

1 Einleitung

Die Wechselwirkung zwischen Silikonöl und pyrogenen Kieselsäure beruht hauptsächlich auf Wasserstoffbrückenbindungen. Die Stärke der Wechselwirkungen ist von Chahal und St. Pierre [1], Berrod et al. [2], Cohen-Addad et al. [3] und Viallat et al. [4] in der Literatur beschrieben.

Rheologische Untersuchungen von mit Kieselsäure gefüllten Silikonölen sind von Caruthers et al. [5, 6, 7] und Aranguren et al. [8] durchgeführt worden. Die Autoren versuchen, ausgehend von rheologischen Messungen, ein Modell der Wechselwirkung zwischen Silikonöl und Kieselsäure zu begründen.

2 Experimentelle Untersuchungen

Das Silikonöl M 20'000 wurde als flüssige Phase für die hier beschriebenen Systeme ausgesucht. Es handelt sich um ein Polydimethyl-Siloxan von Bayer AG mit einem Gewichtsmittel-Molekulargewicht von 68.000 g/mol. Dieses Silikonöl wurde mit verschiedenen Konzentrationen der Thixotropiermittel Cab-o-sil TS 720 und Aerosil 380 gefüllt. Bei den beiden Thixotropiermitteln handelt es sich um pyrogene Kieselsäure mit einer Oberfläche nach BET von $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ für Cab-o-sil TS-720 und $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ für Aerosil 380. Die Herstellung der Pasten erfolgte in einem 1,5 l Reaktor mit Ankerrührer bei 40 °C.

Bei diesen Pasten besteht einerseits eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen der pyrogenen Kieselsäure und andererseits zwischen Silikonöl und pygener Kieselsäure. In beiden Fällen handelt es sich um Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Messungen wurden mit einem Weissenberg-Rheogoniometer, WRG, Modell R18, Sangamo Ltd., mit den Kegel-Platte (6° und $\varnothing = 5 \text{ cm}$) und Platte-Platte

Das Silikonöl M 20'000 wurde mit verschiedenen Konzentrationen der pyrogenen Kieselsäuren (Thixotropiermittel) Cab-o-sil TS-720 und Aerosil 380 gefüllt. Um eine relativ starke Struktur aufzubauen, die zu einem pseudoplastischen oder plastischen Fließverhalten des Systems führen kann, muß eine bestimmte Konzentration der pyrogenen Kieselsäure erreicht werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den pyrogenen Kieselsäure-Molekülen sind maßgebend für die Bildung einer gut aufgebauten Struktur. Bei Zugabe von Thixotropiermitteln wird die quadratische Abhängigkeit zwischen der ersten Normalspannungsdifferenz und der Schergeschwindigkeit gestört: die Steigung wird < 2 .

Silicone fluid M 20'000 was filled with different amounts of the pyrogenic silicas (thixotropic agents) Cab-o-sil TS-720 and Aerosil 380. To build up a relatively strong structure which can lead to plastic or pseudoplastic flow of the material, a specific concentration of pyrogenic silica must be present. The hydrogen bridge linkages between the pyrogenic silica molecules are decisive in forming a well developed structure. When thixotropic agents are added, the square dependence between the first normal stress difference and shear rate is upset and the gradient is < 2 .

1 Introduction

The interaction between silicone fluids and pyrogenic silica is based mainly on the formation of hydrogen bridge linkages. The intensity of these interactions has been described in the literature by Chahal and St. Pierre [1], Berrod et al. [2], Cohen-Addad et al. [3] and Viallat et al. [4].

Rheological tests on silica-filled silicone fluids have been carried out by Caruthers et al. [5,6,7] and Aranguren et al. [8]. In this paper, an attempt is made to establish a model of the interaction between silicone fluid and silica, starting out from rheological measurements.

2 Experimental investigations

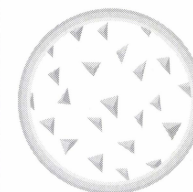
Silicone fluid M 20'000 was used as the liquid phase for the systems described in this paper.

This is a polydimethyl siloxane made by Bayer AG, with an average molecular weight of 68,000 g/mol. This silicone fluid was filled with varying amounts of the thixotropic agents Cab-o-sil TS-720 and Aerosil 380. These two products are based on pyrogenic silica with a surface area, according to BET, of $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ for Cab-o-sil TS-720 and $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ for Aerosil 380. Pastes were prepared at 40 °C in a 1.5 litre reactor fitted with an anchor-type stirrer.

In these pastes there is an interaction between the individual molecules of the silica on the one hand and on the other between the silicone fluid and the silica. In both cases hydrogen bridge linkages are involved.

The determinations were carried out with a Weissenberg rheogoniometer, WRG, model R18, made by Sangamo Ltd., using the cone/plate (6° and diameter 5 cm) and the plate/plate (diameter 5 cm, $h = 875 \text{ micron}$) measuring systems at $25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$.

Dimiter Hadjistamov*,
Schweizerhalle,
Switzerland



* Vortrag, gehalten anlässlich der Jahrestagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft, Karlsruhe, 8.-10. März 1993

Lecture given at the Annual Conference of the German Rheological Society, Karlsruhe March 8th-10th 1993.

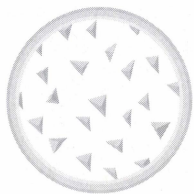


Abb. 1: Fließkurven von Silikonöl M 20'000 mit verschiedenen Cab-o-sil-Konzentrationen

Fig. 1: Flow curves for silicone fluid M 20'000 with different Cab-o-sil concentrations.

($\varnothing = 5$ cm, $h = 875$ micron) -Meßsystemen bei $25^\circ \pm 0,2^\circ \text{C}$ durchgeführt.

Die erste Normalspannungsdifferenz N_1 wurde gleichzeitig mit der Schubspannung beim Spannversuch ($\dot{\gamma} = \text{const}$) mit dem Kegel-Platte-Meßsystem aufgenommen:

$$N_1 = \frac{2F}{R^2} \quad (1)$$

F = Normalkraft, R = Radius.

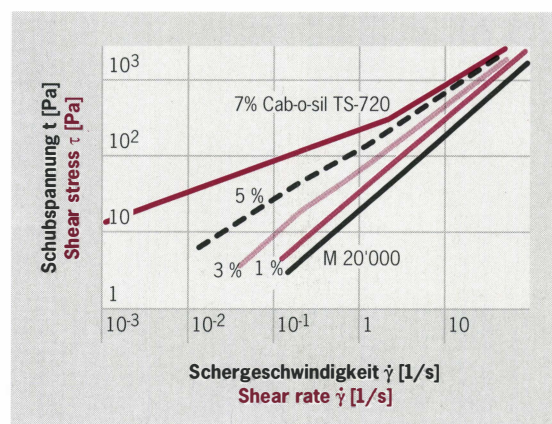
Die Punkte der Fließ- und Normalspannungs-Kurven stellen den entsprechenden Gleichgewichtswert beim Spannversuch ($\dot{\gamma} = \text{const}$) dar. Nachdem der Gleichgewichtswert der Schubspannung bzw. der ersten Normalspannungsdifferenz erreicht wurde, erfolgte das Abschalten der stationären Scherströmung ($\dot{\gamma} = 0$), mit dem die Relaxation der Schubspannung beginnt. Der Torsionsstab des Weissenberg-Rheogoniometers ist dabei bestrebt, seine elastische Verformung zurückzubilden. Festgestellt wurde die eventuell noch verbleibende Restschubspannung τ_R .

2.1 Fließverhalten

Die meisten bekannten nicht-Newtonschen Systeme weisen Scherentzähung auf – die Viskosität nimmt mit der Schergeschwindigkeit ab bzw. die Steigung der Teilfließgeraden der Fließkurve ist $n \leq 1$. Man kann die Systeme mit Scherentzähung nach dem graphischen Verlauf der Fließkurve in drei verschiedene Typen unterteilen: Typ B – strukturviskoses, Typ C – pseudoplastisches und Typ D – plastisches Fließverhalten [9, 10].

Die Fließkurven der Systeme mit strukturviskosem Fließverhalten zeigen drei Teilfließgeraden [9, 10]. Die Steigung der ersten und dritten ist $n_1 = n_3 = 1$. Das sind die sogenannten ersten und zweiten Newtonschen Bereiche. In diesen zwei Bereichen bleibt die Viskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Die Steigung der 2. Teilfließgeraden ist $n_2 < 1$, bzw. die Viskosität nimmt in diesem Bereich mit der Schergeschwindigkeit ab. Ein strukturviskoses Fließverhalten beobachtet man bei Polymerschmelzen, Polymerlösungen und bei dispersen Systemen.

Systeme mit pseudoplastischem Fließverhalten weisen ebenfalls drei Teilfließgeraden auf [9, 10]: die Steigung der ersten ist $n_1 < 1$, die der zweiten ist kleiner als diejenige der ersten und kann sich in den Grenzen von $0 < n_2 < n_1$ bewegen; die Steigung der dritten Teilfließ-



The first normal stress difference N_1 was recorded at the same time as the shear stress during the stressing experiment ($\dot{\gamma} = \text{constant}$), using the cone/plate measuring system:

$$N_1 = \frac{2F}{R^2} \quad (1)$$

where F = normal force and R = radius.

The points of the flow and normal stress curves represent the relevant equilibrium values during the stressing experiment ($\dot{\gamma} = \text{constant}$). When the equilibrium value for shear stress and the first normal stress difference had been reached, the stationary shear flow was switched off ($\dot{\gamma} = 0$), with which relaxation of shear stress starts. The torsion rod of the Weissenberg rheogoniometer here tries to regain its elastic deformation. The residual tensile stress τ_R , which possibly remains, was established.

2.1 Flow behaviour

Most non-Newtonian systems exhibit shear thinning, i.e. the viscosity decreases with shear rate and the slope of the straight part of the flow curve is ≤ 1 . Such systems can be divided into three different groups according to the nature of the flow curve: type B – non-Newtonian, type C – pseudoplastic and type D – plastic flow behaviour [9,10].

The flow curves of non-Newtonian systems show three straight-line parts [9,10]. The slope of the first and third of these n_1 and n_3 is 1. These are referred to as the first and second Newtonian regions where the viscosity remains unaffected by the shear rate. The slope of the second straight-line portion (n_2) is < 1 , viscosity in this region decreasing with shear rate. Non-Newtonian flow is observed in polymer melts, polymer solutions and disperse systems.

The flow curves of systems with pseudoplastic flow likewise show three straight-line parts [9,10]. The slope of the first of these (n_1) is < 1 , that of the second is smaller and can move between the limits of $0 < n_2 < n_1$. The slope of the third part is, in many cases, the same as that of the first part. Systems with pseudoplastic flow possess a relatively well developed

geraden ist in vielen Fällen gleich der Steigung der ersten. Die Systeme mit pseudoplastischem Fließverhalten besitzen eine relativ gut aufgebaute Struktur – wie bei gewissen Harzen, Farbstoffdispersionen, Klebstoffen usw.

Das Hauptmerkmal der Systeme mit plastischem Fließverhalten ist die Existenz von einem oder mehreren Fließgrenzbereichen mit $n \rightarrow 0$ [9, 10, 11]. Die Abschnitte zwischen diesen Bereichen werden Übergangsbereiche genannt. Nach dem letzten Fließgrenzbereich nimmt die Steigung der Teilfließgeraden von einer Geraden zur nächsten zu. Die Systeme mit plastischem Fließverhalten haben eine sehr gut aufgebaute Struktur.

Die beschriebenen drei Fließverhaltenstypen unterscheiden sich auch bezüglich des Zeitverhaltens [12]. In dieser Arbeit wird das Zeitverhalten (die Anlaufkurven) beim Spannversuch nicht behandelt. Es wird die bei der Spannungsrelaxation verbleibende Restschubspannung betrachtet. Die Systeme mit strukturviskosem Fließverhalten zeigen keine Restschubspannung, bei solchen mit pseudoplastischem und plastischem Fließverhalten beobachtet man eine gewisse Restschubspannung. τ_R/τ_S , das heißt das Verhältnis zwischen Restschubspannung und stationärer (Gleichgewichts-) Schubspannung τ_S kann als Maß für die Strukturstärke betrachtet werden.

Das Silikonöl M 20'000 zeigt ein strukturviskoses Fließverhalten [13]. Der erste Newtonsche Bereich erfolgt bis 1400 Pa bei 70 1/s, d.h. bei diesem Punkt beginnt die erste Abweichung vom Newtonschen Bereich (onset of shear thinning). Die Viskosität der gefüllten Systeme liegt höher als diejenige der flüssigen Phase.

Bei den Systemen mit 1 % und 3 % Cab-o-sil TS 720 in M 20'000 wurde ein strukturviskoses Fließverhalten beobachtet (s. Abb. 1). Eine Änderung des Fließverhaltens der flüssigen Phase fand nicht statt, nur eine Viskositätssteigerung. Die Abweichung vom ersten Newtonschen Bereich beginnt bei 7 1/s bzw. 0,2 1/s. Mit 5 % Cab-o-sil TS 720 bildet sich eine relativ gut aufgebaute Struktur, die zu einem System mit pseudoplastischem Fließverhalten führt. Das System mit 7 % Cab-o-sil zeigt zwei Teilfließgeraden. Es ist nicht ganz klar, ob ein pseudoplastisches oder plastisches Fließverhalten vorliegt.

Erwartungsgemäß findet man bei den Systemen mit strukturviskosem Fließverhalten keine Restschubspannung [12]. Die Systeme mit 5 % und 7 % Cab-o-sil TS 720 zeigen eine Restschubspannung bzw. eine

structure, e.g. certain resins, pigment dispersions, adhesives etc.

The main feature of systems with plastic flow is the existence of one or more yield point regions with $n \rightarrow 0$ [9,10,11]. The parts between these regions are called transition zones. After the last yield point region the slope of one straight-line part increases to the next one. Systems with plastic flow have a very well developed structure.

The three systems we have just described also differ from one another by the way they behave over a period of time. In [12] this behaviour in the stressing experiment is not dealt with. The residual shear stress remaining after stress relaxation is discussed. Systems with non-Newtonian flow do not have any residual shear stress, whereas a certain amount of residual shear stress is apparent in the case of systems with pseudoplastic and plastic flow. The relative residual shear stress, i.e. the ratio of residual shear stress and stationary (equilibrium) shear stress τ_R/τ_S , may be regarded as a measure of the structural strength.

Silicone fluid M 20'000 shows non-Newtonian flow [13]. The first Newtonian region is up to 1400 Pa at 70 1/s, i.e. at this point begins the first deviation from the Newtonian region. In other words, this marks the onset of shear thinning. The viscosity of the filled systems is higher than that of the liquid phase (M 20'000). Non-Newtonian flow is apparent in systems containing 1 % and 3 % Cab-o-sil TS 720 in M 20'000 we can observe non-Newtonian flow, see Fig. 1. Adding thixotropic agent has not caused any change in the flow characteristics of the liquid phase, the only thing taking place being an increase in viscosity compared with that of the original silicone fluid. The deviation from the first Newtonian region starts at 7 1/s and 0.2 1/s respectively. With 5 % Cab-o-sil TS 720 a relatively good structure is evidently formed, which

Dr.-Ing. Chem. Dimitar Hadjistamov

studierte in Sofia und an der TU Dresden, wo er 1971 promovierte. Seit 1975 ist er in der Abteilung für chemische Verfahrensentwicklung der Division Polymere bei der Ciba-Geigy AG, Schweiz, beschäftigt.

studied in Sofia, Bulgaria and at the Technical University Dresden, where he graduated in 1971. Since 1975 he has been working in the department for chemical process development of the Polymer Division of Ciba-Geigy AG, Switzerland.

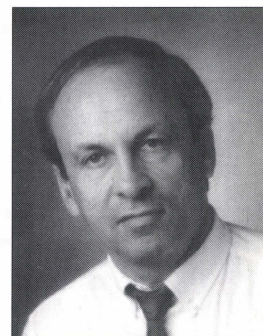
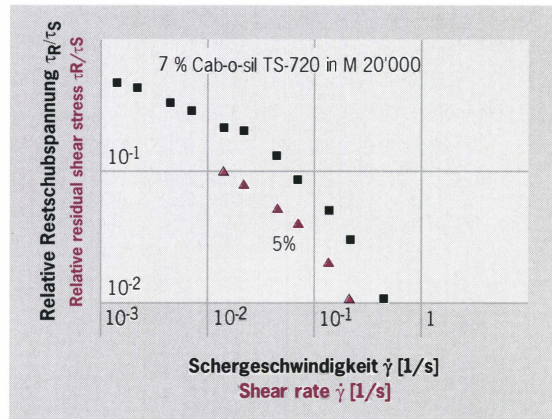


Abb. 3: Fließkurven von Silikonöl M 20'000 mit verschiedenen Aerosil 380-Konzentrationen

Fig. 3: Flow curves for silicone fluid M 20'000 with different Aerosil 380 concentrations.

Abb. 2: Abhängigkeit der relativen Restschubspannung bei der Relaxation von der Schergeschwindigkeit des Spannversuchs

Fig. 2: Dependence of relative residual shear stress during relaxation on the shear rate of the stressing experiment.

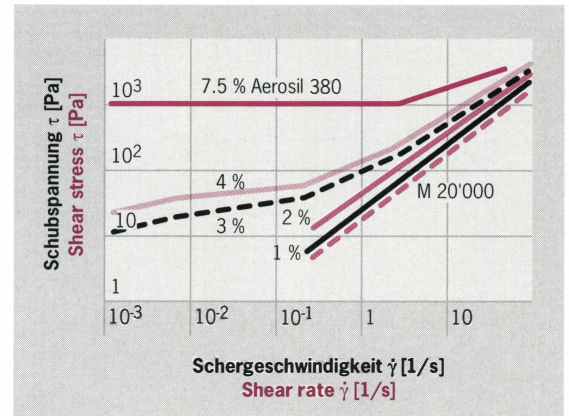


relative Restschubspannung (s. Abb. 2). Die relative Restschubspannung des Systems mit 7 % Cab-o-sil liegt viel höher im Vergleich zum System mit 5 % Cab-o-sil.

Mit 1 % und 2 % Aerosil 380 ändert sich das Fließverhalten von M 20'000 nicht – es liegt nur eine Viskositätssteigerung vor (strukturviskoses Fließverhalten, s. Abb. 3). Bei Zusatz von 1 % Aerosil 380 ist die Abweichung vom Newtonschen Bereich bei den höheren Schergeschwindigkeiten zu suchen. Der zweite Newtonsche Bereich beginnt bei einem Zusatz von 2 % Aerosil 380 bei 7 1/s. Die Zugabe von 3 %, 4 % und 7,5 % Aerosil 380 führt zu einer gut aufgebauten Struktur bzw. zu einem System mit plastischem Fließverhalten. Die Fließkurven deuten auf je ein Fließgrenzbereich bzw. eine Fließgrenze hin.

Bei den Systemen mit strukturviskosem Fließverhalten beobachtet man erwartungsgemäß keine Restschubspannung. Die Systeme mit plastischem Fließverhalten haben im Bereich der tieferen Schergeschwindigkeiten eine recht hohe relative Restschubspannung (s. Abb. 4). Dies ist ein Hinweis für das Vorhandensein einer Struktur, die nach dem Spannversuch verblieben ist und sich der elastischen Rückformung des Torsionsstabes bei der Spannungsrelaxation widersetzen kann. Die relative Restschubspannung nimmt beim Spannversuch mit höheren Schergeschwindigkeiten allmählich ab.

Das strukturviskose Fließverhalten der flüssigen Phase ändert sich bei niedrigeren Konzentrationen der pyrogenen Kieselsäure nicht. Trotz der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Thixotropiermittel und Silikonöl sowie zwischen den pyrogenen Kieselsäure-Molekülen hat sich keine gut aufgebaute Struktur gebildet. Die pyrogene Kieselsäure verhält sich in diesem Fall nicht wie ein Thixotropiermittel, sondern wie ein Füllstoff



results in a system with pseudoplastic flow. The system containing 7 % Cab-o-sil shows to straight-line portions and it is not absolutely clear whether there is plastic or pseudoplastic flow.

As expected [12], there is no residual shear stress in systems with non-Newtonian flow (1 % and 3 % Cab-o-sil TS 720 in M 20'000). The systems containing 5 % and 7 % Cab-o-sil TS 720 show a residual shear stress and a relative residual shear stress (see Fig. 3). The relative residual shear stress of the system containing 7 % Cab-o-sil is much higher than that of the system containing only 5 %.

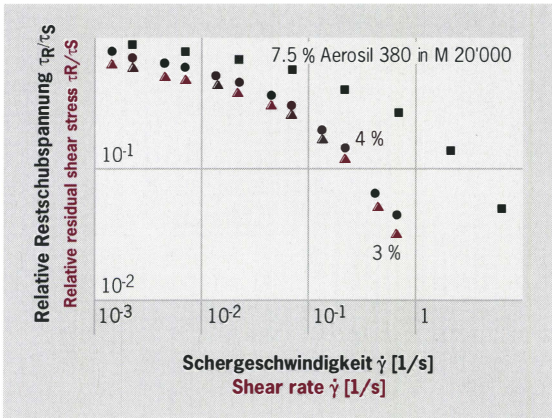
The flow properties of M 20'000 do not change with the addition of 1 % and 2 % Aerosil 380 – only the viscosity increases (non-Newtonian behaviour, see Fig. 3.) If 1 % Aerosil 380 is added, deviation from the Newtonian region will occur at higher shear rates. The second Newtonian region starts when Aerosil 380 is added at 7 1/s. The addition of 3 %, 4 % and 7.5 % Aerosil 380 leads to a well developed structure and a system with plastic flow. The flow curves indicate a yield point region and a yield point.

In the systems with non-Newtonian flow there is, as expected, no residual shear stress. The systems with plastic flow have a fairly high relative residual shear stress at low shear rates (see Fig. 4). This is an indication of the presence of a structure which remained intact after the stressing experiment, and which can resist elastic recovery of the torsion rod during stress relaxation. The relative residual shear stress gradually decreases during stressing experiments at high shear speeds.

The non-Newtonian flow of the liquid phase does not alter at low silica concentrations. Despite the hydrogen bridge linkages between thixotropic agent and silicone fluid and between the pyrogenic silica molecules, no well formed structure has formed. The silica in this case does not behave like a thixotropic agent but like a filler – it merely contributes towards increasing the system's viscosity. The increasing zero viscosity of a system with non-Newtonian flow causes a displacement of the first deviation from the Newtonian region towards lower shear rates.

Abb. 4: Abhängigkeit der relativen Restschubspannung bei der Relaxation von der Schergeschwindigkeit des Spannversuchs

Fig. 4: Dependence of relative residual shear stress during relaxation on the shear rate of the clamping test.



– sie trägt nur zur Erhöhung der Viskosität des Systems bei. Die steigende Nullviskosität eines Systems mit strukturviskosem Fließverhalten bewirkt eine Verschiebung der ersten Abweichung vom Newtonschen Bereich zu den niedrigeren Schergeschwindigkeiten.

Es ist eine gewissen Konzentration an pyrogener Kieselsäure nötig, um eine relativ starke Struktur aufzubauen und eine Änderung des Fließverhaltens herbeizuführen. Ähnliches wird bei Pasten mit pyrogener Kieselsäure in einem flüssigen Epoxidharz beobachtet [9]. Das Epoxidharz bildet dabei keine Wasserstoffbrückenbindungen mit der pyrogenen Kieselsäure. Daraus kann man schließen, daß die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den pyrogenen Kieselsäure-Molekülen maßgebend sind für die Bildung einer gut aufgebauten Struktur, die zu einem pseudoplastischen oder plastischen Fließverhalten führt. Die Wechselwirkung zwischen pyrogener Kieselsäure und Silikonöl scheint eine eher untergeordnete Rolle zu spielen.

2.2 Messung der ersten Normalspannungsdifferenz

Zwischen der ersten Normalspannungsdifferenz von Silikonölen besteht eine quadratische Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit mit $n = 2$ [13].

Die erste Normalspannungsdifferenz des Systems mit 1 % Cab-o-sil TS 720 liegt höher als diejenige vom Silikonöl M 20'000. Mit steigender Cab-o-sil-Konzentration nimmt die erste Normalspannungsdifferenz der gefüllten Systeme zu (s. Abb. 5). Die quadratische Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz der flüssigen Phase fällt bei Zugabe von 1 % Thixotropiermittel von $n = 2$ auf $n = 1,8$. Das System mit 3 % Cab-o-sil TS 720 hat zwei Normalspannungsgeraden. Bei den Systemen mit 5 % und 7 % Cab-o-sil gibt es

A certain concentration of pyrogenic silica is necessary to build up a relatively strong structure and to cause a change in flow behaviour. Similar observations can be made in the case of pastes of liquid epoxy resin with pyrogenic silica [9]. Here, the epoxy resin does not form any hydrogen bridge linkages with the silica. From this one can conclude that the hydrogen bridge linkages between the pyrogenic silica molecules are decisive for the formation of a well built up structure which results in plastic or pseudoplastic

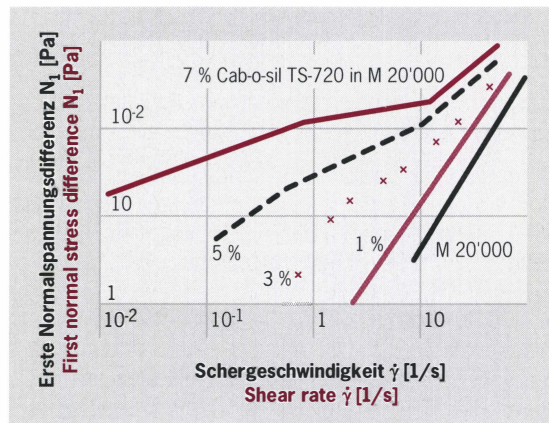


Abb. 5: Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von der Schergeschwindigkeit

Fig. 5: Dependence of the first normal stress difference on shear rate.

flow. The interaction between pyrogenic silica and silicone fluid seems to play but a very minor role.

2.2 Determination of the first normal stress difference

Between the first normal stress difference of silicone oils there is a square dependence on the shear rate with $n = 2$ [13]. The first normal stress difference of the system containing 1 % Cab-o-sil TS 720 is higher than that of silicone fluid M 20'000. As the concentration of Cab-o-sil increases, the first normal stress difference of the filled system increases (see Fig. 5). The slope of the curve for the square dependence of the first normal stress difference of the liquid phase drops from 2 to 1.8 if 1 % thixotropic agent is added. The system containing 3 % Cab-o-sil TS 720 has two normal stress straight lines, whereas systems containing 5 % and 7 % Cab-o-sil have three, the last straight line having a slope of 1.

As Fig. 6 shows, the straight lines of the first normal stress difference of the pastes with Aerosil 380 lie higher than those for the liquid phase, increasing amounts of thixotropic agent resulting in higher values

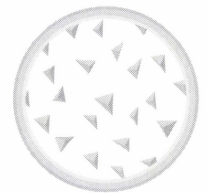
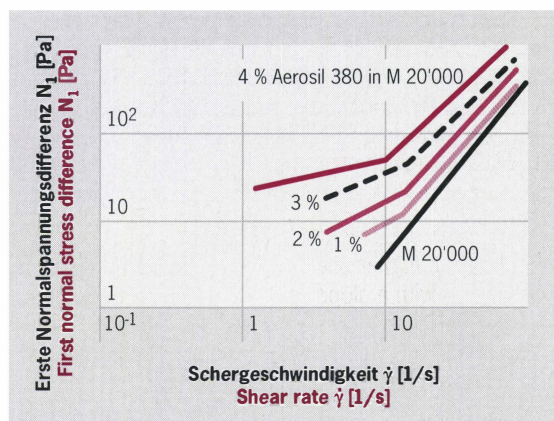


Abb. 7: Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von der Schubspannung

Fig. 7: Dependence of the first normal stress difference on shear stress.

Abb. 6: Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von der Schergeschwindigkeit

Fig. 6: Dependence of the first normal stress difference on shear rate.

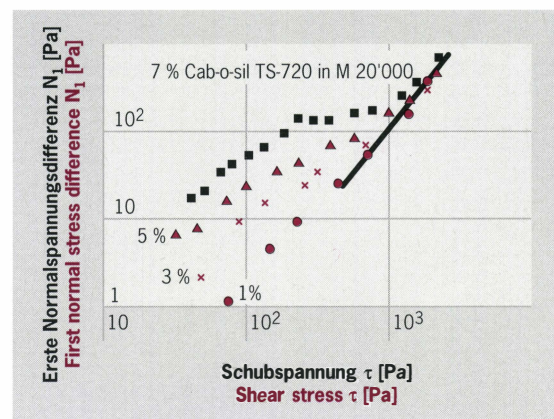


drei Normalspannungs-Geraden, wobei die letzte Gerade eine Steigung von $n = 1$ hat.

Wie Abb. 6 zeigt, liegen die Geraden der ersten Normalspannungsdifferenz der Pasten mit Aerosil 380 höher als diejenige der flüssigen Phase, wobei die steigende Thixotropiermittel-Konzentration zu höheren Werten für N_1 führt. Die Steigung der Gerade mit 1 % Aerosil 380 ist $n = 1,8$, d.h. es liegt keine quadratische Abhängigkeit mehr vor. Die Systeme mit 2 %, 3 % und 4 % Aerosil 380 haben zwei Normalspannungsgeraden. Die Steigung der zweiten Geraden nimmt mit der Thixotropiermittel-Konzentration ab – $n = 1,8$ für das System mit 2 %, $n = 1,56$ für 3 % und $n = 1,51$ für das System mit 4 % Aerosil 380.

Die homogenen Systeme mit strukturviskosem Fließverhalten – wie Polymerschmelzen und Silikonöle – haben eine quadratische Beziehung zwischen der ersten Normalspannungsdifferenz und der Schergeschwindigkeit. Mit der Zugabe von nur 1 % Thixotropiermittel wird aber die quadratische Abhängigkeit gestört – die Steigung wird $n < 2$. Die Erhöhung der Thixotropiermittel-Konzentration führt zum Auftreten einer zweiten und anschließend einer dritten Normalspannungs-Geraden. Die letzte Normalspannungs-Gerade (bei hohen Schergeschwindigkeiten) wird mit steigender Konzentration der pyrogenen Kieselsäure flacher. Sie erreicht eine Steigung von 1 bei den Systemen mit 5 % und 7 % Cab-o-sil TS 720 (s. Abb. 5).

Mit der Erhöhung der Thixotropiermittel-Konzentration wird die dreidimensionale Struktur der Formulierung besser aufgebaut und gleichzeitig wird die Abweichung von der quadratischen Beziehung größer. Das läßt den Rückschluß zu, daß die Struktur der plastischen Systeme mit 3 % und 4 % Aerosil 380 recht schwach



of N_1 . The slope of the straight line with 1 % Aerosil 380 is also 1.8, i.e. there no longer is any square dependence. The systems with 2 %, 3 % and 4 % Aerosil 380 have two normal stress straight lines. The slope of the second straight line decreases with the amount of thixotropic agent added. For the system with 2 % thixotropic agent it is 1.8, for 3 % 1.56 and for 4 % Aerosil 380 it is 1.51.

Homogeneous systems with non-Newtonian flow, e.g. polymer melts and silicone fluids, show a square relation between the first normal stress difference and shear rate. The square dependence is, however, upset even if only 1 % thixotropic agent is added – the slope of the curve becomes < 2 . Increasing the amount of thixotropic agent added leads to the appearance of a second and subsequently a third normal stress straight line. The last such straight line becomes flatter as the pyrogenic silica concentration is increased. It attains a slope of 1 in systems containing 5 % and 7 % Cab-o-sil TS 720 (see Fig. 5).

As the amount of thixotropic agent is increased, the three-dimensional structure of the formulation is built up rather better and, at the same time, deviation from the square relationship becomes more pronounced. This leads one to conclude that the structure of plastic systems containing 3 % and 4 % Aerosil 380 is fairly weak. This, however, somehow contradicts the relative residual shear stress (see Fig. 4), which is fairly high. From this it follows that the first normal stress difference need not necessarily be a measure for the strength of a structure.

Fig. 7 reflects the dependence of the first normal stress difference of the systems with Cab-o-sil TS 720 on shear stress. Three normal stress straight lines are evident. At lower shear stresses the first normal stress difference increases with increasing amounts of thixotropic agent. The slope of the straight line in this region is 1. The third normal stress straight line has a slope of 2, independent of the amount of thixotropic agent present. At higher shear rates therefore, the first normal stress difference tends towards a square dependence on shear stress.

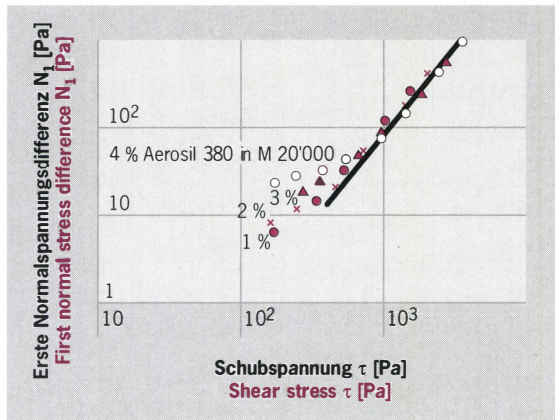


Abb. 8: Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von der Schubspannung

Fig. 8: Dependence of the first normal stress difference on shear stress.

ist. Dies steht aber in gewissem Widerspruch zur relativen Restschubspannung (s. Abb. 4), die recht hoch ist. Daraus folgt, daß die erste Normalspannungsdifferenz nicht unbedingt als Maß für die Stärke einer Struktur dienen kann.

Abb. 7 widerspiegelt die Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz der Systeme mit Cab-o-sil TS 720 von der Schubspannung. Man kann drei Normalspannungs-Geraden feststellen. Im Bereich der tieferen Schubspannungen steigt die erste Normalspannungsdifferenz mit zunehmender Thixotropiermittel-Konzentration an. Die Steigung der Geraden in diesem Bereich ist $n = 1$. Die dritte Normalspannungsgerade hat unabhängig von der Thixotropiermittel-Konzentration eine Steigung von $n = 2$. Bei höheren Schergeschwindigkeiten strebt also die erste Normalspannungsdifferenz eine quadratische Abhängigkeit von der Schubspannung an.

Die erste Normalspannungsdifferenz der Systeme mit Aerosil 380 zeigt ebenfalls im Bereich der höheren Schubspannungen eine quadratische Beziehung mit $n = 2$ (s. Abb. 8). Diese Darstellung kann als erster Schritt in Richtung einer reduzierten Normalspannungsfunktion für pastöse disperse Systeme angenommen werden.

Es ist offensichtlich, daß die erste Normalspannungsdifferenz der Systeme mit verschiedenen Thixotropiermittel-Konzentrationen bei den höheren Schubspannungen eine Gerade mit einer Steigung von $n = 2$ anstreben. Bei den Silikonölen beobachtet man ebenfalls eine quadratische Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von der Schubspannung mit den folgenden Koordinaten:

$N_1 = 10$ Pa bei $\tau = 320$ Pa und
 $N_2 = 200$ Pa bei $\tau = 1400$ Pa.

Die Gerade mit der quadratischen Abhängigkeit für die Pasten mit Cab-o-sil liegt gleich hoch. Die Gerade der Systeme mit Aerosil 380 zeigt bei gleicher Schubspannung tiefere Normalspannungswerte im Vergleich zu den Pasten mit Cab-o-sil.



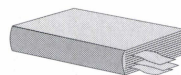
The first normal stress difference of the systems containing Aerosil 380 likewise shows a square relationship at higher shear stresses, the slope being 2 (see Fig. 8). This description can be assumed to be as a first step towards a reduced normal stress function for paste-like, disperse systems.

It is evident that the first normal stress difference of systems with different thixotropic agent concentrations tend, at higher shear stresses, towards a straight line with a slope of 2. In the case of silicone fluids one also observes a square dependence of the first normal stress difference on shear stress, with the following coordinates:

$N_1 = 10$ Pa at $\tau = 320$ Pa and

$N_1 = 200$ Pa at $\tau = 1400$ Pa.

The straight line with the square dependence for the pastes with Cab-o-sil is somewhat lower. The straight line for the systems with Aerosil 380 shows lower values for normal stress at identical shear stresses, compared with the pastes containing Cab-o-sil.



- [1] R.S. Chahal, L.E. St. Pierre, *Macromolecules* 2 (1969), p. 193
- [2] G.A. Berrod et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981), p. 833
- [3] J.P. Cohen-Addad et al., *Polymer* 26 (1985), p. 1231
- [4] A. Viñallat, *Polymer* 27 (1986), p. 843
- [5] R.S. Ziegler, J.M. Caruthers, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 17 (1985), p. 45
- [6] L.E. Kosinski, J.M. Caruthers, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 17 (1985), p. 69
- [7] L.E. Kosinski, J.M. Caruthers, *Rheol. Acta* 25 (1986), p. 153
- [8] M.I. Aranguren et al., *J. Rheology* 36 (1992), p. 1165
- [9] D. Hadjistamov, K. Degen, *Rheol. Acta* 18 (1979), p. 168
- [10] D. Hadjistamov, *Proc. 9th Congress Rheology*, 1984, Mexico, Vol. 2, p. 277
- [11] D. Hadjistamov, *Farbe + Lack* 91 (1985), p. 1023
- [12] D. Hadjistamov, *Rheol. Acta* 19 (1980), p. 345
- [13] D. Hadjistamov, *Proc. XIth Int. Congr. on Rheology*, 1992, Belgium, p. 357

