

Druckmessung mit Hilfe von „pressure holes“

Meßgenauigkeit und Ansprechverhalten*

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Schenkel zum 60. Geburtstag gewidmet

Gerd Ehrmann
und Horst H. Winter

Measurement of Pressure with
the Aid of "Pressure Holes",
Accuracy and Response

Mesure de la pression à l'aide de
«pressure holes», précision de
mesure et tenue de fonctionnement

1. Einführung

In der Kunststoffverarbeitung und in der Rheometrie kann der Druck mit Hilfe handelsüblicher Druckaufnehmer problemlos gemessen werden, wenn die Innenwandung des Zylinders oder des Werkzeuges als „eben“ angesehen werden kann. Der Aufnehmer wird so angebracht, daß die Membran bündig mit der Wandung abschließt. Häufig ist jedoch die Krümmung der Wandung so groß, daß charakteristische geometrische Größen, wie zum Beispiel der Kanaldurchmesser, in der gleichen Größenordnung liegen wie der Membrandurchmesser des Druckaufnehmers. In diesen Fällen wird die Strömung durch „tote“ Zonen zwischen Aufnehmer und Wandung gestört.

In der Kapillarrheometrie ist dieses Problem von besonderer Bedeutung. So ist es zum Beispiel unmöglich, den Druckgradienten in kleinen Kapillaren direkt zu bestimmen. Statt dessen wird zur Ermittlung des Druckgradienten der Massedruck in einem Sammelkanal vor dem Düsenanlauf gemessen. Die Korrektur dieses „scheinbaren“ Druckgradienten erfolgt in bekannter Weise nach Bagley [1] oder Ryder [2]. Da diese Verfahren sehr aufwendig sind, geht man seit ein paar Jahren in verstärktem Maße zur Breitschlitzrheometrie über. Ein Flachkanal hat den großen Vorteil, daß der Druck direkt gemessen werden kann; die umständlichen Korrekturverfahren entfallen und das Meßprogramm läßt sich auf einen Bruchteil reduzieren. In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren vorgestellt, das eine direkte Messung des Drucks an schlecht zugänglichen Stellen wie zum Beispiel in Kapillaren, Ringspalten etc. ermöglicht. Das Prinzip ist

in Bild 1 dargestellt. Der Druckaufnehmer wird etwas zurückliegend von der Kanalwandung am Ende eines Meßraumes angeordnet. Dieser Meßraum ist durch eine kleine Bohrung (engl. „pressure hole“) mit dem Fließkanal verbunden, so daß sich der Druck im Meßraum dem im Fließkanal angleicht. Die durch die Bohrung in der Wandung bedingte Störung der Strömung verursacht einen Meßfehler bei der Bestimmung des Drucks. Durch eine Vergleichsmessung läßt sich dieser Meßfehler p_e , der hier als Differenz zwischen dem Druck p_g , der mit Hilfe eines „pressure holes“ gemessen wird, und dem Druck p_u in der ungestörten Strömung definiert wird, bestimmen ($p_e = p_g - p_u$).

2. Literaturübersicht

Der Einfluß von „pressure holes“ auf die Messung des Druckes beim Strömen von Gasen [3], Newtonschen Flüssigkeiten [4 – 9] und viskoelastischen Flüssigkeiten (Polymerlösungen) [8 – 13] war schon Gegenstand früherer Publikationen.

Ray [4] untersuchte dieses Problem für eine Zuckerlösung. In einem Flachkanal wurde der Druckmeßfehler p_e mit Bohrungen verschiedenen Durchmessers bei Reynolds-

Zahlen zwischen 3 und 1000 bestimmt. Die Versuchsergebnisse ließen sich in einer Gleichung zusammenfassen:

$$p_e = \frac{C}{2} \cdot \sqrt{\frac{d}{v}} \cdot \sqrt{\frac{\tau}{\rho} \frac{5}{e}} \quad (1)$$

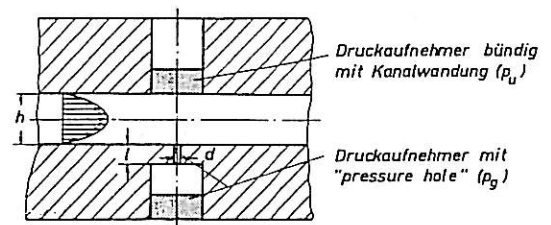
C ist eine Funktion von l/d , die experimentell bestimmt wurde. Die Versuche ergaben, daß C und damit auch der Meßfehler p_e im gesamten Re-Bereich positiv war. Ergänzend zu diesen Untersuchungen wurden die mit Farbe markierten Stromlinien beobachtet. Ein für große Re-Zahlen typisches Beispiel ist in Bild 2 dargestellt. Es ist deutlich eine Art Zirkulation der Flüssigkeit in der Bohrung zu erkennen.

Thom und Apelt [5] berechneten für kleine Re-Zahlen ($Re < 1$) den Druckmeßfehler, der durch eine quer zur Strömungsrichtung liegende Nut verursacht wird. In Bild 2 ist das berechnete Stromlinienbild im Bereich der Nut dargestellt. Die Stromlinien sind in Richtung der Nut ausgebaucht.

Tanner und Pipkin [9] untersuchten diese Druckmeßmethode sowohl theoretisch als auch experimentell für eine quer zur Strömungsrichtung liegende Nut. Sie fanden für den Meßfehler die Beziehung

$$p_{e,Nut} = -\frac{1}{4}(\sigma_{zz} - \sigma_{yy}) \quad (2)$$

1: Prinzipskizze der Versuchseinrichtung –
Sketch showing the layout –
Croquis de principe du dispositif d'essai



$$p_e = p_g - p_u$$

* Vorgetragen auf dem 3. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium 21. – 23. 2. 1973.

Verwendete Formelzeichen

d	= Bohrungsdurchmesser
h	= Spaltweite
l	= Bohrungslänge
p	= Druck \equiv negative Normalspannung senkrecht zur Wandung
p_a	= Atmosphärendruck
p_e	= Druckmeßfehler
p_p	= Mit Hilfe eines „pressure holes“ gemessener Druck
p_u	= Ungestörter Druck
ν	= Kinematische Viskosität
ρ	= Dichte
σ_{ii}	= Komponenten des Gesamtspannungstensors
τ_w	= Wandschubspannung

Durch eine Nut wird die Strömung viel mehr gestört als durch eine Bohrung. Der Meßfehler $p_{e,Nut}$ ist deshalb größer als der Fehler, den man mit Kapillaren verursacht. Die analytischen Ergebnisse lassen sich nur bei sehr kleinen Schergeschwindigkeiten auf Kunststoffschmelzen anwenden, da die Autoren ein Stoffgesetz verwendeten, das

- die Abnahme der Viskosität mit wachsender Schergeschwindigkeit nicht berücksichtigt, und
- davon ausgeht, daß die erste Normalspannungsfunktion mit dem Quadrat der Schergeschwindigkeit wächst.

Versuche haben jedoch ergeben, daß bei größeren Schergeschwindigkeiten die erste Normalspannungsfunktion unterproportional mit $\dot{\gamma}$ anwächst. Außerdem ist die Relaxationszeit von Schmelzen wesentlich größer als die von Lösungen; es kann also erwartet werden, daß bei gleicher Geschwindigkeit die Schmelze weniger Reaktion auf die Bohrungen in der Wandung zeigt.

Die Experimente von Tanner und Pipkin ergaben, daß p_e eine Funktion der Wandschubspannung ist (Bild 3). Sowohl für eine Newtonsche (Silikonöl) als auch für eine viskoelastische Flüssigkeit (PIB-Lösung) ist der Fehler praktisch im gesamten Schubspannungsbereich negativ.

Lodge [13] schlägt zur gleichzeitigen Bestimmung des Meßfehlers p_e und der beiden Normalspannungsfunktionen ein Platte-Kegel-Rheometer vor, dessen Kegelspitze abgeflacht ist. Unter der Voraussetzung, daß p_e nur eine Funktion der Schergeschwindigkeit und unabhängig von der Geometrie der Bohrung ist, wird eine Beziehung hergeleitet, die eine Berechnung von p_e aus dem radialen Druckprofil ermöglicht:

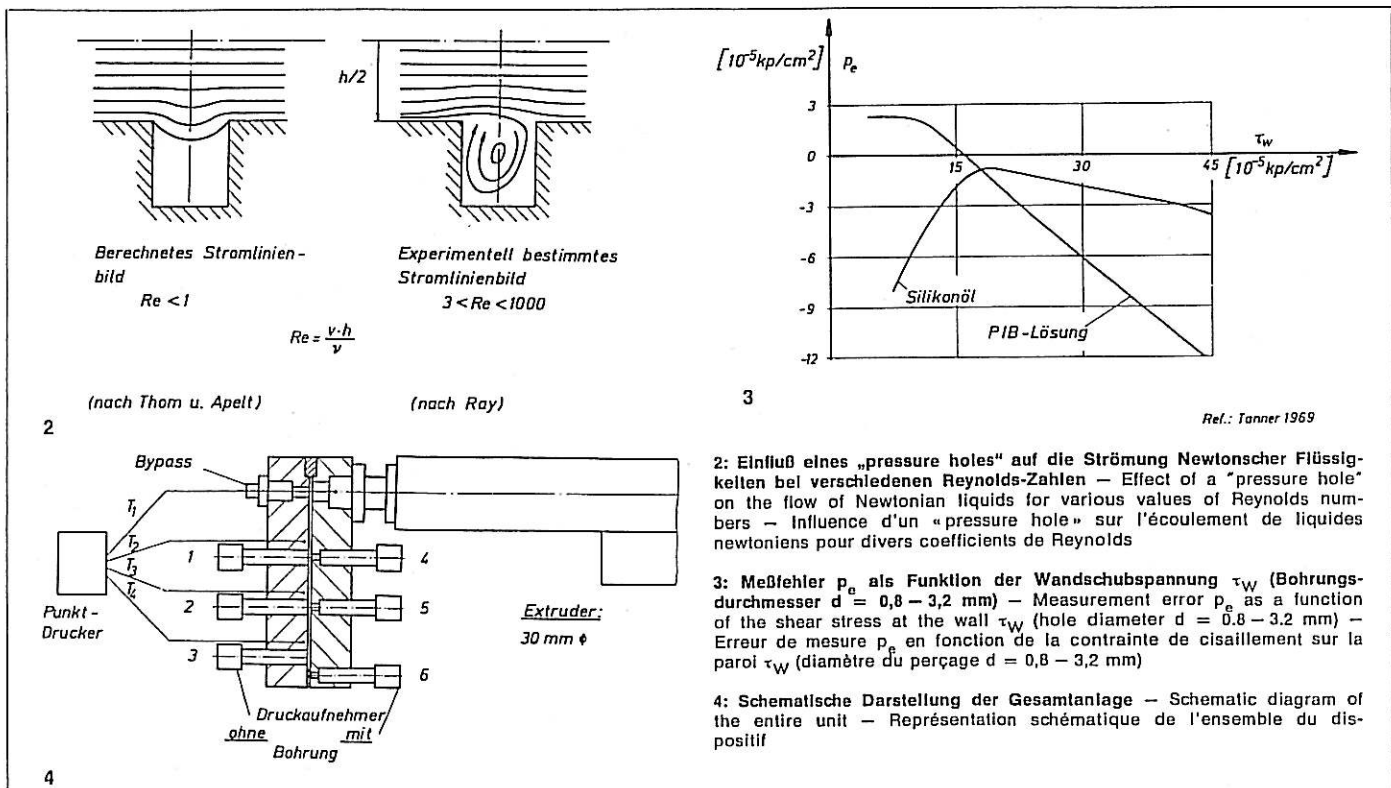
$$p_e = p(R) - p_a + \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{rr} \quad (3)$$

3. Versuchsaufbau

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, die Anwendbarkeit des Druckmeßverfahrens mit Hilfe von „pressure holes“ für Polymerschmelzen durch direkte Messungen zu überprüfen. Zu diesem Zweck wurde eine Breitschlitzdüse entworfen, die in

Bild 4 schematisch dargestellt ist. Bei dieser Geometrie ist es möglich, Aufnehmer exakt bündig mit der Kanalwandung anzubringen. Damit kann an einer Stelle „z“ mit zwei gegenüberliegenden Aufnehmern der Druck sowohl direkt als auch mit „pressure hole“ gemessen werden. Eine derartige Vergleichsmessung erfolgt an zwei Stellen. Die Aufnehmer Nr. 3 und 6 dienen mit den anderen Aufnehmern zusammen zur Bestimmung des axialen Druckprofils. Zur Speisung wurde ein Extruder mit 30 mm Schneckendurchmesser verwendet. Bei konstanter Schneckendrehzahl (hier 40 U/min) kann der Durchsatz durch die Düse mit Hilfe eines „Bypass“ variiert werden. In Vorversuchen wurde überprüft, in welchem Maße sich das Verstellen des „Bypass“ auf den Gesamtverstand des Werkzeuges und damit auf die Förderleistung des Extruders auswirkt. Innerhalb des Stellbereichs des Bypass änderte sich der Durchsatz um ca. 15 %, wobei die Temperatur der vom Extruder kommenden Schmelze (innerhalb der Meßgenauigkeit) konstant blieb.

Die Wandtemperatur wurde an drei Stellen des Fließkanals gemessen. Bei keinem der Versuche war eine meßbare Erhöhung aufgrund der Wärmedissipation festzustellen. Die Griffith-Zahl, die ein Maß für den Einfluß der Wärmedissipation auf das Geschwindigkeitsfeld darstellt, war bei allen Versuchen kleiner als 0,05. Bei derartig kleinen Gr-Zahlen kann die Strömung als isotherm angesehen werden. Zusätzlich wurde mit Hilfe eines Rechnerprogramms die mittlere Temperaturerhöhung längs des Fließkanals berechnet. Sie betrug am



Ende der Düse bei einer Gf-Zahl von 0,05 bei PE ca. 0,5 grad. Dieses Rechenergebnis zeigt, daß isotherme Verhältnisse angenommen werden dürfen.

Um den Einfluß der Geometrie auf den Meßfehler p_e untersuchen zu können, sind die Druckmeßstellen so konstruiert, daß sowohl Länge (2 bzw. 4 mm) als auch Durchmesser der Bohrung (0,5 – 1,5 mm) variiert werden können. Durch Austausch einer Distanzschiene kann außerdem die Spaltweite des Kanals verändert werden. Für die Versuche wurden Spaltweiten von 1 bzw. 1,5 mm gewählt.

Zur Druckmessung wurden Aufnehmer, die nach dem Dehnmeßstreifen-Prinzip arbeiten, verwendet. Die Druckgeber wurden vor den Versuchen auf einer ölhdraulischen Druckwaage unter betriebsmäßigen Temperaturen geeicht. Dabei lag die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse bei etwa 1 bis 2 % des jeweiligen Meßwertes. Als mögliche Ursachen für die Abweichung sind u. a. zu nennen: Geringfügige Nullpunktsdrift, die sich bei Langzeitversuchen bemerkbar macht, und der Einfluß der Temperatur auf die Druckgeberkennlinie.

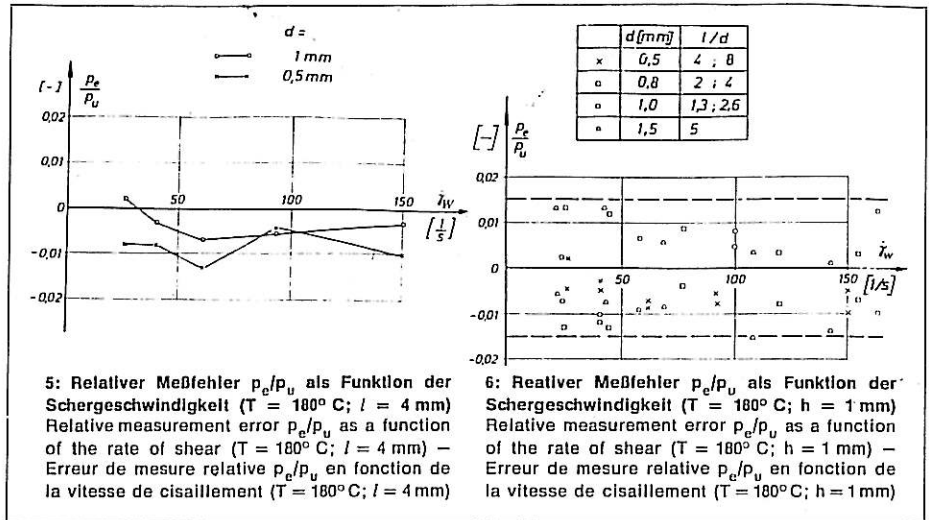
4. Ergebnisse

Die Versuche wurden mit einem PE niedriger Dichte (Lupolen 1800 H, BASF¹) durchgeführt. Die Versuchstemperatur betrug 180° C.

In Bild 5 ist der relative Meßfehler p_e/p_u über der Schergeschwindigkeit aufgetragen, und zwar für Bohrungsdurchmesser von 0,5 bzw. 1 mm. Der maximale Betrag des relativen Meßfehlers liegt hier bei etwa 1,5 %. Ein eindeutiger Einfluß des Bohrungsdurchmessers ließ sich aus den Versuchsergebnissen nicht ableiten. In Bild 6 sind mehrere Versuchspunkte für verschiedene Bohrungsdurchmesser und -längen eingezeichnet. Alle diese Punkte liegen innerhalb eines Bandes mit einer Breite von $\pm 1,5$ %, also innerhalb der Meßgenauigkeit der Druckgeber. Aus diesen Meßergebnissen ist zu schließen, daß p_e/p_u vernachlässigbar klein ist. Dieses Resultat deckt sich mit neueren Untersuchungen von Han [14].

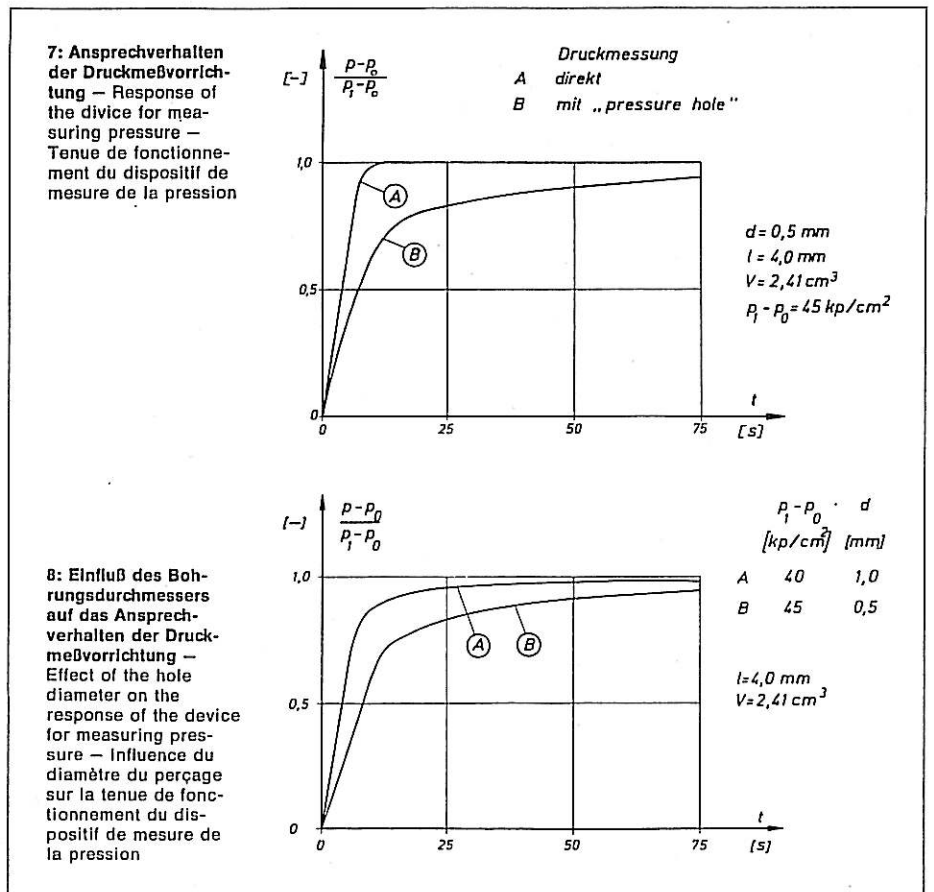
5. Ansprechverhalten

Von Nachteil bei dem vorgestellten Druckmeßverfahren ist die vergleichsweise große Ansprechzeit. Bei einer Änderung des Druckes im Fließkanal (zum Beispiel durch Verstellen des Bypasses) spricht der Aufnehmer, dessen Membran bündig mit der Wandung ist, sehr schnell an (Bild 7). Die Ansprechzeit von etwa 10 Sekunden setzt sich zusammen aus der Verstellzeit des Bypasses und der Zeit, die für die Entwicklung des neuen Geschwindigkeitsfeldes benötigt wird. Der gegenüberliegende Druck-



aufnehmer im Meßraum spricht wesentlich langsamer an. Der Druckausgleich zwischen Kanal und Meßraum ist nach über 75 Sekunden erst zu 93 % abgeschlossen. Diese relativ große Ansprechzeit kann durch geeignete Wahl der Geometrie des „pressure holes“ und des Meßraumes herabgesetzt werden. In Bild 8 sind die Übergangsfunktionen für Bohrungen gleicher Länge, aber unterschiedlichen Durchmessers dargestellt: Bei großen Bohrungsdurchmessern (Kurve A) spricht der Druckgeber sehr viel schneller an als bei kleinen Durchmessern (Kurve B). Der Widerstand der Bohrung ist von Bedeutung, da zum Beispiel bei Er-

höhung des Druckes im Fließkanal Masse in den Meßraum nachfließt und die dort schon befindliche Masse komprimiert. Es spielen hier also sowohl die Viskosität der Schmelze als auch deren Kompressibilität eine Rolle. Da beide Stoffwerte eine Funktion der Temperatur sind, hängt auch die Ansprechzeit von der Masstemperatur ab. Bei höherer Temperatur muß zwar bei einer definierten Druckerhöhung aufgrund der größeren Kompressibilität mehr Masse in den Meßraum fließen, aber insgesamt findet der Druckausgleich schneller statt, da das Nachfließen durch die geringere Viskosität begünstigt wird.



¹ Für die Bereitstellung des Versuchsmaterials wird der Fa. BASF gedankt.

Die bei den Versuchen registrierten Ansprechzeiten von drei Minuten und mehr ergeben sich aus dem relativ großen Meßraumvolumen von ca. 2,4 cm³. Bei einem kleineren Meßraum dürfte der Druckausgleich erheblich schneller abgeschlossen sein.

6. Anwendungsmöglichkeit

Das vorgestellte Meßverfahren ist im besonderen geeignet für rheometrische Untersuchungen. Bei Platte-Platte- und bei Platte-Kegel-Rheometern wird es schon angewendet [10–13]. Weitere Einsatzmöglichkeiten ergeben sich für die Kapillar- und die Ringspaltmethode. Jedoch ist der Einsatz des Meßverfahrens auf Untersuchungen, deren charakteristische Zeit größer als die Ansprechzeit ist, beschränkt. Bei Messungen zum Beispiel mit einem Kolbenrheometer ist die Druckmeßmethode auf kleine Schergeschwindigkeiten begrenzt, denn bei größeren Schergeschwindigkeiten ist die Massevorlage verbraucht, bevor die Druckanzeige einen konstanten Wert erreicht hat.

Bei Extrudern kann der Druck mit relativ preiswerten Manometern gemessen werden, deren Fettpolster über ein „pressure hole“ mit dem Strömungskanal verbunden ist. Die Ansprechzeit ist allerdings groß, da bei Druckänderungen außer der Masse im Meßraum auch noch das Fettpolster komprimiert werden muß.

Probleme anderer Art ergeben sich bei der Untersuchung thermisch empfindlicher Ma-

terialien wie zum Beispiel PVC. Während bei PE der Temperatureinfluß auf die im Meßraum befindliche Schmelze in gewissen Grenzen unproblematisch ist, ergeben sich bei PVC große Schwierigkeiten. Das vorgestellte Meßverfahren kann in diesem Fall in der Weise modifiziert werden, daß der Meßraum, der strömungstechnisch günstig ausgeführt sein muß, mit einer „Spülbohrung“ versehen wird. Damit kann in bestimmten Zeitabständen das im Meßraum stagnierende Material ausgespült werden.

7. Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen, inwieweit das vorgestellte Druckmeßverfahren bei Polymerschmelzen anwendbar ist. Die Experimente ergeben, daß bei den gewählten geometrischen Abmessungen die Störung der Strömung durch die Bohrung im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigbar klein ist. Es wirken sich also bei diesen Betriebsbedingungen weder die viskosen noch die elastischen Eigenschaften der Kunststoffschmelze aus. Die durch das Meßverfahren bedingte Ansprechzeit kann durch geeignete Wahl der geometrischen Abmessungen (Bohrungsdurchmesser, -länge, Meßraumvolumen) reduziert werden. Anwenden kann man dieses Verfahren zur genauen Druckmessung an schlecht zugänglichen Stellen. Außerdem bietet sich das „pressure hole“ in Kombination mit einem Manometer als preisgünstiges Druckmeßsystem an.

Herrn cand. mach. G. Winkler danken wir für die Durchführung der Versuche.

Literatur:

- [1] Bagley, E. B.: J. Appl. Phys. 28 (1957) 624 – 627; „End corrections in the capillary flow of polyethylene“.
- [2] Ryder, L. B.: SPE J. 17 (1961) 1305 – 1309; „End correction implications in die design and polymer processing“.
- [3] Shaw, R.: J. Fluid Mech. 7 (1960) 550 – 564; „The influence of hole dimensions on static pressure measurements“.
- [4] Ray, A. K.: Ing. Archiv 24 (1956) 171 – 181; „Einfluß der Bohrlochgröße auf die Anzeige des statischen Druckes bei verschiedenen Reynoldszahlen“.
- [5] Thom, A., und C. J. Apelt: A. R. C. Rep. R. & M. Nr. 3090 (1957); „The pressure in a two-dimensional static hole at low Reynolds numbers“.
- [6] Jackson, J. D.: J. Roy. Aeron. Soc. 65 (1961) 766 – 767; „The pressure registered by a very small static hole“.
- [7] Jackson, J. D.: Appl. Sci. Res. A 11 (1962) 218 – 224; „A note on the relationship between static hole error and velocity distribution in the boundary layer“.
- [8] Oxenham, J. P.: Sc. M. Thesis, Brown University (1960); „Errors in the determination of static pressure in viscoelastic fluids using static pressure holes“.
- [9] Tanner, R. I., und A. C. Pipkin: Trans. Soc. Rheol. 13 (1969) 471 – 484; „Intrinsic errors in pressure-hole measurements“.
- [10] Adams, N., und A. S. Lodge: Phil. Trans. Roy. Soc. A 256 (1964) 149 – 184; „Normal stress differences in steady shear flow“.
- [11] Broadbent, J. M., u. a.: Nature 217 (1968) 55 – 56; „Possible systematic error in the measurement of normal stress differences in polymer solutions in steady shear flow“.
- [12] Pritchard, W. G.: Rheol. Acta 9 (1970) 200 – 207; „The measurement of normal stresses by means of liquid-filled holes in a surface“.
- [13] Lodge, A. S.: Rheol. Acta 10 (1971) 554 – 556; „Determination of normal stress differences and hole pressure errors in shear flow using a plate-and-truncated-cone apparatus“.
- [14] Han, C. D.: AIChE-J. 18 (1972) 116 – 121; „On intrinsic errors in pressure-hole measurements in flow of polymer melts“.

Power law relaxation in an interpenetrating polymer network

Suresh Mani¹), H. H. Winter¹), M. Silverstein²), and M. Narkis²)

¹) Chemical Engineering Department, University of Massachusetts, Amherst, U.S.A.

²) Chemical Engineering Department, Israel Institute of Technology, Technion, Israel

Abstract: Emulsion polymerized interpenetrating polymer networks (IPN) of polyacrylate and polystyrene exhibit a power law relaxation over a wide frequency range. The response of the material to oscillatory shear, step shear strain and a constant stress can be described with a two parameter constitutive equation. The power law behavior was previously found in polymers at their critical state where molecular motions were correlated over large distances without intrinsic size or time scale.

The effect of composition and crosslink density on the behavior of the material is studied. The behavior might be explained with the granular structure of the material.

Key words: Interpenetrating polymer networks, power law relaxation, critical state, emulsion polymerization.

Introduction

An interpenetrating polymer network of polyacrylate and polystyrene was reported to exhibit a power law relaxation over 5 decades of frequency [1]. A similar power law relaxation over 5 decades of time, was observed by Chambon and Winter [2] in crosslinking polymers at the critical gel point. Winter and Chambon [3] hypothesized that the material at the gel point exhibits a power law relaxation over the entire time scale and have proposed a two parameter constitutive equation

$$\tau(t) = S \int_{-\infty}^t (t - t')^{-n} \dot{\gamma}(t') dt' \quad (1)$$

to describe the behavior of the material. The two parameters are the relaxation exponent n ($0 < n < 1$) and the front factor S (a measure of the rigidity of the material). Such power law behavior is typical for self-similar structures (Cates [5], Muthukumar [6]) which have no intrinsic length or time scale.

There have been several attempts by experimentalists and theoreticians to study and model power law relaxation in crosslinked systems (McKenna and Gaylord [7]). Several models by deGennes [8], Curro and

Pincus [9], Thirion and Monnerie [10], and Curro, Pearson and Helfand [11] have been proposed on the assumption that long time relaxation is due to dangling chains attached to the network at only one end. Chasset and Thirion [12, 13] model the stress relaxation of natural rubber crosslinked with dicumyl peroxide as a power law with time, after subtracting the contribution of the equilibrium relaxation modulus. The present study on the IPN is particularly interesting because no long time equilibrium modulus can be measured.

Antonietti et al. [14] found that microgels synthesized by endlinking of polystyrene molecules in dilute solution, exhibit power law relaxation over wide ranges of frequency. Conventional polymer melts might also exhibit power law relaxation, however, only at intermediate frequencies (or times) since they have a longest relaxation time which is finite (Larson [15, 16]).

It is very interesting that an interpenetrating polymer network with its two phases and a complex morphology exhibits a similar power law relaxation behavior. The extent of this behavior in the IPN and the effect of composition and crosslink density is studied in the following.

Material

The samples were compression-molded from a latex interpenetrating polymer network of polyacrylate (copolymer of 70% butyl and 30% ethyl acrylates) and polystyrene. The polyacrylate is crosslinked with butadiene and the polystyrene is crosslinked with divinylbenzene.

Synthesis

The IPN was synthesized as a two-stage latex using a sequential emulsion polymerization procedure. The first monomer (acrylate monomer) is polymerized by an emulsion polymerization procedure, and crosslinked using butadiene. This is swelled in styrene where it is miscible. Styrene is polymerized and crosslinked using divinylbenzene in the presence of the polyacrylate seed latex. As the polymerization of styrene proceeds, the miscibility with the polyacrylate decreases. Complete phase separation is prevented because both the components are already crosslinked. The IPN is hence restricted to being within the particle.

The composition of the different samples used in the present study are listed in Table 1. Each of these samples have an interesting morphology (Silverstein [1, 17]). The individual latex particles of the samples B, C, D, and E are regular IPNs and their structure is represented in Fig. 1. The particles of sample F and in some cases sample E, have a similar morphology but an additional shell of polystyrene surrounds each particle. Sample A has an uncrosslinked seed and forms a core shell structure.

Experiments

Each of the above samples was used for three different experiments in which the response of the material was observed over five decades of time. The samples were found to be linear viscoelastic up to shear strains of 25%. The evolution of shear moduli with frequency was studied in the Rheometrics dynamic spectrometer, model 7700 using strain amplitudes of 5% or less. The evolution of the linear relaxation modulus with time was also studied with the above rheometer using step strains of 10%. The evolution of the creep compliance with time was studied with the Rheometrics Stress Rheometer. The stress imposed on the material was 600 Pa and the maximum strain attained was 5%.

All of the above experiments were performed at 150°C to prevent degradation of samples (220°C) and to be away from glassy behavior (110°C). Dynamic experiments were performed at 140°, 150°, 175°, and 200°C to extend the window of observation of the samples.

Table 1. Composition of the samples (weight %)

Sample	PA	BD	PS	DVB
A	75		25	0.25
B	75	1.5	25	0.25
C	75	3.0	25	0.25
D	75	4.5	25	0.25
E	65	3.0	35	0.25
F	50	3.0	50	0.25

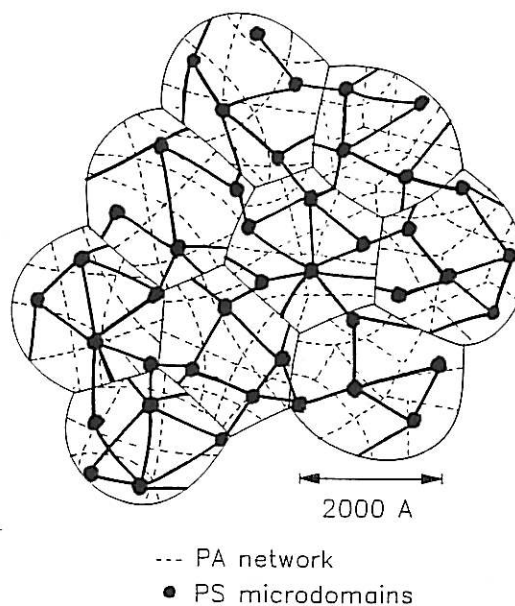


Fig. 1. Schematic cross-section of a molded latex IPN

Analysis of rheological experiments with power law model

Consider a material which exhibits a power law relaxation over the entire time domain ($0 < t < \infty$). The response of this material to oscillatory shear, step shear strain, and constant shear stress is calculated as follows:

Oscillatory shear: For oscillatory shear, the strain y , is prescribed as

$$y = y^0 \sin(\omega t). \quad (2)$$

On substituting in the two parameter constitutive equation, Eq. (1), and integrating gives

$$G' = S\omega^n \Gamma(1-n) \cos(n\pi/2), \quad (3)$$

$$G'' = S\omega^n \Gamma(1-n) \sin(n\pi/2). \quad (4)$$

The spacing between G' and G'' in a frequency sweep is related to the exponent "n" as follows:

$$\tan \delta = G''/G' = \tan(n\pi/2). \quad (5)$$

Step strain: For step strain, the transient relaxation modulus, for a power law material takes the form

$$G(t) = S t^{-n}. \quad (6)$$

Table 2. Front factors and exponents for the samples

Sample	$S[\text{Pa s}^n]$	n
A	54000	0.16
B	43000	0.11
C	48000	0.09
D	55000	0.07
E	52000	0.11
F	46000	0.12

Creep: For creep, the shear stress is prescribed to be constant.

$$\tau_{12} = \tau_0 = \text{constant}, \quad (7)$$

and the resulting creep compliance ($J(t) = \gamma(t)/\tau_0$) is measured. For a power law material it is predicted to be,

$$J(t) = (t^n) \sin(n\pi)/(n\pi S). \quad (8)$$

Equations (3) and (4) are used with the data for the dynamic shear moduli to calculate the two parameters of Eq. (1), see Table 2. Equations (6) and (8) are then used to predict the evolution of the relaxation modulus, $G(t)$, and the creep compliance, $J(t)$, for each of the samples. The predictions will be compared with the relaxation and creep compliance data.

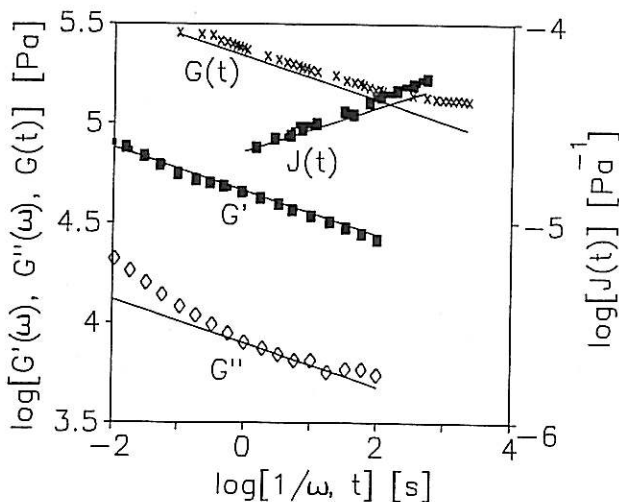


Fig. 2. Relaxation modulus, $G(t)$, vs. time, t ; Creep compliance, $J(t)$, vs. time, t ; Shear moduli, G' , and G'' , vs. reciprocal of the frequency, $1/\omega$, (for convenience); for sample B

Experimental results

The behavior of sample B in the different experiments is shown in Fig. 2. The solid lines show the power law predictions, using parameters S , and n , from Table 2. The dynamic loss and storage moduli have the same slope except for the deviation of G'' at large frequencies. The transient relaxation modulus evolves as a straight line with the same slope as the shear moduli. There is a levelling off at higher times of the relaxation modulus, which is inconclusive because of a drift in the baseline of the transducer at long times. This long time drift is significant here because the torque on the sample varies from 200 (at the start) to 20 gm-cm (end) during the experiment.

The behavior of samples C, D, E, F, and A are shown in Figs. 3–7. The deviation of G'' at higher frequencies for samples C and D is larger. This is explained by the low value of the relaxation exponent. This causes $\tan\delta$ to be small (see Eq. (5)) and G' is an order of magnitude larger than G'' and hence errors in the measurement of G'' are large.

Discussion of results

The two-parameter constitutive equation predicts the behavior of the samples B, C, D, E, and F quite well. Power law relaxation seems to be most closely observed at low frequencies. Deviations occur at higher frequencies. This was also evident from dynamic

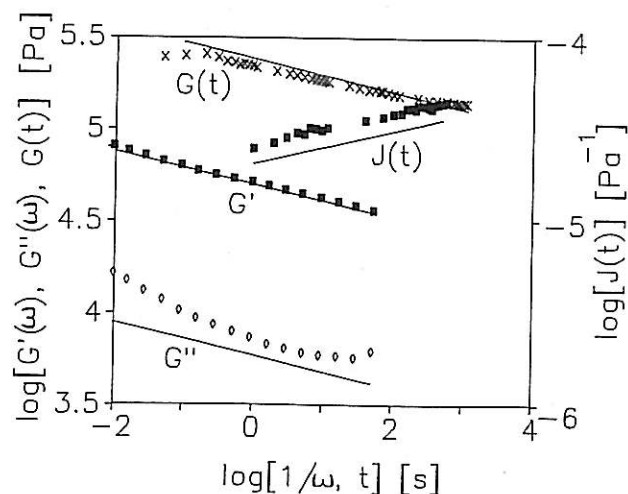


Fig. 3. Relaxation modulus, $G(t)$, vs. time, t ; Creep compliance, $J(t)$, vs. time, t ; Shear moduli, G' , and G'' , vs. reciprocal of the frequency, $1/\omega$, for sample C

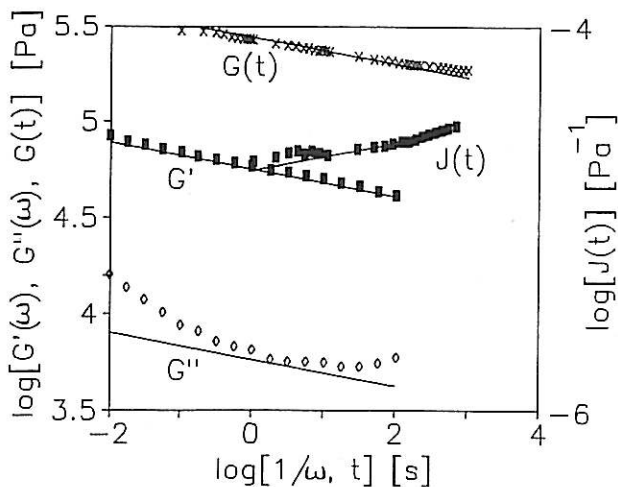


Fig. 4. Relaxation modulus, $G(t)$, vs. time, t ; Creep compliance, $J(t)$, vs. time, t ; Shear moduli, G' , and G'' , vs. reciprocal of the frequency, $1/\omega$, for sample D

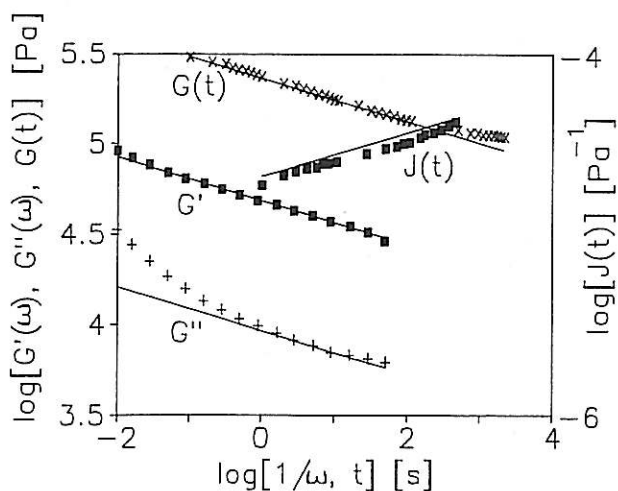


Fig. 6. Relaxation modulus, $G(t)$, vs. time, t ; Creep compliance, $J(t)$, vs. time, t ; Shear moduli, G' , and G'' , vs. reciprocal of the frequency, $1/\omega$, for sample F

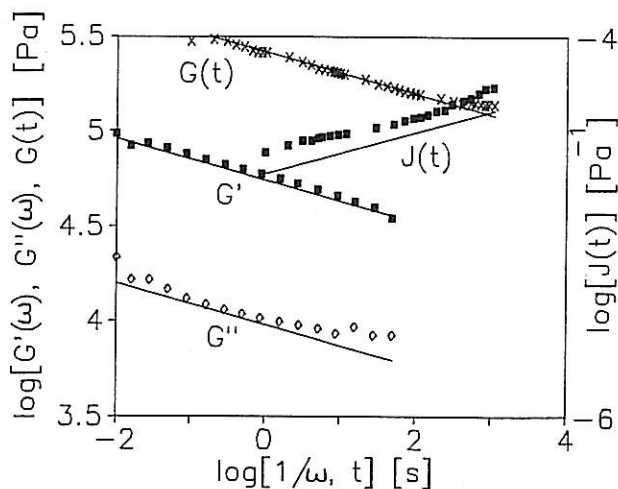


Fig. 5. Relaxation modulus, $G(t)$, vs. time, t ; Creep compliance, $J(t)$, vs. time, t ; Shear moduli, G' , and G'' , vs. reciprocal of the frequency, $1/\omega$, for sample E

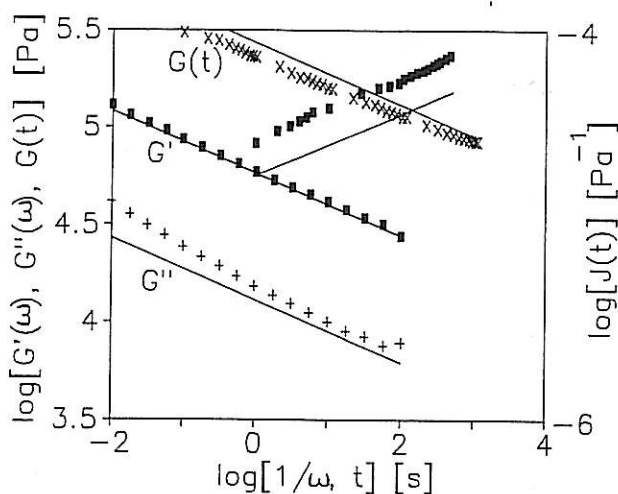


Fig. 7. Relaxation modulus, $G(t)$, vs. time, t ; Creep compliance, $J(t)$, vs. time, t ; Shear moduli, G' , and G'' , vs. reciprocal of the frequency, $1/\omega$, for sample A

experiments at lower temperatures (140°C). Deviations may also occur at lower frequencies, although they are not observed in the present case even at higher temperatures (175° and 200°C). We cannot exclude the possibility that the material may have a longest relaxation time which is finite, unlike materials in the gel state.

Sample A does not conform well with power law relaxation behavior, which may be because of its different morphology.

The exponent in the two parameter constitutive equation describes the state of the material in its viscoelastic transition and the front factor is a measure of the rigidity at short times. As the crosslinking in the polyacrylate network is increased, the exponent decreases and the front factor increases (samples B, C, and D). As the polystyrene content is increased the exponent increases. This may be understood as follows: As the crosslinking in the polyacrylate network is increased, the domains of polystyrene in the polyacrylate matrix

decrease in size and increase in number indicating a greater contact between the two phases. As the polystyrene content increases, the domains increase in size [18].

It is interesting to note that the different samples have similar overall behavior despite very different intraparticle morphologies. The particles are the flow units and flow occurs by a slippage of the particles which is permitted by rearrangements of the dangling ends (see Fig. 1). As the particles flow, at each instant, it is possible to visualize a lightly crosslinked network (of PS) extending across the bulk of the sample, which is the case in crosslinking polymers at the critical gel point.

Conclusions

It is very interesting to note that the interpenetrating polymer network with its two phases and complex morphology is represented quite well by a power law relaxation over an extremely wide time or frequency range. Power law relaxation implies that the material is in a critical state. We cannot say whether the material has a longest relaxation time which is finite. Such behavior would be outside our experimental range. At high frequencies, the behavior deviates from power law relaxation. This is attributed to the granular structure which provides a lower correlation length.

The microstructure affects the value of the two parameters, S , and n . The entanglements formed by the dangling ends of PS are assumed to be responsible for the increased strength of the material and the interesting long time behavior.

Acknowledgements

The rheological studies are supported by NSF Grant MSM-8601595.

References

1. Silverstein MS (1988) The behavior of latex interpenetrating polymer network systems. Ph D thesis, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa
2. Chambon F, Winter HH (1985) *Polym Bull* 13:499
3. Winter HH, Chambon F (1986) *Journal of Rheology* 30:367
4. Winter HH, Morganeli P, Chambon F (1988) *Macromol* 22 2:532
5. Cates ME (1985) *J Phys (les Ulis, Fr)* 46:1059
6. Muthukumar M (1985) *J Chem Phys* 83:3161
7. McKenna GB, Gaylord RJ (1988) submitted to *Polymer*
8. de Gennes PG (1975) *J Phys (Paris)* 36:1199
9. Curro JG, Pincus P (1983) *Macromol* 16:559
10. Thirion P, Monnerie L (1986) *J Polym Sci, Polym Phys Ed* 24:2307
11. Curro JG, Pearson DS, Helfand E (1985) *Macromol* 18:1157.2
12. Chasset R, Thirion P (1970) *Pure Appl Chem* 23:183
13. Thirion P, Chasset R (1968) *Rev Gen Coat Plast* 45:859
14. Antonietti M, Folsch KJ, Sillescu H, Pakula T (1988) submitted to *Progr Colloid Polym Science*
15. Larson RG (1985) *Rheologica Acta* 24:327
16. Larson RG (1985) *Rheologica Acta* 24:443
17. Silverstein MS, Narkis M (1987) *J of App Polymer Science* 33:2529
18. Sperling LH (1981) *Interpenetrating Networks and Related Materials*. Plenum Press, New York

Received March 20, 1989;
accepted May 12, 1989

Authors' address:

Prof. Dr. H. H. Winter
University of Massachusetts
Department of Chemical Engineering
159 Goessmann Laboratory
Amherst, Massachusetts 01003, U.S.A.