

DE INVLEDING VAN DE DRUK OP DE VISCOSITEIT
VAN GESMOLTEN POLYMEREN

afstudeerverslag

Technische Universiteit Delft
Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde
Vakgroep Technologie van Macromoleculaire Stoffen

Afstudeerdocent: Prof. dr. ir. Posthuma de Boer

J. van Dam

SAMENVATTING

De viscositeit van gesmolten polymeren is afhankelijk van o.a. de temperatuur, afschuifsnelheid en druk. In tegenstelling tot de invloed van de temperatuur en de afschuifsnelheid is tot nu toe nog maar weinig onderzoek gedaan naar de invloed van de druk op de viscositeit van gesmolten polymeren. In dit verslag is een samenvatting opgenomen van de schaarse literatuur tot nu toe over dit onderwerp.

Doel van dit afstudeeronderzoek was nu om deze invloed van de druk op de viscositeit te onderzoeken. In samenwerking van de vakgroep TMS met het kunststof en rubber instituut van het TNO te Delft (KRITNO) werd er een onderzoek gestart.

De metingen zijn verricht met een spleetviscometer, waarbij het drukverloop in de spleet met vier drukopnemers gemeten wordt. Er werd gewerkt met twee verschillende polymeren: polystyreen (amorf) en lage-dichtheid polyetheen (kristalliseerbaar).

Er bleek een groot verschil te bestaan tussen het drukafhankelijke viscositeitsgedrag van de twee materialen. De viscositeit van polyetheen gaat bij drukverhoging naar een constante waarde, de viscositeit van polystyreen daarentegen blijft bij drukverhoging toenemen.

In hoeverre dit te maken heeft met procesomstandigheden en verschillen tussen de twee materialen (bv. moleculaire structuur, glasovergangstemperatuur, smelttemperatuur en kristalliseerbaarheid) dient nader onderzocht te worden.

INHOUDSOPGAVE

	blz.
1. INLEIDING	1
2. THEORIE	3
2.1 Rheologische toestandsvergelijkingen	3
2.2 Stroming door een spleet	4
2.2.1 Afschuifspanning aan de wand	4
2.2.2 Afschuifsnelheid aan de wand	6
2.2.3 Snelheidsdistributie van een powerlaw vloeistof in een spleet	9
3. LITERATUUR	11
3.1 Viscositeitsrelaties	11
3.2 Experimentele data uit de literatuur	15
4. EXPERIMENTELE METHODES TER BEPALING VAN DE DRUKAFHANKELIJKHEID VAN DE VISCOSITEIT	19
5. DE EXPERIMENTELE MEETOPSTELLING	21
6. EXPERIMENTEEL GEDEELTE	25
6.1 Algemeen	25
6.2 Inleidende experimenten	26
6.2.1 Lekkageproblemen	26
6.2.2 De drukmetingen	27
6.2.3 Temperatuureffecten	28
6.3 De experimenten ter bepaling van de invloed van de druk op de viscositeit	30
7. RESULTATEN	34
7.1 De directe meetgegevens	34
7.2 Verwerking van de directe meetgegevens	35
7.2.1 De berekening van het volumedebiet	35
7.2.2 De berekening van de afschuifspanning aan de wand	36
7.2.3 De berekening van de afschuifsnelheid aan de wand	36
7.3 De viscositeitsberekeningen	38

8. DISCUSSIE EN CONCLUSIES	42
8.1 Het meetsysteem	42
8.2 Mogelijke beïnvloedingen van de meetresultaten	42
8.3 De invloed van de druk op de viscositeit van gesmolten polymeren	44
8.4 Belangrijkste conclusies en aanbevelingen	46
9. SYMBOLENLIJST	48
10. LITERATUURLIJST	49
BIJLAGEN	49
Bijlage 1 Meetmethodes ter bepaling van de invloed van de druk op de viscositeit van gesmolten polymeren	50
Bijlage 2 De meetkop	57
Bijlage 3 Grafische verwerkingen van de meetresultaten	61
Bijlage 4 De dichtheid van ps en ldpe als functie van de druk en de temperatuur	82
Bijlage 5 Literatuurdata (β)	85
Bijlage 6 Visceuze opwarming	87

...

1. INLEIDING

De laatste jaren wordt er intensief onderzoek gedaan om het spuitgietsprocedé te verbeteren. De gecompliceerdheid van het spuitgietsproces blijkt o.a uit het aantal voor een bepaalde machine/matrijs-combinatie geldende instelvariabelen: gedoseerde hoeveelheid, druk op de plunjer, drukverloop tijdens het spuitgieten, temperatuur van de matrijs, temperatuur van de smelt, inspuitsnelheid, afkoelsnelheid van de matrijs, etc.

Bij het ontwerpen van de matrijs en het bepalen van de hiermee gekoppelde procescondities, moet de druk geschat kunnen worden om de smelt door de gekoelde kanalen in de matrijs te kunnen persen, waarbij met een aantal aspecten rekening dient gehouden te worden, bijvoorbeeld:

- de smelt moet gemakkelijk tot in de kleinste caviteiten door kunnen dringen;
- hierbij mogen geen verstoppingen optreden als gevolg van stolling in nauwe doorgangen;
- de matrijs moet op zodanige wijze gevuld worden, dat de kwaliteit van het produkt optimaal is (geen onnodige krimp en spanningen in het produkt);
- ook mag er geen degradatie optreden van het polymeer als gevolg van bijvoorbeeld te hoge temperaturen veroorzaakt door bv. visceuze opwarming van de smelt. Deze visceuze opwarming is afhankelijk van o.a. de viscositeit, afschuifsnelheid en de onderlinge wandafstand op een bepaalde plaats in de matrijs.

Om deze drukken te kunnen schatten moet er iets bekend zijn over het stromingsgedrag van de vloeistof in de matrijs. Voor simpele Newtonse vloeistoffen is dit een betrekkelijk eenvoudig vloeistof-mechanisch probleem. Voor niet Newtonse vloeistoffen (gesmolten polymeren!), is dit probleem veel ingewikkelder, als gevolg van de invloed van bv. afschuif-

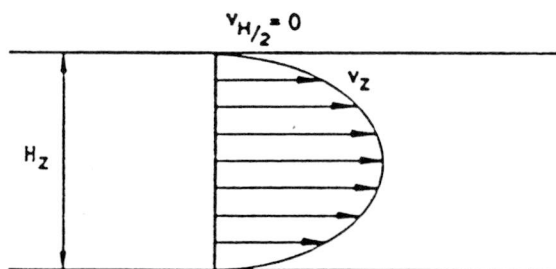
spanning en afschuifsnelheid op het stromingsgedrag van deze vloeistoffen.

Ontwerpers gebruikten lange tijd een combinatie van ervaring en experimentele gegevens aangaande polymersmelten, om tot "goede" schattingen te komen van procescondities en matrijsdimensies (inspuitopening, matrijsholtes, wanddikte, etc.). Dit is lange tijd een bevredigende situatie geweest bij de produktie van simpele spuitgietsprodukten van normale, bekende, polymeren (bv. polyetheen).

Tegenwoordig is er een nieuwe fase ingetreden in het "plastic tijdperk" : de produktie van ingewikkelde, hoogwaardige spuitgietsprodukten met zeer nauwkeurige afmetingen, die in de loop van de tijd niet mogen veranderen (vormvastheid). Hiertoe worden er zeer geavanceerde computermodellen ontwikkeld, die als doel hebben het stromingsgedrag van een gesmolten polymeer in een matrijs zo volledig mogelijk te beschrijven, waarmee op deze wijze het spuitgietsprocedé zélf en de eigenschappen van het eindprodukt geoptimaliseerd kunnen worden.

Een belangrijk aspect hiervan is het viscositeitsgedrag van de polymersmelt. De temperatuurs- en afschuifsnelheidsafhankelijkheid van de viscositeit is voldoende onderzocht. Echter, naar de invloed van de druk op de viscositeit is tot nu toe nog maar weinig onderzoek gedaan (zie hst.3). Vooral omdat de nieuwe spuitgietsprocedés bij veel hogere drukken (1000-2000 atm.) worden bedreven dan voorheen (50 -500 atm.) is het onderzoek naar deze drukafhankelijkheid van groot belang. Resultaten van dergelijke onderzoeken kunnen een bijdrage leveren aan het opstellen van goede simulatieprogramma's die het stromingsgedrag van gesmolten polymeren kunnen voorspellen.

Doel van het afstudeer onderzoek was nu, om met een voor zover bekend nog niet toegepaste meetmethode (zie hst.5), drukafhankelijke viscositeitsmetingen te doen aan een aantal polymeren, waarbij het gedrag van het meetsysteem ook onderzocht diende te worden.



Figuur 1. Snelheidsprofiel tussen twee parallelle platen (geen slip aan de wand)

2. THEORIE

2.1 Rheologische toestandsvergelijkingen

Het gedrag van de stroming van een vloeistof door een kanaal met simpele doorsnede wordt het meest toegepast om experimentele gegevens te verkrijgen over het viscositeitsgedrag van een vloeistof onder vooraf in te stellen, en dus bekende, omstandigheden (bv. temperatuur, druk en afschuif-snelheid).

Om experimentele gegevens aangaande debiet en drukmetingen, welke verkregen zijn met behulp van specifieke meetopstellingen (bv. een spleetrheometer), om te zetten in fundamentele afschuifsneldheid-afschuifspanning gegevens, moeten er kwantitatieve relaties worden afgeleid voor stroming van vloeistoffen door kanalen met simpele doorsneden en bekende afmetingen. Met deze relaties kan de viscositeit van de vloeistof worden bepaald en in verband worden gebracht met de op het moment van de metingen geldende omstandigheden.

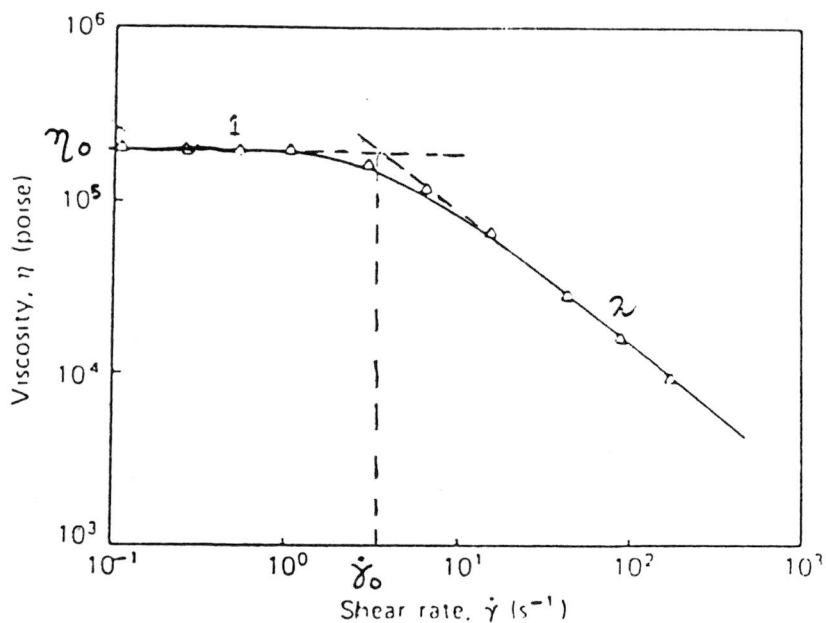
Voor een puur visceuze vloeistof geldt :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

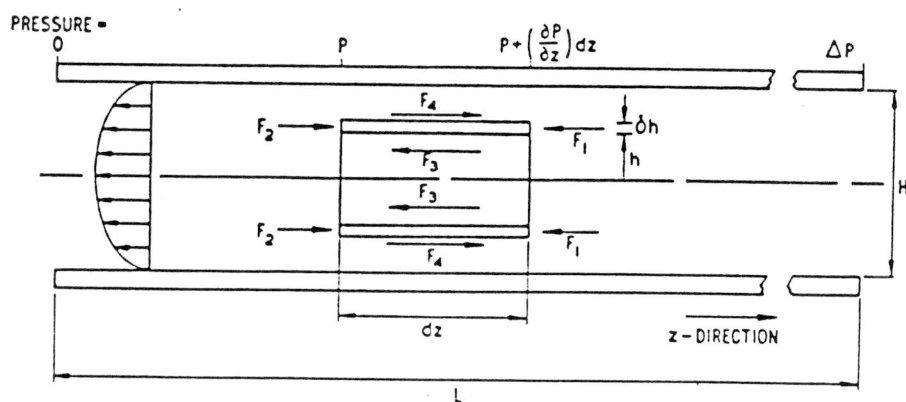
waarin: τ = afschuifspanning (N/m^2)
 η = viscositeit (Ns/m^2)
 $\dot{\gamma}$ = afschuifsneldheid (s^{-1})

en (in het geval van een spleetstroming richting z, zie fig.1):

$$\dot{\gamma} = \frac{dV_z}{dh} = \text{snelheidsgradient} \quad (2)$$



Figuur 2. logaritmische plot van de afschuifsnelheidsafhankelijkheid van polystyreen, waarin het Newtonse gebied (1) en het powerlaw gebied (2) $T = 180 \text{ } ^\circ\text{C}$



Figuur 3. Krachtenbalans op twee kleine volume-elementen, die voortbewegen met de stroming van een vloeistof tussen twee parallelle platen

Vloeibare polymeren zijn echter niet Newtons en vertonen een zogenaamd pseudoplastisch gedrag: Dit betekent dat de viscositeit η niet constant is (bij een bepaalde temperatuur), maar een functie is van $\dot{\gamma}$. De viscositeit neemt af bij toenemende afschuifsnelheid (zie fig.2). Voor de meeste polymeren heeft $\dot{\gamma}_0$ (de viscositeit in het Newtonse gebied) ongeveer een waarde tussen 0.01 en 0.1 s⁻¹.

Opmerkelijk is het over enkele decaden in $\dot{\gamma}$ nagenoeg lineaire verband tussen $\log(\eta)$ en $\log(\dot{\gamma})$, dat wil zeggen:

$$\eta(\dot{\gamma}) = K |\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (3)$$

en:

$$\tau = -K |\dot{\gamma}|^{n-1} \cdot \dot{\gamma} \quad (4)$$

met: $0 < n < 1$

Dit is de zogenaamde machtswet (powerlaw) van Ostwald en De Waele:

n = machtindex (powerlaw index)

K = consistentie index

2.2 Stroming door een spleet

2.2.1 Afschuifspanning aan de wand.

We beschouwen de spleet als twee parallelle platen op een afstand H van elkaar, met een breedte B en een lengte L . We nemen aan dat $H \ll B$.

Het materiaal stroomt in de z -richting door de spleet. We beschouwen een klein element met dikte δh , breedte B en lengte δz (zie fig.3).

De drukkrachten op het volume element zijn:

$$F_1 = -(P + (\delta P/\delta z) dz) \delta h B \quad (5a)$$

$$F_2 = P \delta h B \quad (5b)$$

De afschuifspanningen op het element zijn T en $(T + \delta T)$, de afschuifkrachten zijn dan:

$$F_3 = -TB\delta z \quad (5c)$$

$$F_4 = (T + \delta T)B\delta z \quad (5d)$$

Nu is:

$$\begin{aligned} \Sigma F = 0 &= F_1 + F_2 + F_3 + F_4 \\ &= (\delta P/\delta z) \delta z \delta h B - B \delta T \delta z \end{aligned} \quad (6)$$

Of:

$$\delta T = \delta h (\delta P/\delta z) \quad (7)$$

Integreren levert:

$$T = h (\delta P/\delta z) \quad (8)$$

De afschuifspanning aan de wand ($h = \frac{1}{2}H$) is nu:

$$\tau_w = \frac{H}{2} \left(\frac{\delta P}{\delta z} \right) \quad (9)$$

en:

$$\tau_w = \frac{T H}{2h} \quad (10)$$

2.2.2 Afschuifsnelheid aan de wand

Ten eerste beschouwen we het profiel van de vloeistof in de spleet (fig.1). De spleet wordt weer beschouwd als twee parallele platen, waarbij aangenomen wordt dat het vloeistofprofiel over de gehele breedte b van de spleet hetzelfde is: $H \ll B$ (Er zijn in de loop der jaren correctiemethoden ontwikkeld voor deze rand effecten in een spleet, zie bv. Mc Kelvey (lit.1)).

De snelheid van de vloeistof op een afstand h van het centrum van de spleet is V_z . Het volume debiet Q_v (m^3/s) wordt gegeven door de volgende vergelijking:

$$Q_v = 2 \int_0^{\frac{1}{2}H} B \cdot V_z \, dh = 2B \int_0^{\frac{1}{2}H} V_z \, dh \quad (11)$$

of:

$$Q_v/2B = \int_0^{\frac{1}{2}H} V_z \, dh \quad (12)$$

Daar V_z een *mog on behende* functie is van h moet er partieel geïntegreerd worden:

$$Q_v/2B = \left[hV_z \right]_0^{\frac{1}{2}H} - \int_0^{\frac{1}{2}H} h \, dV_z \quad (13)$$

Dit levert (de eerste term is nul):

$$Q_v = -2B \int_0^{\frac{1}{2}H} h \, dV_z = -2B \int_0^{\frac{1}{2}H} h (\delta V_z / \delta h) \, dh \quad (14)$$

Omschrijven in termen van T en dT vergemakkelijkt deze integraal, vergelijking 10:

$$h = \frac{H T}{2T_w} \quad (10)$$

dus:

$$dh = \frac{H}{2T_w} dT \quad (15)$$

invullen in vergelijking 14 levert:

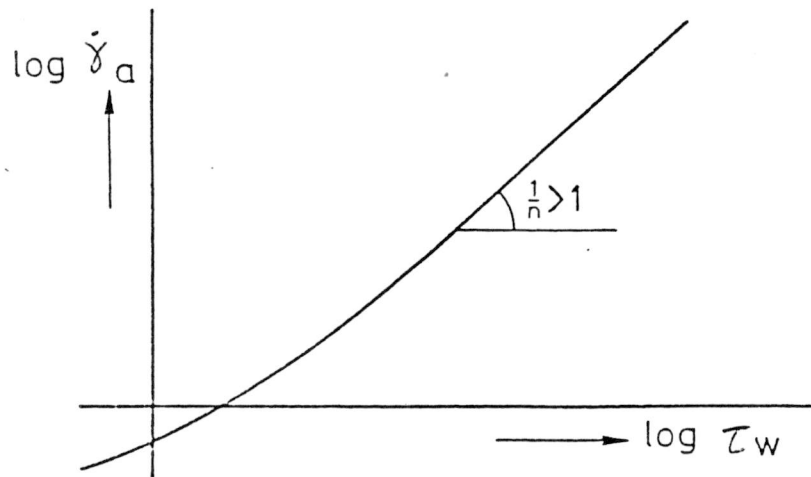
$$\begin{aligned} Q_v &= -2B \int_0^{T_w} \frac{H T}{2T_w} \left(\frac{\delta V_z}{\delta h} \right) \frac{H}{2T_w} dT \\ &= - \frac{2BH^2}{4T_w^2} \int_0^{T_w} T \left(\frac{\delta V_z}{\delta h} \right) dT \end{aligned} \quad (16)$$

of:

$$\frac{2Q_v T_w^2}{BH^2} = - \int_0^{T_w} T \left(\delta V_z / \delta h \right) dT = \int_0^{T_w} T \dot{\gamma} dT \quad (17)$$

Beide zijden differentiëren naar T_w :

$$\frac{2T_w^2}{BH^2} \frac{dQ_v}{dT_w} + \frac{4T_w Q_v}{BH^2} = - \dot{\gamma}_w T_w \quad (18)$$



Figuur 4. Bepaling van $\dot{\gamma}_w$ voor een polymeer dat gedeeltelijk voldoet aan de powerlaw

Delen door T_w :

$$\frac{2T_w}{BH^2} \frac{dQ_v}{dT_w} + \frac{4Q_v}{BH^2} = - \dot{\gamma}_w \quad (19)$$

De schijnbare afschuifsnelheid aan de wand wordt nu gedefinieerd:

$$\dot{\gamma}^{\wedge} = 6Q_v/BH^2 \quad (20)$$

(Dit is de Hagen-Poiseulle vergelijking voor een Newtonse stroming).

Vergelijking 19 kan nu worden geschreven als:

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}^{\wedge} \left[2/3 + 1/3 \left[\frac{d \log |\dot{\gamma}^{\wedge}|}{d \log |T_w|} \right] \right] \quad (21)$$

Vergelijking 20 is de Rabinowitsch-vergelijking voor een stroming door een spleet.

De bepaling van $\dot{\gamma}_w$ is veelal vrij gemakkelijk omdat de helling in een grafiek waar $\log \dot{\gamma}^{\wedge}$ is uitgezet tegen $\log T_w$, over een groot gebied constant is (zie fig.4). Voor dat gebied geldt de zogenaamde 'powerlaw' van Ostwald- De Waele (vergelijking 4).

2.2.3 Snelheids distributie van een powerlaw vloeistof in een spleet.

Voor de afleiding van de snelheidsdistributie van een gesmolten polymeer in een spleet wordt van de volgende betrekkingen uitgegaan:

$$\tau = h(\delta P/\delta z) \quad (8)$$

en:

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (4)$$

Dit geeft:

$$\dot{\gamma} = (dV_z/dh) = \left[\frac{h}{K} \left(\frac{\delta P}{\delta z} \right) \right]^{1/n} \quad (22)$$

Integreren levert:

$$V_z = \left(\frac{n}{n+1} \right) \cdot \left[\frac{1}{K} \left(\frac{\delta P}{\delta z} \right) \right]^{1/n} \cdot h^{(n+1)/n} + C \quad (23)$$

Met randvoorwaarde: $h = \frac{1}{2}H$, $V_z = 0$

Dus:

$$C = - \left(\frac{n}{n+1} \right) \cdot \left[\frac{1}{K} \left(\frac{\delta P}{\delta z} \right) \right]^{1/n} \cdot \left(\frac{H}{2} \right)^{(n+1)/n} \quad (24)$$

Invullen in 24:

$V_z =$

$$\left(\frac{n}{n+1}\right) \cdot \left[\frac{1}{K} \left(\frac{\delta P}{\delta z}\right)\right]^{1/n} \cdot \left(\frac{H}{2}\right)^{(n+1)/n} \cdot \left[\left(\frac{2h}{H}\right)^{(n+1)/n} - 1\right] \quad (25)$$

Voor het volumedebiet Q_v geldt:

$$Q_v = B \int_{-\frac{1}{2}H}^{\frac{1}{2}H} V_z \, dh = \left(\frac{2n}{2n+1}\right) B \cdot \left[\left(\frac{1}{2}H\right)^{(2n+1)/n}\right] \cdot \left[\frac{1}{K} \left(\frac{\delta P}{\delta z}\right)\right]^{1/n} \quad (26)$$

Bij $h = 0$ is $V_z = V_{\max}$, dus:

$$V_{\max} = -\left(\frac{n}{n+1}\right) \left[\frac{1}{K} \left(\frac{\delta P}{\delta z}\right)\right]^{1/n} \cdot \left(\frac{H}{2}\right)^{(n+1)/n} \quad (27)$$

Vergelijking 21 en 23 gecombineerd levert:

$$V_z = V_{\max} \cdot \left[1 - \left(\frac{2h}{H}\right)^{(n+1)/n}\right] \quad (28)$$

3. LITERATUUR

3.1 Viscositeitsrelaties

Het mathematisch modelleren van polymeer verwerkingprocessen brengt iteratieve multi-variabele berekeningen met zich mee (lit.2,3,4). De enorme complexiteit van deze methodes en de schaarste aan rheologische gegevens van allerlei polymeren noodzaken tot te grote vereenvoudiging van de stromingseigenschappen van gesmolten polymeren. Zelfs nu zijn er nog computermodellen die alleen de "zero shear" viscositeit (η_0) als enige rheologische parameter gebruiken. Het stromingsgedrag is echter sterk afhankelijk van temperatuur, afschuifsnelheid, en als minst onderzochte: de druk. De invloed van de temperatuur en de afschuifsnelheid is voldoende onderzocht in de loop der jaren.

Uit de vele temperatuur-viscositeitsrelaties worden de volgende drie het meest gebruikt (lit.5).

Arrhenius:

$$\ln \eta = A_1 + \Delta E_a/RT \quad (29)$$

met:

$$\begin{aligned} \Delta E_a &= \text{stromingsactiveringsenergie (J/mol)} \\ A_1 &= \text{constante} \\ R &= \text{gasconstante (8.314/mol K)} \\ T &= \text{temperatuur (K)} \end{aligned}$$

Vogle:

$$\ln \eta = A_2 + B_2/(T-T_v) \quad (30)$$

met:

$$\begin{aligned} A_2, B_2 &= \text{constantes} \\ T_v &= \text{Vogle referentie temperatuur (K)} \end{aligned}$$

Doolittle:

$$\begin{aligned} \ln \eta &= A_3 + B_3 Y_s, \\ Y_s &= ((V-V_0)/V_0)^{-1} \end{aligned} \quad (31)$$

met:

$$\begin{aligned} A_3, B_3 &= \text{constanten} \\ V &= \text{volume (m}^3/\text{kg)} \\ V_0 &= \text{volume bij (0)K} \end{aligned}$$

Naast deze vergelijkingen zijn er nog vele anderen afgeleid. Het grote voordeel van (onder andere) deze drie is de grote eenvoud. Het nadeel van deze vergelijkingen is echter dat ze deugdelijk zijn in een betrekkelijk klein temperatuursgebied.

De meest bekende en meest toegepaste afschuifsnelheid-viscositeitsrelatie is al in hoofdstuk 2 vermeld; de powerlaw relatie:

$$\eta(\dot{\gamma}) = K |\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (32)$$

De invloed van de temperatuur en de afschuifsnelheid op de viscositeit te samen wordt in de volgende vergelijking naar voren gebracht. Deze vergelijking wordt ook veelvuldig toegepast in het modelleren van spuitgietsprocessen (lit.2,3). De Arrhenius vergelijking en de powerlaw worden hier samen gevoegd:

$$\ln \eta(\dot{\gamma}) = \ln \eta_{(\dot{\gamma}=1)} - (1-n) \ln \dot{\gamma} \quad (33)$$

$$(\delta \ln \eta) / (\delta (1/T))_{p=0} = \Delta E_a / R \quad (34)$$

Alleen in de meest geavanceerde spuigietmodellen wordt het effect van de druk op de viscositeit ook meegenomen, er wordt dan gebruik gemaakt van de Cogswell relatie welke een sterke vereenvoudiging is (lit.6):

$$(\delta \ln \eta / \delta P)_T = K(T) \Delta E_a \quad (35)$$

De "Cogswell" evenredigheidsfactor K is temperatuursafhankelijk, ΔE_a is de stromingsactiverings-energie (J/mol).

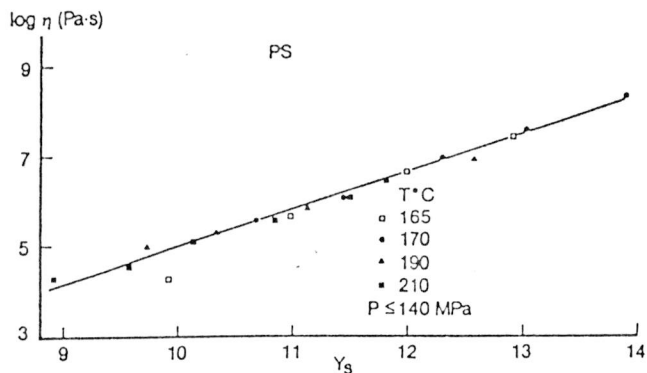
Een andere (soortgelijke) relatie voor de drukafhankelijkheid van vloeistoffen, waaronder gesmolten polymeren (lit.7) is:

$$\eta = \eta_0 \exp(\beta P) \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \beta &= (d \ln \eta / dP) \text{ (Pa}^{-1}\text{)} & (37) \\ &= K(T) \Delta E_a \\ &= \text{de drukafhankelijkheid van de viscositeit} \end{aligned}$$

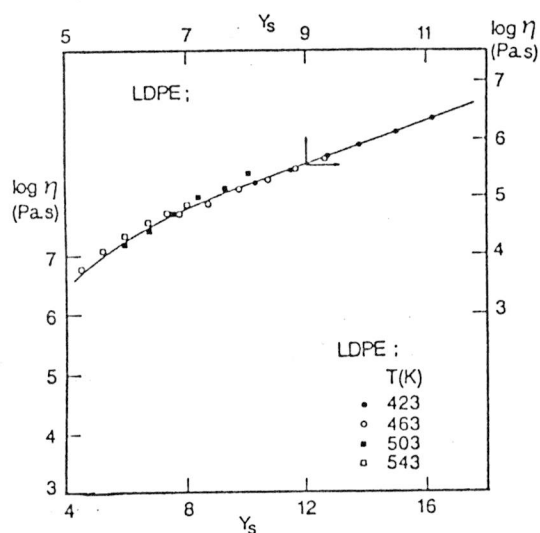
Opvallend is, dat men er in de literatuur veelvuldig van uit gaat dat β onafhankelijk is van de druk zelf, wat dus inhoudt dat β een constante is. Dit is tot nu toe nog niet onderzocht. Van de invloed van de afschuifsnelheid op β , tijdens een stroming van een polymeer, is tot toe nu zeer weinig bekend. De invloed van de temperatuur op β is nog niet voldoende onderzocht. Utracki (lit.8) maakt hier een paar opmerkingen over.

Volgens Utracki is de invloed van de druk op de viscositeit afhankelijk van de temperatuur van de smelt. Daar de druk P, het smeltpunt T_m en het glaspunt T_g van een polymeer beïnvloedt, kan het effect van de druk op de viscositeit enorm zijn (lit.6,9,10). Een toename van de viscositeit van polystyreen met een factor 1000 werd gevonden wanneer de druk verhoogd werd van 0.1 tot 100 MPa.

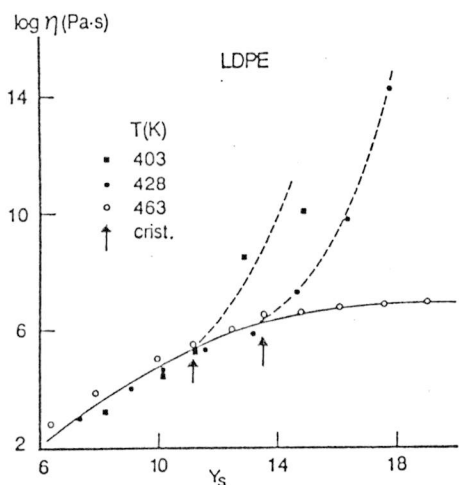


Figuur 5. η als functie van Y_s (polystyreen), Bij $T = 170$ tot 210 °C, $P < 140$ MPa (lit. 17), en voor $T = 165$ °C, $P < 145$ MPa (lit. 24)

Figuur 6. η als functie van Y_s (ldpe, lit. 17), voor $T = 150$ tot 270 °C, $P < 175$ MPa



Figuur 7. η als functie van Y_s (ldpe, lit. 18), voor $T = 130$ tot 190 °C, $P < 500$ MPa. De pijlen wijzen op de kristallisatiepunten bij de twee laagste temperaturen

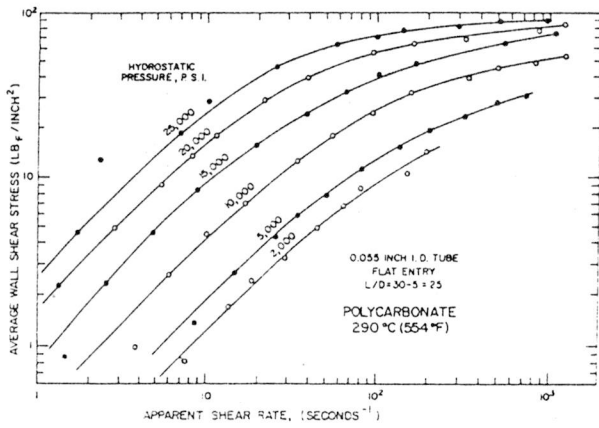


Het isobare temperatuurseffect op de viscositeit van polymeren en niet-polymeren is succesvol besproken op basis van de Doolittle vergelijking (31), (lit.5,10-15). Dit werk is gebaseerd op de "vrije volume" benadering. De bruikbaarheid van de Doolittle vergelijking verdwijnt, wanneer de drukeffecten erbij betrokken worden (lit.10). Wanneer de Doolittle vergelijking direct gebruikt wordt, wordt inplaats van een enkele (rechte) curve, $\ln \eta$ als functie van Y_s , een serie van isotherme curves verkregen.

Volgens Utracki (lit.8) is het van belang om na te gaan of er correlatie bestaat tussen de viscositeit η en de vrije volume fractie f , wanneer het vrije volume naast temperatuursveranderingen ook door de druk beïnvloed wordt. Utracki deed onderzoek naar deze correlatie voor verschillende vloeistoffen waaronder ook polymeersmelten. Hij berekende de functie $f = f(P,T)$ met -door hem aangepaste- toestandsvergelijkingen voor de vloeistoffen (zie voor de theoretische aspecten hiervan lit.8). De via deze methode verkregen grafiek voor polystyreen (ps), is te zien in fig.5 ($Y_s = 1/(1-y)$, $y = 1-f$). Utracki gebruikte voor deze berekeningen (zeer schaarse) data uit de literatuur (17,27) en rekende de viscositeiten (gemeten bij bepaalde afschuifsnelheden) om naar "zero shear" viscositeiten, gebruik makend van de Spencer - Dillon vergelijking (lit.16):

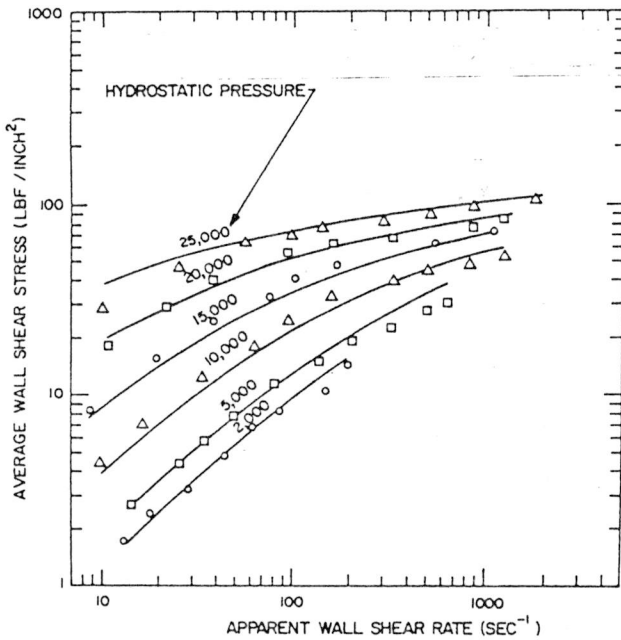
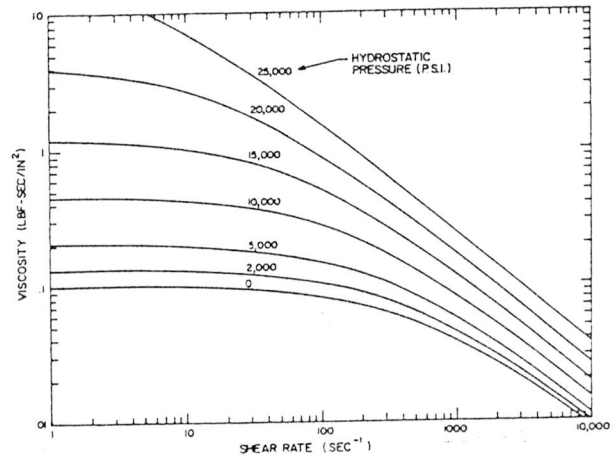
$$1/\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} (\eta_{\dot{\gamma}})^{-1} \quad (38)$$

Voor lagedichtheids polyetheen (ldpe) waren er twee datasets voorhanden (lit.17,18). Voor elke dataset leek er één functie $\eta = \eta(f)$ te gelden, hoewel deze relaties wel van elkaar verschilden voor de twee datasets (fig. 6,7). Het verschil was vooral groot bij grote waarden van f . Bij een afname van f (druktoename) leek voor de twee sets, uitgezonderd de gevallen waarin kristallisatie onder hoge druk plaatsvond, de viscositeit naar een constante waarde toe te



Figuur 8. Schijnbare afschuifspanning aan de wand als functie van de afschuifspanning aan de wand.

Figuur 9. Viscositeit als functie van afschuifsnelheid (polycarbonaat) bij verschillende drukkiveaus, T = 290 °C



figuur 10. Berekende (krommen) en gemeten (punten) drukval als functie van de afschuifsnelheid bij verschillende drukken, in een capillairrheometer (polycarbonaat).

gaan (zie ook blz.17). Volgens Utracki kan dit betekenen dat effecten zoals moleculair gewicht, polydispersiteit, en structuur hun belang verliezen bij hoge drukken. Dit in tegenstelling tot het ps waar de viscositeit blijft toenemen bij drukverhoging (zie fig.5). Utracki geeft geen verdere verklaring voor dit verschil tussen de twee polymeren.

Als conclusie trok Utracki dat de "zero shear" viscositeiten van vloeistoffen, waaronder polymeren, geschreven kan worden als een functie van het vrije volume f :

$$\ln \eta_0 = A + B/(f + C) \quad (39)$$

A,B,C zijn constanten

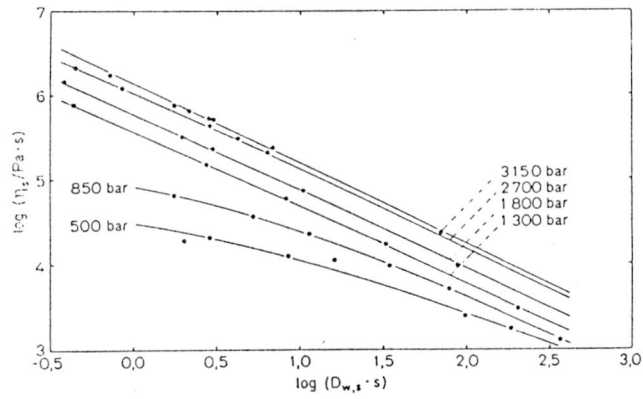
Toch moet worden opgemerkt dat voor polymeersmelten er te weinig meetgegevens voorhanden waren om deze Hypothese goed te kunnen onderbouwen. Ook gaat Utracki niet in op de verschillen tussen het viscositeitsgedrag van ldpe (kristalliseerbaar) en ps (amorf, niet kristalliseerbaar) bij toename van de druk.

3.2 Experimentele data uit de literatuur

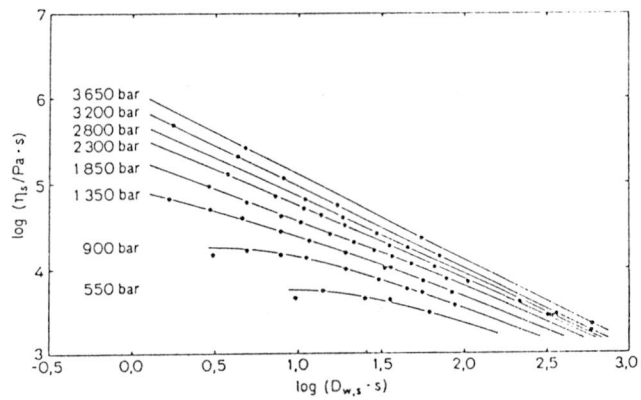
De weinige onderzoeken naar de drukafhankelijkheid van de viscositeit van gesmolten polymeren worden hieronder besproken.

Lord (lit.19) gebruikte de resultaten van Westover en Beander (lit.20), die viscositeit experimenten deden met polycarbonaat, bij verschillende drukken, met een hogedruk capillair rheometer (zie ook hst 4). Polycarbonaat, zo bleek uit deze metingen, vertoont een sterke drukafhankelijkheid van de viscositeit (fig.8).

Lord corrigeerde deze data met het model van Lord en Williams (lit.21). Dit model, wat de drukafname voor polymerestromingen door capillairen beschrijft, houdt rekening met de variatie van de druk over het capillair en de visceuze

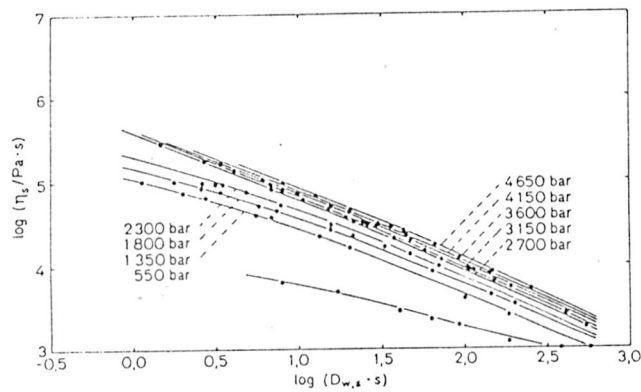


(11)



(12)

Viscositeit van Polyethylen



(13)

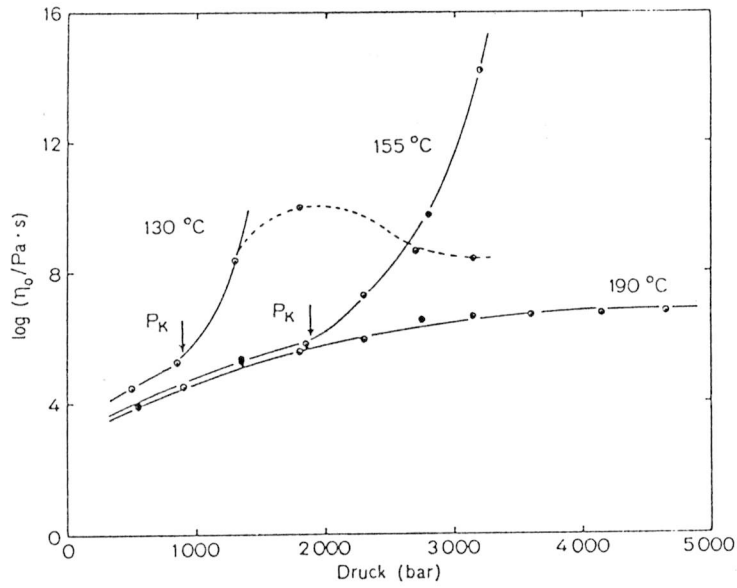
Figuur 11,12,13. De viscositeit als functie van de afschuifsnelheid bij verschillende drukken. 11: 130 °C, 12: 155 °C, 13: 190 °C.

opwarming van de smelt tijdens de stroming. Lord veranderde het model iets om de drukafhankelijkheid van polymersmelten in te sluiten. Hij vergeleek nu de volgens deze methode gecorrigeerde data van Westover en Beander met een door hem ontwikkelde (emperische) viscositeitsfunctie (lit.19), die de viscositeit van een smelt beschrijft als functie van de afschuifsnelheid, bij constante temperatuur en verschillende drukken (fig.9) . Er bleek een zeer goede overeenkomst te bestaan (fig.10).

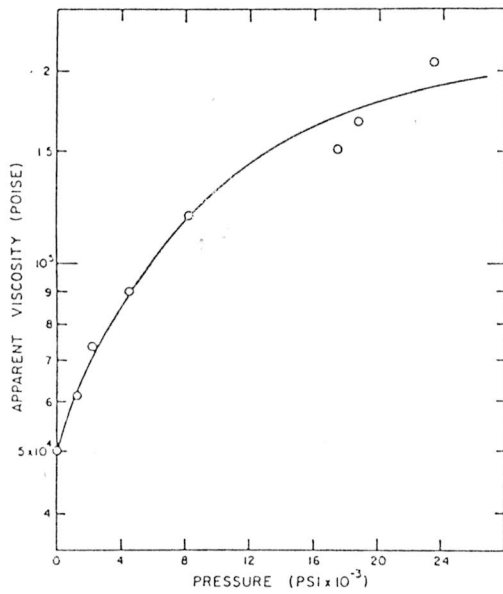
Figuur 9 laat zien dat de viscositeitstoename als gevolg van de druktoename afhankelijk is van de afschuifsnelheid. Bij lage afschuifsnelheden is de invloed van de druk op de polymersmelt veel groter dan bij hoge afschuifsnelheden. Lord gaat hier verder niet op in.

Karl (lit.18) onderzocht de druk en afschuifsnelheid afhankelijkheid van de (schijnbare) viscositeit van hoge dichtheids polyetheen (hdpe) tot drukken van 5000(!) atm. Voor deze metingen werd een hogedruk capillair rheometer gebruikt (zie hst.4), waarbij met behulp van drukregelaars aan het begin en eind van het capillair een willekeurige druk tot 5000 atm. ingesteld kan worden. De viscositeit werd bij verschillende temperaturen (130, 155, en 190 °C) bepaald, bij verschillende afschuifsnelheden (fig.11,12,13).

In deze figuren is te zien dat, zoals bekend, de viscositeit afneemt bij toenemende afschuifsnelheid. Daarnaast zien we dat bij een constante afschuifsnelheid de viscositeit bij hogere drukken steeds minder toeneemt. Dit is bij de lage afschuifsnelheden het sterkst het geval; β ($d \ln \eta / dP$) is niet constant bij een constante afschuifsnelheid. Karl geeft geen verklaring voor de sterke afname van β bij hogere drukken ($(d\beta/dP)_{\dot{\gamma}} < 0$). Karl onderzocht ook het Newtonse viscositeits ($\dot{\gamma}$ is zeer laag) van het hdpe. Deze Newtonse viscositeit als functie van de druk, bij de drie verschillende temperaturen is weer gegeven in de figuur 14.



Figuur 14. De Newtonse viscositeit als functie van de druk bij verschillende temperaturen, P_k is de druk waarbij kristallisatie optreedt



Figuur 15. Schijnbare viscositeit als functie van de gemiddelde druk bij 190 °C en 7.12 s^{-1} (hdpe)

De $\log \eta$ vs P curve bij 130°C heeft tot ca 1000 atm. een lichte stijging, waarna de viscositeit bij hogere drukken enorm toeneemt. Karl verklaart dit doordat er een door de stroming geïnitieerde kiemvorming optreedt bij de capillairingang, en dit tot kristallisatie leidt in het capillair, waardoor het materiaal dreigt vast te lopen en dus de viscositeit enorm stijgt; het smeltpunt van zijn gebruikte polyetheen blijkt bij een druk van ca 1000 atm. dan ook inderdaad bij de 130°C te liggen. De plotselinge viscositeitsafname bij 1800 atm. is volgens Karl het gevolg van het "glijden" (slip aan de wand), van de vaste massa door het capillair, waardoor er toch een volume doorzet mogelijk is. Bij 155°C ligt het smeltpunt bij 1900 atm. (fig.14), de viscositeit neemt ook hier bij hogere drukken dan 1900 atm. exponentieel toe. Alleen bij de 190°C - curve vindt er geen kristallisatie plaats.

Choi (lit.22) onderzocht ook de smeltviscositeit van hdpe als functie van de druk. Hij werkte met een extrusie-rheometer, bestaande uit een cylinder en een capillair (zie hst.4), welke kunnen worden opgevat als twee capillairen in serie.

Choi deed de metingen bij een temperatuur van 190°C en een afschuifsnelheid van 7 s^{-1} . De resultaten van deze metingen zijn te zien in figuur 15:

We zien dat bij hogere drukken de viscositeit steeds minder toeneemt en naar één bepaalde waarde lijkt toe te gaan; β is niet constant, $d\beta/dP < 0$. Ook Choi gaat hier niet verder op in.

Cogswell (lit.23), deed viscositeitsmetingen met een Couette-Hatschek rheometer (zie hst.4). Cogswell onderzocht de viscositeit van polypropeen (pp) als functie van de temperatuur bij constante druk $(d\eta/dT)_P$, en de viscositeit als functie van de druk bij constante temperatuur $(d\eta/dP)_T$.

Hij vond een lineair verband wanneer $\log \eta$ uit gezet wordt

tegen P en T . Volgens Cogswell houdt dit in, dat de invloed van de druk op de viscositeit van de polymeersmelt gerelateerd kan worden aan het temperatuur-effect door een coëfficiënt $-(\Delta T/\Delta P)_\eta$. Deze coëfficiënt is bij benadering constant, wat met zich meebrengt dat een drukverhoging ΔP hetzelfde effect zal hebben op de viscositeit als een temperatuursafname $-\Delta T$.

Cogswell vond tevens dat deze coëfficiënt onafhankelijk is van het moleculaire gewicht van een polymeer, en maar weinig verschilt tussen verschillende polymeren.

Polypropreen en hogedichtheids polyetheen vertoonden bij de experimenten van Cogswell een abnormaal stromingsgedrag bij temperaturen lager dan 40°C boven het kristallijne smeltpunt van deze polymeren. Bij hoge drukken leken deze materialen vast te lopen in het capillair, waarschijnlijk als gevolg van stolling bij deze hoge drukken.

4. EXPERIMENTELE METHODES TER BEPALING VAN DE DRUKAFHANKELIJKHEID VAN DE VISCOSITEIT

In de literatuur worden vier verschillende methodes genoemd voor het bepalen van de drukafhankelijkheid van de viscositeit van gesmolten polymeren.

Semjonow(lit.25) ontwikkelde een concentrische cylinder-rheometer waarin de smelt onder druk gezet kan worden. Het meten van afschuifkrachten is onafhankelijk van het drukgevend systeem. Vanuit een theoretisch standpunt gezien is daarom deze methode de beste. Echter, de constructie van dit apparaat is minder simpel dan de alternatieven, en het gebied van afschuifsnelheden is beperkt daar er bij hoge afschuifsnelheden visceuze opwarming van de smelt in de rheometer plaatsvindt. Laag visceuze vloeistoffen (bv. polymeersmelten) brengen ook afdichtingsproblemen van het apparaat met zich mee. De resultaten van Cogswell (lit.23) met dit apparaat zijn in hst 3 in het kort besproken. Een meer uitgebreide beschrijving (met voor en nadelen) van deze "Couette-Hatschek" viscometer is te vinden in bijlage 1.1.

De andere drie methoden zijn allen van het extrusie type. Maxwell (lit.26) en Westover (lit.27) gebruikten het zelfde type: een capillair rheometer met smeltreservoirs aan beide zijden van het capillair. De reservoirs worden aan de uiteinden afgesloten door beweegbare zuigers waarmee een drukverschil over het capillair en een totale hydrostatische druk verkregen kan worden. Bij deze methode, die in principe een zeer krachtige is, is de nauwkeurigheid het grote probleem als gevolg van het feit dat de afschuifspanning wordt afgeleid van het relatief kleine verschil tussen twee grote drukken. Vooral omdat deze drukken worden afgeleid van de krachten die op de beweegbare zuigers -aan beide zijden van het capillair- werkzaam zijn (de wrijving tussen zuiger en zuigerwand is moeilijk of niet te bepalen).

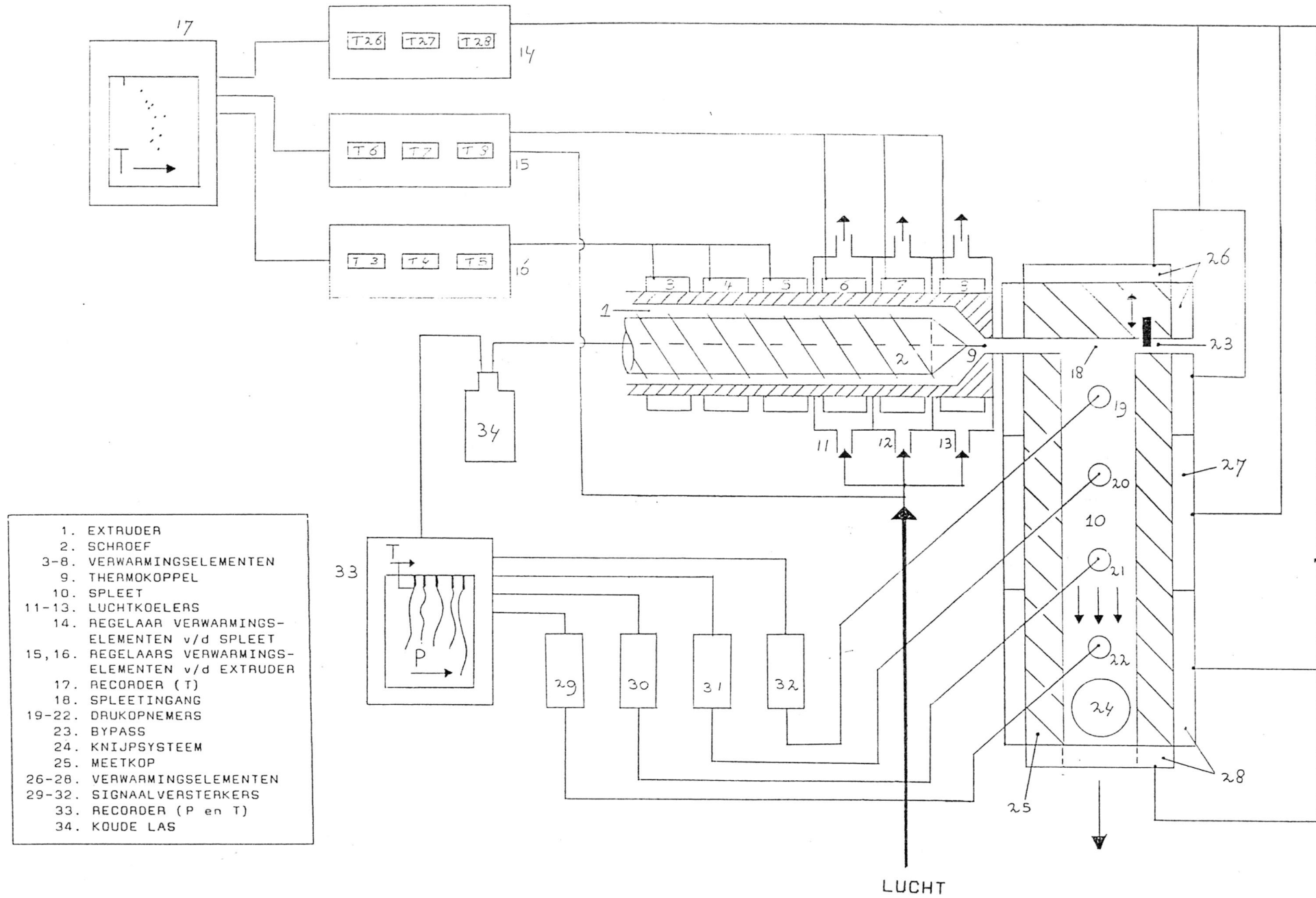
Karl (lit.18) ontwikkelde een soortgelijke rheometer waarbij aan beide zijden van het capillair drukken tot 5000(!) atm. gehaald kunnen worden. In bijlage 1.2 wordt deze rheometer wat uitgebreider beschreven.

Choi (lit.22) gebruikte een gewone zuiger aangedreven capillair viscometer met een lang reservoir. Het reservoir en het capillair kunnen worden beschouwd als twee capillairen in serie (zie bijlage 1.3). Het laatste capillair dient voor het opbouwen van de druk. Wanneer het reservoir gelegeerd wordt, met een constante zuigersnelheid, daalt de drukval over dit "capillair", evenals de kracht die nodig is om de zuiger met deze constante snelheid te bewegen. Uit deze (kleine) reductie wordt de viscositeit in het reservoir berekend. Met capillairen met steeds kleinere diameter of grotere lengte kunnen steeds hogere (gemiddelde) drukken in het reservoir bereikt worden.

Deze techniek vereist alleen een standaard capillaire rheometer. Nadeel is dat er nauwkeurige kennis nodig is van de hoeveelheid wrijving tussen het reservoir en de zuiger. In bijlage 1.3 is ook een figuur opgenomen waarin de drukval wordt weergegeven als functie van de hoogte van de zuiger bij twee verschillende L/D capillairen. Uit deze drukval is de afschuifspanning aan de wand te halen (zie hst.2).

De vierde methode, als eerste toegepast door Penwell en Middleman (lit.28), vereist alleen een standaard zuigeraangedreven capillair rheometer. Vanuit een mathematische analyse van de stroming van een niet Newtonse vloeistof in een capillair, waren zij in staat het niet lineaire verband tussen de drukval over het capillair en de lengte van het capillair te interpreteren in termen van de drukafhankelijkheid van de viscositeit, $\beta = d(\ln\eta)/dP$ (atm⁻¹). Zij veronderstelden dat $\eta = C \cdot \dot{\gamma}^n \cdot \exp(\beta P)$. De visceuze opwarming en in- en uittree effecten werden verwaarloosd.

Figuur 16: Schematische weergave van de experimentele meetopstelling

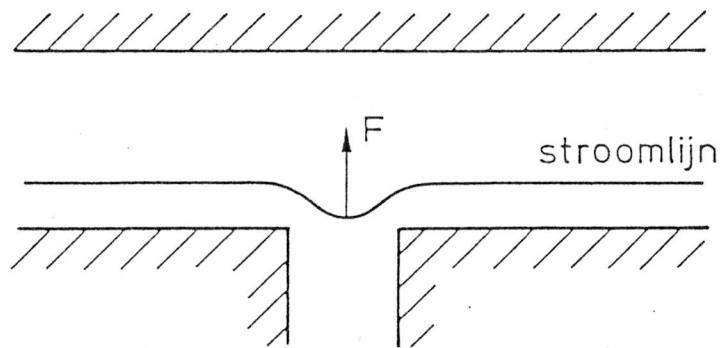


5. DE EXPERIMENTELE OPSTELLING

De viscositeitsexperimenten zijn uitgevoerd met een verwarmde spleetviscometer gekoppeld aan een extruder. De spleet bevat vier drukopnemers waarmee het drukverloop in de spleet gemeten kan worden bij een ingesteld massadebiet van de polymeersmelt en een ingestelde temperatuur van de wand van de spleet. Een schematische weergave van de meetopstelling is te zien in figuur 16, de tekening is niet op schaal.

De verwisselbare spleet (10), $L*B*h = 190*20*0.5\text{mm}$, ligt in een stalen cylinder (25) (de "meetkop"), die uit twee delen bestaat welke van elkaar genomen kunnen worden om b.v. de spleet inwendig schoon te maken. Een gedetailleerde tekening van dit geheel, met alle maten, is te zien in bijlage 2. De meetkop wordt uitwendig verwarmd door 5 verwarmingselementen (26-28), welke met behulp van drie chroom-alumel thermokoppels (per verwarmingselement één) via regelkast (14) geregeld worden. Deze drie thermokoppels bevinden zich op 2mm van de wand van de spleet (zie bijlage 2), waarbij we kunnen aannemen dat de spleettemperatuur de temperatuur is, welke via de drie thermokoppels gemeten wordt. Om de schematische weergave van de meetopstelling overzichtelijk te houden zijn de thermokoppels niet opgenomen in de tekening. Registratie van deze belangrijke spleettemperaturen geschiedt continu door een recorder (17). De spleet heeft een bypass (23) waarmee het debiet door de spleet geregeld kan worden. Verder bevindt zich aan het einde van de spleet een knijpmechanisme (24) waarmee de diepte h aan het einde van de spleet kleiner gemaakt kan worden. Hiermee kan bij eenzelfde afschuifsnelheid (Ξ debiet) de gemiddelde druk in de spleet omhoog gebracht worden. Het drukverloop als gevolg van de stroming van een polymeersmelt wordt gemeten met 4, op equidistante afstand aangebrachte membraan drukopnemers* (19-22).

* Dynesco,
MDA c, 20- $\frac{1}{2}$ -1,4M-15,
0 - 1400 bar



Figuur 17: Het "hole effect" van een drukmeter.

De drukopnemers zijn volkomen vlak in de spleet aangebracht. Het optreden van het zogenaamde "hole effect" (fig. 17) op de plaats waar de drukmeters in de spleet zijn aangebracht wordt op deze wijze geminimaliseerd. Deze drukopnemers zijn elk via een signaalversterker (29-32) op een recorder (33) aangesloten.

Met de meetopstelling zoals schematisch weergegeven in figuur 16, is het in principe mogelijk de invloed van de druk op de viscositeit van gesmolten polymeren te onderzoeken bij verschillende afschuifsnelheden en temperaturen in de spleet. De werking van de meetopstelling en het gangbare verloop van de experimenten is als volgt:

Met regelaar (14) wordt de spleet wordt door de verwarmingselementen van de kop (26-28) op een constante, uniforme temperatuur gebracht, waarbij de temperaturen van de spleet constant geregistreerd worden door recorder (14).

Het thermoplastische materiaal wordt in de vorm van een granulaat in de extruder (1) gebracht. Het materiaal wordt in de extruder door middel van een schroef (2) verplaatst. Hierbij wordt het polymeer op temperatuur gebracht door zowel de ontwikkelde wrijvingswarmte (visceuze opwarming), als door warmtetransport via de cylinderwand door middel van de verwarmingselement (3-8). Deze verwarmingselementen worden geregeld met de regelaars (15) en (16) waarbij de temperatuur van elk verwarmingselement gemeten wordt door thermokoppels, per element één. De thermokoppels, welke zich ca. 3 cm in de cylinderwand van de extruder bevinden zijn niet opgenomen in figuur 16. De temperaturen van de extruder worden geregistreerd door recorder (17).

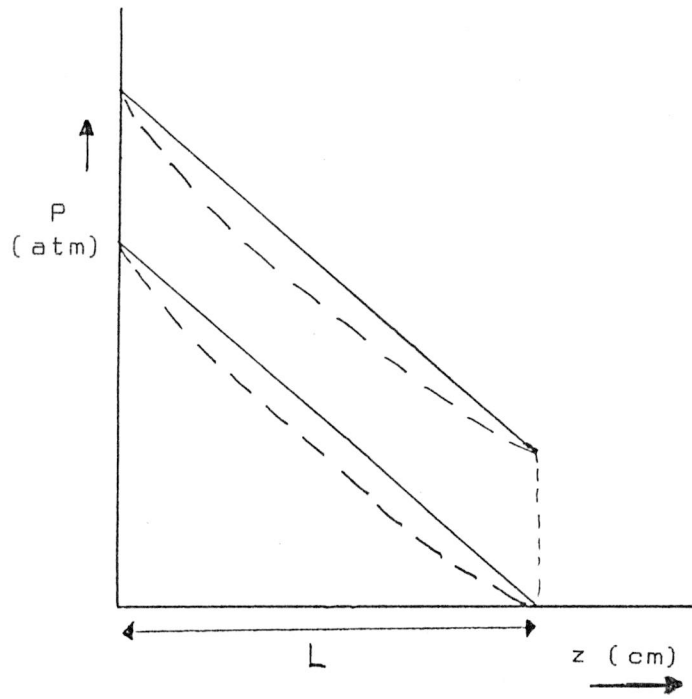
De temperatuur van de smelt aan het eind van de schroef wordt gemeten door een thermokoppel (9) die in punt van de schroef is aangebracht. Deze temperatuur wordt via een koude las (34) geregistreerd door recorder (33).

Met deze temperatuurmeting van de smelt aan het eind van de schroef is het mogelijk temperatuurseffecten als gevolg van bv verandering van de schroefsnelheid, drukveranderingen in de spleet, en debiet door de spleet en de bypass, te meten. De temperatuur aan het eind van de schroef kan in principe in de hand gehouden worden met behulp van de verwarmingselementen (6-8) en de daarmee gekoppelde luchtkoelers (11-13) die ook geregeld worden door regelkast (15). Deze luchtkoelers zijn pas later aangebracht nadat bleek, dat een toename van de gemiddelde druk in de spleet de temperatuur aan het eind van de schroef niet meer constant te houden was en enorm opliep. In het ideale geval is de temperatuur aan het eind van de schroef gelijk aan de spleettemperatuur.

De smelt die dus in het ideale geval vanuit de extruder op spleettemperatuur is, komt nu in de cilindervormige ruimte boven de spleet (zie bijlage 2). De functie van deze ruimte is om direct, over de breedte B van de spleet gezien, een propstroming te verkrijgen. Randeffecten worden bij deze B/h ($20/0.5\text{mm}$) buiten beschouwing gelaten. De diepte van de spleet is slechts 0.5 mm , waardoor we kunnen aannemen dat de temperatuur van de smelt T_m in de spleet gelijk is aan de wandtemperatuur T_w van de spleet (zie ook hst 6 en 7).

Het debiet door de spleet kan op drie manieren geregeld worden: regeling van 1) de bypass, 2) de schroefsnelheid en 3) het knijpsysteem aan het eind van de spleet. Het massadebiet door de spleet wordt nu simpel bepaald door de opbrengst per tijdseenheid, bij een stabiele toestand van het systeem, te wegen. Uit dit massadebiet is het (gemiddelde) volume debiet te berekenen, waaruit dan de afschuifsnelheid aan de wand te berekenen is (zie hst 2).

Wordt nu de druk in de spleet (geregistreerd door recorder (33)) uitgezet als functie van de plaats z in de spleet, dan is uit de helling (dP/dz) van deze curve op een bepaald punt, en het massadebiet, de schijnbare viscositeit van de smelt te berekenen bij een bepaalde druk, temperatuur en afschuifsnelheid (zie hst 2 en 6).



Figuur 18: Drukverloop (P) over over de spleet (z -richting).
 1: open spleet, 2: geknepen spleet. rechte lijnen: Newtonse
 vloeistof. Krommen: niet Newtonse vloeistof (drukeffect op
 de viscositeit, geen visceuze opwarming)

Om bij hogere drukken viscositeitsmetingen te doen wordt de spleet aan het eind geknepen wat een gemiddelde drukverhoging in de spleet bewerkstelligt (fig. 18). Hierdoor is het mogelijk om de invloed van hoge drukken op de viscositeit van gesmolten polymeren bij een bepaalde afschuifsnelheid en temperatuur, te onderzoeken.

6. EXPERIMENTEEL GEDEELTE

6.1 Algemeen

Het doel van de experimenten was tweeledig:

Ten eerste werd er onderzocht of de gebruikte meetopstelling geschikt is om drukafhankelijke viscositeitsmetingen te doen aan verschillende materialen, onder zelf in te stellen omstandigheden (temperatuur, druk en afschuifsnelheid), waarbij de reproduceerbaarheid, en de tijdsduur van een afzonderlijke meting (stabilisering van het meetsysteem) de voornaamste factoren zijn.

Ten tweede werden er met twee verschillende materialen viscositeitsmetingen gedaan bij verschillende temperaturen, afschuifsnelheden en drukken. De gegevens die hierbij verkregen werden, werden vergeleken met de schaarse gegevens uit de literatuur (zie hst.3). Opgemerkt dient te worden dat de bovenstaande soorten experimenten gelijktijdig werden uitgevoerd: tijdens het doormeten van een materiaal werd het gedrag van het meetsysteem onderzocht. De viscositeitsmetingen zijn verricht met twee materialen:

lagedichtheids polyetheen (ldpe, DSM, stamylan 2102 TN 37)
 polystyreen (ps, DOW, ps.634)

Specificaties:

	T _g (°C)	T _m (°C)	M _n *10 ³	M _w *10 ³
ldpe	-110	134	22	240
ps	≈100	-	110	270

Tabel 1. Specificaties van de gebruikte materialen

De reden voor de keuze van deze twee materialen is het grote verschil in T_g en het verschil in de kristalliseerbaarheid: ps is volkomen amorf terwijl ldpe een gedeeltelijke kristalliniteit vertoont in de vaste fase. Van het ldpe dient het grote verschil tussen T_g en T_m nog opgemerkt te worden. Er werd nu getracht een eventueel verschil in het viscositeitsgedrag te onderzoeken en eventueel te verklaren.

6.2 Inleidende experimenten

Met het ldpe werden inleidende experimenten uitgevoerd om een inzicht te verkrijgen in de gedragingen van het systeem, aangaande stabiliteit van de temperaturen en debiet, en de hiermee samenhangende veranderingen van het drukverloop in de spleet. Bij een temperatuur van 155 °C (spleettemperatuur) werden deze verschillende aspecten die de meetresultaten zouden kunnen beïnvloeden, getest. Om het geheel leesbaar te houden, zijn naast de testexperimenten ook de resultaten van deze experimenten hier opgenomen.

6.2.1 Lekkage problemen

Al snel werd duidelijk dat lekkage een van de hoofdproblemen zou kunnen worden tijdens het onderzoek. Er trad al lekkage van de meetkop op bij 500 atm., terwijl de bedoeling was dat er viscositeitsmetingen gedaan zouden worden tot ca 1500 atm. Na demontage van de meetkop bleek de lekkage op te treden op twee plaatsen waar er geen goed contact is tussen de helften van de kop (punt A en B, zie bijlage 2). De spleet zelf lekte niet zodat er toch betrouwbare metingen konden worden gedaan. Nadeel was natuurlijk dat er geen hoge drukken in de spleet werden gehaald.

Het aanbrengen van een krijtpapieren pakking (gewoon tekenpapier) en heet (300 °C) aantrekken van de bouten, kon dit lekken van de kop in eerste instantie tot ca. 1400 atm. tegenhouden. Naast de kop traden er ook in de extruder lekproblemen op. Deze lekkage van de extruder werd grotendeels verholpen door afvlakken en inslijpen van de onderdelen welke lekkage vertoonden. Nadat de lekproblemen grotendeels verholpen waren kon er verder gegaan worden met de inleidende testexperimenten.

6.2.2 De drukmetingen

Voor het meten van het drukverloop werden membraan drukopnemers gebruikt die tot 2000 atm. bruikbaar zijn. De drukmeters bleken bij ijking in het gebied tot 1000 atm. nagenoeg volledig lineair te zijn. De drukmeters konden niet voor drukken hoger dan 1000 atm. geijkt worden, daar deze druk het maximum is voor de gebruikte hydraulische ijkbank. Echter volgens de specificaties van de fabrikant zijn de drukmeters tot 2000 atm. lineair, waardoor er tot en met de hoogst gemeten druk tijdens de experimenten (1700 atm.) van betrouwbare drukmetingen uitgegaan kan worden. De drukmeters konden tussen de experimenten door vrij gemakkelijk uit de meetkop geschroefd worden om het meetsysteem drukopnemer-versterker-recorder te ijken. Het bleek na vele ijkingen dat de versterkers geen verloop vertoonden en dat het systeem zeer stabiel was. Toch werden de drukmeters zeer geregeld geijkt (elke dag) om één van de belangrijkste fouten die tijdens het onderzoek gemaakt zouden kunnen worden: verkeerde metingen van het drukverloop in de spleet, zoveel mogelijk uit te sluiten.

6.2.3 Temperatuurseffecten

Alle aanwezige thermokoppels waarvan de temperaturen door recorder (17) geregistreerd werden, werden via een koude las gecontroleerd. Het bleek dat de recorder voor alle thermokoppels de juiste temperaturen aangaf.

De spleettemperatuur (T_s) bleef stabiel bij verschillende debieten van de polymeersmelt in de spleet wanneer dit geregeld werd met de bypass. Alleen bij, voor deze opstelling maximale, hoge debieten heeft de wand van de spleet de neiging een beetje op te warmen (ca 4°C), wanneer de smelt op een hogere temperatuur dan de spleet binnenkomt. Deze invloed van de temperatuur aan het eind van de schroef (T_e) werd experimenteel onderzocht. T_e heeft een niet meetbare invloed op het debiet en het drukverloop in de spleet, wanneer het temperatuursverschil tussen de spleettemperatuur T_s en T_e kleiner blijft dan ca 25°C . Alleen bij hoge debieten ($v > 350 \text{ s}^{-1}$) heeft T_e aanmerkbare invloed op T_s en het drukverloop in de spleet wanneer het temperatuursverschil groter is dan ca. 25°C . Bij deze debieten kan de polymeersmelt niet snel genoeg meer zijn warmte kwijt aan de spleetwand.

Daar de temperatuur van de smelt -bij niet te grote verschillen met de spleettemperatuur- geen invloed heeft op het viscositeitsgedrag van de smelt in de spleet (drukverloop bij een zelfde debiet), kan er aangenomen worden dat de smelt inderdaad de temperatuur van de wand aanneemt. Verhoging van de gemiddelde druk in de spleet als gevolg van knijpen veroorzaakte ook geen stijging van de wandtemperatuur.

Kort samengevat bleek het mogelijk te zijn de temperatuur over de gehele spleet zeer uniform in te stellen in een afschuifsnelheidsgebied van ca. 8 s^{-1} tot ca. 300 s^{-1} . Minimale temperatuursgradienten over de spleet van 1°C waren haalbaar.

Het viscositeitsgedrag van het polymeer bij één bepaalde afschuifsnelheid was wel sterk afhankelijk van de schroef-

snelheid. Er werden metingen verricht bij een lage schroef-snelheid (15 rpm) en gesloten bypass. Wanneer nu de meting herhaald werd bij eenzelfde afschuifsnelheid, maar met een hogere schroefsnelheid en een gedeeltelijk geopende bypass, bleek het drukverloop in de spleet beduidend anders te zijn. De voorgeschiedenis van het materiaal in de extruder bleek dus een grote invloed te hebben op het viscositeitsgedrag van het polymeer.

Tevens leverde het opvoeren van de schroefsnelheid boven de 40 rpm, met een maximum van 90 rpm, geen evenredige toename van het debiet door de spleet op; het debiet nam nauwelijks meer toe. De temperatuur T_e van de smelt aan het einde van de extruder (gemeten met het thermokoppel in de schroefkop) en de temperatuur van de cylinderwand van de extruder (gemeten met de thermokoppels behorende bij de verwarmingselementen (6-8)), namen enorm toe bij toerentallen groter dan 40 rpm, als gevolg van visceuze opwarming van de smelt in de extruder. Deze opwarming kon oplopen tot 300 °C (ca 140 °C meer dan de spleettemperatuur!). Er ontstond terugstroming van de smelt waardoor het debiet door de spleet na verloop van enige minuten zelfs begon af te nemen, daar de extruder de voor de stroming benodigde druk niet meer kon opbouwen. Door de opwarming van de smelt bij hogere toerentallen, was de temperatuurstabiliteit van het extruderge-deelte van de meetopstelling volledig verdwenen, de stabili-teit van de meetkop werd ook minder. Het al eerder genoemde aanbrengen van luchtkoelers om de warmteafvoer als gevolg van de visceuze opwarming te verbeteren had goede resultaten. (zie hst.5, fig.16). Ook het knijpen van de spleet en het dichtdraaien van de bypass (anders gezegd: het vergroten van de weerstand aan het eind van de extruder) had een tempera-tuurstijging in de extruder van maximaal ca. 20 °C tot gevolg, voorafgaande metingen (zie hierboven) hadden al aangetoond dat dit geen invloed had op de meetresultaten.

Kort samengevat zorgden de luchtkoelers voor een goede temperatuurstabiliteit in het extruderge-deelte, waarbij de

maximale temperatuur aan het eind van de extruder nooit groter was dan ca. 10 °C (in weinig gevallen ca. 20 °C) boven de spleettemperatuur. Bij sommige experimenten was deze temperatuur zelfs iets lager (zie hierna), wat als voordeel had dat er hogere drukken opgebouwd konden worden en dat er minder lekkage optrad.

Bovenstaande temperatuursproblemen in de extruder in acht genomen werd getracht een maximaal toerental te bepalen, waarbij de temperatuurstabiliteit gehandhaafd kon worden. Een maximum toerental van 25 rpm werd gevonden, waarbij de temperatuur bij alle (haalbare) debieten en drukken in de spleet (tot ca. 1400 atm.) in de hand gehouden kon worden, wanneer nodig met luchtkoeling. Dit toerental werd verder bij alle experimenten gehandhaafd om de voorgeschiedenis van het materiaal zoveel mogelijk constant te houden: debiet regeling gebeurde dus enkel met de bypass en door afknijpen van de spleet.

6.3 De experimenten ter bepaling van de invloed van de druk op de viscositeit

-LDPE

Met het ldpe werden er viscositeitsmetingen gedaan bij drie temperaturen; 170, 155 en 141 °C. De minimale druk in de spleet bedroeg 50 atm. en de maximale druk bedroeg 1200 atm.. Hogere drukken waren met de meetopstelling, bij een toerental van de schroef van 25 rpm, niet haalbaar (zie voorgaande). De experimenten verliepen globaal als volgt:

De spleet werd zo nauwkeurig mogelijk op een, langs de lengte van de spleet, uniforme temperatuur ingesteld (+/- 0.5°C). De temperatuur van de extruder werd over de lengte steeds hoger ingesteld, waarbij de twee laatste verwarmings-elementen op spleettemperatuur werden gezet.

De temperatuur van de smelt aan het eind van de extruder

werd constant in de gaten gehouden; wanneer deze temperatuur dreigde op te lopen als gevolg van weerstandsverhoging aan het eind van de extruder, werd de luchtkoeling geïntensifieerd. Op deze manier was de temperatuur van de smelt die de spleet binnenkwam, goed in de hand te houden. Tabel 2 geeft een overzicht van de temperatuurinstellingen van de meetopstelling.

Ts	extrudertemperaturen						Te
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	
170	120	140	150	165	170	170	165-172
155	120	130	140	145	150	155	160-170
141	120	130	130	135	135	140	150-160

tabel 2. temperaturen van de meetopstelling (°C). Ts = temperatuur van de spleetwand, Te = temperatuur aan het einde van de extruder.

Steeds werd er een serie metingen gedaan met de spleet volledig open. Het debiet werd ingesteld door de bypass vanuit gesloten toestand steeds verder open te zetten. Een nieuwe debietinstelling had ca. 15 min. nodig om een stabiele toestand van het systeem te verkrijgen. Het debiet werd simpel gemeten door de smelt die uit de spleet kwam, af te knippen en te wegen. dit werd steeds in triplo gedaan, waarbij de debietmetingen steeds minder dan 2% van elkaar afweken. Het massadebiet werd omgerekend tot een (gemiddeld) volumedebiet (zie hst 7).

Nadat de de drukval van een hele serie doorzetten bij geheel geopende spleet was gemeten (ca. 25 per ingestelde spleettemperatuur), werd de spleet geknepen, waardoor de totale gemiddelde druk in de spleet toenam. Bij de hoogste afschuifsnelheden was de met de apparatuur maximaal haalbare druk in de spleet ca. 1200 atm.. Hogere drukken werden niet

gehaald in verband met opnieuw optredende lekproblemen van extruder en meetkop. Tevens was de extruder, ook bij maximale luchtkoeling, niet in staat hogere drukken op te bouwen door grote temperatuurstijgingen van de smelt in de extruder en de daarmee gepaard gaande terugstroming.

Vooraf bij de 141 °C traden er grote problemen op met de apparatuur. Bij een poging om drukken hoger dan 1200 atm. te halen, werd getracht de extruder voldoende te koelen om de visceuze opwarming tegen te gaan en zo de temperatuur van de smelt zo dicht mogelijk bij de spleettemperatuur te houden met een dichte bypass en geknepen spleet. Gevolg was, dat door de grote wrijvingskrachten tussen schroef en polymeersmelt, de punt van de schroef (waarin zich thermokoppel (9) bevindt) volledig afbrak en de polymeersmelt de schroef en het daaraan verbonden aandrijfmechanisme binnenstroomde. De temperatuur die thermokoppel (9) op dat moment aangaf, vlak voor zijn "overlijden", was 145 °C.

Hierna werd de extruder uit elkaar gehaald en gerepareerd, tevens werd ook weer de meetkop uit elkaar gehaald om schoon te maken en er een nieuwe pakking in te zetten (ter indicatie: dit alles kostte zo'n twee weken tijd). Door de kritische omstandigheden bij ca. 140 °C werd er met het ldpe niet meer bij lagere temperaturen gewerkt, en werd er overgegaan op polystyreen.

-PS

Ook bij het polystyreen (ps) bleek uit testexperimenten dat de temperatuur van de smelt aan het eind van de schroef geen meetbare invloed had op het drukverloop in de spleet bij eenzelfde afschuifsnelheid. Alleen bij grote temperatuursverschillen tussen de smelt en de spleet ($T_e - T_s > 30$ °C), bij grote afschuifsnelheden ($v > 350$ s⁻¹), trad er een meetbare verandering op van het drukverloop in de spleet. Ook voor het ps bleek een schroeftoerental van 25 rpm ongeveer het maximum toerental te zijn waarbij de visceuze opwarming en de daarmee gepaard gaande terugstroming (en dus drukverlies) nog goed in

de hand gehouden kon worden.

Het ps werd bij drie temperaturen doorgemeten: 220, 200, en 190 °C. De temperaturen van het systeem in stabiele toestand zijn te zien in tabel 3.

Ts	extrudertemperaturen						Te
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	
220	140	170	190	200	215	220	215-220
200	140	160	175	180	190	200	195-210
190	140	150	160	170	175	190	195-210

Tabel 3. temperaturen van de meetopstelling (°C) bij verschillende spleettemperaturen Ts, Te = temperatuur aan het einde van de schroef.

Bij hoge drukken ($P > 900 \text{ atm}$) bleek de meetkop nog steeds te lekken bij de spleettemperaturen van 200 en 220 °C. Echt hoge drukken (1500 atm) konden dus weer niet gehaald worden. Bij 190 °C was de lekkage veel minder als gevolg van de hogere viscositeit van het materiaal. Bij deze temperatuur trad na het knijpen van een spleet (bypass dicht) een snelle drukverhoging op in de spleet (1900 atm. bij de eerste drukmeter) zonder dat er een meetbare stroom materiaal uit kwam. De drukafname over de spleet was 1400 atm. Een poging om een debiet te meten strandde omdat de temperatuur in de extruder heel snel opliep naar ca. 280 °C, en de extruder enorm begon te lekken. Het was niet mogelijk meer deze hoge druk te handhaven. Dit was tevens het einde van de experimenten daar de extruder helemaal uit elkaar genomen moest worden, en er geen tijd meer was om nieuwe experimenten te beginnen.

7. RESULTATEN

7.1 Directe meetgegevens

Ter verkrijging van viscositeitsdata van een stromend polymeer door een spleet bij een bepaalde temperatuur, moeten er twee dingen gemeten worden: de drukafname over de lengte van de spleet en het massadebiet Q_M (wat omgerekend wordt in een volumedebiet Q_V). Alle grafieken die met de meetresultaten gemaakt zijn, zijn te vinden in bijlage 3. Ter verduidelijking van de data die direct met de meetopstelling werden verkregen, zijn hiervan twee figuren opgenomen van respectievelijk het ldpe en het ps. Figuur 23 toont drukafnamen over de spleet voor het ldpe, bij een temperatuur van 155 °C. Figuur 24 toont de typische drukafnamen over de spleet voor het ps bij een temperatuur van 200 °C. In deze figuren zijn de drukafnamen weergegeven bij verschillende massadebieten; de hoger gelegen krommen tonen de drukafnamen bij een geknepen spleet (de gemiddelde druk is hoger in de spleet). Deze twee figuren zijn kenmerkend voor het stromingsgedrag van respectievelijk ldpe en ps. Bij een nadere beschouwing van de figuren is te zien dat de curves van het ps gekromd blijven bij hogere drukken terwijl de curves van het ldpe bij hogere drukken een vlak gedeelte vertonen. Dit betekent een verschil in het viscositeitsgedrag tussen de twee materialen, daar de viscositeit direct in verband staat met de helling van deze krommen op een bepaald punt (zie hieronder).

Met deze grafieken kan in principe de viscositeit van een polymersmelt bij een bepaalde druk, afschuifsnelheid en temperatuur bepaald worden. Er zijn zeer veel van dit soort grafieken (de druk P als functie van de plaats z in de spleet) tijdens het afstudeeronderzoek gemaakt. Daar ze verder verwerkt moesten worden tot reële viscositeitsdata heeft het geen zin ze allemaal in dit afstudeerverslag op te nemen.

7.2 Verwerking van de directe meetgegevens

7.2.1 De berekening van het volumedebiet

Om de afschuifsnelheid aan de wand T_w te bepalen (vergelijking 21) moet het volumedebiet Q_v bekend zijn. Q_v wordt berekend uit de gemeten Q_m met de Simha-Olabisk en de Spencer-Gilmour (lit.30) vergelijking voor respectievelijk ldpe en ps. Deze vergelijkingen -welke zijn opgenomen in bijlage 4.1- geven de dichtheid van de twee polymeren bij een bepaalde druk en temperatuur.

Q_v is echter niet constant als gevolg van de drukafname over de lengte van de spleet, waardoor de dichtheid af zal nemen (compressibiliteit). Er werd steeds een gemiddelde Q_v berekend, waarbij met de twee bovenstaande vergelijkingen de dichtheid aan het begin (hoge druk) en aan het eind (lage druk) van de spleet berekend werd. Hiervan werd het gemiddelde genomen.

Het bleek dat het verschil in dichtheid tussen de polymeersmelt aan het begin en aan het eind van de spleet, bij de grootst gemeten drukvallen over de spleet (ldpe: 500 atm., ps: 800 atm.) niet groter was dan ca. 5%. Deze maximale drukvallen kwamen alleen voor bij de laagste spleettemperaturen (ldpe: 141 °C, ps: 190 °C) en hoogste massadebieten van beide materialen (ldpe: 4.6 gr/s, ps: 3 gr/s). De meeste drukvallen tijdens de metingen waren echter kleiner dan 300 atm. Dit betekent een verschil in dichtheid bij de in- en uitgang van de spleet van kleiner dan ca. 3%. In bijlage 4.2 is een figuur (lit.31) opgenomen waarin de dichtheid van de twee materialen als functie van de druk, bij één temperatuur te zien is.

7.2.2 Berekening van de afschuifspanning aan de wand

Met vergelijking 9 wordt de afschuifspanning aan de wand berekend, bij een bepaalde Q_M , $H = 0.5$ mm.

De helling (dP/dz) van de grafiek van de druk P als functie van de plaats z in de spleet (zie fig. 23 en 24) werd handmatig (met de lineaal) bepaald. Door bij verschillende drukken, bij een bepaalde Q_M , de helling van de curve te bepalen, werd de T_w berekend bij verschillende drukken (anders gezegd: verschillende plaatsen in de spleet).

7.2.3 Berekening van de afschuifsnelheid aan de wand

De werkelijke afschuifsnelheid aan de wand wordt in principe bepaald met vergelijking 20 en 21, $B = 2$ cm. De laatste term van de vergelijking ($d(\log \dot{\gamma}_A) / d(\log T_w)$) geeft informatie over de powerlaw index n . Ter bepaling van de powerlaw index n werd, volgens vergelijking 4 (zie ook fig. 4) $\log \dot{\gamma}_A$ uitgezet tegen $\log T_w$. De helling van de lijn bij een bepaalde T_w is $1/n$. T_A werd op bovenstaande wijze berekend met het gemiddelde volumedebiet door de spleet.

- Polystyreen

Daar T_w niet constant blijkt te zijn over de lengte van de spleet, of anders gezegd: T_w neemt af bij afname van de druk, werd $\dot{\gamma}_A$ uitgezet tegen T_w bij drie verschillende drukken (dit voor alle Q_v 's, per meettemperatuur). De resultaten zijn te zien in figuur 25, 26 en 27.

Uit deze figuren komt naar voren dat n niet verandert over de lengte van de spleet, n is wel afhankelijk van de temperatuur: de powerlaw index neemt af bij hogere temperaturen, zie tabel 4.

T(°C)	n(-)
190	0.18
200	0.23
220	0.29

Tabel 4: powerlaw index bij verschillende temperaturen, ps, $P < 900$ atm.

Dat n constant is bij één temperatuur, betekent dat de Rabinowitsch correctie (vergl.21) geen fundamentele veranderingen teweeg zal brengen bij de berekening van de werkelijke afschuifsnelheid van de polymeersmelt als functie van de druk; het verschil tussen de werkelijke en de schijnbare afschuifsnelheid heeft een constante waarde.

- polyetheen

Voor het ldpe was het niet mogelijk om bij verschillende drukken $\log \dot{\gamma}_A$ uit zetten versus $\log T_w$. Zoals al eerder vermeld tonen de grafieken van de drukafname over de lengte van de spleet een heel ander gedrag dan bij het ps. Er werd bij ldpe dan ook anders te werk gegaan om een indicatie te verkrijgen van de powerlaw index. T_w werd bepaald van de rechte gedeeltes van de P vs z curves, voor alle Q_M 's. Met deze gegevens werd $\log \dot{\gamma}_A$ weer uitgezet tegen $\log T_w$ (zie fig.28). De resultaten voor de drie verschillende temperaturen zijn te zien in tabel 5.

T(°C)	n(-)
141	0.23
155	0.22
170	0.23

TABEL 5: De powerlaw index bij verschillende temperaturen, ldpe

Opvallend is, dat in tegenstelling tot het ps, n voor de drie temperaturen hetzelfde is.

7.3 De viscositeitsberekening

Aangezien de powerlaw index niet verandert worden alleen de schijnbare viscositeiten (η_{Λ}) berekend, de Rabinowitsch correctie wordt achterwege gelaten (alle afschuifsnelheden zijn dus schijnbare afschuifsnelheden). De viscositeit wordt berekend met vergelijking 1.

- ps

In figuur 29, 30 en 31 is de viscositeit weergegeven als functie van de druk bij verschillende afschuifsnelheden. In tegenstelling tot de literatuurgegevens is de η_{Λ} -as in plaats van logaritmisch, lineair uitgezet om een zo duidelijk mogelijk beeld te verkrijgen van het viscositeitsgedrag bij de drie verschillende temperaturen. De vele data, verkregen door metingen bij open en geknepen spleet, zijn teruggebracht tot een 6-tal η_{Λ} vs P curves in het gebied vanaf de laagste v_{Λ} tot en met de hoogste v_{Λ} . We zien dat de viscositeit van het ps toe blijft nemen bij drukverhoging. Ook is er een

duidelijke consistentie, dat wil zeggen: de viscositeiten die verkregen zijn met geknepen spleet sluiten goed aan op de punten die berekend zijn bij dezelfde $\dot{\gamma}_A$, maar met open spleet. In de discussie zullen deze η_A vs P figuren wat nader behandeld worden, waarbij ook de resultaten van het ldpe betrokken zullen worden. Pogingen om bij 190 °C metingen te doen met geknepen spleet mislukten, omdat waarschijnlijk de smelt vastliep in de spleet (zie ook hst 6, pag.33).

In figuur 32, 33 en 34 wordt η_A weergegeven als functie van de schijnbare afschuifsnelheid aan de wand $\dot{\gamma}_A$, bij verschillende drukken. De logaritmische grafieken tonen een lineair verband tussen $\log \eta_A$ en $\dot{\gamma}_A$ (powerlaw gebied).

In de figuren 29, 30 en 31 kunnen grote delen van de uitgezette krommen bij benadering als rechte lijnen worden beschouwd. Worden de hellingen van deze rechten berekend (fitten met lineaire regressie), dan zijn deze hellingen een indicatie van de drukafhankelijkheid van de viscositeit bij een bepaalde afschuifsnelheid en temperatuur. Anders dan in de literatuur (vergl.37), wordt hier deze afhankelijkheid berekend als $(d\eta_A/dP)\dot{\gamma}$ (s^{-1}). $(d\eta_A/dP)\dot{\gamma}$ bij verschillende afschuifsnelheden en temperaturen wordt getoont in figuur 35. Op dubbel logaritmische schaal (fig. 36) komt er een lineair verband tussen $\log(d\eta_A/dP)$ vs $\log \dot{\gamma}_A$ naar voren.

In figuur 37, 38 en 39 zijn de natuurlijke logaritmes van η_A uitgezet tegen de druk. Wordt nu de helling van deze krommen op bovenstaande wijze geschat, dan wordt er een indicatie verkregen van β (vergl. 37); $\beta = d \ln \eta_A / dP$.

β ligt tussen $0.7 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ ($T = 190 \text{ °C}$, $\dot{\gamma} = 343 \text{ s}^{-1}$) en $3 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ ($T = 220 \text{ °C}$, $\dot{\gamma} = 11 \text{ s}^{-1}$). Dit bleek redelijk in overeenstemming te zijn met waarden uit de literatuur (zie bijlage 5, (lit.29)).

-ldpe

De η_A vs P grafieken (fig 40,41,42) vertonen, in vergelijking met het ps, een geheel ander beeld. De viscositeit lijkt bij hogere drukken naar een constante waarde te gaan bij een constante afschuifsnelheid. Naarmate de afschuifsnelheid kleiner wordt, treedt er snellere stijging van η_A op bij drukverhoging. Dit komt het sterkst tot uiting bij de 141 °C-metingen. Tevens is er bij deze temperatuur geen consistentie meer, dat wil zeggen: wanneer de spleet geknepen wordt, is bij dezelfde afschuifsnelheid de viscositeit hoger (van het vlakke gedeelte van de grafieken) dan bij een open spleet. Ook stijgt de viscositeit bij de metingen met een geknepen spleet, bij hogere drukken naar de maximale waarde van η_A .

Figuur 43 toont de viscositeit (van de vlakke gedeeltes van de η_A vs P grafieken) als functie van de afschuifsnelheid. Beide zijn logaritmisch uitgezet. Ook hier komt er een lineairiteit naar voren (powerlaw gebied).

In tegenstelling tot het ps is het voor het ldpe niet goed mogelijk om een indicatie te geven van $(d\eta_A/dP)_{\dot{\gamma}}$. Wel komt uit de figuren 40, 41 en 42 naar voren, dat bij de laagste meettemperatuur (141 °C) de viscositeit in het gebied van 50 tot 150 atm. enorm snel stijgt bij de lage afschuifsnelheden. Bij hogere drukken wordt viscositeit constant. Dit houdt in dat $(d\eta_A/dP)_{\dot{\gamma}}$ bij hogere drukken steeds kleiner wordt. Bij hogere temperaturen neemt dit verschijnsel af.

Tot slot nog een kort overzicht van de resultaten met betrekking tot het gedrag van de meetopstelling en het hiermee gekoppelde gedrag van de gebruikte materialen (zie ook hst 6).

- Stabiliteit (aangaande debiet en temperatuur) wordt voor een meting na ca. 15 minuten bereikt.

- De temperatuur van de smelt die uit de extruder komt, mits deze temperatuur niet te hoog is, oefent zeer weinig invloed uit op de metingen van het drukverloop in de spleet bij een constant debiet.

- Te grote temperatuursverhoging van het materiaal in het extrudergedeelte heeft wel tot gevolg dat er terugstroming van de smelt in de extruder plaatsvindt, waardoor er geen hoge drukken meer opgebouwd kunnen worden in de spleet.

- De schroefsnelheid heeft een grote invloed op het viscositeitsgedrag van de twee materialen. Bij verhogen van de schroefsnelheid wordt bij een constant debiet door de spleet de viscositeit lager.

- De resultaten die met de meetopstelling verkregen zijn, zijn zeer goed reproduceerbaar. Het herhalen van metingen nadat alle meetapparatuur een nacht uitgeschakeld was geweest, leverde binnen de nauwkeurigheid van het drukmeetsysteem (ca. 2%) en de debietmetingen ($< 1\%$), dezelfde resultaten op.

8. DISCUSSIE EN CONCLUSIES

8.1 Het meetsysteem

Indien er geen lekkage (drukverlies) zou optreden met de tijdens het afstudeeronderzoek gebruikte apparatuur, kunnen er in principe vrij gemakkelijk viscositeitsmetingen gedaan worden aan polymeersmelten bij verschillende afschuifsnelheden en hoge drukken. Een nadeel ten aanzien van de afschuifsnelheden is wel het beperkte gebied waarin de metingen gedaan kunnen worden: van ca. 10 tot ca 300 s⁻¹. Het gebruik van een andere spleet met een grotere diepte h zou een van de oplossingen kunnen zijn, hoewel er dan wel rekening gehouden moet worden met een grotere visceuze opwarming van de smelt in de spleet, daar het de warmtegeleidingscoëfficiënt λ van het polymeer zélf de beperkende factor is om de onstane warmte af te voeren naar de spleetwand. Wordt h nu groter, dan zal dit warmtetransport moeilijker gaan. Er zullen vervolg-experimenten gedaan moeten worden om dit eventueel optredende verschijnsel te onderzoeken bij een diepere spleet.

Echt hoge drukken (2000 atm.) konden met de gebruikte extruder niet gehaald worden. Er zal een beter type extruder gebruikt moeten worden om hoge drukken en hoge afschuifsnelheden in de spleet te behalen. De temperatuurscontrole van de smelt in de extruder is hierbij van essentieel belang.

8.2 Mogelijke beïnvloedingen van de meetresultaten

Er zijn twee belangrijke factoren die de meetresultaten in enstige mate konden beïnvloeden.

1) De drukmetingen in de spleet zelf.

Het constant ijken van de drukmeters bracht naar voren, dat er zeer nauwkeurig dukmetingen verricht zijn in de spleet, met een absolute nauwkeurigheid van 5 atm.

beter uit leggen via Graaz getat laag.

v D: bij hoge schroef toerentallen
aanloop luster tot spleet loopt

2) Visceuze opwarming van de smelt in de spleet.

Hierdoor gaat naast het drukeffect op de viscositeit tevens het temperatuurseffect een belangrijke rol spelen.

De verblijftijden in de spleet (2-10 min.) en de experimentele (zie hst.7) gegevens in aanmerking genomen, kan er aangenomen worden dat er geen aantoonbare visceuze opwarming van de smelt plaatsvindt. De experimentele resultaten die deze aanname ondersteunen zijn de volgende twee:

1) de invloed van de intree-temperatuur van de smelt op het drukverloop in de spleet, bij een constant debiet, is niet aantoonbaar: de smelt neemt zeer snel de temperatuur aan van de spleetwand.

2) bij metingen met geknepen spleet blijkt de drukval (Ξ viscositeit) aan het eind van de spleet gelijk te zijn aan de drukval aan het begin van de ópen spleet (in beide gevallen is de heersende druk P gelijk). In het geval van visceuze opwarming zouden deze twee drukvallen (bij de zelfde druk) van elkaar moeten verschillen. Dit wordt wat duidelijker gemaakt in bijlage 6.

De invloed van de schroefsnelheid op het viscositeitsgedrag van de twee materialen, wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat bij een hogere schroefsnelheid, als gevolg van een grotere mechanische belasting van het materiaal, meer ketenbreuk optreedt waardoor de viscositeit zal dalen. Metingen van de viscositeit van het uitgangsmateriaal en van het extrudaat zou hier uitsluitel over kunnen geven. Worden er aan een materiaal viscositeitsmetingen gedaan met deze meetopstelling, dan zal de schroefsnelheid zeker constant gehouden moeten worden om de voorgeschiedenis van het materiaal in de extruder niet te veel te veranderen om tot betrouwbare en onderling vergelijkbare meetgegevens te komen.

De belangrijkste conclusie aangaande het meetsysteem, is dat de gemeten (niet lineaire) drukvallen over de spleet voornamelijk veroorzaakt worden door de druk op een bepaald punt in de spleet zelf, waardoor deze drukvallen direct vertaald kunnen worden naar viscositeiten bij deze drukken.

8.3 De invloed van de druk op de viscositeit van gesmolten polymeren

Er is een duidelijke invloed van de druk op gesmolten polymeren, waarbij er een groot verschil optreedt tussen het viscositeitsgedrag van het ps (amorf) en het ldpe (kristal-lijn). De invloed van de druk is bij het ps het duidelijkst, waarbij opvalt dat het effect van de druk op de viscositeit toeneemt bij afname van de afschuifsnelheid. Ook bij een temperatuursafname wordt $(d\eta/dP)_\dot{\gamma}$ groter. Het is bekend dat de T_g en T_m van een polymeer toeneemt bij verhoging van de druk. Of de enorme druktoename bij de 190 °C metingen, na het knijpen van de spleet, veroorzaakt wordt door het stollen van de smelt als gevolg van de druk verhoging is lang niet zeker. Des te meer omdat de T_g van ps 100 °C bedraagt, wat zeer veel lager is dan deze 190 °C. Onderzoek naar dit, misschien door de afschuifstroming geïnitieerde stollingsgedrag van het ps bij lage temperaturen en hoge drukken, is noodzakelijk om hier een antwoord op te vinden.

De invloed van de druk op de viscositeit tussen atmosferische druk en ca. 100 atm. kon met deze opstelling niet onderzocht worden daar de spleet na de laatste drukmeter nog enkele centimeters doorloopt, waarover ook een drukgradiënt zal heersen. In dit laatste gedeelte van de spleet bevindt zich immers het knijpsysteem.

Het verloop van de viscositeit vs druk grafieken in beschouwing genomen, vooral bij lage afschuifsnelheden, is dit een bijzonder interessant drukgebied, des te meer daar er bij atmosferische druk een viscositeit η ($P=1$ atm.) voor elke afschuifsnelheid moet zijn (>0).

De schattingen van β ($d \ln \eta / dP$) vertonen een redelijke overeenkomst met de schaarse literatuurgegevens (bijlage 5, lit.29).

Het drukafhankelijke viscositeitsgedrag van het ldpe is geheel anders. Het effect van de druk op de viscositeit is veel minder dan bij het ps. Alleen bij de laagste temperatuur (141 °C), komt er een duidelijke invloed van de druk op de viscositeit naar voren, vooral bij de lage afschuifsnelheden. Hierbij valt op, naast het niet meer consistent zijn van het viscositeitsgedrag na het knijpen van de spleet, dat de viscositeit bij lage drukken sterk toeneemt, waarna de viscositeit bij hogere drukken naar een constante waarde lijkt te gaan, voor elke afschuifsnelheid verschillend. Het niet meer toenemen van de viscositeit bij hogere drukken is tot op zekere hoogte in overeenstemming met sommige literatuurgegevens (hst.3), hoewel bij deze metingen het constant worden van de viscositeit bij een hogere druk geschiedt. Opvallend is wel dat de viscositeit van het ps bij de hoogste meettemperatuur (220 °C) voor een aantal afschuifsnelheden ook steeds minder snel toeneemt bij drukverhoging (bijlage.3) De grootste viscositeitstoename bevindt zich ook hier bij lagere drukken (tot ca. 300 atm.).

Pogingen om voor het gedrag van het ldpe, ook na uitgebreid literatuuronderzoek, een verklaring te vinden, of een model te vormen mislukten. Het lijkt er op, hoewel het vrije volume bij drukverhoging afneemt (zie hst.3), dat de interactie (Ξ viscositeit) tussen de polymeerketens niet toeneemt. In hoeverre dit afhankelijk is van bv. de afschuifsnelheid, zal nader onderzocht moeten worden. Hierbij moet worden opgemerkt dat 141 °C een kritische temperatuur is,

daar het in de buurt komt van het smeltpunt van polyetheen wanneer dit zuiver kristallijn zou zijn (134 °C), en er mogelijk een zekere kristallisatie op zou treden. Ook is bekend dat tijdens een afschuifstroming orientatie optreedt van de polymeerketens (lit.32), wat ook een mogelijke invloed zou kunnen hebben op de interactie tussen de polymeerketens. Over de drukafhankelijkheid van deze orientatie is niets bekend. Dit opent ook perspectieven om onderzoek te doen naar orientatie tijdens afschuifstromingen en de mogelijke invloed hiervan op de drukafhankelijkheid van de viscositeit tijdens deze stroming.

Het niet consistent zijn dient ook nader onderzocht te worden, vooral omdat de snelle viscositeitsafname bij een geknepen spleet (hogere drukken in de spleet) bij hogere drukken begint, in vergelijking met metingen bij dezelfde afschuifsnelheid, maar met open spleet.

Evenals bij het ps is het gebied van 1 tot 150 atm. bijzonder interessant, daar er, hoewel de viscositeit enorm lijkt af te nemen, toch een viscositeit (>0) moet zijn bij atmosferische druk; η_a ($P=1$).

8.4 Belangrijkste conclusies en aanbevelingen

Tenslotte een overzicht van de meest belangrijke conclusies en aanbevelingen.

- Er is een duidelijke drukafhankelijkheid van de viscositeit van beide materialen. Deze afhankelijk neemt voor het ps toe bij afnemende afschuifsnelheid en temperatuur. Voor het ldpe zijn hierover geen uitspraken te doen.

- De drukafhankelijkheid van de viscositeit van ps (amorf) en ldpe (kristallijn) verschillen sterk van elkaar: de viscositeit van ps blijft toenemen bij drukverhoging, dit in tegenstelling tot het ldpe.

- In hoeverre dit te maken heeft met de moleculaire structuur en procescondities dient nader onderzocht te worden.

- Ook zullen andere materialen met een hoge kristalliseerbaarheid (bv. hdpe) doorgemeten moeten worden om de geopperde invloed van kristalliniteit op het viscositeitsgedrag bij drukverhoging te onderzoeken.

- De meetmethode biedt goede perspectieven om snelle drukafhankelijke viscositeitsmetingen te doen aan verschillende materialen.

- Wel is de gebruikte meetopstelling op een aantal punten voor verbetering vatbaar. Door de spleet langer te maken, met een extra drukmeter na het knijpsysteem, kunnen er drukvalmetingen gedaan worden in de buurt van de atmosferische druk, wat een zeer belangrijk drukgebied blijkt te zijn. Ook dient er een veel betere extruder voor de spleet geplaatst te worden om hogere debieten en drukken te leveren, waarbij de temperatuur van de smelt in de extruder goed in de hand gehouden kan worden. Over het algemeen zal de kwaliteit van het extruder en meetkop gedeelte beter moeten zijn (lekkage).

- De mogelijke afbraak van een materiaal in de extruder en het hiermee gekoppelde viscositeitsgedrag dient ook nader onderzocht te worden.

- Tot slot zal er met andere meetmethodes (bv. de Couette-Hatschek viscometer) drukafhankelijke viscositeitsmetingen gedaan moeten worden, met dezelfde materialen om de resultaten met elkaar te kunnen vergelijken, en om hieruit een inzicht te krijgen van de invloed van de meetmethode op de resultaten. De visceuze opwarming van de smelt is in dit opzicht waarschijnlijk een zeer belangrijke factor.

- bepaling $\eta(\dot{\gamma})$ bij atm druk nog doen!

9. SYMBOLENLIJST

A_1	constante	-
B	breedte spleet	m
B_1	constante	-
C	constante	-
ΔE_a	stromingsactiveringsenergie	J/mol
f	vrije volume fractie	-
F_1	kracht	N
h	diepte spleet	m
K	consistentie index	-
l	lengte spleet	m
M_n	aantalgemiddelde molekuulmassa	-
M_w	gewichtsgemiddelde molekuulmassa	-
n	powerlaw index	-
P	druk	Pa
Q_M	massadebiet	kg/s
Q_V	volumedebiet	m^3/s
R	gasconstante (8.314)	$mol^{-1} K^{-1}$
rpm	toerental v/d schroef	s^{-1}
T	temperatuur	$^{\circ}C$
T_e	temperatuur v/d smelt aan het eind v/d schroef	$^{\circ}C$
T_g	glasovergangtemperatuur	$^{\circ}C$
T_1	temperaturen meetopstelling	$^{\circ}C$
T_m	smeltpunt	$^{\circ}C$
T_s	spleettemperatuur	$^{\circ}C$
T_v	Vogle referentietemperatuur	K
V	soortelijk volume	m^3/kg
V_0	soortelijk volume bij (0) K	m^3/kg
V_z	vloeistofsnelheid in de z-richting	m/s
z	plaatscoördinaat in de spleet	m
β	drukafhankelijkheid van de viscositeit	Pa^{-1}
$\dot{\gamma}$	afschuifsnelheid	s^{-1}
$\dot{\gamma}_A$	schijnbare afschuifsnelheid aan de wand	s^{-1}
$\dot{\gamma}_w$	afschuifsnelheid aan de wand	s^{-1}
η	viscositeit	Pa.s
η_A	schijnbare viscositeit	Pa.s
η_0	Newtonse viscositeit	Pa.s
T	afschuifspanning	N/m^2
T_w	afschuifspanning aan de wand	N/m^2

10. LITERATUUR

- 1) Polymer Processing, Wiley, New York, (1962), 97
- 2) Polym. Eng. Sci., 24, 9, (1984)
- 3) P. Avenas, J.F. Agassant, "La mise en forme des matières plastiques", T&D. Lavoisiere, Paris, (1982)
- 4) J.R.A. Pearson, S.M. Richardson, Eds. "computational analysis of polymer processing", Applied Science, London, (1983)
- 5) L.A. Utracki, Canad. J. Chem. Eng., 61, (1983), 753
- 6) F.N. Cogswell, "Polymer Melt Rheology", G. Godwin Ltd., London, (1981)
- 7) M.M. Denn, Polym. Eng. Sci., 21, 2, (1981), 65
- 8) L.A. Utracki, Polym. Eng. Sci., 25, 11, (1985), 655
- 9) A.B. Metzner in "Processing of Thermoplastic Materials", F.C. Bernhardt, Ed., R.F. Krieger Publ. Co., Molabar, FA, (1959), Sect. 1
- 10) L.A. Utracki, Polym. Eng. Sci., 23, (1983), 446
- 11) L.A. Utracki, J. Macromol. Sci. Phys., B10, (1974), 447
- 12) L.A. Utracki, J. Macromol. Sci. Phys., B18, (1980), 731
- 13) L.A. Utracki, R. Shimha, J. Rheol., 25, (1981), 329
- 14) L.A. Utracki, Polym. Eng. Sci., 22, (1981), 81
- 15) L.A. Utracki, R. Shimha, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Prepr., 23, (1982), 67
- 16) R.S. Spencer, R.E. Dillon, J. Colloid. Sci., 3, (1948), 163
- 17) F.N. Cogswell, S.C. McGowan, Br. Polym. J., 4, (1972), 183
- 18) V.H. Karl, Ang. Makromol. Chem., 79, (1979), 11
- 19) H.A. Lord, Polym. Eng. Sci., 19, 7, (1979), 469
- 20) R.F. Westover, S.S. Bearder, SPE RETEC Techn. Papers, Palisader, Philadelphia and New York Sections, (oct 1977)
- 21) H.A. Lord, G. Williams, Polym. Eng. Sci., 15, (1975), 553 and 569
- 22) S.Y. Choi, J. Polym. Sci. A-2, 6, (1968), 2013
- 23) F.N. Cogswell, Plastic and Polymers, (feb 1973), 39
- 24) K. Hellwege, W. Knappe, P. Paul, V. Semjonow, Rheol. Acta, 61, (1967), 165

- 25) V. Semjonov, Rheol. Acta, 2, (1962), 138
- 26) B. Maxwell, A. Jung, Mod. Plast., 35, (1957), 174
- 27) R.F. Westover, Polym. Eng. Sci., 6, (1966), 8628) S. middleman, R.S. Porter, R.C. Penwell, J. Polym. Sci., A-2, 9, (1971), 731
- 29) J. Laven, "Non-isothermal flow of plastics related to their thermal and rheological properties", proefschrift, Delft University Press, (1985), 121
- 30) Z. Tadmor, "Principles of Polymer Processing", Ed. Wiley, New York, (1979), 136
- 31) J. Laven, "Non-isothermal flow of plastics related to their thermal and rheological properties", proefschrift, Delft University Press, (1985), 60
- 32) J. van Dam, Afstudeerscriptie "Moleculaire orientatie tijdens spuitgieten", vakgroep TMS, Chemische Technologie, Delft, (1987) (1987)

BIJLAGE 1

Meetmethodes ter bepaling van
de invloed van de druk op de
viscositeit van gesmolten polymeren

BIJLAGE 1.1

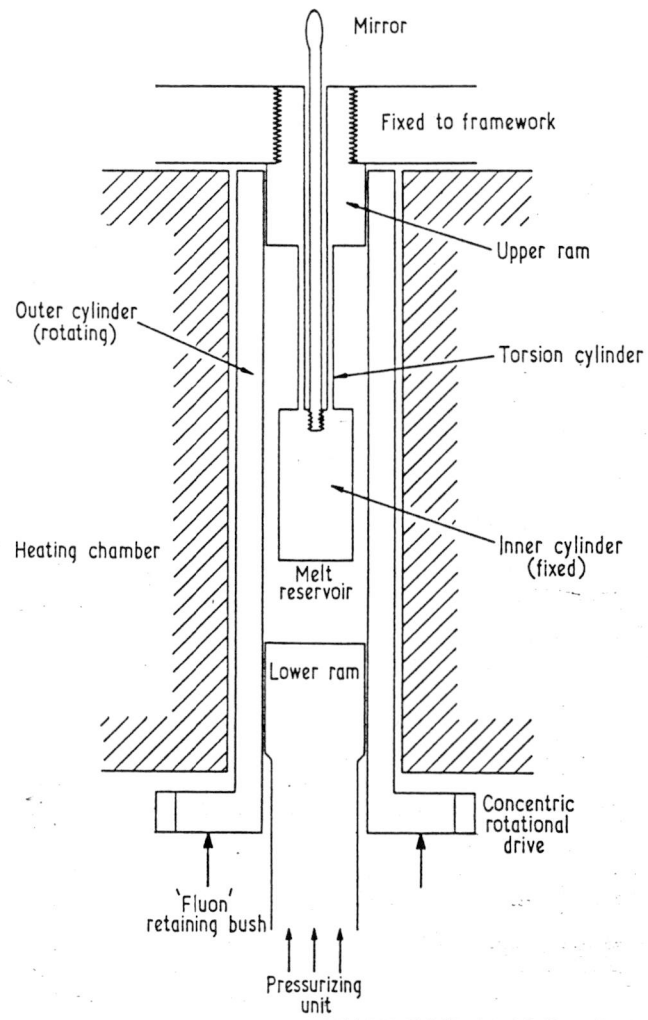
De Couette-Hatschek viscometer

Deze viscometer werd als eerste gebruikt door Semjonov (lit.20) om viscositeitsmetingen te doen bij verhoogde druk. Cogswell (lit.23) gebruikte een dergelijk apparaat voor zijn metingen (zie hst.3).

Het apparaat is weergegeven in figuur 19. Het apparaat bestaat uit een buisvormig reservoir die onder druk gezet kan worden. De wand kan roteren om zijn as en kan worden gezien als de buitenste cylinder van de viscometer. De binnenste cylinder is in het reservoir opgehangen aan een torsiecilinder die is vast gezet aan de bovenzijde. De polymersmelt tussen de twee cylinders wordt onderworpen aan een simpele afschuifsnelheid die bepaald wordt door de geometrie van de cylinders en de rotatiesnelheid van de buitenste cylinder. De afschuifspanning die op de binnenste cylinder werkt, kan worden gemeten via de hoekverdraaiing van de torsiecilinder.

In dit apparaat zijn de viscositeitsmetingen onafhankelijk van het druk opbouwende systeem. Het grootste nadeel is echter, dat er slechts afschuifsnelheden tot ca 100 s^{-1} gehaald kunnen worden. Boven dit niveau wordt de visceuze opwarming van de smelt een dominerende factor. Een ander probleem bij deze "hoge" afschuifsnelheden, is het optreden van ongewenste secundaire stromingen tussen de twee cylinders van het apparaat. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt door het uit balans raken van de binnenste cylinder. Het gebruik van stijver torsiemateriaal kan dit weliswaar enigszins verhelpen, maar heeft als groot nadeel dat de nauwkeurigheid van de metingen van de afschuifspanningen ontoelaatbaar naar beneden gebracht wordt. Volgens Cogswell dissiperen de secundaire stromingen, die ontstaan bij het uit balans geraken van de binnenste cylinder, meer energie dan de simpele concentrische stromingen.

BIJLAGE 1.1



Figuur 19. De "Couette-Hatschek" viscometer, waarbij de smelt onder druk gezet kan worden.

BIJLAGE 1.2

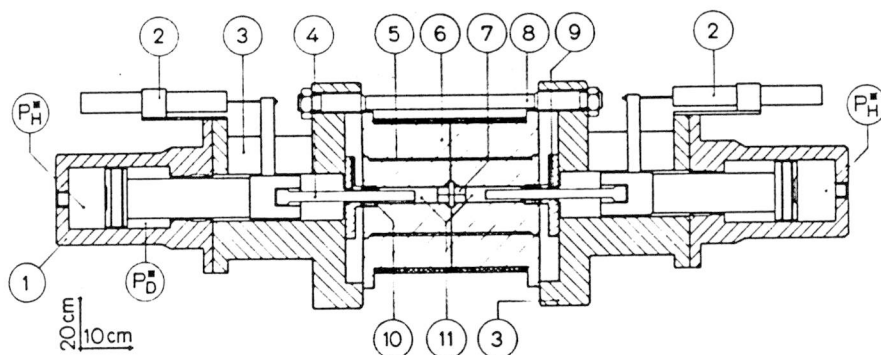
De hoge druk capillair viscometer.

Met dit type viscometer kunnen bij hogere drukken viscositeitsmetingen gedaan worden doordat er aan beide zijden van het capillair een hydrostatische druk opgebouwd kan worden. Deze drukopbouw geschiedt door drukregeling over hydraulische cylinders aan het begin en aan het het eind van het capillair. figuur 20 geeft het door Karl (lit.18) ontwikkelde apparaat weer. Met dit apparaat is het mogelijk viscositeitsmetingen te doen tot 5000 (!) atm. De globale werking van het apparaat is als volgt:

er wordt door een hydraulisch reservoir steeds een druk afgegeven, die vervolgens door een fijn instelbare regelaar die op twee tegenover elkaar gerichte hydraulische cylinders werkt en , naar gelang de stromingsrichting van de polymeersmelt door het capillair, de druk aan één zijde (de tegendruk) relatief vermindert ten opzichte van de druk aan de andere zijde van het capillair. De belangrijkste onderdelen van dit apparaat zijn (fig.20): een thermostaat, aan de buitenzijde hiervan aansluitend een tussenstuk om de zuigerbeweging en drukoverbrenging te registreren, en aan beide zijden van het apparaat de hydraulische cylinders. In de thermostaat is het capillair aangebracht ($D=1.5\text{mm}$, $L/D=37$), in de beide daarop aansluitende polymeereservoirs ($D=15\text{mm}$) bewegen de zuigers die met een instelbare pakking van teflon en brons afgedicht zijn. De thermostaat van het apparaat van Karl was tot $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ instelbaar, waarbij de temperatuur tot $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ nauwkeurig regelbaar was. De volume verandering van de smelt aan beide zijden van het capillair wordt door de twee verplaatsingopnemers (met een hoge lineairiteit) geregistreerd. Op deze manier kan het gemiddelde soortelijk volume in het capillair bepaald worden. De registratie van de drukken gebeurt aan beide zijden van de zuigers.

BIJLAGE 1.2

Hierin rust ook het grootste nadeel (naast de lekproblemen): er wordt bij hoge drukken aan beide zijden van het capillair een klein drukverschil gemeten (kracht op de zuigers). De wrijvingskrachten op de zuigers in acht genomen kunnen er dan zeer grote fouten gemaakt worden.

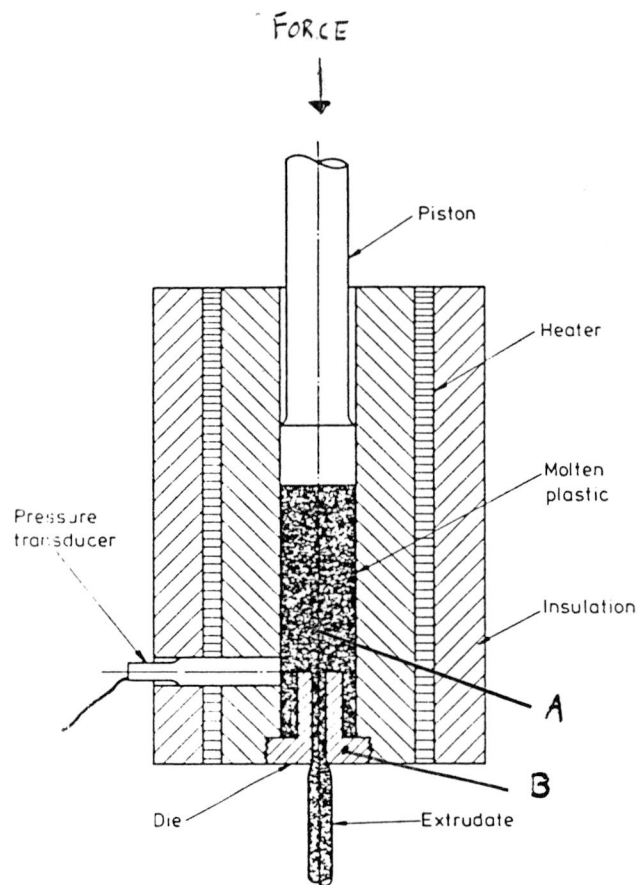


Schematische Darstellung des Kapillarviskosimeters ohne Meß-, Steuer- und Regeleinheit. 1: Hydraulikzylinder, 2: Wegaufnehmer, 3: Zwischenstück, 4: Hochdruckkolben, 5: Heizung und Temperaturmessung, 6: Thermostat, 7: Kapillare, 8: Verschraubung, 9: Vakuumanschluß, 10: Dichtungspaket, 11: Probenraum. P_H^* : Höchstdruck (nicht reibungskorrigiert). P_D^* : Differenzdruck (nicht reibungskorrigiert).

Figuur 20. Schematische weergave van de (onder druk te zetten) capillair viscometer (zonder meet- stuur- en regeleenheden).

BIJLAGE 1.3

De extrusie viscometer die Choi (lit.22) ontwikkelde kan worden gezien als twee capillairen in serie, waarbij het eerste capillair (het voorraadvat) wordt gebruikt voor de viscositeitsmetingen. Het tweede capillair dient als weerstand waarmee met verschillende capillairlengtes en capillairdiameters de gemiddelde druk in het eerste capillair, bij een bepaalde zuigersnelheid, gevarieerd kan worden. Figuur 21 geeft een schematische weergave van het apparaat weer.



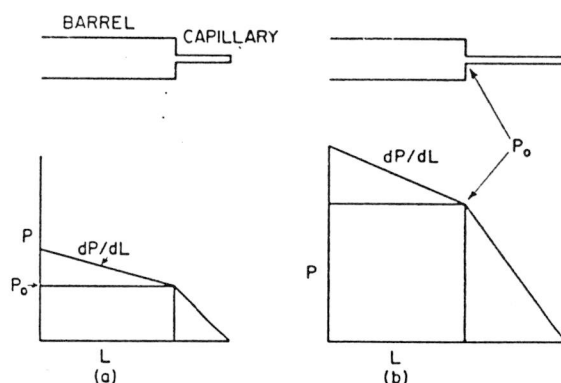
Figuur 21. Doorsnede van de viscometer, A: meetcapillair (voorraadvat), B: capillair ter drukverhoging in het meetcapillair.

BIJLAGE 1.3

Afhankelijk van het gebruikte polymeer en de capillairen die gebruikt worden, kunnen zonder veel problemen gemiddelde hydrostatische drukken in de voorraad cylinder gehaald worden tot ca 1500 atm. wanneer er geen tweede capillair gebruikt wordt, kunnen er stromingsdata verkregen worden bij atmosferische druk.

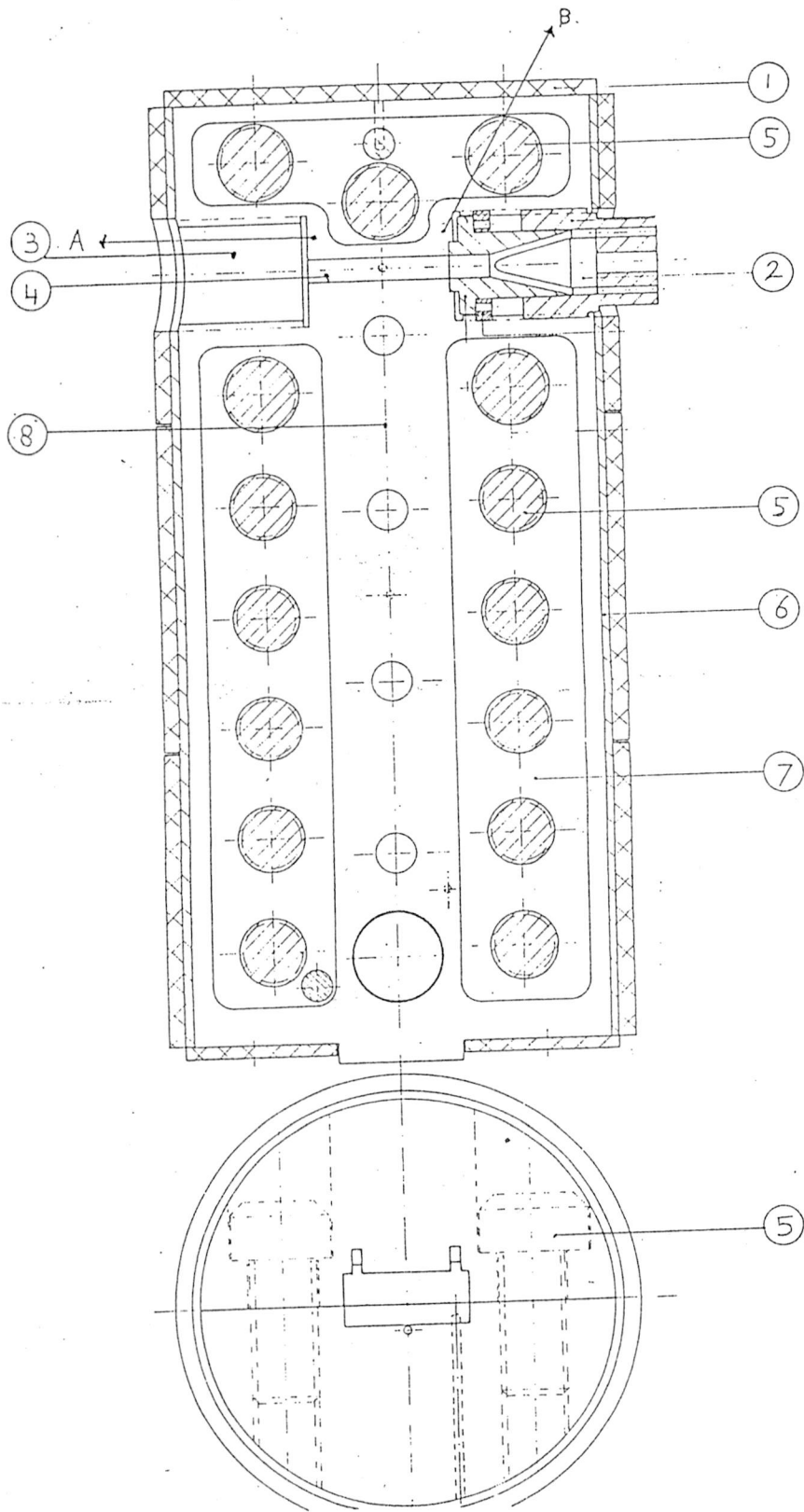
Choi haalde met dit apparaat afschuifsnelheded van 0.00712 tot 7.12 s^{-1} , de diameter van de voorraad cylinder was 1 cm.

Om lekproblemen bij de zuiger tegen te gaan werd een speciaal ontworpen teflon zuiger aangebracht. Voordeel hiervan was ook dat de wrijving tussen de zuiger en voorraadvat sterk gereduceerd werd. Het drukverloop (fig.22) in het voorraadvat bij een constante afschuifsnelheid (zuigersnelheid) wordt bepaald door de kracht te meten die bij constante zuigersnelheid op de zuiger werkt. De benodigde kracht zal bij het legen van het vat afnemen.

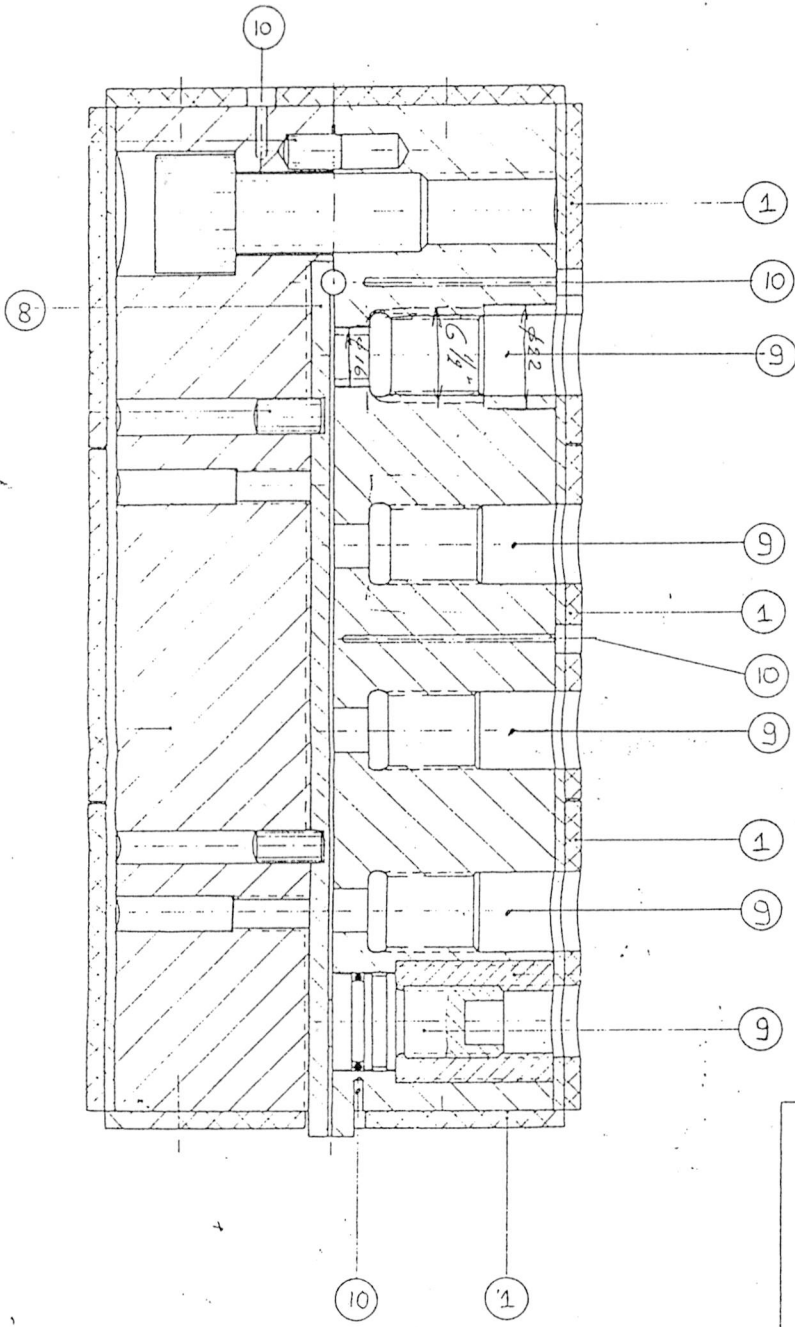


Figuur 22. schematische weergave van het drukverloop in het eerste capillair van de viscometer, gekoppeld aan een capillair met kleine (a) en grote (b) lengte.

BIJLAGE 2



BIJLAGE 2

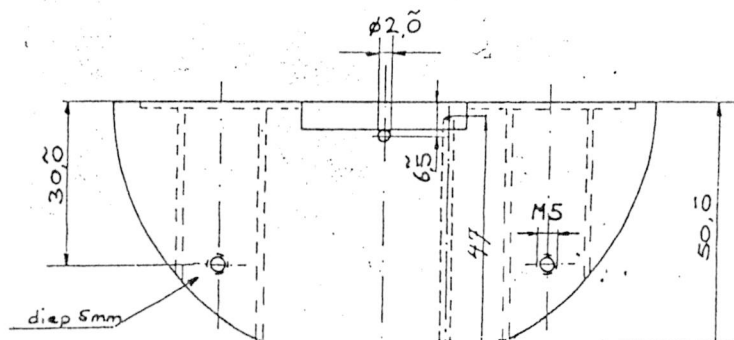
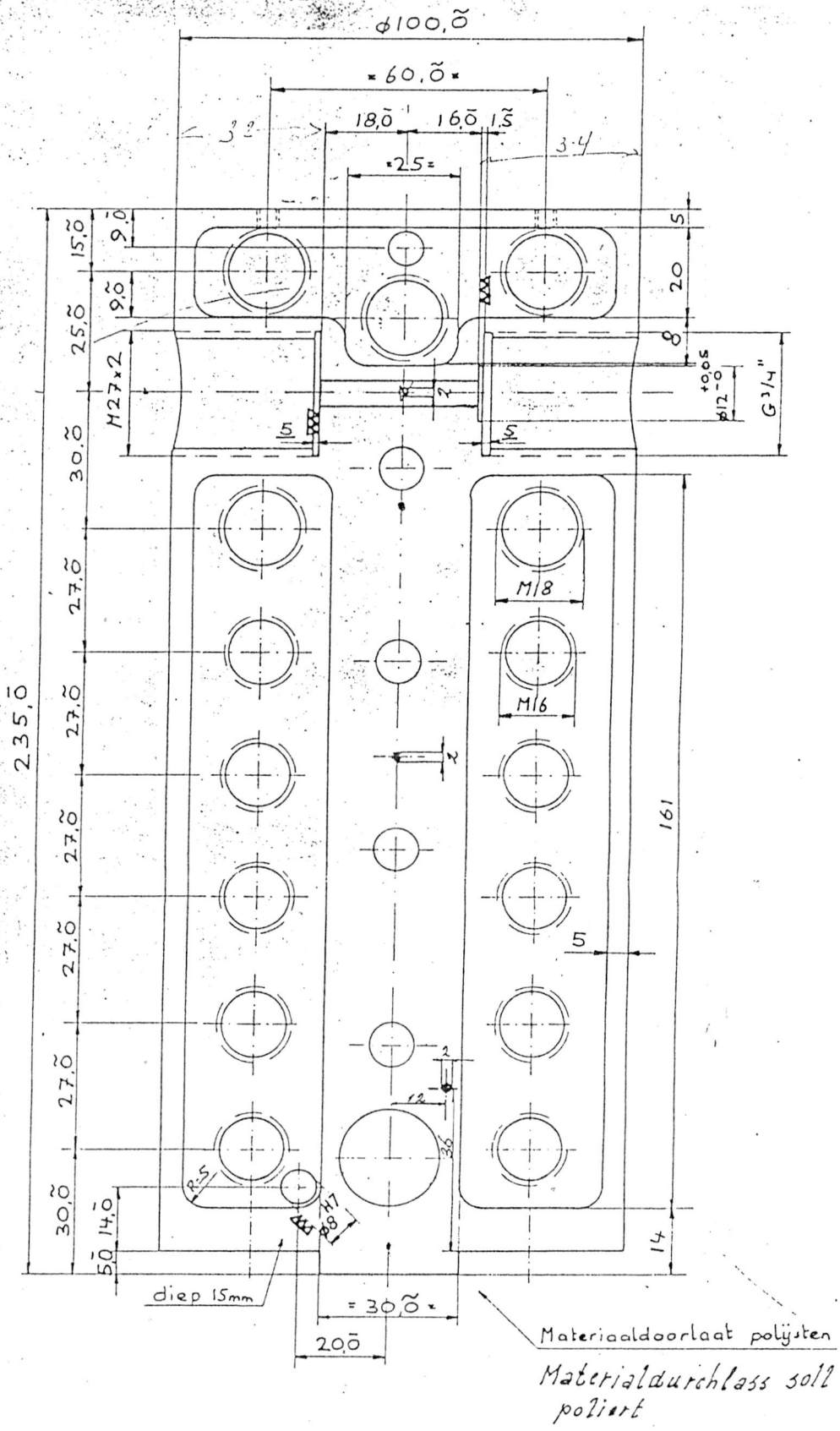


- 1 verwarmingselementen
- 2 bypass
- 3 aansluiting extruder
- 4 spleetingong
- 5 bouten
- 6 koperen mantel
- 7 contact oppervlak v/d twee kopelften
- 8 spleet, verwisselbaar
- 9 drukmeteravttingen
- 10 thermokoppelvattingen
- 11 knijpmechanisme

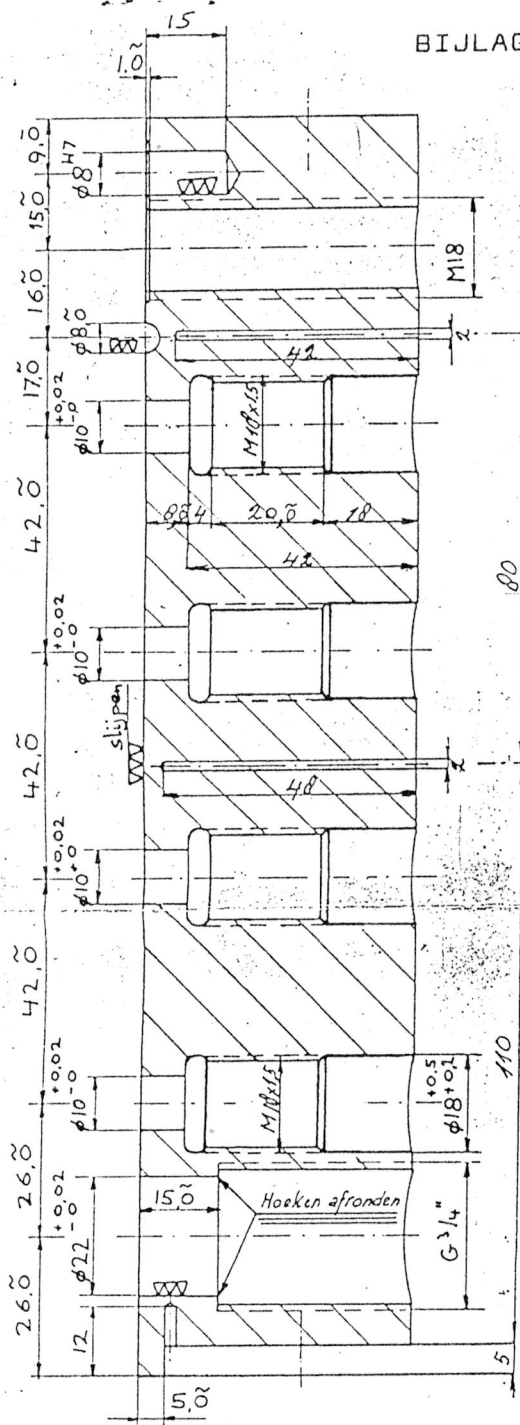
A, B lekplaatsen

Vervangt:	Mat.	Bew.	
Toleranties 25 μ = 10.5 25 μ = 10.2 25 μ = 10.1 25 μ = 10.05 25 μ = 10.02 25 μ = 10.01 25.00 = 10.005 enz.	Omschrijving (<i>Viskosimeter</i>)	Sch.: 1:1	
	VISCOSIMETER <small>Auteursrechten voorbehouden volgens de wet</small>	Get.: L. Wolters.	Get.: L. Wolters.
		Proj.: AM	Gez.:
		Form. A2	Gez.:
CONSTRUCTIEBUREAU ALGEMENE DIENSTEN TNO-INSTITUTEN ZUIDPOLDER DELFT SCHOEMAKERSTRAAT 97		Nr.: F1165-Q Dat.: 2.5-1-71	

BIJLAGE 2



BIJLAGE 2



Matrjshelft moet overeen-
komen met matrjshelft Pos.13

Formenhälft soll der Formen-
hälft Pos.13 entsprechen.

Bearbeitungsvorschrift

Vorbereitung, danach Entfernen der
Spannungen durch Glühen.
Sodann Nacharbeit ohne Verwendung
von Hartmetall. 0,3 mm tief Nitrieren.
Schraubgewinden wiech Nitrieren.
Schleifen und Polieren.

Bewerkingsvoorschrift:

Voorwerken gevolgd door spanningsvrij-
gloeien. Daarna nawerken zonder ge-
bruik van hardmetaal. 0,3 mm diep
nitriren, schroefdraden zacht nitriren.
Slijpen en polijsten

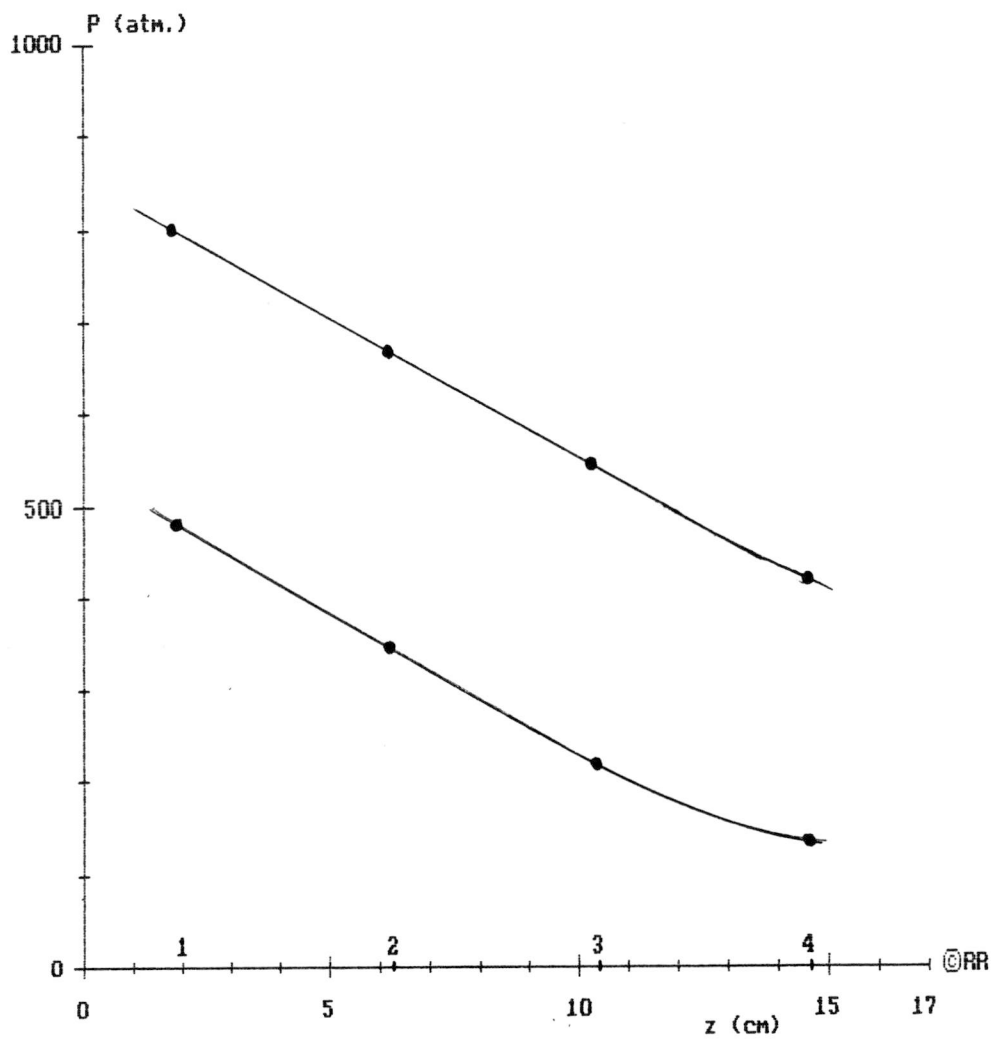
9

Vervangt:		Mat. Nitroerstaal	Bew. ∇
Toleranties 25.00 = ±0.5 25.00 = ±0.2 25.00 = ±0.1 25.00 = ±0.05 25.00 = ±0.02 25.00 = ±0.01 25.00 = ±0.005 enz.	Omschrijving (Formenhälft) MATRUSHELFT	Sch.: 1:1 Proj.: AM	Get.: L. Wolters Gez.: Nr.: F1165-1
Auteursrechten voorbehouden volgens de wet		Form. A2	Gez.: /

BIJLAGE 3
Grafische verwerking
van de meetresultaten
(Figuur 23-43)

BIJLAGE 3

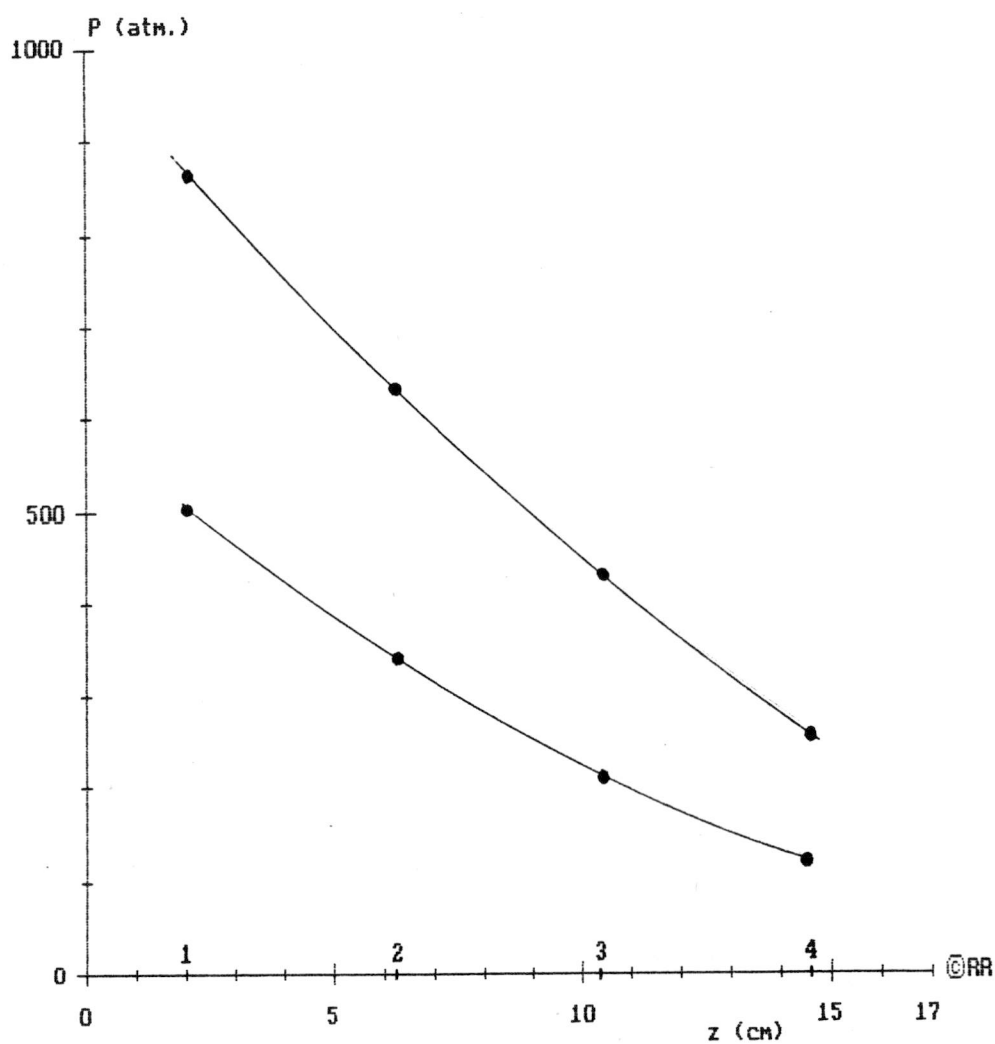
O.K.



Figuur 23. De druk P als functie van de plaats z in de spleet, gemeten op 4 equidistante plaatsen (1-4). A: open spleet, B: geknepen spleet.
($1dpe$, $T = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{\gamma} = 50\text{ s}^{-1}$)

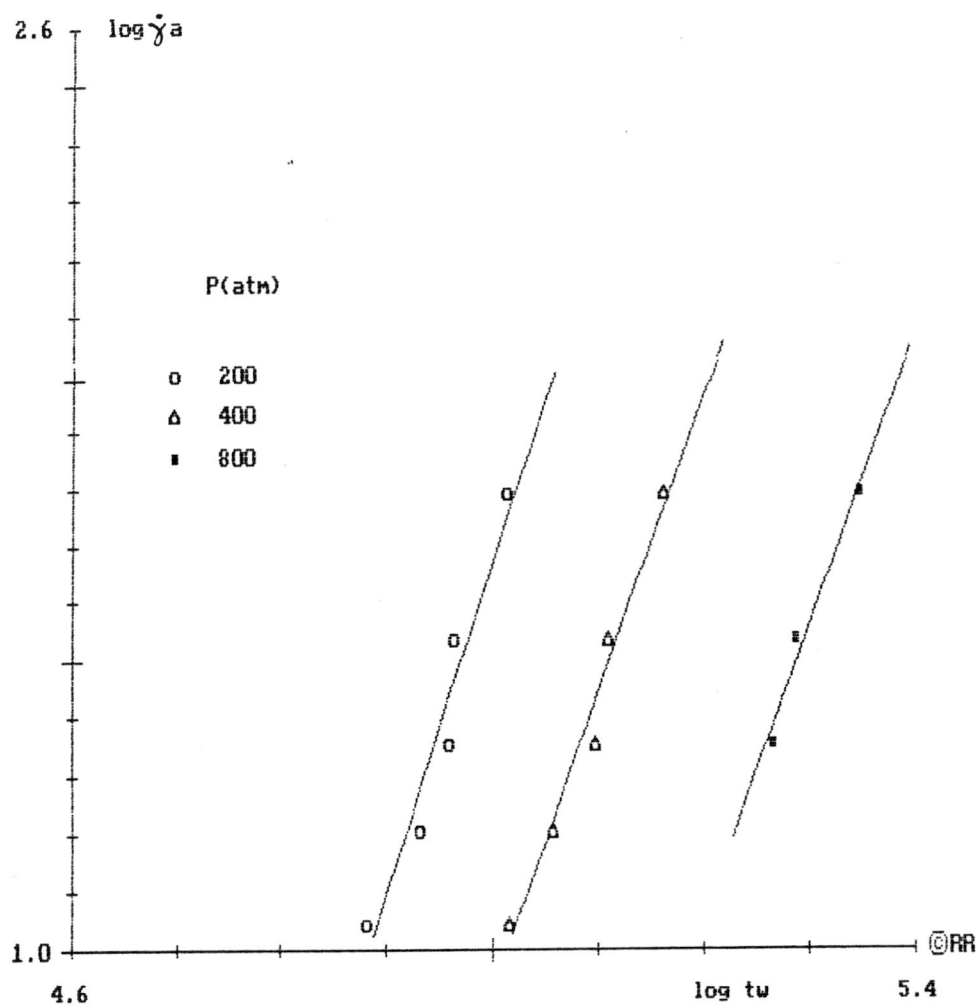
BIJLAGE 3

O.K.



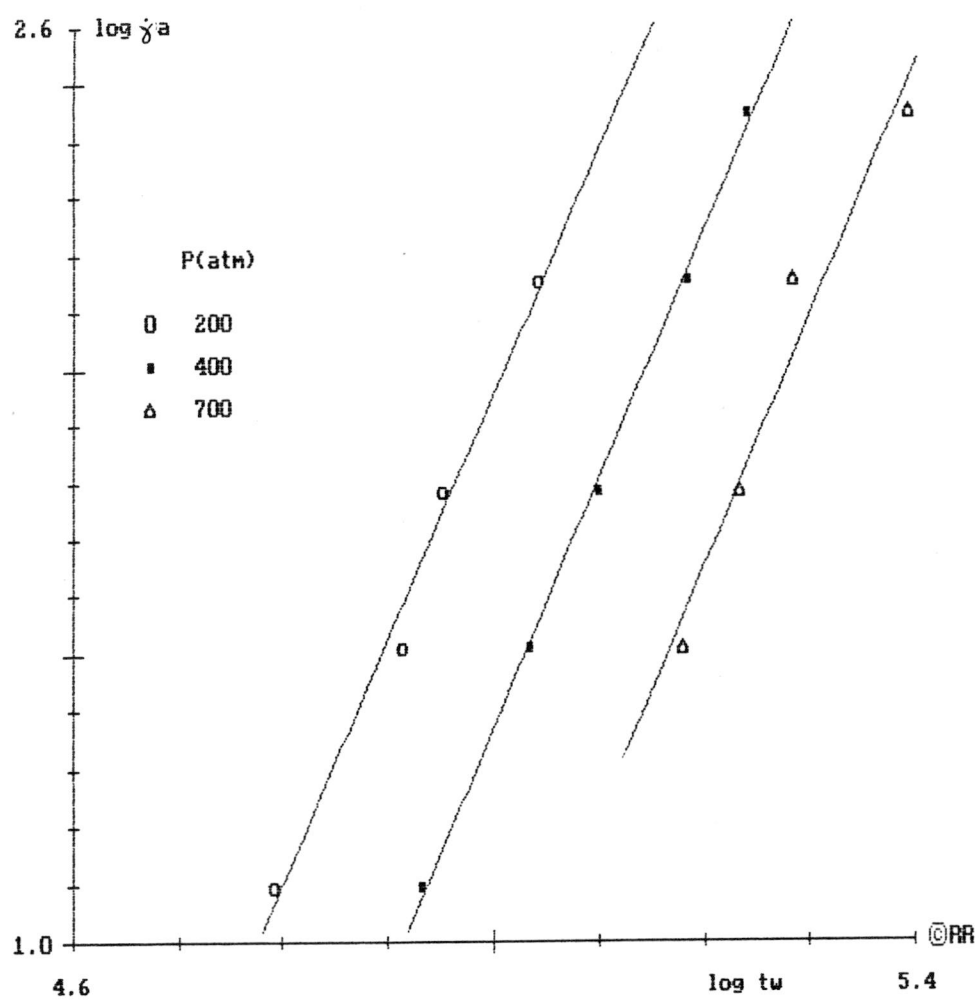
Figuur 24. De druk P als functie van de plaats z in de spleet, gemeten op 4 equidistante plaatsen (1-4). A: open spleet, B: geknepen spleet.
(μs , $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma} = 50\text{ s}^{-1}$)

BIJLAGE 3



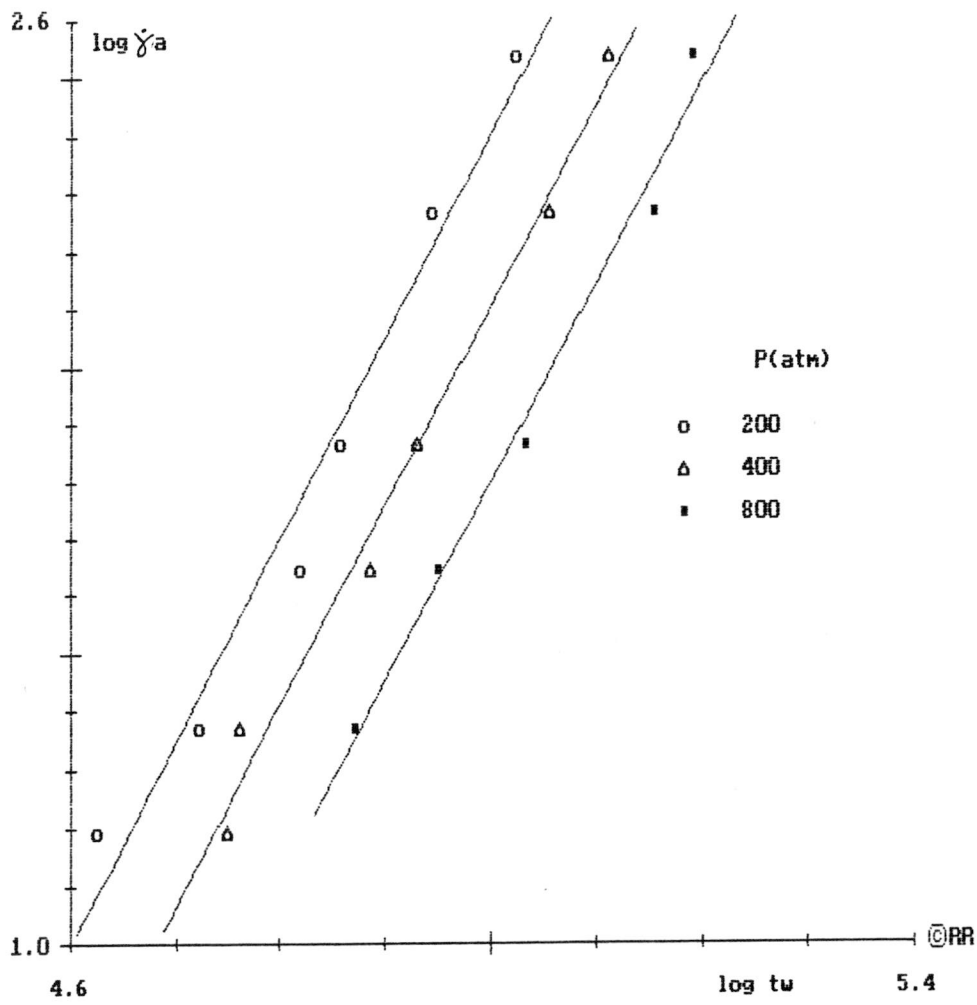
Figuur 25. $\log \dot{\gamma}_A$ als functie van $\log T_w$ bij drie verschillende drukken (ps, $T = 190$ °C)

BIJLAGE 3



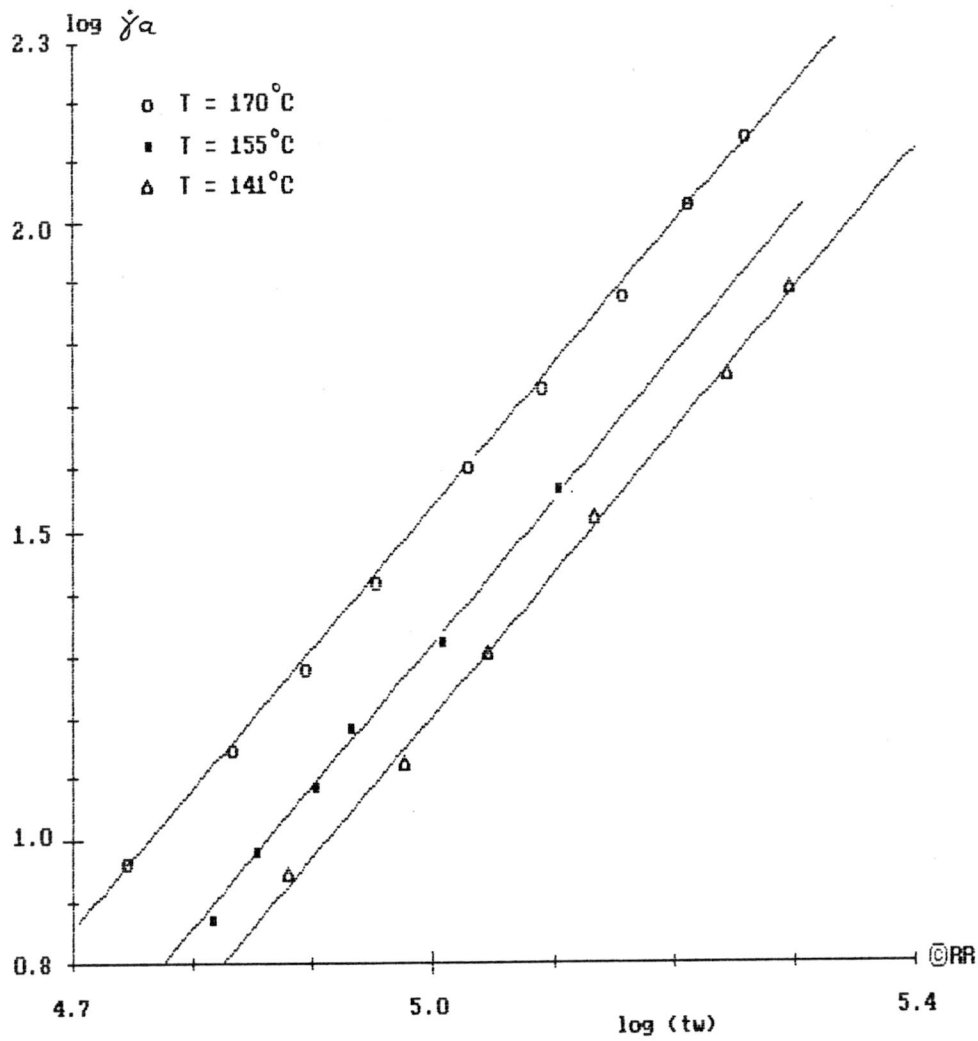
Figuur 26. $\log \dot{\gamma}_a$ als functie van $\log T_w$ bij drie verschillende drukken (ps, $T = 200^\circ\text{C}$)

BIJLAGE 3



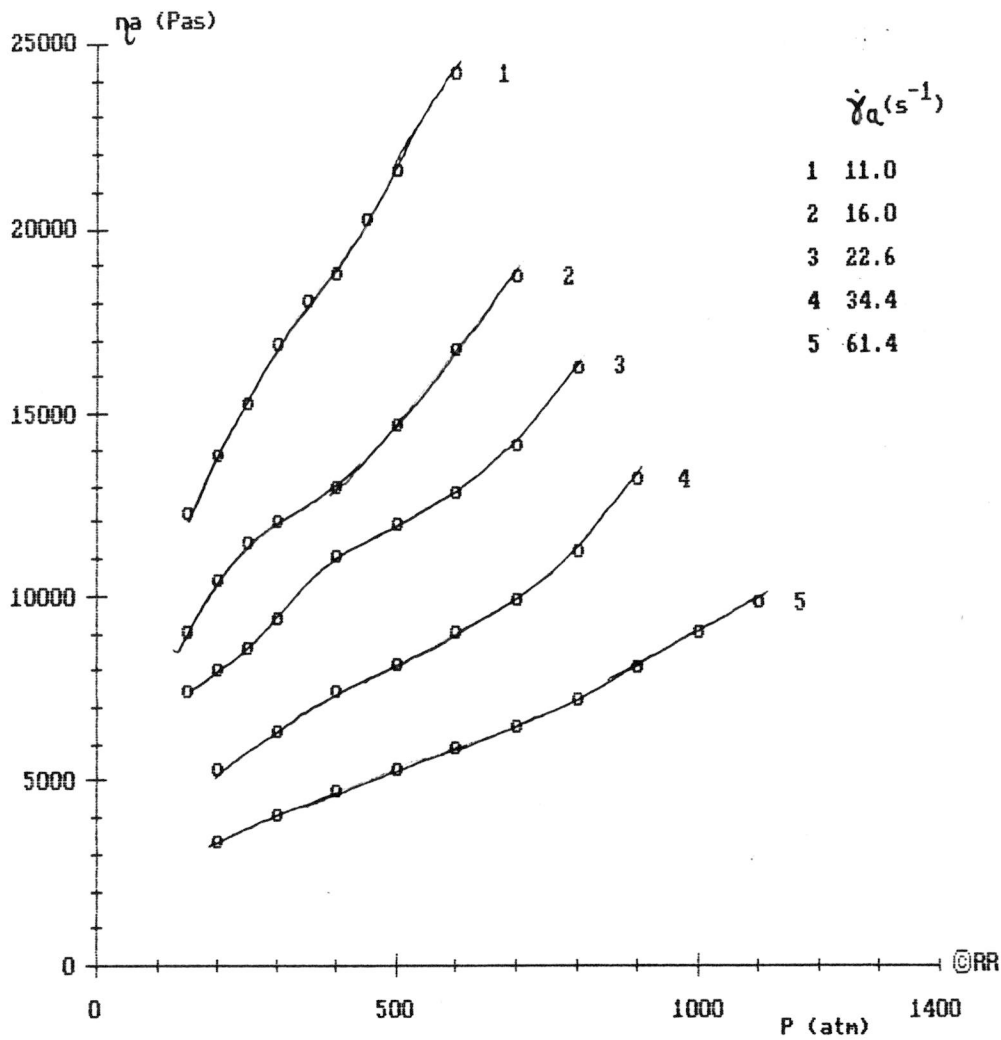
Figuur 27. $\log \dot{\gamma}_a$ als functie van $\log T_w$ bij drie verschillende drukken (ps, $T = 220$ °C)

BIJLAGE 3



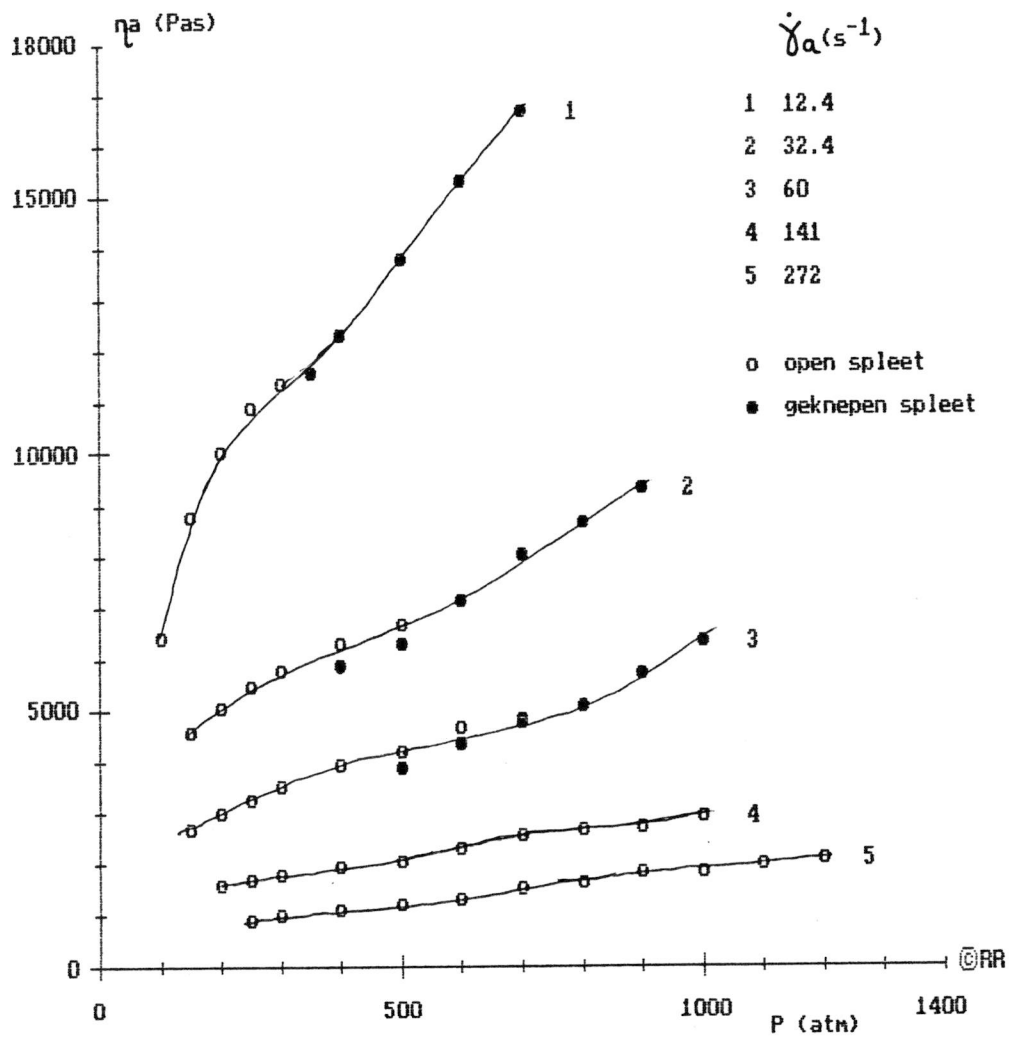
Figuur 28. $\log \dot{\gamma}_a$ als functie van $\log T_w$
 Voor drie verschillende temperaturen (ldpe)

BIJLAGE 3



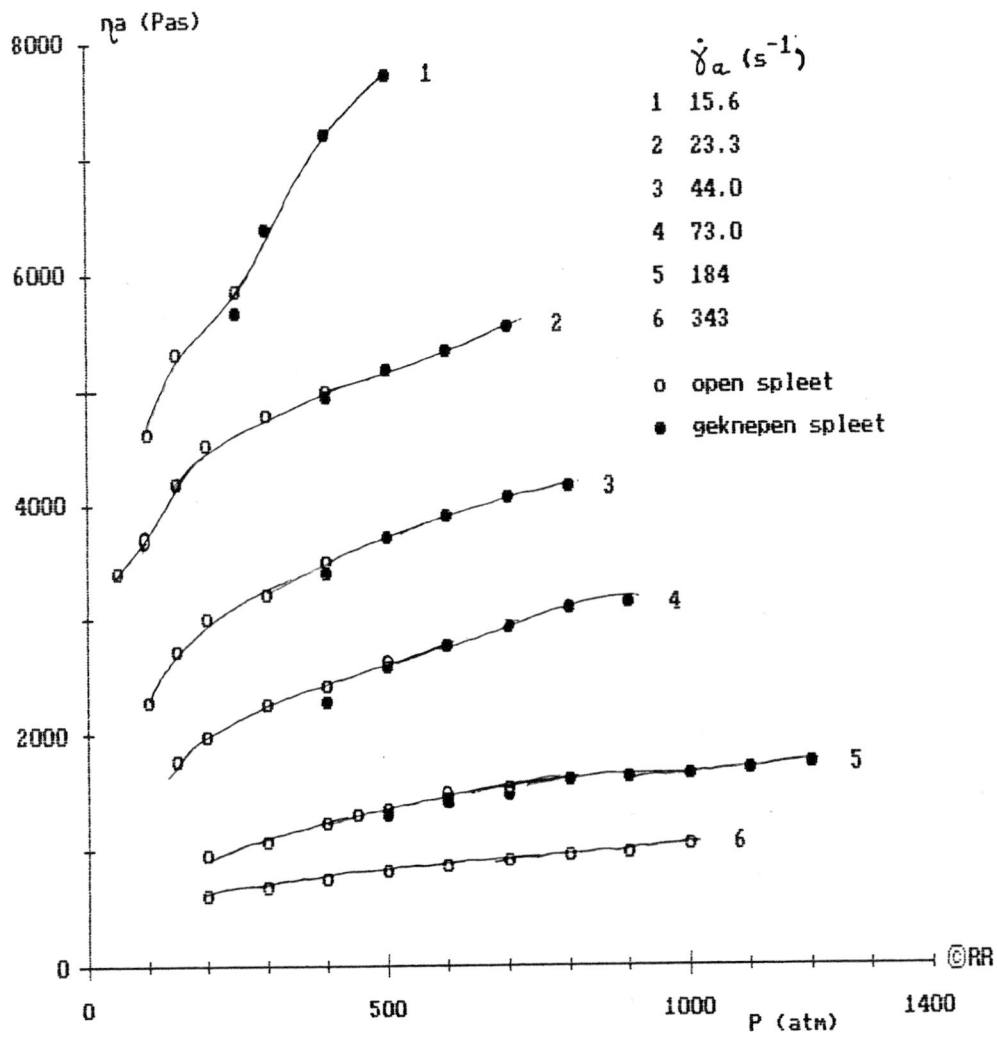
Figuur 29. De schijnbare viscositeit η_a als functie van de druk P bij verschillende schijnbare afschuifsnelheden (ps, $T = 190^\circ C$)

BIJLAGE 3



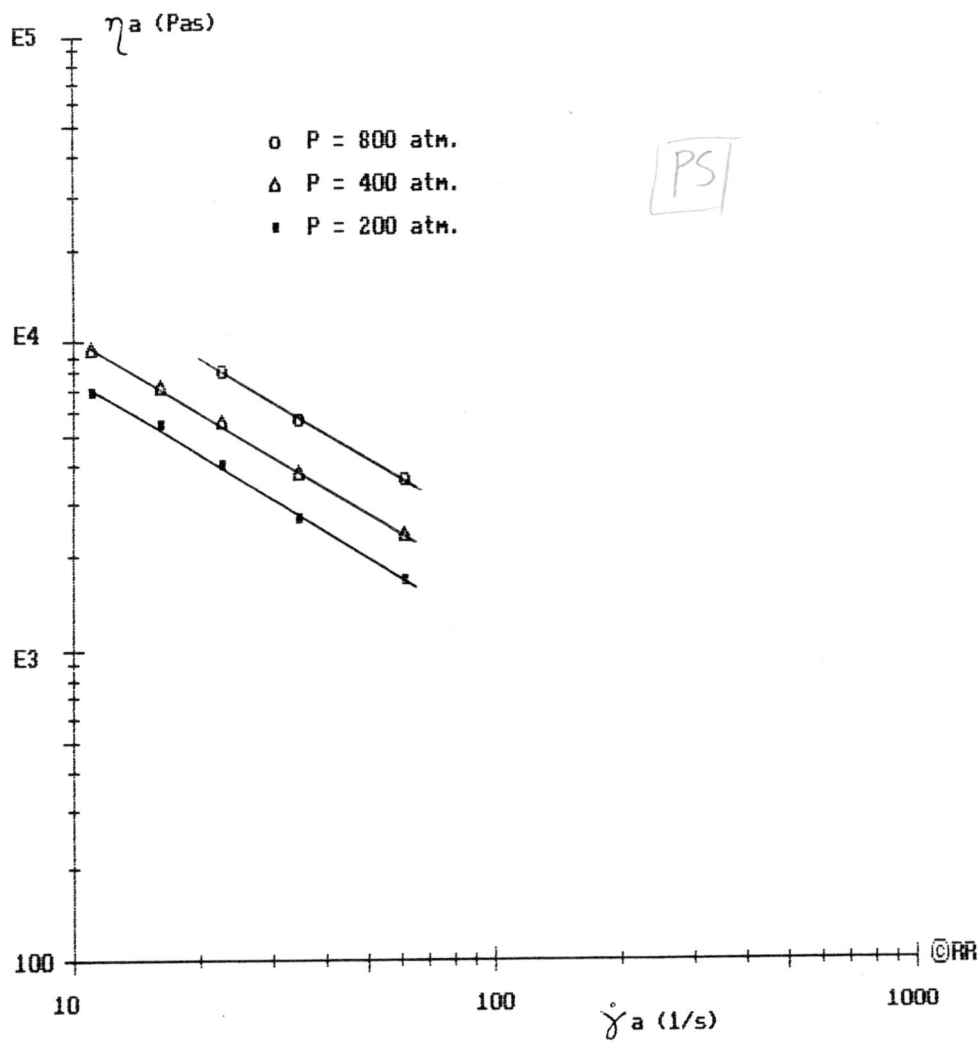
Figuur 30. De schijnbare viscositeit η_a als functie van de druk P bij verschillende schijnbare afschuifsnelheden (ps, $T = 200$ °C)

BIJLAGE 3



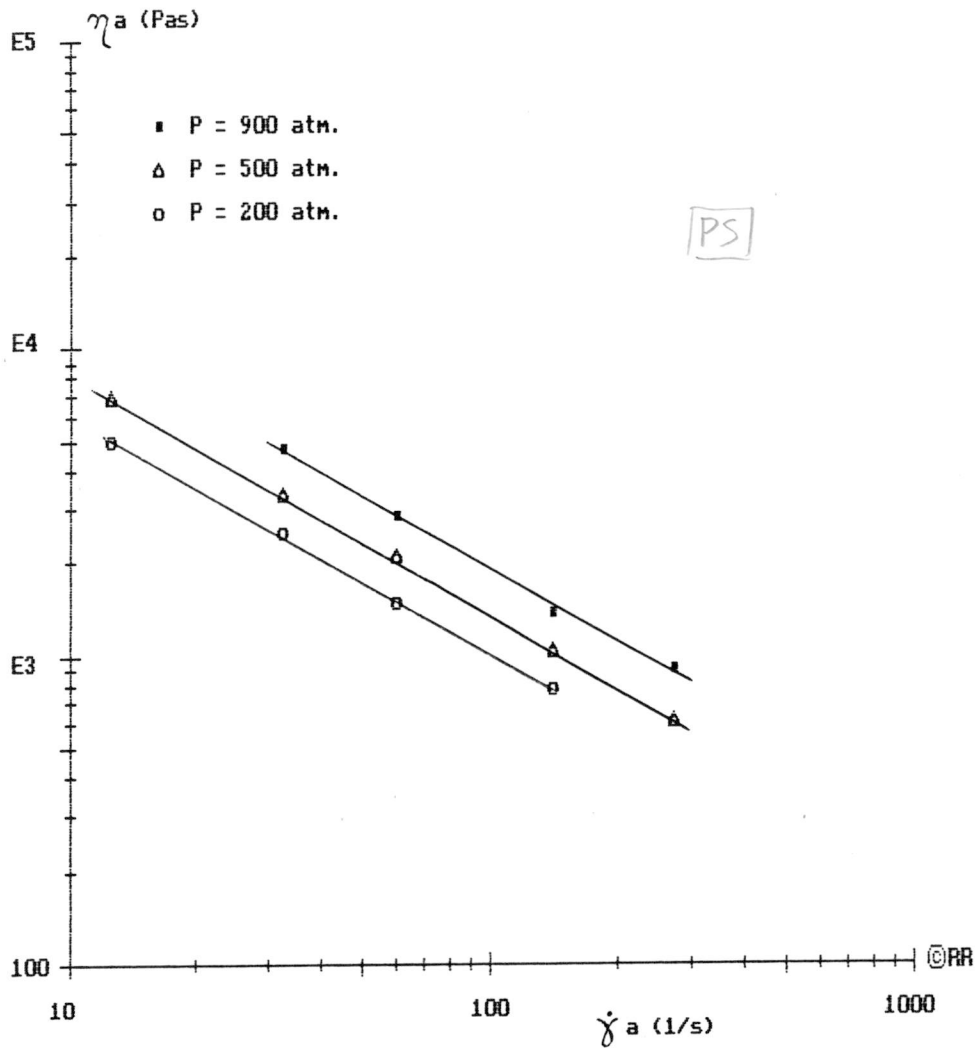
Figuur 31. De schijnbare viscositeit η_a als functie van de druk P bij verschillende schijnbare afschuifsnelheden (ps, $T = 220$ °C)

BIJLAGE 3



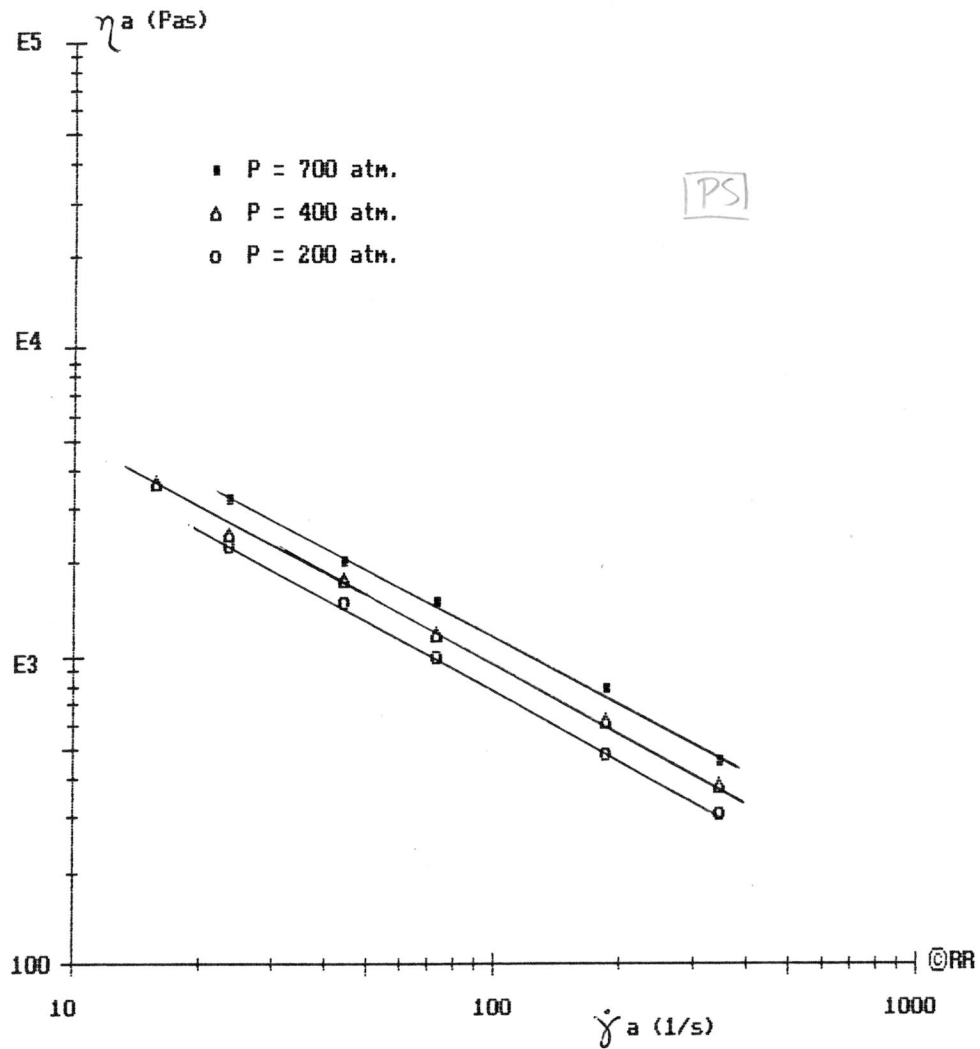
Figuur 32. Log η_a als functie van log $\dot{\gamma}_a$
 bij verschillende drukken (ps, T = 190 °C)

BIJLAGE 3



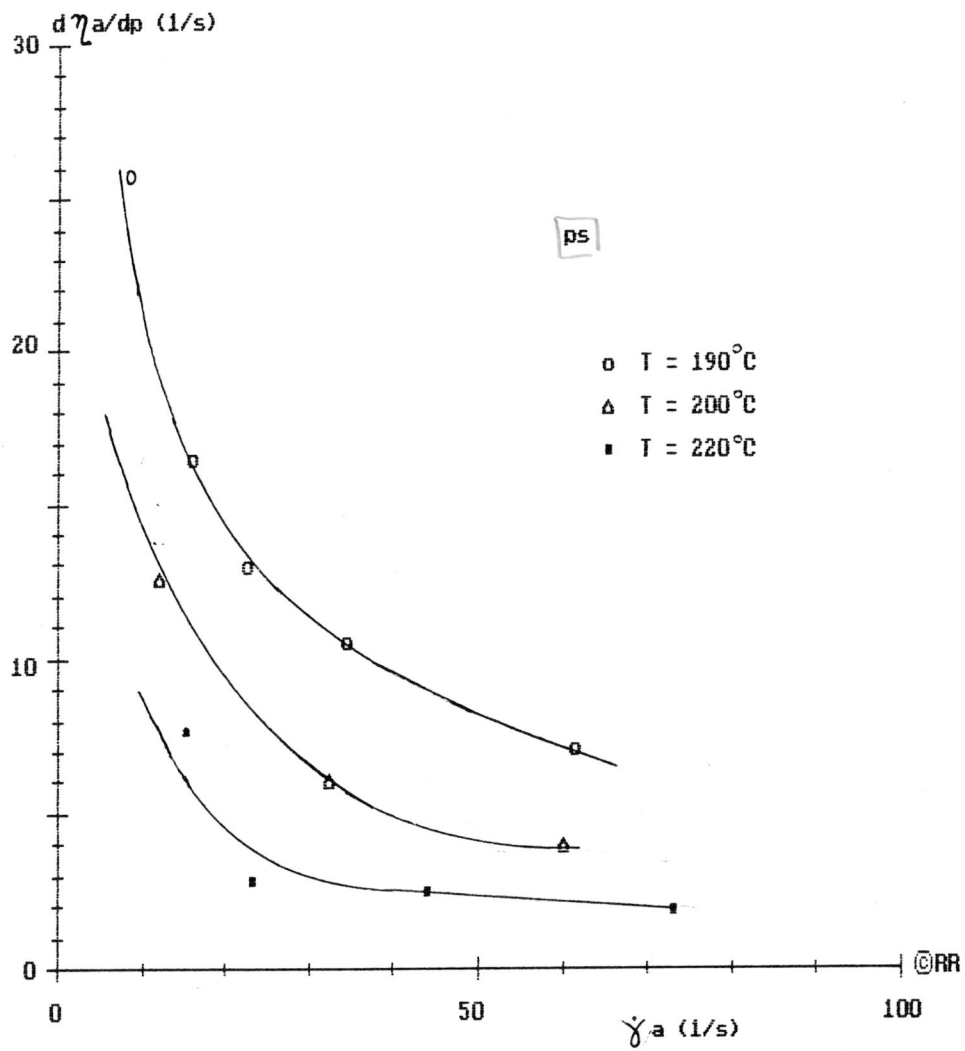
Figuur 33. Log η_a als functie van log $\dot{\gamma}_a$ bij verschillende drukken (ps, T = 200 °C)

BIJLAGE 3



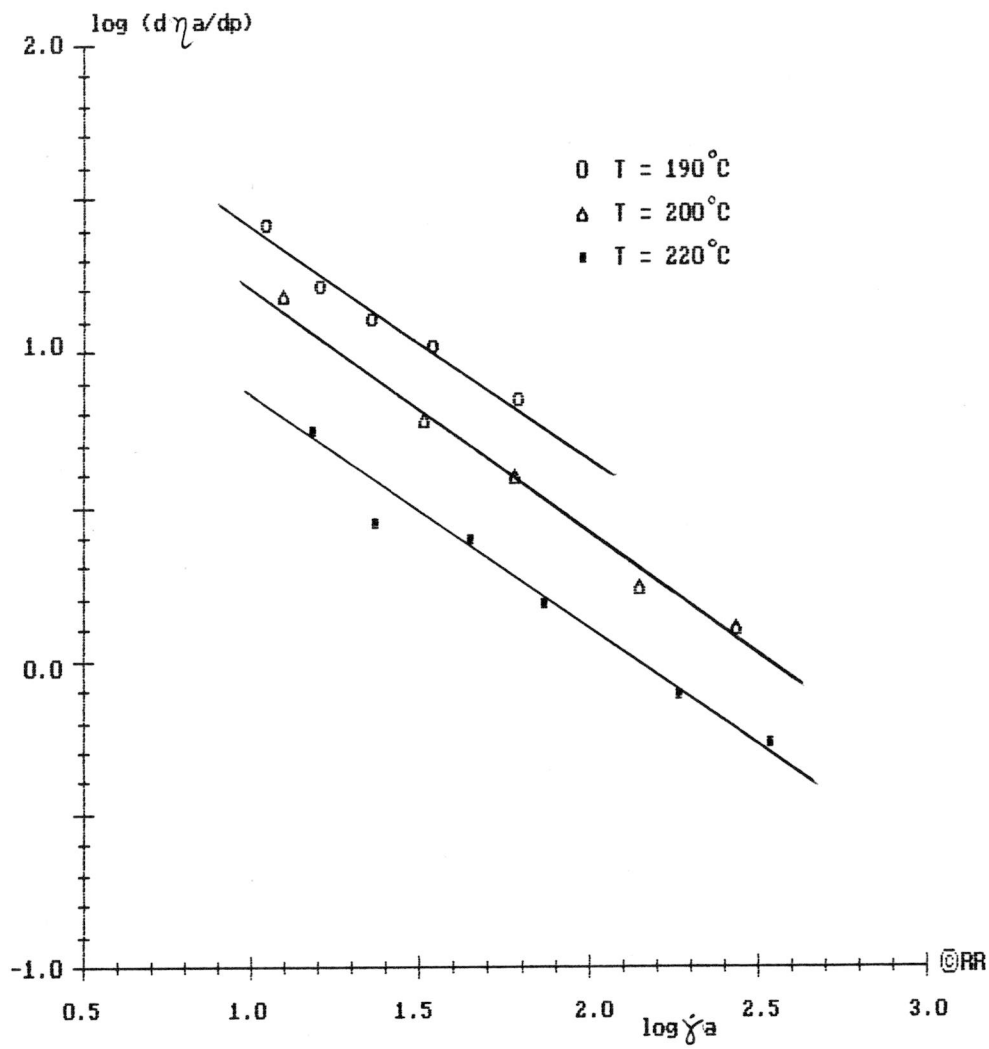
Figuur 34. Log η_a als functie van log $\dot{\gamma}_a$
 bij verschillende drukken (ps, T = 220 °C)

BIJLAGE 3



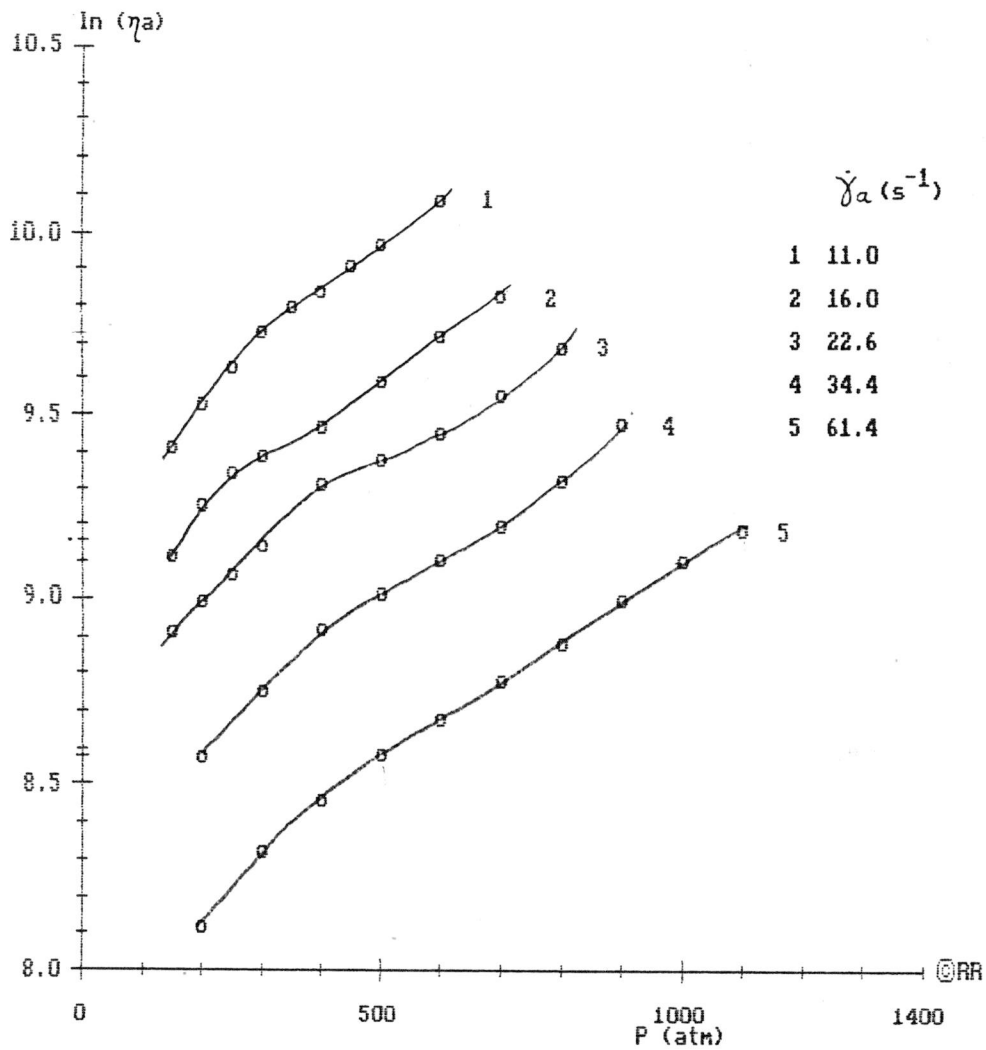
Figuur 35. De drukafhankelijkheid van de viscositeit $(d\eta_a/dP)_{\dot{\gamma}}$ als functie van de schijnbare afschuifsnelheid aan de wand $\dot{\gamma}_a$ bij verschillende temperaturen (ps).

BIJLAGE 3



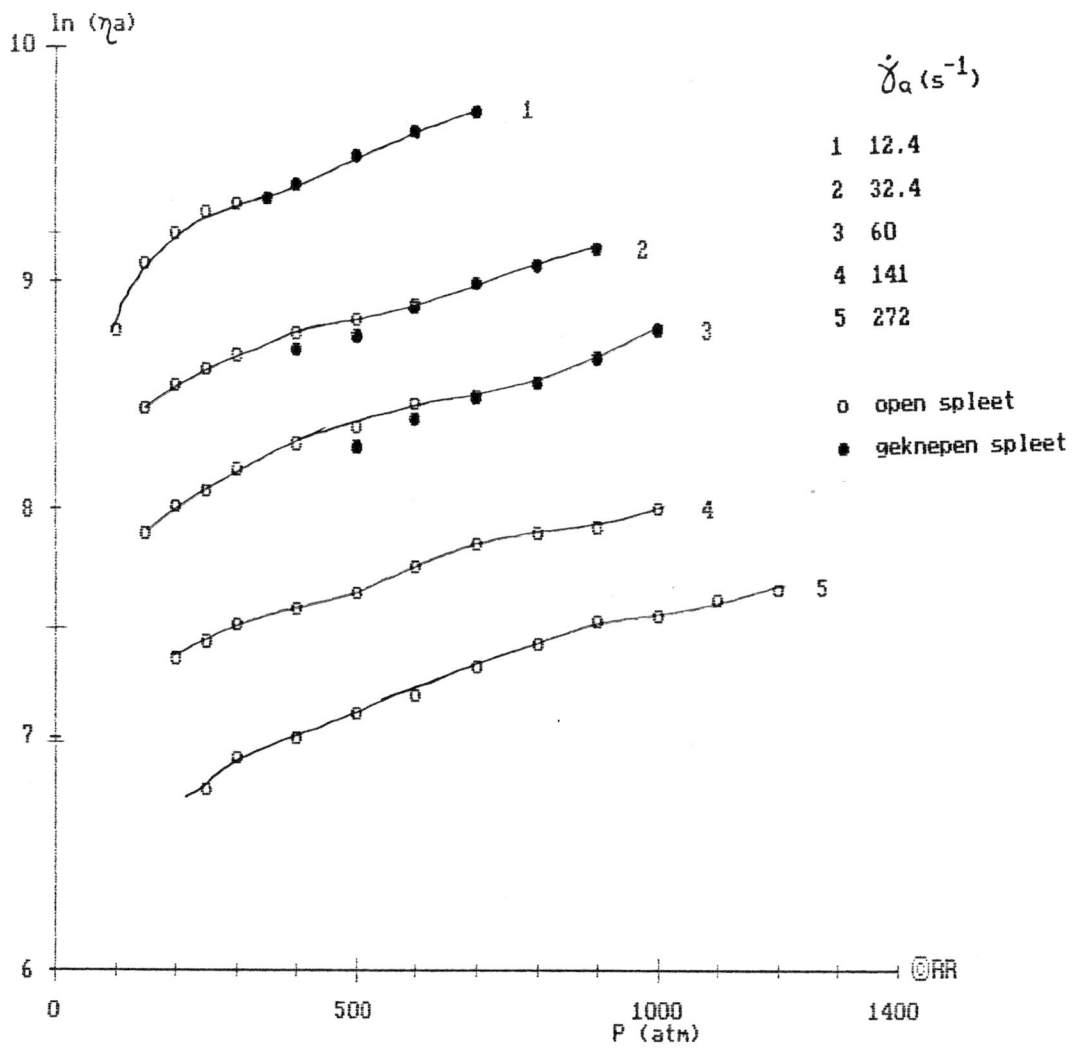
Figuur 36. $\log (d\eta_a/dP) \dot{\gamma}$ als functie van $\log \dot{\gamma}_a$ bij verschillende temperaturen (ps)

BIJLAGE 3



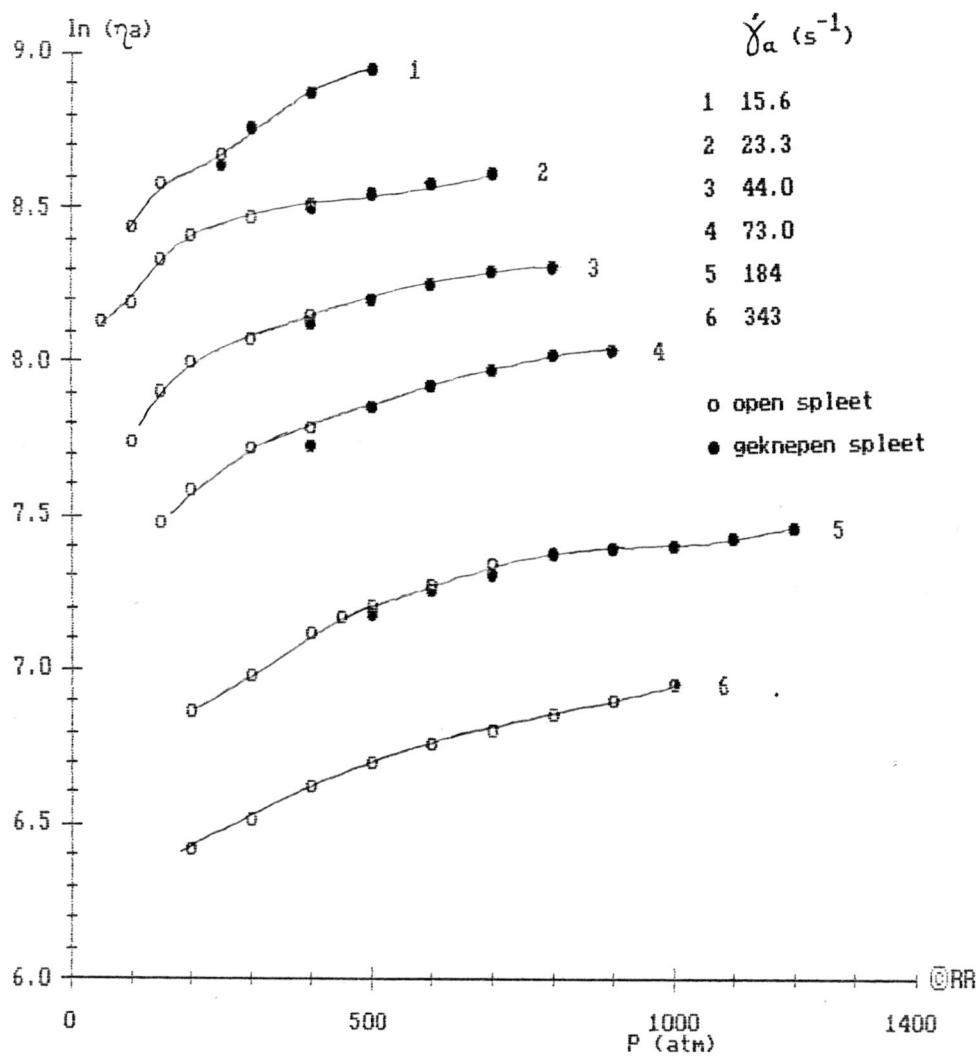
Figuur 37. $\ln \eta_a$ als functie van de druk P
 bij verschillende schijnbare afschuifsnelheden
 (ps, $T = 190$ °C)

BIJLAGE 3



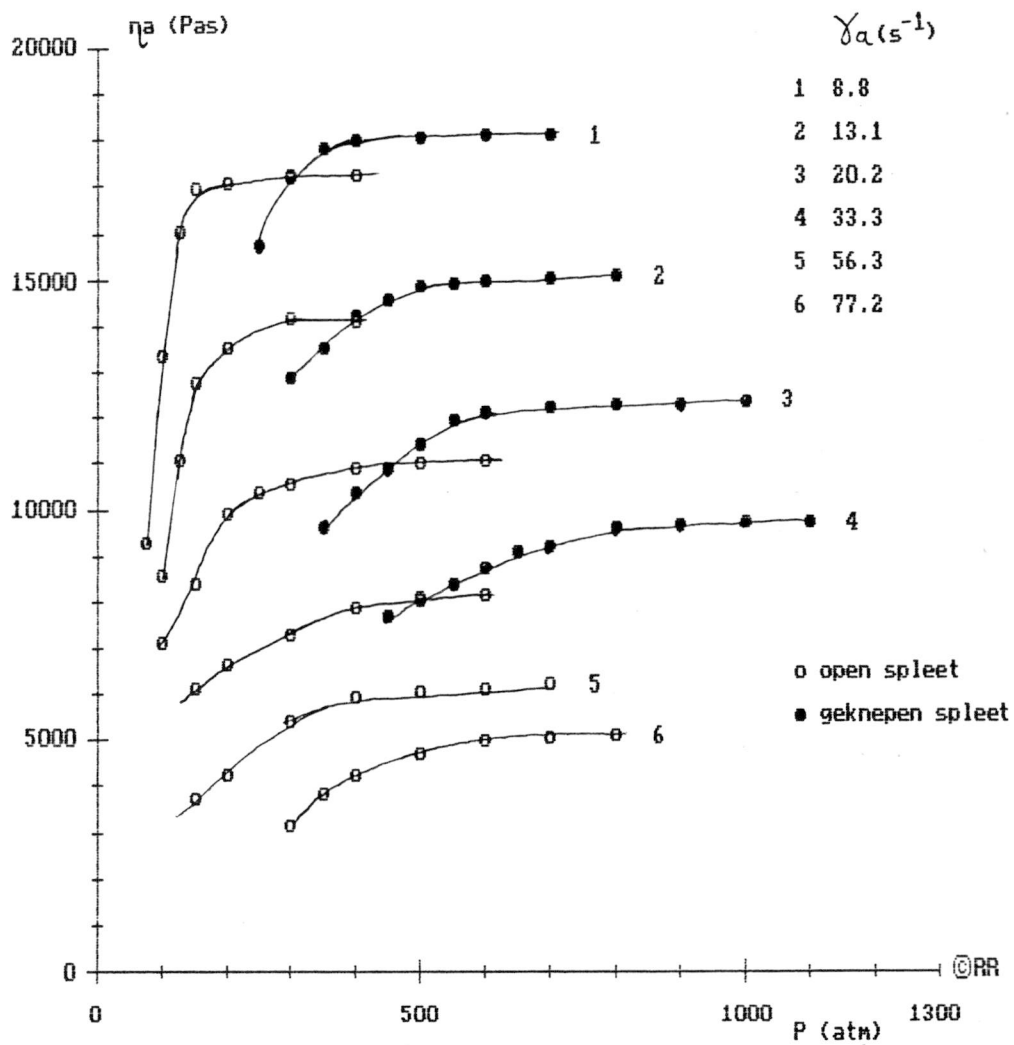
Figuur 38. $\ln \eta_a$ als functie van de druk P
 bij verschillende schijnbare afschuifsnelheden
 (ps, T = 200 °C)

BIJLAGE 3



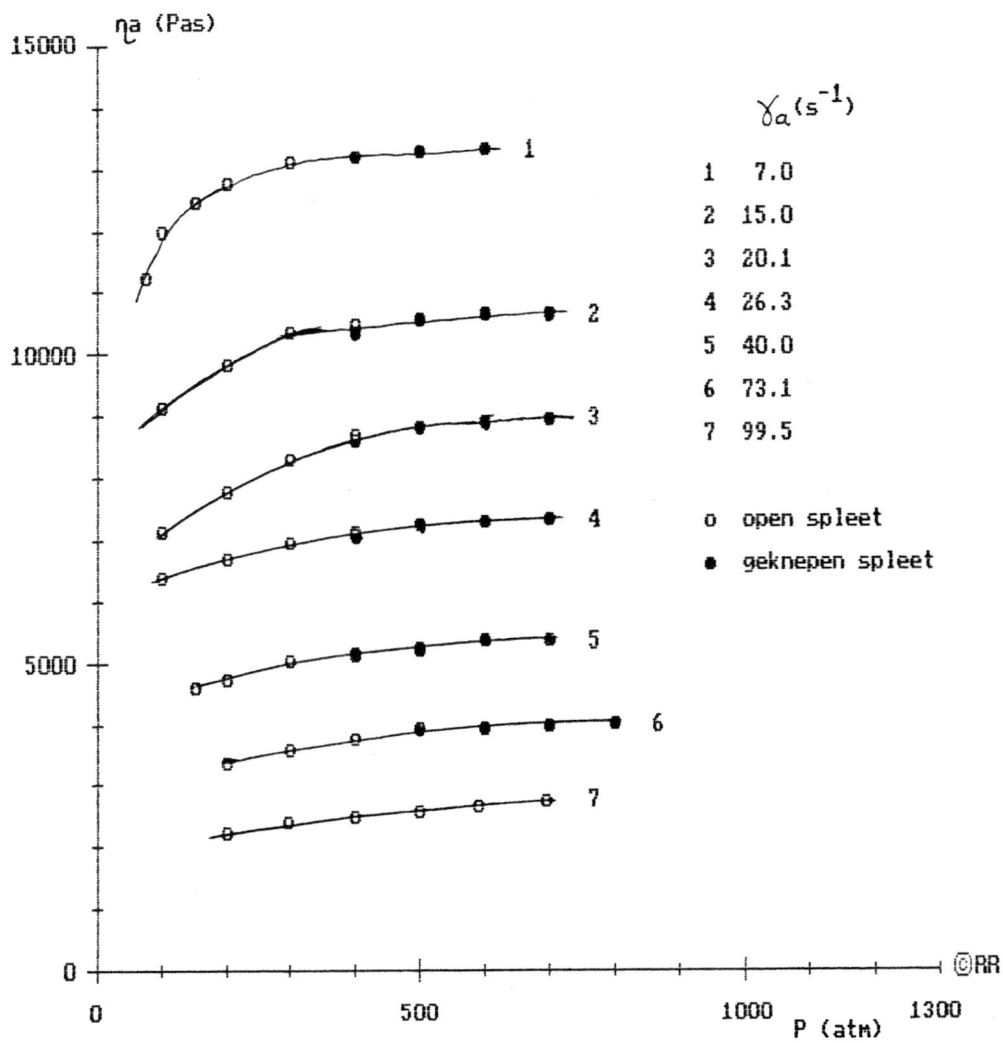
Figuur 39. $\ln \eta_a$ als functie van de druk P
 bij verschillende schijnbare afschuifsnelheden
 (ps, T = 190 °C)

BIJLAGE 3



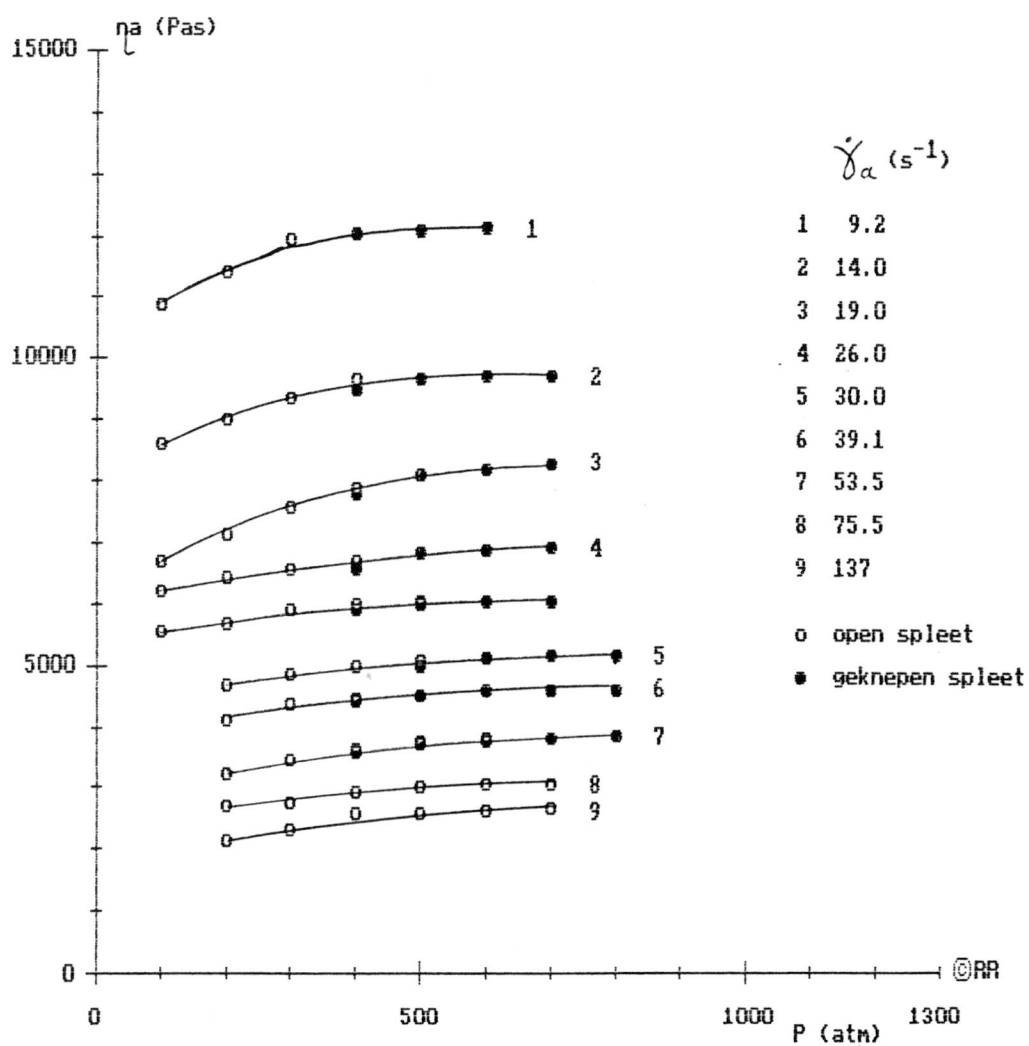
Figuur 40. De schijnbare viscositeit η_a als functie van de druk P bij verschillende schijnbare afschuifsnelheden. (ldpe, $T = 141$ °C)

BIJLAGE 3



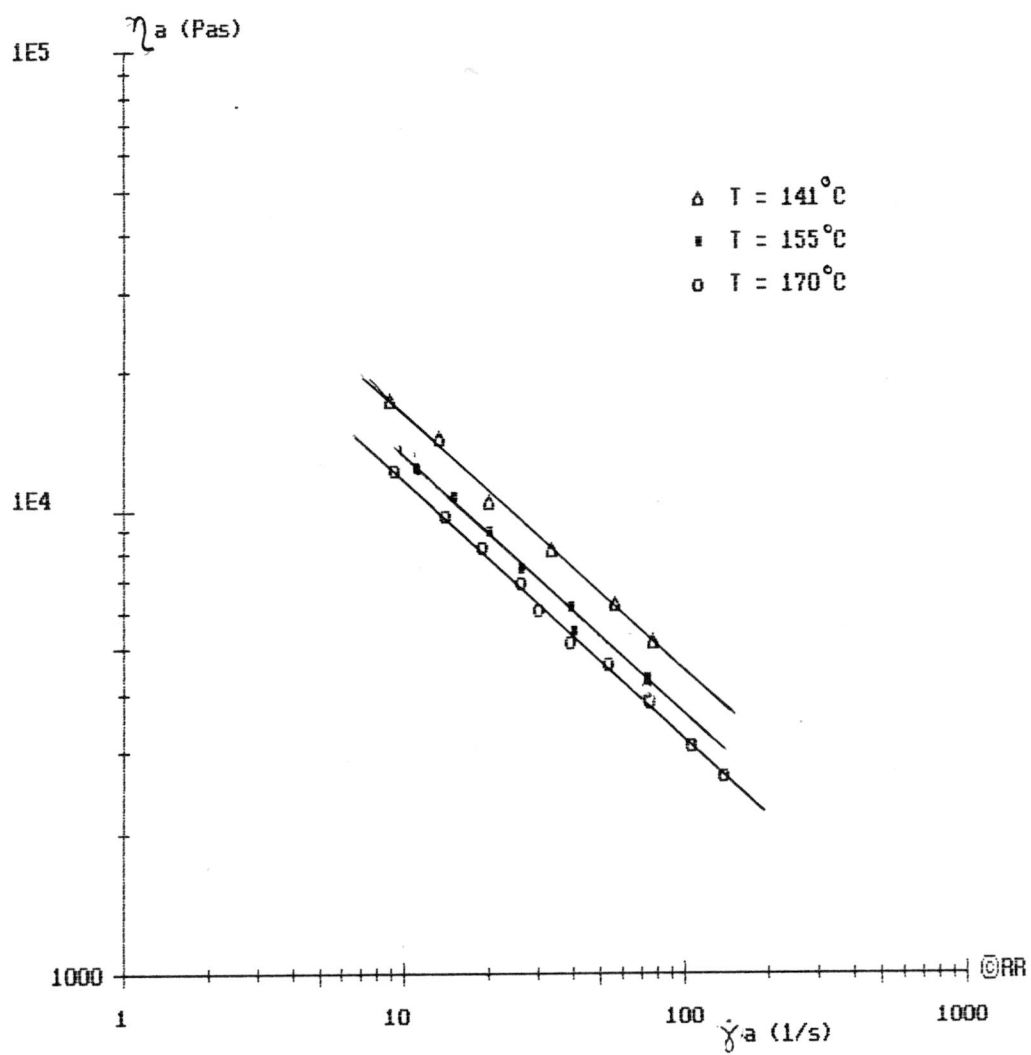
Figuur 41. De schijnbare viscositeit η_a als functie van de druk P bij verschillende schijnbare afschuifsnelheden. (ldpe, $T = 155$ °C)

BIJLAGE 3



Figuur 42. De schijnbare viscositeit η_a als functie van de druk P bij verschillende schijnbare afschuifsnelheden. (ldpe, $T = 170$ °C)

BIJLAGE 3



Figuur 43. De schijnbare viscositeit η_a als functie van de schijnbare afschuifsnelheid $\dot{\gamma}_a$ bij verschillende temperaturen (ldpe)

De dichtheid van ps en ldpe als
functie van de druk en de temperatuur

BILAGE 4

BIJLAGE 4.1

Empirical Equations for $\rho(T, P)$ or Specific Volume $\hat{V}(T, P)$ in Polymers

Spencer and Gilmore^a	$(P + \pi)(\hat{V} - \omega) = RT$	π = "internal pressure" ω = specific volume at 0°C R = material constant
Breuer and Rehage^b	$\hat{V}(T, P) = \hat{V}_0 + \Phi_0 T - \frac{K_0}{a}(1 + bT) \ln(1 + aP)$	a, b = material parameters \hat{V}_0 = the volume at 0°C, and zero pressure $\Phi_0 = (d\hat{V}/dT)_P$ at 0°C, and zero pressure $K_0 = (d\hat{V}/dP)_T$ at 0°C, and zero pressure
Kamal and Levan^c	$\rho(T, P) = \rho_{00} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{P=0} T + (a + bT)P + \frac{1}{2}(c + dT)P^2$	ρ_{00} = density at 0°C and zero pressure a, b, c, d = adjustable material parameters
Simha and Olabisi^d	$1 - \frac{\hat{V}(T, P)}{\hat{V}(T, 0)} = 0.0894 \ln \left[1 + \frac{P}{B(T)} \right]$ $B(T) = B_0 \exp(-B_1 T)$	(modified Tait equation) B_0, B_1 = material parameters
For polyethylenes	$\hat{V}(T, 0) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$ for $T < T_m$ $\hat{V}(T, 0) = \hat{V}_0 \exp(\alpha_1 T)$ for $T > T_m$	a_i = material parameters α_1 = material parameter
For methacrylates	$\hat{V}(T, 0) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3$	a_i = material parameters

^a R. S. Spencer and G. D. Gilmore, *J. Appl. Phys.*, **20**, 502 (1949); **21**, 523 (1950).^b H. Breuer and G. Rehage, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **216**, 166 (1967).^c M. R. Kamal and N. T. Levan, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 131 (1973).^d O. Olabisi and R. Simha, *Macromolecules*, **8**, 206 (1975); 211 (1975).

Experimental Data for Some of the Equations of Table 5.6a

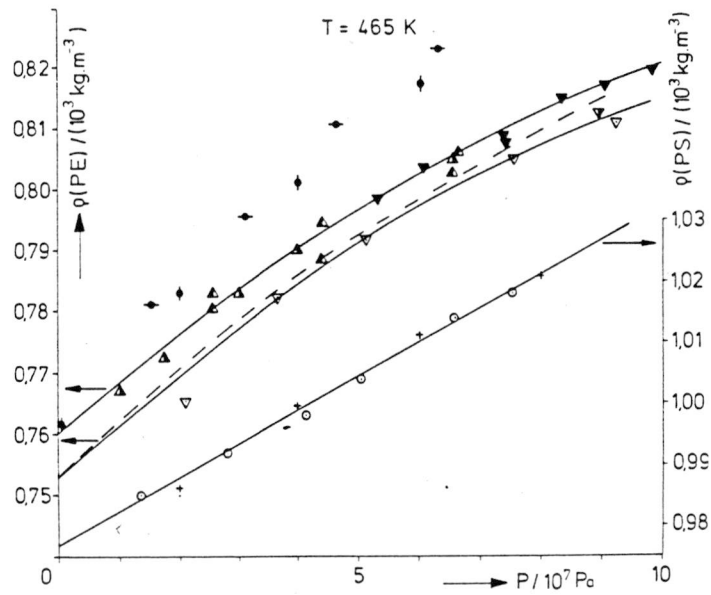
Spencer and Gilmore Equations			
Polymer ^a	R (psi-cm ³ /g°C)	ω (cm ³ /g)	π (psi)
PS (atactic)	11.6	0.822	27,000
PMMA	12.05	0.734 ^f	31,300
PE	43.0	0.875 ^f	47,600

Simha and Olabisi Equations							
Polymer ^a	T_m (°K)	a_0 (cm ³ /g)	$a_1 \times 10^3$ (cm ³ /g°C)	$a_2 \times 10^6$ (cm ³ /g°C ²)	\hat{V}_0 (cm ³ /g)	$\alpha_1 \times 10^4$ (°K ⁻¹)	Temperature Range (°K)
HDPE	403	1.2556	-1.7743	3.3368	0.9172	7.80 ₆	293-388 415-473
LDPE	386	1.8778	-5.7855	10.3720	0.9399	7.34 ₁	292-371 398-473

Temperature			
Polymer ^a	Range (°C)	B_0 (bar)	$B_1 \times 10^3$ (°C ⁻¹)
HDPE	142-200	1767	4.661
LDPE	130-200	1771	4.699
PMMA			
Glass	17.2-91	3564	3.229
Liquid	113.5-160	2875	4.146

Temperature					
Polymer	Range (°C)	a_0 (cm ³ /g)	$a_1 \times 10^4$ (cm ³ /g°C)	$a_2 \times 10^6$ (cm ³ /g°C ²)	$a_3 \times 10^{10}$ (cm ³ /g°C ³)
PMMA	17.2-56.8	0.8417	1.3711	0.5765	0.0
PMMA	67.7-100	0.8394	1.8365	0.4049	0.0
PMMA	110-160	0.8254	2.8383	0.7792	0.0

BIJLAGE 4.2



The density of polymer melts as a function of hydrostatic pressure at $T = 465 \text{ K}$. Measured by the author are: ∇ — HDPE: (Manolène 6001); \triangle — and \triangle —: HDPE (two different measurement series with Manolène 6050); ∇ —: LDPE (Stamylan, ex DSM); \circ —: PS (Hostyren N4000-01). From literature are \bullet —: LDPE and HDPE (Ref. 4); \blacklozenge —: HDPE (Ref. 5); --- : LDPE, according to the Tait-Simha equation, using $\rho(\text{atmospheric}) = 753 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Ref. 6); \dagger : PS (Ref. 5).

BIJLAGE 5

Literatuurdata (β)

BIJLAGE 5

Survey of data on the pressure dependence of the viscosity under zero shear-rate condition. Method 1: Semjonow; 2: Maxwell, Westover; 3: Choi; 4: Porter; for details see text.

Product	Authors	Method	T /K	n /-	$-(\partial T/\partial P)_\eta$ /10 ⁻⁷ K.Pa ⁻¹	$\bar{\beta}$ /10 ⁻⁸ Pa ⁻¹	$\bar{\beta}_0$ /10 ⁻⁸ Pa ⁻¹
HDPE	Choi and Nakajima (22) ¹⁾	3	190	0,36	-	0,7	1,9 ²⁾
	Nyun (11) ¹⁾	4	210	0,21	-	0,6	2,9 ²⁾
	Westover (13)	2	190	-	-	-	1,6 ³⁾
	Cogswell (16)	1	-	-	4,2	-	0,67 ⁴⁾
	Cogswell and McGowan (8)	1	192	-	-	-	1,5 ⁵⁾
LDPE	Duvdevani and Klein (14) ¹⁾	4	149	0,26	-	0,4	2,5 ²⁾
	Westover (13)	2	190	-	-	-	2,6 ³⁾
	Cogswell (16)	1	-	-	5,3	-	1,5 ⁴⁾
	Cogswell and McGowan (8)	1	192	-	-	-	2,0 ⁵⁾
	Karl (23)	2	190	-	-	-	4,5
PS	Kamal and Nyun (15)	4	180	0,25	-	2,07	8,3 ²⁾
	Westover (13)	2	190	-	-	-	4 ³⁾
	Westover (24)	2	190	0,41	-	1,6	4 ²⁾
	* Penwell, Porter and Middleman (18)	4	140	-	-	-	5,5
	** Penwell, Porter and Middleman (18)	4	165	0,19	-	2,9	15 ²⁾
	Hellwege, Knappe, Paul and Semjonow (9)	1	190	-	-	-	6
	Cogswell (16)	1	-	-	4,0	-	2,5 ⁴⁾
	Cogswell and McGowan (8)	1	192	-	-	-	5,5 ⁵⁾

1) Data as cited by Hieber (12)

2) $\bar{\beta}_0$ was derived from $\bar{\beta}$ and n using Eq. 6.3.1

3) Derived from literature source by superposition of flow curves at constant stress

4) From Cogswell's figure (16) for $(\partial T/\partial P)_\eta$ using our figure for $\bar{\beta}_0$ (see Section 6.2.2)

5) Derived from the expression $\eta_0(P,T)$ as given by these authors

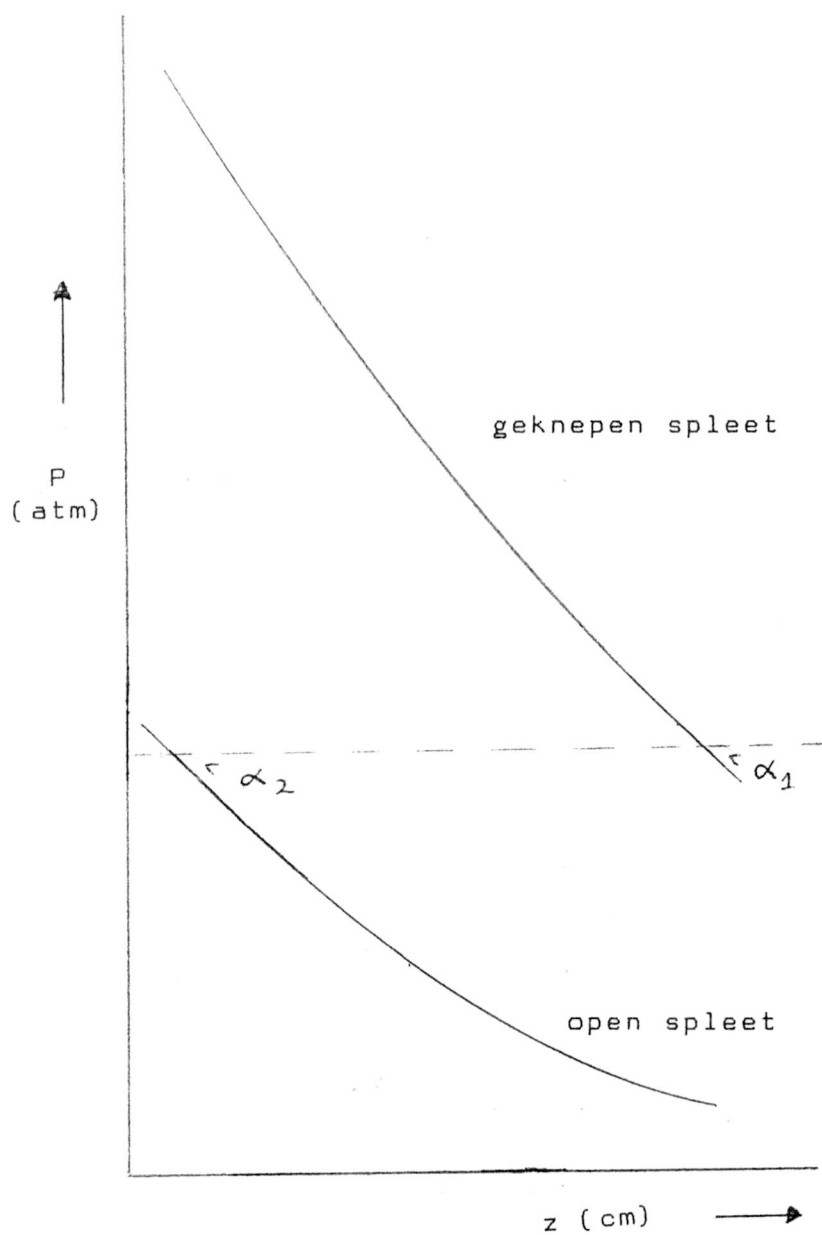
* Low molar mass sample

** High molar mass sample

BIJLAGE 6

Visceuze opwarming

BIJLAGE 6



Figuur 45. De druk P in de spleet als functie van de plaats z bij open en geknepen spleet: indien er visceuze opwarming zou optreden is de hoek α_1 niet gelijk aan α_2