{\bar{L} R^4 \Delta p}{8 Q (L+n^*R)} - \frac{m \cdot \rho \cdot Q}{8 \bar{L} (L+n^*R)} \quad 13.$$

- ρ = Dichte der Flüssigkeit
- m = Hagenbach-Korrekturfaktor
- n^* = Couette-Korrekturfaktor

In Gl. 13 wurde die Couette-Korrektur durch eine fiktive Länge n^*R eingeführt, um die die tatsächliche Länge L des Rohres oder der Kapillare verlängert werden müsste, damit das Gesetz von Hagen-Poiseuille seine Gültigkeit behält.

Die Hagenbach-Korrektur erfasst den Druck, welcher zur Beschleunigung der Flüssigkeitsteilchen von einer vernachlässigbaren kleinen Geschwindigkeit vor der Kapillare auf die in der Düse selbst herrschende Geschwindigkeit verbraucht wird. Man errechnet ihn aus der mittleren kinetischen Energie $\rho \bar{v}^2$, die die Flüssigkeit in der Kapillare annimmt. Je nach Ausbildung des Kapillareinlaufes - trichterförmig bis glatt und abgestumpft - ist der so errechnete Wert mit einem Faktor $m = 1$ bis $m = 1,15$ zu multiplizieren.

Beide Korrekturen sind Funktionen der Strömungsgeschwindigkeit und müssen deshalb für exakte Viskositätsmessungen experimentell bestimmt werden.

Durch Auflösen der Gl. 13 nach Δp erhält man:

$$\Delta p = \frac{8\bar{v} Q \eta (L+n^*R)}{\pi^2 R^4} + \frac{m \rho Q^2}{\pi^2/R^4}$$

oder

$$\Delta p = \frac{8 Q \eta (L+n^*R)}{\pi^2 R^4} + m \rho \bar{v}^2 \quad 14.$$

Für Flüssigkeiten mit hoher Viskosität, d.h. mit geringen Strömungsgeschwindigkeiten, wird das Hagenbach-Korrekturglied gegenüber dem Hagen-Poiseuille-Glied mit Couette-Korrektur in Gl. 14 vernachlässigbar klein. Unter Verwendung von Gl. 12 mit $r = R$ erhält man aus Gl. 13 für die Schubspannung

$$\tau = \eta \cdot j = \frac{\Delta p \cdot R}{2(L+n^*R)}$$

oder

$$\tau = \frac{\Delta p}{2\left(\frac{L}{R} + n^*\right)} \quad 15.$$

Gl. 15 stellt in einem Diagramm mit Δp als Ordinate und L/R als Abszisse eine Gerade dar. Werden nun für konstante Strömungsgeschwindigkeiten bzw. konstante Durchflussvolumina die Druckunterschiede Δp bei verschiedenen Kapillarlängen L aber konstantem Radius R gemessen und damit die Geraden nach Gl. 15 aufgetragen, so lässt sich der Couette-Korrekturfaktor n^* als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit als Abschnitt auf der negativen L/R - Achse bestimmen (Abb. 3).

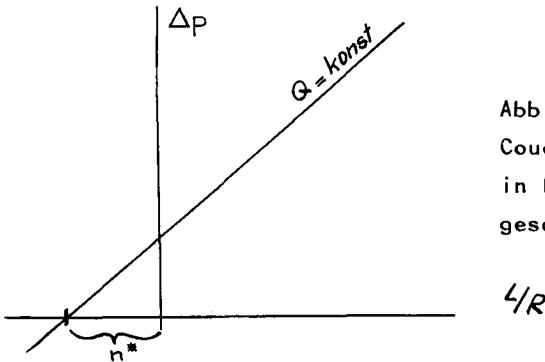


Abb. 3: Bestimmung des Couette-Korrekturfaktors n^* in Funktion der Strömungsgeschwindigkeit nach Gl. 15.

2.2. Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten

Die dynamische Viskosität strukturviskoser Flüssigkeiten wird nach Gl. 3 (Abschn. 1.21.) ebenfalls durch das Verhältnis von Schubspannung zu Deformationsgeschwindigkeit ermittelt, wobei die Abweichung vom Newtonschen Verhalten durch die Verknüpfung der beiden Größen durch das Potenzgesetz berücksichtigt wird.

Zur Bestimmung der wahren Schubspannung τ^* kann grundsätzlich Gl. 15 verwendet werden, da strukturviskose Flüssigkeiten in der Regel eine hohe Viskosität besitzen und somit, wie schon gesagt, die Hagenbach-Korrektur verschwindend klein wird [48].

Es muss dabei jedoch berücksichtigt werden, dass diese Stoffe eine mehr oder weniger grosse Elastizität besitzen, die während des Fliessens als entropieelastische Deformation in der Flüssigkeit vorhanden ist. Sie wird am Eintritt zur Kapillare absorbiert und am Austritt wieder dissipiert [49] .

Die zur Ueberwindung der Elastizität nötige Energie wird auch hier selbstverständlich vom Druck geliefert. Der dadurch entstandene Fehler in der Messung des Druckabfalles kann wie bei der Couette-Korrektur korrigiert werden, indem man sich die Kapillare als um einen Wert $S \cdot R$ verlängert vorstellt. Damit geht Gl. 15 für die wahre Schubspannung strukturviskoser Stoffe über zu:

$$\tau^* = \frac{\Delta p}{2 \left(\frac{L}{R} + n^* + \frac{S}{2} \right)} \quad 16.$$

Die Anwendung des bei der Ermittlung des Couette-Korrekturfaktors beschriebenen Verfahrens gestattet auch hier die Bestimmung der Gesamtkorrektur ($2n^* + S$) als Achsenabschnitt und die Berechnung der wahren maximalen Schubspannung nach Gl. 16 [33] .

Im Gegensatz dazu darf die Deformationsgeschwindigkeit nicht nach Gl. 12 bestimmt werden, da diese aus dem Gesetz von Hagen-Poiseuille hervorgeht, welches seinerseits die Gültigkeit des Newtonschen Reibungsgesetzes voraussetzt.

Die Ableitung einer Beziehung für die Errechnung der wahren Deformationsgeschwindigkeit einer strukturviskosen Flüssigkeit soll, da sie nicht allgemein bekannt sein dürfte, im Folgenden ausführlich dargestellt werden.

Ganz allgemein lässt sich das mit der Geschwindigkeit v durch ein Rohr mit dem Radius r fließende Flüssigkeitsvolumen Q berechnen nach:

$$Q = \int_0^r v \cdot 2\pi r \cdot dr \quad 17.$$

Partielle Integration dieser Gleichung liefert:

$$Q = 2\pi v \int_0^r r^{2/2} \Big|_0^r + 2\pi \int_0^r r^{2/2} \left(-\frac{dv}{dr}\right) dr \quad 18a.$$

oder, da für die Grenzen $r = 0$ und $r = r_{\max} : v = 0$ der erste Summand verschwindet:

$$Q = \pi \int_0^r r^2 \left(-\frac{dv}{dr}\right) dr \quad 18b.$$

Definiert man das wahre Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}^*$ einer viskoelastischen Flüssigkeit als eine zunächst noch unbekannte Funktion der Schubspannung, die ihrerseits wieder dem Radius r proportional ist, also $\dot{\gamma}^* = \left(-\frac{dv}{dr}\right)^* = f(\tau^*)$ und verwendet man die Beziehungen $\tau = \Delta p \cdot r / 2L$ und $\dot{\gamma} = 4Q/\pi r^3$ nach Gl. 11 bzw. Gl. 12, so lässt sich Gl. 18b. umformen zu:

$$\frac{\dot{\gamma} \pi r^3}{4} = \pi \left(\frac{2L}{\Delta p}\right)^3 \int_0^\tau \tau^2 f(\tau^*) d\tau$$

oder

$$\frac{\dot{\gamma} \tau^3}{4} = \int_0^\tau \tau^2 f(\tau^*) d\tau \quad 19.$$

Die Differentiation dieser Gleichung nach $\bar{\tau}$ liefert:

$$\frac{1}{4} \frac{d}{d\bar{\tau}} (\dot{\gamma} \bar{\tau}^3) = \bar{\tau}^2 f(\bar{\tau}^*)$$

oder
$$\frac{1}{4} (3\dot{\gamma} + \frac{d\dot{\gamma}}{d\bar{\tau}} \cdot \bar{\tau}) = f(\bar{\tau}^*) \quad 20.$$

Das Gesetz von Newton ganz allgemein in Form des Potenzgesetzes angeschrieben lautet:

$$\bar{\tau} = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad k = \text{Konstante} \quad 21.$$

Durch Ableiten erhält man daraus:

$$d\bar{\tau} = k \cdot n \cdot \dot{\gamma}^{n-1} d\dot{\gamma} \quad \text{oder} \quad \frac{d\dot{\gamma}}{d\bar{\tau}} = \frac{1}{k \cdot n} \cdot \dot{\gamma}^{1-n} \quad 21a.$$

Einsetzen von Gl. 21 und Gl. 21a in Gl. 20 ergibt:

$$\frac{1}{4} (3\dot{\gamma} + \frac{1}{n} \dot{\gamma}) = f(\bar{\tau}^*)$$

oder
$$\dot{\gamma}^* = \left(\frac{dv}{dr} \right)^* = \dot{\gamma} \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4n} \right) \quad 22.$$

Das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}^*$ in einer viskoelastischen Flüssigkeit ist also nach Gl. 22 um einen, in der Literatur Rabinowitsch-Korrektur [31-33; 43; 48] genannten Faktor $(3/4 + 1/4n)$ grösser, als wenn die Flüssigkeit als Newtonsche

betrachtet und die Deformationsgeschwindigkeit nach Gl. 12 berechnet worden wäre. Das Geschwindigkeitsprofil dieser Stoffe ist auch bei stationären laminaren Strömungsbedingungen nicht parabolisch, sondern hat die Form eines abgestumpften Parabel [31].

Die Gleichung für die Bestimmung der wahren dynamischen Viskosität viskoelastischer Flüssigkeiten lautet demnach:

$$\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\bar{\mu} \Delta p \cdot R^4 \cdot n}{2 Q (L + n^* \cdot R + \frac{5}{2} \cdot R) (3n+1)} \quad 23.$$

Zusätzlich zu den experimentell leicht messbaren Grössen Δp und Q muss hier der Fliessindex n zur eindeutigen Definition der Viskosität herangezogen werden.

Da der Fliessindex jedoch erst aus der wahren Fliesskurve ermittelt werden kann, verwendet man an Stelle von n in Gl. 23 die Steigung der $\log \tau^* - \log \dot{\gamma}^*$ - Kurve, n' , was zum gleichen Resultat führt, wenn diese Kurve im Sinne des Potenzgesetzes durch eine Gerade mit der Steigung n' dargestellt werden kann.

Bei schwach viskoelastischen Stoffen wird bei der Berechnung der wahren Viskositätswerte die Rabinowitsch-Korrektur jedoch nicht berücksichtigt, weil diese den Verlauf der Fliesskurve erst wesentlich verändert, wenn n kleiner 0,85 wird [2]. Darüber liegt die Abweichung innerhalb der Messgenauigkeit, wie man leicht abschätzen kann. Soll nämlich die relative Abweichung der scheinbaren Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ von der wahren Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}^*$ kleiner sein als die relative Messgenauigkeit δ , so muss folgende Ungleichung erfüllt sein:

$$\frac{\dot{\mu}^* - \dot{\mu}}{\dot{\mu}} \leq \emptyset \quad 24.$$

Durch Einsetzen von Gl. 22 und Umformen erhält man:

$$\frac{1}{n} \leq 1 + 4\emptyset \quad \text{oder} \quad n \geq \frac{1}{1+4\emptyset} \quad 25.$$

Bei einem für Viskositätsbestimmungen durchaus üblichen Messfehler von 5 % ist es also erst sinnvoll die wahre Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\mu}^*$ zu berechnen, wenn der Fließindex n kleiner als 0,83 ist.

Ein weiterer Fehler, der gerade in der Viskosimetrie hochviskoser Stoffe und dann besonders bei hohen Schubspannungen eine bedeutende Rolle spielt, ist die Temperaturzunahme der Flüssigkeit in der Kapillare als Folge der darin erzeugten Reibungswärme. Die Nichtberücksichtigung dieses Fehlers in den Messresultaten kann zu grossen Ungenauigkeiten führen und bei hohen Scherbeanspruchungen ein nicht-Newtonsches Verhalten vortäuschen, das in Wirklichkeit aber durch temperaturbedingte Viskositätsabnahme verursacht wird.

Da nun sowohl die Schubspannung als auch die Deformationsgeschwindigkeit Funktionen der radialen Lage sind, wird die Flüssigkeit nicht gleichmässig über den Querschnitt erwärmt. Daraus resultiert ein sehr komplizierter Vorgang, indem die durch die Reibungswärme verursachte Temperaturerhöhung einen Viskositätsabfall bewirkt, der seinerseits wieder die Wärmeentwicklung beeinflusst und dies alles in verschiedenem Masse je nach dem Abstand von der Kapillarwand. Die mathematische Behandlung wird dadurch so kompliziert, dass eine

analytische Lösung wahrscheinlich gar nicht möglich ist [2; 32; 35].

Die Reibung ist bekanntlich in den Bereichen maximaler Scherbeanspruchung am grössten. Daraus geht hervor, dass die maximale Erwärmung in Wandnähe der Kapillare stattfindet, wo Scherspannung und Geschwindigkeitsgefälle ihre Maximalwerte erreichen und, dass diese eine Funktion des Druckgefälles, also des Kapillarvordruckes und der Kapillarlänge sowie des Durchflussvolumens, also der Verweilzeit in der Kapillare ist. Die Flüssigkeit erreicht demzufolge ihre maximale Temperatur in Wandnähe des Kapillaraustrittes.

Aufgrund experimenteller Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass die Erwärmung der Flüssigkeit in den meisten Fällen adiabatisch erfolgt [35].

Der durch die Reibungswärme verursachte Fehler kann nun abgeschätzt werden, indem die maximale Temperaturerhöhung am Kapillaraustritt bei gegebener Kapillarlänge in Funktion des Druckes gemessen wird. Daraus wird eine mittlere Temperaturerhöhung bestimmt und den Messresultaten zugrundegelegt.

Die Bestimmung einer mittleren Temperaturerhöhung erfordert jedoch die Kenntnis des axialen Temperaturprofils der Flüssigkeit in der Kapillare. Wie aus den oben erläuterten Wechselwirkungen zwischen Temperatur und Viskosität in der Kapillare und aus genauen Messungen des axialen Temperaturverlaufes [35] hervorgeht, kann das Profil nicht linear sein. Es ist vielmehr so, dass die stärkste Wärmeentwicklung der Flüssigkeit im ersten Fünftel bis in der ersten Hälfte der Kapillarlänge stattfindet, je nach der Grösse des Kapillarvordruckes, also dort wo im Durchschnitt die Viskositätsniedrigung durch den Temperaturanstieg noch wenig wirksam ist.

Die mittlere Temperaturerhöhung der Flüssigkeit in der Kapillare kann damit aus den gemessenen Kurven [35] in grober Näherung berechnet werden, indem man bei hohen Drücken nur $4/5$, bei tiefen Drücken nur $\frac{1}{2}$ der gemessenen maximalen Temperatur am Kapillaraustritt einsetzt, im Mittel also:

$$T_m \cong \frac{2}{3} \cdot \Delta T_{\max} \quad 26.$$

Mit Gl. 26 und der in Abschnitt III. 1.2. erläuterten Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität lassen sich die Messresultate näherungsweise auf die der eingestellten Messtemperatur entsprechenden Werte korrigieren.

Wird die Temperaturerhöhung in der Kapillare bei der Bestimmung der wahren Fließkurven vernachlässigt, können bei Drücken über 100 atü Fehler bis 20 % auftreten [35]. Im Kapitel V. wird nochmals darauf zurückzukommen sein.

IV. EXPERIMENTELLER TEIL

1. DIE DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN

Wie bereits erwähnt, wurden zur vorliegenden Arbeit zwei im Aufbau ähnliche, in der Arbeitsweise jedoch unterschiedliche Kapillarviskosimeter verwendet.

Das eine dieser Geräte, das sog. Viscosuisse-Rheometer, arbeitet kontinuierlich, wobei es an eine Spinnstelle des Betriebes montiert werden kann. Das Probenmaterial befindet sich ständig unter Schutzgas (Stickstoff) und es kann laufend Material aufgeschmolzen und gemessen werden. Die Schmelze hat in Abhängigkeit des Durchsatzes stets die gleiche, genau bekannte Verweilzeit in der Apparatur.

In Ergänzung hierzu wurde ein diskontinuierlich arbeitendes Gerät, das sog. Instron-Rheometer verwendet. Gegenüber dem Viscosuisse-Rheometer befindet sich das Probenmaterial nicht unter Schutzgas und es muss im Rheometerbehälter vorerst aufgeschmolzen werden und erst danach kann mit der Messung begonnen werden. Es treten deshalb, auch unabhängig vom Durchsatz, immer Unterschiede in der Verweilzeit des zuerst eingefüllten und aufgeschmolzenen Materials und des zuletzt eingefüllten auf.

Bei der Beschreibung der Geräte wird möglichst genau auf die Temperaturregelung eingegangen, da bekanntlich die Viskosität polymerer Schmelzen in hohem Masse temperaturabhängig ist, d.h., dass die Genauigkeit der Messung entscheidend durch die Genauigkeit der Temperaturregelung am Viskosimeter bestimmt wird.

1.1. Viscosuisse-Rheometer

Dieses kontinuierlich arbeitende Viskosimeter wurde konstruktiv so ausgeführt, dass die gleichen Kapillaren verwendet werden können wie bei dem Instron-Rheometer. Es kann an eine gewöhnliche Versuchsspinnstelle angeschlossen werden, sofern eine Druckmessstelle vorhanden ist. Es lassen sich damit Schergeschwindigkeiten zwischen 10 und $3 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ bei Temperaturen bis zu 310°C und Drücken von maximal 500 atü bestimmen.

1.1.1. Messprinzip

Die Abb. 4 zeigt eine Schnittskizze des Viscosuisse-Rheometers montiert in einer Versuchsspinnstelle.

Der aus einem Stück gefertigte Zylinder (5) aus rostfreiem Stahl des Rheometers wird mit Hilfe einer speziellen Verschraubung am Pumpenblock (15) einer Spinnstelle befestigt und ist mit einer Flachdichtung (13) aus Aluminium abgedichtet. Das in einem Vorratssilo mit Stickstoff umspülte Granulat wird kontinuierlich in einem isotherm und/oder adiabatisch arbeitendem Extruder (Fabrikat: Alpine Typ HU 35) aufgeschmolzen. Die so erhaltene Schmelze (1) wird mit einer über Elektromotor und stufenloses Regelgetriebe angetriebenen Zahnradspinnpumpe (14) durch Zylinder und Kapillare gefördert. Die Kapillare (11) wird mit einer aufschraubbaren Halterung (10) im unteren Teil des Zylinders befestigt und mittels Teflon-O-Ring (12) abgedichtet.

Der Extrusionsdruck wird mit einem im Pumpenblock montierten pneumatischen Druckmessfühler (4) fabrikeigener Bauart gemessen.

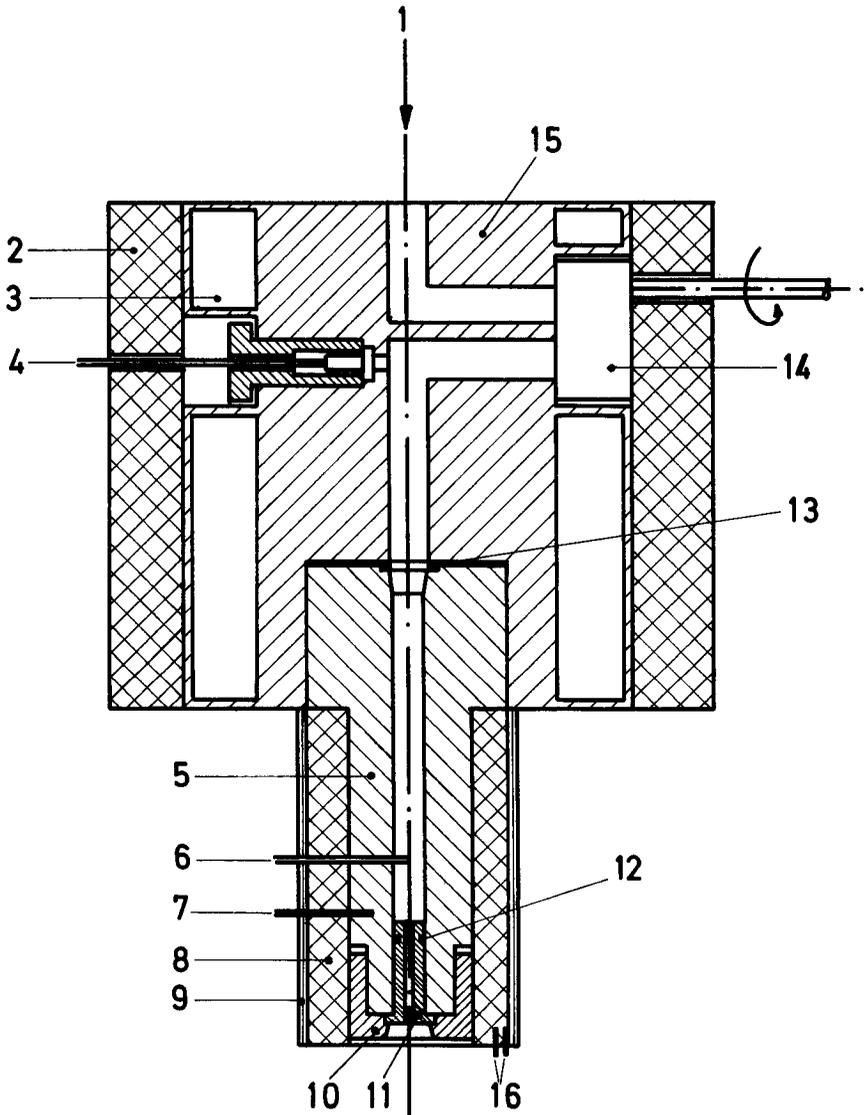


Abb. 4 : Viscosuisse - Rheometer.

1 Schmelze vom Extruder; 2 Isolation; 3 Heizmantel; 4 pneumatischer Druckmessfühler; 5 Zylinder; 6 Schmelze-Thermoelement; 7 Zylinder-Thermoelement; 8 Aluminiummantel; 9 elektrisches Heizband; 10 Kapillarenhalter; 11 Kapillare; 12 Kapillarendichtung; 13 Zylinderabdichtung; 14 Zahnrادpumpe; 15 Pumpenblock; 16 Regel-Thermoelemente.

Extruder sowie Viskosimeter werden mit elektrischen Heizbändern (9), der Pumpenblock durch einen Heizmantel (3) mit siedendem Wärmeübertragungsmittel (Dowtherm) beheizt.

1.1.2. Die Kontrolle der Temperatur

Die Temperaturen am Extruder und Viskosimeter werden separat geregelt. Hierzu werden Ein-Aus-Regler verwendet, die mit einer thermischen Rückführung versehen sind, indem ein Thermoelement direkt unter das Heizband geklemmt wird und ein zweites im Aluminiummantel, um 1 cm radial nach innen versetzt, verschraubt.

Die Temperatur des Pumpenblockes wird über einen Thyristorverstärker stetig geregelt. Die Temperaturen der ganzen Anlage können auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ genau konstant gehalten werden.

Alle Temperaturen, insbesondere jene der Schmelze im Rheometer-Zylinder, und der Zylinderwand werden mit Philipps Chromel-Alumel-Thermoelementen gemessen und fortlaufend auf einem Schreiber registriert (Fabrikat Leeds and Northrup, Typ Speedomax G).

1.1.3. Messung des Druckes

Der pneumatische Druckmessfühler besteht aus einem Gehäuse aus rostfreiem Stahl, dessen dem Schmelzestrom ausgesetzte Seite als Membrane wirkt. Vor der andern Seite der Membrane befindet sich eine Luftaustrittsdüse. Der Luftdurchfluss durch die Düse ändert sich proportional zur Auslenkung der Membrane (Düsen-Prallplatten System).

Der der Membran-Auslenkung proportionale Steuerluftdruck wird mittels einem pneumatischen Anzeigeelement (Fabrikat Samson, Klasse 0,6) gemessen. Die Genauigkeit der Messung beträgt ± 2 atü.

1.1.4. Messung des Durchflussvolumens

Das Durchflussvolumen durch die Kapillare wird durch Wägung der pro Zeiteinheit ausfließenden Masse unter Berücksichtigung der Temperatur- und Druckabhängigkeit des spezifischen Gewichtes des Materials ermittelt.

Zur Kontrolle wird die Fördermenge aus dem Fördervolumen der kalibrierten Zahnradspinnpumpe und der Drehzahl bestimmt.

Die Genauigkeit dieser Messung ist besser als $\pm 2 \%$.

1.1.5. Messung des Druckes in Abhängigkeit des Durchflussvolumens

Nach der Wahl und dem Einbau einer Kapillare beginnt die Messung mit der niedrigsten Pumpendrehzahl, d.h. mit dem niedrigsten Durchsatz. Dann wird der Durchsatz stufenweise erhöht, wobei man bei jedem Durchflussvolumen wartet, bis sich ein konstanter Druck eingestellt hat. Zu jedem Druck wird, wie oben beschrieben, der Durchfluss pro Zeiteinheit einmal durch Wägung und einmal durch Messung der Drehzahl der Dosierpumpe bestimmt.

Die Pumpendrehzahlen lassen sich zwischen 3 und 25 U/min verstellen, was mit der eingebauten $7\text{cm}^3/\text{U}$ fördernden Pumpe eine Durchsatzvariation zwischen 21 und $175\text{cm}^3/\text{min}$ erlaubt.

Jeder Punkt wird zur Kontrolle einmal in einer steigenden und einmal in einer fallenden Folge vom Durchsatz gemessen.

1.1.6. Konstruktionsbedingte Fehlermöglichkeiten

Spezifische Fehlermöglichkeiten in Bezug auf die Berechnung der Schergeschwindigkeit hat dieses Rheometer insofern, als das spezifische Gewicht der Schmelze in und nach der Kapillare,

wo die Bestimmung der Durchsatzmenge pro Zeiteinheit vorgenommen werden muss, nicht dasselbe ist. Andererseits ist die Bestimmung des Durchsatzvolumens auf Grund der Pumpendrehzahlen infolge unvermeidlicher Leckverluste einer Zahnrادpumpe, vor allem bei hohen Drücken, ebenfalls mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet.

Indem jedoch beide Messungen für die Berechnung der Schergeschwindigkeit herangezogen werden, kann der Fehler mit einem üblichen Anzeigefehler der Instrumente von $\pm 2\%$ angesetzt werden.

Der relativ grosse Abstand des Druckmessfühlers vom Kapillareintritt (ca. 250 mm) bedeutet eine Fehlermöglichkeit in der Druckmessung, indem der Druckabfall dieses Teilstückes im Gesamtwert mitgemessen wird. Weil aber der Rohrquerschnitt in diesem Bereich erheblich grösser ist (Durchmesser Verhältnis $\geq 1:12$), wird der Fehler, auch bei kleinen Druckmesswerten, vernachlässigbar.

Eine weitere Fehlermöglichkeit liegt in der genauen Einhaltung der Schmelzetemperatur am Kapillareintritt in Abhängigkeit des Durchsatzes, da die Schmelze in der Zahnrادpumpe einer Scherbeanspruchung unterworfen ist und deshalb umso mehr Reibungswärme aufnimmt je höher die Drehzahl ist. Dieser Fehler lässt sich mit dem dafür vorgesehenen Thermoelement (6) messen und durch entsprechende Aenderung der Beheizungs-temperaturen, vor allem des Pumpenblockes (15), eliminieren.

1.2. Das Instron-Rheometer

Das Instron-Rheometer Typ MCR wird als Zusatzgerät zum Bodenmodell einer Instron Druck- und Zugprüfmaschine geliefert. Es gestattet die Messung von Schergeschwindigkeiten zwischen 10^{-1} und 10^6 sec^{-1} bei Temperaturen zwischen 20 und 350°C sowie bei Drücken bis zu 1000 atü.

1.2.1. Messprinzip

Die Abb. 5 zeigt einen Schnitt durch das Instron-Rheometer.

Der ebenfalls aus einem Stück gefertigte Zylinder (12) aus nicht-rostendem Stahl ist mittels einer Abstützvorrichtung (20) zwischen den Säulen (21) einer Instron Druck- und Zugprüfmaschine fest montiert. In den Zylinder wird mit Hilfe des beweglichen Jochs (3) der Prüfmaschine ein Kolben (13) hineingefahren, welcher mit einer Druckmesszelle (1) in Verbindung steht. Der Zylinder ist am oberen Ende beweglich in einer Kugelkalotte (7) gelagert, so dass er sich gegenüber dem Kolben selbst ausrichtet.

Die eigentliche Kapillare (17) befindet sich am unteren Ende des Zylinders (12) und wird dort mit einem Halter (18) festgehalten. Der Zylinder wird mit elektrischen Heizbändern (8,10,15) auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Vor der Messung befindet sich das Produkt in der zylindrischen Bohrung oberhalb der Kapillare (17). Zur Messung wird es mittels des Kolbens (13) mit konstanter aber verschieden wählbarer Geschwindigkeit durch die Kapillare gepresst. Der Produktraum wird gegen aussen durch einen Teflon-O-Ring (19) abgedichtet.

1.2.2. Kontrolle der Temperatur

Das Konstanthalten der Temperatur geschieht beim Instron-Rheometer über einen stetig arbeitenden (PID) Regler (Fabrikat Leeds and Northrup) in Verbindung mit einem Thermoelement, welches sich in der Nähe der Kapillare befindet. Dieser Regler steuert die gesamte Heizlast.

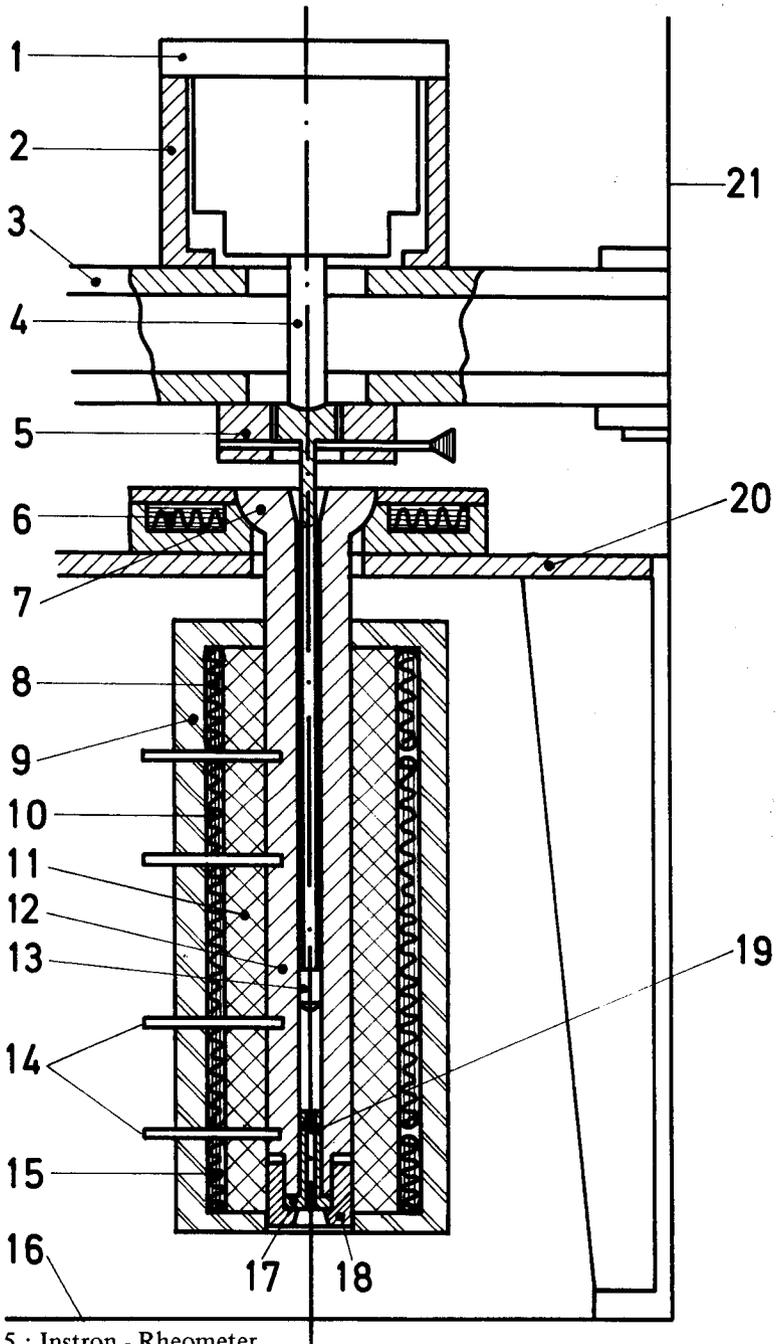


Abb. 5 : Instron - Rheometer.

1 Kompresszelle; 2 Zellen-Abstützung; 3 bewegliches Maschinenjoch; 4 Verlängerung für Zelle; 5 Rückzugsmechanismus für Kolben; 6 Ringheizung; 7 Richtvorrichtung für Zylinder; 8 obere Zylinderheizung; 9 Isolation; 10 mittlere Zylinderheizung; 11 Aluminiummantel; 12 Zylinder; 13 Kolben; 14 Löcher für Thermoelmente; 15 untere Zylinderheizung; 16 Maschinentisch; 17 Kapillare; 18 Kapillarenhalter; 19 Kapillarendichtung; 20 Rheometerabstützung; 21 Maschinensäulen.

Zum Ausgleich axialer Temperaturgradienten ist die Heizung in axialer Richtung in 3 Zonen aufgeteilt, deren Leistung unabhängig voneinander gewählt werden kann. Zusätzlich befindet sich am oberen Zylinderende ein als ringförmige Platte ausgebildeter Heizkörper (6), der die Wärmeverluste infolge Abstrahlung und Leitung über die Abstützung kompensieren soll.

Die Kontrolle axialer Temperaturunterschiede geschieht mittels eines Thermoelementes, das in dafür vorgesehenen Bohrungen (14) auf 4 verschiedenen Höhen eingesetzt werden kann.

Die Genauigkeit der Temperaturregelung in Nähe der Kapillare beträgt $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ und die Temperaturgradienten in axialer Richtung können kleiner als $\pm 1^{\circ}\text{C}$ gehalten werden [30; 43; 50].

1.2.3. Die Messung des Druckes

Von der Druckmesszelle (Instron Typ CF) erhält man eine dem Stempeldruck proportionale Änderung eines elektrischen Widerstandes. Diese Widerstandsänderung wird mit Hilfe eines Trägerfrequenz-Messbrückenverstärkers als eine dem Widerstand und damit der Kraft proportionale Gleichspannung auf dem Schreiber der Instron-Maschine aufgezeichnet.

Da die Empfindlichkeit dieses Messsystems über längere Zeiten, insbesondere nach Einschalten der Anlage, nicht konstant ist, muss periodisch eine Eichung mittels Gewichten vorgenommen werden [43; 50].

Die Genauigkeit der Krafteichung beträgt ± 1 mm auf dem Papierstreifen des Schreibers. Dies entspricht $\pm 0,4$ % des Vollausschlages resp. bei 100 kp Messbereich eine Genauigkeit von $\pm 0,4$ kp. Der maximale Drift des Nullpunktes über die Dauer einer Messung beträgt ca. 0,5 mm, ist also gegenüber der Eichgenauigkeit vernachlässigbar.

1.2.4. Das Schmelzen der Probe

Das Probenmaterial wird direkt in der zylindrischen Bohrung oberhalb der Kapillare aufgeschmolzen.

Da bei diesem Gerät ohne Schutzgas gearbeitet werden muss, muss einerseits das Einfüllen des getrockneten Materials möglichst rasch geschehen, andererseits darf, damit Lufteinschlüsse vermieden werden, stets nur kleine Mengen eingefüllt und mittels eigens dafür konstruierter Messingstäbe nach unten gestampft werden. Der Füllvorgang für ca. 20 ccm Material nimmt etwa 2 min in Anspruch.

Nach dem Füllen bis ungefähr 3 cm unterhalb des oberen Zylinderrandes wird der Kolben (13) auf die Materialoberfläche aufgedrückt, bis das erste Material aus der Kapillare tritt. Danach wird eine Wartezeit von 5 Minuten bis zum Beginn der Messung eingehalten, um ein einwandfreies Aufschmelzen der Probe zu gewährleisten und um der Schmelze zu gestatten, auf stationäre Temperaturbedingungen zu kommen [43; 50].

1.2.5. Die Messung des Druckes in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit

Für die grobe Wahl des Druck- und Fließgeschwindigkeitsbereiches stehen Kapillaren verschiedener Längen und Querschnitte zur Verfügung.

Nach Wahl der Kapillare kann der Schergeschwindigkeitsbereich nochmals durch stufenweise Aenderung der Vorschubgeschwindigkeiten des Kolbens (13) während der Messung von 0,05 bis 50 cm/min im Verhältnis 1:2 bzw. 1:2,5 variiert werden.

Wegen der Knickbeanspruchung der Kolbenstange (13) wird die Messung normalerweise mit einer kleineren Vorschubgeschwindigkeit (1cm/min) begonnen. Die Messdauer für jede Geschwindigkeit richtet sich nach der Einlaufzeit des Druckes auf den konstanten Wert, die man am Schreiber erkennen kann, und beträgt ca. 120 sek für die kleinsten bzw. ca. 5 sek für die höchsten Vorschübe.

Zur Kontrolle der Genauigkeit ist es ratsam, während des gleichen Versuches eine oder mehrere Vorschubgeschwindigkeiten öfter einzuschalten, möglichst einmal in einer fallenden und einmal in einer steigenden Serie von Vorschüben.

Die jeweils gewählte Geschwindigkeit wird auf das Registrierpapier zu dem zugehörigen Druck-Messwert aufgeschrieben.

1.2.6. Konstruktionsbedingte Fehlermöglichkeiten

Das Instron-Rheometer hat drei durch den funktionellen Aufbau des Rheometers bedingte spezifische Fehlermöglichkeiten, wobei eine die Durchsatzmessung und zwei die Druckmessung betreffen.

Der Durchsatz wird aufgrund des Weges bestimmt, den der Kolben im Zylinder zurücklegt. Das notwendige Spiel zwischen Kolben und Zylinderwand erlaubt der Schmelze, je nach Druck und Viskosität, in mehr oder weniger grossen Mengen rückwärts

der Kolbenstange entlang zu fliessen. Dadurch erhält man kleinere Schergeschwindigkeiten als nach dem Kolbenvorschub berechnete.

Dieser Fehler lässt sich durch Wägung der pro Zeiteinheit aus der Kapillare ausfliessenden Menge und unter Berücksichtigung des sich mit dem Druckabfall über die Kapillare ändernden spezifischen Gewichtes bestimmen und ist in dem uns interessierenden Viskositätsbereiche vernachlässigbar [43] .

Die Druckmessung wird einerseits durch die Reibung zwischen Kolben und Zylinderwand und andererseits durch den Druckabfall im Reservoir, d.h. in der Bohrung oberhalb der Kapillare beeinflusst.

Beide Fehlermöglichkeiten wirken sich jedoch nur bei kleinen Druckmesswerten negativ aus. In solchen Fällen kann man die Grösse dieser Fehler gesamthaft dadurch bestimmen, dass man eine Messung des Extrusionsdruckes ohne Einsatz einer Kapillare durchführt.

Auch dieser Fehler ist für unsere Messungen vernachlässigbar [43] .

2. AUSWERTUNG

Wegen der unterschiedlichen Durchflussvolumina der beiden Rheometer mussten verschiedene Kapillaren verwendet werden, um im gleichen Bereich des Schergefälles zu bleiben. Die Tabelle I gibt Auskunft über die Dimensionen der verwendeten Kapillaren. Durch die Buchstaben V (= Viscosuisse) und I (= Instron) wird gekennzeichnet, bei welchem Rheometer dieselben eingesetzt worden sind.

Die Berechnung der Scherspannung und des Schergefälles aus den gemessenen Grössen geschieht für beide Geräte aus folgendem Grund unterschiedlich: Beim Viscosuisse-Rheometer werden Druck in atü und Durchsatz in cm^3/sec , während beim Instron-Rheometer eine Kraft in kp und eine Vorschubgeschwindigkeit in cm/min direkt gemessen werden. Dies ist in den nächsten beiden Abschnitten beschrieben.

Tabelle I

Kapillare	Material	Länge mm	Durchmesser mm	Toleranz im Durchmesser
V 1	rostfr. Stahl	60	3	$\pm 0,015$ mm
V 2	" "	45	3	$\pm 0,015$ mm
V 3	" "	50	2	$\pm 0,015$ mm
V 4	" "	30	2	$\pm 0,015$ mm
I 1	" "	1,9982"= 50,75 mm	0,05"= 1,27 mm	$\pm 0,5$ %
I 2	Wolframkarbid	4,0043"=101,79 mm	0,0491"=1,247mm	$\pm 0,5$ %

2.1. Berechnungen aus Messresultaten beim Viscosuisse-Rheometer

Das scheinbare Schergefälle an der Kapillarwand, $\dot{\gamma}_w$, wird direkt aus dem Durchflussvolumen berechnet, wobei dafür der Mittelwert aus der Messung des Pumpenfördevolumens und der Messung der Extrusionsmenge pro Zeiteinheit unter Zugrundelegung eines spezifischen Gewichtes von 1g/cm^3 eingesetzt wird (vergl. Messprotokolle im Anhang):

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4 Q}{\pi R^3} = \frac{32 Q}{\pi D^3}$$

oder
$$\underline{\underline{\dot{\gamma}_w = 9,55 \cdot Q / D^3}} \quad 27.$$

Q = Durchflussvolumen in cm^3/sec

D = Kapillardurchmesser in cm

Für die Berechnung der scheinbaren Schubspannung an der Kapillarwand wird der gemessene Druckabfall über der Kapillare direkt eingesetzt:

$$\tau_w = \frac{\Delta p \cdot D}{4 L} \quad [\text{kg/cm}^2]$$

oder
$$\underline{\underline{\tau_w = 0,245 \cdot 10^6 \frac{\Delta p \cdot D}{L} \quad [\text{dyn/cm}^2]}} \quad 28.$$

Δp = Druckabfall in atü

L = Kapillarlänge in cm

Die aus Gleichung 27 und 28 errechneten Werte sind zunächst nur die scheinbaren Grössen, aus denen man nach Einführung der entsprechenden Korrekturen die wirklichen Werte erhält.

Für die Berechnung der tatsächlichen maximalen Schubspannung an der Kapillarwand, $\bar{\tau}_W^*$, muss die Bagley-Korrektur herangezogen werden. Durch Auftragen des Extrusionsdruckes Δp über das Längen/Durchmesser-Verhältnis L/D für verschiedene Kapillarlängen und Verbinden der Punkte konstanter Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}_W$ erhält man Geraden, deren Schnittpunkt mit der negativen L/D - Achse den Korrekturfaktor m liefern.

Damit wird

$$\bar{\tau}_W^* = 0,245 \cdot 10^6 \frac{\Delta p \cdot D}{(L + D_m)} \quad 29.$$

=====

Mit der Rabinowitsch Korrektur n' , die aus der Steigung der Kurve $\log \bar{\tau}_W^*$ versus $\log \dot{\gamma}_W$ gewonnen wird, erhält man für das wahre Schergefälle

$$\dot{\gamma}_W^* = \left(\frac{3 n' + 1}{4 n'} \right) \dot{\gamma}_W$$

oder

$$\dot{\gamma}_W^* = \left(\frac{3 n' + 1}{4 n'} \right) \cdot 9,55 \cdot Q/D^3 \quad 30.$$

=====

nachdem für $\dot{\gamma}_W$ Gl. 27 eingesetzt worden ist.

Mit den Werten nach Gl. 29 und Gl. 30 wird nun weitergerechnet.
Es werden nacheinander daraus bestimmt:

- a) die wahre Fliesskurve $\tau_w^* = f(j_w^*)$
- b) das Fliessgesetz $\tau_w^* = (j_w^*)^n \cdot k$
- c) die wahre Viskosität $\eta^* = \frac{\tau_w^*}{j_w^*}$ in Funktion von j_w^*
- d) die Temperaturabhängigkeit von η^*
- e) die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität

2.2. Berechnungen aus Messresultaten beim Instron-Rheometer

Die für die Darstellung der Fliesskurve und Berechnung der dynamischen Viskosität nötigen Grössen werden aus den Dimensionen der Kapillare und des Rheometers sowie aus den Messbedingungen gewonnen.

Der Maximalwert der Schergeschwindigkeit an der Kapillarwand berechnet sich zu:

$$j_w^* = \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{32Q}{\pi D^3} = \frac{2v \cdot D_K^2}{15 D \cdot 3} \quad 31.$$

wobei Q = Durchflussvolumen in cm^3/sec
 v = Vorschubgeschwindigkeit des Kolbens in cm/min
 D_K = Kolbendurchmesser = 0,95 cm
 D = Kapillardurchmesser in cm

Damit wird Gl. 27 zu:

$$\underline{j_w^* = 0,12 \cdot v/D^3} \quad 32.$$

Der Extrusionsdruck wird aus der Extrusionskraft K [kp] und der Querschnittsfläche des Kolbens bestimmt:

$$\Delta p = \frac{4 K}{\pi D_K^2}$$

$$\underline{\underline{\Delta p = 1,385 \cdot 10^6 \cdot K \quad [\text{dyn/cm}^2]}} \quad 33.$$

Damit wird der Maximalwert der Schubspannung an der Kapillarwand, $\bar{\tau}_W$, berechnet:

$$\bar{\tau}_W = \frac{\Delta p \cdot D}{4 L} \quad 34.$$

wobei L = Kapillarlänge in cm ist.

Durch Einsetzen von Gl. 7 erhält man:

$$\underline{\underline{\bar{\tau}_W = 0,346 \cdot 10^6 \cdot \frac{K \cdot D}{L} \quad [\text{dyn/cm}^2]}} \quad 35.$$

Die aus Gl. 32 und Gl. 35 bestimmten Werte werden wiederum, analog der Verfahren beim Viscosuisse-Rheometer, mit den entsprechenden Korrekturen versehen und auf die wahre Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_W^*$ bzw. die wahre Schubspannung $\bar{\tau}_W^*$ umgerechnet und daraus die gleichen Größen bestimmt.

2.3. Abschätzung der Messgenauigkeit für beide Rheometer

Setzt man die in den Abschnitten IV. 1.1. und IV. 1.2. angegebenen Messgenauigkeiten für Druck und Durchsatz sowie die im Abschnitt IV. 2. beschriebenen Durchmesser-toleranzen der Kapillaren in die Berechnungsformeln der Abschnitte IV. 2.1. und IV. 2.2. ein, so resultieren daraus die nach dem Gausschen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechneten und in Tabelle 11 zusammengestellten mittleren relativen Fehler (Standardabweichung der Einzelwerte) für Scherspannung τ_w , Schergefälle $\dot{\gamma}_w$ und Viskosität η für die beiden Rheometer. Als Toleranz für die Kapillarlängen wurde $\pm 0,25\%$ eingesetzt. Für die Vorschubgeschwindigkeit am Instron-Rheometer wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ gerechnet.

Tabelle 11: Absolute Messgenauigkeit der Rheometer

Rheometer	mittl. Fehler von τ_w	mittl. Fehler von $\dot{\gamma}_w$	mittl. Fehler von η
Viscosuisse	$\pm 1,7\%$	$\pm 3\%$	$\pm 3,5\%$
Instron	$\pm 0,7\%$	$\pm 1,8\%$	$\pm 2\%$

Die schlechtere Genauigkeit des Viscosuissegerätes ist vor allem auf die um eine halbe Grössenordnung schlechtere Toleranz des Kapillardurchmessers zurückzuführen. Diese wirkt sich hauptsächlich auf Schergefälle und Viskosität aus, wo der Durchmesser in der dritten bzw. vierten Potenz eingeht.

In der Bestimmung der Scherspannung mit der gleichen Kapillare konnte mit beiden Rheometern eine Reproduzierbarkeit von $\pm 5\%$ erzielt werden. Dies gilt für Bereiche des Schergefälles über 300 sec^{-1} für das Viscosuissegerät und über 30 sec^{-1} für das Instronrheometer.

Bei kleineren Schergefällen ist die Reproduzierbarkeit schlechter. Sie beträgt maximal $\pm 15\%$ beim Viscosuisse-rheometer und ist bedingt durch die Auflösung des Druck-anzeigeeinstrumentes bei niederen Drücken. Beim Instrongerät ist sie maximal $\pm 10\%$ und rührt davon her, dass die Extrusionskräfte besonders bei höheren Temperaturen so klein sind, dass die Reibung zwischen Kolben und Zylinderinnenwand, die je nach Eindringtiefe des Kolbens zwischen 0,3 und 0,7 kp beträgt, eine erhebliche Rolle spielt.

In Tabelle III ist ein Beispiel eines Mess- und Auswertungsprotokolles einer Instronmessung wiedergegeben. Es sind darin zwei vollständig voneinander unabhängige Messungen am gleichen Probenmaterial bei gleicher Temperatur und mit der gleichen Kapillare miteinander verglichen. Die einzelnen Zahlen sind Mittelwerte verschiedener Einzelbestimmungen. Aus der Tabelle III ersieht man, dass der mittlere relative Fehler bei diesen beiden Messungen nirgends grösser als $\pm 3\%$ ist.

Die Übereinstimmung der Messpunkte verschiedener Kapillaren ist bei beiden Rheometern gut. Bis zu einem Schergefälle von ca. $1'000 \text{ sec}^{-1}$ beträgt die Abweichung vom Mittelwert nicht mehr als $\pm 5\%$. Ueber diesem Wert weichen die Messpunkte der einzelnen Kapillaren mehr voneinander ab und zwar ist das Mass der Abweichung abhängig von der Viskosität, also von Temperatur und Scherbeanspruchung.

Auf die Art und die Gründe dieser Abweichungen wird in einem folgenden Kapitel näher und ausführlicher eingegangen.

Tabelle III

Beispiel eines Protokoll- und Auswertungsblattes (Instron)

Material: 29 - SAX - 00 $\eta_{rel} = 3,05$ (96 % H₂SO₄; 20°C) Datum: 1. Messung 6.2.68
 Temperatur: 230 °C Feuchtigkeits: 0,075 % 2. Messung 11.7.68
 Kapillare: $\phi = 0,05'' = 1,247$ mm
 $L = 4'' = 101,79$ mm

Maschinenvorschub [cm/min]	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20	50
Kraft [kp] (gemittelt ab Papierstreifen)	1. Messung	16,3	31,3	73,86	136,85	243,2	482	740	1045	-
	2. Messung	16,5	31,75	74,21	136,13	242,5	491	755	1020	-
Druck [dyn/cm ²] · 10 ⁻⁶	1. Messung	11,62	22,6	43,3	102,2	189,3	336	667	1448	-
	2. Messung	12,3	22,85	43,9	102,7	188,5	335	680	1412	-
Schergefälle $\dot{\gamma}_w$ [sec ⁻¹]	3,1	6,19	12,38	31,0	61,9	123,8	310	619	1238	-
Schubspannung $\bar{\tau}_w = \bar{\tau}_w^* [\text{dyn/cm}^2] \cdot 10^{-5}$	0,356	0,691	1,325	3,13	5,8	10,28	20,40	31,3	44,30	-
	0,378	0,701	1,347	3,15	5,78	10,30	20,85	32,1	43,25	-
Mittelwert	0,367	0,696	1,336	3,14	5,79	10,29	20,625	31,7	43,825	-
Streuung ± %	3,0	0,72	0,82	0,32	0,17	0,10	1,1	1,26	1,1	-
$n' = \frac{d(\log \bar{\tau}_w)}{d(\log \dot{\gamma}_w)}$ [-]	0,925	0,925	0,925	0,925	0,925	0,805	0,671	0,562	0,445	-
wahres Schergefälle $\dot{\gamma}_w^*$ [sec ⁻¹]	3,16	6,31	12,63	31,6	63,1	131,3	348,0	739,0	1625,0	-
Viskosität η^* [Poise] · 10 ⁻³	11,6	11,03	10,57	9,94	9,18	7,84	5,93	4,29	2,70	-

V. E R G E B N I S S E

1. CHEMISCH - PHYSIKALISCHE KENNZAHLEN DES UNTERSUCHTEN
PROBENMATERIALS

Die Tabelle IV gibt eine Uebersicht über die chemisch-physikalischen Eigenschaften und die Herkunft der untersuchten Probenmaterialien.

Tabelle IV: Kennzahlen und Herkunft der Probenmaterialien.

Typ	Herkunft	η_{rel}	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	P_n	Zusätze
29-SAX-00	Viscosuisse	3,06	20,9	185	1,1 % Aminox
29-SNX-02	"	2,80	20,8	184	2 % Titandioxyd
42-VA-03	"	2,65	-	-	3 % "
49-VA-00	"	2,74	19,3	171	keine
29-SNX-12	"	2,78	22,3	197	12 % Titandioxyd
29-ARI-00	Enkalon (AKU)	2,91	20,7	183	keine
BS Ue 8011	Bayer	2,86	17,6	156	keine
24-V-016	Enkalon (AKU)	2,45	-	-	1,6 % Russ

Diese Parameter werden im Betrieb überwacht um die Gleichmässigkeit der Produktion zu gewährleisten.

Die relative Viskosität, η_{rel} , der Proben wurde in 96 % Schwefelsäure bei 20°C gemessen, wobei pro 25cm³ H₂SO₄ 250 mg Probenmaterial verwendet wurden. Die Genauigkeit dieser Bestimmung beträgt $\pm 0,02$ Einheiten.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht \bar{M}_n wird über Endgruppen-Bestimmung der Konzentrationen der Amino- bzw. Carboxyl-Endgruppen berechnet.

Die Konzentrationen der Endgruppen werden durch Titration bestimmt: Die der Aminoendgruppen photometrisch mit 0,01-normaler Salzsäure in 90 %iger Phenol-Methanol-Lösung, jene der Carboxylendgruppen mit 0,1-normaler Kalilauge in Benzylalkohol-Lösung mit Phenolphthalein als Indikator.

Der Polymerisationsgrad P_n gibt die durchschnittliche Länge des Kettenmoleküls an in Einheiten der Grundmoleküllänge. Dieser wird bestimmt durch die Division des zahlenmittleren Molekulargewichtes durch das Gewicht des Grundbausteins.

Alle Proben hatten bei ihrem Einsatz zur Messung einen Restfeuchtigkeitsgehalt, der weniger als 0,1 % betrug. Dieser Gehalt wurde nach der Titrationsmethode von Karl Fischer bestimmt mit einer Genauigkeit von $\pm 0,03\%$ [73] .

2. MESSRESULTATE

2.1. Die Scherspannung in Abhängigkeit des Schergefälles (Fließkurve)

In Abb. 6 sind die aus den Messwerten der Instronkapillare mit kleinster Länge ($L = 50,75$ mm, $D = 1,27$ mm) erhaltenen scheinbaren Fließkurven des Probenmaterials BS Ue 8011 bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen.

Übereinstimmend mit Angaben aus der Literatur [14] ersieht man aus Abb. 6, dass das Material bis zu einer Scherspannung von $2 \cdot 10^5$ dyn/cm² dem Newtonschen Gesetz gehorcht. Erst über dieser genannten Spannung bzw. über einem Schergefälle von 10^2 sec⁻¹ wird das Verhalten nicht-Newtonsch und zwar umso mehr, je höher die Scherbeanspruchung wird.

Um von diesen Fließkurven der Abb. 6 auf die wahren Fließkurven und wahren Viskositätswerte zu kommen, müssen Fehler berücksichtigt werden, die von der speziellen Dimensionierung der betreffenden Kapillare herrühren. Dies geschieht gesamthaft, wie im Kapitel III schon erwähnt, durch Vergleich der Messungen und Resultate von verschiedenen Kapillaren mit verschiedenen Längen-Durchmesser-Verhältnissen. So wurden alle Probenmaterialien mit mindestens zwei verschieden dimensionierten Kapillaren gemessen, am Viscosuisse-Rheometer zum Teil mit bis zu vier verschieden dimensionierten Kapillaren, wobei jeweils zwei gleichen Durchmesser aber verschiedene Längen hatten.

Die Kurven wurden auf zwei Blättern gezeichnet, damit eine bessere Uebersicht gewahrt bleibt.

In den Abb. 7a und 7b sind solche aus Messwerten mit dem Viscosuisse-Rheometer erhaltenen stationären scheinbaren

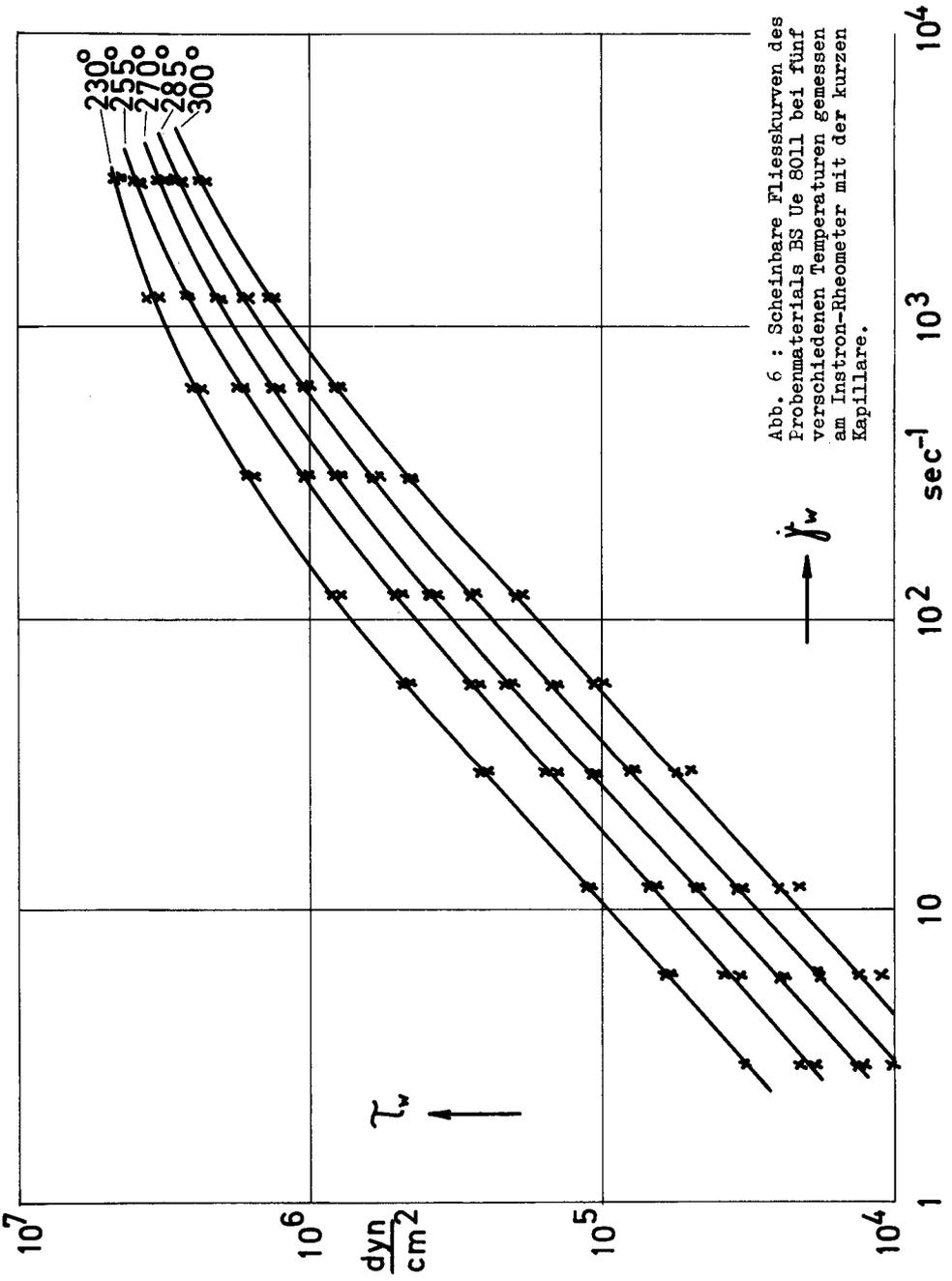


Abb. 6 : Scheinbare Fließkurven des Probenmaterials BS Ue 8011 bei fünf verschiedenen Temperaturen gemessen am Instron-Rheometer mit der kurzen Kapillare.

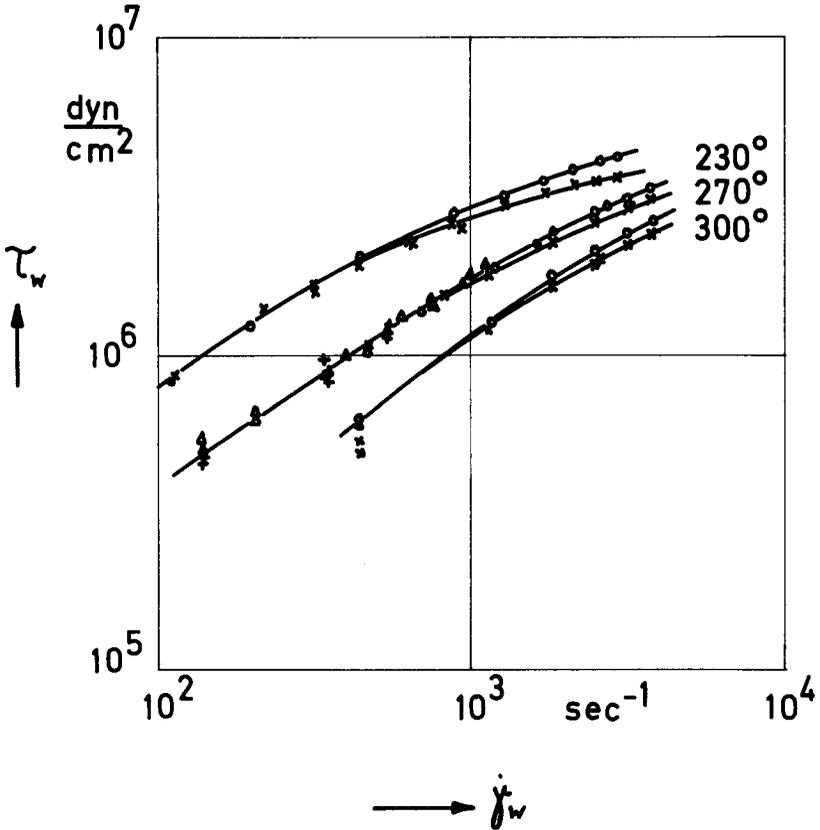


Abb. 7a : Scheinbare Fließkurven des Probenmaterials BS Ue 8011 bei drei verschiedenen Temperaturen gemessen mit verschiedenen Kapillaren am Viscosuisse-Rheometer. (x: D=2mm, L=50mm; o: D=2mm, L=30mm; +: D=3mm, L=60mm; D=3mm, L=45mm.)

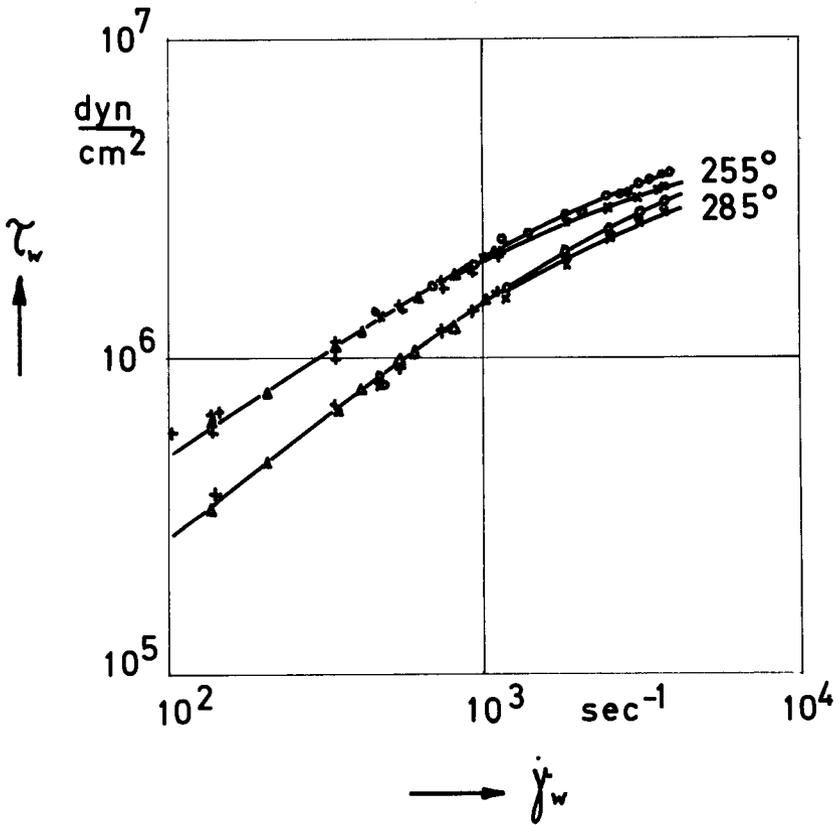


Abb. 7b : Scheinbare Fließkurven des Probenmaterials BS Ue 8011 bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen mit verschiedenen Kapillaren am Viscosuisse-Rheometer.

Fließkurven dargestellt. Hierzu wurde wieder das Polymer BS Ue 8011 eingesetzt. Man verwandte vier verschiedene Kapillaren ($L = 60$ und 45 mm bei $D = 3$ mm und $L = 50$ und 30 mm bei $D = 2$ mm) bei Temperaturen von 255°C bis 285°C , sowie zwei verschiedene Kapillaren ($L = 50$ und 30 mm bei $D = 2$ mm) bei Temperaturen von 230°C und 300°C . Der Bereich des Schergefälles erstreckt sich für einen Kapillardurchmesser je über eine Zehnerpotenz (bedingt durch den Variationsbereich des Zahnradpumpenbetriebes). Bei Verwendung aller Kapillaren erhält man so einen Bereich, der sich von 100 bis $4'000 \text{ sec}^{-1}$ erstreckt mit Ueberlappung der Messpunkte im Intervall 400 bis $1'000 \text{ sec}^{-1}$.

Die Scherspannung variiert je nach Temperatur zwischen $3 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2$, was Druckgefällen von maximal 380 kp/cm^2 entspricht.

Bei Schergefällen von über $1'000 \text{ sec}^{-1}$, die nur mit den Kapillaren von 2 mm Durchmesser erreicht werden, weichen die Messpunkte der Kapillaren verschiedener Länge voneinander ab und zwar liegen jene der längeren Kapillare ($L = 50$ mm) tiefer. Die Abweichung ist viskositätsabhängig, d.h. sie ist umso grösser und beginnt umso eher, je höher das Schergefälle und je tiefer die Temperatur ist (Abb. 7a und 7b).

Bei der Temperatur von 230°C tritt die erwähnte Abweichung schon bei einem Schergefälle von ca. 400 sec^{-1} ein (Abb. 7a). Bei 300°C beginnt sie dafür erst bei $1'200 \text{ sec}^{-1}$ (Abb. 7b).

Zur Kontrolle, ob dieser Effekt vom Polymer abhängig ist, wurde mit den Kapillaren der Bohrung 2 mm weitere Polymere untersucht. Die Abweichung trat bei allen Materialien ein (Abb. 8: Polymer 29-SNX-02 bei 230°C und 285°C ; Abb. 9: Polymer 29-SAX-00 bei 285°C ; Abb. 10: a = Polymer 29-ARI-00 b = Polymer 24-V-016 beide bei 270°C).

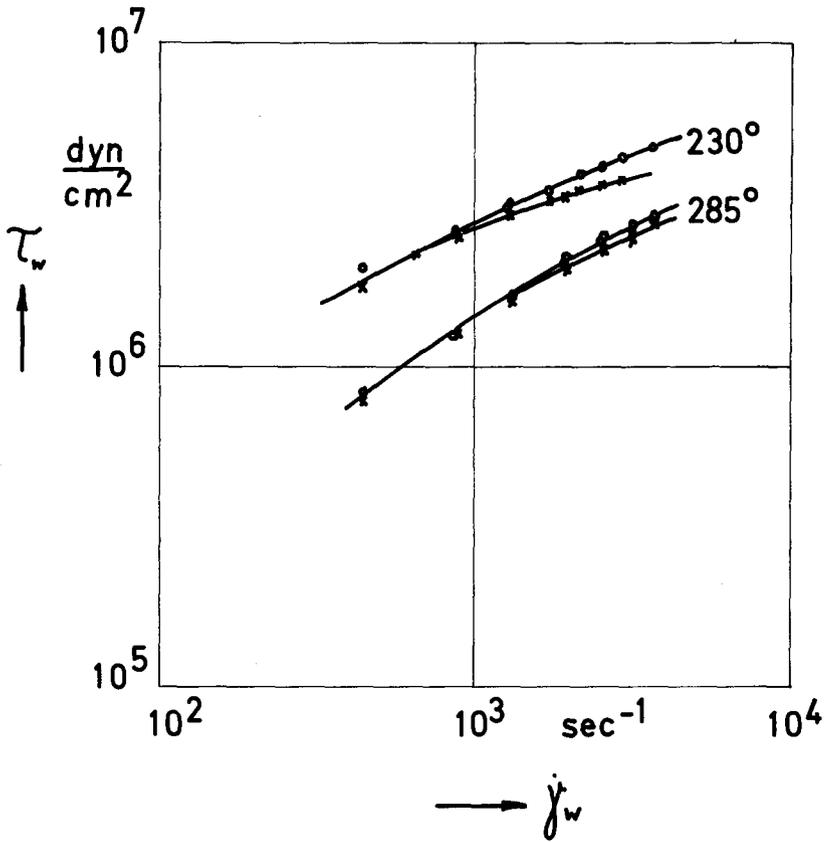


Abb. 8 : Scheinbare Fließkurven des Probenmaterials 29-SNX-02 bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen mit zwei verschiedenen Kapillaren am Viscosuisse-Rheometer. (x: $D=2\text{mm}$, $L=50\text{mm}$; o: $D=2\text{mm}$, $L=30\text{mm}$.)

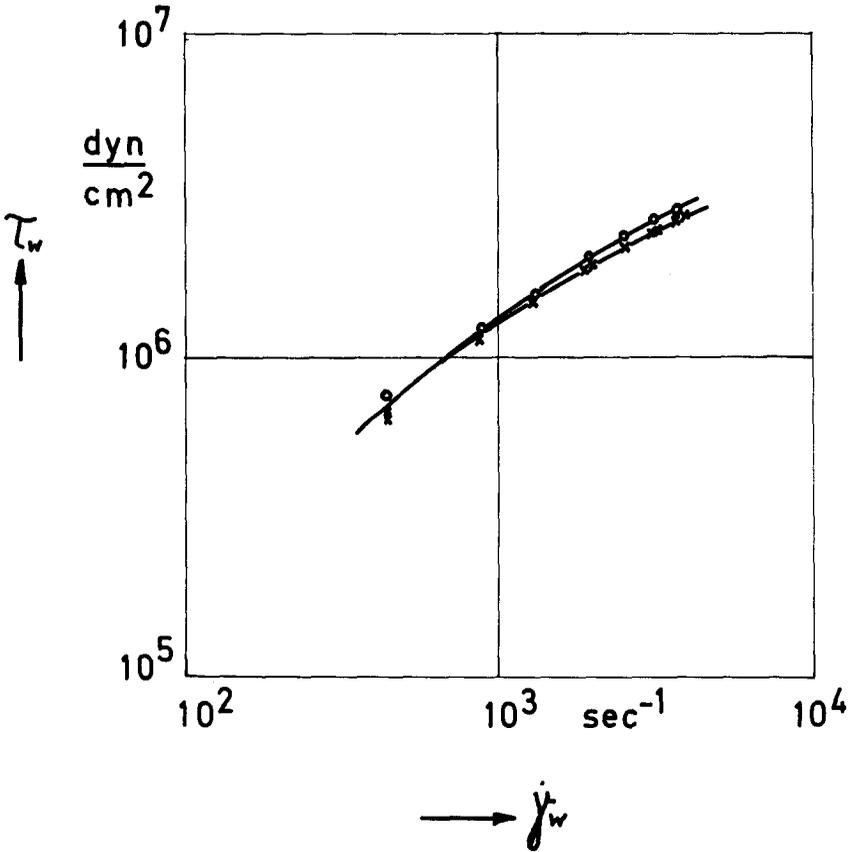


Abb. 9 : Scheinbare Fließkurve des Probenmaterials 29-SAX-00 bei 285°C gemessen mit den gleichen Kapillaren wie in Abb.8 am Visco-suisse-Rheometer.

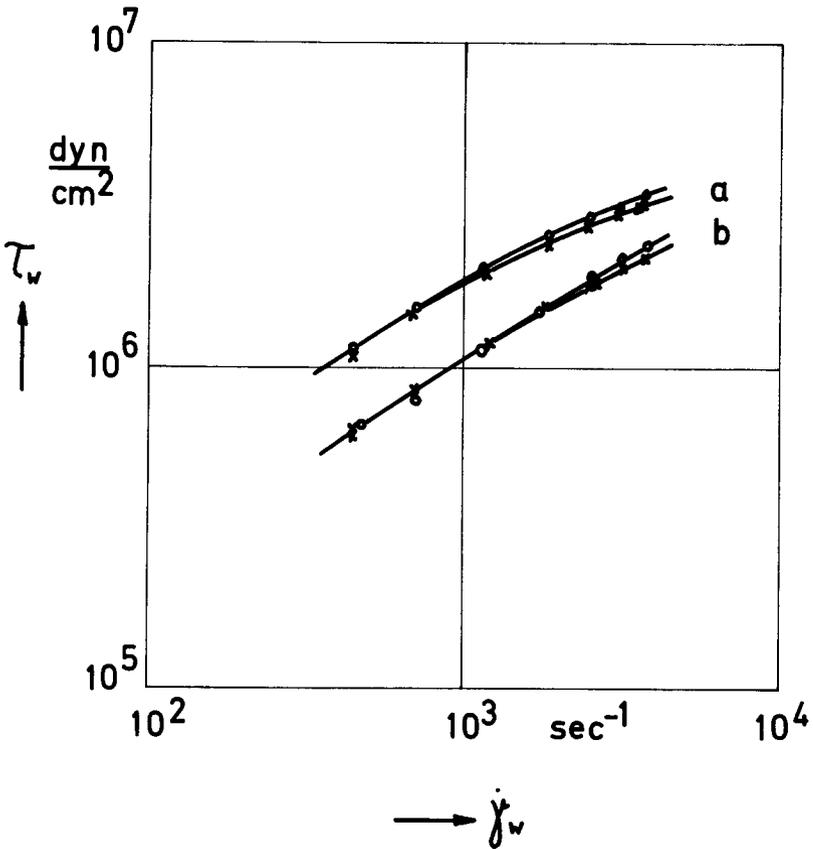


Abb. 10 : Scheinbare Fließkurven der Probenmaterialien 29-ARI-00 (a) und 24-V-016 (b) bei 270°C gemessen mit den gleichen Kapillaren wie in Abb.8 am Viscosuisse-Rheometer.

Unterhalb 10^3 sec^{-1} besteht kein Unterschied zwischen den Kapillaren verschiedener Länge. Darüber jedoch liegt die Fliesskurve der längeren Kapillare in jedem Falle tiefer. Die Grösse des Unterschiedes der beiden Kurven ist nur von der Viskosität und damit von der Temperatur abhängig.

Diese Unterschiede können auf keinen Fall durch eine Ungenauigkeit in der Messung erklärt werden, sondern wurden in vielen Versuchen immer wieder bestätigt.

Im Gegensatz zu den bisher gezeigten adiabatischen Fliesskurven sind in den Abb. 11 und 12 unter quasiisothermen Bedingungen gemessene Fliesskurven des Probenmaterials BS Ue 8011 aufgetragen. Das Ergebnis auf Abb. 11 erhielt man mit den Kapillaren von 2mm Durchmesser bei 270°C . Das Resultat auf Abb. 12 wurde unter sonst gleichen Bedingungen aber bei einer Temperatur von 255°C gefunden. In beiden Abb. 11 und 12 sind gestrichelt die adiabaten Fliesskurven aus den Abb. 7a und 7b hinzugezeichnet.

Ausserdem wurde derselbe Vergleich zwischen quasiisothermen und stationären Fliesskurven in den Tabellen V und VI numerisch dargestellt. Zur besseren Uebersicht werden die bei den verschiedenen Schergefällen im stationären (Spalten 2 und 3) und im quasiisothermen (Spalten 5 und 6) Fall ermittelten Scherspannungen für beide Kapillaren aufgeführt und in ihren Differenzen miteinander verglichen (Spalten 4, 7, 8 und 9).

Man erkennt, dass die Abhängigkeit der Scherspannung von der Kapillarlänge im stationären Fall grösser ist als im quasiisothermen (Vergleich Spalte 4 mit 7). Der Unterschied zwischen stationären und quasiisothermen Messwerten ist bei der längeren Kapillare grösser (Spalte 8) als bei der kürzeren (Spalte 9). Ausserdem beginnen die Abweichungen im stationären Fall bei

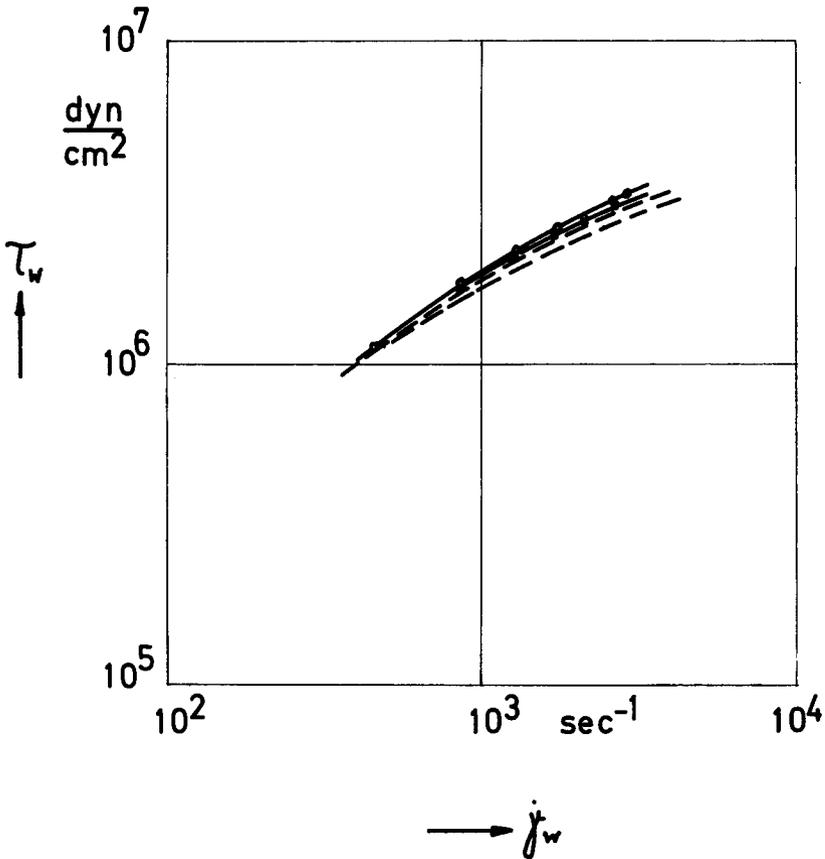


Abb. 11 : Vergleich der scheinbaren isothermen Fließkurve mit der scheinbaren stationären Fließkurve des Probenmaterials BS Ue 8011 bei 270°C.

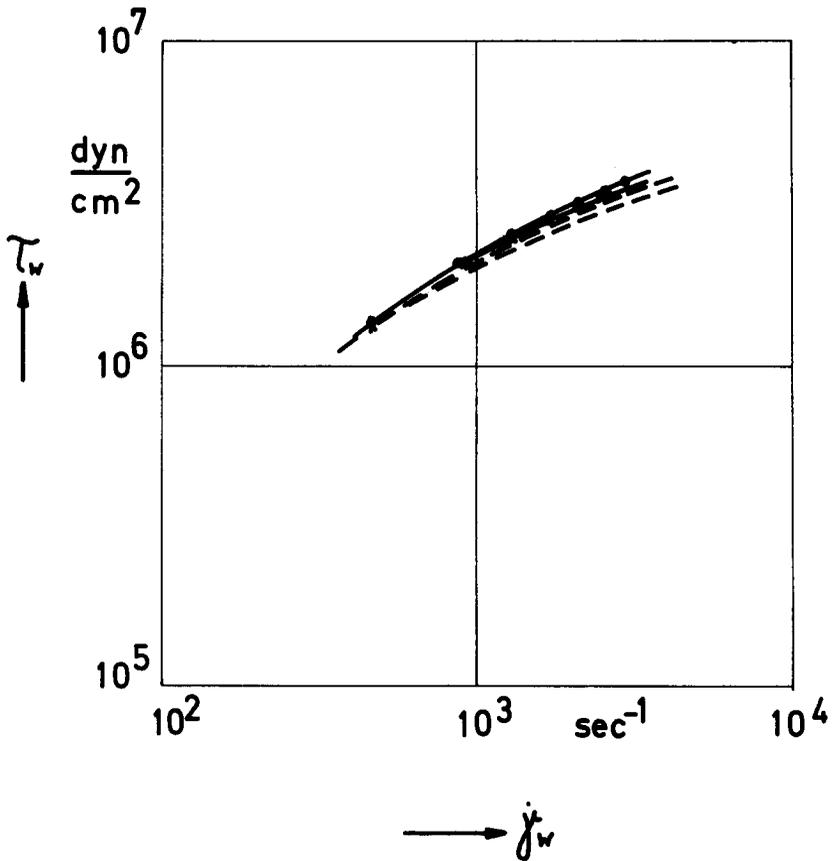


Abb. 12 : Vergleich der scheinbaren isothermen Fließkurve mit der scheinbaren stationären Fließkurve des Probenmaterials BS Ue 8011 bei 255°C.

Tabelle VI: Vergleich der scheinbaren Scherspannung bei verschiedenen Schergefällen gemessen mit zwei verschiedenen langen Kapillaren von 2mm Durchmesser bei einer Polymertemperatur von 270°C vor der Kapillare (Probenmaterial BS Ue 8011)

Schergefälle $\text{sec}^{-1} \cdot 10^{-2}$	stationäre Messung		quasiisotherme Messung		Differenzen stat.-quasiisoth.			
	Scherspannung $\text{dyn/cm}^2 \cdot 10^{-6}$		Scherspannung $\text{dyn/cm}^2 \cdot 10^{-6}$		Differenz %			
	L = 50 mm	L = 30 mm	L = 50 mm	L = 30 mm	5-2/5	6-3/6		
4,6	1,13	1,145	1,13	1,145	0	0		
8,6	1,72	1,83	1,79	1,83	3,91	0		
13,0	2,16	2,29	2,26	2,32	4,43	1,30		
17,2	2,45	2,58	2,62	2,66	6,50	3,0		
21,2	2,72	2,86	2,91	3,02	6,53	5,30		
26,0	3,06	3,19	3,17	3,27	3,47	2,45		
29,0	-	3,39	-	3,52	-	3,70		
1	2	3	4	5	6	7	8	9

kleineren Schergefällen als im quasiisothermen.

Bemerkenswert ist, dass die Differenzen zwischen stationärer und quasiisothermer Messung (Spalte 9) erst ansteigen, um nach einem maximalen Wert wieder leicht abzufallen. Hierauf wird in einem der nächsten Abschnitte noch näher eingegangen.

Als nächstes sind in den Abb. 13 bis 19 Fließkurven aller in Tabelle IV aufgeführten Probenmaterialien dargestellt, welche im Gegensatz zu den bisher gezeigten Resultaten mit dem Instron-Rheometer erhalten wurden. Dazu wurden wieder zwei verschiedene Kapillarlängen bei gleichem Durchmesser ($D = 0,05'' = 1,27 \text{ mm}$, $L = 4'' = 101,709 \text{ mm}$ und $L = 2'' = 50,75 \text{ mm}$) verwandt.

Der Bereich des Schergefalles erstreckt sich für beide Kapillaren über drei Zehnerpotenzen von 3 bis $3'000 \text{ sec}^{-1}$. Der Scherspannungsbereich je nach Temperatur und Viskosität der Schmelze von 10^4 , als Minimum für die $2''$ -Kapillare, bis zu ca. $5 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2$, als Maximum für die $4''$ -Kapillare. Dies entspricht maximalen Druckgefällen von ca. 1400 kp/cm^2 .

Alle Proben wurden bei 230°C und 285°C gemessen (Abb. 13 bis 18), das Material BS Ue 8011 wurde zusätzlich noch bei 255°C , 270°C und 300°C untersucht.

Bei Schergefällen von über 200 sec^{-1} findet man auch hier wieder eine Abweichung der Messpunkte der verschieden langen Kapillaren, wobei jedoch in diesem Fall genau das Umgekehrte als beim Viscosuisse-Rheometer eintritt: die längere Kapillare ergibt die höheren Schubspannungswerte.

Auch diese Abweichung kann nicht auf eine Ungenauigkeit der Messung zurückzuführen sein, denn jeder Punkt resultiert, wie beim Viscosuissegerät, aus einer von der andern völlig unabhängigen Messung und stellt selbst wieder einen Mittelwert aus mehreren Einzelmessungen dar.

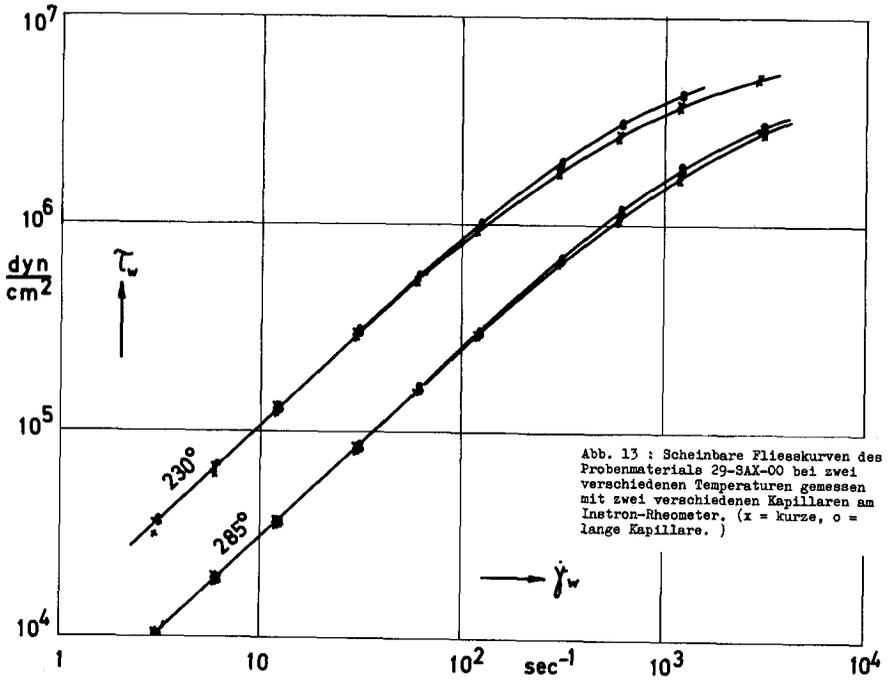


Abb. 13 : Scheinbare Fließkurven des Probenmaterials 29-SAX-00 bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen mit zwei verschiedenen Kapillaren am Instron-Rheometer. (x = kurze, o = lange Kapillare.)

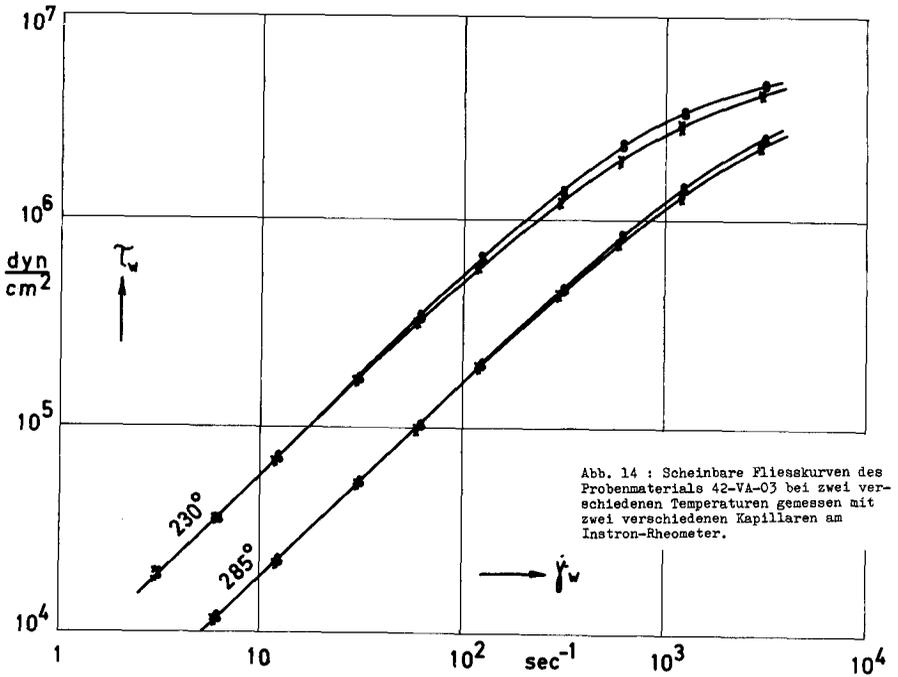
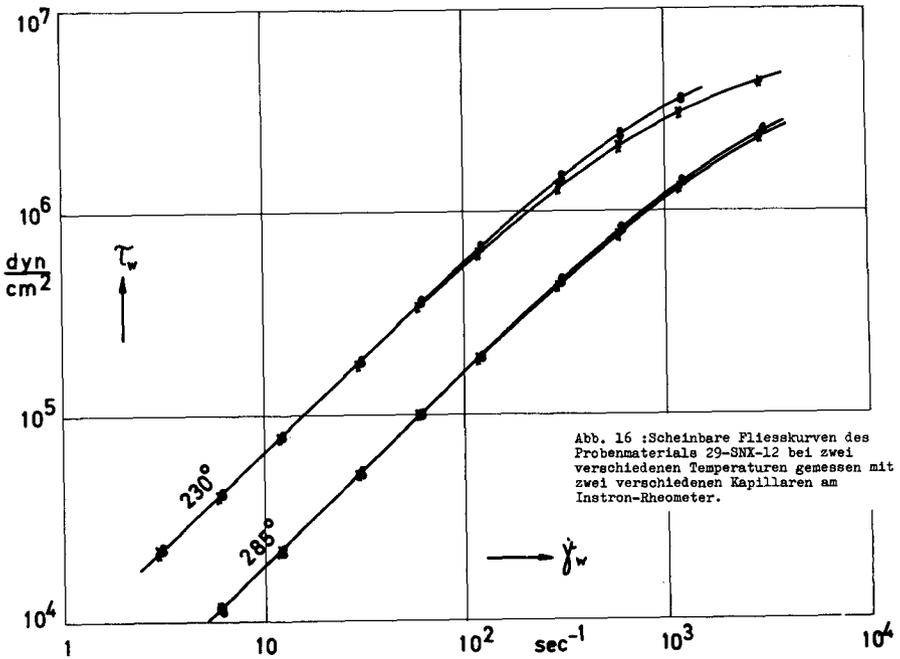
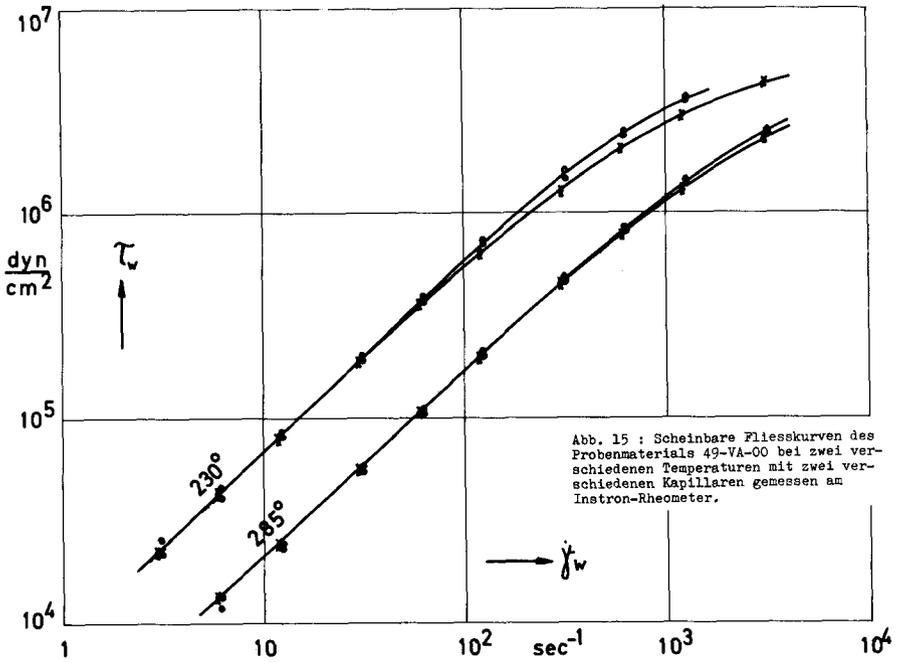
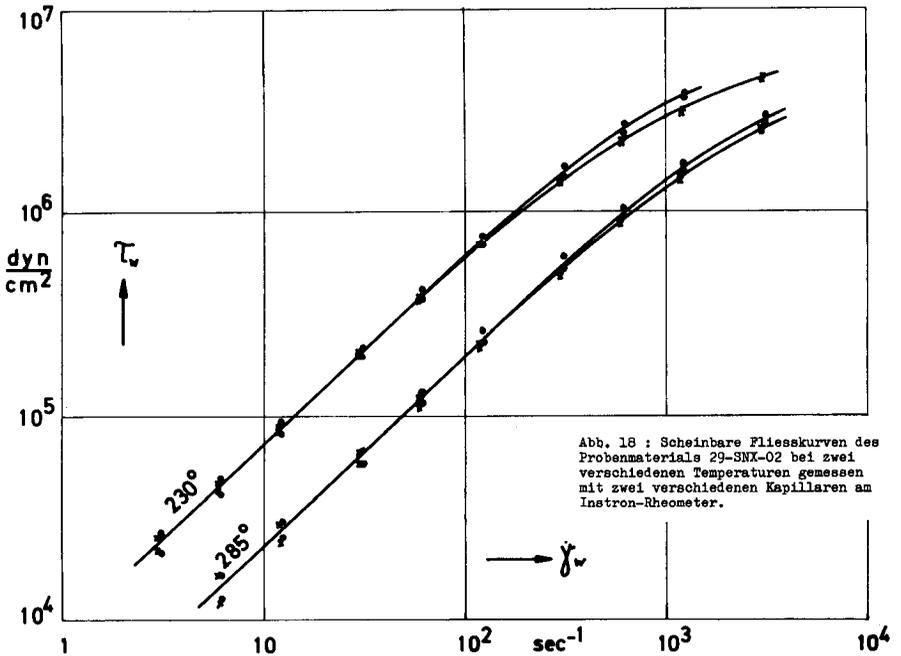
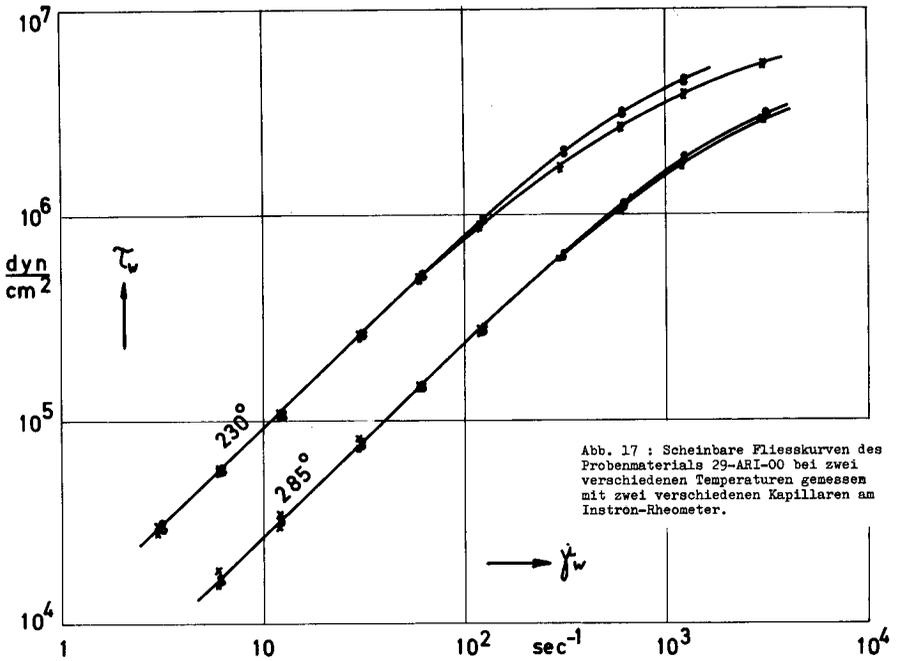
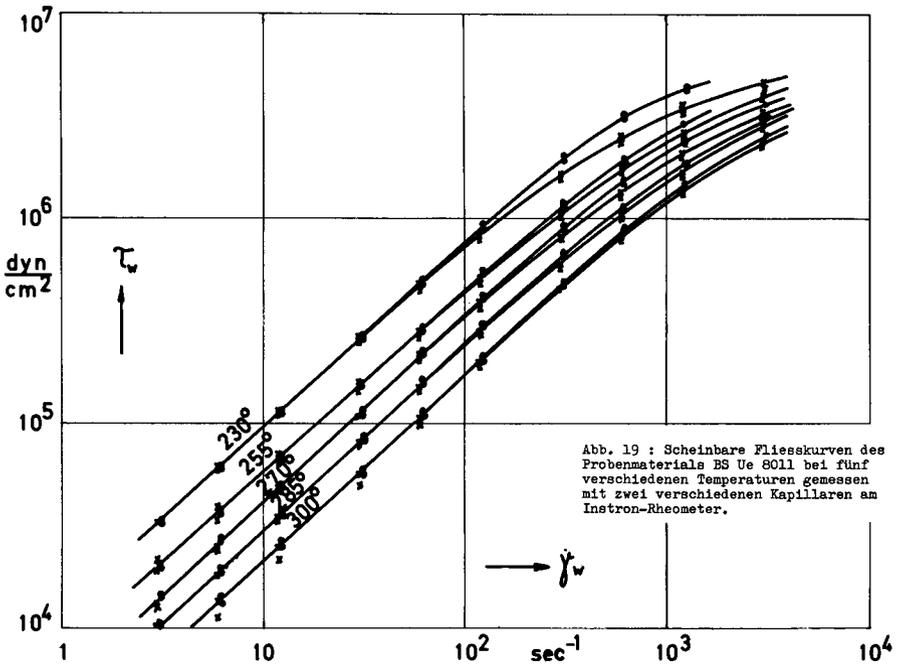


Abb. 14 : Scheinbare Fließkurven des Probenmaterials 42-VA-03 bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen mit zwei verschiedenen Kapillaren am Instron-Rheometer.







Und auch in diesem Fall ist die Abweichung umso grösser, je höher die Schmelzviskosität ist bzw. je tiefer die Temperatur und je höher die Scherbeanspruchung ist.

Eine Erklärung für diese scheinbaren Diskrepanzen (zwischen den Messungen mit beiden Rheometern als auch zwischen den Messungen mit verschiedenen Kapillardimensionen) wird im nächsten Abschnitt gegeben, wobei versucht wird, durch Anbringung von Korrekturen zu einer von der Messmethode unabhängigen wahren oder absoluten Fließkurve zu kommen.

2.2. Auswertung der Messresultate unter Berücksichtigung verschiedener Korrekturen

Eines der wesentlichen Ergebnisse der beschriebenen Messungen lässt sich folgendermassen zusammenfassen:

bei hohem Schergefälle ist der Messwert der scheinbaren Scherspannung von der Kapillarlänge abhängig.

Allerdings hat die Abhängigkeit der Scherspannung von der Kapillarlänge beim Instron-Rheometer umgekehrtes Vorzeichen als beim Viscosuissegerät und muss deshalb auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein. In den folgenden Abschnitten wird versucht, diese Ursachen aufzufinden und durch entsprechende Korrekturen zu berücksichtigen.

2.2.1. Die Abschätzung der verschiedenen Einflussgrössen bei den adiabatischen Messungen

Beim Viscosuisse-Rheometer können Abweichungen grundsätzlich durch folgende Effekte hervorgerufen werden:

- 1) Durch die Einlaufeffekte, die bei Längen-Durchmesser-Verhältnissen von 25 bzw. 15 sicher ins Gewicht fallen.
- 2) Durch eine Viskositätsabnahme infolge Temperaturerhöhung durch Reibung in der Schmelze, die im adiabatischen Fall dem Druckgefälle proportional ist.
- 3) Durch eine Viskositätsabnahme verursacht durch die Kompressibilität der Schmelze, da sie infolge der Volumenverminderung umso langsamer fliesst je grösser der Druck ist.

Alle diese genannten Möglichkeiten bewirken geringere scheinbare Schubspannungen mit zunehmender Kapillarlänge, wie sie im vorliegenden Fall gemessen werden konnten (Abb. 6 bis 12).

Während die Abweichung der scheinbaren Fliesskurven von der wahren Fliesskurve, welche durch die Einlaufeffekte entstehen, mit zunehmender Kapillarlänge kleiner werden, ergibt sich umgekehrt infolge der Reibungserwärmung und der Kompressibilität eine Zunahme der Abweichung mit zunehmender Kapillarlänge. Dabei wäre der erstgenannte Fehler mit dem Bagley-Verfahren leicht zu korrigieren, während der Fehler durch die Temperaturerhöhung nicht genau korrigiert werden kann, weil die Temperatur der Schmelze lediglich vor und nach der Kapillare bekannt ist. Es wäre somit eine Annahme über den Temperaturverlauf in der Kapillare zu treffen.

Der Fehler, verursacht durch die Kompressibilität der Schmelze, könnte ebenfalls nur sehr ungenau erfasst werden, dürfte aber hier, wo maximale Druckgefälle von nur 380 kp/cm^2 auftreten und bei einer Kompressibilität der Schmelze in der Grössenordnung von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{kp}$ [12], vernachlässigbar sein.

Die Abschätzung, ob sich Einlaufeffekte oder Temperatureffekte stärker auswirken, ist nicht sehr einfach, aber dennoch notwendig, um die verschiedenen Messungen in Einklang zu bringen. Gerade wegen der Gegenläufigkeit der beiden Effekte, ist es wichtig, für die Bestimmung der wahren Fliesskurve festzustellen, welcher Anteil jedem der beiden Fehler zukommt. Würde man nämlich einfach an die adiabatische Fliesskurve die Bagley-Korrektur anbringen, so würden diese Kurven noch mehr zu tiefen Schubspannungen hin verfälscht.

Für die Abschätzung muss die stationäre, adiabate Fliesskurve mit der quasiisothermen verglichen werden, denn je konstanter die Kapillartemperatur bzw. je besser die Temperierung der Kapillare ist, desto geringer wird die verursachte Kapillarabhängigkeit der Fliesskurven [63].

Der Vergleich der Fliesskurven in den Abb. 11 und 12 und vor allem der Vergleich der Messwerte in den Tab. V und VI zeigt, dass im quasiisothermen Versuch die Messdrücke bis zu 10 %

höher sind als die stationären. Der Unterschied ist umso grösser, je länger die Kapillare und je tiefer die Temperatur ist. Dies bedeutet, dass die Messdrücke umso mehr durch die infolge Reibungswärme eintretende Temperaturerhöhung in der Kapillare reduziert werden, je höher der absolute Messdruck ist. Dies entspricht der Theorie und es wäre illusorisch, Einlaufeffekte korrigieren zu wollen, ohne vorerst die eingetretene Temperaturerhöhung zu berücksichtigen, weil dadurch der Temperatureffekt noch verstärkt wird.

Dass die Differenz zwischen den stationären und quasiisothermen Messungen an einer Kapillare zuerst zunimmt und dann bei höherem Schergefälle wieder kleiner wird, liegt daran, dass die Messpunkte nacheinander und jene mit hohem Schergefälle am Schluss bestimmt worden sind. Das Messen der Werte mit hohem Schergefälle zu Beginn ist aus apparativen Gründen nicht möglich, der Druckstoss ist zu gross für die Scherstiftsicherung der Zahnradschleife.

Die unvermeidlich eintretende Temperaturerhöhung beginnt sich somit schon wieder auszuwirken und zwar nach einer Zeit von ca. 1 Minute bzw. nach einer Temperaturzunahme von ca. $3-4^{\circ}\text{C}$ gegenüber dem Anfangswert.

Ausserdem erkennt man aus den Tab. V und VI, dass die quasiisothermen Fliesskurven in Abhängigkeit der Kapillarlänge nur mehr eine ungefähr halb so grosse Abweichung gegenüber den stationären Kurven aufweisen (Vergleich der Spalte 7 mit Spalte 4 in Tab. V und VI). Es darf somit angenommen werden, dass bei wirklich isothermen Verhältnissen die festgestellten Differenzen der kapillarabhängigen Fliesskurven noch kleiner werden. Selbst unter der Annahme, es würde sich die Differenz nur auf die Hälfte reduzieren, käme man auf einen maximalen Unterschied von ca. 8 % in Abb. 7a (Kurven bei 230°C und $3'000 \text{ sec}^{-1}$), was bereits innerhalb der Reproduzierbarkeit der Messungen liegt, d.h. die Reproduzierbarkeit der Messresultate

würde bei isothermen Verhältnissen auch im Bereich hoher Schergefälle innerhalb der Grenzen von $\pm 5\%$ liegen.

Das zeigt bereits, dass die Anwendung des Bagley-Korrekturverfahrens sich für die isothermen Messungen erübrigt. Um noch zu demonstrieren von welcher Größenordnung diese Korrektur ist, wurde sie auf die Fließkurven der quasi-isothermen Messung der Abb. 11 und 12 bzw. der Tab. V und VI angewandt (Abb. 20). Es resultiert daraus ein Korrekturfaktor von maximal $2,25 \frac{L}{R}$ und damit würde sich eine Übereinstimmung der kapillarabhängigen Fließkurven von $\pm 1\%$ ergeben. Dieser Korrekturwert ist in Anbetracht der relativ kurzen Kapillaren sehr klein und ergibt maximale Korrekturen von 4% , die kleiner als die Messgenauigkeit sind.

Wegen des kleinen $\frac{L}{R}$ -Bereiches wurden in Abb. 20 die Verbindungslinien der Messpunkte durch Geraden approximiert.

Somit stellte sich hier das Problem, ob sich die stationären, adiabaten Messungen auf wirklich isotherme Verhältnisse korrigieren lassen. Hierzu wurde ein eigenes Verfahren entwickelt, das im folgenden erläutert werden soll.

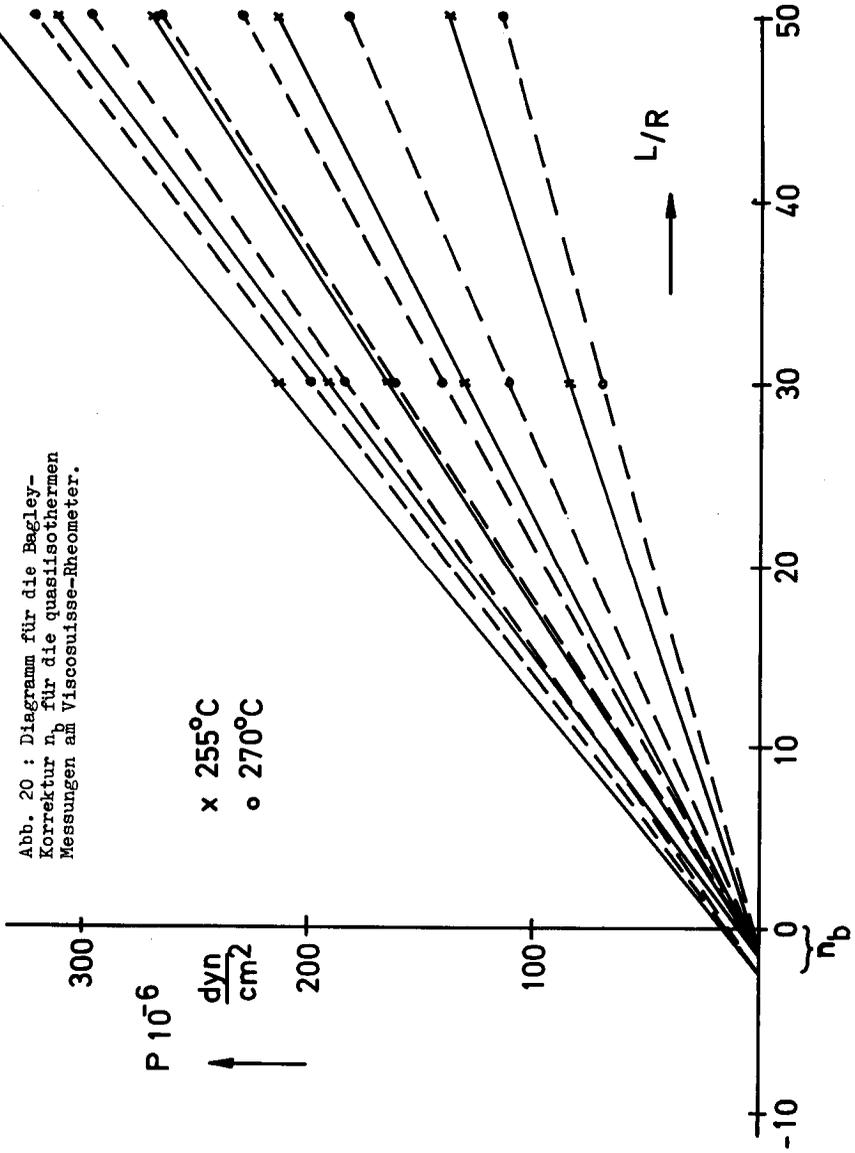
2.2.2. Die Umrechnung von adiabatischen auf isotherme scheinbare Fließkurven

Die Korrektur adiabater Messresultate auf isotherme erfolgt unter Zuhilfenahme der gemessenen Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

Die zu den einzelnen adiabaten Druckmesswerten gehörende Temperatur der Schmelze am Austritt der Kapillare wurde gemessen. Da die Temperatur dort den Maximalwert erreicht hat, errechnet man eine mittlere Temperaturerhöhung nach Gl. 26, welche etwa $\frac{2}{3}$ der gemessenen Temperaturerhöhung entspricht.

Sinkt infolge Temperaturerhöhung die Viskosität, so ändert sich nur die Scherspannung bzw. der Druck während die Schergeschwindigkeit konstant bleibt, d.h. aber, isothermer und adiabater Druckmesswert sind auf das gleiche Schergefälle zu beziehen.

Abb. 20 : Diagramm für die Begley-Korrektur n_b für die quasiisothermen Messungen am Viscosuisse-Rheometer.



Hat man deshalb bei zwei verschiedenen Temperaturen der Schmelze bei gleichen Schergeschwindigkeiten die adiabatischen Drücke ermittelt, so lassen sich daraus durch Extrapolation die zugehörigen isothermen Druckwerte bestimmen, wie es im folgenden ausführlich, d.h. für fünf verschiedene Temperaturen und zwei verschiedene Kapillaren beschrieben wird.

In den Abb. 21a bis e ist das Schergefälle in Funktion der mit den beiden Kapillaren von 2mm Durchmesser gemessenen adiabaten Druckwerte des Probenmaterials BS Ue 8011 mit der Kapillarlänge als Parameter dargestellt. Abb. 22a und b enthalten die adiabaten Druckmesswerte in Funktion der tatsächlichen Kapillartemperatur, errechnet aus Messtemperatur plus $\frac{2}{3}$ der gemessenen maximalen Temperaturerhöhung am Kapillaraustrittsende für die fünf verschiedenen Messtemperaturen (vgl. Messprotokolle im Anhang) und daraus erhält man die Temperaturerhöhungskurve (gestrichelt eingezeichnet).

Man bestimmt nun aus den Abb. 21a bis e für einzelne konstante Schergefälle die fünf Druckmesswerte in Funktion der Messtemperatur und für beide Kapillarlängen. Diese Punkte überträgt man in die Abb. 22 auf die Druck-Temperaturerhöhungskurven (Punkte in Abb. 22) und erhält so eine Kurvenschar mit dem Schergefälle als Parameter (ausgezogene Kurven). Schneidet man diese Kurvenschar mit den Isothermen der entsprechenden Mess- bzw. Ausgangstemperaturen, so erhält man in den Schnittpunkten die jeweiligen isothermen Druckwerte. Daraus lässt sich die isotherme Scherspannung und somit die isotherme Fließkurve bestimmen.

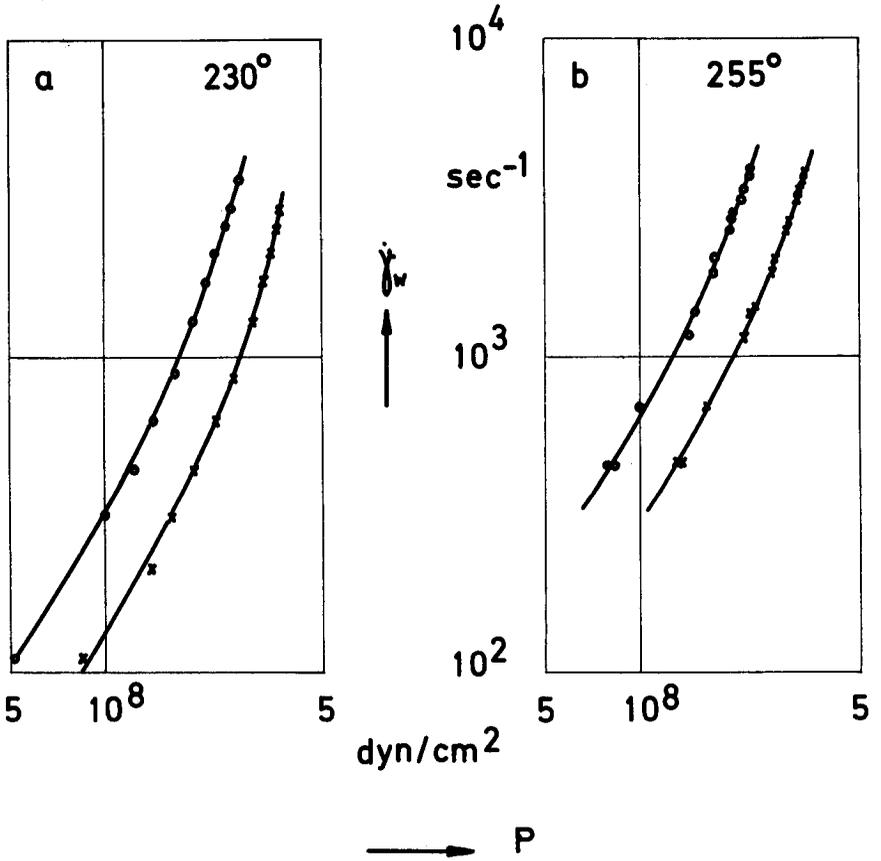


Abb. 21 a und b : Schergefälle in Funktion des adiabaten Druckes für das Probenmaterial BS Ue 8011 bei 230 und 255°C gemessen mit zwei Kapillaren von 2 mm Durchmesser am Viscosuisse-Rheometer. (o = kurze, x = lange Kapillare).

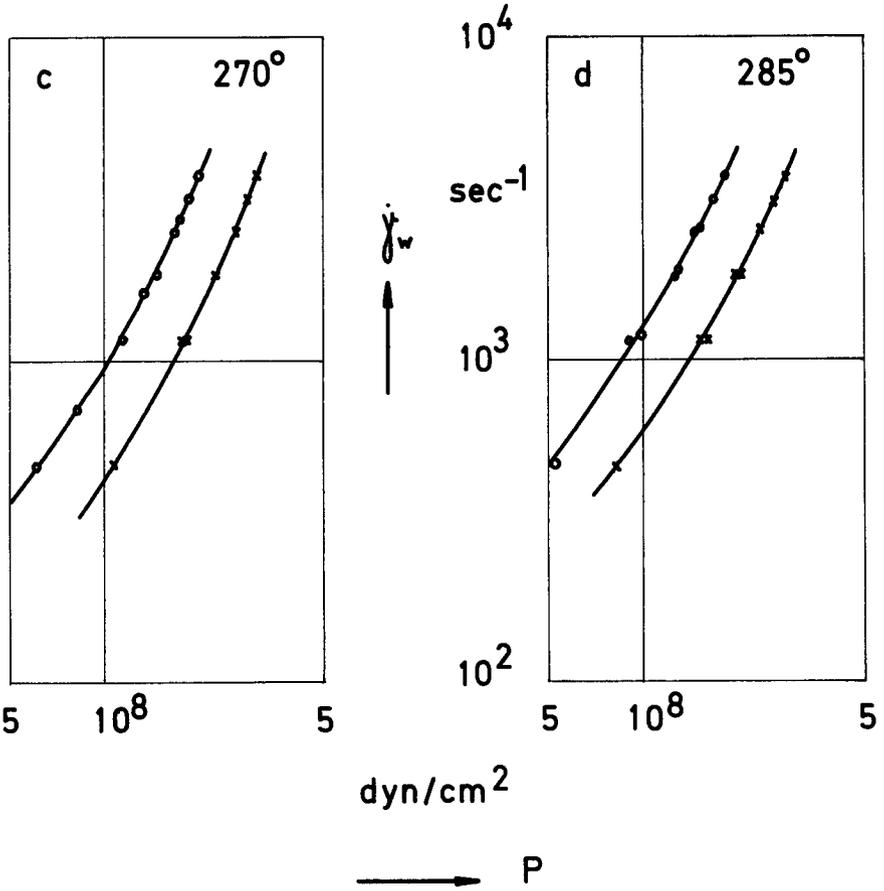


Abb. 21 c und d : Schergefälle in Funktion des adiabaten Druckes für das Probenmaterial BS Ue 8011 bei 270 und 285°C gemessen mit zwei Kapillaren von 2 mm Durchmesser am Viscosuisse-Rheometer.

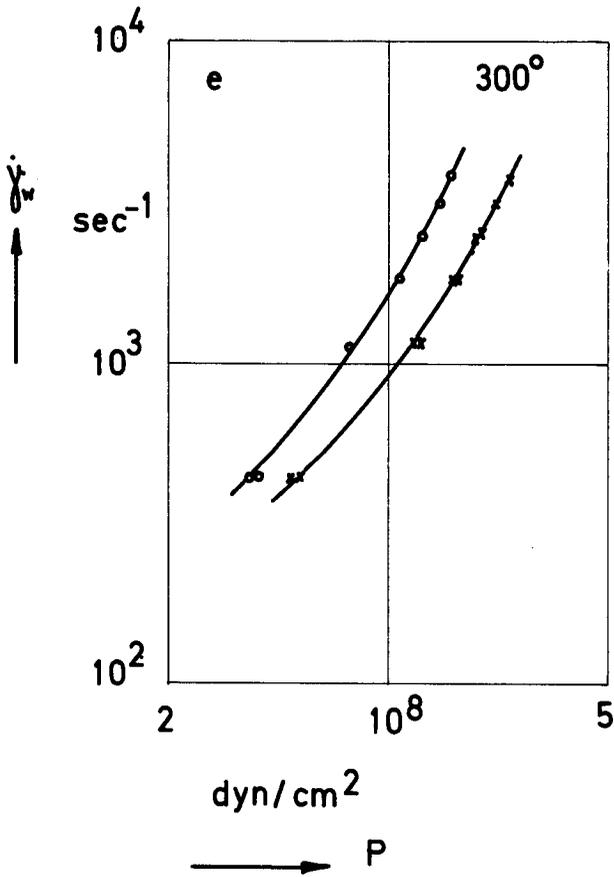


Abb. 21 e : Schergefälle in Funktion des adiabaten Druckes für das Probenmaterial BS Ue 8011 bei 300°C gemessen mit zwei Kapillaren von 2 mm Durchmesser am Viscosuisse-Rheometer.

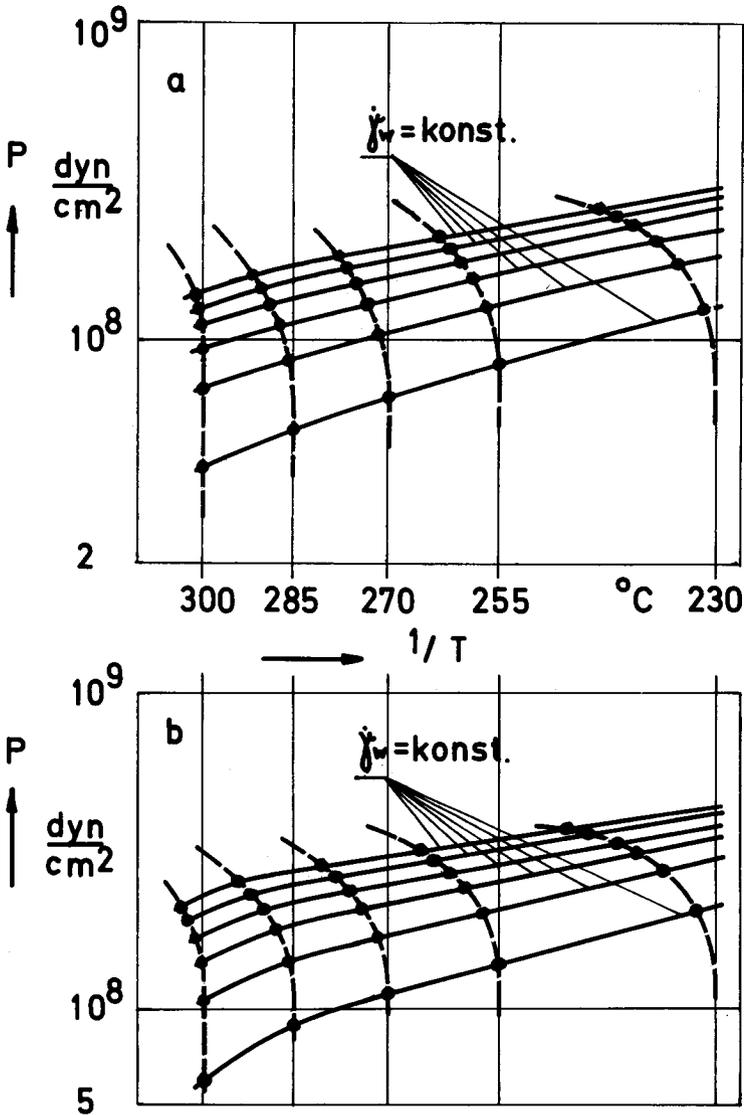


Abb. 22 : Bestimmung der isothermen Druckmesswerte aus den adiabaten Messwerten am Beispiel des Probenmaterials BS Ue 8011, (a) für die kurze, (b) für die lange Kapillare des Viscosuisse-Rheometers. Ausgezogene Kurven = konstantes Schergefälle in Funktion des Druckes, gestrichelte Kurven = Temperaturerhöhungskurven in Funktion des Druckes.

Auf diese Weise kann eine Relation zwischen adiabaten und isothermen Druckwerten abgeleitet und in Form einer Kurve dargestellt werden (Abb. 23). Die Kurve ist unabhängig von der absoluten Messtemperatur und von der Kapillarlänge.

Wie man in Abb. 23 erkennt, nimmt die Steigung der Kurve gegen höhere Druckwerte zu. Dies ist ohne weiteres verständlich, da ja der Druck das Mass der Temperaturerhöhung bestimmt und somit die relative Differenz zwischen adiabaten und isothermen Werte mit steigendem Druck grösser wird.

Auf die in Abb. 23 gestrichelt eingezeichnete Kurve wird im Abschnitt 2.2.5. eingegangen.

In Abb. 23 sind ebenfalls die Druckmesswerte der quasiisothermen Messungen bei 255°C und 270°C eingetragen. Diese stimmen sehr gut mit der empirisch gefundenen Kurve überein.

In Abb. 24 bis 27 sind die scheinbaren Fliesskurven der Abb. 7 bis 10 mit den entsprechenden Korrekturen aus Abb. 23 versehen, dargestellt. Ein Vergleich der korrigierten mit den unkorrigierten Kurven zeigt Abweichungen bis zu 20 % im Bereich hohen Schergefälles.

Auf die Bestimmung der wahren Fliesskurven durch Einführung der Rabinowitsch-Korrektur wird hier verzichtet. Wie man bei den Fliesskurven des Instron-Rheometers noch sehen wird, unterscheiden sich die wahren und scheinbaren Kurven im linearen Bereich nur sehr wenig (< 5 %). Andererseits sind im nicht-linearen Bereich die Kurven des Viscosuisse-Rheometers infolge der eingeführten Temperaturkorrektur auch nicht genauer als $\pm 5\%$, was innerhalb der Grössenordnung der Rabinowitsch-Korrektur liegt.

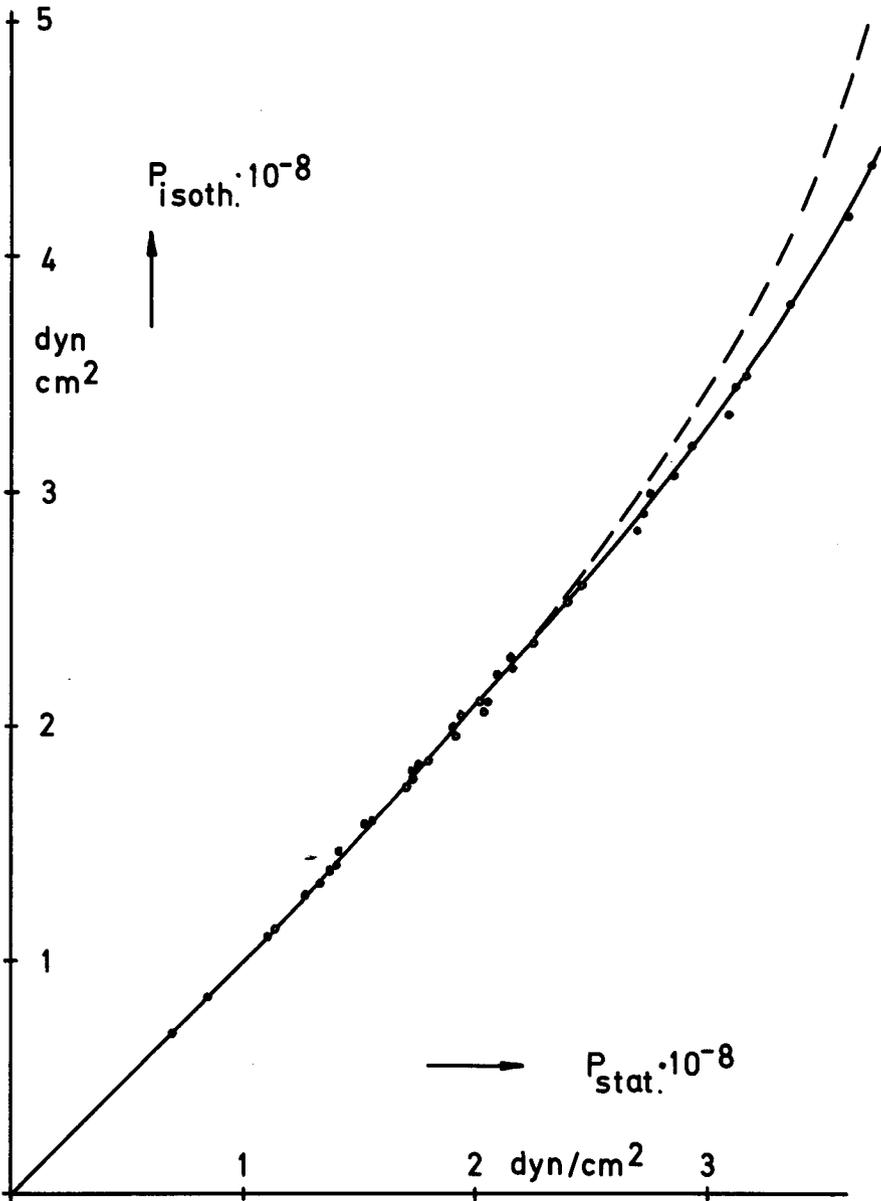


Abb. 23 : Relation zwischen isothermen und adiabaten Druckwerten für die Messungen am Viscosuisse-Rheometer. Kurve = graphisch ermittelte Werte, Punkte = quasiisotherme Messpunkte.

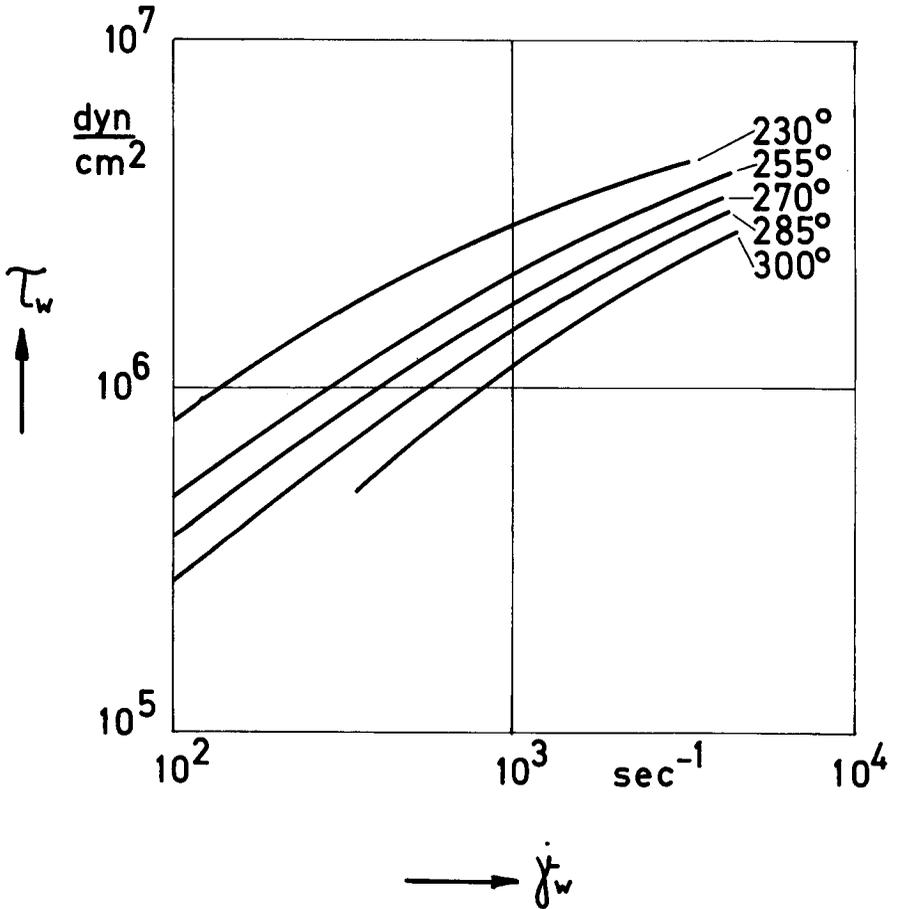


Abb. 24 : Isotherme scheinbare Fließkurven des Probenmaterials BS Ue 8011 bei fünf verschiedenen Temperaturen ermittelt aus den adiabatischen Fließkurven des Viscosuisse-Rheometers.

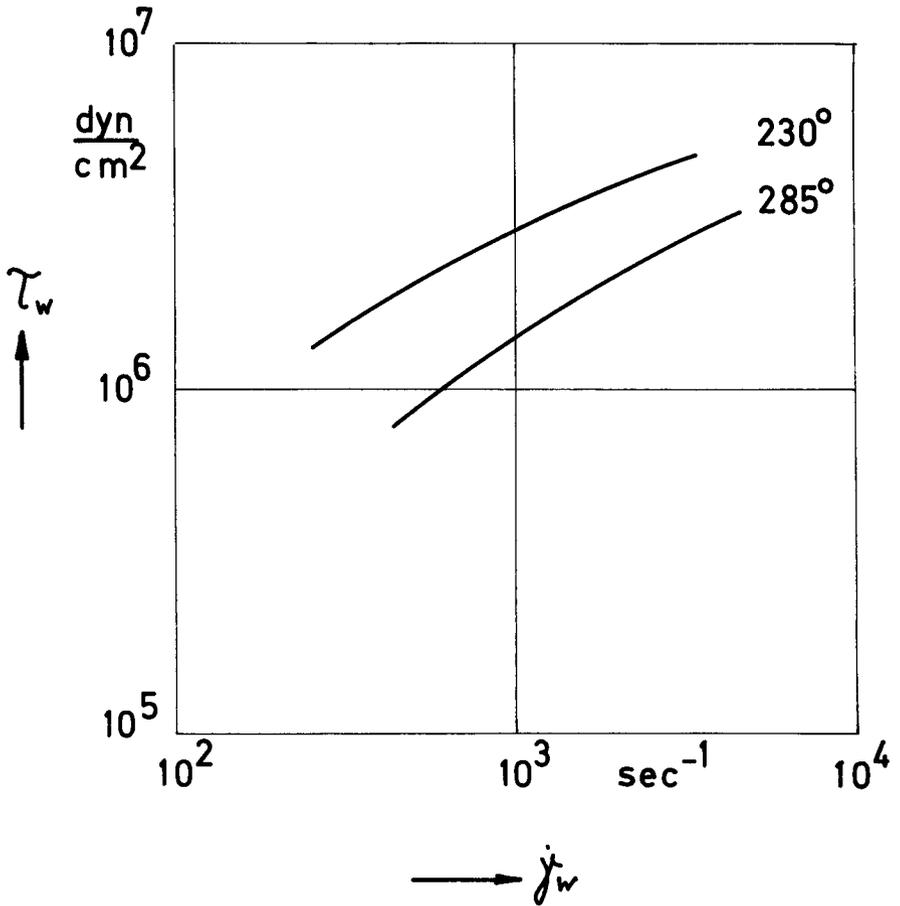


Abb. 25 : Isotherme scheinbare Fließkurven des Probenmaterials 29-SNX-02 bei zwei verschiedenen Temperaturen ermittelt aus den adiabatischen Fließkurven des Viscosuisse-Rheometers.

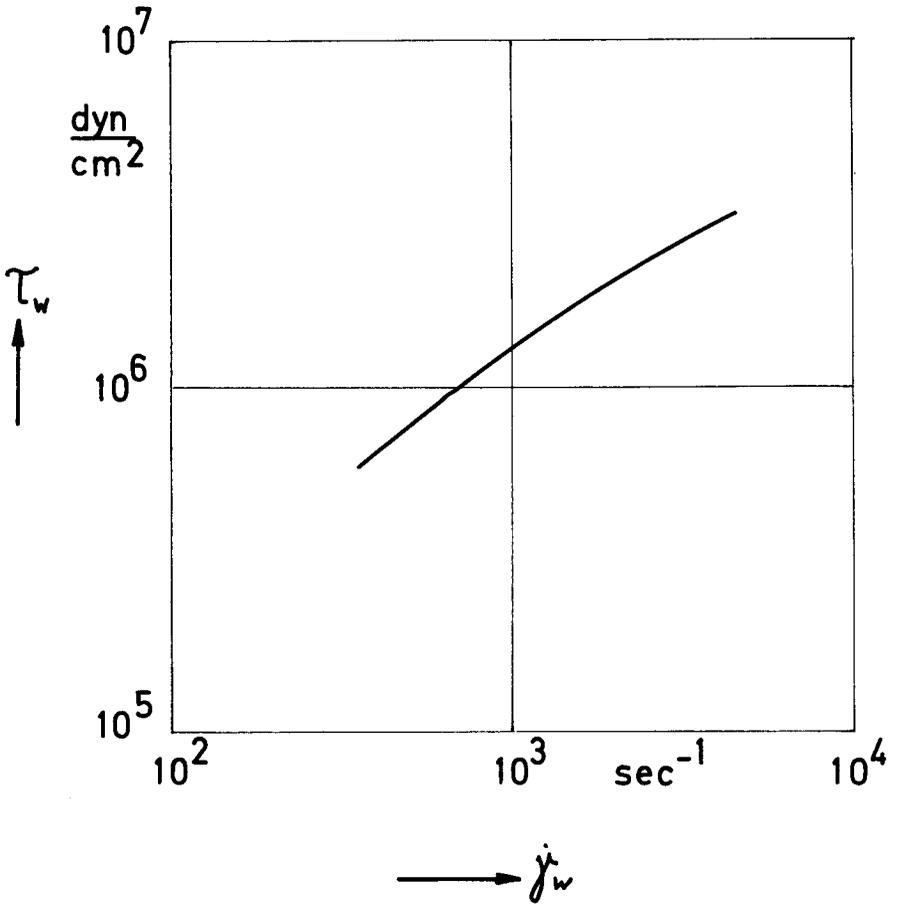


Abb. 26 : Isotherme scheinbare Fließkurve des Probenmaterials 29-SAX-00 bei 285°C ermittelt aus der adiabatischen Fließkurve des Viscosuisse-Rheometers.

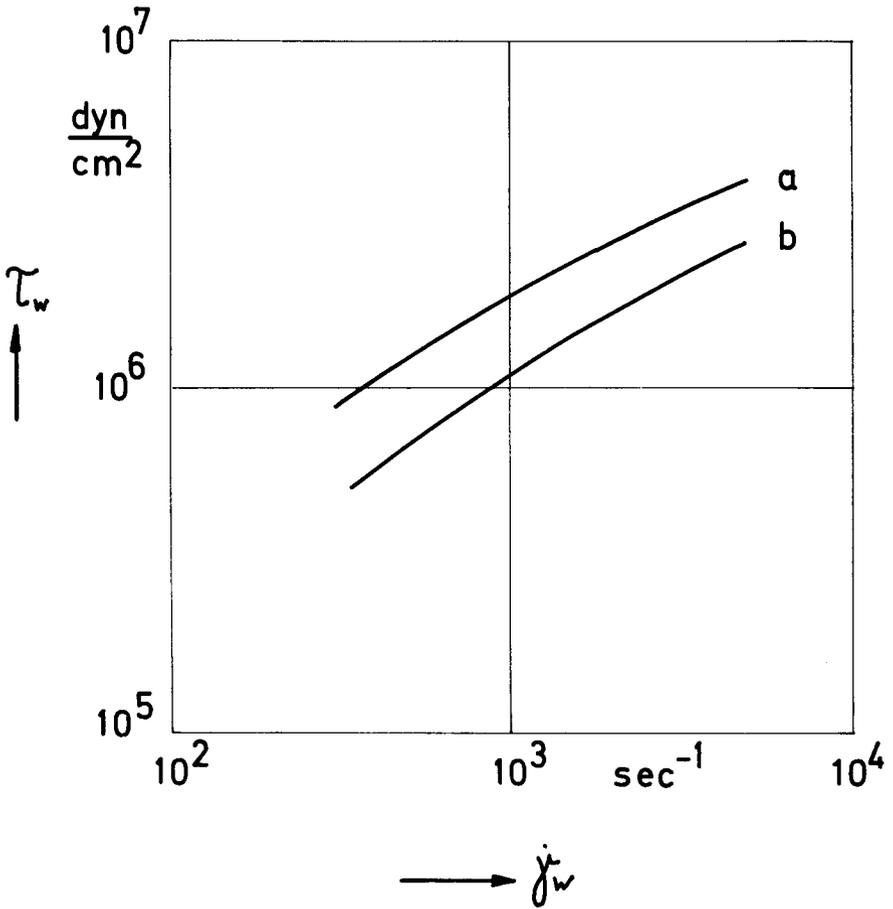


Abb. 27 : Isotherme scheinbare Fließkurven der Probenmaterialien 29-ARI-00 (a) und 24-V-016 (b) bei 270°C ermittelt aus den adiabatischen Fließkurven des Viscosuisse-Rheometers.

2.2.3. Die Anwendung der Bagley und Rabinowitsch Korrektur auf die isothermen Messkurven

Im Gegensatz zu den Resultaten des Viscosuisse-Rheometers ergibt sich beim Instrongerät eine umgekehrte Abhängigkeit mit der Kapillarlänge, welche primär nicht auf Einlaufeffekte oder Temperatureffekte zurückgeführt werden kann. Es scheint hier vielmehr so zu sein, dass die längere Kapillare absolut gesehen zu hohe Werte liefert, denn das Bagley-Korrekturverfahren würde in diesem Fall durchwegs negative Längenkorekturen ergeben.

Weil aber diese Korrektur sowohl die Hagenbach- als auch eine eventuelle Elastizitätskorrektur berücksichtigt, kann sie nicht negativ ausfallen, da am Kapillareingang weder die Strömungsgeschwindigkeit noch die entropieelastische Deformation abnehmen können. Ausserdem findet man in allen Fällen bei kleinen Schergefällen keine Bagley-Korrekturfaktoren und es ist unwahrscheinlich, dass die Korrektur mit zunehmender Geschwindigkeit kleiner wird. Falls sie sich ändert, müsste sie grösser werden.

Da die beiden Kapillaren aus unterschiedlichem Material hergestellt waren, die längere aus Wolframcarbid, die kürzere aus rostfreiem Stahl mit einer bedeutend schlechteren Wärmeleitfähigkeit ($0,035$ gegenüber $0,156 \text{ cal/cm } ^\circ\text{C sec}$ von Wolframcarbid), musste durch weitere Versuche ausgeschlossen werden, dass Wandeffekte - seien es verschieden beschaffene Oberflächen oder seien es unterschiedliche Wärmeableitungen der durch Reibung entstehenden Wärme - für die Unterschiede verantwortlich gemacht werden können. Hierzu wurden Vergleichsmessungen zwischen einer Kapillare aus rostfreiem Stahl und einer aus Kupfer, beide mit den genau gleichen Dimensionen, gemacht. Obwohl die Temperaturerhöhung längs der Kapillare bei der aus Kupfer um durchschnittlich 60% tiefer lag, ergaben beide die genau gleichen Fliesskurven. Man hat also ein nicht-Newtonsches Fliessen, wo

der Bereich höchster Scherbeanspruchung und somit maximaler Wärmeentwicklung nicht an der Kapillarwand, sondern etwas in Richtung Kapillarachse verschoben wird.

Es bleibt schliesslich nur noch eine Erklärung übrig, die für die divergierenden Ergebnisse der einzelnen Kapillaren verantwortlich gemacht werden kann, nämlich eine allfällige Druckabhängigkeit der Viskosität [63].

Grundsätzlich kann sich der Druck auf zweifache Art auswirken:

1. direkt, indem die Viskosität mit steigendem Druck zunimmt.
2. indirekt, indem zunehmender Druck die Schmelztemperatur infolge steigender Reibungswärme erhöht und eine Viskositäts-erniedrigung herbei führt, wie es schon bei der Behandlung der adiabatischen Fliesskurven eingehend diskutiert worden ist.

Die beiden Vorgänge geschehen gleichzeitig und sind gegenläufig, so dass eine genaue messtechnische oder analytische Erfassung der einzelnen Vorgänge wahrscheinlich praktisch unmöglich ist [35].

Aus den Messergebnissen lässt sich jedoch wenigstens qualitativ feststellen, welcher Effekt überwiegt. Die Unterschiede zwischen den Resultaten der beiden Kapillaren in den Abb. 13 bis 19 sind umso grösser, je höher die Scherspannung und je tiefer die Temperatur, also immer je höher der Druck vor der Kapillare ist.

Auch bei der quasiisothermen Messung tritt eine Erwärmung durch innere Reibung auf, wobei sich diese wegen der kurzen Messdauer nicht voll auswirken kann. Da diese proportional zum Druck ist, müsste ihre Wirkung bei gleichen Scherspannungen umso stärker ins Gewicht fallen, je grösser die Kapillarlänge ist. Kürzere Kapillaren müssten deshalb höhere Scherspannungen ergeben, sofern dieser Effekt allein vorhanden ist.

Aus den Messergebnissen geht jedoch das Umgekehrte hervor. Somit kann nur eine Viskositäts-erhöhung infolge des bedeutend

höheren Druckes der langen Kapillare für den Unterschied verantwortlich sein, d.h. die Abhängigkeit der Viskosität vom Druck.

Wie die Temperaturabhängigkeit ist auch die Druckabhängigkeit der Viskosität exponentiell. Der Druckkoeffizient der Viskosität ist jedoch keine Konstante sondern eine abnehmende Funktion der Temperatur [21;22] und eine zunehmende Funktion des Druckes selbst [59]. Demzufolge wird der Druckeinfluss auf die Fließkurven des Instrongerätes mit abnehmender Temperatur immer ausgeprägter, d.h. die Unterschiede der kapillarabhängigen Kurven werden immer grösser (Abb. 13 bis 19).

Aus der Literatur sind für Nylon 6 keine Angaben für den Druckkoeffizienten zu finden. Für Polyäthylen, Polystyrol und Polypropylen jedoch sind solche Angaben vorhanden [21;22]. Diese zeigen, dass je nach Temperatur und Material für zehnfache Drucksteigerungen bis zu hundertfache Viskositätserhöhungen eintreten.

Auf diesen Überlegungen basierend wurden die Messresultate der kürzeren Kapillare als richtiger erachtet, in der Annahme, dass hier die Zunahme der Viskosität infolge des Druckes gerade kompensiert wird durch die gleichzeitig stattfindende Abnahme infolge Temperaturerhöhung. Diese Annahme wird, wie später noch ausführlich dargelegt werden wird, durch die korrigierten Resultate des Viscosuisse-Rheometers bestätigt.

Die Messresultate der längeren Instronkapillare werden deshalb mit Hilfe des Bagley-Verfahrens so korrigiert, dass man voraussetzt, es bleibe der Korrekturwert auch bei höherer Scherbeanspruchung null. Diese Voraussetzung scheint in Anbetracht der geringen Elastizität von Nylon 6 und der relativ grossen L/D-Verhältnisse der beiden Kapillaren ($40 \div 81$) gegeben zu sein. Dafür spricht auch die Tatsache, dass bei den Viscosuissekapillaren mit bedeutend kleineren L/D-Verhältnissen ($15 \div 25$) die Korrektur kleiner

als 5 L/D- Einheiten ausfielen [13]. Zumindest dürfte der dabei auftretende Fehler innerhalb der übrigen Genauigkeit von $\pm 5\%$ liegen [13].

In den Abb. 28 bis 34 sind die scheinbaren und die wahren, nach Rabinowitsch korrigierten, Fließkurven für die verschiedenen Probenmaterialien einander gegenübergestellt.

Die sich dann ergebenden Unterschiede zwischen den scheinbaren und den wahren, nach Rabinowitsch korrigierten Fließkurven betragen in der Schergeschwindigkeit im linearen Bereich kleiner Schergefälle minimal 1,3 % (Abb. 32) bzw. maximal 2,9 % (Abb. 34), im nicht-linearen Bereich hoher Schergefälle 17 % (Abb. 29) bzw. 36 % (Abb. 28). Im nicht-linearen Bereich des Fließens können sich dennoch sehr grosse Fehler ergeben, wenn mit den scheinbaren Werten des Schergefälles statt mit den wahren gerechnet wird.

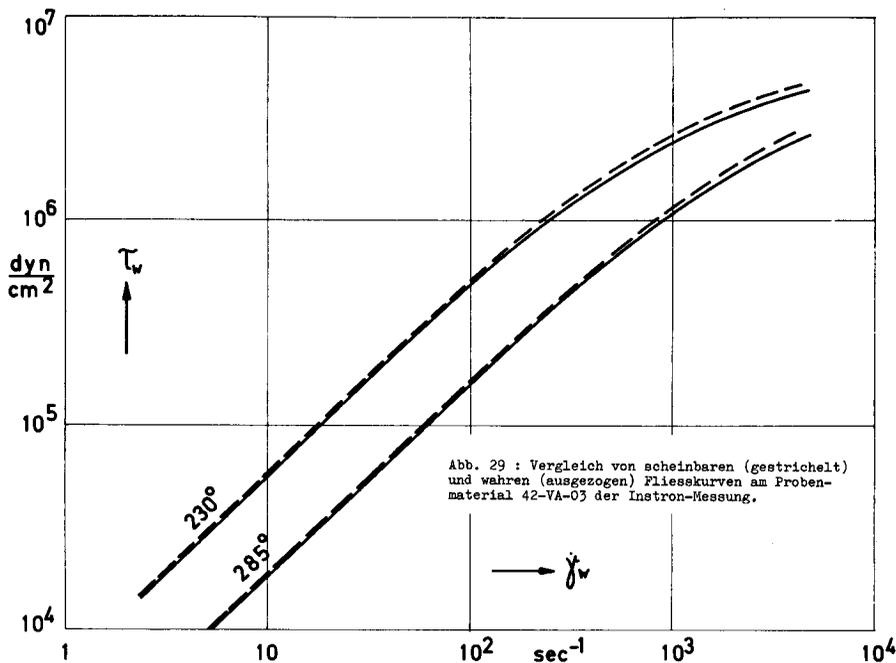
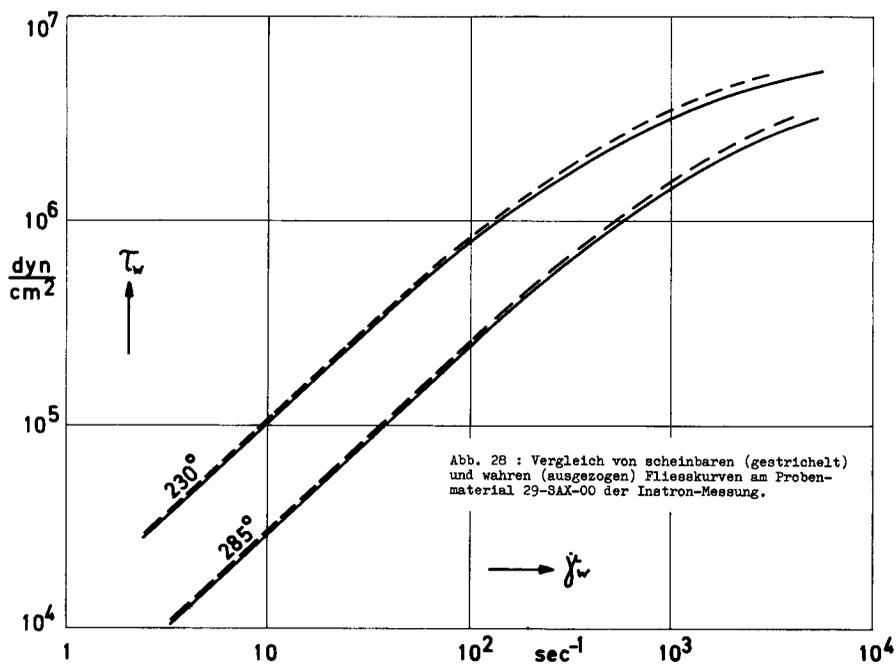
Für die Anwendung des Bagley-Verfahrens, das, wie bereits gesagt, keine Längenkorekturen ergab, musste berücksichtigt werden, dass die Durchmesser der beiden Kapillaren nicht identisch waren. Es ergaben sich damit Differenzen im Schergefälle von 5 %.

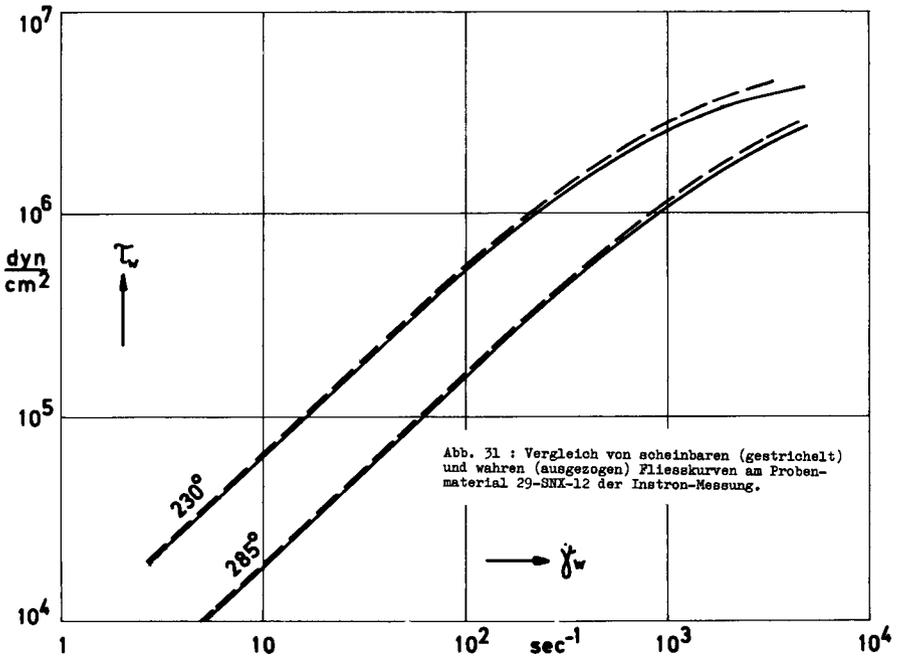
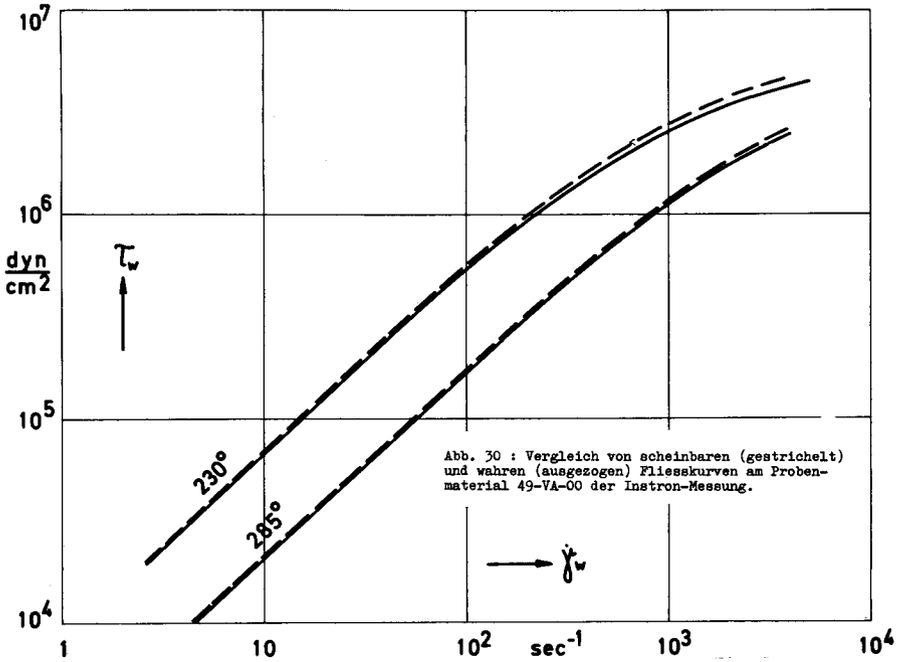
2.2.4. Der Vergleich der mit dem Viscosuisse- und dem Instron-Rheometer erhaltenen Resultate

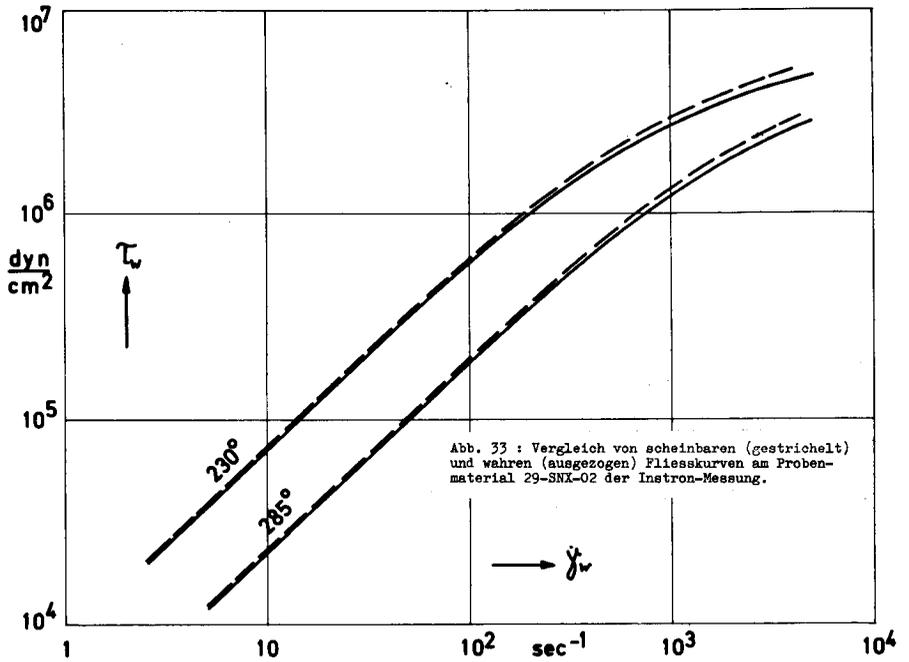
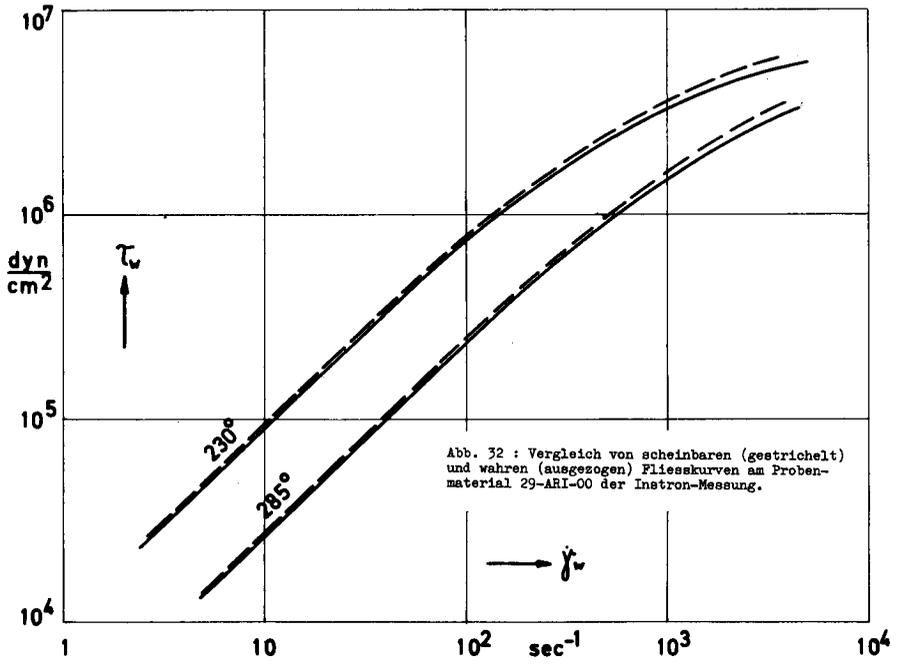
In Abb. 35 sind die scheinbaren Fließkurven aus den Messungen mit dem Instron-Rheometer (ausgezogene Kurven) und die auf isotherme Verhältnisse korrigierten scheinbaren Fließkurven des Viscosuisse-Rheometers (Punkte) für das Probenmaterial BS Ue 8011 im sich überdeckenden Bereich der Schergeschwindigkeit miteinander verglichen.

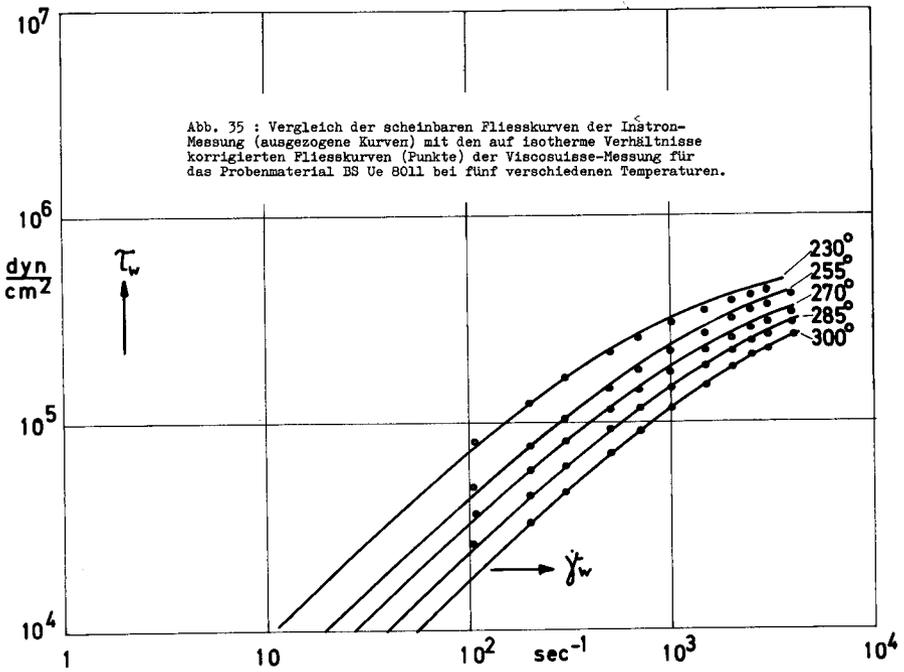
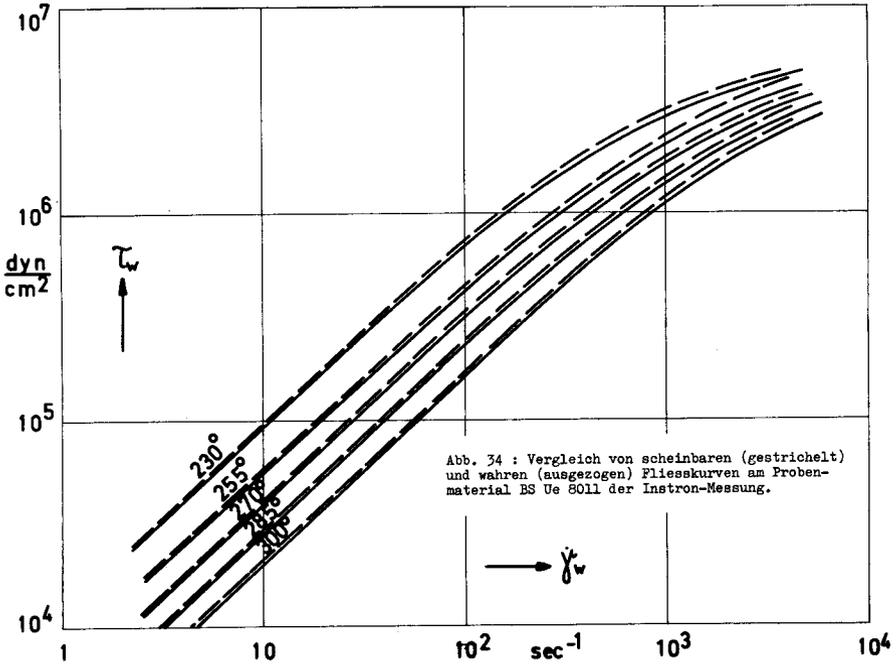
Es besteht im allgemeinen eine gute Übereinstimmung zwischen den Punkten und Kurven, ausgenommen bei Schergefällen unter 10^2 sec^{-1} und über 10^3 sec^{-1} bei Temperaturen unter 285°C .

Der Grund für die Abweichung im unteren Bereich des Schergefälles ($<10^2 \text{ sec}^{-1}$) liegt an der Dimensionierung der Kapillaren des Viscosuissegerätes. Wie schon erwähnt, konnten mit diesem









Rheometer die betreffenden Werte aus apparativen Gründen (Minimaldrehzahl der Zahnrادpumpe) nur mit Kapillaren von grösserem Durchmesser ermittelt werden. Da keine Korrekturen für Einlaufeffekte vorgenommen worden sind, sind die Werte der Kapillaren mit grösserem Durchmesser mehr verfälscht als jene von Kapillaren von gleicher Länge aber kleinerem Durchmesser. Es ist demzufolge nicht eine Abweichung in Form einer parallelen Verschiebung der Fliesskurven zu erwarten, sondern eine nach niedrigen Schergefällen grösser werdende, wie sie in Abb. 35 sichtbar ist.

Die Abweichungen im Bereich höherer Schergefälle ($> 10^3 \text{ sec}^{-1}$) sind, wie aus Abb. 35 hervorgeht, temperatur- und schergefälle-abhängig. Apparative oder messtechnische Differenzen sowie Differenzen durch chemische Veränderungen¹⁾ zwischen den beiden Rheometern sind keine vorhanden, so dass nur die eingeführte Temperaturkorrektur der Viscosuisse-Resultate für diese Abweichung verantwortlich sein kann. Dies wird im nächsten Abschnitt näher untersucht.

2.2.5. Die Temperatur der Kapillaren bei Messungen mit dem Viscosuisse- und dem Instron-Rheometer

Um auch die letzten noch vorhandenen Abweichungen zwischen den mit beiden Rheometern erhaltenen Resultaten bei hohen Scher-

1) An beiden Rheometern wurde jeweils das Extrudat auf chemische Veränderungen während der Messung untersucht. Bestimmungen der relativen Viskosität ergaben übereinstimmende Werte, nämlich eine mit zunehmendem Durchflussvolumen kleiner werdende Zunahme der relativen Viskosität, die maximal 5 % gegenüber jener des Ausgangsmaterials betrug. Das gleiche Ergebnis zeigten Messungen der niedermolekularen Anteile im Extrudat. Die Zunahme betrug hier maximal 15 % in beiden Fällen. Somit können unterschiedliche Veränderungen der Schmelze während der Messung infolge Oxydation, Vernetzung, thermischen Abbau oder ähnlichem nicht verantwortlich sein für die Differenzen der Resultate, d.h. es müssen Temperatureinflüsse sein.

gefällen zu klären, sollte versucht werden, am Viscosuisse-Rheometer die axiale Temperaturverteilung mittels einer speziell präparierten Kapillare zu messen. An einer 50 mm langen Kapillare mit einem Durchmesser von 2 mm wurden in verschiedenen axialen Abständen, 0,5 mm von der Kapillarinnenwand entfernt, vier Thermoelemente aufgelötet (Abb. 36).

In Abb. 37 a und b sind die mit dieser Kapillare gefundenen Temperaturmesswerte in Funktion des Abstandes vom Kapillareintritt bei verschiedenen Drücken und Messtemperaturen dargestellt.

Man sieht daraus, dass die höheren Drücke, unabhängig von der Messtemperatur, eine raschere Erwärmung der Kapillarwand bewirken.

Wesentlicher aber und in diesem Masse jedenfalls unerwartet ist der beträchtliche Temperaturabfall gegen den Kapillaraustritt hin. Das bedeutet, dass die Kapillare Wärme durch Konvektion und Leitung an die Umgebung bzw. den Rheometerzylinder verliert. Aufgrund dieser Feststellung wurde man auf einen Unterschied zwischen beiden Rheometern aufmerksam gemacht, welcher die Art der Temperaturregelung betrifft. Dies wird am Schluss dieses Abschnittes ausführlich gezeigt.

Die in Gl. 26 eingesetzte mittlere Kapillartemperatur ist offensichtlich zu niedrig. Extrapoliert man in Abb. 37 a und b die Kurven vom Maximum aus gegen höhere Temperaturen (gestrichelte Linien), so erkennt man, dass die am Kapillaraustritt gemessene Temperaturerhöhung ungefähr 30 % kleiner als die tatsächliche ist. Für höhere Drücke müsste in Gl. 26 der wirklich gemessene Wert berücksichtigt werden.

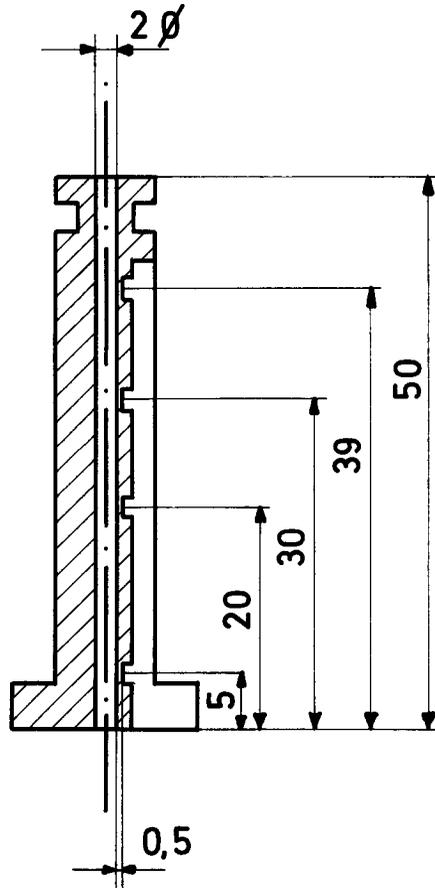


Abb. 36 : Spezial-Kapillare zur Messung der axialen Temperaturverteilung für das Viscosuisse-Rheometer.

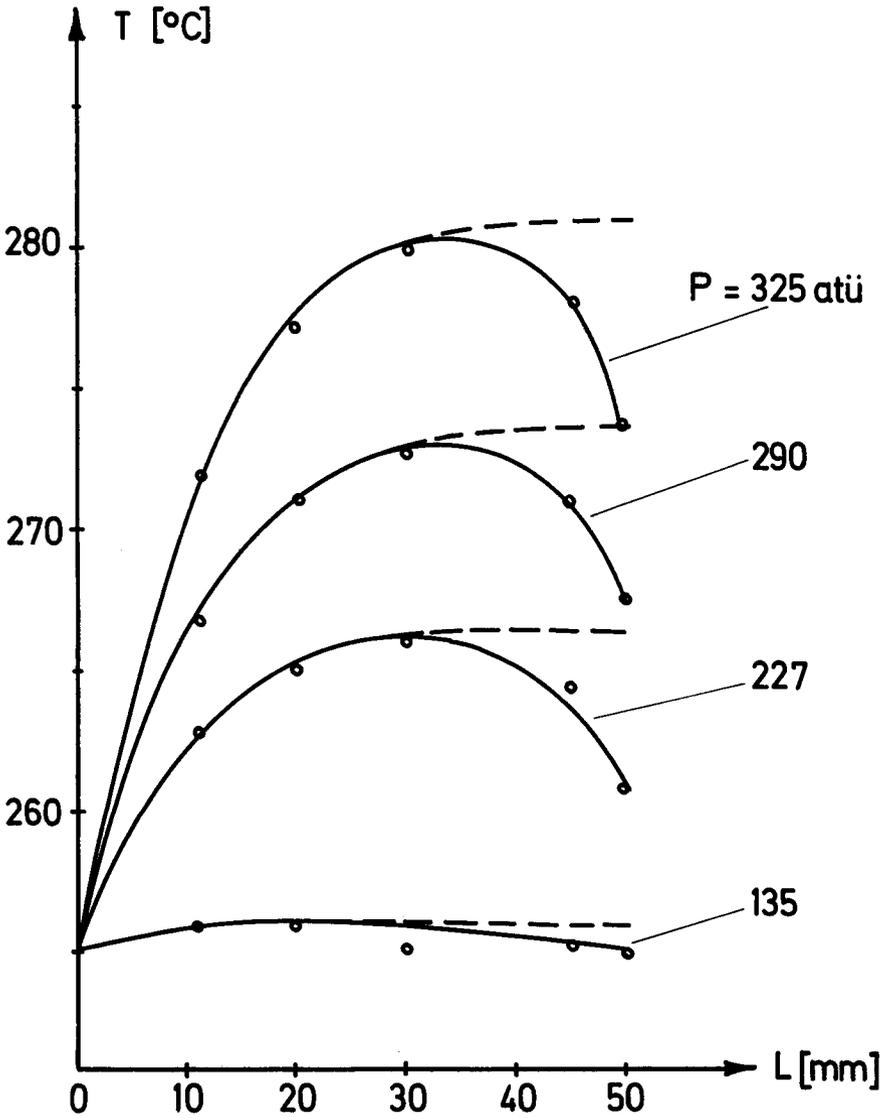


Abb. 37 a : Axiale Temperaturverteilung in der Kapillare nach Abb.36 in Funktion der Entfernung vom Kapillareintritt mit dem Druck als Parameter bei einer Eintrittstemperatur von 255°C .

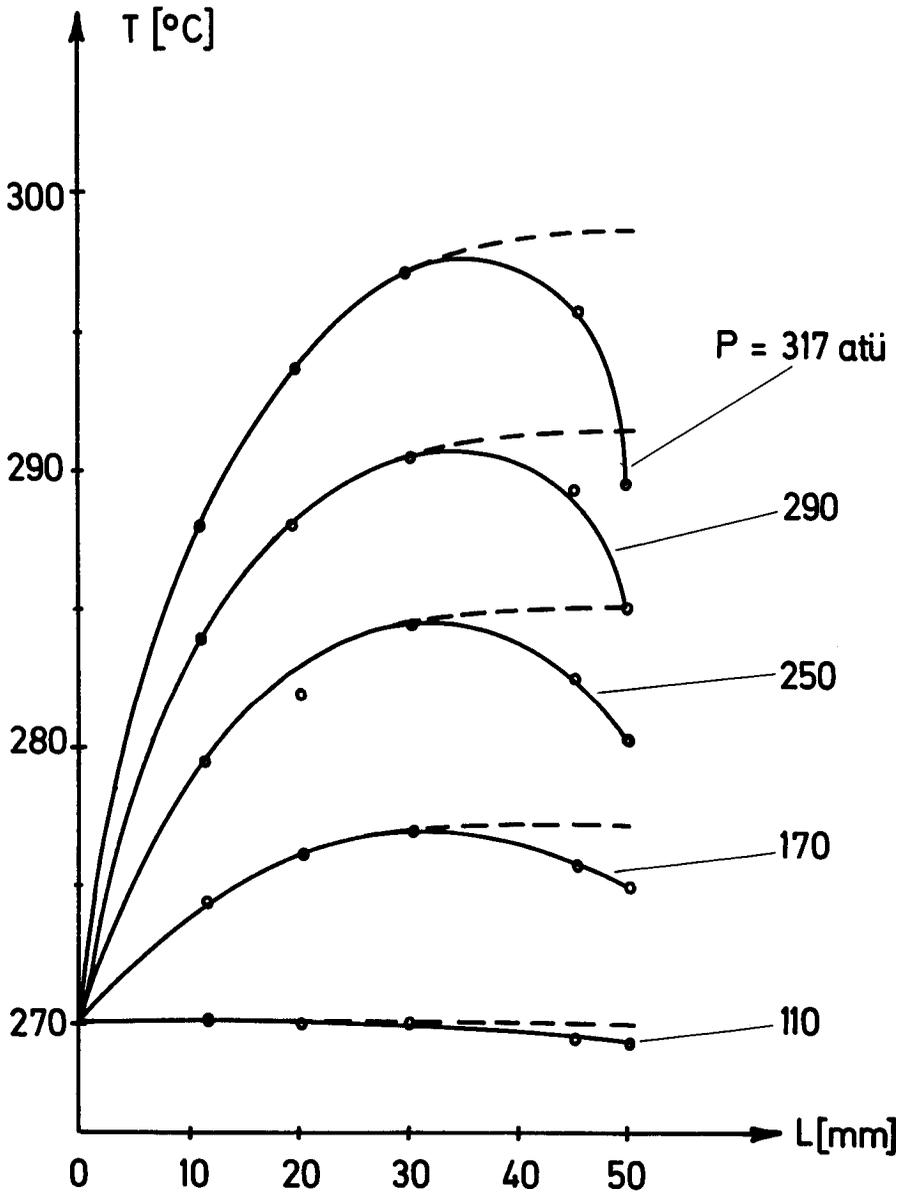


Abb. 37 b : Axiale Temperaturverteilung in der Kapillare nach Abb.36 in Funktion der Entfernung vom Kapillareintritt mit dem Druck als Parameter bei einer Eintrittstemperatur von 270°C .

Aus den Messungen der axialen Temperaturverteilung einer Kapillare bei verschiedenen Drücken (Abb. 37a und b sowie [35]) geht hervor, dass der Temperaturanstieg in Funktion der Kapillarlänge umso steiler und früher stattfindet, je höher der Druck ist, d.h. der Faktor in Gl. 26 mit der ja eine mittlere Temperatur berechnet werden soll, müsste sich streng genommen mit dem Druck ändern und bei höchsten Drücken sich dem Wert 1 nähern.

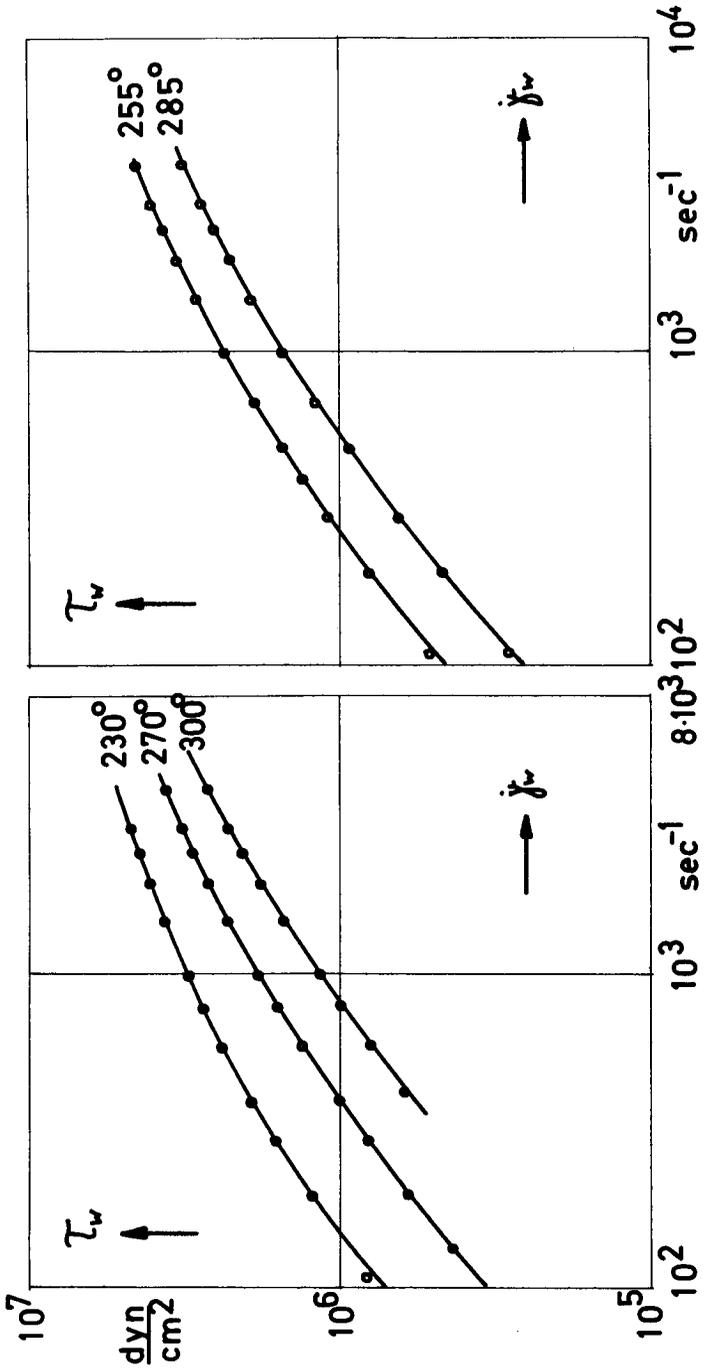
Die Annahme, die der Gl. 26, welche für die Temperaturkorrektur benutzt wurde, zugrundeliegt, wonach $\frac{2}{3}$ der am Kapillaraustritt gemessenen Temperaturerhöhung sich auf die Messresultate auswirken, stellt einen Mittelwert dar, der unabhängig ist von der Scherbeanspruchung der Schmelze sowie der Temperatur. Es ist daher möglich und sogar wahrscheinlich, dass die Korrekturen gerade bei hohen Drücken zu tief ausfallen.

Berücksichtigt man diese Tatsache und legt den wirklich gemessenen Wert für die Temperaturerhöhung zugrunde, so erhält man in Abb. 23 die gestrichelt eingezeichnete Kurve für die Bestimmung der isothermen Druckwerte. Vergleicht man die so ermittelten scheinbaren Fließkurven (Abb. 38 Punkte) mit den scheinbaren Fließkurven des gleichen Probenmaterials aus der Instronmessung (Kurven in Abb. 38), so ergibt sich praktisch totale Übereinstimmung, wobei die Punkte des Viscosuisse-Rheometers etwas höher liegen als die Instronkurven, da diese mit Kapillaren von geringerem L/D-Verhältnis bestimmt wurden und noch keine Korrekturen für Einlaufeffekte eingeführt wurden.

Dass das Instron-Rheometer dagegen isotherme Werte liefert, musste indirekt bewiesen werden. Es konnten keine Temperaturmessungen an den Kapillaren selbst durchgeführt werden, da die Instronkapillare aus Wolframcarbid gefertigt ist. Dieses Material ist sehr spröde und es kann deshalb nicht mit einer Bohrung für die Aufnahme eines Thermoelements versehen werden.

Der indirekte Beweis für die isotherme Arbeitsweise des Instrongerätes und die adiabatische Arbeitsweise des Viscosuissegerätes erfolgt über die Aufzeichnung des Messdruckes in Funktion der

Abb. 38 : Vergleich der scheinbaren Fließkurven der Instron-Messung (ausgezogene Kurven) mit den auf isotherme Verhältnisse korrigierten Fließkurven (Punkte) der Viscosissime-Messung unter Verwendung der maximalen Temperaturerhöhung für die Korrektur für das Probenmaterial BS Ue 8011 bei fünf verschiedenen Temperaturen.



Zeit nach plötzlichen Druckänderungen nach Durchsatzsteigerungen. Während beim Instrongerät der Druck stetig zunimmt und auf den neuen Wert einläuft, nimmt er beim Viscosuisse-Rheometer zuerst stetig zu, um dann wieder abzufallen bis sich das Temperaturgleichgewicht zwischen Kapillare und deren Umgebung eingestellt hat, bis sich der dem Durchsatz und der Kapillartemperatur entsprechende Wert eingestellt hat. Beim Instron-Rheometer kann es höchstens vorkommen, dass der Druck leicht zunimmt, als Folge der mit zunehmender Eindringtiefe des Kolbens in den Zylinder grösser werdenden Reibung der beiden Teile aufeinander.

Dass man beim Instrongerät keine Druckabnahme infolge Temperaturerhöhung der Kapillare beobachten kann, liegt daran, dass die Messtelle zur Regelung der Temperatur des Rheometers direkt an der Kapillare angebracht ist, so dass diese "Temperaturerhöhung" ausgeregelt wird.

Hingegen tritt beim Viscosuissegerät eine Druckabnahme auf, weil sich die Temperaturmessung am Rande des Temperierzylinders befindet. Infolge der grossen Wärmekapazität des Temperierzylinders wirkt sich die erhöhte Temperatur in der Zylinderachse fast überhaupt nicht auf diese Messtelle aus.

Durch diesen Unterschied der beiden Rheometer ist schliesslich erst die Erfassung eines isothermen und adiabatischen Messwertes der Viskosität ermöglicht worden.

2.2.6. Die Schmelzviskosität in Funktion der Scherbeanspruchung

In den Abb. 39 bis 45 sind die aus den wahren Fließkurven des Abschnittes 2.2.3. errechneten Viskositätswerte aller Proben über dem Schergefälle aufgetragen, einmal für 230°C und einmal für 285°C. Daraus geht hervor, dass die untersuchten Materialien im gesamten Schergeschwindigkeitsbereich sich nicht-Newtonisch

verhalten und dass die Abweichungen vom Newtonschen Verhalten bei Schergewällen über 10^2 sec^{-1} beträchtlich ansteigen, was auch schon anhand der wahren Fließkurven ersichtlich war. Die Viskositätserniedrigung bei Steigerung des Schergewälles beträgt bis zu eine Zehnerpotenz.

Die Viskositätswerte variieren je nach Probenmaterial zwischen minimal 600 Poise bei höchstem Schergewälle und höchster Temperatur und maximal $1,2 \cdot 10^4$ Poise bei niedrigstem Schergewälle und tiefster Temperatur. Diese Werte entsprechen, soweit man sie vergleichen kann, Angaben aus der Literatur [13] .

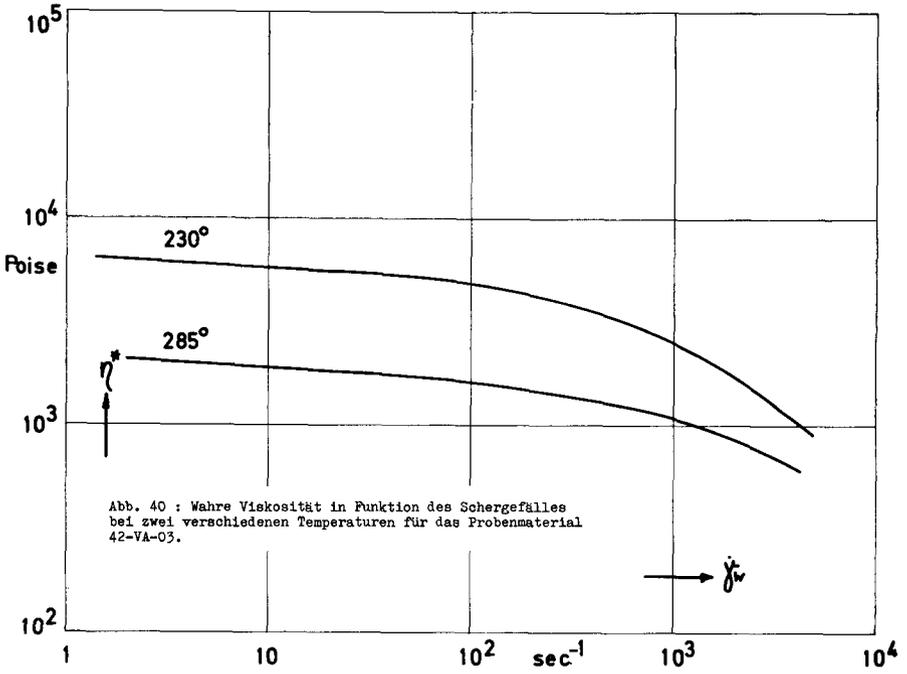
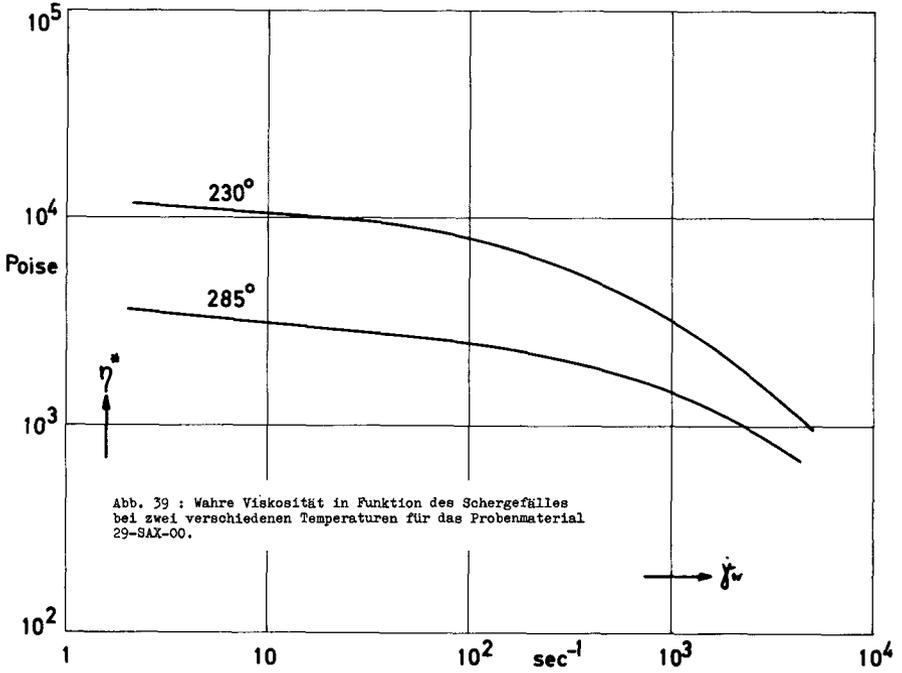
Durch graphische Interpolation der Kurven Viskosität in Funktion der Schergeschwindigkeit in den Abb. 39 bis 45 entstand Tabelle VII. Sie erlaubt einen besseren Vergleich der verschiedenen Proben untereinander und anhand dieser Daten kann die Fließ- und Viskositätskurve jederzeit wieder aufgezeichnet werden für die betreffende Temperatur.

Ebenfalls in Tabelle VII enthalten ist der Fließindex $n = d(\log \bar{\tau}_W^*) / d(\log \dot{\gamma}_W^*)$, der für alle verwendeten Stoffe bei 230°C bis zu 100 sec^{-1} und bei 285°C bis zu 300 sec^{-1} 0,90 bis 0,95 beträgt.

Aus den Abb. 28 bis 34 geht hervor, dass der Fließindex n erst dann kleiner als 0,9 wird, wenn die Scherspannung über 10^6 dyn/cm^2 bzw. das Schergewälle über die oben genannten Werte ansteigt, was sich wiederum mit Angaben aus der Literatur deckt [13;14] .

Durch Extrapolation der Viskositätskurven gegen kleine Schergewälle gewinnt man einen approximativen Wert für die untere Newtonsche Grenzviskosität η_0^* [51] .

Wird die Viskosität in Funktion des Schergewälles auf die Grenzviskosität η_0^* bezogen und das Verhältnis η^* / η_0^* in Funktion der Scherspannung $\bar{\tau}_W$ (Abb. 46) oder in Funktion einer Grenzscherspannung $\bar{\tau}_{W0} = \dot{\gamma}_W \cdot \eta_0^*$ (Abb. 47) in doppeltlogarithmischem Masstab aufgetragen, so erhält man eine temperatur-, druck- und stoffinvariante Darstellung der Viskositätskurve [51] .



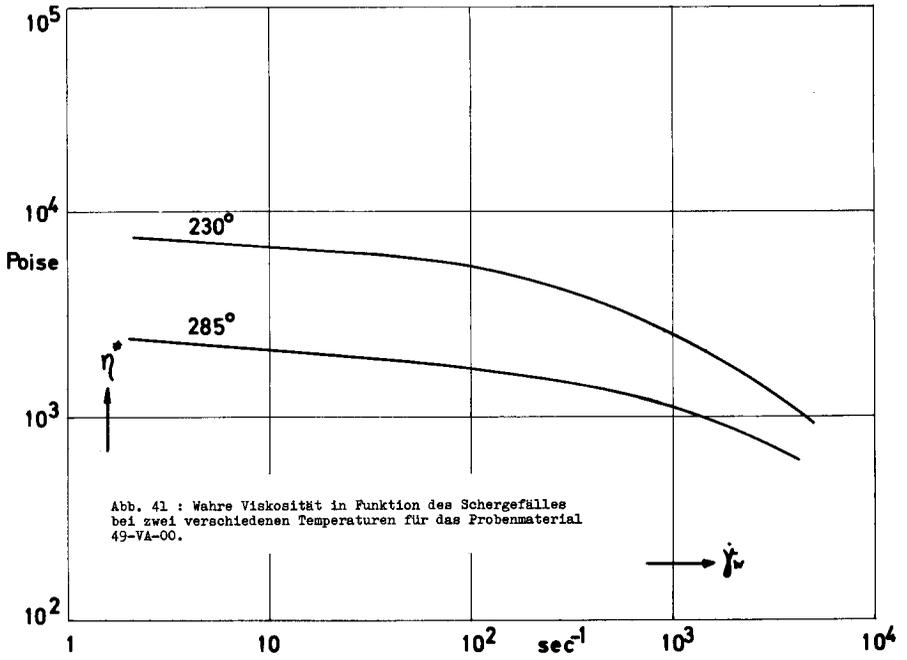


Abb. 41 : Wahre Viskosität in Funktion des Schergefalles bei zwei verschiedenen Temperaturen für das Probenmaterial 49-VA-00.

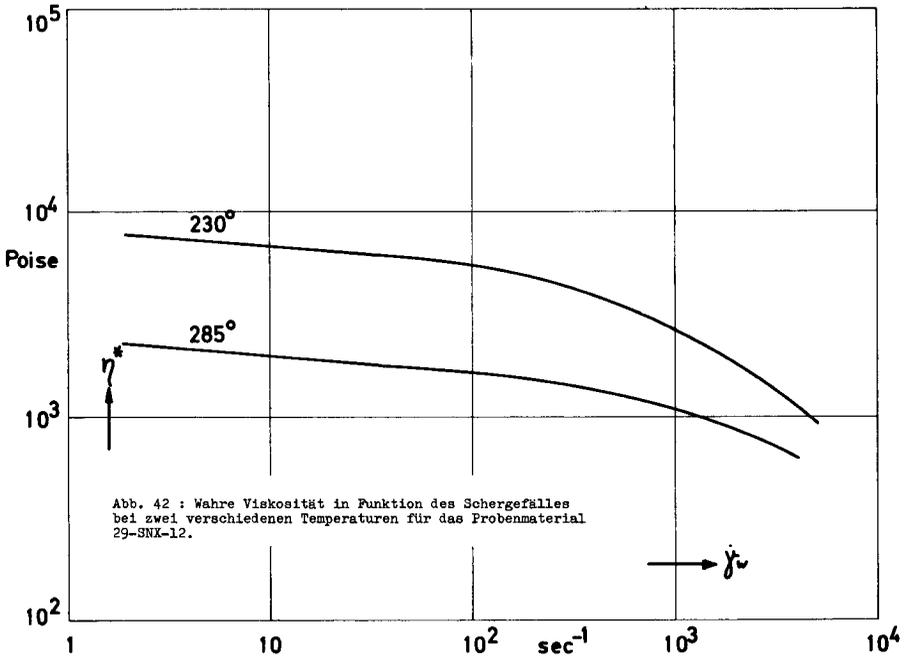
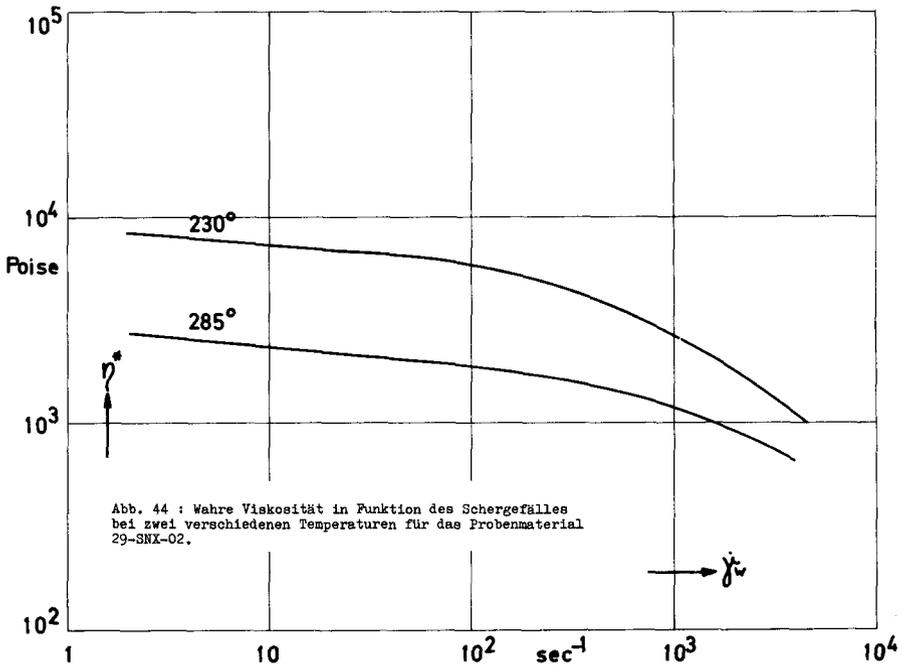
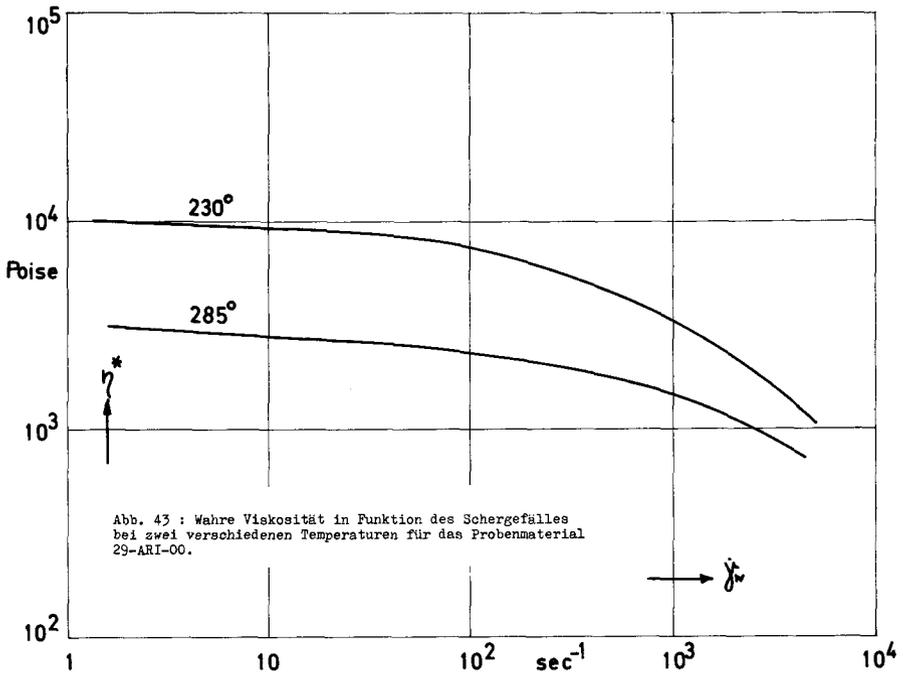


Abb. 42 : Wahre Viskosität in Funktion des Schergefalles bei zwei verschiedenen Temperaturen für das Probenmaterial 29-SNX-12.



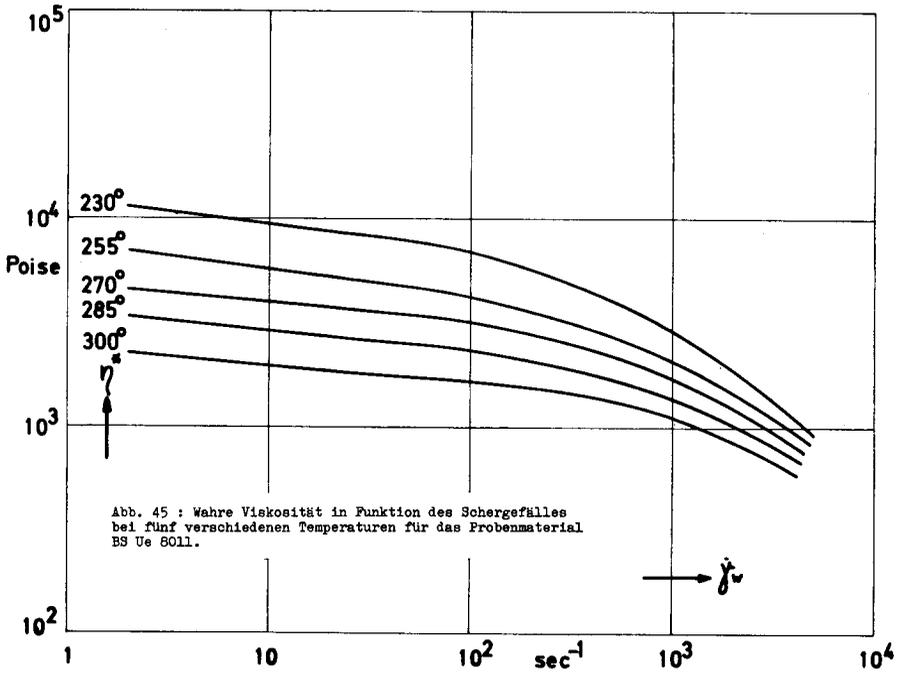


Tabelle VII

Schmelzviskosität bei verschiedenem Schergefälle für 230°C und 285°C

230°C

Material	Fließindex n (bis 100 sec ⁻¹)	Viskosität beim Schergefälle, [Poise · 10 ³]						
		3 sec ⁻¹	10 sec ⁻¹	30 sec ⁻¹	100 sec ⁻¹	300 sec ⁻¹	1'000 sec ⁻¹	3'000 sec ⁻¹
29-SAX-00	0,91	11,5	10,5	9,7	7,9	5,6	3,2	1,48
42-VA-03	0,95	6,0	5,7	5,4	4,75	3,8	2,45	1,3
49-VA-00	0,95	7,4	6,8	6,25	5,4	4,15	2,65	1,35
29-SNX-12	0,93	7,2	6,5	6,0	5,3	4,15	2,55	1,35
29-ARI-00	0,93	9,8	9,2	8,8	7,3	5,4	3,25	1,65
29-SNX-02	0,92	8,0	7,25	6,7	5,9	4,4	2,6	1,32
BS Ue 8011	0,90	10,8	9,4	8,2	6,8	4,9	2,85	1,38

285°C

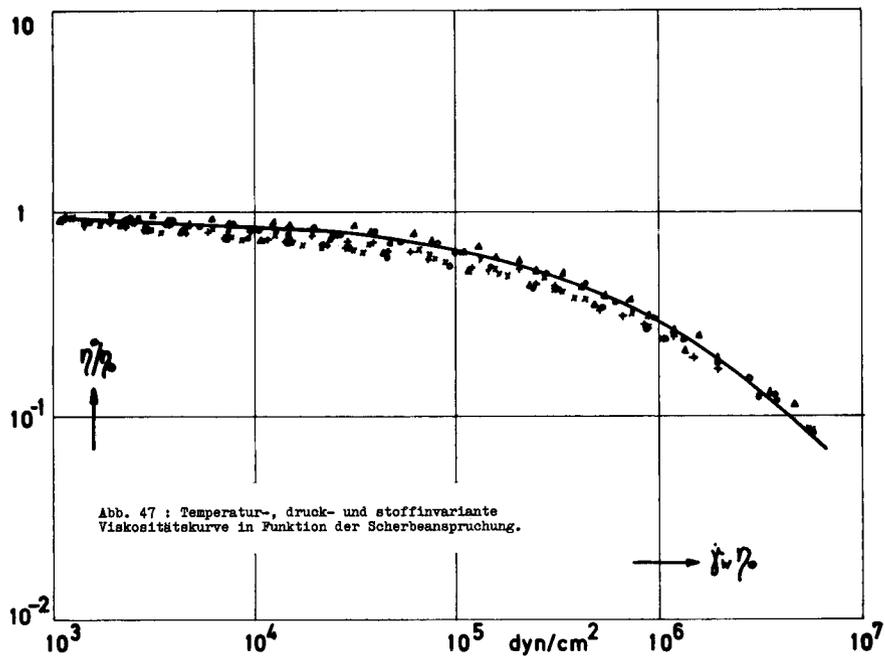
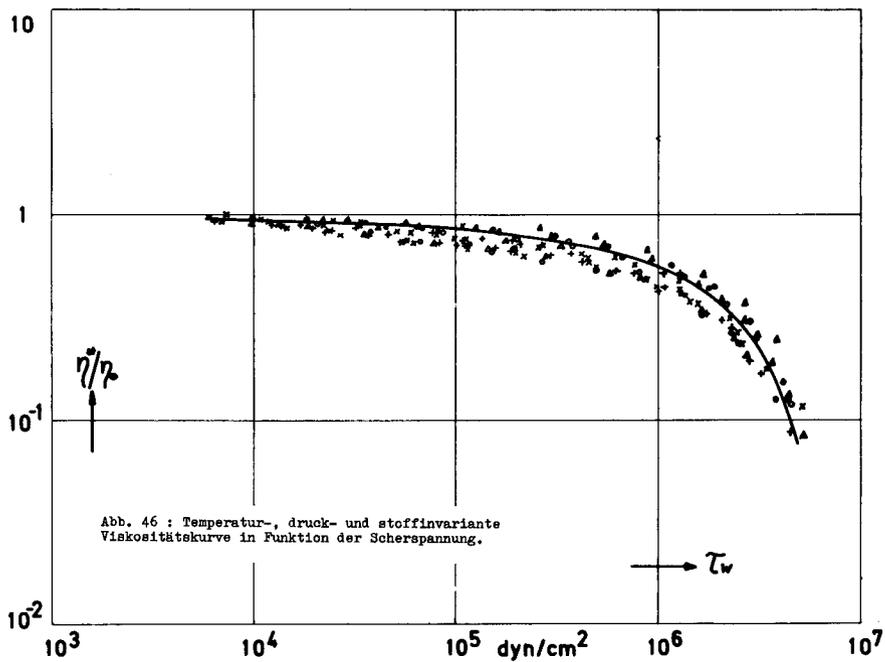
Material	Fließindex n (bis 300 sec ⁻¹)	Viskosität beim Schergefälle, [Poise · 10 ⁻³]						
		3	10	30	100	300	1'000	3'000
29-SAX-00	0,91	3,45	3,1	2,8	2,5	2,05	1,45	0,85
42-VA-03	0,95	1,95	1,85	1,75	1,6	1,4	1,1	0,7
49-VA-00	0,95	2,35	2,15	1,95	1,7	1,5	1,1	0,7
29-SNX-12	0,93	2,15	1,95	1,8	1,6	1,4	1,1	0,7
29-ARI-00	0,93	3,0	2,8	2,6	2,3	1,95	1,45	0,9
29-SNX-02	0,92	2,6	2,3	2,1	1,85	1,6	1,15	0,75
BS Ue 8011	0,90	3,2	2,85	2,6	2,3	1,9	1,35	0,85

Alle so ermittelten Werte liegen im Bereich von $\pm 10 \%$ um einen Mittelwert (Abb. 46 und 47).

Der Vorteil dieser Kurven besteht darin, dass nur jeweils die Grenzviskosität η_o^* einer Probe bekannt sein muss, damit anhand der invarianten Viskositätskurve sowohl Fließ- als auch Viskositätsverhalten aufgezeichnet werden können.

Ob die invariante Viskositätskurve tatsächlich stoffunabhängig bzw. molekulargewichtsunabhängig ist, lässt sich nicht mit vollständiger Sicherheit feststellen, da die einzelnen hier verwendeten Proben in dieser Beziehung sich zu wenig voneinander unterscheiden. Der Bereich der relativen Lösungsviskosität von 2,66 bis 3,08 ist zu schmal, um eine eindeutige Aussage abzuleiten.

Die relativ grosse Streuung in den Abb. 46 und 47 ist zum grössten Teil auf die approximative Bestimmung der Grenzviskosität η_o^* zurückzuführen, die kaum besser als $\pm 10 \%$ sein dürfte.



3. DISKUSSION

In diesem Abschnitt soll hauptsächlich festgestellt werden, ob die beobachteten Effekte die Messung von quantitativ richtigen Werten überhaupt erlauben. Auf die Theorien des viskosen Fließens, welche im Kapitel III 1.1.2. behandelt worden sind, wird hier nicht eingegangen.

3.1. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Da das viskose Fließen ein thermisch aktivierter Prozess ist, lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Viskosität in Form einer Arrhenius-Gleichung darstellen (Abschn. III 1.2.). Die Aktivierungsenergie ΔE in der Arrhenius-Gleichung

$$\eta = K \cdot e^{-\Delta E/RT}$$

ist jedoch eine Funktion der Scherbeanspruchung und kann entweder bei konstantem Schergefälle als $\Delta E_{\dot{\gamma}}$ oder bei konstanter Scherspannung als ΔE_{τ} bestimmt werden. Beide sind ein Mass für die Viskositätsänderung mit der Temperatur.

In den Abb. 48 und 49 ist die Viskosität der Probe BS Ue 8011 in Funktion der reziproken Temperatur bei verschiedener Scherbeanspruchung in halblogarithmischem Masstab aufgetragen.

Da sich im diskutierten Temperaturbereich keine Geraden ergeben* ist die Aktivierungsenergie, die als Steigung der Kurven definiert ist, in beiden Fällen zusätzlich noch eine Funktion der Temperatur. Aus den Abb. 48 und 49 geht hervor, dass die Aktivierungsenergie mit der Temperatur zunimmt und zwar unabhängig davon, ob sie auf konstante Scherspannung oder konstantes Schergefälle bezogen wird.

* Auch die Auftragung der Fluidität $\varphi = 1/\eta$ in Funktion der reziproken Temperatur ergibt in diesem Fall keine Geraden.

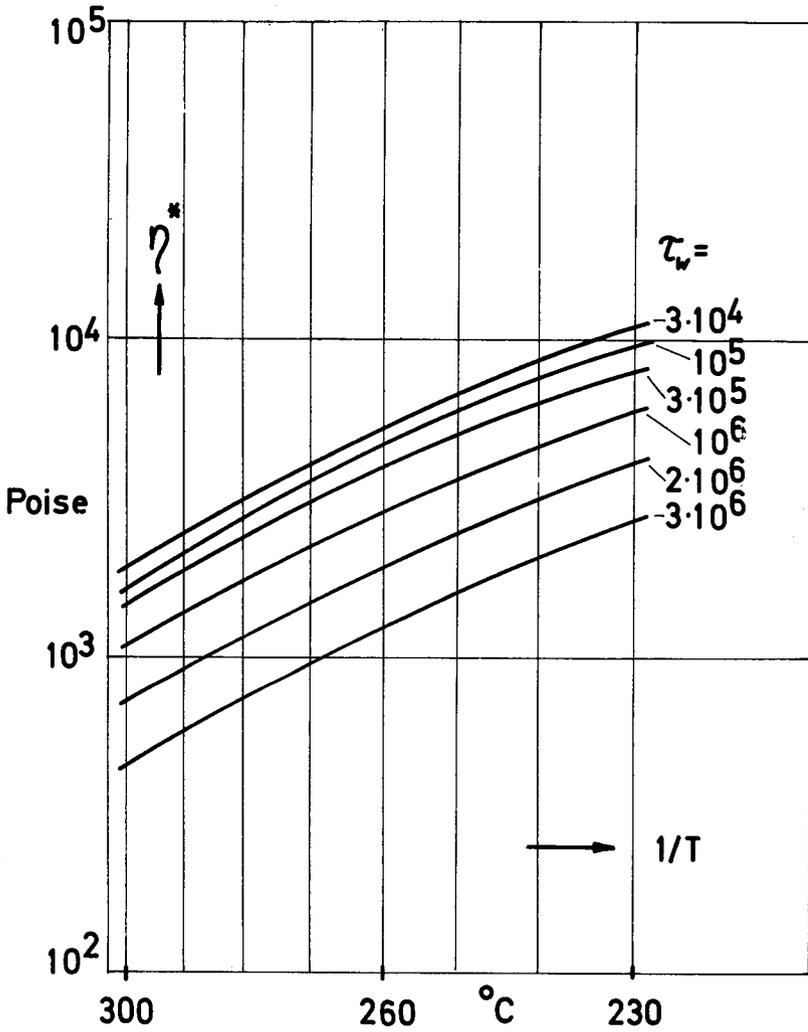


Abb. 48 : Abhängigkeit der wahren Viskosität von der Temperatur bei verschiedenen konstanten Scherspannungen.

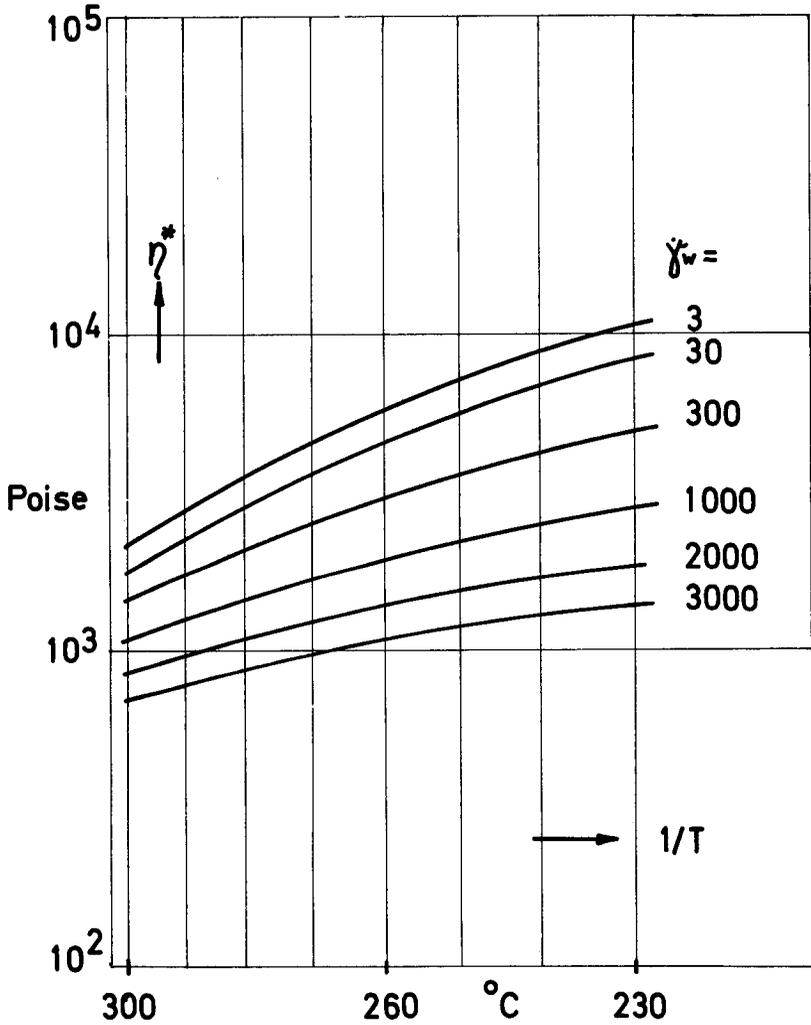


Abb. 49 : Abhängigkeit der wahren Viskosität von der Temperatur bei verschiedenen konstanten Schergeschwindigkeiten.

Während diese Zunahme bei konstanter Scherspannung konstant bleibt, nimmt sie bei konstantem Schergefälle zu, je grösser das konstante Schergefälle wird (vgl. Abb. 48 und Abb. 49).

Die aus sämtlichen Messungen bestimmten Aktivierungsenergien sind in Abb. 50 über der Scherspannung und in Abb. 51 über dem Schergefälle aufgetragen. Die Werte aller Probenmaterialien liegen innerhalb einem Streubereich von $\pm 10\%$.

Die Aktivierungsenergie bei konstanter Scherspannung (Abb. 51) bleibt bis zu einem Schergefälle von ca. 10^2 sec^{-1} konstant auf 12 kcal/mol. Sie beginnt erst beim Einsetzen des nicht-Newtonschen Verhaltens mit dem Schergefälle abzunehmen und erreicht bei höchstem Schergefälle einen Wert von 6 kcal/mol. Bis zu 10^2 sec^{-1} bleibt sie in Übereinstimmung mit der Newtonschen Theorie ausschliesslich eine Funktion der Temperatur.

Die Aktivierungsenergie bei konstantem Schergefälle (Abb. 50) beträgt 13 kcal/mol. Sie ist also grösser als die bei konstanter Scherspannung, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben [17;52]. Mit andern Worten, die Viskositätsänderung infolge Temperatureinwirkung bei konstantem Schergefälle ist eine Konstante und immer grösser als bei konstanter Scherspannung.

3.2. Die Druckabhängigkeit der Viskosität

Wie bereits im Abschnitt 2.2.3. erwähnt, ist der Unterschied zwischen den Fliesskurven der kürzeren und der längeren Instronkapillare auf den Einfluss des Druckes auf die Schmelzviskosität zurückzuführen.

Es ist demzufolge möglich, mit Hilfe dieser beiden Fliesskurven sowie der Arrhenius-Gleichung

$$\eta = \eta_0 e^{\alpha \cdot p}$$

den Einfluss des Druckes abzuschätzen, indem daraus der Druckkoeffizient α berechnet wird.

Für alle in dieser Arbeit verwendeten Probenmaterialien erhält man für den Druckkoeffizienten Werte zwischen 0,5 und $5 \cdot 10^{-10}$ cm^2/dyn . Dieser Wert ist abhängig von der Temperatur und dem Probenmaterial und entspricht grössenordnungsmässig, wie unter Abschnitt III. 1.3. erwähnt, der Kompressibilität der Schmelze.

Dieses Ergebnis soll so bewertet werden, dass damit erstmals ein Nachweis der Grössenordnung der Druckabhängigkeit der Viskosität von Nylon-6 erbracht ist. Hier wäre ein wichtiger Anknüpfungspunkt für weitere Untersuchungen.

Die in Abb. 50 erscheinende Abweichung der Messpunkte von der Kurve bei sehr hohen Scherspannungen ist wiederum auf den Druckeinfluss zurückzuführen. Nach der allgemeinen Theorie ist es ohne weiteres verständlich, dass höhere Viskositäten, in diesem Fall durch die Druckabhängigkeit herbeigeführt, auch höhere Aktivierungsenergien zur Folge haben. Dies ist wiederum eine Bestätigung der im Abschnitt V. 2.2.3. getroffenen Annahmen.

Auf die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Viskosität ist auch die Streuung in Abb. 51 zum Teil zurückzuführen. Der Absolutwert der Aktivierungsenergie bei konstanter Scherspannung im Newtonschen Bereich liegt je nach Probenmaterial zwischen 11,5 und 13,7 kcal/mol; er entspricht weitgehend den Angaben aus der Literatur [13]. Die Aktivierungsenergie bei konstanter Scherspannung ist in diesem Bereich um einen Faktor 0,92 kleiner als die Aktivierungsenergie bei konstantem Schergefälle. Der Faktor weist die gleiche Grössenordnung auf wie der Fließindex n [17;52].

Mehr als eine grobe Abschätzung des Druckkoeffizienten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen. Ein Grund dafür ist das Fehlen einer Apparatur, die es gestattet, sowohl den Druckabfall über die Kapillare als auch den statischen Druck vor und nach der Kapillare beliebig zu variieren und zu messen [21;60].

Der zweite Grund liegt darin, dass die Methode zur Bestimmung des Druckkoeffizienten aus einfachen Kapillarviskosimeter-Messungen nur bedingt angewandt werden kann, weil die beiden Kapillaren nicht ganz gleichen Durchmesser hatten.

Die genannte Methode beruht auf der Tatsache, dass die Linien konstanter Schergefälle im Bagley-Diagramm nur bei kurzen Kapillaren Geraden sind, bei längeren jedoch, gerade wegen der druckabhängigen Viskosität, zu höheren Drücken abweichen und daher mit wachsendem L/D -Verhältnis ansteigende Kurven bilden.

Daraus geht aber hervor, dass die Verbindung eines Punktes einer langen und einer kurzen Kapillare bei gleichem Schergefälle durch eine Gerade negative Bagley-Korrekturen ergeben müssen, was genau für die Instronmessungen in diesem Fall zutrifft. Ein Ansteigen der Viskosität mit dem Druck ist demzufolge eindeutig nachweisbar, vor allem bei den tieferen Messtemperaturen [61].

Die Größenordnung der durch die Abschätzung gefundenen Werte der Druckkoeffizienten entspricht der Kompressibilität von Nylon 6-Schmelzen [12], was bei Flüssigkeiten erwartet werden darf [60]. Polyäthylen beispielsweise weist einen Druckkoeffizienten von $4,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ auf [61] bei der gleichen Kompressibilität von $0,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ wie Nylon 6 [62].

3.3. Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität

Als Mass für das Molekulargewicht wird die relative Lösungsviskosität, gemessen in Schwefelsäure, verwendet, weil sich in der Praxis gezeigt hat, dass diese Bestimmungsmethode ein

genauerer Mass darstellt als die Endgruppentitration.

In Abb. 52 ist die Relation Schmelzviskosität zur relativen Lösungsviskosität in doppeltlogarithmischer Darstellung aufgetragen. Sie gilt bei 230°C und einem Schergefälle von 10 sec⁻¹.

Die in Abb. 52 eingetragenen Punkte stellen Mittelwerte über sechs Messungen der relativen Viskosität dar. Gleichzeitig muss erwähnt werden, dass die mittleren relativen Fehler im besten Fall ± 0,18 %, im schlechtesten Fall ± 1,15 % betragen.

Die Relation kann durch die folgende Gleichung umschrieben werden:

$$\eta^* = 10,6 (\eta_{rel.})^{6,36}$$

Die daneben eingetragene Gerade wurde zum Vergleich der Literatur entnommen [13] und stellt die Gleichung

$$\eta^* = 7,0 \cdot (\eta_{rel.})^{6,4} \quad 4.$$

dar. Aus beiden Gleichungen folgt, dass eine fünfprozentige Aenderung der relativen Lösungsviskosität eine ungefähr 30 prozentige Aenderung der Schmelzviskosität zur Folge hat.

Eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Molekulargewicht kann wegen des kleinen Bereiches von unterschiedlichen Werten der relativen Lösungsviskosität nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Das hier verwendete Mass für das Molekulargewicht der Proben, die relative Lösungsviskosität, gibt keine Auskunft über die Molekulargewichtsverteilung, die bei Polyolefinen einen merklichen Einfluss auf die Viskosität hat [53;54], bei Nylon 6 jedoch praktisch nicht ins Gewicht fällt [13].

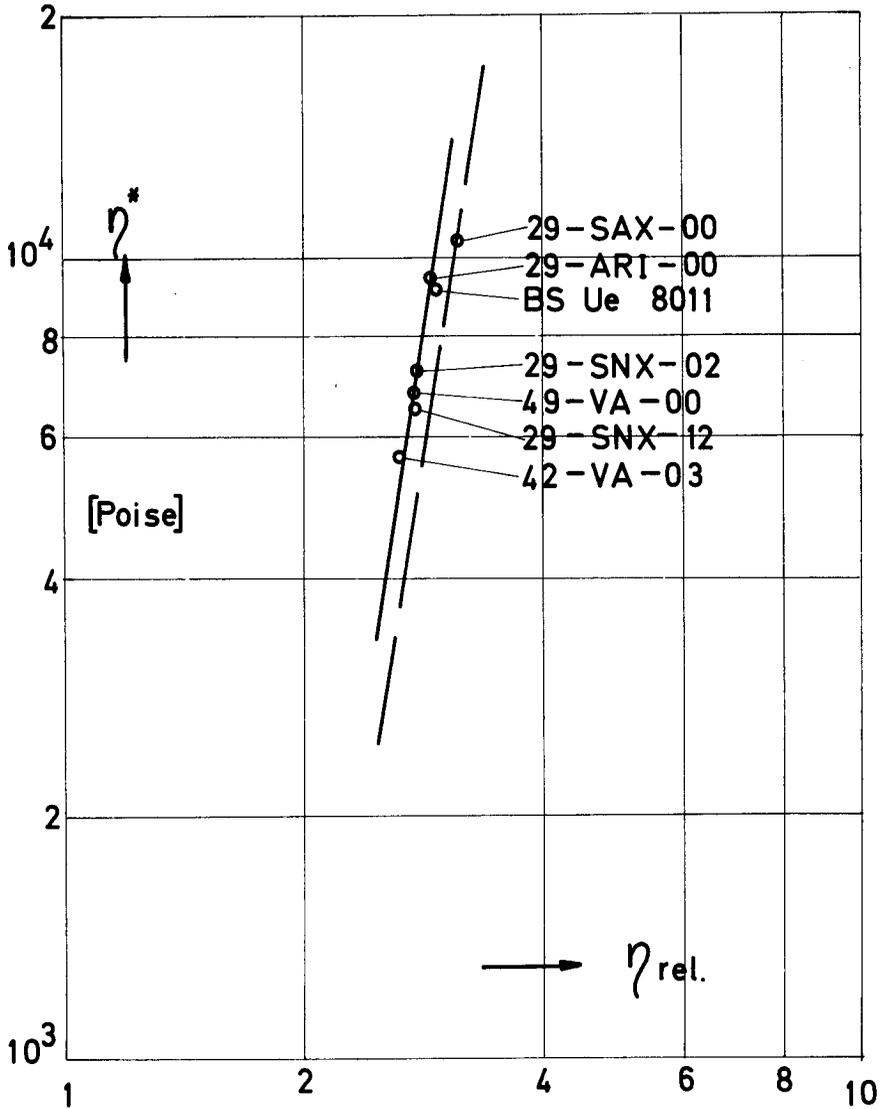


Abb. 52 : Abhängigkeit der wahren Viskosität von der relativen Lösungsviskosität als Mass für das Molekulargewicht bei einer Temperatur von 230°C und einem Schergefälle von 10 sec^{-1} .

Bei Nylon 6 beeinträchtigt aber die Art des Polymerisationsprozesses, besonders die Kondensationsstufe, die Viskosität [13]. Findet diese unter Vakuum statt, so liegt die Schmelzviskosität bei gleicher relativen Lösungsviskosität bis zu 35 % höher als wenn sie bei Normaldruck ausgeführt wird [13].

Die in der Literatur gefundene Gl. 4 gilt für Kondensationsprozesse unter Normaldruck. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Probenmaterialien wurden jedoch alle unter Vakuum kondensiert, so dass die resultierende Relationsgerade höher liegen muss als die nach Gl. 4. Dies ist auch tatsächlich der Fall und die Differenz beträgt ungefähr 35 %.

Als einziges Probenmaterial weicht 29-SAX-00 von der gefundenen Geraden stärker ab, was aber auf den Zusatz zur Wärmestabilisierung dieses Stoffes zurückzuführen sein dürfte.

4. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es soll nochmals die Frage aufgeworfen werden, ob es richtiger ist, die Viskosität bei isothermen oder adiabaten bzw. stationären Bedingungen zu messen.

Für die Bestimmung der physikalischen Grundgrössen, wie es in den vorausgegangenen Kapiteln getan worden ist, wird man sicherlich anstreben, isotherm zu messen. Die Umrechnung von adiabatischen auf isotherme Werte ist mit Fehlermöglichkeiten behaftet.

Anders ist es bei Betriebseinrichtungen wie beispielsweise Pumpen, Rohren, Filtern und Spinddüsenplatten. Dort wäre es angepasst, die Viskosität bei der den örtlichen Scherbedingungen entsprechenden höheren Temperatur zu bestimmen. Eine Berechnung solcher Einrichtungen mit der isothermen Viskosität als Grundlage würde zu unerwünschten Ueberdimensionierungen führen, die zum Teil bis zu 30 % betragen können.

So wird man auch bei den sog. "In line"-Viskosimetern, die am geförderten Produkt die Viskosität abfallfrei messen, immer nur den adiabatischen Messwert der Viskosität einer Schmelze erfassen.

Mit den zur Berechnung gegebenen Werten von Durchsatz, Temperatur usw. lässt sich die zu erwartende Wärmeenergie, die beispielsweise in einer Kapillare entsteht, leicht aus den Schergrössen abschätzen und daraus kann die Temperaturerhöhung ungefähr abgeleitet werden [35;63;64] .

Es sind sogar Nomogramme dafür aufgestellt worden [64, S. 32] , die eine Abschätzung der Temperaturerhöhung erlauben, jedoch nur innerhalb eines Faktors 2, der für die meisten Berechnungen viel zu gross ist, so dass sie als Berechnungsgrundlagen praktisch

wertlos sind.

Ein anderer Fall ist noch bei den erwähnten Spinddüsenplatten, wo die Nebeneffekte, die bei wissenschaftlichen Untersuchungen Störeffekte genannt werden müssen, einen mehr oder weniger grossen Einfluss auf das aus der Schmelze herzustellende Produkt haben können.

Solchen Einflüssen auf die Spur zu kommen, war das Ziel der im folgenden Abschnitt beschriebenen Untersuchung. Das Hauptinteresse wurde dabei auf den Einfluss der Kapillargeometrie, welche ja Druck, Temperatur, Scherung usw. mitbestimmt, gelegt. Untersucht werden sie anhand von Monofilament-Fäden aus Nylon 6, die aus Kapillaren verschiedener Längen und Durchmesser versponnen werden.

VI. SPINNUNG VON MONOFILAMENTEN BEI VERSCHIEDENER SCHERBEANSPRUCHUNG

1. EINLEITUNG UND THEORETISCHE BETRACHTUNGEN

Wie bereits im Kapitel V 3.1. erläutert, ist die Aktivierungsenergie des Fließens in einem gewissen Bereich von der Scherbeanspruchung einer Schmelze abhängig. Da die Scherbeanspruchung durch die Kapillardimensionen beeinflusst wird, muss demzufolge die Aktivierungsenergie und damit die Orientierung eines aus einer Düse gesponnenen Fadens durch die Dimensionierung einer Kapillare beeinflusst werden können.

Die Fadenbildung beim Spinnen aus Kapillaren wurde bereits in mehrerer Hinsicht untersucht. Eine Reihe von Arbeiten befasst sich mit der sog. Strangaufweitung der Schmelze unmittelbar nach Verlassen der Kapillare [75; 77], von welcher man heute allgemein annimmt, dass sie auf die Elastizität der Schmelze zurückgeführt werden kann.

Andere Arbeiten [74 bis 77] untersuchen die Abkühlbedingungen und ihre Einwirkungen auf die Fadeneigenschaften. Sie sind, bei gegebener Spinn-temperatur und Düsenkonstruktion, eine Funktion der Spinn-geschwindigkeit und der thermischen Eigenschaften der Polymerschmelze und des den Faden umgebenden Mediums.

Es ist auch bekannt, dass beim Abzug der Fäden von der Spinn-düse eine Orientierung der Kettenmoleküle bezüglich der Fadenachse eintritt, wobei die Orientierung umso grösser ist, je schneller der Faden von der Düse abgezogen wird und je grösser das Ver-hältnis von Abzugsgeschwindigkeit zu Austrittsgeschwindigkeit der Schmelze aus der Düse, das sog. Verzugsverhältnis, ist.

Daneben steht die Orientierung der Moleküle im Scherfeld der Strömung durch die Düse selbst, die sog. Strömungsorientierung, zur Diskussion. Ob diese einen Einfluss auf die Fadeneigenschaften hat, ist umstritten.

Betrachtet man die bereits erwähnte Aufblähung des Schmelzestrahles am Kapillaraustritt, so hat diese wegen der Querschnittsvergrößerung einen negativen Geschwindigkeitsgradienten in axialer Richtung zur Folge. Dadurch wird die im Scherfeld des Düsenkanals erfolgte Orientierung der Kettenmoleküle beeinträchtigt. Ziabicki [77] folgert, dass die Desorientierung vollständig sein müsse, und demzufolge die Strömungsorientierung keinen Einfluss auf die Fadeneigenschaften haben kann.

Nun ist aber eine solche Strangaufweitung, wie jeder elastische Vorgang, zeitabhängig, d.h. das Ausmass ist abhängig von der Relaxationszeit der Schmelze und der Verweilzeit im Scherfeld, bzw. im Düsenkanal. Die Verweilzeit ist eine Funktion der Düsenlänge, so dass bei genügend langen Kapillaren die elastische Spannung schon zum Teil oder sogar gänzlich abgebaut ist, wenn der Schmelzestrahler aus der Düse austritt.

Tatsächlich beobachtet man bei Vergrößerung der Kapillarlänge einen Rückgang der Strangaufweitung, so dass man annehmen könnte, dass bei hinreichend langen Kapillaren die Strömungsorientierung einen Einfluss auf die Fadeneigenschaften hat [79] .

Das Mass der Orientierung des von der Spinddüse abgezogenen Fadens muss bei der Weiterverarbeitung berücksichtigt werden: Bekanntlich werden solche Fäden in einem weiteren Arbeitsgang um das Mehrfache ihrer ursprünglichen Länge verstreckt und erhalten erst dadurch ihre hervorragenden mechanischen Eigenschaften. Es ist ersichtlich, dass das Mass der Vororientierung auch das Verstreckungsverhältnis beeinflusst. Darüber hinaus

kann es auch die mechanischen Fadeneigenschaften beeinflussen.

In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit soll anhand von Monofilamenten untersucht werden, ob und in welcher Weise die Düsengeometrie, vor allem in Bereichen grösserer Längen-Durchmesser-Verhältnissen, einen Einfluss auf die Fadeneigenschaften von Nylon 6-Fäden hat.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. Apparaturen und Spinnmethode

Die Apparaturen für die Herstellung der Monofilamente und die Untersuchung der Einflüsse der Kapillardimensionen auf dieselben sollen anhand der Abb. 53 erläutert werden.

Als Schmelzspinnteil wurden die gleichen Apparaturen benutzt wie zu den im Abschnitt IV 1.1. beschriebenen Viskositätsmessungen, d.h. Alpine-Extruder, Spinnkopf mit Pumpe (1) sowie Viscosuisse-Rheometer (2).

Der aus der Kapillare austretende Schmelzestrahle wird mit einer definierten Geschwindigkeit von dem Galettenpaar (6) abgezogen, wobei er zuerst eine Querluftstrecke (3) durchläuft und danach, wenn er sich bereits infolge Abkühlung verfestigt hat, einen Präparationsauftrag erhält. Der Auftrag erfolgt über eine sich drehende Rolle (5), die in die Präparationsflüssigkeit eintaucht und mit dieser benetzt ist. Vor und nach der Rolle wird der Faden definiert geführt (4). Dadurch erhält man einen ruhigen Fadenlauf und kann durch Variation der Berührungsstrecke Faden-Rolle (5) die Menge des Präparationsauftrages in gewissen Grenzen regeln.

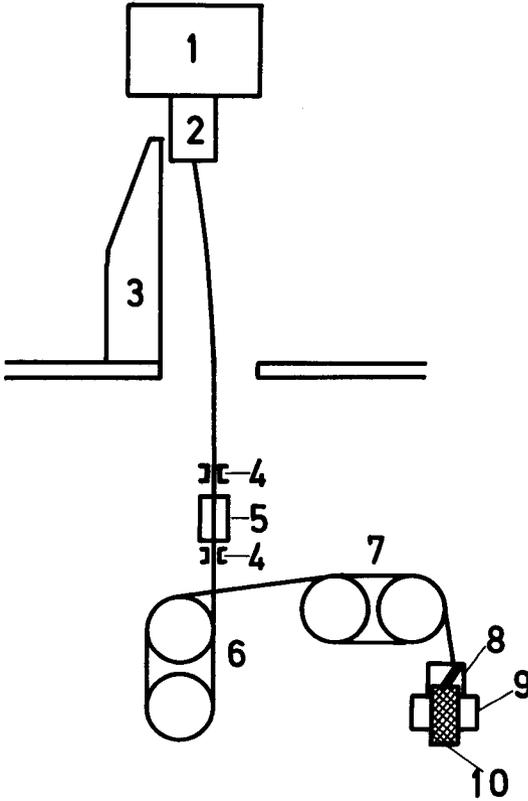


Abb. 53 : Schematische Skizze der Apparatur zur Spinnung von Monofilamenten mit (1) Spinnkopf, (2) Rheometerzylinder des Viscosuisse-Rheometers mit Kapillare, (3) Blasschacht, (4) Fadenführer, (5) Präparationsrolle, (6) erstes Galettenpaar, (7) zweites Galettenpaar, (8) Schlitztrommel, (9) Aufspulhorn, (10) Fadenwickel.

Anschliessend läuft der Faden, jeweils in mehreren Windungen über die Galettenpaare (6) und (7) bevor er auf eine auf dem Aufspuldorn (9) gesteckte Hülse aufgewickelt wird (10). Die Changierung zwecks Verteilung des Fadens in definierter Weise auf der Aufspulhülse geschieht mit einer Schlitztrommel (8).

Alle angetriebenen Aggregate, Präparationsrolle (5) Galetten (6) (7) und Aufspuldorn (9) sowie Schlitztrommel (8) werden über stufenlos regelbare PIV-Getriebe durch Handeinstellung auf die gewünschte, mit einem Handmessgerät (Fabrikat Hasler, Bern) bestimmte Abzugsgeschwindigkeit eingestellt. Die Genauigkeit dieser Einstellung ist besser als 1 %.

Der Versuch läuft folgendermassen ab: nach Einsetzen einer Kapillare in den Rheometerzylinder (2) und Einschalten der Zahnradpumpe sowie Einregulierung derselben auf den gewünschten Durchsatz, wurden stationäre Bedingungen in Bezug auf Kapillartemperaturen abgewartet. Danach wurde der Faden mit einer pneumatisch betriebenen Einzugsdüse über Präparationsrolle und Galetten gelegt und schliesslich auf die Hülse des Aufspuldornes gewickelt.

Die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen erstem und zweitem Galettenpaar betrug maximal jeweils + 2 %. Diese Differenz ist nötig, damit ein ruhiger Fadenlauf auf dem zweiten Galettenpaar gewährleistet ist, aber andererseits durfte sie 2 % nicht überschreiten, um ein Verstrecken des Monofils zu vermeiden.

Der Aufspuldorn mit Hülse hatte jeweils eine um 1 % niedrigere Umfangsgeschwindigkeit als das zweite Galettenpaar, so dass die Spannungsschwankungen des Fadens herrührend von der Hin- und Her-Bewegung der Schlitztrommel minimalisiert werden konnten bzw. keine Verstreckung bewirken konnten. Nur zum Einziehen des Fadens auf die Hülse musste der Dorn jeweils eine bis zu 10 % höhere Geschwindigkeit haben, um den Schlupf der ersten Fadenlagen auf der Hülse zu kompensieren.

2.2. Vorversuche zur Elimination von Nebeneffekten

Der Auftrag von Spinnpräparation auf einen frisch gesponnenen Faden hat nicht nur die Aufgabe, die späteren Verarbeitungsverhältnisse günstig zu beeinflussen, sondern er erleichtert die Handhabung des Fadens an der Spinnmaschine und ergibt einen besseren, kompakteren Aufbau des Wickels.

Auf der andern Seite besteht immer die Möglichkeit, dass durch die Art und Menge des Auftrages die eigentlich gesuchten Effekte überdeckt werden können.

Es wurden daher Vorversuche an einer Düse mit konstantem Durchsatz und variierender Abzugsgeschwindigkeit des Fadens und variierendem Präparationsauftrag gemacht. Der Zweck dieser Vorversuche war herauszufinden, ob es möglich ist, auf einfache Weise die Auftragsmengen zu bestimmen, die für verschiedene Fäden die gleichen Eigenschaften ergeben.

Als Mass für die Auftragsmenge wurde die Drehzahl der Präparationsrolle gewählt. Zur Charakterisierung der Fäden wurden die Reissdehnung und Reisskraft am unverstreckten Faden auf einer Instron-Zugprüf-Maschine bestimmt.

Die Resultate zeigen:

- a) bei konstantem Präparationsauftrag eine Abnahme von sowohl der absoluten Reisskraft als auch der Reissdehnung mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit bzw. abnehmendem Fadentiter, der ja von der Abzugsgeschwindigkeit abhängig ist. Hingegen nimmt die Bruchfestigkeit (Reisskraft bezogen auf Bruchtiter) der Fäden mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit bei kleinem Auftrag zu, bei grösserem Auftrag ab.
- b) dass bei konstanter Abzugsgeschwindigkeit bzw. konstantem Titer Reisskraft, Dehnung sowie Bruchfestigkeit ein Maximum bei umso tieferen Auftragsmengen haben, je feiner der Fadentiter ist. Dieses Maximum ist umso ausgeprägter, je gröber der Faden ist.

Die Auftragsmenge der Spinnpräparation bewirkt also relativ grosse Aenderungen der Fadeneigenschaften, die wahrscheinlich auf die Aenderung der Abkühlgeschwindigkeit des Fadens und/oder auf Strukturänderungen infolge Feuchtigkeitsaufnahme, beides Funktionen des Fadentiters bzw. -temperatur, zurückzuführen sind. Bei sehr grossen Auftragsmengen könnte auch ein mechanischer Effekt auftreten, der für den Abfall der Fadeneigenschaften nach Erreichen eines Höchstwertes verantwortlich sein könnte, nämlich das Kleben des Fadens auf den Abzugsgaletten und Fadenführungen, wodurch er eine unregelmässige Verstreckung erleiden könnte.

Aufgrund der genannten Ergebnisse erscheint es zweckmässig, auf einen Präparationsauftrag ganz zu verzichten. Dadurch können unliebsame Effekte, welche unter Umständen die hier zur Diskussion stehenden Einflüsse überwiegen würden, ausgeschaltet werden.

Alle weiteren Versuche werden deshalb ohne Präparation durchgeführt und es wird danach getrachtet, die Abkühlbedingungen, also Luftmenge, -temperatur, -verteilung im Spinn schacht usw. in jedem Fall möglichst gleich und konstant zu halten, d.h. ein dicker Faden wird sich langsamer abkühlen als ein dünner. Dies gilt es bei der Interpretation der Messungen hernach zu berücksichtigen.

2.3. Mehrfaktorenversuch zum Beweis für den signifikanten Einfluss der Kapillardimensionen auf die Fadeneigenschaften

Neben den schon erwähnten Abkühlbedingungen sind, bei gleichem Ausgangsmaterial, die wichtigsten Spinnbedingungen: Spinn-temperatur, Fördermenge und Fadenabzugsgeschwindigkeit [74 bis 78]

Es stellt sich zuerst die Frage, ob ein Einfluss der Kapillardimensionen auf die Fadeneigenschaften neben den Auswirkungen der genannten Grössen überhaupt in Erscheinung tritt und als signifikant erkannt werden kann.

Zur Klärung dieser Frage müsste jeder einzelne dieser Parameter unter Konstanthaltung der übrigen variiert werden. Eine Methode, die eine solche Untersuchung auf möglichst einfache und rationelle Art durchzuführen gestattet, ist die sog. Mehrfaktor-Untersuchung. Das Vorgehen bei einer solchen Untersuchung soll anhand der Tabelle VIII erläutert werden.

Der Einfluss der beispielsweise drei Variablen (Faktoren) A, B und C auf eine bestimmte Fadeneigenschaft Y soll untersucht werden. Jeder Faktor wird auf zwei Stufen, einem höheren (+) und einem tieferen (-) eingesetzt. Es ergeben sich somit acht Versuchskombinationen. Die durchschnittliche Wirkung jedes Faktors auf die Eigenschaft Y wird wie folgt ermittelt:

Der Einfluss des Faktors A erhält man durch Vergleich der geradzahligen (+) mit den ungeradzahligen (-) Versuchen. Innerhalb der Geradzahligen und Ungeradzahligen erscheinen die übrigen Faktoren mit gleicher Anzahl plus und minus. Der Versuchsaufbau ist also homogen bezüglich jeder Variablen. Mit den beiden anderen Faktoren (B und C) wird sinngemäss verfahren.

Somit liefert die algebraische Addition der mit den entsprechenden Vorzeichen versehenen Versuchsergebnisse für jede Kolonne eine Angabe für die Wirkung des betreffenden Faktors. Das Gleiche gilt für die Wechselwirkungen, wobei das Vorzeichen aus der Multiplikation der Vorzeichen der entsprechenden Hauptwirkungskolonnen hervorgeht.

Der Zusammenhang zwischen Messwert und Ausgangsvariablen kann dann in Form einer linearen Regressionsgleichung für Y (Tab. VIII) angegeben werden, wobei aber nur die signifikanten b-Werte zu berücksichtigen sind.

Das Schema der Tabelle VIII kann für eine beliebige Anzahl von Variablen bzw. Faktoren erweitert werden.

Tabelle VIII

Versuch Nr.	Hauptfaktoren				Faktor - Kombinationen			
	I	A	B	C	A·B	A·C	B·C	A·B·C
		$A_o \pm S_A$	$B_o \pm S_B$	$C_o \pm S_C$				
1	+	-	-	-	+	+	+	-
2	+	+	-	-	-	-	+	+
3	+	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	+	-	-
7	+	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+
Summe/8 :	b_o	b_A	b_B	b_C	b_{AB}	b_{AC}	b_{BC}	b_{ABC}

b_o = Durchschnitt

b_A, b_B, b_C = Hauptwirkungen

$b_{AB}, b_{AC}, b_{BC}, b_{ABC}$ = Wechselwirkungen

$$Y = b_o + b_A \left(\frac{A-A_o}{S_A} \right) + b_B \left(\frac{B-B_o}{S_B} \right) + b_C \left(\frac{C-C_o}{S_C} \right) + \dots + b_{ABC} \left(\frac{A-A_o}{S_A} \right) \left(\frac{B-B_o}{S_B} \right) \left(\frac{C-C_o}{S_C} \right)$$

Im vorliegenden Fall der Spinnbedingungen von Monifilamenten wurden vier Variablen eingeführt, nämlich Abzugsgeschwindigkeit, Durchsatz, Kapillarlänge und Spinntemperatur.

Zur Charakterisierung der Fäden wurden wiederum die Dehnung und Reisskraft der unverstreckten Monofile auf einer Instron-Zerreissprüfmaschine ermittelt und daraus folgende Grössen bestimmt:

- a) Dehnung ϵ [%]
- b) Festigkeit σ = Reisskraft bezogen auf Spinntiter [g/den]
- c) Bruchfestigkeit σ^* = Reisskraft bezogen auf Bruchtitel [g/den]
- d) E-Modul unmittelbar vor dem Bruch (aus der Neigung im Spannungs-Dehnungs-Diagramm) E [g/mm²].

Die vier Variablen Abzugsgeschwindigkeit, Durchsatz, Kapillarlänge und Spinntemperatur wurden um die in den Tabellen IX bis XI angeführten Beträge systematisch variiert.

Die Wirkung dieser Faktoren auf die Fasereigenschaften sind ebenfalls in den Tabellen IX bis XI wiedergegeben, wobei die statistisch gesicherten Regressionskoeffizienten unterstrichen sind.

Aus den Tabellen geht hervor, dass der Einfluss der Kapillarlänge erst bei relativ grossen Änderungen signifikant wird, dann aber einen statistisch gesicherten Effekt auf die Dehnung, Bruchfestigkeit und zum Teil auch auf den Elastizitätsmodul hat.

Die übrigen Spinnparameter haben den Einfluss auf die Fadeneigenschaften, den man von einer Änderung der Abkühlgeschwindigkeit oder des Spinnverzuges (Verhältnis von Abzugs- zu Spritzgeschwindigkeit) erwartet. Eine Steigerung der Abzugsgeschwindigkeit

erhöht sowohl die Abkühlgeschwindigkeit als auch den Verzug. Beides ergibt einen höher orientierten Faden, der eine verminderte Dehnung und erhöhte Reisskraft aufweist. Die Festigkeit σ nimmt zu, während die Bruchfestigkeit σ^* abnimmt, weil die Dehnung empfindlicher auf Änderungen der Abzugsgeschwindigkeiten bzw. des Orientierungsgrades reagiert. Der Elastizitätsmodul nimmt demzufolge ebenfalls zu.

Bei der Durchsatzsteigerung erfolgt das Gegenteil. Die Einflüsse erscheinen deshalb hier mit umgekehrtem Vorzeichen.

Ein etwas unerwartetes Ergebnis zeigt der Einfluss der Spinn-temperatur auf die Festigkeit σ . Während ein ähnlicher Einfluss wie bei der Durchsatzerhöhung zu erwarten wäre, nimmt aber im Gegenteil die Festigkeit bei erhöhter Temperatur zu.

Dieses Verhalten könnte begründet werden durch:

- a) Ungenügendes bzw. unvollständiges Aufschmelzen des Granulats bei der tieferen Temperatur, die ja nur 10°C über dem Schmelzpunkt liegt, so dass der Faden kein einheitliches Gefüge hat.
- b) Verbesserung der Fadenstruktur durch die erhöhte Temperatur, bei der weniger Netzpunkte (höhere Dehnung) auftreten und eine bessere Orientierung der Kettenmoleküle (höhere Reisskraft) erfolgt.

Dabei schliessen sich jedoch a) und b) gegenseitig nicht aus.

Die Wechselwirkung zwischen Temperatur und Durchsatz, wonach eine gleichzeitige Erhöhung der Temperatur und des Durchsatzes einen Dehnungsabfall sowie Festigkeitsabfall bewirkt, könnte durch eine Verletzung des zu wenig gekühlten Fadens auf den Galetten entstehen. Dieser Einfluss wird bei grösseren Unterschieden zwischen den Kapillarlängen (Tab. X und XI) neben dem Einfluss der Kapillarlänge selbst insignifikant. Nylon 6

kristallisiert in den ersten 10 bis 20 Minuten nach der Extrusion. Das Mass der Kristallisation ist umso grösser, je heisser der Faden auf den Wickel kommt. Eine zu hohe Nachkristallisation schafft zuviele Vernetzungspunkte und damit zu geringe Dehnung.

Demgegenüber bleibt die Wechselwirkung zwischen Abzugsgeschwindigkeit und Durchsatz auf den Elastizitätsmodul, wonach eine gleichzeitige Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit und des Durchsatzes den Elastizitätsmodul reduzieren, in allen drei Fällen signifikant. Sie kann auch auf Aenderungen der Abkühlgeschwindigkeit und/oder des Spinnverzuges zurückgeführt werden, wobei die Wirkung der Durchsatzsteigerung überwiegt.

Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche ist jedoch die Wirkung der Kapillarlänge. Es beweist, dass die Düsenlänge neben den übrigen Spinnparametern einen Einfluss auf die Fadeneigenschaften hat. Da man die "höheren" und "tieferen" Stufen bei dem Versuch willkürlich gewählt hatte, kann hier noch nichts über die Grössenordnung im praktischen Bereich gesagt werden.

Diese Tatsache bleibt deshalb erst beschränkt auf die hierbei gewählten Bereiche der Spinnbedingungen, vor allem der Düsendimensionen. Der gewählte Düsendurchmesser von 2 mm ergibt nämlich bei den verwendeten Durchsätzen in der Kapillare eine Schergeschwindigkeit von nur 112 bzw. 318 sec^{-1} beim höheren Durchsatz. Sie liegen damit weit unter den Schergefällen, welche bei Betriebsbedingungen an Düsenplatten auftreten ($\sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$). Ausserdem ist das Fliessverhalten der Schmelze in diesem Bereich immer noch Newtonsch.

Es ist aber durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, dass das Schergefälle in der Düse, damit natürlich auch die Viskosität, die Wirkung der Kapillarlänge auf die Fadeneigenschaften und die Eigenschaften selbst beeinflusst.

Das gab den Anlass zu den im nächsten Kapitel beschriebenen Versuche.

2.4. Einfluss der Kapillardimensionen auf die Fadeneigenschaften bei verschiedener Scherbeanspruchung der Schmelze

Die Spinnbedingungen wurden so gewählt, dass einerseits ein vollständiges und homogenes Aufschmelzen des Granulats im Extruder und andererseits eine genügende Abkühlung des Fadens gewährleistet ist.

Die Spinnbedingungen sind:

Abzugsgeschwindigkeit	700 m/min
Spinntemperatur	255°C
Durchsatz	5 und 10 g/min

Es wurden Kapillaren mit drei verschiedenen Durchmessern und jeweils 5 bzw. 6 verschiedenen Längen verwendet, wobei die Abmessungen so gewählt wurden, dass das Längen-Durchmesser-Verhältnis gleich blieb bzw. in der gleichen Grössenordnung lag. Die Dimensionen und die zu den beiden Durchsatzvarianten gehörenden Schergefälle sind in Tabelle XII aufgeführt.

Zur Charakterisierung der Fäden wurden wiederum die am ungestreckten Faden gemessenen Grössen Dehnung ϵ , Festigkeit σ und die Bruchfestigkeit σ^* bestimmt.

Mit der 0,5 mm-bzw. 1 mm-Kapillare wurden insgesamt vier, mit der 2 mm-Kapillare total drei Spinnungen ausgeführt.

Tabelle XII

	D = 0,5 mm		D = 1 mm		D = 2 mm	
	L [mm]	L/D	L [mm]	L/D	L [mm]	L/D
Schergefälle bei	0,5	1	1	1	1	0,5
	1	2	2	2	4	2
	2,5	5	5	5	10	5
	5	10	10	10	20	10
	10	20	20	20	30	15
					50	25
Q = 5 g/min	6880 sec ⁻¹		850 sec ⁻¹		107 sec ⁻¹	
Q = 10 g/min	13'760 sec ⁻¹		1'700 sec ⁻¹		214 sec ⁻¹	

In Abb. 54 sind die Mittelwerte der Dehnung und Festigkeiten aller Spinnvarianten in Funktion des Längen-Durchmesser-Verhältnisses der Kapillaren aufgetragen; jeder Punkt stellt den Mittelwert aus mindestens 15 Einzelmessungen dar.

Die Standardabweichungen der Mittelwerte betragen für $\epsilon \sim \pm 7,0 \%$ und für $\sigma \sim \pm 0,07$ g/den. Somit können die Unterschiede zwischen den einzelnen Kurven als gesichert betrachtet werden.

Die Resultate von Abb. 54 besagen folgendes: Dass

- 1) die Dehnung ϵ mit abnehmendem Kapillardurchmesser D und zunehmendem Durchsatz, also mit steigender Scher- und Austrittsgeschwindigkeit aus der Düse zunimmt.
- 2) die Festigkeit σ mit zunehmender Scher- und Austrittsgeschwindigkeit abnimmt, also reziprok zur Dehnung verläuft.

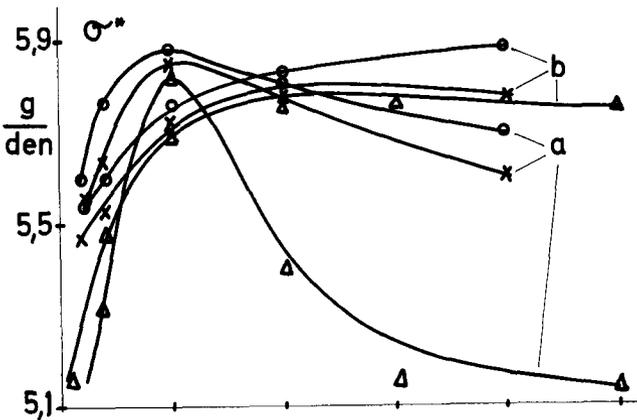
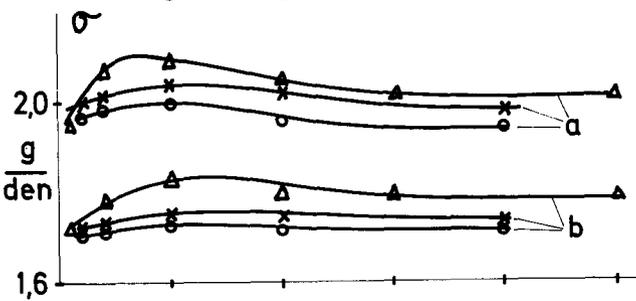
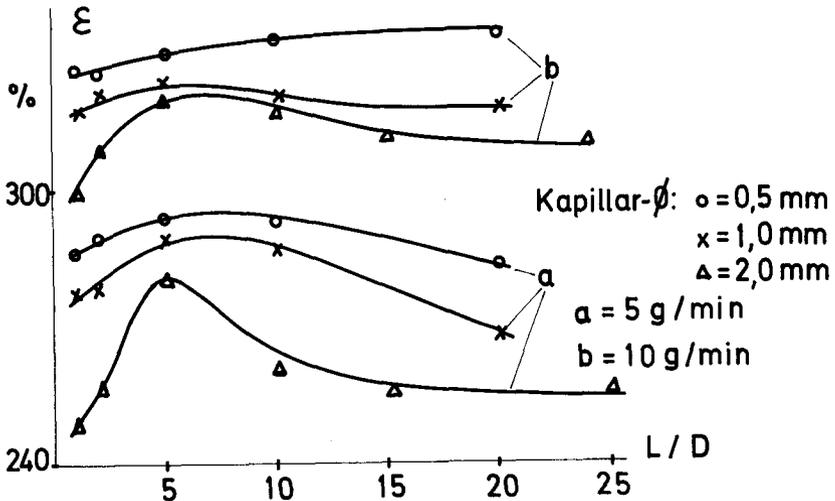


Abb. 54 : Abhängigkeiten der Dehnung, der Festigkeit und der Bruchfestigkeit vom Längen-Durchmesser-Verhältnis der Kapillare bei zwei verschiedenen Durchsätzen.

- 3) die Bruchfestigkeit σ^* mit abnehmendem Kapillardurchmesser ansteigt, bei kurzen Kapillaren ($L/D \leq 10$) mit zunehmendem Durchsatz abnimmt bzw. konstant bleibt, bei langen Kapillaren ($L/D > 10$) jedoch zunimmt.
- 4) die Kapillarlänge einen ausgeprägten Einfluss auf die Faden-eigenschaften hat. Besonders deutlich wird dies an den Dehnungs- und Bruchfestigkeitswerten der Kapillare mit 2 mm Durchmesser. Dieser Einfluss ist umso ausgeprägter, je tiefer Scher- und Austrittsgeschwindigkeit der Schmelze aus der Düse sind. Die Kurven zeigen ein mehr oder weniger deutliches Maximum im Bereich von $L/D = 5$.

2.4.1. Diskussion der Resultate

Am deutlichsten sind die Verhältnisse bei der Dehnbarkeit zu übersehen.

Die Dehnung eines unverstreckten Nylon 6 - Fadens ist bekanntlich eine Funktion der Molekülorientierung im versponnenen Faden. Diese wird durch die Spinnbedingungen beeinflusst und kann über die optische Doppelbrechung des Fadens bestimmt werden. Höhere Spinn temperatur, tiefere Abzugs- bzw. Aufwickelgeschwindigkeiten, kleinere Abkühlgeschwindigkeiten ergeben tiefere Orientierungsgrade der Moleküle, also tiefere Doppelbrechungen und somit höhere Dehnungen der Fäden. Dies geht auch aus Tab. XIII hervor, wo die Werte für die Doppelbrechung und die Bruchdehnung der Fäden aus den Versuchsreihen, die unter Kapitel 2.3. beschrieben worden sind, einander gegenübergestellt sind. Die Abhängigkeit der Dehnung von der Doppelbrechung zeigt die Abb. 55 eindeutig.

Die Dehnung nimmt einerseits zu mit abnehmendem Kapillardurchmesser, d.h. mit abnehmendem Verhältnis von Austrittsgeschwindigkeit der Schmelze aus der Düse zur Aufspulgeschwindigkeit, dem Verzugsverhältnis oder, mit einem anderen Begriff, mit abnehmender Orientierung der Fadenmoleküle nach der Düse.

Andererseits ist die Dehnung bei höherem Durchsatz grösser als bei kleineren. Hier können mehrere gegenläufige Effekte eine Rolle spielen. Einerseits bewirkt die Erhöhung des erwähnten Verzugsverhältnisses eine Zunahme der Orientierung nach der Düse, die aber durch die langsamer

Tabelle XIII.

Abhängigkeit der optischen Doppelbrechung DB und der Bruchdehnung von Spinn­temperatur T, Spinn­geschwindigkeit v und Durchsatz Q für Kapillar­längen L = 1 bzw. = 20 mm. (Durchmesser = 2 mm).

T [°C]	v [m/min]	Q [g/min]	DB · 10 ⁻³		ε [%]	
			L = 1	L = 20	L = 1	L = 20
+ = 255 - = 230	+ = 800 - = 600	+ = 15 - = 5,3				
-	-	+	7,0	6,0	304	372
-	-	-	19,9	16,7	214	269
-	+	+	11,9	9,0	271	349
-	+	-	21,7	20,8	182	229
+	-	+	7,2	5,0	346	370
+	-	-	18,2	12,6	268	349
+	+	+	10,8	7,9	316	379
+	+	-	22,0	18,3	210	229

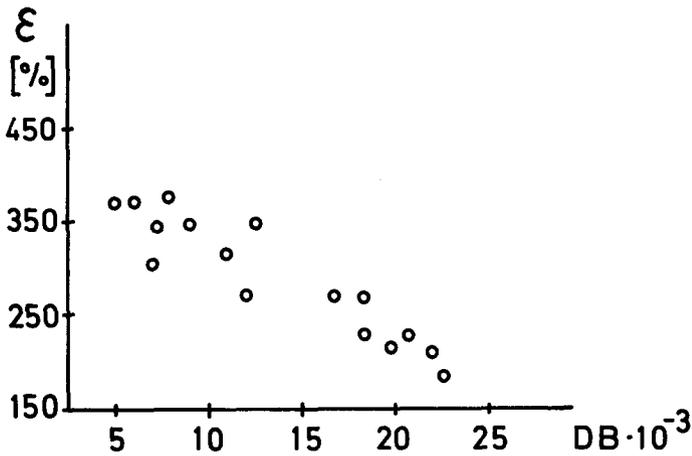


Abb. 55 : Abhängigkeit der Bruchdehnung von der optischen Doppelbrechung nach Tab. XIII.

werdende Abkühlgeschwindigkeit und der damit verbundenen besseren Möglichkeit zur Desorientierung mehr als kompensiert werden kann.

Dass die Dehnung mit zunehmendem L/D-Verhältnis ein Maximum durchlaufen kann, deutet darauf hin, dass eine Orientierung in der Kapillare ebenfalls eine Rolle spielt.

Das Auftreten dieses Maximums kann dadurch erklärt werden, dass die Moleküle in der Rheometerbohrung, also nicht in der Kapillare, schon eine gewisse Orientierung erfahren, die bei sehr kurzen Kapillaren nicht zerstört wird, weil praktisch keine elastische Deformation vorhanden ist, um eine Aufblähung und damit eine Desorientierung herbeizuführen.

Mit grösser werdenden Kapillarlängen nimmt einmal die Orientierung in der Kapillare zu, andererseits aber auch die elastische Spannung, die anfänglich noch so gross ist, dass die dadurch entstehende Desorientierung vorerst noch überwiegt. Erst bei Ueberschreiten einer bestimmten Kapillarlänge nimmt die elastische Spannung am Austritt infolge Relaxation in der Kapillare ab, so dass die in der Kapillare eintretende Orientierung überwiegt und die Dehnung wieder absinkt.

Bei höheren Durchsätzen und höheren Schergeschwindigkeiten werden diese Effekte durch die verlangsamte Abkühlung verkleinert.

Interessanterweise bewirkt das Maximum in der Dehnbarkeit der Monofilamente sowohl ein Optimum in der Bruchfestigkeit σ^* (Abb. 54) als auch eines in der Festigkeit σ . Demnach sind Dehnbarkeit und Festigkeit nicht in reziprokem Sinn korreliert, sondern es gibt Spinnparameter, die sowohl Dehnung wie Festigkeit erhöhen. Die Gründe hierfür sollen offen gelassen werden. Wichtig ist für Optimierungen im Betrieb, dass es eine optimale Kapillarlänge gibt, die zwischen 3 bis 7 mal L/D entspricht. Optimal in dem Sinne, dass die Kapillarlänge zusammen mit den übrigen Einflüssen wie beispielsweise Aufblähung oder Erwärmung durch Reibung usw. die Voraussetzung bildet, dass ein optimal homogenes Gefüge aus der Schmelze zu einem Faden erstarren kann.

2.5. Schlussfolgerungen

Die Eigenschaften eines aus einer Nylon 6-Schmelze gesponnenen Monofilaments sind ausser von den üblichen, Spinnbedingungen genannten Parametern auch noch von der Kapillarlänge abhängig.

Es wurde ein eindeutiger, statistisch gesicherter Einfluss der Kapillarlänge auf die Bruchdehnung des Monofilamentes festgestellt, obschon nicht bewiesen werden konnte, dass eine Strömungsorientierung in der Düse stattfindet.

Das optimale Verhältnis von Länge zu Durchmesser einer Kapillare mit der ein Monofilament mit maximaler Dehnung gesponnen werden kann, liegt zwischen drei und sieben und wird durch die Verhältnisse, die in Spinnbetrieben durch Empirie gefunden und durch langjährige Praxis bestätigt werden, erhärtet.

VII. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde das Fliessverhalten verschiedener Nylon 6-Typen unter möglichst betriebsnahen Bedingungen untersucht und zwar besonders im Hinblick auf das Schmelzspinnen.

Hierzu wurde zunächst eine umfassende Uebersicht bezüglich der Theorien gegeben, nach denen das rheologische Verhalten dieses polymeren Stoffes beschrieben werden kann. Damit sollten die später angewandten Auswerteverfahren zur Ermittlung der wahren Fliesskurven begründet werden, wobei sowohl auf die Abweichungen vom Newtonschen Verhalten als auch auf die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität eingegangen wird.

Sodann werden Messungen der scheinbaren Scherspannung in Abhängigkeit des Schergefälles an verschiedenen Nylon 6-Materialien bei verschiedener Scherbeanspruchung und verschiedenen Temperaturen beschrieben. Diese Messungen wurden mit zwei verschiedenen Rheometern durchgeführt, mit welchen wegen eines Unterschiedes in der Arbeitsweise unterschiedliche Kurven der Scherspannung über der Schergeschwindigkeit erhalten werden.

So erfasst man mit dem einen Gerät, dem sog. Viscosuisse-Rheometer einen "stationären" Messwert, wobei die beim Durchtritt durch die Kapillare im Polymerstrom entstehende Wärme soweit an die Kapillarwand abgegeben wird, bis sich ein Temperaturgleichgewicht mit dieser eingestellt hat.

Demgegenüber versucht man bei dem sog. Instron-Rheometer die Temperaturerhöhung zu vermeiden bzw. zu unterdrücken, so dass man in diesem Fall zu einem "quasiisothermen" Messwert gelangt.

Es werden Abweichungen bis zu 20 % zwischen den beiden scheinbaren Fliesskurven festgestellt. Diese können aber unter extremeren Bedingungen noch viel grösser werden.

In der Auswertung wird zunächst qualitativ begründet, durch welche Effekte die verschiedenen Unterschiede im Fließverhalten entstanden sein können. Sodann wird ein graphisches Verfahren entwickelt mit dessen Hilfe die adiabatischen scheinbaren Fließkurven in die isothermen scheinbaren Fließkurven überführt werden können. Auf die gemessenen isothermen scheinbaren Fließkurven wird dann die Bagley- und die Rabinowitsch-Korrektur angewandt, wonach man die wahren Fließkurven erhält, aus denen schliesslich noch die wahre Viskosität als Funktion der Scherbeanspruchung bei verschiedenen Temperaturen errechnet wird.

In Übereinstimmung mit der Literatur zeigen die untersuchten Nylon 6-Muster ein annähernd Newtonsches Verhalten bis zu einem Schergefälle von 10^2 sec^{-1} bzw. bis zu einer Scherspannung von 10^6 dyn/cm^2 . Bis zu diesen Grenzen beträgt die Viskosität je nach Material, Temperatur und Scherbeanspruchung 1'500 bis 12'000 Poise. Im nicht-Newtonschen Bereich bis zu $5'000 \text{ sec}^{-1}$ fallen die Viskositäten auf 600 bis 1'000 Poise.

Eine temperatur-, druck- und molekulargewichtsinvariante Viskositätskurve in Funktion der Scherbeanspruchung konnte ebenfalls abgeleitet werden, die für alle untersuchten Materialien und Bedingungen innerhalb von $\pm 10\%$ exakt ist.

In der Diskussion wird vor allem darauf eingegangen, wie weit die festgestellten Unterschiede quantitativ erklärt werden können. Bei der Berechnung der Aktivierungsenergien zeigt sich, dass diese mit zunehmendem Schergefälle von 12 auf 5,5 kcal/mol bei $4'000 \text{ sec}^{-1}$ abnimmt, während sie mit zunehmender Scherspannung einen konstanten Wert von 13 kcal/mol beibehält.

Das lässt den Schluss zu, dass die Dimensionierung der Kapillaren einen wesentlichen Einfluss auf den rheologischen Zustand der Schmelze hat, was vor allem für die Schmelzspinnbarkeit und den damit zusammenhängenden Bedingungen von Bedeutung sein sollte.

Es wurde eine Druckabhängigkeit der Viskosität von Nylon 6 bestimmt. Sie liegt bei 10^{-10} cm²/dyn. Da für Nylon 6 keine Vergleichszahlen vorliegen, wird diese Zahl mit jener von Polyäthylen verglichen, woraus hervorgeht, dass sie eine ähnliche Grössenordnung aufweist und dass sie der Kompressibilitätszahl entspricht.

Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität von Nylon 6 kann durch eine Gleichung wiedergegeben werden, die mit Gleichungen aus der Literatur genau übereinstimmen.

Mit Spinnversuchen an Monofilamenten unter Verwendung von Kapillaren mit verschiedenen Dimensionen konnte eine eindeutige Abhängigkeit der Fadeneigenschaften von der Scherbeanspruchung der Schmelze in einer Düse festgestellt werden. Die besten Eigenschaften findet man bei Kapillaren, deren Länge das drei- bis siebenfache Mass des Durchmessers besitzen, wodurch die in der Praxis durch Empirie gefundenen Werte bestätigt werden.

A N H A N G

Beispiele von Messprotokollen der Viscosuisse-Messungen

- I. Messtemperatur: 230°C
Kapillare: Länge 50 mm; Durchmesser 2 mm
Granulat: BS Ue 8011

Druck [atü]	Durchsatz [cm ³ /min]	Durchsatz [g/min]	Kapillartemp. [°C] am Austritt
197	20,83	21,67	231,8
303	61,5	61,66	240,2
350	100,3	99,99	246,7
370	135,8	135,74	252,8
362	118,5	117,78	250,2
329	81,1	81,21	244,2
265	40,55	40,60	236,8
232	30,05	30,59	234,2
362	118,5	117,91	249,8
197	20,78	21,46	232,5

- II. Messtemperatur: 230°C
Kapillare: Länge 30 mm; Durchmesser 2 mm
Granulat: BS Ue 8011

Druck [atü]	Durchsatz [cm ³ /min]	Durchsatz [g/min]	Kapillartemp. [°C] am Austritt
277	171,9	173,13	253,2
258	137,3	136,73	248,0
231	100,0	100,05	243,6
195	61,2	61,23	238,2
127	20,78	21,63	231,0
173	41,6	41,97	234,5
217	81,1	81,69	241,0
250	122,0	122,54	246,5

- III. Messtemperatur: 255°C
 Kapillare: Länge 50 mm; Durchmesser 2 mm
 Granulat: BS Ue 8011

Druck [atü]	Durchsatz [cm ³ /min]	Durchsatz [g/min]	Kapillartemp. [°C] am Austritt
167,0	32,97	32,93	257,1
231,0	65,4	65,04	260,6
276,5	96,0	95,13	264,9
134,5	21,88	21,73	255,0
276,5	97,1	96,29	265,5
306,0	126,4	124,88	269,3
330,5	157,3	156,17	273,7
345,5	179,3	177,21	276,6
239,0	67,7	67,27	261,2

- IV. Messtemperatur: 255°C
 Kapillare: Länge 30 mm; Durchmesser 2 mm
 Granulat: BS Ue 8011

Druck [atü]	Durchsatz [cm ³ /min]	Durchsatz [g/min]	Kapillartemp. [°C] am Austritt
103,5	32,85	32,82	255,0
153,0	65,6	65,42	258,6
175,0	97,1	96,80	262,6
197,5	128,9	128,31	265,7
218,5	158,8	157,51	268,8
230,5	184,2	183,67	271,6
202,5	133,0	133,69	266,4

V. Messtemperatur: 270°C
 Kapillare: Länge 50 mm; Durchmesser 2 mm
 Granulat: BS Ue 8011

Druck [atü]	Durchsatz [cm ³ /min]	Durchsatz [g/min]	Kapillartemp. [°C] am Austritt
110,0	22,5	22,44	270,0
186,0	54,6	53,97	274,0
232,0	86,1	84,94	277,8
268,0	117,2	116,07	281,7
293,5	148,3	146,95	285,2
313,0	176,3	173,47	288,7
110,0	22,05	21,94	270,0
313,0	173,2	172,31	289,3
291,0	147,4	145,68	286,2
268,5	118,1	117,07	282,4
232,0	86,4	85,88	278,2
182,0	54,3	54,05	273,9

VI. Messtemperatur: 270°C
 Kapillare: Länge 30 mm; Durchmesser 2 mm
 Granulat: BS Ue 8011

Druck [atü]	Durchsatz [cm ³ /min]	Durchsatz [g/min]	Kapillartemp. [°C] am Austritt
62,0	22,3	22,33	269,2
118,5	54,8	54,36	273,0
151,0	86,5	85,96	276,5
172,0	117,4	117,31	279,5
189,0	148,3	148,86	281,8
206,0	176,2	175,24	284,8
178,0	127,5	126,67	280,3
138,5	76,0	75,99	275,3
84,0	33,35	33,08	271,2

VII. Messtemperatur: 285°C
 Kapillare: Länge 50 mm; Durchmesser 2 mm
 Granulat: BS Ue 8011

Druck [atü]	Durchsatz [cm ³ /min]	Durchsatz [g/min]	Kapillartemp. [°C] am Austritt
83,5	21,95	21,71	285,0
162,0	54,3	53,13	288,7
204,5	85,9	84,73	292,4
241,0	118,5	116,78	295,4
266,5	146,2	143,95	298,4
288,0	175,6	173,06	302,4
266,0	148,7	146,19	299,2
83,0	22,05	21,67	285,0
241,0	117,8	117,25	295,4
200,0	85,9	85,53	291,6
155,0	54,6	53,96	288,5

VIII. Messtemperatur: 285°C
 Kapillare: Länge 30 mm; Durchmesser 2 mm
 Granulat: BS Ue 8011

Druck [atü]	Durchsatz [cm ³ /min]	Durchsatz [g/min]	Kapillartemp. [°C] am Austritt
50,0	22,05	21,81	283,9
93,5	54,2	53,92	286,0
129,0	86,2	85,53	290,2
151,0	116,8	116,42	292,6
170,5	148,7	147,11	295,7
186,5	176,3	173,86	298,0
172,5	148,7	148,35	295,8
155,0	118,5	118,37	293,0
131,5	86,6	86,53	290,3
100,5	55,4	54,74	286,2
55,0	21,95	21,65	283,9

IX. Messtemperatur: 300°C
 Kapillare: Länge 50 mm; Durchmesser 2 mm
 Granulat: BS Ue 8011

Druck [atü]	Durchsatz [cm ³ /min]	Durchsatz [g/min]	Kapillartemp. [°C] am Austritt
49,0	20,85	20,54	298,1
123,0	54,8	54,08	300,0
164,0	86,5	85,08	302,7
194,5	117,1	115,33	305,6
225,0	148,3	146,11	309,0
247,0	177,7	174,59	-
54,0	20,8	20,60	298,2
247,0	176,3	172,86	-
224,5	149,3	146,29	308,8
201,5	119,2	117,70	305,9
167,0	86,5	85,38	302,9
129,0	54,7	53,81	300,0

X. Messtemperatur: 300°C
 Kapillare: Länge 30 mm; Durchmesser 2 mm
 Granulat: BS Ue 8011

Druck [atü]	Durchsatz [cm ³ /min]	Durchsatz [g/min]	Kapillartemp. [°C] am Austritt
37,0	20,77	20,55	298,0
75,0	54,3	53,92	299,6
110,0	86,2	85,43	300,9
131,5	117,8	116,93	303,4
149,0	149,3	147,41	304,6
162,0	180,7	177,81	307,9
150,0	149,3	147,92	304,7
132,5	117,8	117,98	303,3
110,0	86,2	85,33	301,0
76,0	54,2	53,56	299,2
39,0	20,83	20,58	298,1

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Rautenbach, R., Chem. Ing. Techn. 37 (1965) 252
- 2 Pezzin, G., Instron Appl. Series PC-12
- 3 Klein, J., Chemiker Z./Chem. App. 89 (1965) 299/331
- 4 Rautenbach, R., Chem. Ing. Techn. 36 (1964) 277
- 5 Drew, T.B., Hoopes, J.W., Adv. Chem. Eng. I (1956) 79, Academic Press, New York
- 6 Fox, T.G., Gratch, S., Loshaek, S., Rheology Vol. I ed. F. Eirich, Academic Press, New York, 1956
- 7 Schreiber, H.P., Bagley, E.B., West, D.C., Polymer 4 (1963) 355/365
- 8 Cross, M.M., Europ. Polym. J. 2 (1966) 299
- 9 Patat, F., Spott, G., Makrom. Chem. 87 (1965) 8
- 10 Ostwald, Wo., Z. phys. Chem. A 111 (1924) 62
- 11 de Waele, A., Kolloid-Z. 36 (1925) 332
- 12 Vieweg, R., Müller, A., Kunststoff Handbuch, Bd. IV, Polyamide, Verlag C. Hauser, München, 1966
- 13 Pezzin, G., J. Appl. Polym. Sci. 8 (1964) 2195
- 14 Volkova, N.S., Dorozkin, A.S., Samsonova, J.S., Konkin, A.A. Sowj. Beitr. Faserforsch. u. Textiltechnik 3 (1966) 393
- 15 Schenkel, G., Kunststoff Rundschau 13 (1966) 473
- 16 Metzner, A.B., Processing of Thermoplastic Materials, ed. E.C. Bernhardt, Reinhold Publ. Co., New York, 1959
- 17 Bestul, A.B., Belcher, H.V., J. Appl. Phys. 24 (1953) 696
- 18 Pearson, J.R.A., Mechanical Principles of Polymer Melt Processing, Pergamon Press, Oxford, 1966
- 19 Mendelson, R.A., Polym. Letters 5 (1967) 295
- 20 Semjonov, V., Rheol. Acta 4 (1965) 133
- 21 Westover, R.F., SPE Trans. 1 (1961) 14
- 22 Carley, J.F., SPE Techn. Papers 7 (1961) 25-4
- 23 Porter, R.S., Johnson, J.F., SPE Trans. 3 (1963) 18
- 24 Goldberg, A.J., Hohenstein, W.P., Mark, H., J. Polym. Sci. 2 (1947) 503
- 25 Semjonov, V., Kunststoffe 56 (1966) 7

- 26 Brodnyan, J.G., Gaskins, F.H., Philippoff, W., ASTM Spec. Techn. Publ. No. 299 (1962)
- 27 Fiedler, P., Tautz, H., *Plaste u. Kautschuk* 13 (1966) 284
- 28 Philippoff, W., *Viskosität der Kolloide*, Verlag T. Steinkopf, Dresden und Leipzig, 1942
- 29 Meskat, H., *Viskosimetrie*, Ed. Hengstenberg, Sturm, Winkler, Verlag Springer, Berlin, 1957
- 30 Merz, E.H., Kircher, R., Hamilton, C.W., *Instron Appl. Series PC-6*
- 31 Rabinowitsch, B., *Z. phys. Chem. A* 145 (1929) 1
- 32 Semjonov, V., *Kunststoffe* 56 (1966) 163
- 33 Bagley, E.B., *J. Appl. Phys.* 28 (1957) 624
- 34 Merz, E.H., Colwell, R.E., ASTM Bull. No. 232 (1958)
- 35 Gerrard, J.E., Steidler, F.E., Appeldoorn, J.K., *Ind. Eng. Chem. Fund.* 4 (1965) 333
- 36 Schultz-Grunow, F., Weymann, H., *Kolloid-Z.* 131 (1953) 61
- 37 McKelvey, J.M., Gavis, J., Smith, T.G., *SPE Journal* 13 (1957) 29
- 38 Schurz, J., *Rheol. Acta* 4 (1965) 107
- 39 Grant, D.E., Dieckmann, S.F., *J. Appl. Polym. Sci.* 9 (1965) 3231
- 40 Wales, J.L.S., Otter, J.L., Janeschitz-Kriegl, H., *Rheol. Acta* 4 (1965) 146
- 41 Ryder, L.B., *SPE Techn. Papers* 7 (1961) 25-3
- 42 Eswaran, R., Janeschitz-Kriegl, H., Schijf, J., *Rheol. Acta* 2 (1963) 83
- 43 Ballmann, R.L., Brown, J.J., *Instron Appl. Series SA-2*
- 44 Eyring, H., *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 283
- 45 Hirai, N., Eyring, H., *J. Polym. Sci.* 37 (1959) 51
- 46 Bueche, F., *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 2940
- 47 Weymann, H.D., *Kolloid-Z.* 181 (1962) 131
- 48 Pezzin, G., *Instron Appl. Series PC-12*
- 49 Philippoff, W., Gaskins, F.H., *Trans. Soc. Rheol.* 2 (1958) 263
- 50 Instron, *Capillary Rheometer*, Manuell No. 10-49-1 (8)
- 51 Wright, W.A., Crouse, W.W., *ASLE Trans.* 8 (1965) 184
- 52 Porter, R.S., Johnson, J.F., *J. Polym. Sci., Part C*, 15 (1966) 365
- 53 Rudd, J.F., *J. Polym. Sci.* 44 (1960) 459
- 54 Tung, L.H., *J. Polym. Sci.* 46 (1960) 409

- 55 Lohe, P., Kolloid-Z. 203 (1965) 115
- 56 Mandelkern, L., Crystallisation of Polymers, McGraw Hill, New York, 1964
- 57 Stuart, H.A., Physik der Hochpolymeren, Bd. III. Springer Verlag, Berlin, 1956
- 58 Vieweg, R., Müller, A., Kunststoff Handbuch, Bd. IV, Polyamide, Verlag C. Hauser, München, 1966
- 59 Westover, R.F., Processing of Thermoplastic Materials ed. E.C. Bernhardt, Reinhold Publ. Corp., New York, 1959
- 60 Carley, J.F., SPE Techn. Papers 7 (1961) 25-4
- 61 Duvdevani, J.J., Klein, J., SPE Journal 12 (1967) 41
- 62 Kirk, R.E., Othmer, D.F., Encyclopedia of Chemical Technology Vol. X., Intersci. Encyclop., New York, 1953
- 63 Brenschede, E., Klein, J., Rheol. Acta 8 (1969) 71
- 64 Middlemann, S., Flow of High Polymers, Interscience, New York, 1968
- 65 Hill, R., Fasern aus synthetischen Polyamiden, Verlag Berliner Union, Stuttgart, 1956
- 66 Houwink, R., Stavermann, A.J., Chemie und Technologie der Kunststoffe 11/2, 4. Aufl., Akadem. Verlagsges., Leipzig, 1963
- 67 Mukouyama, E., Takegawa, A., Kobunshi Kagaku 13 (1956) 323
- 68 Voitsekhovski, R.V., Nesterov, A.E., Khim. Prom. Nauk. Tekhn. Zb. (1964) 15
- 69 Sagalaev, G.V., Ismailov, T.M., Farber, J.E., Plast. Massy 8 (1967) 32
- 70 Kokhomskaya, T.N., Pakshver, A.B., Kolloid. Zhur. 18 (1956) 188
- 71 Floyd, D.E., Polyamid Resius, Reinhold, New York, 1958
- 72 Albrecht, W., Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin; Kl. Chem. Geol. Biol. (1963) 393
- 73 Reinisch, G., Jacob, W., Jaeger, W., Faserforsch. u. Textiltechnik 20 (1969) 198
- 74 Ruscher, C., Versäumer, H., Faserforsch. u. Textiltechnik 10 (1959) 245
- 75 Gröbe, V., Versäumer, H., Faserforsch. u. Textiltechnik 14 (1963) 288
- 76 Gröbe, V., Versäumer, H., Faserforsch. u. Textiltechnik 14 (1963) 249
- 77 Ziabicki, A., Kolloid-Z. 175 (1961) 14
- 78 Ziabicki, A., Appl. Polym. Symp. 6 (1967) 1
- 79 Roth, W., Schroth, R., Faserforsch. u. Textiltechnik 11 (1960) 312

LEBENS LAUF

Am 21. August 1938 wurde ich in Zürich geboren. Vier Jahre der Primarschule absolvierte ich in einem englischen Internat in Ostafrika und weitere zwei Jahre in Meggen bei Luzern.

Von 1950 bis 1958 besuchte ich die kantonalen Gymnasien zuerst von Luzern und anschliessend von Frauenfeld TG, wo ich auch die Maturität Typus B bestand.

Mein Studium als Maschineningenieur begann ich im Herbst 1958 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, das ich 1963 mit einer Diplomarbeit am Institut für Kalorische Apparate und Kältetechnik abschloss.

Im Jahre 1964 trat ich als Verfahreningenieur in die Firma Société de la Viscose Suisse in Emmenbrücke ein, wo ich seit 1967 Gelegenheit hatte, an der vorliegenden Untersuchung zu arbeiten.