

# GRUNDLAGEN DER RHEOLOGISCHEN UNTERSUCHUNGEN VON THERMOPLASTSCHMELZEN II

Von

I. MONDVAI, L. MACSKÁSI und L. HALÁSZ

Lehrstuhl für Kunststoff- und Gummiindustrie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 12. Juli 1977

Vorgelegt von Prof. Dr. GY. HARDY

## 3. Rheologische Meßeinrichtungen

Während unserer Versuche wurden die Polymerschmelzen unter verschiedenen Strömungsbedingungen untersucht. Die untersuchten Bewegungsformen waren Strömungen in Werkzeugen mit Kreisquerschnitt und in nach dem Rotationsprinzip arbeitenden Rheometern mit Zylinder/Zylinder-, Kegel/Kegel- und Schraubenprofil. Diese Bewegungsformen entsprechen den Verarbeitungsbedingungen, die beim Extrudieren, Spritzgießen und Kalandrieren auftreten.

### 3.1. Theorie der Kapillarviskosimetrie

Das Meßprinzip besteht darin, daß die Schmelze bei Einwirkung von bekannten Kräften eine gegebene Kapillargeometrie durchfließt. Die rheologischen Parameter können aus der Volumengeschwindigkeit, dem Druck und den geometrischen Abmessungen des Kapillars berechnet werden.

Bei der Untersuchung der Strömungen in Kapillarrohren werden folgende Annahmen getroffen: die Strömung ist stationär; es treten keine Geschwindigkeitskomponenten in radialer und tangentialer Richtung auf; die axiale Geschwindigkeit ist nur die Funktion des Abstandes von der Achse; an der Wand tritt kein Gleiten auf; das Kapillarrohr ist genügend lang, damit die Endeffekte vernachlässigt werden können; die Viskosität ändert sich nicht wesentlich mit der Änderung des Druckes.

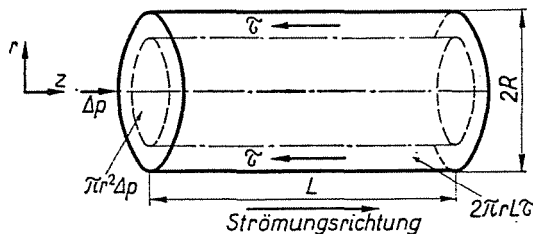


Abb. 1. Kräfteverhältnisse beim Durchströmen eines Kapillarrohres

Betrachten wir ein linear strömendes Fluidum in einem Rohr mit dem Radius  $R$  und der Länge  $L$ , dann tritt zwischen den beiden Enden des Rohres eine Druckdifferenz  $\Delta P$  auf.

Die Annahme der linearen Bewegung gestattet, daß für das Fluidum ein Kräftegleichgewicht aufgeschrieben wird. Im Fall der stationären Strömung gleicht die Druckdifferenz zwischen den Enden des Kapillarrohres die viskose Kraft aus:

$$\tau \cdot 2\pi RL = \Delta P \cdot \pi R^2, \quad (26)$$

wo  $\tau$  die Schubspannung auf der Oberfläche des Rohres ist, und ihr Wert ergibt sich aus (26) zu

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot R}{2L}. \quad (27)$$

Die Schubspannung ist in der Achse des Rohres gleich Null und besitzt an der Wand einen Maximalwert. Die lineare Abhängigkeit der Schubspannung von dem Radius gilt allgemein und ist unabhängig von dem Medium. Die Schergeschwindigkeit verändert sich ebenfalls mit dem Radius, und diese Änderung hängt von der Schubspannungsverteilung ab, die wiederum durch das Verhalten der Schmelze bestimmt wird. Bei den newtonschen Flüssigkeiten verläuft die Geschwindigkeitsverteilung bei konstanter Temperatur parabolisch. Da sich beide Parameter mit dem Radius verändern, ist es wichtig, daß die Fließkurven so gezeichnet werden, daß sie sich auf denselben Punkt des Rohres beziehen. Es ist zweckmäßig, als Bezugspunkt die Rohrwand zu wählen; damit ergibt sich die Schubspannung:

$$\tau_w = \frac{\Delta P \cdot R}{2L}. \quad (28)$$

Es ist viel schwieriger, die an der Wand herrschende Schergeschwindigkeit aus den Meßergebnissen zu ermitteln. Die tatsächliche Schergeschwindigkeit an der Wand kann nach der Methode von RABINOWITSCH [1–4] bestimmt werden, die von der Volumengeschwindigkeit des Fließens ausgeht:

$$Q = \int_0^R 2\pi R \cdot v(R) \cdot dR. \quad (29)$$

Nach partiellem Integrieren dieses Ausdruckes führt man die Schergeschwindigkeitsvariable ein. Dementsprechend verändern sich die Integrationsgrenzen. Nach geeignetem Umformen leitet man [1] den untenstehenden Ausdruck ab:

$$\frac{dv}{dR} = \frac{3 + b}{4} \cdot \frac{4Q}{\pi R^3}, \quad (30)$$

wobei  $b$ :

$$b = \frac{\ln \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right)}{\ln \left( \frac{R\Delta P}{2L} \right)}$$

ist.

Durch diese Methode erhalten wir also die Korrektur der Schergeschwindigkeit.

Die besondere Bedeutung der Gleichung von RABINOWITSCH besteht darin, daß die tatsächliche Schergeschwindigkeit aus dem Zusammenhang Volumenstrom-Druckgefälle ermittelt werden kann, ohne daß die rheologische Gleichung der Schmelze bekannt ist.

Die Volumengeschwindigkeit  $Q$  für newtonsche Flüssigkeiten ist:

$$Q = \int_0^R v(R) \cdot 2\pi R \cdot dr = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta L} \quad (31)$$

Diese Gleichung von HAGEN-POISEUILLE ist für laminare Strömungen gültig. Wenn der Volumenstrom auf die Flächeneinheit bezogen wird, erhalten wir den Ausdruck für die mittlere Geschwindigkeit:

$$\bar{v} = \frac{Q}{R^2 \pi} = \frac{R\Delta P}{8\eta L} \quad (32)$$

mit

$$\left( - \frac{dv}{dR} \right) = \frac{R\Delta P}{2\eta L} \quad (33)$$

ergibt sich der Ausdruck für die Schergeschwindigkeit in Gl. (30) zu:

$$\left( - \frac{dv}{dR} \right) = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (34)$$

Bei Durchströmen eines Kapillarrohres verhalten sich die Polymerschmelzen nicht entsprechend den Annahmen, die in der Einleitung angeführt wurden, deswegen müssen die folgenden Effekte berücksichtigt werden.

1. Die Endeffekte beim Durchströmen eines Kapillarrohres werden dadurch verursacht, daß die Strömung beim Eintritt des Rohres konvergent und beim Austritt divergent verläuft. In beiden Prozessen bilden sich zwischen den parallelen Strömungslinien Geschwindigkeitslinien, die zum Energieverlust führen. Bei Kapillarrohren mit großem  $L/R$ -Verhältnis können die Endeffekte beseitigt und bei  $L/R > 200$  vollkommen vernachlässigt werden.

In der Mehrzahl der Mitteilungen werden die Endeffekte bzw. die Schubspannungskorrektur vernachlässigt. Die Berücksichtigung dieses Einflußfaktors kann nach BAGLEY [5] durch die Einführung eines Korrekturfaktors geschehen, der nach PHILIPPOFF und GASKINS [6] als aus zwei Teilen bestehender Faktor angesehen wird. Die effektive Schubspannung ist:

$$\tau = \frac{R\Delta P}{2(R + \xi R)} = \frac{\Delta P}{2(L/R + \xi)} = \frac{\Delta P}{2(L/R + \xi_1 + \xi_2)}, \quad (35)$$

wo  $\xi_1$  ein aus dem viskosen Verhalten resultierendes Korrekturglied  
 $\xi_2$  ein aus dem elastischen (rückbildenden) Verhalten resultierendes  
 Korrekturglied

bedeuten.

Für die Beseitigung der Endeffekte wird von uns der Zusammenhang von METZGER und BRODKEY [7] verwendet:

$$\tau = \frac{1}{2} \frac{d(\Delta P)}{d(L/R)}. \quad (36)$$

2. Der Einfluß des Gleitens wurde u. a. von BENBOW und Mitarbeitern [8] bzw. von SHDANOW und DUBOWITZKIJ [9] untersucht. Sie haben gezeigt, daß die Annahme über das Nichtgleiten der Schmelze an der Wand nicht haltbar ist. Die dadurch entstandenen Fehler können beseitigt werden, wenn die Schergeschwindigkeit aus Messungen mit Kapillarrohren unterschiedlicher Durchmesser und gleicher Länge bestimmt wird. Während dieser Messungen muß die Schubspannung konstant gehalten werden. Durch die Berücksichtigung des Gleitens wird sich die Gleichung von RABINOWITSCH folgendermaßen verändern:

$$\frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{4v_{\text{gleit}}}{R} + \frac{4}{\tau_w^2} \int_0^{\tau_w} \tau^2 \dot{\gamma} \cdot d\tau. \quad (37)$$

Nach Umformung der Gl. (37):

$$\tau_w^3 \frac{4Q}{\pi R^3} - \tau_w^3 \frac{4v_{\text{gleit}}}{R} = 4 \int_0^{\tau_w} \tau^2 \dot{\gamma} \cdot d\tau \quad (38)$$

und nach Differenzieren nach  $\tau_w$  erhält man:

$$\begin{aligned} \tau_w^3 &= \frac{d(4Q/\pi R^3)}{d\tau_w} + 3\tau_w^2 \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) - \\ &- \tau_w \frac{d(4v_{\text{gleit}}/R)}{d\tau_w} - 3\tau_w^2 \left( \frac{4v_{\text{gleit}}}{R} \right) = 4\tau_w^2 \dot{\gamma}. \end{aligned} \quad (39)$$

Nach Vereinfachung ergibt sich die Schergeschwindigkeit zu:

$$4\dot{\gamma} = \tau_w \frac{d\left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right)}{d\tau_w} + 3 \frac{4Q}{\pi R^3} - \tau_w \frac{d\left(\frac{4v_{\text{gleit}}}{R}\right)}{d\tau_w} - 12 \frac{v_{\text{gleit}}}{R}. \quad (40)$$

Mit den Zusammenhängen:

$$\frac{\tau_w}{d\tau_w} = \frac{1}{d \ln \tau_w} = \frac{1}{d \ln (R\Delta P/2L)} \quad (41)$$

$$d\left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right) = \frac{4Q}{\pi R^3} \cdot d \ln \left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right) \quad (42)$$

$$d\left(\frac{4v_{\text{gleit}}}{R}\right) = \frac{4v_{\text{gleit}}}{R} \cdot d \ln \left(\frac{4v_{\text{gleit}}}{R}\right) \quad (43)$$

hat Gl. (40) folgende Form:

$$4\dot{\gamma} = \frac{d\left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right)}{d \ln \left(\frac{R\Delta P}{2L}\right)} + 3 \left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right) - \frac{d\left(\frac{4v_{\text{gleit}}}{R}\right)}{d \ln \left(\frac{R\Delta P}{2L}\right)} - 12 \frac{v_{\text{gleit}}}{R} \quad (44)$$

bzw.:

$$4\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \cdot \frac{d \ln \left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right)}{d \ln \left(\frac{R\Delta P}{2L}\right)} + 3 \left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right) - \frac{4v_{\text{gleit}}}{R} \cdot \frac{d \ln \left(\frac{4v_{\text{gleit}}}{R}\right)}{d \ln \left(\frac{R\Delta P}{2L}\right)} - 12 \frac{v_{\text{gleit}}}{R}. \quad (45)$$

Führt man die Beziehungen:

$$m = \frac{d \ln \left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right)}{d \ln \left(\frac{R\Delta P}{2L}\right)} \quad (46)$$

$$n = \frac{d \ln \left(\frac{4v_{\text{gleit}}}{R}\right)}{d \ln \left(\frac{R\Delta P}{2L}\right)} \quad (47)$$

ein, erhält man die mit dem Gleiten korrigierte Schergeschwindigkeit:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \left( \frac{m+3}{4} \right) - \frac{4v_{\text{gleit}}}{R} \left( \frac{n+3}{4} \right). \quad (48)$$

3. In einem Zylinder-Kolben-Rheometer tritt im Spalt zwischen dem Kolben und dem Zylinder ein Druckgefälle auf. Die Untersuchungen von HARGAN und MCGLAMERY [10] zeigten, daß diese Druckverluste dem Quotienten der Durchmesser von Kolben und Kapillarrohr proportional sind. Die Konstruktion ist richtig, und die Fehler können klein gehalten werden, wenn dieser Quotient größer als fünf ist. Unsere Meßkapillare wurden unter Berücksichtigung dieses Prinzips hergestellt. Die Fehlerquellen können also durch Anwendung von Kapillarrohren mit kleinem Durchmesser und dem im Punkt 1 beschriebenen L/R-Verhältnis wesentlich verringert werden.

4. Nach SCHREIBER und RUDIN [11], PRICE [12] bzw. CHARLEY [13] vermindert sich die Austrittsgeschwindigkeit vom Beginn der Belastung an etwa 5 Minuten lang; dann steigt sie wieder an, und der stationäre Zustand wird nach etwa 20 Minuten erreicht. Diese Erscheinung kann durch das elastische Verhalten und durch die Verringerung der Menge der Polymer-schmelze erklärt werden.

5. Der Einfluß der kinetischen Energie besteht darin, daß die austretende Schmelze mit gegebener Geschwindigkeit einen Teil der kinetischen Energie, die eigentlich ein Teil des angewandten Druckes ist, mitnimmt. Die Berücksichtigung dieses Faktors erfolgt durch die Subtraktion des Gliedes  $\rho v^2/\alpha$  von dem Nenndruck, wobei  $\rho$  die Dichte der Schmelze,  $v$  die lineare Geschwindigkeit und  $\alpha$  den von der Geschwindigkeitsverteilung abhängenden Korrektionsfaktor darstellen.

6. Für die newtonschen Flüssigkeiten wird in der Literatur  $Re_{\text{kritisch}} = 2100$  angegeben. Bei geschmolzenen Polymeren schlägt die Strömung nach METZNER und REED [14], RYAN und JOHNSON [15] bzw. ULBRECHT und MITSCHKA bereits bei einer Reynoldszahl von  $Re > 800$  in turbulente Strömung um. Bei unseren Versuchsbedingungen ist sie etwa zwei Größenordnungen unter diesem Bereich, da die Viskosität im Nenner  $10^4 - 10^5$  P betrug.

7. Nach den Versuchsergebnissen von SEMJONOW bzw. MENGES und GIEGERICH kann die Druckabhängigkeit der Viskosität im Bereich des von uns angewandten Druckes vernachlässigt werden.

8. Die Gleichungen für das Kapillarviskosimeter wurden für isothermische Bedingungen abgeleitet. Falls die Schmelze unter großer Scherbelastung fließt, kann ein großer Temperaturgradient auftreten. Die gleichmäßige axiale Temperatur kann durch mehrzonige Temperaturregelung und mit der Temperierung des Kapillarrohres gesichert werden.

### 3.1.1. Messungen mit Ausflußplastometer

Die Messungen wurden mit dem Plastometer des Irodagépipari és Finomechanikai Vállalat, Ungarn durchgeführt. Statt des standardisierten Schmelzindex-Meßkapillars wurden Kapillare gleicher Länge und unterschiedlicher Durchmesser hergestellt.

Die Messungen wurden mit Schmelzen durchgeführt, die vom thermischen und rheologischen Standpunkt aus als homogen angesehen werden. Bei unterschiedlichen Belastungen wurden die Bewegung und der Ausstoß in Abhängigkeit von der Zeit mit Hilfe eines Elektrokimographen registriert. Die Neuartigkeit unserer Meßmethode gegenüber der Schmelzindexmessung besteht darin, daß hier die vollständige Fließkurve bei geringem Zeitaufwand im ganzen Meßbereich des Plastometers aufgenommen werden kann. Während unserer Versuche wurde ein holländischer Hochdruck-Polyäthylen Typ STAMYLAN untersucht, dessen Molekulargewicht, gemessen mit modifiziertem Ostwald-Viskosimeter und in dekalengelöstem Zustand, bei 70 °C  $9,645 \cdot 10^5$  betrug. Der Schmelzindex des Materials ergibt sich unter üblichen Bedingungen, bei 180 °C und unter einer Belastung von 2,16 kp zu 1,2 g/10 min. Die Methode der Extrapolation der Viskosität wird in Abb. 2 gezeigt.

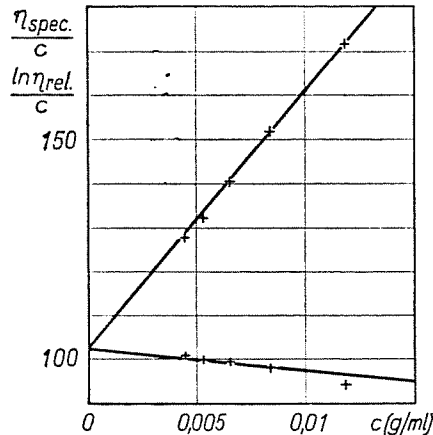


Abb. 2. Die Bestimmung der charakteristischen Viskosität des Hochdruck-PE Typ STAMYLAN in dekalingelöstem Zustand; bei 70°C; mit modifiziertem OSTWALD-FENSKÉ-Viskosimeter

### 3.1.2. Die Auswertung der Meßergebnisse

Die Auswertung der Meßergebnisse wurde auf einer elektronischen Rechenanlage vorgenommen, deren Programm der Maschinensprache vorliegt. Das Blockdiagramm ist in Abb. 3 zu sehen. Die einzelnen Blöcke haben folgenden Inhalt:

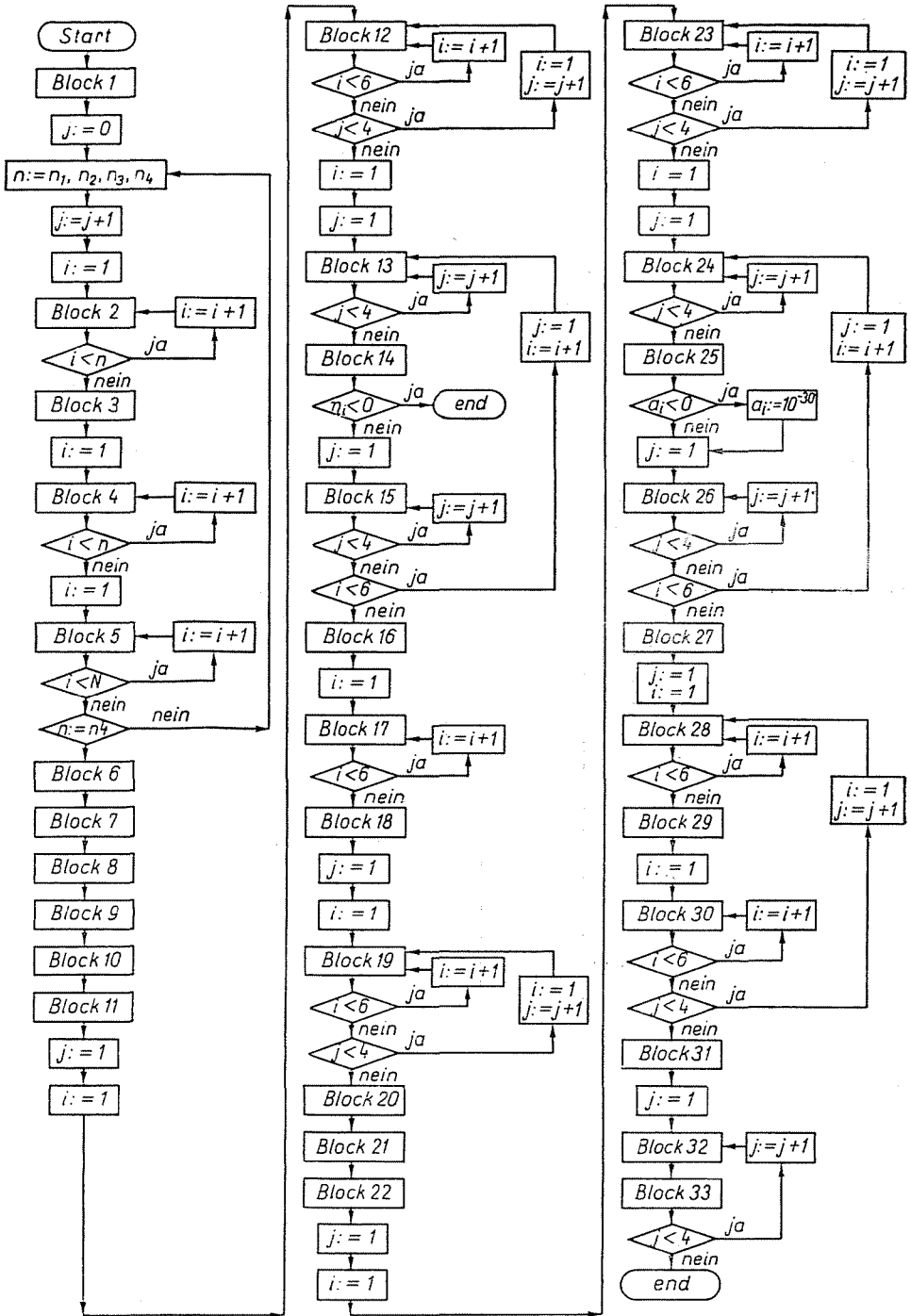


Abb. 3. Blockdiagramm der Berechnung der Viskosität



Block 1: Eingabe von  $N_1, N_2, N_3, N_4$  (Anzahl der für jedes Kapillarrohr durchgeführten Messungen).

Block 2: Eingabe von  $U_{j,i}$  (Projektion der vom Elektrokimograph registrierten Geraden, der horizontale Weg entsprechend der vertikalen Verschiebung von 3 mm, in (mm)) und  $P_{j,i}$  (Summe des Gewichtes des Kolbens und des aufgesetzten Gewichtes). Daraus folgt der auf die Oberfläche des Kolbens wirkende Druck in  $\text{kp/cm}^2$ :

$$\Delta P_{j,i} = \frac{P_{j,i}}{0,7163}. \quad (49)$$

Die Zahlenwerte von  $R_j$  und  $L_j$  sind im Programm enthalten. Die Schubspannung ( $\text{kp/cm}^2$ ) ist:

$$\tau_{j,i} = \Delta P_{j,i} \left( \frac{R}{2L} \right)_j. \quad (50)$$

Mit der bekannten Drehgeschwindigkeit des Zylinders des Elektrokimographen und mit dem bekannten Durchmesser des Zylinders des Plastometers ist der Ausstoß in (ml/sec):

$$Q_{j,i} = \frac{0,080475}{U_{j,i}}. \quad (51)$$

Daraus ergibt sich die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  (1/sec):

$$\dot{\gamma}_{j,i} = \left( \frac{4}{\pi R^3} \right)_j Q_{j,i}. \quad (52)$$

Da die Fließkurven (Schubspannung-Schergeschwindigkeits-Zusammenhang) in logarithmischem Maßstab Geraden ergeben, werden die zu der Berechnung notwendigen Werte definiert:

$$x_{j,i} = \ln \tau_{j,i} \quad (53)$$

$$y_{j,i} = \ln \dot{\gamma}_{j,i}. \quad (54)$$

Block 3: Die Approximation der Meßpunkte durch eine Gerade mit der Methode der kleinsten Quadrate. Die Gerade paßt sich am besten an, wenn der Ausdruck

$$F = \sum_{i=1}^n (y_{j,i} - ax_{j,i} - b)^2 \quad (55)$$

ein Minimum besitzt. Im ersten Schritt werden die untenstehenden Summen berechnet:

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_{i=1}^n x_{j,i} & S_2 &= \sum_{i=1}^n x_{j,i}^2 \\ S_3 &= \sum_{i=1}^n y_{j,i} & S_4 &= \sum_{i=1}^n y_{j,i} x_{j,i} \end{aligned} \quad (56)$$

Die Determinante des Gleichungssystems ist:

$$D = nS_2 - S_1^2. \quad (57)$$

Der Neigungswinkel der Geraden ist:

$$a_{j,i} = \frac{n S_4 - S_1 S_3}{D}. \quad (58)$$

Der Schnittpunkt mit der Achse ist:

$$b_{j,i} = \frac{nS_2 S_3 - S_1 S_3}{D}. \quad (59)$$

Block 4: Berechnung der Streuung der Schergeschwindigkeit und die Durchführung der RABINOWITSCH-Korrektion. Die berechnete Schergeschwindigkeit:

$$\dot{\gamma}(\text{berechnet})_{j,i} = \exp [a_j \cdot x_{j,i} + b_j], \quad (60)$$

die Abweichung in %:

$$e_{j,i} = \frac{[\dot{\gamma}(\text{berechnet})_{j,i} - \dot{\gamma}_{j,i}]}{\dot{\gamma}_{j,i}} \cdot 100. \quad (61)$$

Die tatsächliche Schergeschwindigkeit nach Gl. (30):

$$\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_{j,i} = \frac{(a_j + 3) \cdot \dot{\gamma}_{j,i}}{4}. \quad (62)$$

Block 5: Drucken (Drückt die Werte  $L_j/R_j$ ;  $a_j$ ;  $b_j$  dann  $U_{j,i}$ ;  $P_{j,i}$ ;  $\tau_{j,i}$ ;  $\dot{\gamma}(\text{berechnet})_{j,i}$ ;  $e_{j,i}$ ;  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_{j,i}$  aus.)

Block 6: Die 4  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_{j,1}$  Werte werden verglichen und der größte ausgewählt. Dieser Wert ist  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_{m,n}$ . Die 4  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_{j,n}$  werden ebenfalls verglichen und unter ihnen der kleinste als  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_k$  gewählt.

Block 7: untersucht die gesamten Werte  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_{j,i}$ . Die Werte, die kleiner als  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_m$ , bzw. größer als  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_k$  sind, und die zugehörigen  $U_{j,i}$  und  $P_{j,i}$  werden eliminiert. Danach wird wieder nach den Blöcken 2, 3, 4 gerechnet und nach Block 5 ausgedrückt.

Block 8: Berechnung der Streuung der Druckdifferenzen. Aus den  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_{j,i}$  des Blocks 7 und den zugehörigen  $\Delta P_{j,i}$  Wertepaaren definiert man:

$$x_{j,i} = \ln \dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_{j,i} \quad (63)$$

$$y_{j,i} = \ln \Delta P_{j,i} . \quad (64)$$

Danach werden die Werte  $a_j, b_j$  nach Block 3 gerechnet. Die Druckdifferenz wird analog zur Gl. (60) berechnet. Die prozentuelle Abweichung beträgt:

$$e_{j,i} = \frac{[\Delta P(\text{berechnet})_{j,i} - \Delta P_{j,i}] \cdot 100}{\Delta P_{j,i}} . \quad (65)$$

Block 9: Drucken (Die im Block 8 berechneten Werte  $a_j, b_j$  und  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_{j,i}$ ;  $\Delta P_{j,i}$ ;  $\Delta P(\text{berechnet})_{j,i}$ ;  $e_{j,i}$  werden ausgedrückt.)

Block 10: ist mit Block 6 identisch.

Block 11: 6  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_i$  Werte werden definiert als:

$$\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_1 = \dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_m \quad (66)$$

$$\frac{\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_k - \dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_m}{5} = t \quad (67)$$

$$\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_2 = \dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_1 + t \dots \text{ usw.} \quad (68)$$

$$\dots \dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_6 = \dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_k .$$

Block 12: Die Berechnung der Druckdifferenz aus den vom Block 8 erhaltenen Werten  $a_j$  und  $b_j$ :

$$\Delta P(\text{berechnet})_{j,i} = \exp [a_j \cdot \ln \dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_i + b_j] . \quad (69)$$

Block 13: Mit Hilfe vom  $\Delta P(\text{berechnet})_{j,i}$  aus dem Block 12 und der Werte ( $L_j/R_j$ ) der Werkzeugkennlinie werden definiert:

$$x_{j,i} = L_j/R_j \quad (70)$$

$$y_{j,i} = \Delta P(\text{berechnet})_{j,i} . \quad (71)$$

Block 14: Analog zur Gl. (56) werden:

$$S_1 = \sum_{j=1}^4 x_j; S_2 = \sum_{j=1}^4 x_j^2; S_3 = \sum_{j=1}^4 y_{j,i}; S_4 = \sum_{j=1}^4 x_j y_{j,i} \quad (72)$$

und nach Gl. (57–59) die Werte  $a_j$  und  $b_j$  berechnet. Die tatsächliche Schubspannung nach Gl. (36) ist:

$$\tau(\text{tatsächl.})_i = a_i/2. \quad (73)$$

Die scheinbare Viskosität in Poise ist:

$$\eta_i = \frac{\tau(\text{tatsächl.})_i \cdot 980\,665}{\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_i}, \quad (74)$$

Block 15: Berechnung der Streuung der BAGLEY-Korrektur aus den im Block 14 erhaltenen Werten  $a_i$  und  $b_i$ :

$$\Delta P(\text{Bagley})_{j,i} = \frac{L_j a_i}{R_j} + b_i \quad (75)$$

$$e_{j,i} = \frac{[\Delta P(\text{Bagley})_{j,i} - \Delta P(\text{berechnet})_{j,i}] \cdot 100}{\Delta P(\text{berechnet})_{j,i}}. \quad (76)$$

Block 16: Drucken (Drucken der Werte, die im Block 11 definiert wurden:  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_i$ ;  $\Delta P(\text{berechnet})_{j,i}$ ; und der Werte  $\Delta P(\text{Bagley})_{j,i}$ ;  $e_{j,i}$ ; des Schnittpunktes der Bagley-Geraden mit der Achse der Druckdifferenz ( $b_i$ ) bzw. mit der Achse der Werkzeugkennlinie ( $-b_i/a_i$ ) und  $\eta_i$ ).

Block 17: Berechnung der maximalen Viskosität nach Gl. (6), deren Umformung

$$\eta_0 = \eta + 6,12 \cdot 10^{-3} \eta (\dot{\gamma} \eta_0)^{0,355} + 2,33 \cdot 10^{-4} \eta (\dot{\gamma} \eta_0)^{0,71} \quad (77)$$

ergibt.

Da  $\eta_0$  in beiden Seiten der Gleichung vorkommt, kann sein Wert nur durch Iteration berechnet werden. Danach wird die maximale Viskosität aus dem umgeformten Ausdruck der Gl. (7) berechnet:

$$\eta_0 = \eta + 5 \cdot 10^{-3} \eta \tau^{0,34} + 5,75 \cdot 10^{-4} \eta \tau^{0,68} + 8,8 \cdot 10^{-13} \eta \tau^{2,38}. \quad (78)$$

Die Berechnungen erfolgen mit Hilfe der Werte  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_i$ , die im Block 11 definiert wurden, und der im Block 14 berechneten  $\tau(\text{tatsächl.})_i$  und  $\eta_i$ -Werte.  
Block 18: Drucken (Drucken der nach zwei Methoden berechneten  $\eta_0$ -Werte).

**Block 19:** Berechnung der Schubspannung aus den Druckdifferenzen, die sich bei der Berechnung der Bagley-Korrektion im Block 15 ergaben:

$$\tau(\text{berechnet})_{j,i} = \Delta P(\text{Bagley})_{j,i} \left( \frac{R}{2L} \right)_j. \quad (79)$$

Danach werden die nichtkorrigierten Schubspannungen aus den im Block 11 definierten  $\dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_i$ -Werten mit Hilfe der im Block 8 berechneten  $a_j$ -Werte zurückgerechnet:

$$\dot{\gamma}_{j,i} = \frac{4 \dot{\gamma}(\text{tatsächl.})_i}{a_j + 3}. \quad (80)$$

Die folgenden Werte werden definiert:

$$x_{j,i} = \ln \tau(\text{berechnet})_{j,i} \quad (81)$$

$$y_{j,i} = \ln \dot{\gamma}_{j,i}. \quad (82)$$

**Block 20:** ist mit Block 3 identisch.

**Block 21:** Drucken (Drucken von  $1/R_j$ ;  $a_j$  und  $b_j$ , die im vorigen Block berechnet wurden; und Drucken der Werte von  $\tau(\text{berechnet})_{j,i}$ ;  $\dot{\gamma}_{j,i}$ ).

**Block 22:** Ähnlich wie im Block 6 werden die  $\tau(\text{berechnet})_{j,1}$  verglichen und unter ihnen der größte als  $\tau(\text{berechnet})_m$  ausgewählt; dann werden die 5  $\tau(\text{berechnet})_{j,5}$ -Werte verglichen und der kleinste wird als  $\tau(\text{berechnet})_k$  ausgewählt. Danach werden die 5  $\tau(\text{berechnet})_i$ -Werte analog zu Block 11 definiert.

**Block 23:** Berechnung der Schergeschwindigkeit aus den Werten  $a_j$  und  $b_j$ , die im Block 20 erhalten wurden:

$$\dot{\gamma}(\text{berechnet})_{j,i} = \exp [a_j \cdot \ln \tau(\text{berechnet})_i + b_j]. \quad (83)$$

**Block 24:** Es werden mit Hilfe der im vorigen Block erhaltenen  $\dot{\gamma}(\text{berechnet})_{j,i}$  und der Werte  $R_{j,i}$  definiert:

$$x_j = 1/R_j \quad (84)$$

$$y_{j,i} = \dot{\gamma}(\text{berechnet})_{j,i}. \quad (85)$$

**Block 25:** Ähnlich dem Block 14 werden die Werte  $a_j$  und  $b_j$  erst nach der Gl. (72) und danach nach den Gleichungen (57–59) berechnet. Die erhaltenen  $a_j$ -Werte entsprechen dem Produkt  $4v_{\text{gleit}}$  der Gl. (37–48), und können nach der Definition nur einen positiven Wert besitzen.

Block 26: Berechnung der Streuung der Ergebnisse von Block 23 mit Hilfe der  $a_j$ - und  $b_j$ -Werte, die im Block 25 bestimmt wurden.

$$\dot{\gamma}(\text{ausgeglichen})_{j,i} = \frac{a_i}{R_j} + b_i \quad (86)$$

$$e_{j,i} = \frac{[\dot{\gamma}(\text{ausgeglichen})_{j,i} - \dot{\gamma}(\text{berechnet})_{j,i}] \cdot 100}{\dot{\gamma}(\text{berechnet})_{j,i}} \quad (87)$$

Block 27: Drucken (Drucken der Werte  $\tau(\text{berechnet})_i$ ;  $\dot{\gamma}(\text{berechnet})_{j,i}$ ;  $\dot{\gamma}(\text{ausgeglichen})_{j,i}$  und der im Block 25 erhaltenen Werte  $a_i$ ).

Block 28: Mit Hilfe der  $\tau(\text{berechnet})_i$  vom Block 22 und der im Block 25 bestimmten  $a_i$ -Werte werden definiert:

$$x_i = \ln \tau(\text{berechnet})_i \quad (88)$$

$$y_{j,i} = \ln \frac{a_i}{R_j} \quad (89)$$

Block 29: Analog zur Gl. (56) werden

$$S_1 = \sum_{i=1}^6 x_i; S_2 = \sum_{i=1}^6 x_i^2; S_3 = \sum_{i=1}^6 x_{j,i}; S_4 = \sum_{i=1}^6 x_i y_{j,i} \quad (90)$$

und die Werte  $a_j$  und  $b_j$  nach der Gl. (57–59) ausgerechnet. Die resultierenden  $a_j$ -Werte entsprechen den Werten  $n$ , die mit Gl. (47) berechnet wurden.

Block 30: Mit Hilfe der im Block 23 erhaltenen  $\dot{\gamma}(\text{berechnet})_{j,i}$  und der im Block 8 erhaltenen  $a_j$  wird das erste Glied der rechten Seite der Gl. (48) ausgerechnet. Das zweite Glied wird vom  $\tau(\text{berechnet})_i$  aus dem Block 22 und den Werten  $a_j$  und  $b_j$  des Blocks 29 berechnet. Zuletzt wird die mit Gleiten korrigierte Schergeschwindigkeit bestimmt. Daraus ergibt sich die korrigierte Viskosität:

$$\eta(\text{korrigiert})_{j,i} = \frac{\tau(\text{berechnet})_i \cdot 980665}{\dot{\gamma}(\text{korrigiert})_{j,i}} \quad (91)$$

Block 31: Drucken von  $\tau(\text{berechnet})_i$ ,  $\dot{\gamma}(\text{korrigiert})_{j,i}$ ,  $\eta(\text{korrigiert})_{j,i}$ .

Block 32: ist mit Block 17 identisch, aber die Berechnung erfolgt mit Hilfe der im Block 30 erhaltenen  $\eta(\text{korrigiert})_{j,i}$  und  $\dot{\gamma}(\text{korrigiert})_{j,i}$ ; bzw. die aus dem Block 22 resultierenden  $\tau(\text{berechnet})_i$  Werte.

Block 33: ist mit Block 18 identisch.

### Zusammenfassung

Es wurden die theoretischen Zusammenhänge der Kapillarviskosimetrie, die Korrektur der rheologischen Parameter unter Berücksichtigung des Gleitens behandelt, und eine Berechnungsmethode für die elektronische Rechenanlage ausgearbeitet, die in einem Blockdiagramm dargestellt ist.

### Literatur

1. RABINOWITSCH, B.: Z. Phys. Chem. A. **145**, 1 (1929)
2. SHDANOW, JU. A., DUBOVICKI, W. F.: Chimitscheskoe maschinostroenie **9**, 21 (1968)
3. SEMJONOW, V. V.: Kunststoffe **56**, 7 (1966)
4. DÖRING, G., LAUGERING, J. H.: Kunststoffe **53**, 11 (1963)
5. BAGLEY, E. B.: J. Appl. Phys. **28**, 624 (1957)
6. PHILIPPOFF, W., GASKINS, P. M.: Trans. Soc. Rheol. **2**, 263 (1958)
7. METZGER, A. P., BRODKEY, R. S.: J. Appl. Pol. Sci. **7**, 399 (1963)
8. BENBOW, J. J., CHARLEY, R. V., LAMB, P.: Nature **192**, 233 (1961)
9. SHDANOW, JU. A., DUBOVICKI, W. F.: Chimitscheskoe maschinostroenie **9**, 17 (1969)
10. HARGAN, A. A., MCGLAMTRY, R. M.: Material Res. Stand. **3**, 906 (1963)
11. SCHREIBER, H. P., RUDIN, A.: J. Appl. Pol. Sci. **6**, 545 (1962)
12. PRICE, E. E.: J. Appl. Pol. Sci. **7**, 43 (1963)
13. CHARLEY, R. V.: J. Appl. Pol. Sci. **6**, 19 (1962)
14. METZNER, A. B., REED, J. C.: A. I. Ch. E. Journal **1**, 434 (1955)
15. RYAN, N. W., JOHNSON, M. M.: A. I. Ch. E. Journal **5**, 433 (1959)

Dr Imre MONDVAI  
Dr. Levente MACSKÁSI  
Dr. László HALÁSZ

} H-1521 Budapest