

Grundpraktikum Makromolekulare Chemie

Versuch 14

Rheologie

Sandra Steinmann, Christian Friedrich

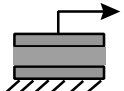
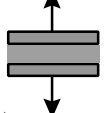
Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	2
2 Theorie	3
2.1 Theorie der linearen Viskoelastizität	3
2.1.1 Boltzmannsches Superpositionsprinzip	3
2.1.2 Das Maxwell-Modell	3
2.1.3 Das Voigt-Kelvin-Modell	5
2.2 Dynamische Experimente	7
2.2.1 Das dynamische Scherexperiment an viskoelastischen Flüssigkeiten	7
2.2.2 Dynamische Viskositäten	10
2.3 Zeit-Temperatur- Superposition	11
3 Aufgabenstellung	14
3.1 Fragen	14
4 Literatur	15

1 Einleitung

Das mechanische Verhalten vieler Festkörper wird bei kleinen Deformationen durch das Hooksche Gesetz beschrieben. Dabei besteht eine lineare Abhängigkeit der Deformation von der deformierenden Kraft. Für ideale Flüssigkeiten gilt das Newtonsche Gesetz, wobei eine lineare Abhängigkeit zwischen Deformationsgeschwindigkeit und deformierender Spannung besteht.

Begriffe:

Überbegriff:	Spezieller Fall:	
	 Scherexperiment	 Dehnexperiment
Deformation oder Deformationsamplitude γ	Scherung γ	Dehnung ϵ
Deformationsrate oder Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$	Scherrate oder Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$	Dehnrate oder Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$

Bei Scherung wird das elastische Verhalten durch den Schermodul G und das viskose Verhalten durch die Viskosität η beschrieben.

Polymerschmelzen liegen zwischen den beiden Extremen, dem elastischen Festkörper und der Newtonschen Flüssigkeit. Sie zeigen bei angelegter, konstanter Deformationsspannung einen zeitabhängigen Deformationsverlauf, der sich in einem kriechartigen Verhalten äußert. Bei konstanter Deformation relaxiert die Deformationsspannung. Polymere sind sowohl elastisch als auch viskos, sie zeigen visko-elastisches Verhalten.

Die Wissenschaft, die sich mit der Deformation und dem Fließen von Materie befaßt, wird Rheologie genannt. Durch rheologische Messungen können sowohl bei Feststoffen als auch bei Schmelzen charakteristische Materialgrößen ermittelt werden, die Aufschlüsse über die Elastizität und Viskosität des Materials sowie über sein Relaxationsverhalten geben können. Der Zusammenhang zwischen rheologischen Eigenschaften und dem Aufbau der Materie erlaubt die Interpretation von Meßdaten im Rahmen molekularer Theorien.

Außer bei Polymerschmelzen werden rheologische Untersuchungen noch bei Polymerlösungen, Kolloidalen-Lösungen, im Nahrungsmittelbereich und in der Medizin (Blutrheologie) eingesetzt.

2 Theorie

2.1 Theorie der linearen Viskoelastizität

2.1.1 Boltzmannsches Superpositionsprinzip

Um eine allgemeine, beschreibende Theorie des Deformationsverhaltens polymerer Werkstoffe ableiten zu können, wird die Gültigkeit einiger Postulate vorausgesetzt. Der Theorie des linearen Deformationsverhaltens von Polymeren liegt dabei das elementare Superpositionsprinzip von Boltzmann (1874) zugrunde, das besagt, daß die Materialfunktionen unabhängig von der angelegten Spannung oder Deformation sind.

Das bedeutet, daß die resultierende Spannung σ zweier Deformationen $\gamma_1 + \gamma_2$ gleich der Summe der Einzelspannungen $\sigma_1 + \sigma_2$ der beiden Deformationen γ_1 und γ_2 ist. Ist dies der Fall, spricht man von linear viskoelastischem Verhalten.

Da in den meisten Fällen die Materialfunktionen theoretisch nicht vollständig bestimmt werden können, behilft man sich mit mechanischen Modellen, den linear viskoelastischen Modellen. Sie sind aus linearen Federn (spring) und linearen Dämpfern (Reibungskolben, dash pot) über starre Verbindungen zusammengesetzt. Die zwei einfachsten und zugleich wichtigsten Modellkombinationen sind das Maxwell-Modell (serielle Schaltung von Feder und Dämpfer) und das Voigt-Kelvin-Modell (parallele Schaltung von Feder und Dämpfer). Die Feder beschreibt dabei den elastischen Anteil im Material und der Dämpfer den viskosen Anteil.

2.1.2 Das Maxwell-Modell

Das Maxwell-Modell (Abbildung 1) beschreibt eine viskoelastische Flüssigkeit. Es besteht aus einem Dämpfer mit der Viskosität η und einer Feder mit der Federkonstanten G (Modul G des elastischen Anteils), die in Serie geschaltet sind.

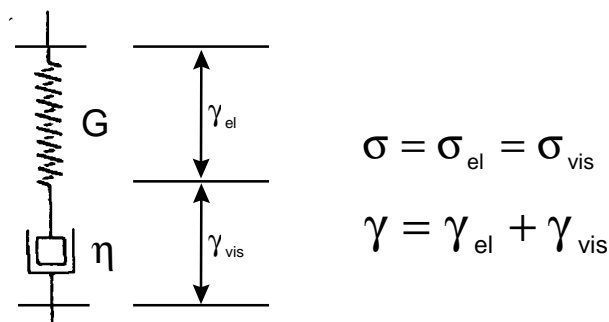


Abbildung 1: Maxwell-Element

Nach dem Hookschen Gesetz für elastische Festkörper mit dem Schermodul G gilt für den Zusammenhang zwischen Spannung σ_{el} und der Deformation γ_{el} in Scherung

$$\gamma_{el} = \frac{\sigma_{el}}{G} \quad (1)$$

bzw. für den zeitlichen Verlauf der Deformation

$$\dot{\gamma}_{el} = \frac{\dot{\sigma}_{el}}{G} \quad (2)$$

Für rein viskose Flüssigkeiten mit der Viskosität η gilt nach dem Newtonschen Gesetz in Scherung

$$\dot{\gamma}_{vis} = \frac{\sigma_{vis}}{\eta} \quad (3)$$

Setzt man nach dem Boltzmannschen Superpositionsprinzip reine Additivität der Deformationen voraus, so gilt für die gesamte Deformation γ

$$\gamma = \gamma_{el} + \gamma_{vis} \quad (4)$$

und somit nach der Differentiation nach der Zeit

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{el} + \dot{\gamma}_{vis} = \frac{\dot{\sigma}_{el}}{G} + \frac{\sigma_{vis}}{\eta} \quad (5)$$

$$\dot{\gamma}\eta = \tau\dot{\sigma} + \sigma$$

wobei $\tau = \eta/G$ eine charakteristische Relaxationszeit darstellt.

Wird nun für $\dot{\gamma}$ die entsprechende Deformationsgeschwindigkeit eingesetzt, erhält man nach Lösen der Differentialgleichung (5) den dazugehörigen Spannungsverlauf bzw. die Materialfunktion.

Beim Spannungs-Relaxationsexperiment (Abbildung 2) wird das Material durch einen plötzlichen Deformationssprung um γ_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ deformiert und die Deformation dann konstant gehalten:

$$\gamma(t) = 0 \text{ für } t < 0$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{ für } t > 0 \quad (6)$$

Für die zeitabhängige Deformation gilt dann:

$$\dot{\gamma}(t) = 0 \text{ für } t > 0 \quad (7)$$

Setzt man Gleichung (7) in Gleichung (5) ein, erhält man als Lösung der Differentialgleichung

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (8)$$

wobei σ_0 die Spannung σ zur Zeit $t = 0$ ist. Nach Gleichung (1) kann der zeitabhängige Relaxationsmodul $G(t)$ definiert werden:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{-t/\tau} = G e^{-t/\tau} \quad (9)$$

G ist der Modul zur Zeit $t = 0$. Gleichungen (8) und (9) zeigen die Gesetzmäßigkeiten nach der die Spannung bzw. der Modul in einem Maxwell-Element relaxieren. Dies ist die einfachste Materialfunktion $G(t)$ für das Spannungs-Relaxationsexperiment, wenn sich das Material wie ein einzelnes Maxwell-Element verhält.

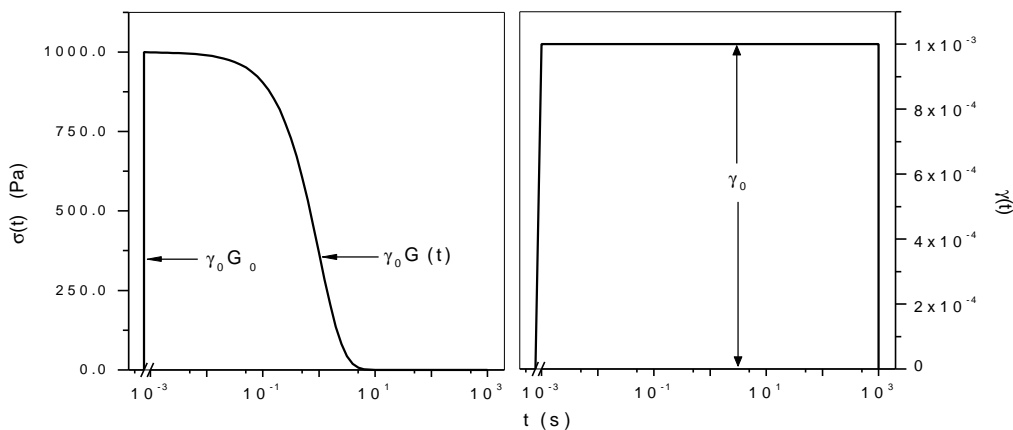


Abbildung 2: Links, Spannungskurve für ein Maxwell-Element im Spannungs-Relaxationsexperiment, Rechts, der zeitliche Deformationsverlauf; System mit $\gamma_0 = 10^{-3}$, $G = 10^6$ Pa und $\tau = 1$ s

2.1.3 Das Voigt-Kelvin-Modell

Das Voigt-Kelvin-Modell (Abbildung 3) wird benutzt um einen viskoelastischen Festkörper mit einem spannungskontrollierten Experiment zu beschreiben. Das Voigt-Kelvin-Modell besteht aus einem Dämpfer und einer Feder, die parallel geschaltet werden.

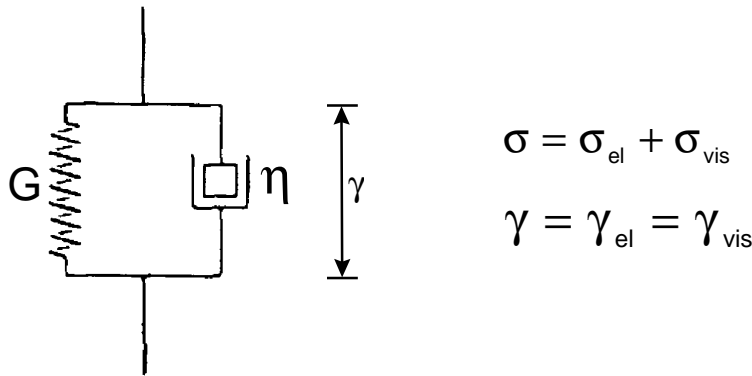


Abbildung 3: Voigt-Kelvin-Element

In Analogie zur Herleitung des Maxwell-Modells wird hier die Summe der anliegenden Spannungen $\sigma = \sigma_{el} + \sigma_{vis}$ betrachtet. Man erhält folgende Differentialgleichung

$$\sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (10)$$

Wird nun zur Zeit $t = 0$ eine Spannung σ angelegt und über den Zeitraum t konstant gehalten, ergibt sich durch Lösen der Differentialgleichung (10) für die Deformation

$$\gamma(t) = \frac{\sigma}{G} \left(1 - e^{-t/\tau_K}\right) \quad (11)$$

mit $\tau_K = \eta/G$ der Retardationszeit des Voigt-Kelvin-Modells.

Aus Gleichung (11) läßt sich zeigen, daß durch eine spontan angelegte Spannung (Spannungssprung um σ_0 \Rightarrow Kriechexperiment) an einen viskoelastischen Körper die Feder sich spontan dehnen will. Die maximale Dehnung der Feder wird aber durch den Dämpfer mit der Viskosität η zeitlich verzögert (Abbildung 4).

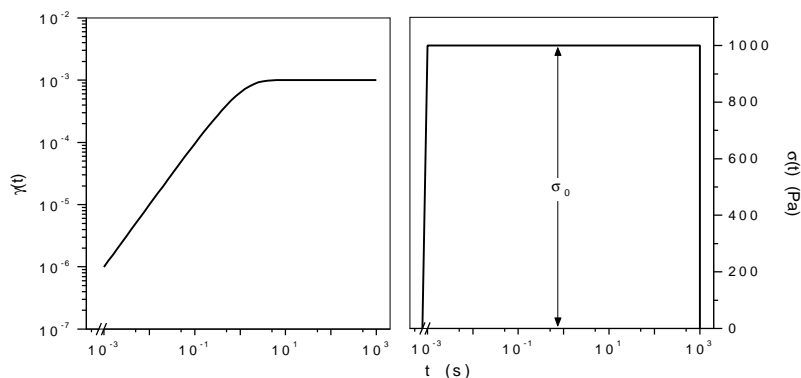


Abbildung 4: Links, Deformationsverhalten eines Voigt-Kelvin-Elements im Kriechexperiment mit $G = 10^6$ Pa, $\sigma = 10^3$ Pa und $\tau_K = 0.1$ s, rechts, der Spannungsverlauf

Da ein viskoelastisches Material aber nicht durch ein einziges Maxwell- oder Voigt-Kelvin-Modell beschrieben werden kann, geht man deshalb zu verallgemeinerten Modellen über (Abbildung 5). Dies führt letztendlich zum Auftreten von Relaxationszeitspektren $H(\ln\tau)$ oder Retardationszeitspektren $L(\ln\tau_K)$.

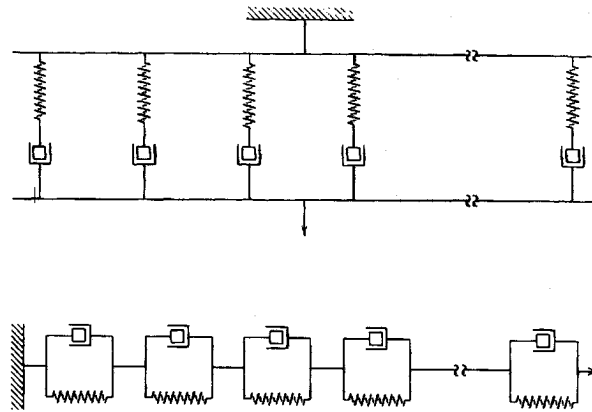
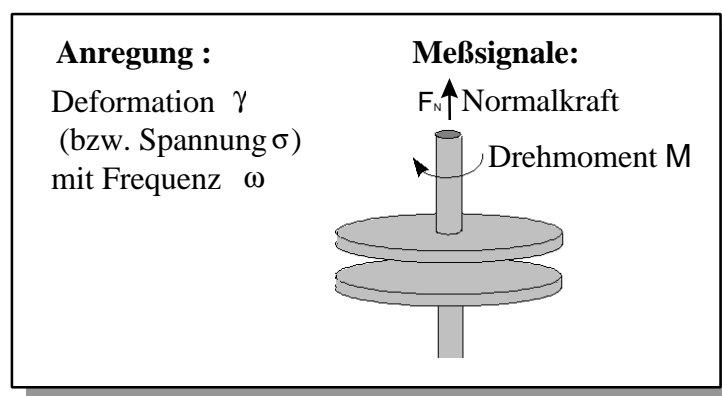


Abbildung 5: verallgemeinerte Maxwell- und Voigt-Kelvin-Elemente

2.2 Dynamische Experimente

Bei dieser Art von Versuchsdurchführung wird das Probestück einer sinusförmigen Deformation oder Spannung unterworfen.

2.2.1 Das dynamische Scherexperiment an viskoelastischen Flüssigkeiten



Setzt man eine viskoelastischen Flüssigkeit bzw. Schmelze einer sinusförmigen Deformation aus, gilt:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega \cdot t) \quad (12)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega \cdot t) \quad (13)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (13) in Gleichung (5) ergibt sich als Lösung der Differentialgleichung

$$\sigma(t) = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (14)$$

mit den Abkürzungen

$$G' = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (15)$$

$$G'' = G \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (16)$$

Gleichung (12) und (14) lassen sich auch als komplexe Größen darstellen:

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (17)$$

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (18)$$

Analog zum Hookschen Gesetz läßt sich ein dynamischer Schermodul G^* definieren:

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G' + iG'' = |G^*| e^{i\delta} \quad (19)$$

Die Konstante G in Gleichung (15) und Gleichung (16) entspricht dem Betrag von $|G^*|$. G' und G'' sind der Real- bzw. Imaginärteil von G^* und δ ist die Phasenverschiebung zwischen Deformation und Spannung bzw. der Phasenwinkel des komplexen Schermoduls G^* . Für δ gilt:

$$G''/G' = \tan(\delta) \quad (20)$$

G' wird als Speichermodul bezeichnet und stellt ein Maß für die während des Schwingungsvorgangs gespeicherte Energie dar. G'' wird als Verlustmodul bezeichnet und repräsentiert die während des Schwingungsvorganges dissipierte Energie. Betrachtet man die Funktionsverläufe von G' und G'' (Abbildung 6) im Fließbereich, ergibt sich $G' \sim \omega^2$ und $G'' \sim \omega$.

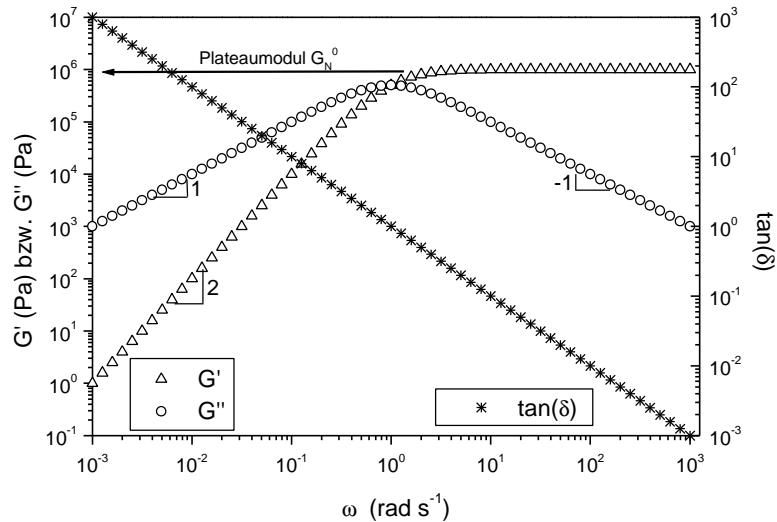


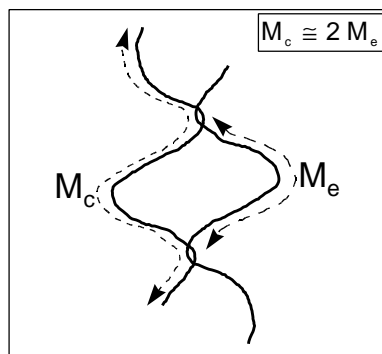
Abbildung 6: Verlauf des Speicher- und Verlustmodul sowie von $\tan(\delta)$ eines Maxwell-Elements im dynamischen Experiment mit $G_N^0 = 10^6$ Pa und $\tau = 1$ s

Aus dem Plateaumodul G_N^0 lässt nach folgender Beziehung sich das Entanglement-Molekulargewicht M_e eines Polymers errechnen:

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e}, \quad (21)$$

mit ρ = Dichte der Polymerschmelze, R = allg. Gaskonstante und T = Temperatur der Schmelze.

Das Entanglement-Molekulargewicht ist das Molekulargewicht zwischen zwei Verschlaufungspunkten. Das Molekulargewicht, ab dem Entanglements (Verschlaufungen) zwischen den Polymermolekülen auftreten und sich auf die Eigenschaften des Materials auswirken, (Vorhandensein eines Plateaumoduls, Skalierung der Viskosität mit Molekulargewicht hoch 3,4) ist das kritische Molekulargewicht M_c mit $M_c \cong 2M_e$.



2.2.2 Dynamische Viskositäten

Die dynamische Viskosität η' ist über einfache Beziehungen mit dem dynamischen Verlustmoduli verknüpft.

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (22)$$

Die Nullscherviskosität wird erhalten aus

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta' = \eta_0 \quad (23)$$

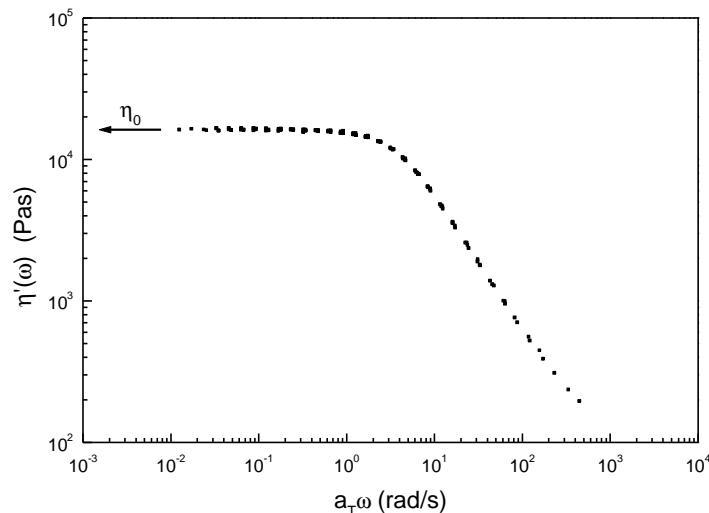


Abbildung 7: Verlauf der dynamischen Viskosität im dynamischen Experiment.

Die Nullscherviskosität skaliert mit dem Molekulargewicht: Ein Vergleich linearer Polymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht liefert:

$$\eta_0 = K' \cdot M \quad \text{für } M < M_c \quad (24)$$

$$\eta_0 = K \cdot M^{3,4} \quad \text{für } M > M_c \quad \text{mit } M_c = 2M_e, \quad (25)$$

dabei sind M_c kritisches Molekulargewicht und M_e Entanglement Molekulargewicht. Für nicht zu breite Molekulargewichts-Verteilungen ist $M \equiv M_w$. Ein völlig anderes Skalierungsverhalten wird bei verzweigten bzw. sternförmigen Molekülen.

2.3 Zeit-Temperatur- Superposition

Dynamisch-mechanische Experimente zeigen bei verschiedenen konstant gehaltenen Temperaturen T denselben Verlauf der Moduli, die lediglich eine Verschiebung in der Zeitskala aufweisen. Dabei bedingt eine Erhöhung der Temperatur T eine Verschiebung der Zeitskala zu kürzeren Zeiten bzw. höheren Frequenzen, also eine Parallelverschiebung auf der logarithmischen Zeit- bzw. Frequenzachse. Diese Zeit-Temperatur-Verschiebung gilt in erster Näherung, wenn die Polymerproben thermorheologisch "einfaches" Verhalten zeigen, d. h. alle Relaxationsprozesse haben die gleiche Temperaturabhängigkeit. Dadurch kann das experimentell zugängliche Beobachtungsfenster der Messung erweitert werden. Dazu werden die gemessenen isothermen rheologischen Kurven (Abbildung 8a) auf eine Bezugstemperatur T_0 (auch Referenztemperatur genannt) verschoben ("geshiftet") und gegen die reduzierte Frequenz $\omega_R = a_T \omega$ aufgetragen. Die auf diese Weise erweiterte rheologische Meßkurve wird als Masterkurve bezeichnet (Abbildung 8b).

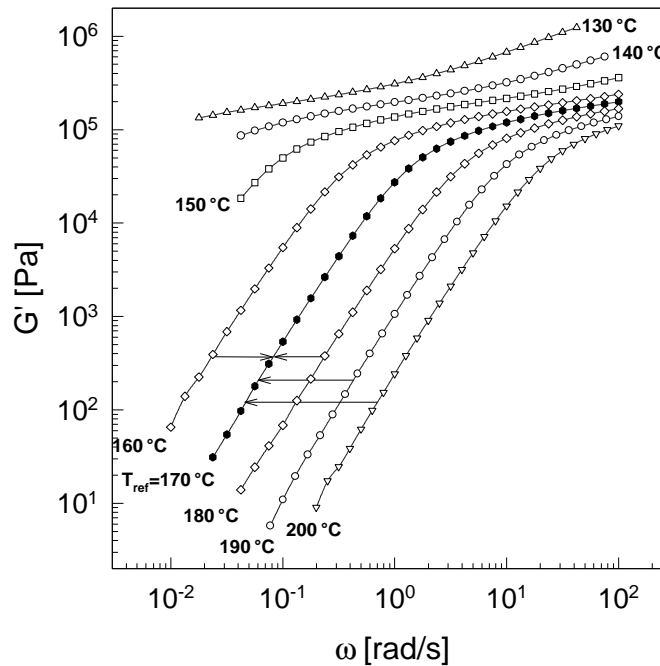


Abbildung 8a: Isothermen von Polystyrol im dynamischen Experiment, G' vs. Frequenz. Die Isothermen werden horizontal auf die Referenztemperatur von $T_0=170\text{ °C}$ geschoben.

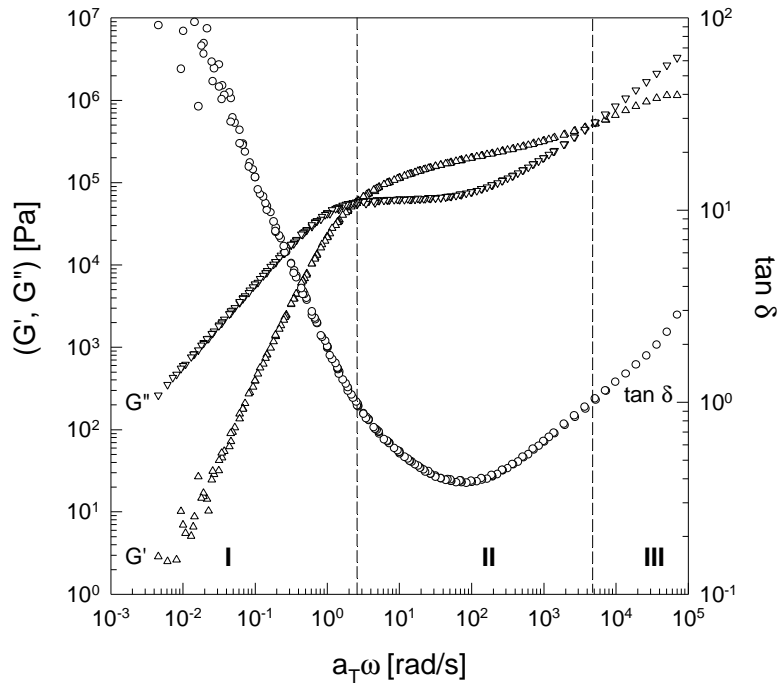


Abbildung 8b: Masterkurve von Polystyrol bei einer Referenztemperatur von $T_0 = 170^\circ\text{C}$ (Daten aus Abbildung 9a) mit I: Terminaler Bereich oder Fließbereich, II: Plateaubereich und III: Übergangsbereich.

Die mathematische Fassung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips (TTS = Time-Temperature-Superposition) ergibt sich zu

$$G'(\omega, T) = G'(\omega_R, T_0) = G'(a_T \omega) \quad (26)$$

G'' ist analog zu Gleichung (26)

Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren a_T kann durch die halbempirische Gleichung von Williams, Landel und Ferry (WLF-Gleichung) oder Vogel-Fulcher-Gleichung beschrieben werden.

$$\log a_T = -\frac{c_1(T - T_0)}{c_2 + T - T_0} \quad (27)$$

T_0 ist eine willkürliche Bezugstemperatur, c_1 und c_2 sind materialspezifische Konstanten, die von der Bezugstemperatur abhängen. Man ermittelt sie durch Auftragen von $(T - T_0)/\log(a_T)$ gegen $T - T_0$ (Abbildung 9) nach

$$\frac{T - T_0}{\log a_T} = -\frac{c_2}{c_1} - \frac{T - T_0}{c_1} \quad (28)$$

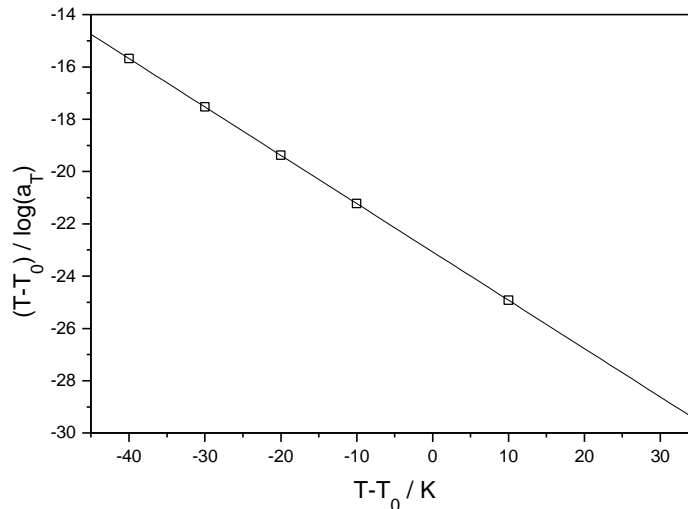


Abbildung 9: WLF-Plot von Abbildung 9 ; $c_1 = 5.41$, $c_2 = 124.81$, $c_1 c_2 = 675.02$, $T_0 = 180^\circ\text{C}$

Sind die Konstanten für eine Referenztemperatur T_0 bestimmt, lassen sie sich leicht für andere Bezugstemperaturen T'_0 berechnen:

$$T_0 - c_2 = T'_0 - c'_2 = T_\infty \quad (29)$$

$$c_1 c_2 = c'_1 c'_2 = \text{const.} \quad (30)$$

Die Temperatur T_∞ nennt man Vogeltemperatur, das Produkt $c_1 c_2$ nennt man Invariante der WLF-Gleichung, da es von der Bezugstemperatur T_0 unabhängig ist.

Die Gültigkeit der WLF-Gleichung reicht vom Glasübergangsbereich bis zu einer Temperatur, die ungefähr 100 K über dem Glaspunkt liegt.

Zur Beschreibung des temperaturabhängigen Shiftfaktors gibt es noch einen weiteren Ansatz, die Arrhenius-Gleichung:

$$\lg a_T = \frac{0,43 E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (31)$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante und E_a die Aktivierungsenergie des Fließprozesses ist. Durch Auftragung von $\lg a_T$ gegen die reziproke Temperatur kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

Die Arrhenius-Gleichung beschreibt die Kinetik von chemischen Reaktionen über die Aktivierungsenergie. Wenn der Fließvorgang von Polymeren über Aktivierungsprozesse beschrieben werden kann, kann mit der Arrhenius-Gleichung auch das temperaturabhängige, viskoelastische Verhalten von Polymeren untersucht werden.

3 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Praktikums sollen von einem Polystyrol ($M_w \sim 100000$; $M_w/M_n \sim 1.05$) bei 6-7 verschiedenen Temperaturen die isothermen frequenzabhängigen Rheologiekurven im Frequenzbereich von 0.01-25 Hz aufgenommen werden. Diese Isothermen werden zu einer Masterkurve geshiftet und die Konstanten c_1 und c_2 für eine zu wählende Referenztemperatur bestimmt. Diese Ergebnisse werden mit einer ausgehändigten Masterkurve für ein breitverteiltes Polystyrol ($M_w/M_n = 3.2$) verglichen. In die Masterkurve des engverteilten Polystyrols soll eine Maxwellmode eingezeichnet werden.

3.1 Fragen

3.1 Leiten Sie anhand der Gleichungen (15) und (16) die Beziehungen $G' \sim \omega^2$ und $G'' \sim \omega$ für den Fließbereich ab.

3.2 Erklären Sie anhand eines Beispiels mit Skizze die Begriffe Glasbereich, Übergangsbereich, kautschukelastischer Bereich (Plateaubereich) und Schmelze (Fließbereich) und geben Sie für jeden Bereich den Verlauf der Deformation mit der Zeit für den Fall eines Spannungssprungs mit anschließender Wegnahme der Spannung.

3.3 Zeichnen Sie die entsprechende Kurve für ein Elastomer und erklären Sie kurz die Unterschiede.

3.4 Welche der in Frage 3.2 diskutierten Bereiche sind mit einer wie im Versuch durchgeführten Messung zugänglich. Welche Bereiche werden mit einer DMA-Messung (dynamisch-mechanischen Analyse) abgedeckt.

3.6 Fassen Sie kurz die 5 bekannten rheologischen Phänomene, bezüglich der Viskosität unter Scherung in Abhängigkeit von der Scherrate, zusammen. Geben Sie jeweils ein Beispiel für ein Material, das sich so verhält, und erklären Sie jeweils kurz, worauf die verschiedenen Phänomene beruhen.

4 Literatur

J. M. G. Cowie "Polymer Chemistry & Physics of Modern Materials" 2nd. Edition, Blackie; Glasgow and London; 1991 Chapter 12.1-12.7 und 13.1-13.9,13.14

P. C. Hiemenz "Polymer Chemistry, The Basic Concepts" Marcel Dekker, Inc., New York and Basel 1984 Chapter 2.9-2.10, 2.12-2.14, Chapter 3.1-3.2, 3.6-3.7, 3.9-3.12, Chapter 4.10

M. D. Lechner, K. Gerke, E. H. Nordmeier „Makromolekulare Chemie“ Birkhäuser Verlag, Basel - Boston - Berlin, 1993 Kapitel 5.3.1-5.3.14