

Forschung, Wissenschaft

Alte und neue Wege in der Rheometrie der Polymer-Schmelzen*

Joachim Meissner

Institut für Polymere, Eidgenössische Technische Hochschule, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

Abstract

Polymer melts are nonlinear, pseudoplastic, viscoelastic, rubberlike liquids. Because of this complex rheological behaviour experimental investigations with conventional methods seem to be insufficient. New test modes are necessary, in shear as well as in elongation, in order to obtain results which serve as guidelines for the formulation of the 'correct' constitutive equation which is the central problem of polymer melt rheology. In this paper, a review on conventional and new test methods is given.

Part I deals mainly with shear flows. Capillary rheometry is the standard method for the determination of the viscosity function up to high shear rates. In capillary flow, the melt elasticity leads to extrudate swell, and the melt fracture phenomenon terminates the range of stable, laminar flow. For small strains, polymer melts are linear viscoelastic, and the standard tests are stress relaxation, constant strain rate, oscillations, and creep (constant stress). In simple planar shear and in viscometric flows of incompressible liquids the shear stress p_{21} and two normal stress differences, N_1 and N_2 , represent the rheological behaviour. With the cone-and-plate rotational rheometer p_{21} is determined from the torque, N_1 from the thrust which tends to open the cone-and-plate gap, and N_1 and N_2 from the radial pressure distribution. For polymer melts, at the onset of the shear test not only p_{21} and N_1 show remarkable maxima, but also the shear recovery. These maxima indicate a 'break-down' of the physical structure of the melt due to deformation. The combined influences of deformation and time can be factorized for the shear modulus obtained from stress relaxation tests with large shear strains.

For more general shear flows, a new sandwich-type biaxial shear rheometer is described in which arbitrary shear flows in two perpendicular directions can be performed. The first results show that after a rotation of the shear flow direction an anisotropy of the shear stress components follows due to the primary molecular orientation which needs time for readjustment to the new shear direction.

In *part II* methods of elongational rheometry are described. In simple elongation small samples provide rheological information even if only a small amount of polymer is available. The sample, glued to metal discs which act as clamps, is floating on silicone oil. The difficulties arising during the elongation from the necking of the sample near the clamps can be overcome by means of a correction of the servo drive control. The sample is cut into short cut-offs at the end of the test. From the weight of the cut-offs the total elongation follows and the deviation from the ideal test conditions. A second elongational rheometer is of the rotary clamp type with the

advantage that very large total strains can be achieved in simple elongation. In constant strain rate tests, polymer melts start with a linear viscoelastic response followed by a remarkable strain-hardening. This is in contrast to the shear-thinning in shear-flow. For LDPE up to Hencky strains $\epsilon = 7$ (corresponding to a stretch of $\lambda = 1100$) no rheologically steady state of flow is achieved. The recovery results illustrate that the same polymer melt responds more like a viscous liquid or a rubberlike elastic solid, depending on the strain rate or the duration of the test.

A re-designed rotary clamp is the mechanical basis for a more general rheometer by means of which the behaviour of polymer melts in equibiaxial, planar and other multiaxial elongations can be investigated. A very efficient classification for these types of flow was developed, and by means of a new definition of elongational viscosities the nonlinear behaviour can be described easily because reference is made to the linear viscoelastic limiting case. Elongational tests of very different modes were performed with always the same polyisobutylene batch at room temperature. Planar tests are especially interesting because of two different viscosities resulting, one measured in the direction of elongation, the second measured in the perpendicular direction in which the acting stress keeps the sample dimension constant. By a recent modification of this rheometer, multiaxial elongational tests can be performed during which the main axes of the strain rate tensor can be rotated. Such tests allow one, similar to the rotation of the main axes in shear flow, to investigate the rheological consequences of a molecular orientation developed during a primary deformation period.

Teil I**

1. Einleitung

Im folgenden soll nach einer Vorstellung der rheologischen Eigenschaften der Schmelzen thermoplastischer Polymerer, auf die wir uns hier beschränken, und nach einem Überblick über die konventionellen Methoden zur Messung dieser Eigenschaften hauptsächlich über neue Wege in der rheologischen Messtechnik berichtet werden. Neue Wege sind in der Tat erforderlich, da die konventionellen Methoden zu einseitige und eng begrenzte Informationen liefern, die wegen des stark nichtlinearen rheologischen Verhaltens der Polymer-Schmelzen die Sicht für das Allgemeine verstellen und daher Ursache sind für unzulässige Extrapolationen und Fehlinterpretationen.

Historisch gesehen hat die Rheometrie der Polymer-Schmelzen zwei Ausgangspunkte: Erstens versuchte man nach einem Beginn in der Gummi-Industrie auch in der Kunststoff-Industrie das Verarbeitungsverhalten

* Hauptvortrag gehalten auf der Gemeinschaftstagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft und des Fachausschusses Polymer-Physik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 10.3.1983 in Ulm; ein ähnlicher Vortrag wurde am 16.2.1983 im Materialwissenschaftlichen Kolloquium der ETH in Zürich gehalten.

** Teil II erscheint - als Fortsetzung - im März-Heft der CHIMIA.

ten der Thermoplaste messtechnisch zu erfassen und zweitens hat man schon frühzeitig das Fließverhalten der Schmelzen zur Charakterisierung und Klassifizierung der Thermoplaste herangezogen. Als Beispiel sei an die international eingeführte, aus rheologischer Sicht jedoch keineswegs glückliche Norm über den Schmelzindex erinnert [1].

Heute hat man eingesehen, dass für die Beziehungen zwischen der Struktur der Polymeren und den physikalischen wie den anwendungstechnischen Eigenschaften der Fertigteile aus Kunststoff die Rheologie der Schmelzen eine zentrale Rolle spielt [2]. Diese Erkenntnis spiegelt sich in internationalen Aktivitäten wider*. Dabei ist das Hauptproblem der Rheologie, nämlich die Formulierung der *richtigen* Materialgleichung (rheologische Zustandsgleichung, constitutive equation) bei den Polymer-Schmelzen noch keineswegs gelöst. Um zu vermeiden, dass die Suche nach dieser Gleichung in mathematischer Spekulation stecken bleibt, müssen neue Fragen an das Materialverhalten gestellt, d.h. auch aus dieser Sicht neue Wege in der Rheometrie beschritten werden.

Wir beginnen mit einer Vorstellung der rheologischen Fakten bei der Strömung von Polymer-Schmelzen und gehen sogleich auf die konventionellen Methoden ein, für die es wohleingeführte, kommerzielle Messgeräte gibt [3].

2. Rheologische Eigenschaften der Polymer-Schmelzen, Kapillar-Rheometrie

Aus einem beheizten Zylinder werde wie in Abb. 1 durch eine Düse Kunststoff-Schmelze mit einem «Extrusionsdruck» p gedrückt. Der zu p zugehörige Durchsatz sei q . Wird der Druck verzehnfacht, dann erwartet man nach Kenntnis der Hydrodynamik, dass auch der Durchsatz sich verzehnfacht oder weniger stark ansteigt, falls die Strömung turbulent wird. Bei Polymer-Schmelzen ist jedoch das Gegenteil der Fall: Der Durchsatz nimmt sehr viel stärker zu als um den Faktor 10, vielleicht um das 100-, 200 oder 500fache oder um noch viel mehr. Offensichtlich nimmt die Viskosität mit zunehmender mechanischer Beanspruchung ganz erheblich ab, wir sprechen von einer *strukturviskosen Flüssigkeit*.

Das ist aber nicht die einzige Besonderheit unserer Polymer-Schmelzen. So stellt man fest, dass der aus der Düse austretende Strang einen Durchmesser d hat, der erheblich grösser sein kann als der Düsendurchmesser d_0 . Die Ursache für diese in der Technik als *Strangaufweitung* bezeichnete Erscheinung liegt in der makromolekularen Struktur der Polymer-Schmelzen. Die Makromoleküle werden durch den

Strömungsvorgang in der Düse orientiert, nach Verlassen der Düse fallen die entsprechenden Zwangskräfte weg, der zweite Hauptsatz der Thermodynamik sorgt dafür, dass die in der Düse orientierten Moleküle ausserhalb der Düse in die knäueiförmige Konformation übergehen. Das ist makroskopisch mit einer Kontraktion des austretenden Stranges gekoppelt und wegen der Inkompressibilität der Schmelzen mit einer Durchmesserzunahme. Letztlich basiert die Strangaufweitung auf denselben molekularen Ursachen wie die Gummi-Elastizität [4]. Kunststoff-Schmelzen sind daher *gummiartige, entropie-elastische Flüssigkeiten*.

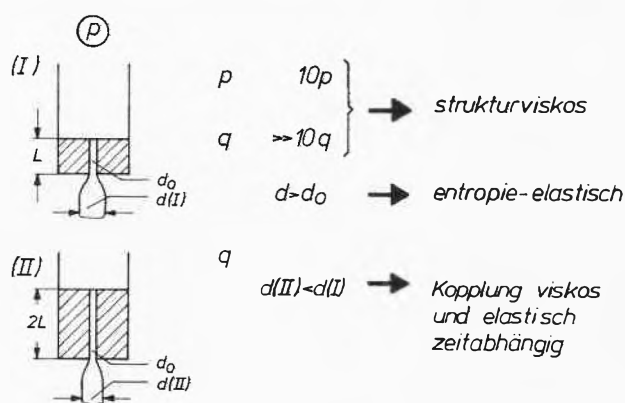


Abb. 1: Demonstration der rheologischen Eigenschaften von Polymer-Schmelzen bei der Extrusion aus Düsen von kreisförmigem Querschnitt [2].

Die Kopplung zwischen dem viskosen Fließen und den gummiartigen, also grossen elastischen Deformationen ist zeitabhängig, so dass wir diese Flüssigkeiten als *viskoelastisch* ansehen müssen. Das sieht man aus den beiden Teilabbildungen I und II von Abb. 1. Bei gleichgehaltenem Durchsatz (und daher gleichen Strömungsverhältnissen in der Einlaufzone) ist die Strangaufweitung bei der doppelt so langen Düse II erheblich kleiner als bei I. Insgesamt zeigt uns die bisherige Betrachtung, dass wir die Schmelzen der thermoplastischen Kunststoffe als *strukturviskose, entropie-elastische, viskoelastische Flüssigkeiten* ansehen müssen.

Abb. 1 stellt gleichzeitig das Prinzip des in der Industrie am häufigsten verwendeten Rheometers dar, d.i. das Kapillarrheometer. Sein Ursprung datiert vom Jahre 1923, als *Marzetti* in der Gummiindustrie ein derartiges Instrument entwickelte [5]. Dabei werden Druck p und Durchsatz q experimentell bestimmt. Entsprechende Kurven $q(p)$ sind zum erstenmal 1932 von *Behre* für rohen und mastizierten Gummi publiziert worden [6]. Über die ersten Untersuchungen von Thermoplast-Schmelzen, nämlich Polystyrol und PVC, wurde bereits 1945 von *Nason* [7] berichtet. Der Extrusionsdruck wird bei Kapillarrheometern entweder durch Druckgas oder einen Kolben aufgebracht; auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen

* Beispielsweise in der Tätigkeit der Working Party «Structure and Properties of Commercial Polymers» der Macromolecular Division of IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry).

werden [8]. In einer Hinsicht ist das Kapillarrheometer allen anderen Scherrheometern überlegen, nämlich in der Anwendung einer sehr grossen Schergeschwindigkeit, die den Bereich der maximalen Schergeschwindigkeiten bei der Kunststoffverarbeitung im wesentlichen abzudecken vermag [9]. Die Nachteile dieses Gerätes liegen darin, dass nur ein Zusammenhang zwischen zwei skalaren Grössen - zugeführte Energiedichte, d.i. der Extrusionsdruck p , und Durchsatz q - ermittelt werden kann, dagegen Spannungszustand und Deformationsgeschwindigkeit tensorieller Natur sind. Ausserdem sind mit dem Kapillarrheometer keine Aussagen über die Zeitabhängigkeit des Materialverhaltens möglich.

Die mit dem Kapillarrheometer bestehenden Schwierigkeiten folgen aus Abb. 1: Der Extrusionsdruck p wird nur zum Teil für das viskose Fließen in der Düse verwendet, ein zweiter Teil wird als elastische Deformationsenergie nach aussen mit dem Material transportiert, und schliesslich treten vor dem Düseneingang ausgeprägte Sekundärströmungen auf, die die Wirkung der Düse in den Zylinder hinein verlängern [10].

Dieser zusätzliche Energieverbrauch kann pauschal durch die Druckkorrektur erfasst werden, die nach Bagley wie folgt bestimmt wird [11]: Zunächst werden die Durchsatz-Druck-Kurven $q(p)$ gemessen mit Düsen verschiedener Geometrie, d.h. verschiedener Verhältnisse von Länge zu Radius L/R . Aus q wird die scheinbare Schergeschwindigkeit D bestimmt, d.i. diejenige Schergeschwindigkeit, die für eine Newtonsche Flüssigkeit an der Düsenwand beim Durchsatz q vorliegen würde. Dabei gilt $D = 4q/(\pi R^3)$, so dass D nichts anderes ist als ein reduzierter Durchsatz. Für gleiche Werte D werden dann aus den Kurven $q(p)$ bzw. $D(p)$ die für die verschiedenen Düsen gemessenen Werte p ermittelt und in Abhängigkeit von L/R

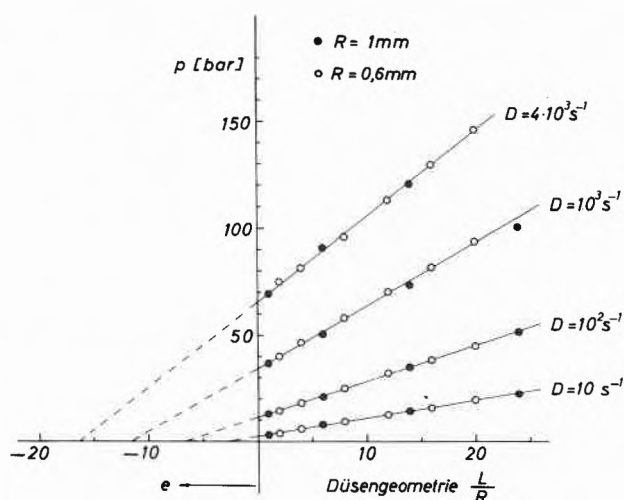


Abb. 2: Bagley-Auftragung für ein schlagzähes Polystyrol, gemessen bei einer Temperatur von 189°C [12]. Der Ordinatenabschnitt der Geraden ergibt die Druckkorrektur p_c , der Betrag des durch Extrapolation erhaltenen Abszissenabschnittes heisst Bagley-Korrektur e .

aufgetragen. Das ist in Abb. 2 für eine Schmelze aus schlagzähem Polystyrol ausgeführt worden, wobei zwei Gruppen von Düsen mit verschiedenen Durchmesser verwendet wurden.

Das wesentliche Ergebnis von Abb. 2 ist, dass die Drücke auf Geraden liegen, so dass der Druckgradient längs der Düse konstant ist* und weiterhin, dass diese Geraden nicht durch den Ursprung gehen. Vielmehr ergeben sich beträchtliche Ordinatenwerte, die als Druckkorrektur p_c die Druckverluste im Düsen-einlauf pauschal erfassen. Daraus folgt, dass bei den in der Praxis verwendeten kurzen Düsen der Hauptenergieverbrauch nicht durch das viskose Fließen innerhalb der Düse bedingt sein muss, sondern durch-aus der Druckkorrektur entsprechen kann.

Die treibende Kraft für den Strömungsprozess innerhalb der Düse ist der Druckgradient, dessen Betrag ist der Steigung der Bagley-Geraden proportional ist. Dieser Druckgradient kann heute bei Schlitzdüsen durch flach eingebaute Druckaufnehmer auch bei Polymer-Schmelzen unmittelbar gemessen werden. Für die Berechnung der wahren Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}(R)$ an der Düsenwand aus der scheinbaren Grösse D wird die Rabinowitsch-Weissenberg-Korrektur verwendet, die für jede Art Flüssigkeit** gültig ist [14]. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Druckkorrektur auf experimentellem Weg weiter aufgeteilt werden konnte in den Druckverlust vor der Einlaufzone und in die Dichte der maximalen elastischen Deformationsenergie der strömenden Schmelze [13,15].

Aus dem Druckgradienten folgt die Schubspannung an der Düsenwand nach $p_{21} = R dp/2dL$ und aus der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ an der Düsenwand die Viskosität $\eta = p_{21}/\dot{\gamma}$. Abb. 3 zeigt den Verlauf der Viskosität mit der Schergeschwindigkeit für eine Schmelze aus verzweigtem Polyäthylen bei verschiedenen Temperaturen [16]. In dieser doppelt logarithmischen Darstellung ist das strukturviskose Verhalten deutlich ausgeprägt: Mit zunehmender Schergeschwindigkeit nimmt von einem hohen, zunächst konstanten Wert die Viskosität ab, und zwar um mehrere Zehnerpotenzen. Es ist bemerkenswert, dass die Unterschiede zwischen den für verschiedene Temperaturen geltenden Kurven sehr viel stärker ausgeprägt sind bei niedrigeren als bei höheren Schergeschwindigkeiten, bei denen die Kurven enger zusammenliegen. Dasselbe gilt für die Viskositätsfunktionen von Schmelzen verschiedener Molekulargewichte bei gleichem Monomer und gleicher Temperatur. Somit spricht die Untersuchung bei niedrigeren Schergeschwindigkeiten empfindlicher auf Unterschiede in der Struktur des Materials an als bei den höheren Schergeschwindigkeiten, die bei den Verarbeitungsprozessen in der Kunststoff-Technik vorliegen.

* das ist nicht immer der Fall, bei kurzen Düsen sind Abweichungen von den Bagley-Geraden gefunden worden, vgl. [13].

** dabei wird vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit an der Wand haftet.

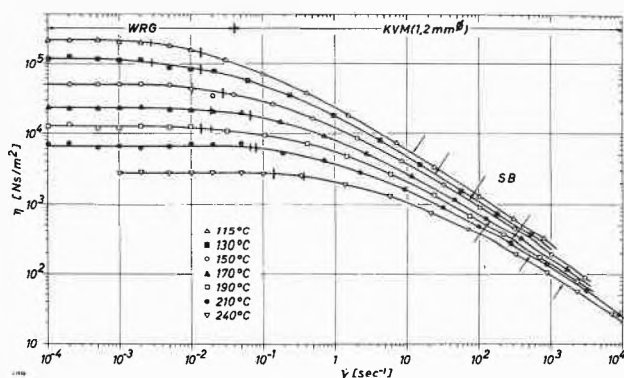


Abb. 3: Viskositätsfunktionen der Schmelze eines verzweigten Polyäthylens (Dichte bei 20°C: 0,920 g/cm³, Schmelzindex MFI = 1,3 g/10 min., Zusatz von 0,5 % Stabilisator) bei verschiedenen Temperaturen [16]. Messungen mit dem Kapillarkviskosimeter (KVM) und einem modifizierten Weissenberg-Rheogoniometer (WRG), vgl. Abschnitt 4.

Mit Abb. 3 ist auf zwei weitere Besonderheiten hinzuweisen: 1. Bei den Pfeilen SB setzt Schmelzbruch ein, d.h. der bei niedrigen Extrusionsdrücken aus der Düse glatt austretende Strang beginnt bei SB Unregelmässigkeiten zu zeigen, so dass der Bereich der stabilen, laminaren Scherströmung in der Düse beendet wird. Das geschieht bei *Reynolds*-Zahlen, die weit unterhalb der kritischen *Reynolds*-Zahl der Hydrodynamik für den Umschlag der laminaren in die turbulente

Strömung liegen [17, 18]. Trotzdem werden oberhalb des Einsetzens von Schmelzbruch die Auswerteformeln für die laminare Strömung weiterverwendet, und es ist erstaunlich, dass der Verlauf der Kurven von Abb. 3 sich bei Einsetzen von Schmelzbruch nicht verändert. Das ist beispielsweise bei Linear-Polyäthylen nicht der Fall, bei dem ein Sprung in der gemessenen Kurve $q(p)$ auftritt [19].

2. Der Bereich konstanter Viskosität von Abb. 3 darf nicht dazu verleiten, von einem *Newtonschen* Fliessbereich zu sprechen. In dieser Darstellung fehlt die Zeitachse, und wenn zur Messung bei diesen niedrigen Schergeschwindigkeiten ein Rotationsrheometer verwendet wird, so sind nur die Gleichgewichtswerte von Drehmoment bzw. Rotationsgeschwindigkeit nach Durchfahren einer «Anlaufkurve» ausgewertet worden. Diese Anlaufkurven weisen darauf hin, dass die Schmelzen auch im Bereich konstanter Viskositäts-werte der Abb. 3 zeitabhängig reagieren, sie verhalten sich dabei linear-viskoelastisch. Der jeweils konstante Viskositätswert heisst *Nullviskosität* und ist definiert durch

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0, t \rightarrow \infty} \eta(t, \dot{\gamma}) \quad (1)$$

3. Linear-viskoelastische Methoden

Die Untersuchung der Polymer-Schmelzen im linear-viskoelastischen Bereich erfolgt mit Methoden, die

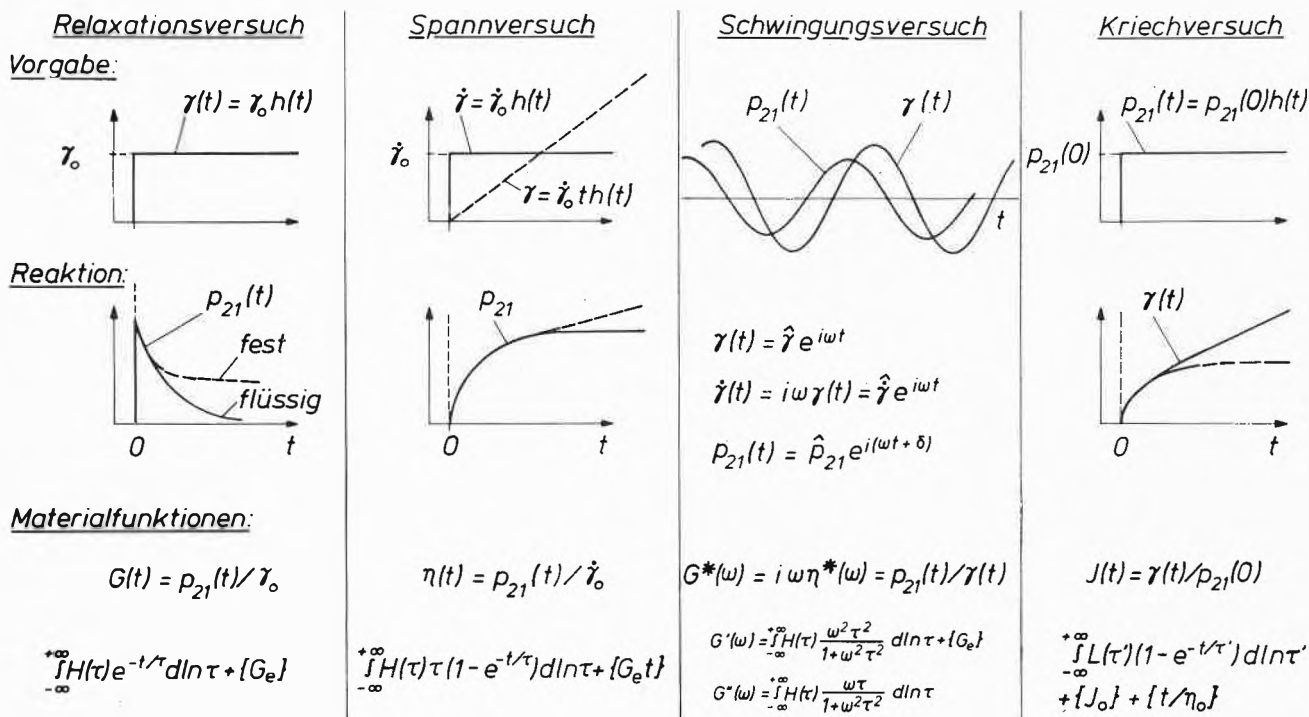


Abb. 4: Vorgabe (Erregung) und Material-Reaktion bei den Grundversuchen zur Ermittlung des viskoelastischen Verhaltens, formuliert für den Fall der Scherbeanspruchung. Das Messresultat sind die Materialfunktionen Relaxationsmodul $G(t)$, Spannviskosität $\eta(t)$, komplexer Schwingungsmodul $G^*(\omega)$ mit ω als Kreisfrequenz der Schwingungsbeanspruchung und die Kriechnachgiebigkeit $J(t)$. Im linear-viskoelastischen Fall sind diese Funktionen G , η , G^* und J unabhängig von der Grösse (Amplitude) der Erregung. Sie hängen über die untenstehenden Integralausdrücke mit dem Relaxationsspektrum $H(\tau)$ oder dem Retardationsspektrum $L(\tau)$ zusammen. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf Zit. [20] verwiesen.

schon seit langem für den festen oder gelösten Zustand der Kunststoffe verwendet werden [20]. Dabei werden stufenförmig die Deformation oder die Spannung vorgegeben und als Materialreaktion die zeitliche Abnahme der Spannung (*Relaxationsversuch*) oder die Zunahme der Deformation (*Kriechversuch*) erfasst. Weiterhin wird der *Schwingungsversuch* verwendet und bei viskoelastischen Flüssigkeiten, wie es die Kunststoff-Schmelzen sind, eine stufenförmige Vorgabe der Schergeschwindigkeit, so dass die Deformation rampenförmig ansteigt. Diese Versuchsführung ist von Giesekus als *Spannversuch* bezeichnet worden. Das Ergebnis ist die linear-viskoelastische *Spannviskosität* $\eta_0(t)$ [21].

Das Ziel der linear-viskoelastischen Untersuchungen ist die experimentelle Ermittlung des Relaxationsspektrums $H(\tau)$ oder des Retardationsspektrums $L(\tau')$. Diese Spektren entsprechen Intensitätsverteilungen von molekularen Umlagerungsprozessen, die durch die Zeiten τ bzw. τ' charakterisiert sind. Es sei angemerkt, dass im Prinzip nur eine einzige linear-viskoelastische Materialfunktion bekannt sein muss, um das Verhalten des Materials bei jeder beliebigen linearen Beanspruchung berechnen zu können. Wegen der Beziehungen zwischen den der Messung zugänglichen Materialfunktionen untereinander und den Spektren sei auf das Standardwerk von Ferry [20] verwiesen.

Die wichtigsten viskoelastischen Grundversuche sind mit der Versuchsvorgabe (Erregung), der Materialreaktion (Antwort), den zu messenden Materialfunktionen und den Beziehungen mit den Spektren in Abb. 4 zusammengestellt. Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. Es ist lediglich darauf hinzuweisen, dass in der letzten Zeile die Ausdrücke in geschweiften Klammern fakultative Terme sind, die Gleichgewichtswerten entsprechen. So ist $\{G_e\}$ der Gleichgewichtsmodul, der sich im Relaxationsversuch bei viskoelastischen festen Körpern einstellt, wenn der zeitabhängige Term des Moduls auf null abgeklungen ist. Bei viskoelastischen Flüssigkeiten ist dieser Gleichgewichtsmodul naturgemäss null. In dem Ausdruck für die Nachgiebigkeit $J(t)$ ist $\{J_0\}$ die Sofort-Nachgiebigkeit, die der Deformation bei extrem kurzen Zeiten entspricht. Der Ausdruck $\{t/\eta_0\}$ bezeichnet bei Flüssigkeiten den rein-viskosen Fließanteil, charakterisiert durch die Nullviskosität η_0 . Sobald sich der zeitabhängige Teil der Nachgiebigkeit - ausgedrückt durch den Integralterm - voll ausgebildet hat, wirkt nur noch der Fließanteil, d.h. $J(t)$ geht für lange Zeiten in eine Gerade über, deren Steigung durch $1/\eta_0$ und deren Ordinatenabschnitt durch die Summe aus $\{J_0\}$ und dem verzögert-elastischen Nachgiebigkeitsanteil $\int_0^\infty L(\tau') d\ln \tau'$ repräsentiert werden.

Das linear-viskoelastische Verhalten wird durch die molekulare Struktur der Polymeren erheblich beeinflusst. So ist die Nullviskosität sehr viel empfindlicher vom Molekulargewicht abhängig als der in der Lö-

sung zu bestimmende *Staudinger-Index* (intrinsic viscosity). Für Polymer-Schmelzen gilt oberhalb eines kritischen Molekulargewichtes M_c die bekannte Beziehung

$$\eta_0 \sim M^{3.4} \quad (M > M_c) \quad (2)$$

Eine Zusammenstellung entsprechender Messwerte für viele, ganz verschiedenartige Polymere geben Bird u.a. [22]. Wegen einer ausgiebigen Literaturzusammenstellung über die Beziehungen zwischen Polymer-Struktur und dem rheologischen Verhalten von Polymer-Schmelzen und -Lösungen sei auf Graessley [23] verwiesen.

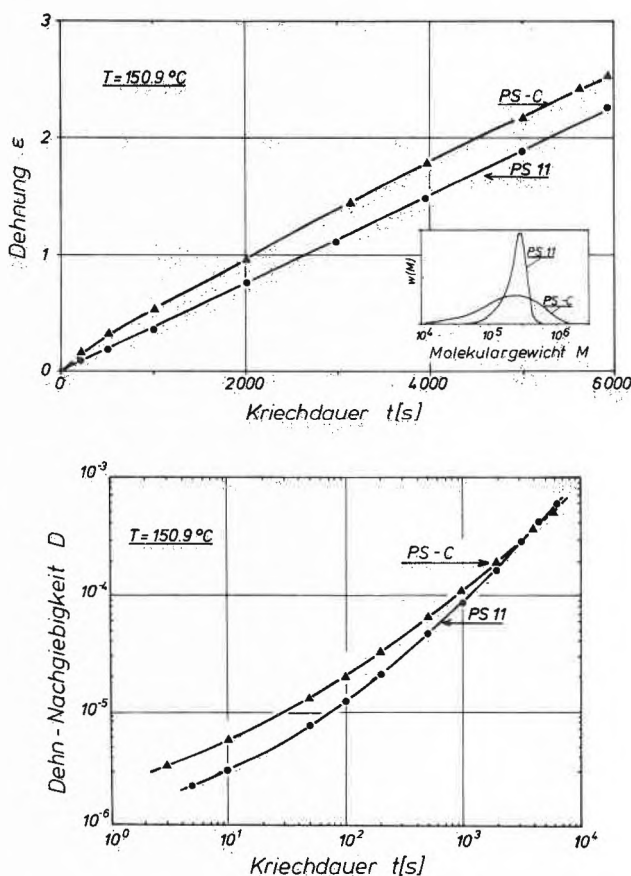


Abb. 5: Dehnung $\epsilon(t)$ und Dehnnachgiebigkeit $D(t)$ von zwei Polystyrol-Schmelzen unterschiedlicher Molekulargewichtsverteilungen aber sehr ähnlichen mittleren Molekulargewichtes, (PS-C: $M_w = 294000$; PS 11: $M_w = 246000$). Die zeitlich konstant gehaltene Zugspannung betrug bei PS 11 $\sigma_0 = 4000 \text{ N/m}^2$, bei PS-C $\sigma_0 = 5000 \text{ N/m}^2$. Die Messtemperatur war $150,9^\circ\text{C}$, nach A. Franck.

Wir wollen hier nur als Beispiel mit Abb. 5 die in Dehnung gemessene Kriechnachgiebigkeit von zwei Polystyrolen ähnlichen mittleren Molekulargewichtes, aber unterschiedlicher Molekulargewichtsverteilungen betrachten [24, 25]. Die Probe PS/C ist ein kommerzielles Handelsprodukt, PS 11 wurde anionisch polymerisiert. Man sieht sehr deutlich, dass sich die breite Molekulargewichtsverteilung in einem verschiedenen Anlaufverhalten niederschlägt. Dieser Anlauf

ist sehr ausgedehnt, während bei dem Produkt mit enger Molekulargewichtsverteilung nach relativ kurzem Anlauf die Kriechkurve linear verläuft. In der doppelt logarithmischen Darstellung des unteren Bildes von Abb. 5 sind die Einzelheiten insbesondere bei den kürzeren Zeiten wesentlich besser zu erkennen.

4. Spannungszustand bei einfacher Scherströmung

Die linear-viskoelastische Betrachtungsweise gilt streng genommen nur für den Fall infinitesimal kleiner Deformationen. Wegen der makromolekularen Struktur der Schmelzen und der dadurch bedingten Kopplung von grossen elastischen Deformationsanteilen mit dem Strömungsvorgang sind im allgemeinen die Hauptachsen von Spannung und Deformationsgeschwindigkeit nicht mehr parallel. In diesem Abschnitt beschränken wir uns auf homogene, unidirektionale Scherströmungen, deren Geschwindigkeitsprofil in Abb. 6 gezeichnet ist. Die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ist dabei in jedem materiellen Element der Flüssigkeit gleich.

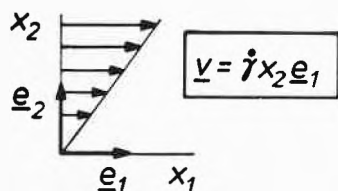


Abb. 6: Geschwindigkeitsprofil bei der homogenen, gradlinigen Scherströmung. e_1 und e_2 sind die Basisvektoren des Cartesischen Koordinatensystems mit den Koordinatenachsen x_1 und x_2 . Der Geschwindigkeitsvektor $\underline{v}$ ist parallel zu e_1 und nimmt proportional mit x_2 zu. Die Proportionalitätskonstante $\dot{\gamma}$ ist die Schergeschwindigkeit.

Der Tensor der Deformationsgeschwindigkeit $\underline{\dot{\epsilon}}$ lautet [22, 26-28].

$$\underline{\dot{\epsilon}}(t) = \frac{1}{2}(\underline{\nabla} \underline{v} + \underline{\nabla} \underline{v}^T) = \frac{1}{2} \dot{\gamma}(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Dabei ist $\dot{\gamma}(t)$ die zeitlich variable Schergeschwindigkeit. Es lässt sich zeigen, dass bei derartigen Scherströmungen — obwohl nur eine unabhängige Komponente der Deformationsgeschwindigkeit vorliegt — für den Spannungstensor $\underline{p}$ der folgende Ausdruck gilt [26]:

$$\underline{p} = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & 0 \\ p_{21} & p_{22} & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Wegen der Symmetrie des Spannungstensors ist $p_{21} = p_{12}$. Die Hauptspannungskomponenten sind nur für den Fall der infinitesimal kleinen Scherung (linear-viskoelastisches Verhalten) gleich dem hydrostatischen Druck: $p_{11} = p_{22} = p_{33} = -p$. Im allgemeinen sind sie jedoch voneinander verschieden. Wegen der

angenommenen Inkompressibilität der Schmelze (was nur eine Approximation darstellt) sind rheologisch relevant nur die Schubspannung und die Differenzen der Hauptspannungskomponenten. Dabei sind als erste Normalspannungsdifferenz $N_1 \equiv p_{11} - p_{22}$ und als zweite Normalspannungsdifferenz $N_2 \equiv p_{22} - p_{33}$ definiert worden.

Ist in Gleichung (3) und in der Darstellung von Abb. 6 die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 = \text{const.}$, dann spricht man von der ebenen einfachen Scherströmung. Dabei gleiten Scherebenen, innerhalb derer sich die materiellen Partikel gegenseitig nicht verschieben, voneinander ab mit einer Differenzgeschwindigkeit, die proportional zu ihren gegenseitigen Abständen ist. Die damit erzielten Resultate lassen sich übertragen auf allgemeinere Strömungen, bei denen anstelle der Scherebenen gekrümmte Flächen aneinander vorbeigleiten, z.B. ineinander gesteckte Zylinder bei der Rohrströmung oder Kegel bei der Kegel-Platte-Strömung. Ist die jeweilige Abgleitgeschwindigkeit der Scherflächen zeitlich konstant, so ist auch die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 = \text{const.}$, wenn ein zweckmässiges Koordinatensystem verwendet wird, das für jedes materielle Partikel wie folgt festgelegt ist: der Basisvektor $\underline{e}_1$ bezeichnet die Scherrichtung, der Vektor $\underline{e}_2$ ist der Normalen-Einheitsvektor der Scherflächen und der Vektor $\underline{e}_3 = \underline{e}_1 \times \underline{e}_2$ gibt die sogenannte dritte Richtung an. Man bezeichnet derartige Strömungen als *Viskosimeterströmungen*. Bezüglich dieser speziellen materiellen Koordinaten gilt bei Viskosimeterströmungen Gleichung (4) als Ausdruck für den Spannungszustand.

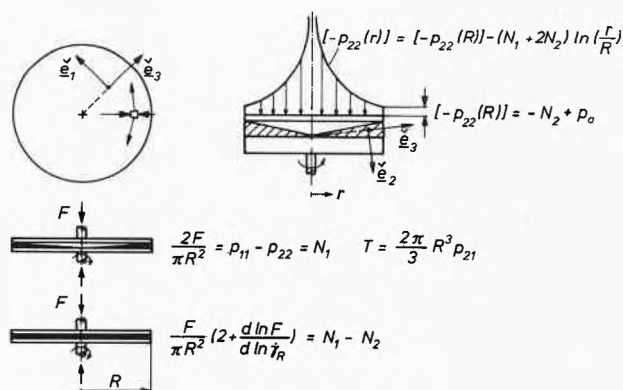


Abb. 7: Elastische Flüssigkeit bei der Scherung im Kegel-Platte-Spalt nach Weissenberg [29,30]. Es ergibt sich eine radiale Druckverteilung $[-p_{22}(r)] = -p_{22}(r)$, die logarithmisch mit zunehmendem r/R abnimmt und aus deren Steigung die Grösse $(N_1 + 2N_2)$ folgt; die Extrapolation auf den Rand liefert N_2 (p_a ist der atmosphärische Aussendruck). Bei Integration über die Platte folgt die Normalkraft F , die proportional ist zu N_1 . Aus dem Drehmoment T erhält man die Schubspannung p_{21} . Die Formel für die Normalkraft bei Scherung zwischen gegenseitig rotierenden parallelen Platten stammt von Kotaka, Kurata und Tamura [31].

Bei Scherung im Spalt eines Kegel-Platte-Rheometers, wie in Abb. 7 gezeigt, ist in jedem Punkt der zu untersuchenden Flüssigkeit die Schergeschwindigkeit

gleich. Wenn zum Zeitpunkt $t = 0$ die untere Platte in eine konstante Drehung versetzt wird, dann erfährt jedes materielle Element an jeder beliebigen Stelle des Mess-Spaltes die Deformationsgeschichte $\gamma(t) = \dot{\gamma}_0 h(t)$. Dabei ist $h(t)$ die Einheitsstufenfunktion

$$h(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ 1 & (t > 0) \end{cases} \quad (5)$$

Nach K. Weissenberg [29,30] kann man den gesamten Spannungszustand in diesem Kegel-Platte-System ausmessen (Weissenberg-Rheogoniometer). Die den Scherflächen angepassten materiellen Koordinaten sind Kugelkoordinaten. Wenn für ein entsprechendes Volumenelement die Gleichgewichtsbedingung mit dem Spannungszustand von Gleichung (4) erfüllt sein soll (bzw. die Impulsgleichung der Strömungsdynamik ohne die Beschleunigungsglieder, da eine stationäre Strömung vorliegt), dann zeigt sich, dass am Volumenelement eine nach innen gerichtete, zentripetale Kraft auftritt. Die Polymer-Schmelze (wie jede andere elastische Flüssigkeit) benimmt sich so, wie wenn sie aus zentrisch angeordneten, gespannten Gummiringen bestünde, die sich nach innen zusammenziehen wollen.

Aus der Radialkomponente der Gleichgewichtsbedingung für das Volumenelement in Kugelkoordinaten folgt der in Abb. 7 oben rechts eingetragene Verlauf der Druckverteilung $[-p_{22}(r)]$. Bei logarithmischer Auftragung über dem Radius erhält man eine Gerade, deren Steigung den Ausdruck $(N_1 + 2N_2)$ ergibt. Für den Rand $r = R$ folgt aus $[-p_{22}(R)]$ die zweite Normalspannungsdifferenz N_2 . Der radiale Verlauf $[-p_{22}(r)]$ kann bei Polymerlösungen durch aufgesteckte Kapillarrohre leicht nachgewiesen werden [30]. Präzisionsmessungen sind an Polymerlösungen von Christianen und Mitarbeitern [32,33] ausgeführt worden. Dabei hat sich das ausserordentlich interessante und wichtige Ergebnis gezeigt, dass N_2 nicht gleich null ist und gegenüber N_1 ein umgekehrtes Vorzeichen trägt. Bei Polymer-Schmelzen ist die Messung der Radialverteilung von $[-p_{22}]$ nicht zufriedenstellend, weil genaue Druckaufnehmer mit kleinsten Abmessungen für die notwendigen höheren Temperaturen nicht erhältlich sind.

Weissenberg selbst hat mit der Annahme operiert, dass $N_2 = 0$ (Weissenberg-Flüssigkeit). Die Bestimmung von N_1 ist erheblich einfacher, wenn man die gesamte Druckkraft erfasst, die Kegel und Platte auseinanderzudrücken trachtet. Die Integration des Spannungsverlaufes $[-p_{22}(r)]$ ergibt für N_1 die in Abb. 7 angegebene Beziehung, wobei F die Druckkraft darstellt. Die Schubspannung erfolgt nach der in Abb. 7 ebenfalls angegebenen Beziehung aus dem Drehmoment T . Normalkraft und Drehmoment können gleichzeitig gemessen werden. Die ersten Messungen an Polymer-Schmelzen sind von Pollett ausgeführt

worden [34,35], der kapazitiv durch eine ringförmige Unterteilung der Platte auch die radiale Druckverteilung und damit N_2 zu erfassen versuchte. Wenn zusätzlich mit parallelen Platten gearbeitet wird, dann kann man durch eine Differenzbildung aus der Normalkraft und ihrer Änderung mit der Schergeschwindigkeit die erste und die zweite Normalspannungsdifferenz trennen. Bei der Anwendung der unteren Beziehung von Abb. 7 auf Polymer-Schmelzen ist jedoch Vorsicht angeraten, da vorausgesetzt wird, dass sich zum selben Zeitpunkt jedes Volumenelement der Flüssigkeit im rheologisch-stationären Zustand befindet, d.h., dass nicht nur die Schergeschwindigkeit sondern auch der Spannungszustand den stationären Wert erreicht haben muss.

Die Messung der ersten Normalspannungsdifferenz nach diesem Verfahren ist bei Polymer-Schmelzen nicht einfach; wegen der vielen messtechnischen Schwierigkeiten sei auf [36] verwiesen. Unter Beachtung aller Vorsichtsmassregeln konnte an einem verzweigten Polyäthylen mit einer derartigen Messanordnung der in Abb. 8 dargestellte Verlauf von Schubspannung und erster Normalspannungsdifferenz gemessen werden. Bemerkenswert sind dabei der ausserordentlich starke Anstieg von $N_1 = p_{11} - p_{22}$ zu Beginn der Deformation, das Erreichen je eines Maximums für die Schubspannung und die erste Normalspannungsdifferenz sowie die ausgeprägte Abnahme des Spannungszustandes bei weiter zunehmender Scherung. Demnach wird zu Beginn der Verformung ein ausserordentlich hoher Spannungszustand aufgebaut, der im weiteren Verlauf der Verformung wieder reduziert wird. Aus diesem Verhalten folgt, dass durch die Verformung die physikalische Struktur der Polymer-Schmelzen verändert wird.

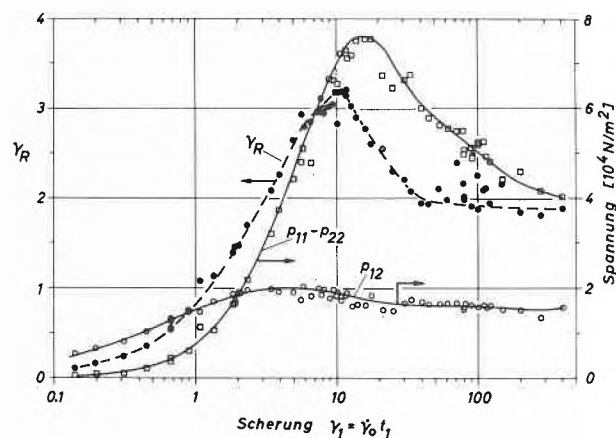


Abb. 8: Schubspannung p_{21} und erste Normalspannungsdifferenz $N_1 = p_{11} - p_{22}$ (durchgezogene Kurven) bei einem Spannungsversuch mit einer LDPE-Schmelze und einer konstanten Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma}_0 = 2 \text{ s}^{-1}$. Die Messungen wurden jeweils wiederholt bis zu einer Gesamtscherung $\gamma_1 = \dot{\gamma}_0 t_1$ und die Endpunkte von N_1 (Symbole $\square$) und p_{21} ($\circ$) in dieser Abbildung eingetragen. Bei t_1 wurde die Schubspannung null gesetzt und die sich einstellende totale eingeschränkte Schererholung γ_R gemessen (Symbole $\bullet$). Messtemperatur 150°C , dasselbe Material wie in Abb. 3, nach [37].

Die ausgeprägte erste Normalspannungsdifferenz N_1 ist auf grosse elastische Deformationsanteile zurückzuführen. Wenn in einer Anordnung nach Abb. 7 nach der Verformung $\gamma_1 = \dot{\gamma}_0 t_1$ mit Hilfe eines Servoantriebes die Schubspannung plötzlich auf null gesetzt wird, dann dreht sich entsprechend der gespeicherten elastischen Deformation die untere Platte wieder zurück um einen Betrag, der der eingeschränkt-elastischen Erholung γ_R entspricht (eingeschränkt deshalb, weil bei der Rückverformung die Zwangsbedingung bestehen bleibt, dass der Plattenabstand konstant ist). Die Werte γ_R für derartige Erholungsversuche sind ebenfalls in Abb. 8 eingetragen. Jeder Punkt entspricht einem vollständig ausgeführten Scherverversuch bis zu einer Scherzeit t_1 mit anschliessender Messung der Erholung γ_R . Es ist sehr deutlich, wie analog zum Anstieg des Spannungszustandes auch die elastische Deformation der Schmelze stark ansteigt, ein Maximum überschreitet und dann auf einen Gleichgewichtswert abfällt. Der Maximalwert von γ_R ist sehr gross ($\gamma_R = 3,2$ entspricht einer Schererholung von 320 %!).

Das Einmünden in den stationären Wert des Spannungszustandes ist ausserordentlich schwierig zu messen, da nach Überschreiten des Maximums Störungen am Rand auftreten. Diese Störungen bestehen in einer zunächst schwachen Separation der Schmelze am Rand des Mess-Spaltes. Sie nimmt bei weiterer Scherung zu, so dass der effektive Radius reduziert wird und dadurch die Berechnung der Spannungen aus den der Messung zugänglichen Grössen fragwürdig erscheinen muss. Die Entwicklung dieser Störungen ist mit der Anordnung von Abb. 9 von *Gleissle* systematisch untersucht worden. Als Gegenmassnahme hat *Gleissle* mehrere Schutzringkonstruktionen vorgeschlagen, die aber anderweitig noch nicht angewendet worden sind.

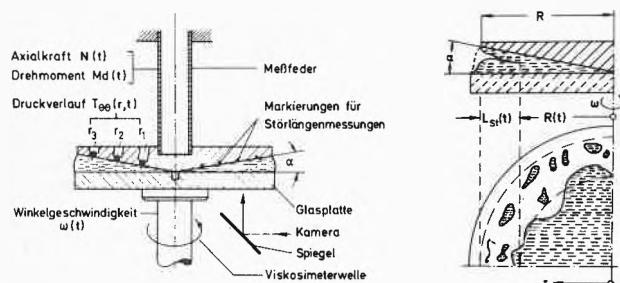


Abb. 9: Apparatur zur Beobachtung der Entwicklung von Störungen im Kegel-Platte-Spalt. Material: Polyisobutylen, nach *W. Gleissle* [38].

Mit der Anordnung von Abb. 7 lassen sich nicht nur Spannungsversuche ausführen. Besonders interessant sind die von *Laun* ausgeführten Relaxationsversuche mit verschiedenen grossen Scherstufen. Dabei wurde nach der Scherstufe die Relaxation von Schubspannung und erster Normalspannungsdifferenz gemessen. Das

Ergebnis der Untersuchungen von *Laun* ist in Abb. 10 festgehalten. Es zeigt, dass die Zeit- und Deformationsabhängigkeit des Materialverhaltens in dem betrachteten Zeitbereich durch einen Produktansatz

$$G(t, \gamma_0) = \overset{\circ}{G}(t)h(\gamma_0) \quad (6)$$

separiert werden kann. G folgt linear aus der Schubspannung nach $p_{21} = G\gamma_0$ und quadratisch aus der ersten Normalspannungsdifferenz nach $N_1 = G\gamma_0^2$. $\overset{\circ}{G}(t)$ ist der linear-viskoelastische Relaxationsmodul, $h(\gamma)$ die von *Wagner* [40,41] eingeführte Dämpfungsfunktion, die wohl besser als Abschwächungsfunktion zu bezeichnen ist. Ähnliche Resultate sind von *Osaki* u.a. [42] an Polymerlösungen erhalten worden. Dabei zeigen diese Ergebnisse, dass bei Beginn des Übergangsbereiches im Modul-Verlauf der Zeit- und Temperatureinfluss nicht mehr so einfach zu separieren sind wie nach Abb. 10 bzw. Gleichung (6).

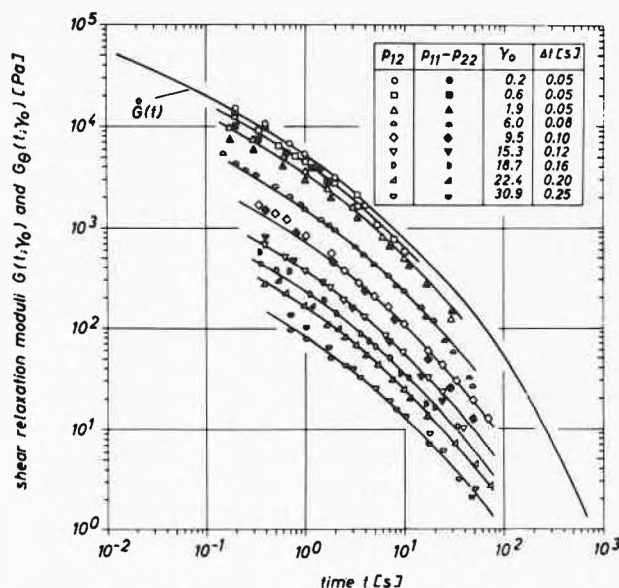


Abb. 10: Relaxationsmodul $G(t, \gamma_0)$ als Funktion von Zeit t und Scherung γ_0 bei grossen Scherstufen γ_0 , bestimmt aus dem zeitlichen Verlauf der Schubspannung und der ersten Normalspannungsdifferenz. In der doppelt logarithmischen Darstellung sind die Kurven parallel zum linear-viskoelastischen Modul $G(t)$, der Abstand entspricht der Abschwächungsfunktion $h(\gamma)$. Material wie in Abb. 3, Messtemperatur 150°C, nach *H.M. Laun* [39].

5. Allgemeine Scherströmungen

Allgemeinere Scherströmungen als die Viskosimeterströmungen sind notwendig um festzustellen, wie sich im nichtlinearen Bereich verschiedene Scherkomponenten im Spannungszustand superponieren und welche der vorgeschlagenen Materialgleichungen das der Messtechnik zugängliche Verhalten am besten beschreibt. So kann man mit einer Sandwich-Anordnung (parallele Platten) verschiedene Zeitabläufe der Schergeschichte vorgeben einschliesslich einer Richtungs-

umkehr. Beispiele dafür sind die an Polystyrol-Lösungen durchgeführten Zwei-Stufen-Versuche von *Osaki* [43] oder der von *Wagner* und *Stephenson* [44] vorgeschlagene «spike-strain-test» zum Studium des Zerreißens und Wiederaufbaues der Netzwerkstruktur der Schmelze. Weiterhin sind rheologisch-stationären Scherströmungen (d.h. nach Erreichen eines stationären Spannungszustandes bei konstanter Schergeschwindigkeit) harmonische Schwingungen überlagert worden, und zwar bei Polymer-Lösungen [45] und Schmelzen [46] in paralleler Superposition, bei Lösungen auch in orthogonaler Superposition [47]. In allen Fällen erhält man qualitativ das gleiche Ergebnis: die stationären Größen ändern sich durch die Überlagerung der Schwingungen nicht, während die Schwingungsgrößen, insbesondere $|G^*|$ und G' sowie die Phasenverschiebung δ sich — je nach der Grösse der überlagerten konstanten Schergeschwindigkeit — beträchtlich verändern können.

Bei dem letzten Ergebnis ist zu berücksichtigen, dass die Amplituden der überlagerten Schwingungen sehr klein sind. Daher bleibt auch bei dieser Beanspruchung verborgen, wie sich der Spannungszustand verändert, wenn die Scherrichtung gedreht wird, ein Vorgang, der bei vielen Verarbeitungsprozessen der Kunststoff-Technik auftritt. Wegen der mit jedem Schervorgang gekoppelten Molekülorientierung ist bei Änderung der Scherrichtung — zumindest eine Zeit lang — ein anisotropes Materialverhalten zu erwarten.

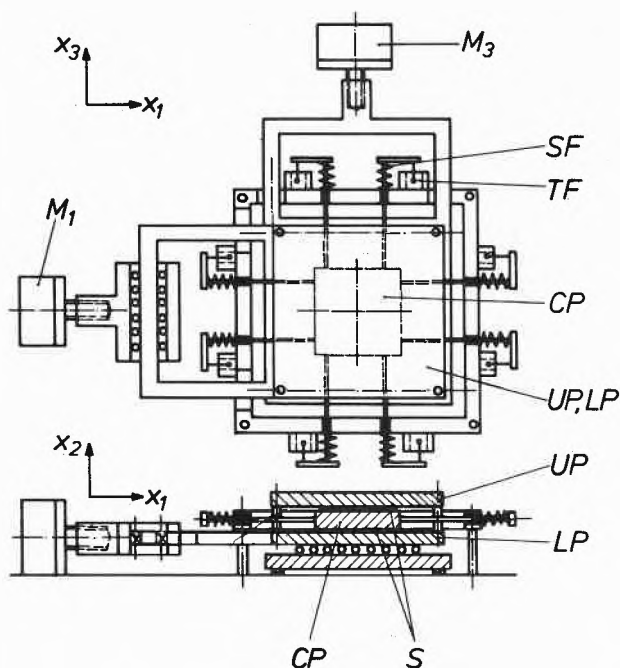


Abb. 11: Schematische Darstellung eines Rheometers in Sandwich-Bauweise für allgemeine Scherströmungen von Polymer-Schmelzen, insbesondere zur beliebigen Drehung der Hauptachsen der Deformationsgeschwindigkeit. Die Erklärung der Bezeichnungen erfolgt im Text.

Zur Untersuchung dieser Thematik wurde ein neues Scherrheometer entwickelt, das schematisch in Abb. 11 dargestellt ist. Das Gerät entspricht einem Parallel-Platten-Rheometer in Sandwich-Bauweise, das im Gegensatz zu anderen, ähnlichen Anordnungen [48,49] beliebige Scherabläufe in den Richtungen x_1 und x_3 ausführen kann; wegen weiterer Einzelheiten sei auf [50] verwiesen.

Das Rheometer besteht aus einer zentralen Platte CP, die in einem äusseren Rahmen durch acht Verbindungsstäbe horizontal eingespannt ist. Die Verbindungsstäbe enden in acht Messelementen für die Kraftmessung, die aus je einem Blattfederpaket SF und einem sehr empfindlichen Wegaufnehmer TF aufgebaut sind. Oberhalb und unterhalb der zentralen Platte befindet sich die Kunststoff-Schmelze S (0,5 oder 1 mm Dicke), deren Aussenflächen durch die untere und obere Platte (UP, LP) begrenzt werden. Diese beiden Platten sind miteinander fest verschraubt und bilden einen Wagen, der durch die beiden Motoren M_1 und M_3 in die Richtungen x_1 und x_3 unabhängig voneinander verschoben werden kann. Dementsprechend wird auf die Schmelze in dem so gebildeten Sandwich eine Scherung in Richtung x_1 und x_3 ausgeübt, die durch entsprechendes Vorprogrammieren der Motoren M_1 und M_3 beliebig gestaltet werden kann.

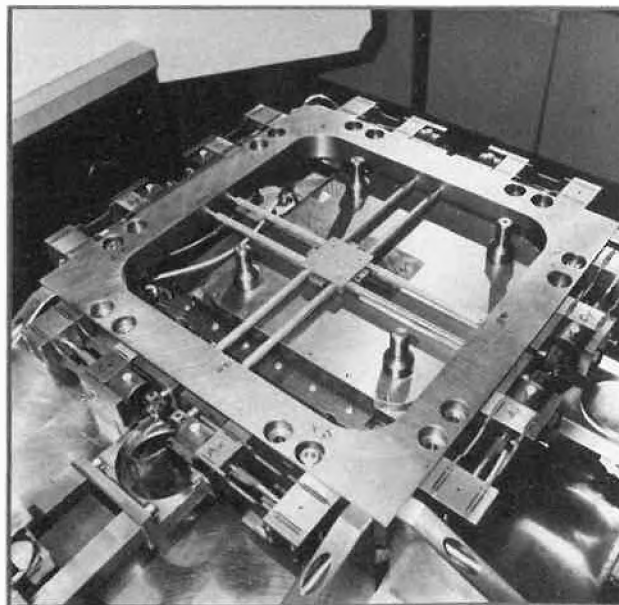


Abb. 12: Ausschnitt aus dem Rheometer für allgemeine Scherströmungen nach Abb. 11. Die obere Hälfte des Wagens ist abgeschraubt, so dass die zentrale Platte mit den acht Verbindungsstäben zu sehen ist. Man erkennt den äusseren Rahmen mit den acht Federpaketen zur Messung der Reaktionskräfte. Auf die untere, in zwei Richtungen bewegliche Platte wird mit den vier erkennbaren Schrauben die obere Platte des Käfigs montiert.

Abb. 12 zeigt einen Ausschnitt aus der Apparatur. In der Mitte befindet sich die zentrale Platte, von der aus die acht Spannstäbe durch den äusseren Rahmen zu den Blattfederpaketen führen, die die Kraftmessung

besorgen. Die obere Platte des Sandwiches ist ausgebaut, man sieht die untere Platte mit den vier Bolzen, die zur Verschraubung der oberen Platte nach Einbringen der Probe dienen. Wenn auch noch nicht alle experimentellen Fragen, insbesondere die Frage nach den nichttrivialen Randbedingungen, für diese Anordnung geklärt sind, so soll mit Abb. 13 ein an einem schmelzflüssigen Polyisobutylen erzielt Ergebnis vorgestellt werden. Dieses Ergebnis enthält die wesentlichen Elemente des Geschehens, wenn bei einer Scherströmung von Polymer-Schmelzen die Strömungsrichtung geändert wird.

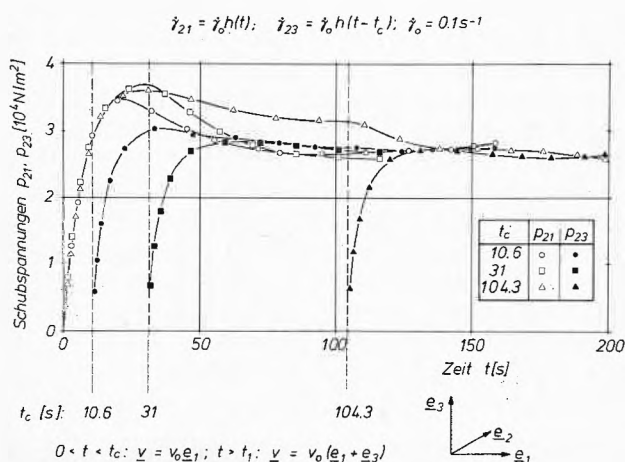


Abb. 13: Verlauf der Schubspannungen p_{21} und p_{23} bei Drehung der Scherrichtung mit folgender Scherbeanspruchung einer Polyisobutylen-Probe (Oppanol B 15 bei 23°C): $\dot{\gamma}_{21} = \dot{\gamma}_0 h(t)$, $\dot{\gamma}_{23} = \dot{\gamma}_0 h(t - t_c)$. t_c bezeichnet den Zeitpunkt, an dem die Komponente $\dot{\gamma}_{23}$ zugeschaltet worden ist. Der Betrag der Schergeschwindigkeitskomponenten ist jeweils gleich, nämlich $\dot{\gamma}_0 = 0.15 \text{ s}^{-1}$ [51].

Bei den Versuchen nach Abb. 13 ist zum Zeitpunkt $t = 0$ in Richtung x_1 die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{21} = \dot{\gamma}_0 = 0.15 \text{ s}^{-1}$ eingeschaltet worden. Der Verlauf der Schubspannung p_{21} zeigt für die längste Primärscherzeit t_c (Kurve Δ) das bereits vom Polyäthylen (Abb. 8) bekannte Maximum und den Abfall auf einen Gleichgewichtswert. Zum Zeitpunkt $t_c = 104.3 \text{ s}$ wird die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{23} = \dot{\gamma}_0 = 0.15 \text{ s}^{-1}$ zugeschaltet. Dabei ergibt sich, dass die entsprechende Schubspannung p_{23} von null an eine Anlaufkurve durchläuft und in allen Fällen rund 10s nach t_c die primäre Schubspannung p_{21} abzunehmen beginnt, bis bei etwa $t_c + 35 \text{ s}$ die beiden Komponenten p_{23} und p_{21} übereinstimmen. Wesentlich an diesem Ergebnis ist, dass bei Drehung der Richtung der Deformationsgeschwindigkeit der Spannungszustand und damit die Molekülorientierung eine nicht unbeträchtliche Zeit brauchen, um sich in dieselbe Richtung zu drehen. Diese Aussage gilt nur für die Schubspannung, leider kann man mit dieser Anordnung die Normalspannungsdifferenzen nicht messen (prinzipiell sollte das mit Hilfe der Doppelbrechung möglich sein [27]). Für $t > t_c$ sind die Gleichgewichtswerte von p_{21} und p_{23} kleiner als der Gleichgewichtswert von p_{21} für $t < t_c$,

da die unter 45° gegenüber den Richtungen x_1 bzw. x_3 verlaufende neue Haupt-Schergeschwindigkeit $\sqrt{2} \dot{\gamma}_0$ beträgt und das untersuchte Polyisobutylen strukturoviskos ist. Es ist gar kein Zweifel, dass das hier vorliegende Ergebnis bei der Entwicklung der Strömungsdynamik von Polymer-Schmelzen zu berücksichtigen ist, da bei allgemeinen Strömungen, z.B. in den Verarbeitungsmaschinen der Kunststofftechnik, sich die Hauptrichtungen der Deformationsgeschwindigkeit für ein materielles Partikel ständig ändern.

Literatur

- 1 US-Norm ASTM D 1238-73, Deutsche Norm DIN 53735, Schweizer Norm VSM 77135.
- 2 J. Meissner: Chem. Rundschau 28/Nr. 39, 25 (1975).
- 3 J.M. Dealy: Rheometers for Molten Plastics, Van Nostrand Reinhold Comp., New York 1982.
- 4 L.R.G. Treloar: The Physics of Rubber Elasticity, 3. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1975.
- 5 B. Marzetti: Giorn. Chim. Industr. Appl. 5, 342 (1923).
- 6 J. Behre: Kautschuk 8, 2 und 167 (1932).
- 7 H.K. Nason: J. Appl. Phys. 16, 338 (1945).
- 8 M. Buck und K. Kerk: Rheol. Acta 8, 372 (1969).
- 9 E.H. Merz und R.E. Colwell: ASTM-Bulletin No 232, Sept. 1958, S. 63.
- 10 E.B. Bagley und A.M. Birks: J. Appl. Phys. 31, 556 (1960).
- 11 E.B. Bagley: J. Appl. Phys. 28, 624 (1957).
- 12 J. Meissner in R. Vieweg und G. Daumiller (Herausg.): Kunststoff-Handbuch Bd. V, Polystyrol, Kap. 3.1. Hanser-Verlag, München 1969.
- 13 J. Meissner: Kunststoffe 57, 397 und 702 (1967).
- 14 B. Rabinowitsch: Z. physikal. Chemie 145, 1 (1929).
- 15 J. Meissner: Pure & Appl. Chem. 42, 553 (1975).
- 16 J. Meissner: Kunststoffe 61, 576 und 688 (1971).
- 17 J.P. Tordella: Rheol. Acta 1, 216 (1958).
- 18 J.P. Tordella: J. Appl. Polymer Sci. 7, 215 (1963).
- 19 E.B. Bagley, I.M. Cabott und D.C. West: J. Appl. Phys. 29, 109 (1958).
- 20 J.D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, 3. Aufl., J. Wiley, New York 1980.
- 21 H. Giesekus: Proc. Fourth Internat. Congr. Rheol. 1963, Part 3, 15. Interscience 1965.
- 22 R.B. Bird, R.C. Armstrong und O. Hassager: Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. I, J. Wiley, New York 1977.
- 23 W.W. Graessley: The Entanglement Concept in Polymer Rheology, Adv. in Polymer Sci. Bd. 16, Springer-Verlag, Berlin 1974.
- 24 A. Franck: Dissertation Nr. 7158 ETH Zürich 1982.
- 25 A. Franck und J. Meissner: Rheol. Acta im Druck.
- 26 A.S. Lodge: Elastic Liquids, Academic Press, London 1964.
- 27 G. Astarita und G. Marrucci: Principles of Non-Newtonian Fluid Mechanics, McGraw Hill, London 1974.
- 28 H. Janeschitz-Kriegl: Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence, Springer-Verlag, Berlin 1983.
- 29 S.M. Freemann und K. Weissenberg: Nature 161, 324 (1948).
- 30 A. Jobling und J.E. Roberts in: Rheology, Vol. II, F.R. Eirich (Herausg.), Academic Press, New York 1958.
- 31 T. Kotaka, M. Kurata und T. Tamura: J. Appl. Phys. 30, 1705 (1959).
- 32 E.B. Christiansen und W.R. Leppard: Trans. Soc. Rheol. 18, 65 (1974).
- 33 H.W. Gao, S. Ramachandran und E.B. Christiansen: J. Rheol. 25, 213 (1981).
- 34 W.F.O. Pollett: Brit. J. Appl. Phys. 6, 199 (1955).
- 35 W.F.O. Pollett und A.H. Cross: J. Sci. Industr. 27, 209 (1950).

- 36 J. Meissner: J. Appl. Polymer Sci. 16, 2877 (1972).
- 37 J. Meissner: Rheol. Acta 14, 201 (1975).
- 38 W. Gleissle: Dissertation TH Karlsruhe 1978.
- 39 H.M. Laun: Rheol. Acta 17, 1 (1978).
- 40 M.H. Wagner: Rheol. Acta 15, 136 (1976).
- 41 M.H. Wagner und J. Meissner: Makromol. Chemie 181, 1533 (1980).
- 42 M. Fukuda, K. Osaki und M. Kurata: J. Polymer Sci., Polymer Physics Ed. 13, 1563 (1975).
- 43 K. Osaki, S. Kimura und M. Kurata: J. Rheol. 25, 549 (1981).
- 44 M.H. Wagner und S.E. Stephenson: Rheol. Acta 18, 463 (1979).
- 45 H.C. Booij: Rheol. Acta 5, 215 (1966).
- 46 T. Kataoka und S. Ueda: J. Polymer Sci. A-2, 7, 475 (1969).
- 47 J.M. Simmons: Rheol. Acta 7, 184 (1968).
- 48 H.M. Laun und J. Meissner: Rheol. Acta 19, 60 (1980).
- 49 H.M. Laun: Rheol. Acta 21, 464 (1982).
- 50 H. Hürlimann, J. Meissner, L. Berger und S. Gernet, in Vorbereitung.
- 51 L. Berger, unveröffentlicht.