

HANSER

Leseprobe

Walter Michaeli

Extrusionswerkzeuge für Kunststoffe und Kautschuk

Bauarten, Gestaltung und Berechnungsmöglichkeiten

Beiträge von Ulrich Dombrowski, Ulrich Hüsgen, Matthias Kalwa,
Michael Meier, Claus Schwenzer

ISBN: 978-3-446-42026-7

Weitere Informationen oder Bestellungen unter

<http://www.hanser.de/978-3-446-42026-7>

sowie im Buchhandel.

2 Eigenschaften von Polymerschmelzen

Wählt man die theoretische Beschreibung von Prozesszusammenhängen in Extrusionswerkzeug und Kalibrierung zur gesicherten Auslegung solcher Systeme, so müssen zwei Dinge besonders beachtet werden:

- Die den physikalischen Modellen zugrunde liegenden Vereinfachungen und Randbedingungen müssen immer in Bezug auf das vorliegende Problem kritisch analysiert werden.
- Die in die Modelle eingehenden Stoffdaten des zu verarbeitenden Materials nehmen eine Schlüsselstellung ein. Dies sind Daten, die die Fließ-, Deformations- und Relaxationsvorgänge sowie den Wärmetransport charakterisieren, d. h. rheologische und thermodynamische Stoffwerte [1].

2.1 Rheologisches Verhalten

Eine allgemeine Strömung wird durch die Erhaltungssätze von Masse, Impuls und Energie sowie durch eine rheologische und thermodynamische Zustandsgleichung vollständig beschrieben. Die rheologische Zustandsgleichung, die auch Stoff- oder Materialgesetz genannt wird, beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Strömungsgeschwindigkeitsfeld und dem resultierenden Spannungsfeld. In diese gehen sämtliche Fließeigenschaften des jeweiligen Kunststoffs ein. Das Messen, Beschreiben und Erklären der Fließeigenschaften von Stoffen ist zentraler Gegenstand der Wissenschaft von der Deformation und dem Fließen der Körper, die man Rheologie nennt [2]. Die Rheologie wird in diesem Kapitel einführend soweit behandelt, wie sie für die Auslegung von Extrusionswerkzeugen benötigt wird.

Polymerschmelzen verhalten sich nicht rein viskos, sondern sie besitzen zusätzlich eine nicht unerhebliche Elastizität. Ihre Eigenschaften liegen damit zwischen denen eines idealen Fluids und eines idealen (Hooke'schen) Festkörpers. Man spricht deshalb von viskoelastischem Verhalten oder Viskoelastizität. Bei der rheologischen Beschreibung werden daher üblicherweise Materialdaten, die das rein viskose Verhalten beschreiben, und solche, die das zeitabhängig-elastische Verhalten beschreiben, unterschieden.

2.1.1 Viskose Schmelzeigenschaften

Beim Fließprozess, wie er in Extrusionswerkzeugen auftritt, wird die Schmelze hauptsächlich gescherzt. Verursacht wird dieses sogenannte Scherfließen dadurch, dass Kunststoffschmelzen an den Oberflächen der sie verformenden Werkzeuge haften (Stoke'sche Haftung). Dadurch ergibt sich über dem Fließkanalquerschnitt eine Geschwindigkeitsänderung, die durch die Schergeschwindigkeit gemäß Gleichung (2.1) beschrieben wird.

$$\dot{\gamma} = -\frac{dv}{dy} \quad (2.1)$$

mit

v = Fließgeschwindigkeit in z -Richtung

y = Koordinate senkrecht zur Fließrichtung

Bei einer stationären Scherströmung tritt an jedem beliebigen Ort eine Schubspannung τ zwischen den Fluidschichten auf. Im einfachsten Fall eines Newton'schen Fluids ist die Schubspannung τ proportional der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Es gilt:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}. \quad (2.2)$$

Man bezeichnet den Proportionalitätsfaktor η als dynamische Scherviskosität oder kurz nur als *Viskosität*. Sie hat die Dimension Pa·s. Die Viskosität ist ein Maß für den inneren Fließwiderstand im gescherten Fluid.

Kunststoffschmelzen verhalten sich im Allgemeinen nicht Newton'sch. Ihre Viskosität ist nicht konstant, sondern abhängig von der Schergeschwindigkeit. In Anlehnung an die für Newton'sche Fluide gültige Beziehung (2.2) gilt für das Fließgesetz:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

bzw.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \neq \text{konst.} \quad (2.4)$$

Hinweis:

Viele Polymere zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte Zeitabhängigkeit der Viskosität (Thixotropie, Rheopexie, Anlaufverhalten der Viskosität bei plötzlich einsetzender Scherung oder Dehnung (Spannviskosität) [2 bis 4]). Diese Zeitabhängigkeit wird bei der Auslegung von Extrusionswerkzeugen im Allgemeinen jedoch nicht berücksichtigt und wird deshalb im Folgenden ebenfalls vernachlässigt.

2.1.1.1 Viskositäts- und Fließfunktion

Trägt man die Viskosität η in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ in einem Diagramm doppeltlogarithmisch auf, ergibt sich (bei konstanter Temperatur) für Polymere ein prinzipieller Verlauf, wie er in Bild 2.1 dargestellt ist. Man erkennt, dass für kleine Schergeschwindigkeiten die Viskosität konstant bleibt, mit steigenden Schergeschwindigkeiten jedoch in einem Bereich mit (bei doppeltlogarithmischer Auftragung) näherungsweise konstant fallender Viskosität übergeht.

Das Verhalten, dass die Viskosität mit der Schergeschwindigkeit fällt, bezeichnet man als strukturviskos, aber auch pseudoplastisch oder scherenzährend. Die für kleine Schergeschwindigkeiten konstante Viskosität bezeichnet man als scheinbar Newton'sche Viskosität, untere Newton'sche Grenzviskosität oder kürzer als Nullviskosität η_0 . Neben der Auftragung der

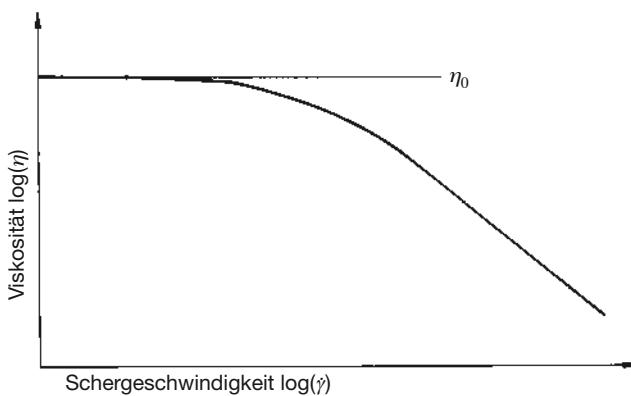


Bild 2.1: Darstellung der Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit in Form einer Viskositätskurve

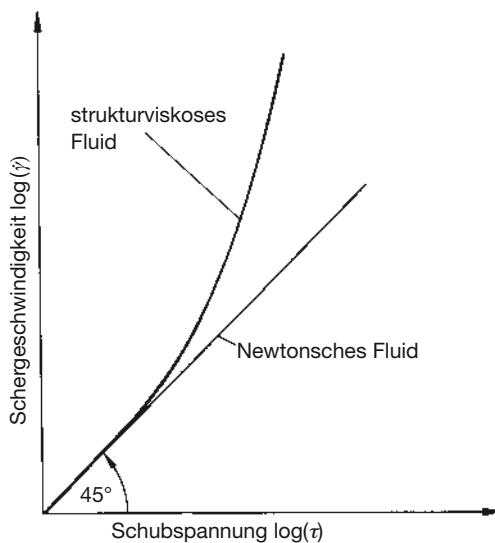


Bild 2.2: Darstellung der Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit von der Schubspannung in Form einer Fließkurve

Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit in der sogenannten Viskositätskurve ist auch die Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Schubspannung und der Schergeschwindigkeit (ebenfalls doppeltlogarithmisch) als Fließkurve üblich (Bild 2.2).

Bei einem Newton'schen Fluid besteht Proportionalität zwischen Schergeschwindigkeit und Schubspannung. Die doppeltlogarithmische Auftragung der Wertepaare liefert deshalb eine Gerade mit der Steigung 1, d. h., der Winkel zwischen der Abszisse und der Fließkurve beträgt 45° . Eine Abweichung der Fließkurve von dieser Steigung zeigt somit direkt nicht-Newton'sches Fließverhalten an.

Für ein strukturviskoses Fluid erhält man Kurven mit Steigungen größer gleich 1, d. h., die Schergeschwindigkeit nimmt progressiv mit steigender Schubspannung zu. Umgekehrt bedeutet dies, dass die Schubspannung mit der Schergeschwindigkeit bzw. der Druckverlust mit dem Durchsatz nur unterproportional ansteigt (siehe auch Kapitel 3).

2.1.1.2 Mathematische Beschreibung des strukturviskosen Schmelzeverhaltens

Zur mathematischen Beschreibung der Viskositäts- und Fließkurven sind verschiedene Modelle entwickelt worden, die sich im mathematischen Aufwand einerseits und in der Anpassungsfähigkeit und damit der Genauigkeit andererseits unterscheiden. Überblicke geben beispielsweise [2, 5]. Die für Thermoplaste und Elastomere gebräuchlichsten Modelle werden im Folgenden kurz erläutert. In den folgenden Abschnitten wird ausschließlich auf die hier beschriebenen Modelle zurückgegriffen.

Potenzansatz nach Ostwald und de Waele [6, 7]

Trägt man die Fließkurven verschiedener Polymere in doppeltlogarithmischem Maßstab auf, so erhält man Kurven, die aus zwei näherungsweise linearen Abschnitten und einem Übergangsbereich bestehen (Bild 2.3). In vielen Fällen bewegt man sich nur in einem der beiden Bereiche, sodass sich zur mathematischen Beschreibung des Kurvenabschnitts eine Funktion der Form

$$\dot{\gamma} = \phi \cdot \tau^m \quad (2.5)$$

eignet. Gleichung (2.5) stellt den sogenannten Potenzansatz nach Ostwald und de Waele mit den beiden Parametern Fließexponent m und Fluidität ϕ dar. Charakterisierend für das Fließvermögen eines Stoffes und seiner Abweichung vom Newton'schen Verhalten ist dabei der Fließexponent m . Es gilt:

$$m = \frac{\Delta \lg(\dot{\gamma})}{\Delta \lg(\tau)}. \quad (2.6)$$

m ist also die Steigung der Fließkurve im betrachteten Bereich, aufgetragen im doppeltlogarithmischen Diagramm (Bild 2.3).

Bei Kunststoffschmelzen liegt m in der Regel im Bereich $1 \leq m \leq 6$; im für die Auslegung von Extrusionswerkzeugen relevanten Schergeschwindigkeitsbereich von ca. 10^0 s^{-1} bis 10^4 s^{-1} meist nur zwischen 2 und 4. Für $m = 1$ wird $\phi = 1/\eta$, d. h., es liegt Newton'sches Fließverhalten vor.

Mit

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.7)$$

erhält man aus Gleichung (2.5) für die Viskositätsfunktion:

$$\eta = \phi^{-1} \cdot \tau^{1-m} = \phi^{-\frac{1}{m}} \cdot \dot{\gamma}^{\frac{1}{m}-1} \quad (2.8)$$

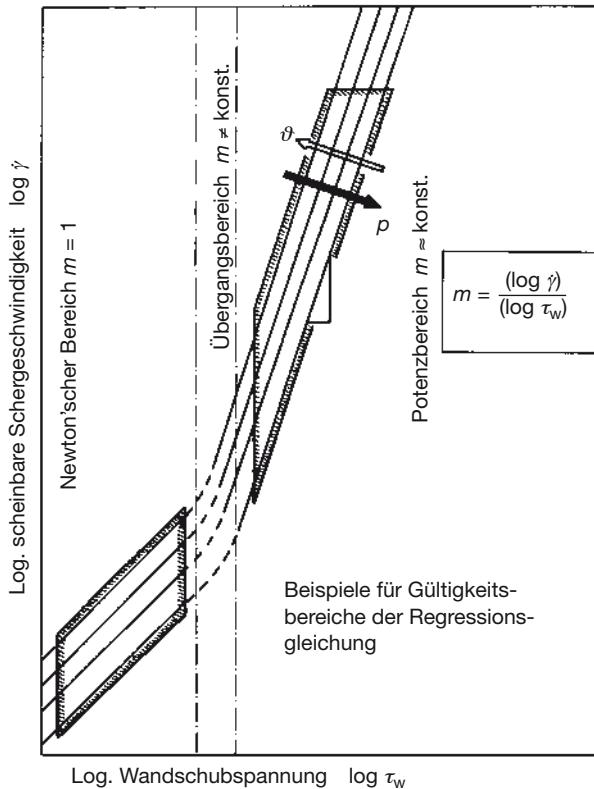


Bild 2.3: Approximation der Fließkurve durch den Potenzansatz

Mit

$$k = \phi^{-\frac{1}{m}} \quad (2.9)$$

$$n = \frac{1}{m} \quad (2.10)$$

erhält man die übliche Darstellung der Viskositätsfunktion

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1}. \quad (2.11)$$

Der Faktor k heißt Konsistenzfaktor. Er gibt die Viskosität bei einer Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ an. Der Viskositätsexponent n ist gleich 1 für Newton'sches Verhalten und liegt für die meisten Polymeren zwischen 0,2 und 0,7. Er beschreibt die Steigung der Viskositätskurve im betrachteten Bereich (Bild 2.3).

Der Potenzansatz ist mathematisch sehr einfach aufgebaut und gestattet daher eine analytische Behandlung nahezu aller einfachen Strömungsprobleme, die mit dem Newton'schen Ansatz

lösbar sind (vgl. Kapitel 3). Als Nachteil dieses Ansatzes ist anzusehen, dass bei verschwindender Schergeschwindigkeit der Viskositätswert unendlich groß wird und dass somit der näherungsweise schergeschwindigkeitsunabhängige Newton'sche Bereich nicht beschrieben werden kann. Ein weiterer Nachteil ist, dass der Fließexponent m in die Dimension der Fluidität eingeht.

Generell kann der Potenzansatz eine Fließ- oder Viskositätskurve nur in einem gewissen Schergeschwindigkeitsbereich mit genügender Genauigkeit beschreiben. Dabei hängt die Größe dieses Bereichs bei vorgegebener Genauigkeit von der Krümmung der Kurve ab.

Soll eine Fließkurve über einen größeren Bereich mit dem Potenzgesetz beschrieben werden, so bietet sich eine Aufteilung der Kurve in Segmente an, wobei für jeden Abschnitt ϕ und m bestimmt werden müssen [8].

In einer Standarddatensammlung für rheologische Stoffdaten [9, 10] werden deshalb entsprechend den Schergeschwindigkeitsbereichen unterschiedliche Werte für ϕ und m angegeben.

Sinus-Hyperbolicus-Gesetz nach Prandtl und Eyring [8, 11 bis 13]

Über die Betrachtung von Platzwechselvorgängen von Molekülen beim Fließen kamen Prandtl und Eyring zu der Fließfunktion

$$\dot{\gamma} = C \cdot \sinh\left(\frac{\tau}{A}\right) \quad (2.12)$$

mit den Stoffkonstanten C in [s^{-1}] und A in [N/m^2].

Die Vorteile des Prandtl-Eyring-Modells liegen in der Beschreibung einer endlichen Viskosität bei kleinen Schergeschwindigkeiten (Nullviskosität) und seiner guten Anwendbarkeit bei Ähnlichkeitsbetrachtungen [14, 15]. Etwas schwierig gestaltet sich jedoch seine mathematische Anwendung aufgrund seiner Unhandlichkeit.

Carreau-Ansatz [10, 16, 17]

Ein Stoffmodell, das große Bedeutung in der Praxis der Extrusionswerkzeugauslegung erlangt hat, ist der drei-parametrische Ansatz von Carreau. Er lautet:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{A}{(1 + B \cdot \dot{\gamma})^C}, \quad \text{mit } [A] = \text{Pa}\cdot\text{s}, [B] = \text{s} \text{ und } [C] = [-]. \quad (2.13)$$

Hierbei beschreibt A die Nullviskosität, B die sogenannte reziproke Übergangsschergeschwindigkeit und C die Steigung der Viskositätskurve im strukturviskosen Bereich für $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ (Bild 2.4).

Dieses Carreau-Modell hat den Vorteil, dass es das tatsächliche Stoffverhalten innerhalb eines breiteren Schergeschwindigkeitsbereichs als der Potenzansatz richtig wiedergibt, und dass es auch für $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ sinnvolle Viskositätswerte liefert.

Darüber hinaus lässt sich für eine zylindrische Bohrung und einen planparallelen Spalt das Druck-Durchsatzverhalten in analytisch geschlossener Form berechnen [10, 17]. Damit kann dieses Modell auch für überschlägige Berechnungen mittels Taschenrechner verwendet werden.

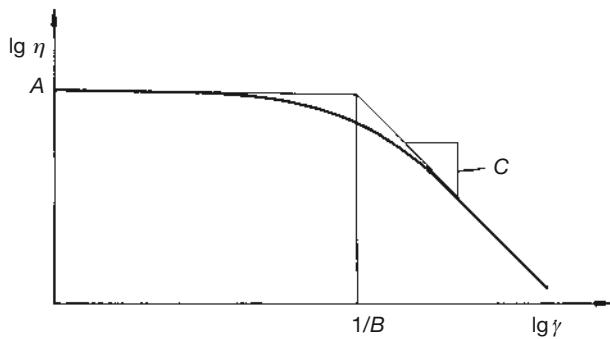


Bild 2.4: Approximation der Viskositätskurve durch den Carreau-Ansatz

Dies gilt insbesondere, wenn anstatt der analytisch exakten Lösung bequemer zu handhabende Näherungslösungen verwendet werden [10, 17].

Universelle Viskositätsfunktion nach Vinogradov und Malkin [18, 19]

Vinogradov und Malkin [18] fanden, dass bei temperaturinvariante Auftragung (siehe Abschnitt 2.1.1.3) die Viskositätsfunktionen der folgenden Stoffe innerhalb des in Bild 2.5 dargestellten Streubereichs zusammenfallen: diverse Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyisobutylen, Polyvinylbutyrat, schmelzeförmiger Naturkautschuk, Butadien-Styrol-Gummi sowie Zelluloseacetat.

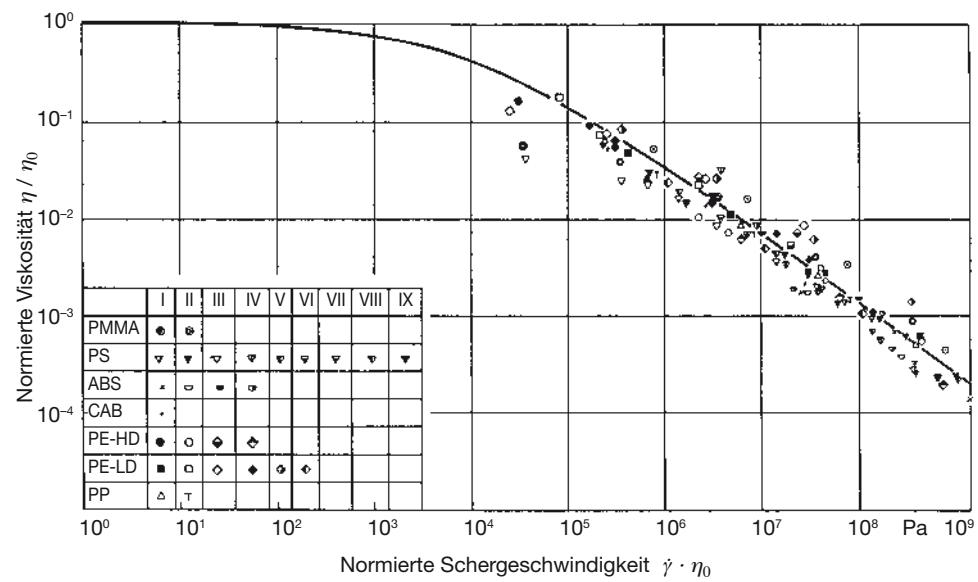


Bild 2.5: Universelle Viskositätsfunktion nach Vinogradov und Malkin

Die Mittellinie im Streubereich kann – zu Abschätzungszwecken – somit als scheinbar universelle, temperatur- und druckinvariante Viskositätsfunktion angesehen werden. Diese Funktion ermöglicht die Abschätzung des Viskositätsverlaufs in weiten Schergeschwindigkeitsbereichen, wenn nur ein Punkt der Funktion bekannt ist, indem iterativ die Nullviskosität bestimmt wird.

Der Verlauf dieser universellen Viskositätsfunktion wird nach [18] durch folgende Regressionsgleichung beschrieben:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + A_1 \cdot (\eta_0 \cdot \dot{\gamma})^\alpha + A_2 \cdot (\eta_0 \cdot \dot{\gamma})^{2\alpha}}, \quad (2.14)$$

mit $\eta_0 = \eta(\dot{\gamma} \rightarrow 0)$ = Nullviskosität, d. h. Grenzwert der Viskosität für $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, $A_1 = 1,386 \cdot 10^{-2}$, $A_2 = 1,462 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 0,35$

A_1 und A_2 sind abhängig von der Einheit der Viskosität und der Schergeschwindigkeit. Die hier angegebenen Werte gelten für $[\eta] = \text{Pa}\cdot\text{s}$ und $[\dot{\gamma}] = \text{s}^{-1}$.

Vorteil der universellen Vinogradov-Funktion ist, dass sie nur einen freien Parameter, nämlich η_0 besitzt, der leicht aus Viskositätsmessungen ermittelt werden kann. Hält man die Regressionskoeffizienten A_1 , A_2 und α konstant, ist die Genauigkeit der Beschreibung natürlich begrenzt. Für $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ strebt die Vinogradov-Funktion gegen den Grenzwert η_0 .

Natürlich kann das Vinogradov-Modell auch in allgemeiner Form zur Beschreibung des Viskositätsverlaufs verwendet werden. In diesem Fall sind A_1 und A_2 und α freie Parameter, die durch Regression bestimmt werden. Damit ist im speziellen Fall eine genauere Approximation als mit den Parametern der universellen Funktion möglich. Andererseits braucht als universelle Viskositätsfunktion, die die Mittellinie des Streubereichs beschreibt (Bild 2.5), nicht unbedingt die Funktion aus Gleichung (2.14) verwendet zu werden. Hier kann jedes Modell, das mit genügender Genauigkeit die Kurve approximieren kann, eingesetzt werden.

Im Folgenden wird noch kurz beschrieben, wie sich aus einem gemessenen Wertepaar [Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_p$, Viskosität $\eta(\dot{\gamma}_p)$] durch ein einfaches Iterationsschema die Nullviskosität und damit der Verlauf der Viskositätsfunktion berechnet werden kann. Allerdings stellt eine so ermittelte Viskositätsfunktion nur eine Abschätzung dar, die eine Viskositätsmessung im gesamten relevanten Schergeschwindigkeitsbereich nicht ersetzen kann.

Die Abweichungen vom realen Funktionsverlauf werden dabei umso größer sein, je weiter man sich von dem bekannten Punkt der Kurve $[\dot{\gamma}_p, \eta(\dot{\gamma}_p)]$ entfernt.

Zunächst werden in Gleichung (2.14) die bekannten Werte eingesetzt. Dann wird sie folgendermaßen umgestellt:

$$\eta_0 = \eta(\dot{\gamma}_p) \cdot \left[1 + A_1 \cdot (\eta_0 \cdot \dot{\gamma}_p)^\alpha + A_2 \cdot (\eta_0 \cdot \dot{\gamma}_p)^{2\alpha} \right]. \quad (2.15)$$

Gleichung (2.15) enthält η_0 auf beiden Seiten. Ein explizites Auflösen nach η_0 ist nicht möglich. Deshalb wird Gleichung (2.15) als Iterationsvorschrift aufgefasst. Es folgt:

$$\eta_{0_{n+1}} = \eta(\dot{\gamma}_p) \cdot \left[1 + A_1 \cdot (\eta_{0_n} \cdot \dot{\gamma}_p)^\alpha + A_2 \cdot (\eta_{0_n} \cdot \dot{\gamma}_p)^{2\alpha} \right]. \quad (2.16)$$

Gleichung (2.16) liefert im n -ten Iterationsschritt mit dem Schätzwert η_{0_n} für die Nullviskosität einen verbesserten Schätzwert $\eta_{0_{n+1}}$, der im $(n + 1)$ -ten Schritt wieder eingesetzt wird. Damit ergibt sich folgendes Iterationsschema:

- Schritt 0: Setze η_{0_0} gleich dem bekannten Viskositäts Wert $\eta(\dot{\gamma}_p)$;
- Schritt 1: Berechne neuen Schätz Wert für η_{0_i} durch Einsetzen des vorherigen Schätz Wertes in Gleichung (2.16);
- Schritt 2: Entscheidung: Ist die Differenz zweier aufeinander folgender Schätz Werte genügend klein, wird die Iteration abgebrochen. Der letzte Schätz Wert für η_0 ist das gesuchte Ergebnis. Ist die Differenz noch nicht klein genug, dann springe zurück zu Schritt 1.

Ein genügend genaues Ergebnis wird meist nach 5 bis 10 Iterationen erreicht. Dieses Iterationsschema lässt sich leicht auf einem Taschenrechner programmieren, da nur sehr wenige Programmschritte benötigt werden.

Herschel-Bulkley-Modell [2, 13, 20]

Bei vielen Polymeren, insbesondere bei Kautschuken, beobachtet man eine sogenannte Fließgrenze. Solche Fluide beginnen erst zu fließen, wenn eine endliche Schubspannung (Fließgrenzschubspannung oder kurz Fließgrenze) überschritten wurde. Fluide mit diesem Verhalten bezeichnet man allgemein als Bingham-Fluide.

Die Fließkurve eines Bingham-Fluids ist schematisch in Bild 2.6 dargestellt. Man erkennt, dass die Schergeschwindigkeit bis zur Fließgrenze τ_0 gleich Null ist, d. h., dass das Fluid nicht fließt. Erst oberhalb von τ_0 tritt Fließen ein. Für die Viskosität bedeutet dies, dass sie für Schubspannungen unterhalb der Fließgrenze unendlich groß ist [2].

Für das ausgebildete Strömungsgeschwindigkeitsprofil eines Bingham-Fluids ergibt sich ein Scherströmungsbereich, in dem die Schubspannung τ größer als τ_0 ist, und ein Blockströmungsbereich, in dem $\tau < \tau_0$ ist (Bild 2.7). Wie Bild 2.7 außerdem zeigt, nimmt dabei die Blockströmung einen umso geringeren Bereich ein, je größer das Verhältnis Wandschubspannung/Fließgrenze ist. So ist das Block-Scherströmungsmodell auch immer dann relevant, wenn die Wandschubspannung niedrig ist, d. h., bei geringen Volumenströmen oder großen durchströmten Querschnitten.

Für die Beschreibung des Fließverhaltens von Polymeren mit Fließgrenze hat sich das Herschel-Bulkley-Modell [20] bewährt. Dieses ergibt sich durch eine Übertragung des einfachen Bingham-Modells (Newton'sches Fluid mit Fließgrenze, d. h. $\eta(\tau > \tau_0) = \text{konst.}$ [2]) auf den Potenzansatz:

$$\dot{\gamma} = \phi \cdot (\tau - \tau_0)^m. \quad (2.17)$$

Für $\tau_0 = 0$ ergibt sich wieder der Potenzansatz (Gleichung (2.5)), mit $m = 1$ erhält man das einfache Bingham-Modell.

Umstellen von Gleichung (2.17) liefert eine Beziehung für die Schubspannung:

$$\tau - \tau_0 = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \cdot \dot{\gamma}, \quad \text{mit } k = \phi^{-\frac{1}{m}} \text{ und } n = \frac{1}{m}. \quad (2.18)$$

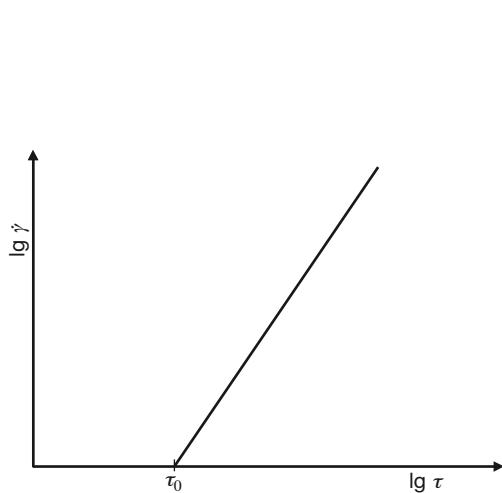


Bild 2.6: Schematische Darstellung der Fließkurve eines Bingham-Fluids

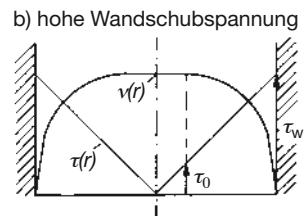
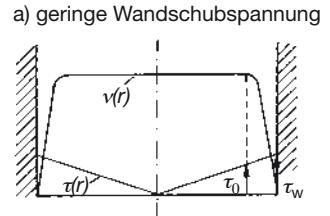


Bild 2.7: Geschwindigkeitsprofile eines Bingham-Fluids in Abhängigkeit von Wandschubspannung und Fließgrenze [21]

Mit

$$\eta = \frac{\tau - \tau_0}{\dot{\gamma}} \quad (2.19)$$

ergibt sich aus Gleichung (2.18) für $\tau > \tau_0$ für die Viskosität

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1}. \quad (2.20)$$

und damit Potenzansatz-Verhalten analog der Gleichung (2.11).

2.1.1.3 Einfluss der Temperatur und des Drucks auf das Fließverhalten

Neben der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und der Schubspannung τ bestimmen für nur ein betrachtetes Grundmaterial (z. B. PS oder PE) die Schmelztemperatur T , der hydrostatische Druck in der Schmelze p_{hyd} , das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung sowie Zusätze in Form von Füllstoffen, Gleitmittel etc. das Fließverhalten von Schmelzen. Bei einem vorgegebenen zu verarbeitenden Kunststoff (Rezeptur) bleiben als freie Einflussgrößen nur $\dot{\gamma}$ oder τ , p_{hyd} und T .

Bild 2.8 vermittelt einen quantitativen Eindruck des Temperatur- und Druckeinflusses auf die Scherviskosität. Eine Druckerhöhung um ca. 550 bar führt bei dem betrachteten PMMA zu einer zehnfach höheren Viskosität. Um die Viskosität in diesem Falle konstant zu halten, müsste die Temperatur um ca. 23 °C erhöht werden.

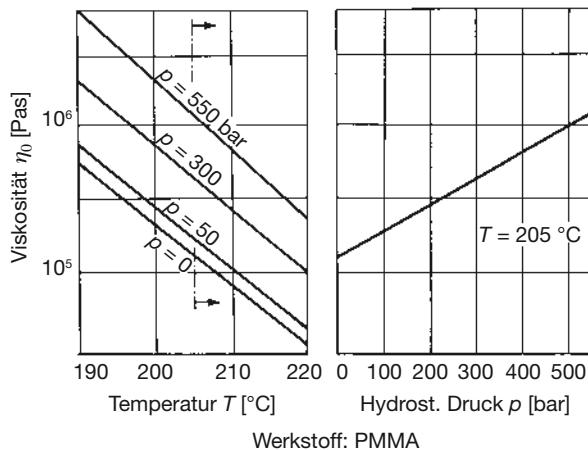


Bild 2.8: Viskosität als Funktion der Temperatur und des isotropen Drucks [nach 22]

Bild 2.9 gibt einen Eindruck von der Änderung der Viskosität mit der Temperatur für verschiedene Polymere. Deutlich erkennt man, dass die teilkristallinen Polymeren mit ihrer im Vergleich zu den amorphen Materialien geringen Einfriertemperatur eine wesentlich geringere Temperaturabhängigkeit der Viskosität aufweisen.

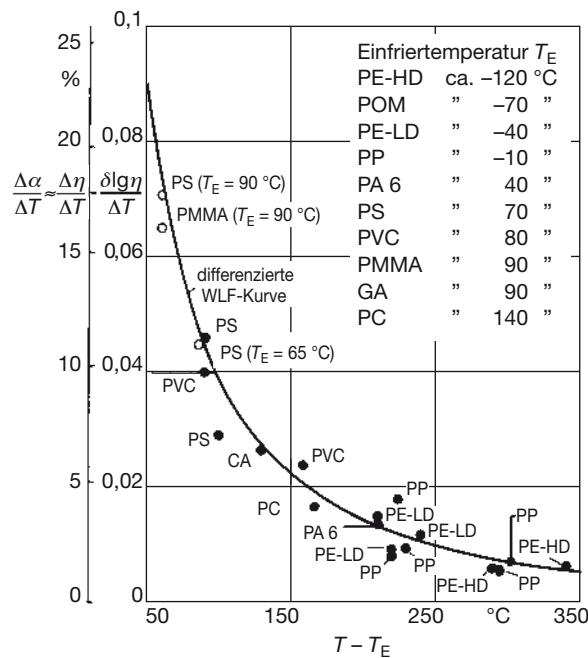


Bild 2.9: Änderung der Viskosität mit der Temperatur für verschiedene Polymere [28]

Diese Beeinflussung der Fließfähigkeit von Kunststoffschmelzen kann im Wesentlichen auf zwei Einflüsse zurückgeführt werden [23, 24]:

- Ein thermisch aktiverter Prozess, dem man die Beweglichkeit der Kettensegmente in einer Molekülkette, d. h. die intramolekulare Beweglichkeit, zuordnen kann,
- die Wahrscheinlichkeit, dass für Platzwechselvorgänge von Molekülketten ein genügend großes freies Volumen zwischen den Molekülketten vorhanden ist.

Temperatureinfluss

Trägt man für ein- und dieselbe Polymerschmelze die Viskositätskurven doppeltlogarithmisch für jeweils unterschiedliche Temperaturen auf (Bild 2.10), so stellt man zweierlei fest:

- Erstens ist der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität bei kleinen Schergeschwindigkeiten, insbesondere im Bereich der Nullviskosität, wesentlich größer als bei hohen Schergeschwindigkeiten.
- Zweitens verändert sich zwar die Lage der Viskositätskurven im Diagramm je nach Temperatur, ihre Form bleibt aber gleich.

Es kann gezeigt werden, dass man für fast alle Polymerschmelzen (sogenannte thermo-rheologisch einfache Fluide [25]) die Viskositätskurven in eine einzige temperaturinvariante *Masterkurve* überführen kann, indem man die Viskosität durch den η_0 -Wert der entsprechenden Temperatur dividiert und die Schergeschwindigkeit mit η_0 multipliziert [1, 2, 3, 25]. Grafisch bedeutet dies, dass man die Kurven im doppeltlogarithmischen Diagramm entlang einer Geraden mit der Steigung -1 , d. h. entlang einer Linie konstanter Schubspannung $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ [25], um die Strecke $\lg(\eta_0(T))$ nach rechts und gleichzeitig nach unten verschiebt und ineinander überführt (Bild 2.10). Man spricht dabei vom *Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip*.

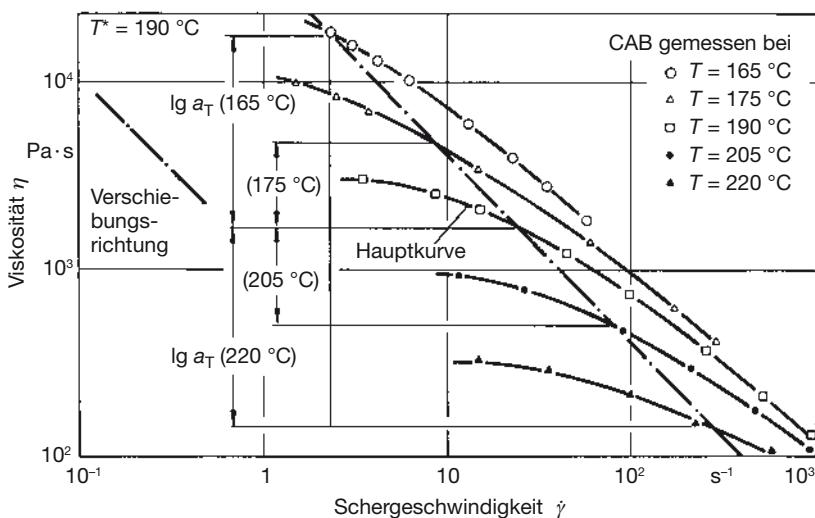


Bild 2.10: Viskositätsfunktionen für Cellulose-Acetat-Butyrat (CAB) bei verschiedenen Temperaturen

Diese Zeit-Temperatur-Verschiebung führt zur Auftragung der sogenannten reduzierten Viskosität η/η_0 über der Größe $\eta_0 \cdot \dot{\gamma}$. Man erhält somit eine einzige für das Polymer charakteristische Funktion:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}, T)}{\eta_0(T)} = f(\eta_0(T) \cdot \dot{\gamma}). \quad (2.21)$$

Die Temperatur T ist hierbei als Bezugsgröße frei wählbar.

Ist die Viskositätsfunktion für eine bestimmte Temperatur T gesucht und ist nur die Masterkurve bzw. die Viskositätskurve bei einer zunächst willkürlichen Bezugstemperatur T_0 gegeben, so muss eine Temperaturverschiebung durchgeführt werden, um den gewünschten Kurvenverlauf zu erhalten. Dabei ist aber zunächst nicht bekannt, um welchen Betrag die Viskositätskurve verschoben werden muss. Gesucht ist demnach der sogenannte Temperaturverschiebungsfaktor a_T mit

$$a_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad \text{bzw.} \quad \lg(a_T) = \lg\left(\frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)}\right) \quad (2.22)$$

$\lg(a_T)$ ist dabei direkt die Strecke, um die die Viskositätskurve der Bezugstemperatur T_0 jeweils in Richtung der Koordinatenachsen verschoben werden muss (Bild 2.11). Zur Berechnung des Temperaturverschiebungsfaktors existieren verschiedene Ansätze, von denen die beiden wichtigsten, der *Arrhenius-Ansatz* und die *WLF-Gleichung*, dargestellt werden sollen. Eine genauere Herleitung und eine physikalische Begründung für diese Ansätze finden sich z. B. bei [10].

Der *Arrhenius-Ansatz* lässt sich aus Betrachtungen eines rein thermisch aktivierten Platzwechselprozesses von Molekülen herleiten:

$$\lg(a_T) = \lg \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} = \frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (2.23)$$

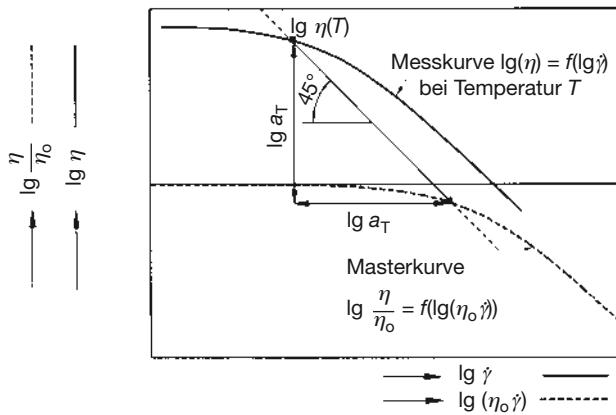


Bild 2.11: Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip für eine Viskositätsfunktion

Dabei sind E_0 die materialspezifische Fließaktivierungsenergie ($[E_0] = \text{J/mol}$) und R die universelle Gaskonstante mit $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. Der Arrhenius-Ansatz eignet sich insbesondere zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von teilkristallinen Thermoplasten [10, 25].

Für kleine Temperaturverschiebungsbereiche oder überschlägige Rechnungen kann a_T durch einen physikalisch nicht begründeten Ansatz der Form

$$\lg(a_T) = -\alpha \cdot (T - T_0). \quad (2.24)$$

angenähert werden [1, 10]. Dabei ist α der materialspezifische Temperaturkoeffizient der Viskosität.

Eine andere Betrachtungsweise, die auf der Grundlage des freien Volumens aufbaut, d. h. auf der Wahrscheinlichkeit von Platzwechselvorgängen, wurde von Williams, Landel und Ferry [26] zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Relaxationsspektren entwickelt und später auf die Viskosität übertragen. Sie fanden die Beziehung (auch WLF-Gleichung genannt)

$$\lg(a_T) = \lg\left(\frac{\eta(T)}{\eta(T_S)}\right) = -\frac{C_1 \cdot (T - T_S)}{C_2 + (T - T_S)}, \quad (2.25)$$

welche die Viskosität $\eta(T)$ bei einer gesuchten Temperatur T mit der Viskosität $\eta(T_S)$ bei der Standardtemperatur T_S bei konstanter Schubspannung verknüpft. Für $T_S \approx T_E + 50 \text{ K}$ [26], wobei T_E die Einfriertemperatur ist, werden $C_1 = 8,86$ und $C_2 = 101,6 \text{ K}$.

Die Einfriertemperaturen einiger Polymere sind in Bild 2.9 eingetragen; weitere Werte gibt Lee [27] an. Bei Messungen von T_E kann für amorphe Polymere das Verfahren zur Ermittlung der Formbeständigkeitstemperatur nach DIN 53461, Verfahren A, eingesetzt werden. Die so ermittelte Formbeständigkeitstemperatur kann gleich T_E gesetzt werden [8].

Eine genauere Beschreibung ist möglich, wenn T_S (und gegebenenfalls auch C_1 und C_2 ; diese können im Allgemeinen aber als näherungsweise materialunabhängig angesehen werden) durch Regression aus Viskositätskurven, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, ermittelt wird.

Obwohl der WLF-Ansatz nur für amorphe Polymere physikalisch begründbar dem Arrhenius-Ansatz überlegen ist [10, 24, 25], lässt er sich mit guter Genauigkeit auch für teilkristalline Polymere einsetzen [28 bis 31, 33].

Bild 2.12 vergleicht die Beschreibung des Verschiebungsfaktors a_T aus dem Arrhenius-Ansatz mit dem aus der WLF-Gleichung [30]. Beschränkt man sich auf einen für die Praxis im Allgemeinen ausreichenden Temperaturbereich von $\pm 30 \text{ K}$ um eine Bezugstemperatur, so sind beide Beschreibungsformen zufriedenstellend.

Für die Bevorzugung der WLF-Gleichung sprechen im Wesentlichen zwei Gründe:

- die Standardtemperatur T_S ist mit genügend großer Genauigkeit mit der für den jeweiligen Stoff bekannten Einfriertemperatur verknüpft ($T_S \approx T_E + 50 \text{ K}$) und
- der Druckeinfluss auf die Viskosität lässt sich über die Standardtemperatur einfach erfassen (dies wird noch erläutert).

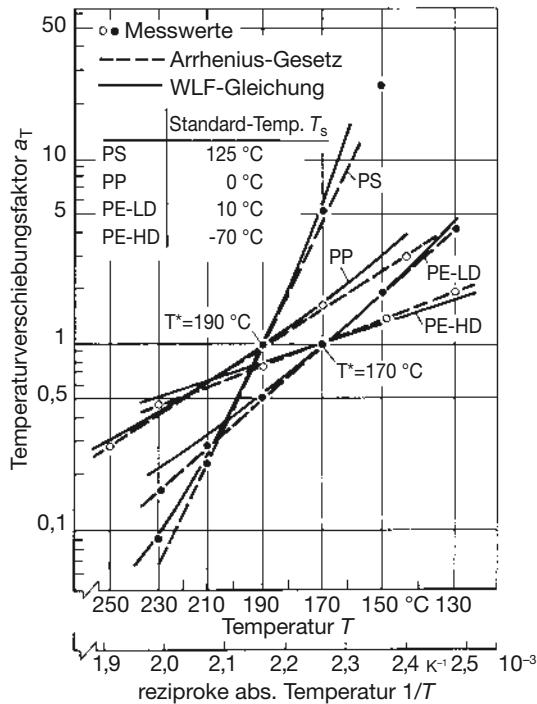


Bild 2.12: Temperaturverschiebungsfaktor α_T für verschiedene Polymere

Soll nun mittels der WLF-Gleichung die Verschiebung von einer Viskositätskurve bei einer beliebigen Bezugstemperatur T_0 auf die bei der gesuchten Temperatur T durchgeführt werden, wird Gleichung (2.21) zweifach angesetzt:

$$\lg \alpha_T = \lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \lg \left(\frac{\eta(T)}{\eta(T_S)} \cdot \frac{\eta(T_S)}{\eta(T_0)} \right) = \frac{C_1(T_0 - T_S)}{C_2 + (T_0 - T_S)} - \frac{C_1(T - T_S)}{C_2 + (T - T_S)} \quad (2.26)$$

mit $C_1 = 8,86$ und $C_2 = 101,6$ K.

Hierbei ist T_0 die Bezugstemperatur, für die die Viskosität bekannt ist.

Druckeinfluss

Der Einfluss des Drucks auf das Fließverhalten lässt sich in dem Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit nach WLF mit erfassen [29]. Es zeigt sich nämlich, dass sich die Standardtemperatur T_S , die bei 1 bar nach WLF zu $T_S \approx T_E + 50$ K angesetzt wird, mit steigendem Druck zu höheren Werten verschiebt. Diese Verschiebung entspricht wiederum der Verschiebung der Einfriertemperatur T_E die direkt aus einem p - v - T -Diagramm entnommen werden kann [28, 34].

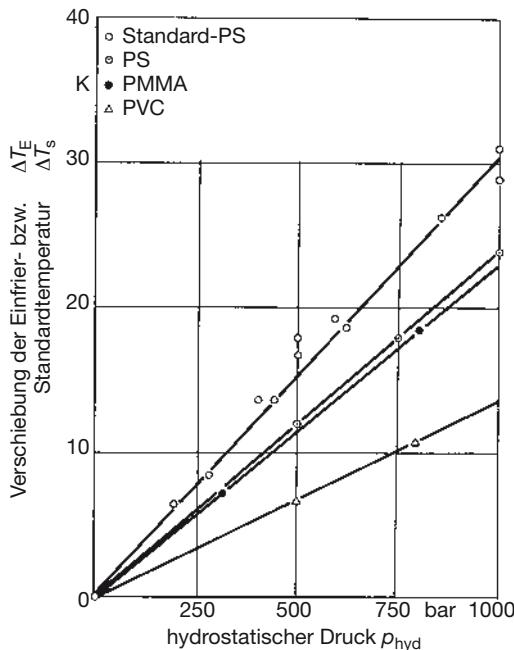


Bild 2.13: Druckeinfluss auf die Einfrier- bzw. Standardtemperatur

Die Druckabhängigkeit der Einfriertemperatur kann bis zu Drücken von etwa 1 kbar als linear angenommen werden (Bild 2.13 [32]). Es gilt somit:

$$T_E(p) = T_E(p=1 \text{ bar}) + \xi \cdot p . \quad (2.27)$$

Es ergeben sich Verschiebungen der Einfriertemperatur in der Größenordnung von 15 bis 30 K/kbar. Bei Drücken größer 1 kbar steigt die Einfriertemperatur mit wachsendem Druck nur noch degressiv an.

Ist für einen vorgegebenen Kunststoff kein p - v - T -Diagramm vorhanden, aus dem die Druckabhängigkeit der Einfriertemperatur abgelesen werden konnte, so kann in guter Näherung mit

$$T_E(p) \approx T_E(1 \text{ bar}) + p \cdot (10 \text{ bis } 30) \cdot 10^{-3} \text{ K/bar} \quad (2.28)$$

gerechnet werden. Generell gilt, dass der Druck das Fließverhalten amorpher Polymeren wesentlich stärker als das teilkristalliner Polymere beeinflusst.

Somit lässt sich nun die WLF-Verschiebung von einer Viskositätskurve bei der Temperatur T_1 und dem Druck p_1 auf die Temperatur T_2 und den Druck p_2 durchführen. Es gilt für den Verschiebungsfaktor a_T :

$$\lg a_T = \lg \left(\frac{\eta(T_2, p_2)}{\eta(T_1, p_1)} \right) = \frac{C_1(T_2 - T_S(p_2))}{C_2 + (T_2 - T_S(p_2))} - \frac{C_1(T_1 - T_S(p_1))}{C_2 + (T_1 - T_S(p_1))}, \quad (2.29)$$

Rechnerische Anwendung

Soll ein Punkt $P [\dot{\gamma}_1, \eta_1(T_1)]$ einer Viskositätskurve, die bei der Temperatur T_1 gemessen wurde, auf die bei der Temperatur T_2 gültigen Viskositätskurve verschoben werden (Bild 2.11), so gilt:

$$\eta(T_2, \dot{\gamma}_2) = a_T \cdot \eta(T_1, \dot{\gamma}_1) \quad (2.30)$$

$$\text{mit } \dot{\gamma}_2 = \frac{\dot{\gamma}_1}{a_T}. \quad (2.31)$$

a_T wurde dabei mit einem der Verschiebungsansätze errechnet. Im Falle der WLF-Gleichung kann a_T auch noch eine Druckverschiebung enthalten, wenn $p_1 \neq p_2$. Entsprechend lassen sich die Viskositätsfunktionen temperatur- und druckunabhängig formulieren. Es gilt für den Carreau-Ansatz:

$$\eta(\dot{\gamma}, T, p) = \frac{a_T(T, p) \cdot A}{(1 + a_T(T, p) \cdot B \cdot \dot{\gamma})^C}. \quad (2.32)$$

Für den Ansatz nach Vinogradov und Malkin folgt analog:

$$\eta(\dot{\gamma}, T, p) = \frac{a_T(T, p) \cdot \eta_0}{1 + A_1 \cdot [a_T(T, p) \cdot \eta_0 \cdot \dot{\gamma}]^\alpha + A_2 \cdot [a_T(T, p) \cdot \eta_0 \cdot \dot{\gamma}]^{2\alpha}}. \quad (2.33)$$

Da mit

$$\left. \begin{array}{l} A_1 = 1,386 \cdot 10^{-2} \\ A_2 = 1,462 \cdot 10^{-3} \\ \alpha = 0,355 \end{array} \right\} \text{für } [\eta] = \text{Pa} \cdot \text{s} \text{ und } [\dot{\gamma}] = \text{s}^{-1} \quad (2.34)$$

die Vinogradov-Malkin-Funktion näherungsweise materialunabhängig ist [18], stellt Gleichung (2.34) eine universelle, material-, temperatur- und druckinvariante Viskositätsfunktion dar.

2.1.2 Ermittlung des viskosen Fließverhaltens

Zur Messung der Fließfunktion $\dot{\gamma} = f(\tau)$ oder der Viskositätsfunktion $\eta = f(\dot{\gamma}, T)$ werden im für die Auslegung von Extrusionswerkzeugen relevanten Schergeschwindigkeitsbereich ($10 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 10^4 \text{ s}^{-1}$) Kapillarviskosimeter (oder auch Laborextruder, denen eine Viskosimeter-Düse mit entsprechenden Druck- und Temperatormessmöglichkeiten vorgeflanscht wird) eingesetzt. Der Kapillarquerschnitt kann kreis-, schlitz- oder ringspaltförmig sein.

Das Messprinzip besteht darin, dass definierte Volumenströme \dot{V} bei möglichst konstanter Massetemperatur T durch die geometrisch exakt definierte Kapillare gedrückt und dabei der in der Kapillare auftretende Druckverlust Δp ermittelt wird.