

ANWENDUNG DER RHEOLOGISCHEN KENNZAHLEN VON POLYOLEFINSCHMELZEN AUF DIE VORHERSAGE DER TECHNOLOGISCHEN PARAMETER DER KUNSTSTOFFVERARBEITUNGSMASCHINEN

L. MACSKÁSI

Lehrstuhl für Kunststoff- und Gummiindustrie,
Technische Universität, H-1521 Budapest

Eingegangen am 3 Jan. 1990
Vorgelegt von Doz. dr. J. Varga

Abstract

Applying the rheological data of polymer melts for their processing through extrusion

The industrial processing of thermoplasts through extrusion or injection moulding are made through modern and modern computer controlled systems.

Extruders or injection moulding machines for the industrial processing of thermoplasts are equipped with modern and modern computer controlled systems.

In addition to the machine conditions the knowing of melting data of polymers and of the output characteristics of the machine-tool system are needed.

Through determining the viscosity—shear rate-, temperature—density-, pressure-density functions and the relation between the output and screw-speed two controlling algorithms had been set up.

1. Einleitung

Die Thermoplastverarbeitung mit Schneckenplastifiziereinheiten (bei Extrusion und Spritzgießen) läuft heutzutage an solchen Maschinen, die Rechenmaschinen steuern und regeln. Wenn die Hardwareannahme zur Verfügung steht, ist noch auch die Kenntnis von den morphologischen, rheologischen und thermischen Polymereigenschaften nötig. In unserer Arbeit beschäftigen wir uns mit der Analyse der Abhängigkeit der Fließcharakteristik von der Schergeschwindigkeit und der Temperatur. Festgestellt wurde der Zusammenhang zwischen dem Materialdruck, dem spezifischen Volumen und der Temperatur. Die isothermischen Daten wurden zur Vorhersage der Prozeßparameter von einer Rohrextensionslinie angewendet.

2. Zusammenhang zwischen dem Fließverhalten und der scheinbaren Viskosität der Schmelze

Zur Charakterisierung des Fließverhaltens von Polymerschmelzen steht in erster Annäherung der MFI-Wert zur Verfügung. Er wird mit einer genormten Meßkapillare bei einer gegebenen Temperatur (190 bzw 230 °C) und Schubspannung (τ) bestimmt;

$$\tau[\text{Pa}] = \frac{R \cdot \Delta P}{2L} = \frac{R}{2L} \frac{G}{A} = K_1 \cdot G[N] \quad (1)$$

wo R den Radius der Meßkapillare in mm, L die Länge der Meßkapillare in mm, ΔP den gebrauchten Druckunterschied in Pa, G das auf dem Stempel gestellte Meßgewicht in N , A den Querschnitt des Stempels in m^2 bedeuten. Es wird der Ausstoß der Schmelze, der aus der Kapillare gepreßt wurde, in $\text{g}/10 \text{ min}$ oder in $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ gemessen. Wenn die Schmelzdichte oder der Volumenstrom bekannt ist, kann die Schergeschwindigkeit berechnet werden;

$$\dot{\gamma}[\text{s}^{-1}] = \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{4}{\pi R^3} \cdot \frac{1}{600} \cdot \frac{\text{MFI}[\text{g}/10 \text{ min}]}{\varrho(T_m) - b(\vartheta - 23)} = K_2 \cdot \frac{\text{MFI}}{\varrho(T_m) - b(\vartheta - 23)} \quad (2)$$

wo Q der Volumenstrom in cm^3/s , $\varrho(T_m)$ die Dichte der Polymerschmelze an der Aufschmelztemperatur (T_m) in g/cm^3 , b der Temperaturkoeffizient der Dichte in $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ und ϑ die Schmelztemperatur in $^\circ\text{C}$ sind. Nehmen wir an, daß sich die Schmelze als idealviskoses (d.h. newtonsches) Fluidum darstellt, so kann die scheinbare Schmelzeviskosität aus der „Einpunktmessung“ berechnet werden:

$$\eta[\text{Pa} \cdot \text{s}] = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{K_1 \cdot G \cdot [\varrho(T_m) - \beta(\vartheta - 23)]}{K_2 \cdot \text{MFI}} = K_3 \frac{G}{\text{MFI}} [\varrho(T_m) - \beta(\vartheta - 23)] \quad (3)$$

Aus diesem Wert können aber Schlüsse nur auf die Homogenität gezogen werden, falls eine genügende Anzahl an Proben aus dem Materialgut gemessen wurden [1]. In Abb. 1 werden Zusammenhänge zwischen der Schmelzeviskosität und dem MFI-Wert bzw. der Schergeschwindigkeit für verschiedene Polyethylentypen dargestellt.

3. Einführung der rheologischen Zustandsgleichung

Kapillar- und Rotationsviskosimeter ermöglichen die Bestimmung von vielen Punkten der Fließkurve bzw. Viskositätsfunktion in Abhängigkeit der Schubspannung oder Schergeschwindigkeit, im letzteren Fall in 3—4 Größen-

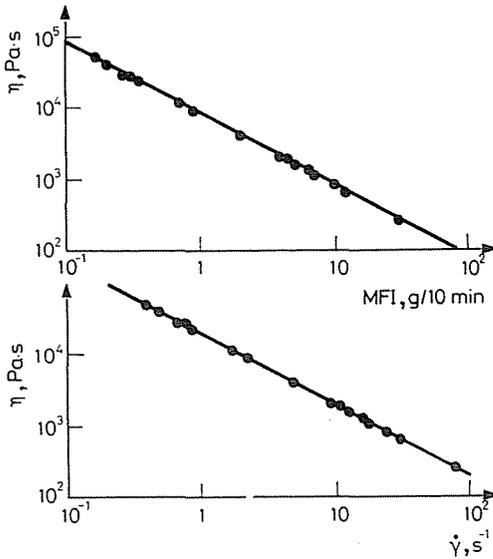


Abb. 1. Zusammenhänge zwischen der Schmelzeviskosität und dem MFI-Wert und zwischen der Schmelzeviskosität und Schergeschwindigkeit bei genormter Messung für verschiedene Polyäthylentypen

ordnung des unabhängigen Veränderlichen. Diese Funktionen kann man im idealen Fall in einem logarithmischen Koordinatensystem als Linien aufzeichnen (zweite Annäherung, Abb. 2) [2, 3]. Die Neigung ($m = 1/n$) ist der Potenzwert im Fließgesetz von Ostwald — de Waele, wo

$$n = \frac{d \ln (R\Delta P/2L)}{d \ln (4Q/\pi R^3)} \quad (4)$$

Die korrigierte Schergeschwindigkeit wird aus dem gemessenen Wert berechnet

$$\dot{\gamma}_{\text{korr}} = \frac{3+m}{4} \cdot \dot{\gamma} \quad (5)$$

In weitem Schergeschwindigkeitsbereich kann man die Fließkurve nur mit einer Funktion zweiten Grades nähern

$$\ln \tau = A \cdot \ln^2 \dot{\gamma} + B \cdot \ln \dot{\gamma} + C \quad (6)$$

wo die Konstanten A , B und C keinen physikalischen Sinn haben. Der Wert m

$$m = (\ln \tau)' = 2A \ln \dot{\gamma} + B \quad (7)$$

ändert sich mit der Schergeschwindigkeit (das ist die dritte Annäherung) [4].

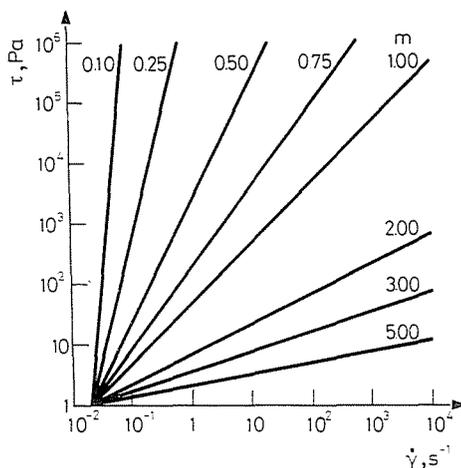


Abb. 2. Logarithmische Fließkurven bei verschiedenen Fließexponenten (m)

Der Zusammenhang zwischen der Schubspannung und der Schergeschwindigkeit kann mit der Eyringformel [5] (die Konstanten A und C haben keine physikalische Bedeutung)

$$\tau = A \cdot \operatorname{arsinh} \frac{\dot{\gamma}}{C} \quad (8)$$

oder mit der Carreau—Gleichung [2, 6] bestimmt werden

$$\tau = \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{(1 + \lambda_0^2 \dot{\gamma}^2)^N} \quad (9)$$

wo η_0 die maximale Schmelzviskosität in Pa. s; λ_0 die Zeitkonstante in s, die mit der Relaxationszeit proportional ist; N der Potenzexponent, der sich zwischen 0,5 und 0 ändert [$N = (1 - n)/2$ und $0 < n < 1$]. Die auf die Viskosität transformierte Gleichung (9) wird in Abb. 3 graphisch dargestellt.

Wenn wir die Fließkurve und die Arrhenius Gleichung verknüpfen, bekommen wir Gleichung (10)

$$\eta = \frac{\exp\left(A_4 + \frac{A_5}{T}\right)}{\exp\left\{A_1 + A_2 \cdot \ln\left[\dot{\gamma} \cdot \exp\left(A_4 + \frac{A_5}{T}\right)\right] + A_3 \cdot \ln^2\left[\dot{\gamma} \cdot \exp\left(A_4 + \frac{A_5}{T}\right)\right]\right\}} \quad (10)$$

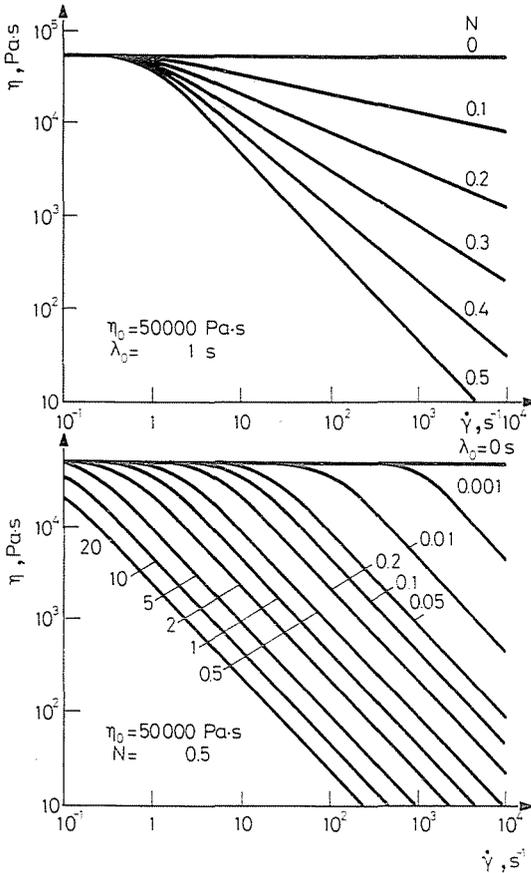


Abb. 3. Viskositätsfunktion mit einer Zeitkonstante für verschiedene N und λ_0 Werte

Diese Formel gibt einen Zusammenhang zwischen der Viskosität, der Temperatur und der Schergeschwindigkeit (Abb. 4, das ist die vierte Annäherung). Die Konstanten A_1 , A_2 , A_3 und A_4 haben keine physikalische Bedeutung. Aus der Konstante A_5 kann man einen Aktivierungsenergiewert berechnen. Der Fehler ist weniger als 10% [2].

Eine praxisorientierte Verwendung der rheologischen Daten ist z. B. die Vorhersage der Extrusionsparameter, bzw. Überprüfung der technologischen Daten um eine wirksame Steuerung und Regelung zu verwirklichen.

4. Einführung der physikalischen Zustandsgleichung

Es ist bekannt, daß der Massenausstoß und der Volumenstrom, der aus dem Werkzeug austritt, nicht gleich sind. Deswegen ist die Kenntnis der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dichte (spezifischen Volumen) nö-

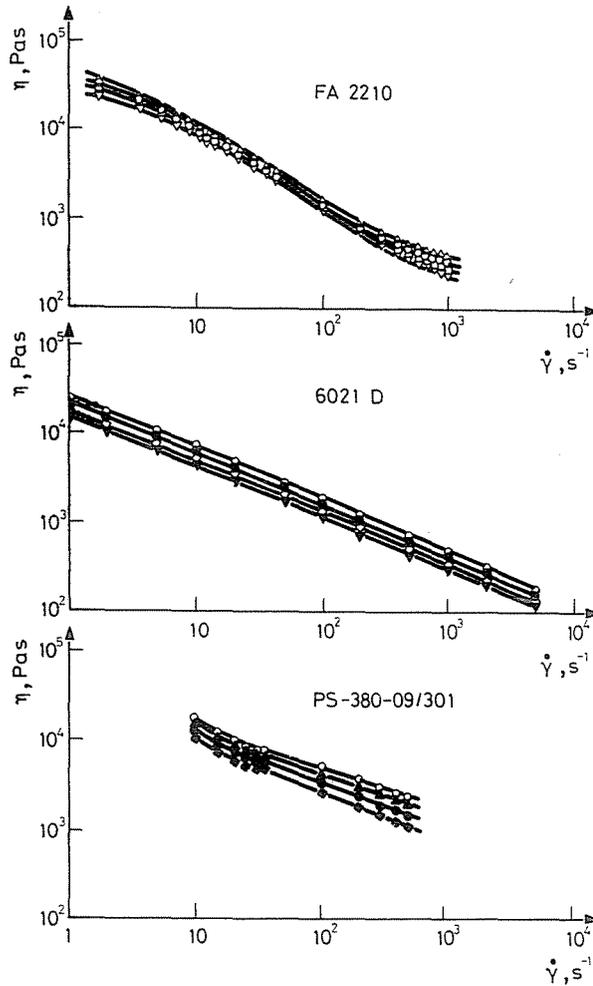


Abb. 4. Viskositätsfunktionen für drei Polyäthylentypen bei verschiedenen Temperaturen (\triangle - 130, \blacksquare - 140, \circ - 150, \blacktriangle - 160, \square - 170, \bullet - 180, ∇ - 190, \blacklozenge - 200, \diamond - 210, \blacktriangledown - 240 °C)

fig. Auf die erste ist der Wärmeausdehnungskoeffizient, auf der zweiten der Kompressibilitätskoeffizient charakteristisch. In Abb. 5 ist der graphische Zusammenhang zu sehen [7]. Mit der Formel (11)

$$q = B_1 + B_2 \cdot p + B_3 t + B_4 \cdot p^2 + B_5 \cdot t^2 + B \cdot p \cdot t \quad (11)$$

kann man über der Erweichungstemperatur rechnen, wo der Fehler weniger als 1% ist. Die Konstanten B_i haben keine physikalische Bedeutung.

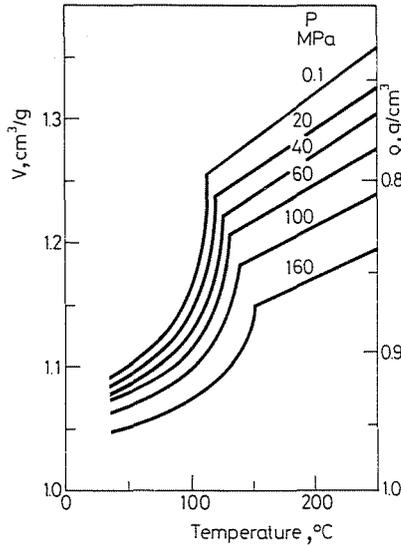


Abb. 5. P-V-T-Diagramm für Polyäthylen hoher Dichte

5. Zusammenhang zwischen dem Ausstoß und Schneckendrehzahl

In vielen wissenschaftlichen Büchern wird die Analyse der drei Teilprozesse im Zylinder und der Strömung durch das Werkzeug sehr ausführlich erörtert. Eine allgemeine Erfahrung [8] besteht darin, daß der Volumenstrom von der Schnecke

$$Q_{\text{Sch}} = A \cdot N - B \frac{P_{\text{Sch}}}{\eta_{\text{Sch}}} \quad (12)$$

und der aus dem Werkzeug austretende Volumenstrom

$$Q_w = C \frac{P_w}{\eta_w} \quad (13)$$

gleich sind, d.h.

$$Q_{\text{Sch}} = Q_w \quad (14)$$

Deshalb ist

$$Q = \frac{AC\eta_w}{B\eta_w + C\eta_{\text{Sch}}} N - \frac{BC(P_{\text{Sch}} - P_w)}{B\eta_w + C\eta_{\text{Sch}}} \quad (15)$$

wo die Konstanten A , B und C aus dem geometrischen Daten des Werkzeugs berechnet werden können und N der Schneckendrehzahl in min^{-1} bedeutet.

Die Gleichung (15) ist natürlich nur bei isothermen Bedingungen gültig, und sie enthält den Materialeinfluß durch die Viskosität. Während der auf

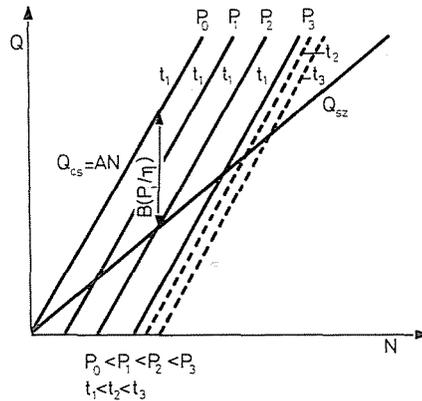


Abb. 6. Zusammenhang zwischen dem Volumenausstoß und der Schneckendrehzahl bei Extrusion

eine Werkzeuglänge L abfallende Druck P_w relativ einfach gemessen werden kann, und auch die Schmelzeviskosität im Werkzeug η_w mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden kann, ist die Bestimmung der Stelle im Zylinder bzw. in Schneckenkanal — wo der maximale Druck vorliegt — nur durch einen mit Meßgeräten gut versehenen Versuchsextruder möglich. Noch in diesem Fall enthalten die Werte P_{Sch} und η_{Sch} Fehler von etwa 10—20% [2].

Aus praktischen Gründen soll man eine Potenzreihe anwenden. Der gemessene Ausstoß wird in Abhängigkeit des Schneckendrehzahles durch einer Potenzreihe zweiten Grades approximiert.

$$G_1 = C_1 + C_2 N + C_3 N^2 \quad (16)$$

Bei $C_3 = 0$ ist der Zusammenhang linear.

Es wurde eine Funktion zwischen dem Ausstoß G_2 und der Schneckendrehzahl N und der Werkzeugcharakteristik (L/R) bei verschiedenen Austrittsquerschnitten aufgestellt und die Konstanten mit einem PC kalkuliert.

$$G_2 = C_{12} + C_{22} N + C_{32} N^2 + C_{42} (L/R) + C_{52} (L/R)^2 \quad (17)$$

Nachdem die notwendigen rheologischen, physikalischen und technologischen Grundlagen bekannt sind, zeigen wir zwei Anwendungsbeispiele für Extrusionsverfahren.

Die Betriebsversuche wurden mit einem Einschneckenextruder Trusio-ma E1—45.25—17 DNK durchgeführt. Es wurden drei Röhre mit verschiedenen Durchmesser und Wanddicke gefertigt. Das verwendete Material war ein ungarischer linearen Polyäthylen, Typ Tipelin PS 380—09/301 [2, 9]. Die Massentemperatur beim Werkzeugaustritt betrug 200 °C.

6. Berechnung des Ausstoßes, der Schneckendrehzahl und des Druckabfalles gegen die Produktions(Abzugs)geschwindigkeit

Nehmen wir an, daß die Rohrherstellungsgeschwindigkeit

$$v_1, v_2, v_3, \dots, v_n (\text{m/s})$$

ist. Wenn der äußere und innere Durchmesser des Rohres bekannt sind, kann man die aktuellen Schergeschwindigkeiten berechnen. Diese Werte sind

$$\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_2, \dot{\gamma}_3, \dots, \dot{\gamma}_n (\text{s}^{-1})$$

Aus diesen Schergeschwindigkeitswerten kalkulieren wir die aktuellen Viskosität—

$$\eta_1, \eta_2, \eta_3, \dots, \eta_n (\text{Pa} \cdot \text{s})$$

und Volumenstromgrößen

$$Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n (\text{cm}^3/\text{s}).$$

Aus den Viskositätswerten kann man in einem Werkzeug den meßbaren Druckabfall

$$\Delta P_1, \Delta P_2, \Delta P_3, \dots, \Delta P_n (\text{MPa})$$

berechnen. Die Temperatur- und die Druckabhängigkeit der Dichte sind bekannt, deswegen kann man aus dem Volumenstrom der Ausstoß

$$G_1, G_2, G_3, \dots, G_n (\text{kg/h})$$

bestimmen. Zum Schluß brauchen wir entweder Gleichung (16) oder (17), so die bestimmenden Schneckendrehzahlen

$$N_1, N_2, N_3, \dots, N_n (\text{U/min})$$

entstehen aus den Gleichungen zweiter Ordnung. Das Blockdiagramm des Verfahrens zeigt Abb. 7.

7. Berechnung des Ausstoßes, der Produktions(Abzugs)geschwindigkeit und des Druckabfalles gegen die Schneckendrehzahl

Die Aufgabe wird durch Iterationsverfahren gelöst. Die Grundlage der Methode ist die Bestimmung des Druckabfalles im Werkzeug. Als Bezugszustand betrachten wir die Schmelze druckfrei bei einer bestimmten Temperatur.

Nehmen wir an, daß die Werte der Schneckendrehzahl

$$N_1, N_2, N_3, \dots, N_n (\text{U/min})$$

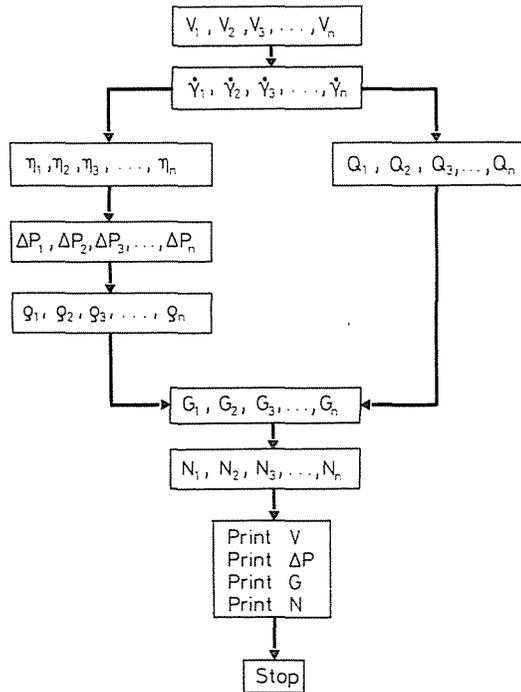


Abb. 7. Blockdiagram zur Berechnung der extrusionstechnologischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Produktionsgeschwindigkeit

sind. Der Ausstoß wurde mit Gleichung (16) oder (17) berechnet. Aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dichte entsteht der Volumenstrom und aus diesem Wert können die Schergeschwindigkeit und die lineare Produktionsgeschwindigkeit berechnet werden. Aus der aktuellen Schergeschwindigkeit folgt die Schmelzeviskosität, dann der Druckabfall im Werkzeug. Wir prüfen die relative Abweichung des Druckabfalles in Schritt n und $n-1$. Wenn dieser Wert bei maximalem Schneckendrehzahlwert mehr als 1% ist, wiederholen wir das Verfahren ab der Dichtebestimmung. Das Blockdiagramm des Verfahrens wird in Abb. 8 gezeigt.

8. Zusammenfassung

Die rheologischen Zustandgleichungen für Polyäthylenschmelzen wurden zusammengestellt, aus denen sich die temperatur- und schergeschwindigkeitabhängige Viskositätsgleichung am besten zur praktischen Verwendung bewies. Mit Hilfe der thermodynamischen Zustandgleichung und der Extrudercharakteristik wird das Berechnungsverfahren durch zwei praxisorientierten Beispiele vorgestellt.

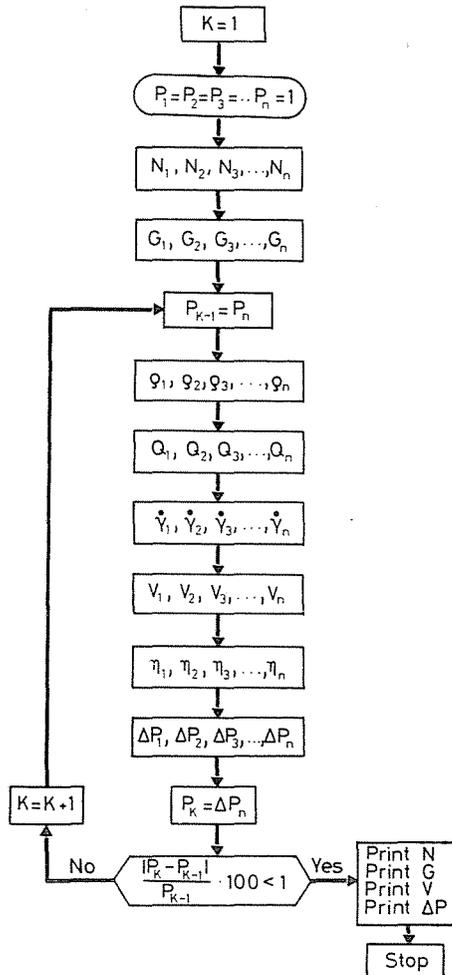


Abb. 8. Blockdiagram zur Berechnung der extrusionstechnologischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Schneckendrehzahl

9. Literatur

1. RAUWENDAL, C.: Polymer Extrusion, Hanser Publishers, Munich, Viena, New York, 1986.
2. MACSKÁSI, L.: Polietilén ömledékek folyási és nagyrugalmas tulajdonságainak vizsgálata stationer nyíróáramlásban.* Kandidátusi értekezés, Budapest, 1989.
3. PAHL, M. H.: Rheologie der Rohrströmung, „Praktische Rheologie der Kunststoffe“, VDI Verlag, Düsseldorf, 1978, S. 125.

* In ungarischer Sprache

4. SORS, L.: Zsebszámológép programok.* Műanyagalkító szerszámok tervezése, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.
5. WERNER, U.: Fließgesetz von Prandtl und Eyring. *Rheologica Acta* 3/1 71—81 (1963).
6. ABDEL—KHALIK, S. I., HASSAGER, O., BIRD, R. B.: Prediction of Melt Elasticity From Viscosity Data, *Polymer Engineering Science* 14/12 859—867 (1974).
7. Kenndaten für die Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe I. Thermodynamik. Hanser, München, Wien, 1979.
8. STEVENS, M. J.: *Extruder Principles and Operation*, Elsevier, London, New York, 1985. pp. 101—115.
9. MACSKÁSI, L.: Hazai polietilének viszkozitásfüggvényeinek meghatározása Brabender nyomatókérométer segítségével,* *Műanyag és Gumi* 26/9 270—276 (1989).

* In ungarischer Sprache