

Mischungsregeln für komplexe Polymersysteme

A. Franck, TA Instruments Germany

Stichwörter: Mischungsregeln, Mischngen, mischbar, mehrphasige Systeme, Viskosität, Normalspannung

EINFÜHRUNG POYMERMISCHUNGEN

Komplexe Polymersysteme sind Kombinationen von verschiedenen Polymertypen zu ein- oder mehrphasigen Systemen. Die einzelnen Komponenten werden zusammengestellt, sei es um die Kosten zu verringern, Verarbeitungseigenschaften oder mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Einer der Hauptgründe für der Erstellung von Mischungen sind jedoch die Herstellungskosten. Polymerkombinationen bestehend aus einer teuren und einer preisgünstigeren Komponente haben hochwertigere Eigenschaften bei niedrigerem Preis. Polymere werden oft gemischt um die spezifischen Eigenschaften zweier Komponenten zu vereinen. Kristalline und amorphe Materialien sind ein Beispiel. Amorphe Polymere sind transparent und haben eine bessere Formbeständigkeit, kristalline Polymer haben einen höheren Modul und sind

steifer. Die Mischung von Thermoplasten mit Elastomeren erzeugt Materialien mit hoher Festigkeit und guter Schlagzähigkeit. Durch Mischen können neue Eigenschaften erzeugt werden, ohne neue Materialien zu entwickeln.

WIE WERDEN NEUE POLYMERSYSTEME ENTWICKELT?

Der einfachste Weg Polymere zu verändern besteht darin feste Partikel oder Faser beizugeben. Diese Zusätze verstärken das Material und erhöhen den Modul und die Festigkeit.

Das Zusammenführen von chemisch verschiedenen Polymeren in einem Mischungsprozess, erweitert die Palette der möglichen Eigenschaften erheblich. Polymere Materialmischungen sich mischbar oder auch nicht (Abbildung 1). Mischbare Systeme können aus chemisch gleichen (homologen) oder verschiedenen (heterogenen) Komponenten bestehen. Nicht mischbare Polymerkombinationen sind mehrphasige Systeme. Die Eigenschaften lassen sich zusätzlich durch Kompa-

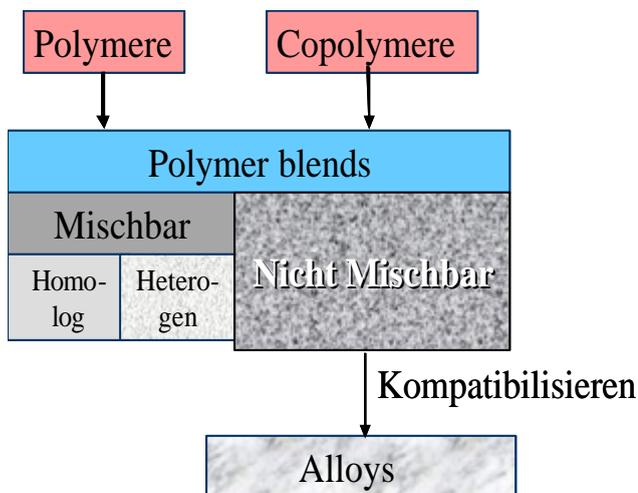


Abbildung 1: Mögliche Kombinationen von polymeren Systemen

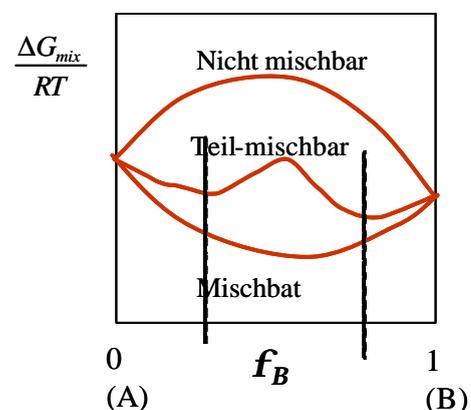


Abbildung 2: Gibbs Freie Enthalpie für mischbare und nicht mischbare Polymersysteme

tibilisierung wie z. B. die Zugabe von Co-Polymeren verändern.

Warum können Polymere gemischt werden - oder auch nicht?

Ob Polymer sich spontan mischen oder nicht bestimmt die Gibbs Freien Enthalpie. Ist diese negative, dann mischen sich die Polymere makroskopisch und bilden eine einzige Phase.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S \quad (1)$$

Die meisten Polymermischungen sind nicht mischbar. Die Ursache ist die Entropie in der Gleichung 1, welche wenig zur Freien Enthalpie beiträgt. Polymere sind meist ungeordnete Systeme und die Zugabe von fremden Polymerketten verändert die Unordnung nur unwesentlich. Die Mischungsenthalpie muß dann negativ sein damit sich die Polymerkomponenten spontan mischen. Viele Polymerkombinationen sind bei kleinem Anteil der dispersen Phase mischbar, bei höherer Konzentration jedoch nicht. Dabei spielt die Temperatur natürlich eine wichtige Rolle. Solche Polymermischungen werden teil-mischbar genannt (Abbildung 2).

Eigenschaften von Polymermischungen

Bei der Kombination von Polymeren ist es sehr wichtig zu verstehen, wie sich die Materialeigenschaften mit der Zusammensetzung verändern. Ein Hauptziel der Produktentwicklung ist es Mischungsregeln zu entwickeln um die Produkteigenschaften vorhersagen zu können. Diese Mischungsregeln sind selten lineare Beziehungen. Mischungen können z. B. synergetisch sein, das heißt die

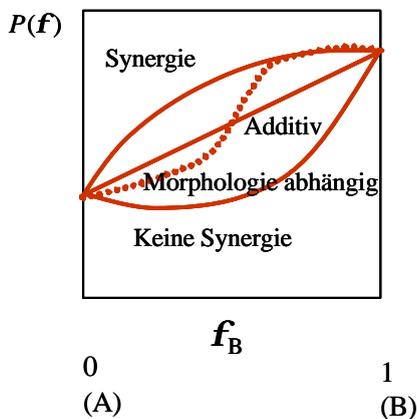


Abbildung 3: Materialeigenschaften als Funktion der Zusammensetzung

gewünschte Eigenschaft steigt überproportional mit dem Volumenanteil der minderen Komponente an oder nicht synergetisch wenn dieselbe Eigenschaft sich verschlechtert (Abbildung 3). Die allgemeine Form der Mischungsregel besteht aus den zwei Termen welche den Beitrag jeder Komponente beschreiben, sowie einen Wechselwirkungsterm.

$$P_{mix} = (1 - f_B)P_A + f_B P_B + IP_A P_B \quad (2)$$

f_B ist der Volumenanteil der geringeren Komponente B. Typische Materialeigenschaften sind die Viskosität, die Glasübergangstemperatur T_g oder auch jede andere mechanische oder physikalische Eigenschaft. Für nicht mischbare Systeme, können die Mischungsregeln wegen des starken Einflusses der Morphologie sehr komplex werden.

DIE RHEOLOGIE HOMOLOGER MISCHUNGEN

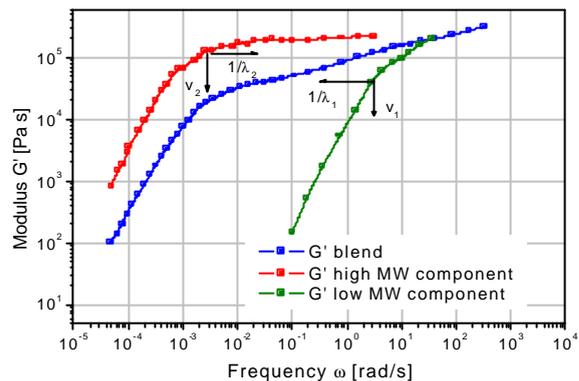


Abbildung 4: Mischung von zwei engverteilten PS Homopolymere (50/50)

Homopolymere werden oft gemischt um die Viskosität und die Elastizität der Polymerschmelze einzustellen. Auf dieselbe Weise kann der Einfluss der Länge der Polymerkette auf das rheologische Verhalten bestimmt werden. Der Speichermodul der binären Mischung in Abbildung 4 zeigt den Beitrag der zwei Polymerkomponenten deutlich. Der Terminalbereich der Mischung befindet sich zwischen den Fließbereichen der einzelnen Komponenten. Dies bedeutet, daß die Relaxationszeiten der hochmolekularen Komponente verringert und diejenigen der nieder-molekularen Komponente erhöht werden. Der Volumenanteil bestimmt die Höhe des Plateauwertes. Der Modul bzw. das Relaxationszeitspektrum der Mischung

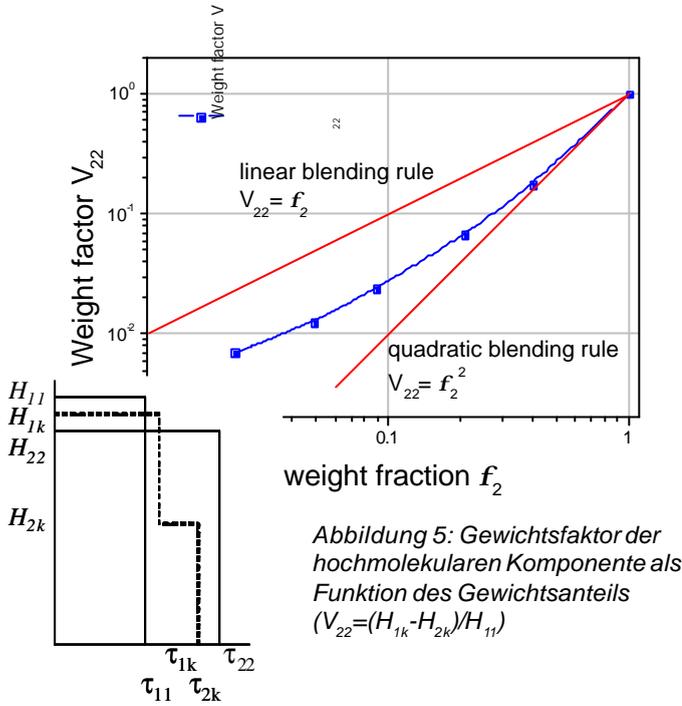


Abbildung 5: Gewichtungsfaktor der hochmolekularen Komponente als Funktion des Gewichtsanteils ($V_{22}=(H_{1k}-H_{2k})/H_{11}$)

zweier monodispersen Homopolymeren kann als Funktion des Mischungsverhältnisses und eines Verschiebungsfaktors für die einzelnen Komponenten beschrieben werden wie folgt:

$$H_{bl}(t) = \sum_{i,j=1,2} V_{ij} H_{ij}(t/I_{ij})$$

$$G_{bl}(t) = \sum_{i,j=1,2} V_{ij} G_{ij}(t/I_{ij}) \quad (3)$$

$$G_{bl}(t) = (1-f_B)G_1(t/I_1) + f_B G_2(t/I_2) \quad (4)$$

$$G_{bl}(t) = (1-f_B)^2 G_{11}(t/I_{11}) + f_B(1-f_B)G_{12}(t/I_{12}) + f_B^2 G_{22}(t/I_{22}) \quad (5)$$

Für eine binäre Mischung mit f_B , dem Volumen-

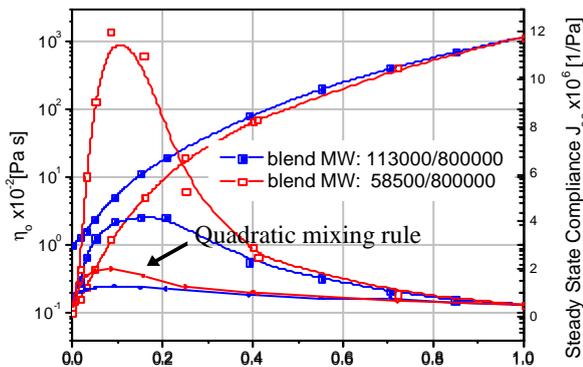


Abbildung 6: Quadratisches Mischungsgesetz für Nullviskosität und stationäre Gleichgewichtsnachgiebigkeit

anteil der hochmolekularen Komponente ist die Beziehung für ein empirisches, lineares und quadratisches Mischungsgesetz in Gleichung (4) und (5) gegeben. Um die Gültigkeit dieser einfachen Mischungsgesetze zu prüfen ist der experimentell bestimmte Gewichtungsfaktor V_{22} als Funktion des Gewichtsanteils der hochmolekularen Komponenten in Abbildung 5 dargestellt. V_{22} wurde aus dem Relaxationszeitspektrums bei Zugrundlegung einer einfachen Kastenverteilung bestimmt. /1/ Es ist ersichtlich, daß die experimentellen Daten zwischen denen eines reinen linearen und quadratischen Mischungsgesetzes liegen. Die Verschiebungsfaktoren λ_{11} und λ_{22} sind abhängig von dem Gewichtsanteils f_B . Zusätzlich korreliert λ_{22} mit M_z was bedeutet, daß die hochmolekulare Komponente einen stärkeren Einfluß auf das rheologische Verhalten der Mischung hat /1/.

Geeignete Materialgrößen um das Mischungsgesetz zu überprüfen sind die Nullviskosität η_0 und die stationäre Gleichgewichtsnachgiebigkeit J_{eo} . Während die Viskosität mit dem Gewichtsanteil der hochmolekularen Komponente ansteigt, geht die Gleichgewichtsnachgiebigkeit durch ein Maximum bei kleinem Anteil der hochmolekularen Komponente f_B (Abbildung 6). Weder das einfache noch das quadratische Mischungsgesetz beschreiben den experimentellen Verlauf der stationären Gleichgewichtsnachgiebigkeit und der Nullviskosität.

Basierend auf dem Schlauchmodell (Reptationsmodell) /2,3/ hat Tsenoglou folgendes Mischungsgesetz für den Modul und die Viskosität hergeleitet:

$$G(t) = f^2 G_1(t, f) + (1-f)^2 G_2(t, f) + 2f(1-f) \sqrt{\frac{G_{N,2}^o}{G_{N,1}^o}} G_1(t/x, f) \quad (6)$$

$$h_o = f^2 G_{N,1}^o t_1(f) + (1-f) G_{N,2}^o t_2(f) + 2xf(1-f) \sqrt{G_{N,1}^o G_{N,2}^o} t_1(f) \quad (7)$$

Das Mischungsgesetz ist quadratisch im Bezug auf den Gewichtsanteil und schließt einen komplexen Wechselwirkungsterm ein. τ_1 und τ_2 sind die monodisperse Relaxations- (Reptations-) zeiten der zwei Komponenten der Mischung /2/. z ist ein lokaler Reibungsfaktor und M_e das Verschlaufungs-

molekulargewicht.

$$t_i = z \frac{b^2}{kT} \left(\frac{M_i}{M_o} \right)^2 \left(\frac{M_i}{M_e} \right)^{1.4} \quad (8)$$

Die Nullviskosität und die stationäre Gleichgewichtsnachgiebigkeit als Funktion des Gewichtsanteils werden wesentlich besser mit diesem

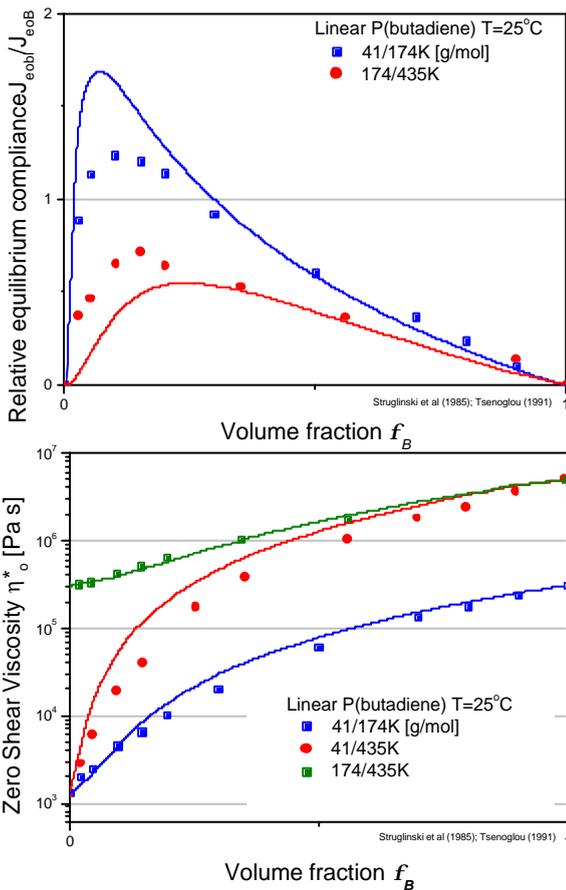


Abbildung 7: Nullviskosität und stationäre Gleichgewichtsnachgiebigkeit berechnet aus dem Reptationsmodell

modifizierten Mischungsgesetz beschrieben, wie in Abbildung 7 ersichtlich.

Das Mischungsgesetz von Tsenoglou wurde erweitert /4/ und der Gewichtsanteil der hochmolekularen Komponente durch die Molekulargewichtsverteilung $w(M)$ ersetzt. Das erweiterte Mischungsgesetz wird eingesetzt um die Molekulargewichtsverteilung aus experimentellen rheologischen Daten zu bestimmen. Abbildung 8 zeigt die Molekulargewichtsverteilung einer bimodalen Mischung zweier engverteilter Polystyrole mit

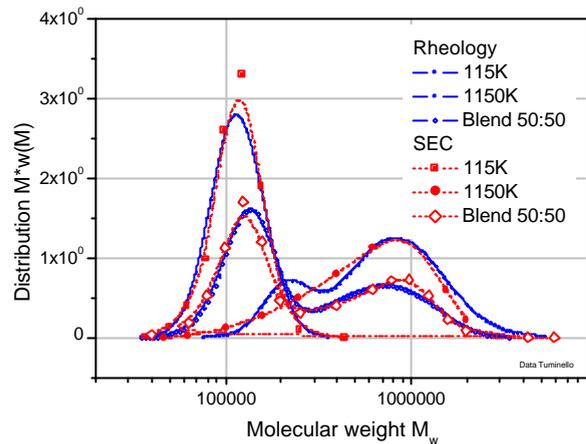


Abbildung 8: Bestimmung der MWD aus der Rheologie und der GPC

unterschiedlichem Molekulargewicht, berechnet aus dem Relaxationszeitspektrum bzw. dem dynamischen Speichermodul G' und Verlustmodul $G''/5$. Zum Vergleich sind GPC Daten mit aufgetragen. Gute Übereinstimmung zwischen GPC und rheologischen Daten konnte in diesem Fall erzielt werden.

DIE RHEOLOGIE HETEROGENER MISCHBARER POLYMERMISCHUNGEN

Heterogene Polymersysteme bestehen aus Polymeren unterschiedlicher chemischer Natur und Glasübergangstemperatur T_g . Komplet mischbare heterogene Polymersysteme haben nur einen Glasübergang, welcher zwischen denjenigen der Komponenten liegt. Typische mischbare Systeme sind Mischungen von PS/PVME (Polystyrol/Poly(vinyl methyl ether)), PSAN/PMMA (Poly(styrol acrylnitril)/Poly(methyl methacrylat)), PEO/PMMA (Poly(ethylene oxid)/Poly(methyl methacrylat)), PB/PIP (Polybutadien/Polyisopren), usw.

Mischbare heterogene Mischungen folgen nicht

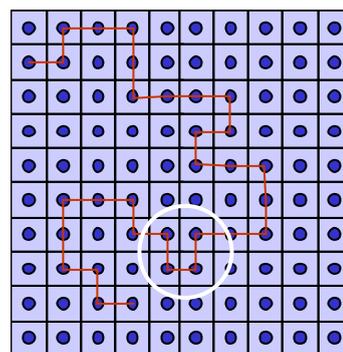


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Selbstkonzentration in heterogenen Mischungen

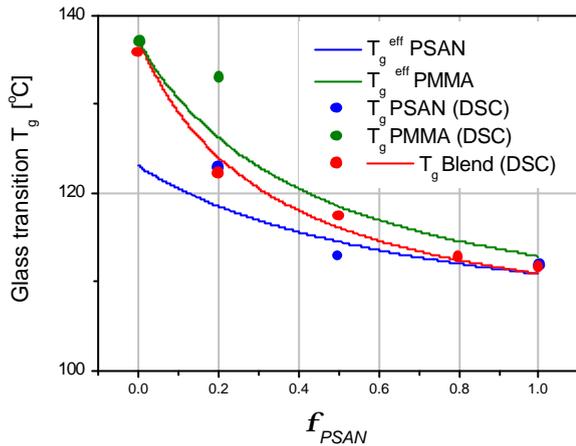


Abbildung 10:
Gemessener and effektiver Glasübergang als Funktion des Volumenanteils der PSAN Komponente

den Mischungsregeln welche für homologe Mischungen erstellt wurden. Obwohl diese auch nur eine Glasübergangstemperatur T_g aufweisen wie homologe Mischungsreihen, ist T_g stark abhängig von der Zusammensetzung, der Glasübergang ist asymmetrisch und breiter als der Übergang der reinen Komponenten. Heterogene Mischungen folgen nicht dem Zeit-Temperatursuperpositionsprinzip und sind somit thermo-rheologisch komplexe Systeme.

Bedingt durch den Zusammenschluß der Monomere über kovalente Bindungen entlang der Hauptkette entstehen lokale Konzentrationsfluktuationen der Komponenten gleicher chemischer Natur [6], wie in Abbildung 9 dargestellt. Diese sogenannte Selbstkonzentration ist definiert als das Volumen eines Kuhnelementes dividiert durch die Länge eines Kuhnelements hoch drei. Da Polymere mit niedrigerem T_g flexibler sind, haben sie eine höhere Selbstkonzentration (f_s für PI=0.45) als Polymere mit höherem T_g . Deshalb verhalten sich Polymerkomponenten in der Mischung lokal so wie in der reinen Phase. Folglich ist die molekulare Beweglichkeit und die Dynamik der Segmente in einer Mischung nicht nur temperatur- sondern auch konzentrationsabhängig.

Abbildung 10 zeigt den mittels DSC ermittelten Glasübergang als Funktion der Zusammensetzung $T_g(\mathbf{f})$ einer PMMA/PSAN Mischung. Die einhüllenden Kurven entsprechen dem effektiven Glasübergang T_g^{eff} welcher dem T_g bei der effektiven

lokalen Konzentration f_{eff} entspricht und wie folgt aus der mittleren Konzentration und der Selbstkonzentration f_s berechnet wird:

$$f_{eff} = f_s + (1 - f_s)f$$

$$T_g^{eff}(\mathbf{f}) = T_g(\mathbf{f})_{f=f_{eff}} \quad (9)$$

Da die Polymerkomponente mit niedrigerem T_g flexibler ist, die Selbstkonzentration f_s dadurch höher wird und die Kettendynamik mehr derjenigen des reinen Polymers entspricht wird die lokale Glasübergangstemperatur T_g^{eff} erniedrigt im Vergleich zum gemessenen T_g der Mischung.

Die Komponenten mit dem höheren T_g Wert haben eine niedrigere Selbstkonzentration f_s und die lokale Beweglichkeit entspricht mehr derjenigen der Mischung selbst. Deshalb ist T_g^{eff} dieser Komponente dem T_g der Mischung ähnlich. Als Folge der lokalen Veränderungen von T_g mit dem Volumenanteil, verbreitert sich der gemessene Glasübergang mit abnehmender Konzentration von PSAN in der Mischung.

Als Folge der lokalen Konzentrationsveränderungen, verändert sich der Reibungsfaktor wie folgt:

$$\log \mathbf{x}(\mathbf{f}) = \log \mathbf{x}_g - \frac{c_1^g (T - T_{g,eff}(\mathbf{f}))}{c_2^g + T - T_{g,eff}(\mathbf{f})} \quad (10)$$

\mathbf{z} ist hier nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch der lokalen Konzentration der

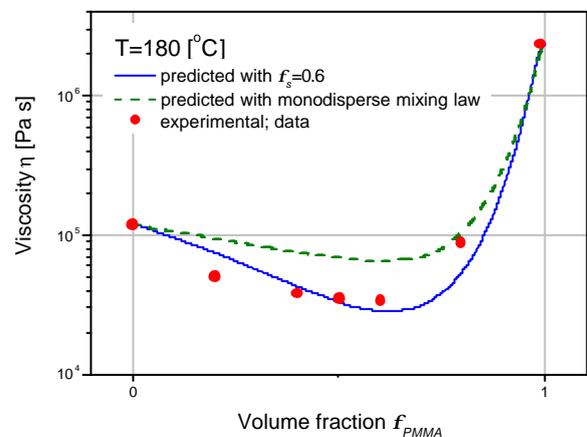


Abbildung 11: Experimentell bestimmte und berechnete Viskosität der PMMA/PEO Mischung als Funktion der Zusammensetzung

Komponenten. Die mittlere Relaxationszeit (Reptationszeit) muß in Gleichung 8 /7/ für jede Komponente mit dem neuen Reibungsfaktor angepaßt werden. Das mittlere Molekulargewicht zwischen Verschlaufungen bei gegebenem Volumenanteil f berechnet sich aus den einzelnen Komponenten wie folgt:

$$\frac{1}{\sqrt{M_e(f)}} = \frac{f}{\sqrt{M_{e,A}}} + \frac{1-f}{\sqrt{M_{e,B}}} \quad (11)$$

Die Zeitkonstanten der zwei Komponenten A und B werden im Mischungsgesetz nach Tsengoglou, welches für homologe Polymersysteme entwickelt wurde ersetzt und das rheologische Verhalten als Funktion der relativen Konzentration berechnet. Die Viskosität der PMMA/PEO Mischung (Abbildung 11) wurde für einen Selbstkonzentrationswert von $f_s = 0.6$ berechnet. PEO ist ein flexibles Monomer, was sich im hohen Wert für die Selbstkonzentration widerspiegelt. /8/.

DIE RHEOLOGIE NICHT MISCHBARER POLYMERSYSTEME

Die meisten Polymermischungen sind nicht kompatibel und somit nicht mischbar. Sie sind mehrphasig und weisen meistens eine recht komplexe Morphologie auf. Um die geeigneten mechanischen Eigenschaften zu erhalten, müssen nicht mischbare Polymersysteme modifiziert (Kompatibilisierung) werden wie z. B. durch Zugabe von Co-Polymeren um die Adhäsion an der Phasengrenze zu verbessern. Sowohl der zuge-

gebene Kompatibilisator als auch die Fließprozesse während der Herstellung stabilisieren die Morphologie und verbessern somit die physikalischen Eigenschaften von komplexen Polymersystemen. Physikalische Eigenschaften wie Oberflächeneigenschaften, Zähigkeit, Dimensionsstabilität, Gasdurchlässigkeit, usw. können über die Morphologie eingestellt werden

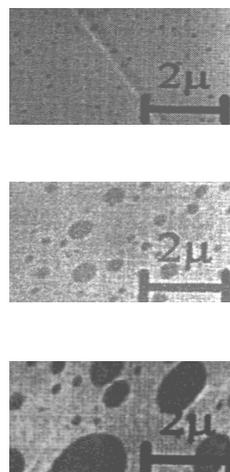
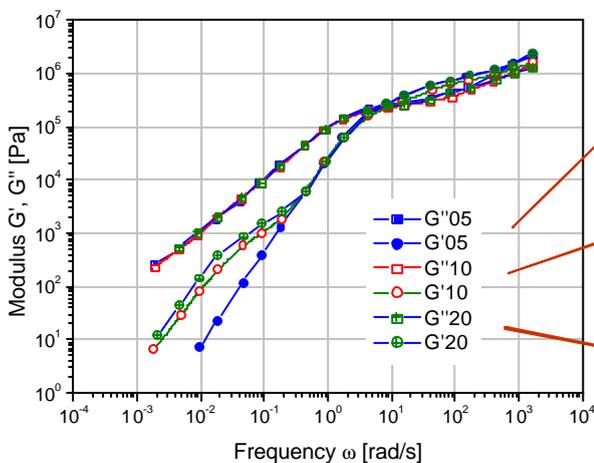
Dynamisch mechanische Verhalten von PS/PMMA Mischungen

Ein einfaches Beispiel eines nicht mischbaren Systems ist die PMMA/PS Kombination. In dieser Untersuchung ist /9/ PMMA die kontinuierliche und PS die disperse Phase welche in Form kleiner Einschlüsse vorliegt. Die Mischung wurde durch Mischen im Extruder hergestellt.

Die PS und PMMA Komponenten wurden auf Ihre Ähnlichkeit in Bezug auf das Frequenzspektrum (Relaxationszeitspektrum) ausgewählt.

Mischungen mit 5, 10 und 20% PS Anteil wurden rheologisch auf Ihre Frequenzabhängigkeit im Oszillationsversuch untersucht. Der Speichermodul G' in Abbildung 12 zeigt eine auffallende, starke Relaxation (Schulter bei kleiner Frequenz) auf, welche mit wachsendem Anteil der dispersen Phase zunimmt. Die Größe dieser Relaxation korreliert mit dem Volumenanteil der PS Phase.

TEM (Transmission Elektronen Mikroskopie) Untersuchungen zeigen eine Zunahme der Domaingröße der dispersen Phase sowie ein Verbreiterung der Größenverteilung mit zunehmendem PS Anteil



auf. Die starke Zunahme der Elastizität der Mischung, charakterisiert durch die Schulter in G' bei kleiner Frequenz, ist auf Speicherung von mechanischer Energie in der Grenzfläche bei der Deformation der sphärischen Einschlüsse zurückzuführen. Die gespeicherte Energie wird bei der Formrelaxation der PS Einschlüsse wieder dissipiert. Die langsame Relaxation der Morphologie im Vergleich zur Relaxation der

Abbildung 12: Dynamische Moduln einer PMMA/PS Mischung

Polymerketten erlaubt deren Abtrennung wie im folgenden gezeigt wird. Der Mechanismus der Energiespeicherung ist die Zunahme der Oberflächenenergie mit zunehmender Phasengrenze, die Energiedissipation ist die Reibung an der Grenzfläche.

Können diese experimentellen Erkenntnisse in Mischungsregeln berücksichtigt werden um das rheologische Verhalten nicht mischbarer Polymer-systeme vorherzusagen? Betrachten wir dazu das einfachste mehrphasige System, eine feste Kugel

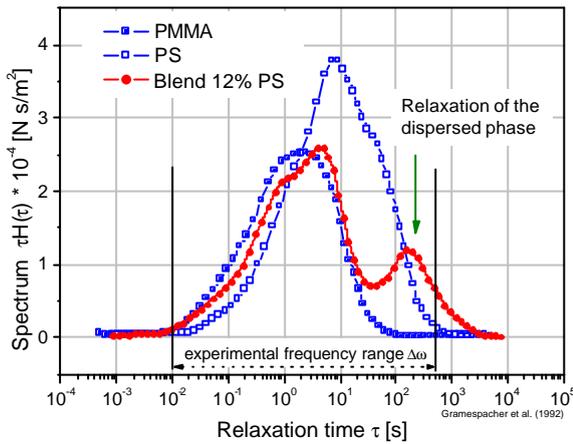


Abbildung 13: Relaxationszeitspektrum der PMMA/PS Mischung (12% PS) und der reinen Komponenten

in einer Newtonischen Flüssigkeit. Laut Einstein / 10/ ist die Viskositätszunahme in einem solchen System ein rein hydrodynamischer Effekt und nur vom Volumenanteil der dispersen Phase abhängig. Werden die festen Kugeln durch deformierbare Tropfen, welche mit einer Newtonischen Flüssigkeit gefüllt sind ersetzt, dann verhält sich das System wie eine viskoelastische Flüssigkeit mit einer Relaxationszeit, gegeben durch die Viskosität der kontinuierlichen Phase und der Grenzflächenspannung. Das Emulsionsmodell von Choi und Schowalter /11/ beschreibt den Verlauf der Viskosität und der Normalspannung zweier nicht mischbarer Newtonischer Flüssigkeiten als Funktion der Zusammensetzung. Für nicht mischbare Polymersysteme kann das Mischungs-gesetz mit einem Term für die Form-relaxation der dispersen Phase wie folgt angeschrieben werden:

$$G_{bl}^* = f_2 G_{PS}^* + (1 - f_2) G_{PMMA}^* + G_{Interface}^*$$

Bei den hier untersuchten PMMA/PS Mischun-

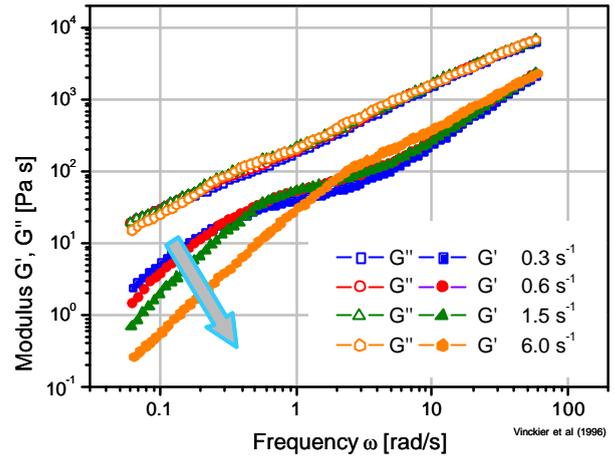


Abbildung 14: Oszillationsmessungen in Scherung an einer 70/30 PDMS/PIB Mischung

gen ist die Phasenrelaxation wesentlich langsamer als die Kettenrelaxation der Komponenten. Gramespacher und al. /12/ haben das Relaxations-zeitspektrum aus den experimentellen dynamischen Moduli G' und G'' bestimmt und die, mit der Relaxationszeit gewichteten Spektren $tH(\ln t)$, in Abbildung 13 miteinander verglichen. Die Mischung zeigt ein ausgeprägtes zweites Maximum im Vergleich zu den reinen Komponenten auf. Eine charakteristische Relaxationszeit für die Phasenrelaxation wurde aus dem zweiten Maximum bestimmt und die Grenzflächenspannung wie folgt hergeleitet:

$$l_{dr} = ah_s / \Gamma \quad (13)$$

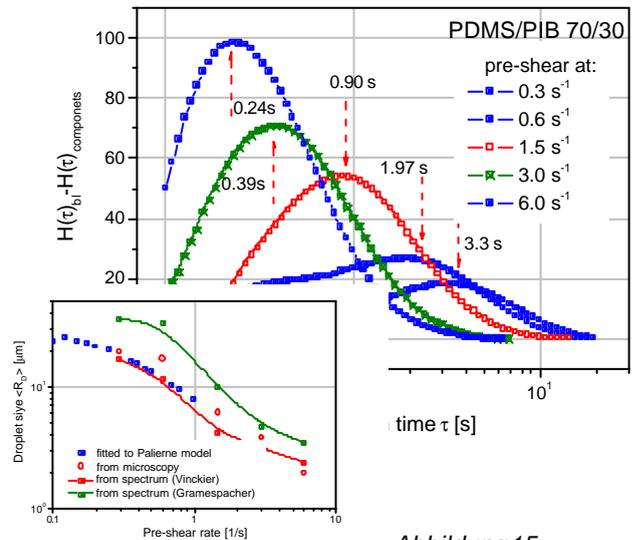


Abbildung 15: Zusatzrelaxationszeit-spektrum und berechnete Tropfengröße der PDMS/PIB Mischung als Funktion der Vorscherung

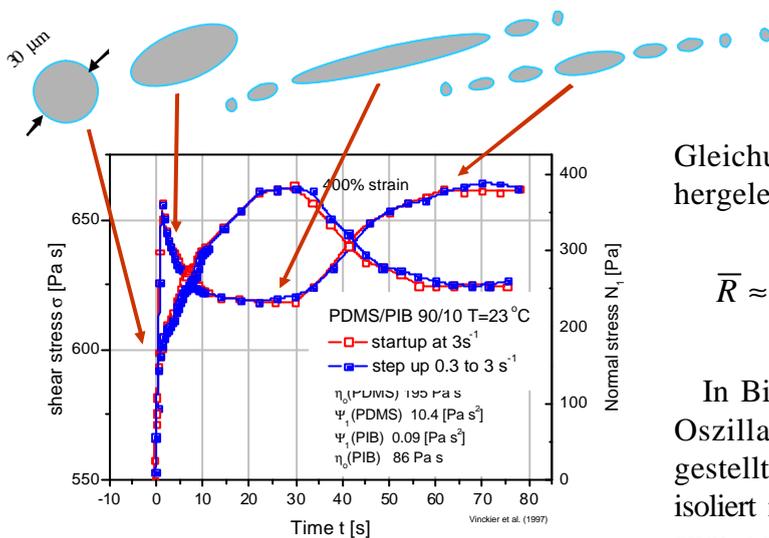


Abbildung 16: TZeitlicher Verlauf der Viskosität und der normalspannung einer PDMS/PIB Mischung im Spannversuch

a ist hier die Tropfengröße. Um die Tropfengröße zu bestimmen muß die Grenzflächenspannung bekannt sein oder the Grenzflächenspannung kann berechnet werden, wenn die mittlere Tropfengröße (z.B. aus Lichtstreuung) zur Verfügung steht.

Verfolgen der Tropfengröße mittels Rheologie im Scherfeld

Nicht mischbare Polymersysteme können nur mit großem Energieaufwand bis auf die mikroskopische Ebene gemischt werden. Die mechanische Energie zum Mischen und zum Unterbinden von Koaleszenz kann z. B. im Extruder zugeführt werden. Die sich einstellende Tropfengröße ist abhängig von der zugeführten Energiemenge, den Strömungsbedingungen usw. Kann die Rheologie eingesetzt werden um den Verlauf der Tropfengröße unter vorgegebenen Strömungsverhältnissen zu verfolgen und zu beobachten?

Vinckier und al./13 / haben das nicht mischbare Polymersystem PDMS und PIB (70/30) in Oszillation als Funktion einer aufgebrachtten Vorscherung untersucht. In Bild 14 zeigt der Speichermodul bei kleiner Frequenz einen maximalen Wert nach Vorscheren mit der kleinsten Scherrate. Unter diesen Bedingungen sind die dispergierten PIB Tropfen groß und die Grenzfläche kann dementsprechend viel Energie speichern. Mit zunehmender Scherrate jedoch nimmt der elastische Betrag sowie G' ab. Dies wird durch eine Abnahme der Partikelgröße erklärt. Palierne /14/ hat 1990 ein erweitertes Emulsionsmodell für viskoelastische Flüssigkeiten vorgeschlagen. Graebing /15/ hat daraus folgende

Gleichung für einen mittleren Tropfenradius hergeleitet:

$$\bar{R} \approx \frac{4\Gamma t_{dr}}{h_m} \frac{10(K+1) - 2f_d(5K+2)}{19K+16)[2K+3-2f_d(K-1)]} \quad (14)$$

In Bild 15 sind die Relaxationszeitspektren der Oszillationsmessungen aus Abbildung 14 dargestellt. Der Effekt der Phasenrelaxation wurde isoliert indem die Beiträge der reinen Komponenten zum gemessenen Relaxationszeitspektrums linear abgezogen wurden. Der aus Gleichung 14 berechnete Tropfenradius (Bild 15) nimmt um eine Zehnerpotenz ab, bedingt durch das Aufbrechen der Tropfen bei den höheren Scherraten. Vinckier und al. /16/ haben ebenfalls die zeitabhängige Viskosität und die Normalspannung im Spannversuch gemessen (Abbildung 16). Im Spannversuch geht die Viskosität sofort durch ein spitzes Maximum, fällt auf ein Minimum um dann langsam einen Gleichgewichtswert zu erreichen. Die Normalspannung verläuft entgegengesetzt, erreicht ein Maximum wenn die Viskosität das Minimum durchschreitet und fällt dann auf einen Gleichgewichtswert ab. Geht man davon aus, daß die dispergierte Phase aus sphärischen Kugeln besteht die unter dem Einfluß der Scherung zu einer Ellipsoide verformt werden, dann muß die Viskosität abnehmen weil die dispergierte Phase dem Fließen einen geringeren Widerstand entgegengesetzt. Die Phasendeformation speichert Energie in der

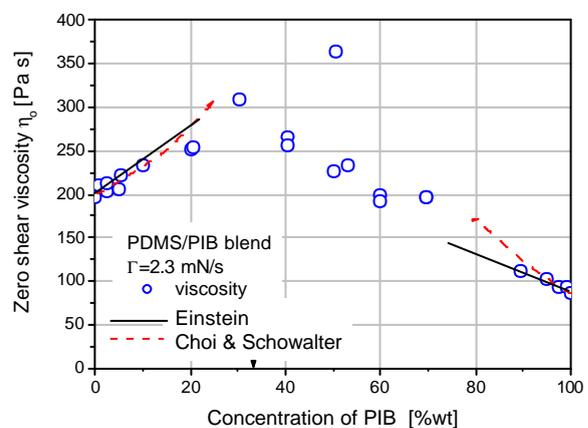


Abbildung 17: Nullviskosität der PDMS/PIB Mischung als Funktion der Zusammensetzung

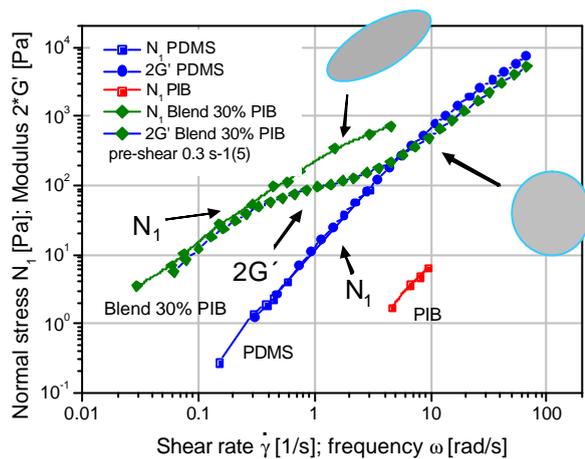


Abbildung 18: Vergleich von oszillatorischen und zeitabhängigen Messungen an einer PDMS/PIB Mischung

wachsenden Grenzfläche, folgedessen muß die Normalspannung (Elastizität) zunehmen. Ist das Maximum in der Normalspannung erreicht, brechen die Tropfen auf und bilden kleinere Tröpfchen – die Normalkraft nimmt jetzt ab und die Viskosität nimmt zu, da eine größere Anzahl kleiner Tropfen den Fließwiderstand wieder erhöht. Ein Gleichgewichtszustand und eine konstante mittlere Tropfengröße stellen sich mit der Zeit langsam ein.

Die wichtigste Erkenntnis dieser Untersuchungen ist die, daß das rheologische Verhalten sehr stark durch die Morphologie geprägt wird und die Morphologie wiederum über die Strömungsbedingungen eingestellt werden kann. Die Folge ist, daß Mischungsgesetze für nicht mischbare Polymer-systeme sehr komplex werden. Für eine PDMS/PIB Mischung ist die Nullviskosität als Funktion des Mischungsverhältnisses in Bild 17 dargestellt. Nur bei kleinem Volumenanteil der dispergierten Phase kann das Emulsionsgesetz von Choi und Schowalter den Verlauf beschreiben [11]. Bei mittleren Mischungsverhältnissen sind zwei kontinuierliche Phasen vorhanden, die Morphologie bestimmt das rheologische Verhalten der Mischung und die bestehenden Mischungsgesetze gelten nicht mehr. In Abbildung 18 sind die Erkenntnisse für die PDMS/PIB Mischung zusammengestellt. Die erste Normalspannungsdifferenz N_1 und der zweifache Wert des Speichermoduls G' sind gegen die Scherrate bzw. die Frequenz aufgetragen, wobei $d\gamma/dt = \omega$. Bei kleiner Frequenz oder kleiner Scherrate überlagern sich die Daten aus der oszillatorischen und der zeitabhängigen Messung für die Elastizität

($2G'$ and N_1) der untersuchten Mischung.

Zu beachten ist, daß die Elastizitätswerte der reinen Komponenten wesentlich niedriger sind als die der Mischung. Bei kleiner Scherrate stört das Strömungsfeld im zeitabhängigen Versuch die Morphologie nur wenig und die großen Tropfen behalten weitgehend ihre sphärische Form bei. Mit zunehmender Rate werden diese deformiert. Wegen der gespeicherten Energie in der Grenzfläche bleibt die Normalspannungsdifferenz auf hohem Niveau bis die Tropfen bei sehr hohen Scherraten aufbrechen. Im Oszillationsversuch spricht die Phasenrelaxation nur auf die langsamen Frequenzen an. Mit zunehmender Frequenz werden nur noch die Relaxationsbeiträge der Ketten und Ketten-segment erfasst und der Modul erreicht einen Wert der leicht unterhalb dem der reinen kontinuierlichen Phase liegt. Dieses Resultat ergibt sich aus einem leichten Verdünnungseffekt der dispersen Phase.

SCHLUSSFOLGERUNG

Mischungsregel sind wichtig um das Verhalten von mehrkomponenten Polymersystemen vorherzusagen. Das erweiterte Mischungsgesetz von Tsenoglou und Des Cloizeaux wird heute eingesetzt um die Molekulargewichtsverteilung von homologen Polymeren zu bestimmen. Das rheologische Verhalten von heterogenen Polymersystemen ist wesentlich schwieriger zu beschreiben. Neuere Konzepte und Ideen bei der Erstellung von Mischungsregeln haben das Verständnis heterogener, mischbarer Polymersysteme verbessert. Bei nicht mischbaren Polymersystemen dominiert die Morphologie weitgehend das rheologische Verhalten. Die Rheologie dieser Systeme hängt weiterhin sehr stark von der mechanischen Vorgeschichte ab und kann heute nicht befriedigend vorhergesagt werden.

REFERENZEN

- /1/ W.M. Prest Jr. *Polymer J.* **4**, 2 (1973), 163
- /2/ C. Tsenoglou, *New Trends in Physics and Physical Chemistry of Polymers*, **375** (1989)
- /3/ J.C. Haley, et al. *Macromolecules* **36**, 6142 (2003)
- /4/ J. Des Cloizeaux, *Macromolecules* **23**, 3992 (1990)
- /5/ W.H. Tuminello presented SOR, Oct 1999
- /6/ T.P. Lodge, T.C. McLeish, *Macromolecules*

- 33, 5378 (2000)
- /7/ R. J. Composto, E. J. Kramer, and D. M. White, *Macromolecules* 25, 4167 (1992)
- /8/ S. Wu, *J.Polym.Sci.Part B Polym.Phys.* 25, 2511 (1987)
- /9/ C. Friedrich, et al. *J.Rheol.* 93, 1411 (1995)
- /10/ A. Einstein, A. *Ann Phys.* 19, 289 (1906), 24, 591 (1911)
- /11/ S.J. Choi, W.R. Schowalter *Phys.Fluids* 18, 420 (1975)(1975)
- /12/ Gramespacher et al. *J.Rheol.* 36(6) 1127 (1992)
- /13/ Vinckier et al. *J.Rheol.* 42(3), 705 (1997)
- /14/ J.F. Paliarne, *Rheol. Acta* 29, 204 (1990)
- /15/ D.Graebbling et al. *European Polymer Journal*, 30(3), 301 (1994)
- /16/Vinckier et al. *J.Rheol.* 40(4), 613 (1996)