

Forschung, Wissenschaft

Alte und neue Wege in der Rheometrie der Polymer-Schmelzen

Joachim Meissner

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

Teil II*

6. Dehnverhalten von Polymer-Schmelzen

Das Verhalten der Polymer-Schmelzen bei Dehnung ist für die Entwicklung der Rheologie wie für die Kunststofftechnik von ausserordentlich grosser Bedeutung. Im Gegensatz zu den niedrigviskosen Flüssigkeiten wie Wasser lassen sich Polymere im gelösten und geschmolzenen Zustand ganz erheblich dehnen, ohne dass sie zerreißen. Auf dieser Eigenschaft beruht ein ganzer Industriezweig, nämlich die Faserindustrie, aber auch bei anderen Verarbeitungsprozessen, wie Film- und Hohlkörperblasen, Hochgeschwindigkeitsbeschichten und selbst beim Spritzgiessen werden die Polymer-Schmelzen nicht nur auf Scherung, sondern ebenso auf Dehnung beansprucht. Sehr häufig ist die letzte Deformationsstufe der Schmelze vor dem Einfrieren bei der Verarbeitung ein Dehnprozess, so dass sich dessen Einfluss auf die Molekularorientierung im Fertigteil besonders bemerkbar macht, und zwar in der Anisotropie der technologischen und physikalischen Eigenschaften.

Die ersten Dehnuntersuchungen an Polymer-Schmelzen wurden bereits 1938 ausgeführt in Form von Kriechversuchen an Polystyrol-Schmelzen oberhalb der Glasübergangstemperatur mit dem Ziel, den Einfluss von Molekulargewicht und Temperatur auf das Dehnkriechen und die Kriecherholung zu ermitteln [52]. In den letzten 15 Jahren sind auf diesem Gebiet erhebliche experimentelle Fortschritte erzielt worden.** Einen Überblick über die verschiedenen Aspekte bei den Dehnströmungen mit einer nahezu lückenlosen Literaturzusammenstellung gibt die Monographie von Petrie [53].

Die folgenden Beiträge zur Entwicklung der Messtechnik

haben zu dem heutigen Stand der Dehnungsrheometrie von Polymer-Schmelzen geführt:

(a) Verwendung einer Trägerflüssigkeit, die durch ihren Auftrieb die Wirkung der Schwerkraft der schmelzflüssigen Polymer-Probe kompensiert [52, 54, 55].

(b) Ankleben der Probenenden an Leichtmetall-Plättchen, die als Probenhalterungen dienen und die in der Materialprüfung üblichen Klemmen ersetzen [56, 57].

(c) Horizontale Anordnung der Messvorrichtung mit dem Vorteil, dass die Dichte der Polymer-Schmelze und die des als Trägerflüssigkeit verwendeten Silikonöls nicht mehr genau übereinstimmen müssen [58, 59].

(d) Zerschneiden der Probe am Ende der Dehnungsdeformation zum Zeitpunkt t_1 . Aus dem Schrumpf kann die bei t_1 erreichte Gesamtdéhnung in einen viskosen Anteil ε_v und einen erholbaren, reversiblen Anteil ε_R aufgeteilt werden nach $\varepsilon(t_1) = \varepsilon_v + \varepsilon_R$. Ausserdem können mit der Masse der erhaltenen Strangabschnitte Parameter für die Qualität der Versuchsführung erstellt werden [60–62].

(e) Einführung rotierender Klemmen. Hier handelt es sich um eine neue Art der Klemmvorrichtung durch Paare von rotierenden Zahnrädern mit dem Vorteil, dass die Baulänge der Apparatur die erzielbare Gesamtdéhnung nicht mehr begrenzt [60–62].

(f) Verwendung eines Servoantriebes anstelle von Synchronmotoren zur Deformation der Probe. Damit ist es möglich, anstelle einer konstanten Dehngeschwindigkeit allgemeinere Versuchsführungen vorzugeben, und zwar den Verlauf der Déhnung $\varepsilon(t)$ oder auch den Verlauf der Zugspannung $\sigma(t)$, natürlich mit der Einschränkung, dass im schmelzflüssigen Strang stets eine Zugspannung vorliegt, also $\sigma > 0$ gilt [63].

(g) Erreichen eines homogenen Temperaturfeldes, so dass die zeitlichen und örtlichen Temperaturschwankungen der Probe während der gesamten Messdauer unter 0.1°C bleiben [62, 64].

(h) Verwendung neuartiger rotierender Klemmen zur

*Teil I: Siehe CHIMIA 38, 35–45 (1984)

** Zur Untersuchung des Fadenziehvermögens von Polymer-Lösungen haben Hs. Nitschmann und J. Schrade 1947 mit einer Spinnwaage die Dehnviskositäten von Flüssigkeitsfäden gemessen, die kontinuierlich aus einer Spinnöse abgezogen wurden (Helv. Chim. Acta 31, 297 [1947]).

Durchführung beliebiger mehrachsiger Dehnversuche (einfach, äquibiaxial, planar, «beliebig») [62, 65]. Im folgenden sollen die für die verschiedenen Dehnungsmoden verwendeten Apparaturen und die damit erzielten neuen Ergebnisse vorgestellt werden.

7. Einfache Dehnung

Für Versuche mit einfacher Dehnung haben sich zwei verschiedenartige Apparaturen bewährt, deren Vor- und Nachteile sich gegenseitig ergänzen. Der erste Apparat beruht auf einer Entwicklung von *Cogswell* und *Münstedt* [55–57]. Im Gegensatz zu der dabei verwendeten senkrechten Anordnung bietet das von uns gebaute, horizontal angeordnete Rheometer den zusätzlichen Vorteil, dass durch Zerschneiden der Probe am Ende der Verformung Aussagen über die Homogenität der Deformation möglich sind. Das Kernstück unserer Apparatur ist in Abb. 14 gezeigt. Durch die Bewegung des Schlittens kann die Probe verschieden gedehnt werden. Der Servoantrieb kann auch so gesteuert werden, dass der Spannungsverlauf vorgegeben wird, z. B. eine konstante Zugspannung beim Kriechversuch. Die Kurven von Abb. 5 sind mit dieser Anordnung ermittelt worden [24, 25].

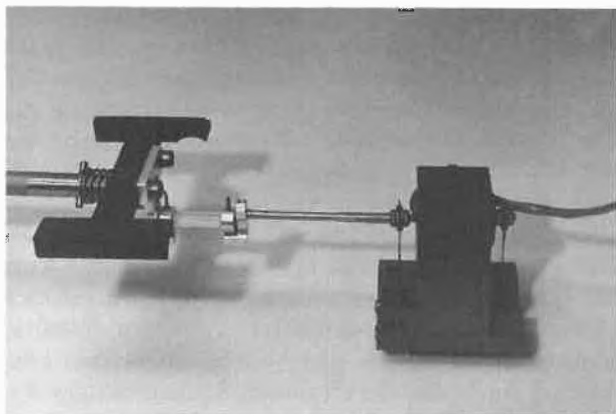
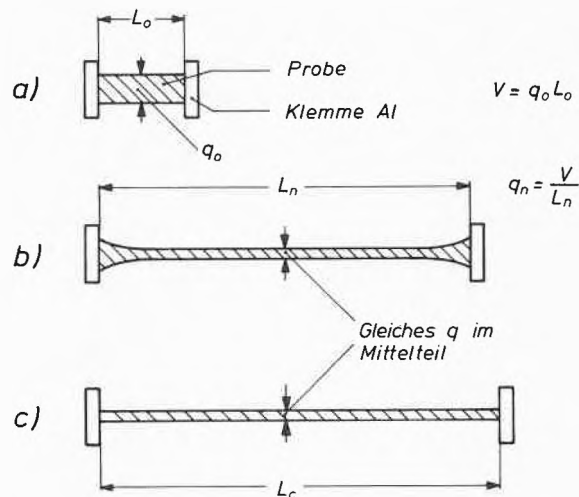


Abb. 14: Kernstück eines Dehnungsrheometers für Polymer-Schmelzen mit festgeklebten Halterungen. Rechts: Das aus zwei Blattfedern und einem elektrischen Wegaufnehmer bestehende Kraft-Mess-System, links: Der bewegliche Schlitten, der von einem Servoantrieb bewegt wird. In die beiden senkrecht angeordneten Stifte sind die Aluminium-Klemmen eingehängt, an die die gut sichtbare Probe angeklebt ist. Der Verlängerungsstab zwischen Probe und Kraftaufnehmer verbessert die Temperaturkonstanz in der sich verformenden Probe. Das gezeigte Kernstück sitzt bis oberhalb der Probenachse in Silikonöl, um die Wirkung der Schwerkraft auf die Probe durch die des Auftriebes zu kompensieren.

Der Vorteil dieser Anordnung liegt darin, dass mit sehr kleinen Probenmengen gearbeitet werden kann. Das ist besonders notwendig, wenn Untersuchungen mit chemisch wohldefinierten Substanzen auszuführen sind, von denen nur wenig Material zur Verfügung steht, z. B. bei dem Polystyrol enger Molekulargewichtsverteilung von Abb. 5, das durch anionische Polymerisation hergestellt wurde. Unter dem Gesichtspunkt der Polymer-

Analytik erscheint die Weiterentwicklung dieses Messverfahrens für noch geringere Probenmengen angezeigt. Gegenwärtig lässt sich ein derartiger Zugversuch mit einer Probenmasse von 300 mg noch ausführen. Allerdings ist es bei Miniaturisierung der Messgeräte erforderlich, dass die Genauigkeit und Empfindlichkeit des Messverfahrens entsprechend verbessert werden. Schwierigkeiten treten dadurch auf, dass die Bedingung der einfachen Dehnung und des einfachen Spannungszustandes mit nur einer Spannungskomponente in der Nähe der Klebestellen nicht eingehalten werden kann. Es liegt dort ein komplizierter Spannungszustand vor, der dazu führt, dass die in Abb. 15 in (a) eingeklebte Ausgangsprobe inhomogen verformt wird, so wie es (b) zeigt. Dabei ist die Ausgangslänge der Probe L_0 auf die Nominallänge L_n verlängert worden. L_n wird zur Steuerung des Servoantriebes verwendet. Schon rein visuell ist deutlich, dass hier Fehler auftreten müssen, da bei einer homogenen Verformung sich eine korrigierte Länge L_c ergeben müsste wie in Abb. 15 (c). Durch das Zerschneiden der Probe gelingt es, eine Korrekturfunktion zu ermitteln, mit der der Versuch so geführt werden kann, dass für den homogen verformten zentralen Bereich der Probe die vorgewählte Bedingung der zeitlich konstanten Zugspannung oder Dehngeschwindigkeit innerhalb enger Grenzen eingehalten werden kann



Nominal: $\sigma_0 = F/q_n = FL_n/V = \text{konst.}$

Ideal: $\sigma_0 = F/q = FL_c/V = FL_n(1 + \frac{\Delta L}{L_n})/V = \text{konst.}$

Abb. 15: Inhomogene Verformung bei der einfachen Dehnung einer schmelzflüssigen Polymer-Probe, wobei die Enden der zylinderförmigen, relativ kurzen Probe an die Halterungen aus Leichtmetall geklebt sind.

- Ausgangsprobe (schraffiert) mit Ausgangslänge L_0 .
- Dehnung auf Nominal-Länge L_n mit inhomogener Deformation an den Halterungen.
- Korrigierte Länge L_c bei homogener Verformung. L_c lässt sich durch Zerschneiden der Probe am Ende des Versuches aus der Masse der Abschnitte im Zentralbereich der Probe berechnen und nach einer Vor-Untersuchung in die Servo-Regelung für den Versuchsablauf eingeben [24, 66]

[24, 66]. Auf diese Weise konnte bei den Versuchen nach Abb. 5 die in der Bildunterschrift angegebenen Zugspannungen während der ganzen Messdauer innerhalb 2% konstant gehalten werden.

Zu der vorbeschriebenen Apparatur mit fixen, d. h. an die Probenenden geklebten Halterungen gibt es eine komplementäre Anordnung, bei der rotierende Klemmen eingesetzt werden. Die Entwicklung dieser Klemmtechnik ist ausführlich vorbeschrieben [62, 64], so dass hier nicht auf Einzelheiten eingegangen werden muss. Das Rheometer besteht aus einem dickwandigen Kupfergehäuse CT, einem Kupferdeckel CC und einer dazwischenliegenden Glasplatte GC, wie in Abb. 16 gezeigt. Die rotierende Klemme RC_1 besteht aus zwei geriffelten Walzen (Zahnradpaar), in die der schmelzflüssige Strang S eingezogen wird. Der Strang selbst schwimmt auf Silikonöl (gestrichelt angedeutet). Zum Antrieb der rotierenden Klemme wird der Motor M verwendet, der an den freien Enden zweier Blattfedern LS zusammen mit den Achsen der rotierenden Klemme starr verbunden ist. Die Verbindung des Motors mit der Aussenwelt erfolgt über dünne, flexible Drähte, ohne dass dadurch die Rückstelleigenschaften der Blattfedern beeinflusst werden. Auf diese Weise wird das zum Einquetschen des Stranges notwendige Drehmoment durch das Drehmoment des Motors kompensiert, so dass sich die Auslenkung der Blattfedern nicht verändert. Die Blattfedern biegen sich lediglich infolge der Kraft F, die der Strang auf die rotierende Klemme ausübt. Diese

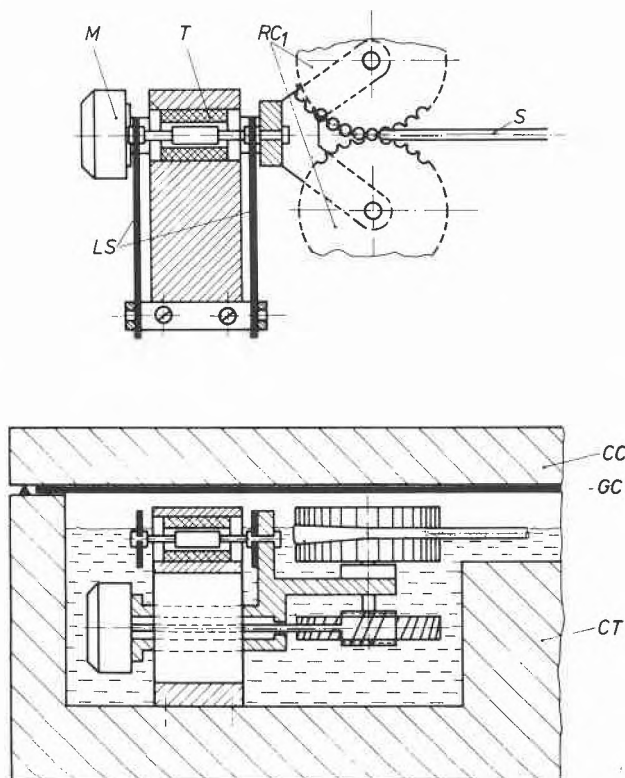


Abb. 16: Schnitt durch das Dehnungsrheometer für Polymer-Schmelzen mit der für die Kraftmessung ausgestatteten rotierenden Klemme. Erklärungen s. Text [62, 64].

Durchbiegung wird im Wegaufnehmer T sehr empfindlich erfasst und nach einer Eichung als Kraft registriert. Für die in dem Rheometer notwendige zweite Klemme ist ein wesentlich einfacherer Aufbau erforderlich, da nur auf einer Seite die Zugkraft gemessen werden muss. Die Gesamtansicht des Rheometers zeigt Abb. 17, wobei der Deckel geöffnet worden ist. Unterhalb der Oberfläche des Silikonöls sind 13 Scheren angeordnet, die den Strang am Ende der Deformationsdauer in kurze Abschnitte zerschneiden. Aus der Masse dieser Abschnitte folgen Aussagen über die wahre Dehnung und die Homogenität der Deformation. Es hat sich herausgestellt, dass bei sehr grossen Dehnungen nur mit zweckmässig gewählten Qualitätskriterien für die Versuchsführung zuverlässige Aussagen über das Dehnverhalten möglich sind. Es lässt sich auch die zeitabhängige Erholung der Strangdeformation erfassen, indem nach dem Zerschneiden der Kupferdeckel geöffnet und photographisch die relaxierenden Abschnittslängen in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt werden. Damit während dieser Zeitdauer die Temperatur im Bad nicht abnimmt, bleibt die in Abb. 16 angedeutete Glasabdeckung GC geschlossen.

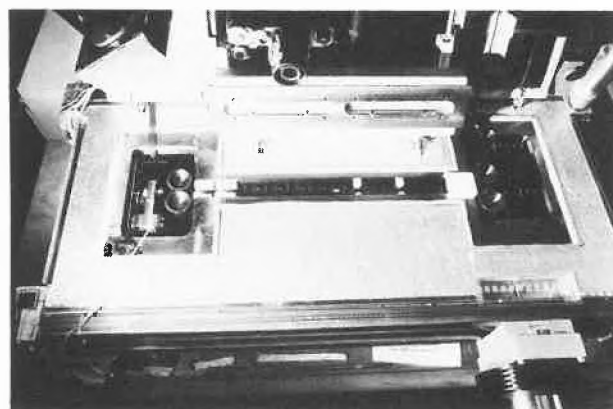


Abb. 17: Dehnungsrheometer für Polymer-Schmelzen mit rotierenden Klemmen zur Ausführung des einfachen Dehnversuches [62, 64]. Die Abdeckungen des aus drei Teilen gebildeten Rheometers sind geöffnet. Im linken Teil ist die in Abb. 16 skizzierte rotierende Klemme mit der Anordnung zur Messung der Zugkraft zu erkennen. Der Antrieb mit einem Servo-Motor (rechts unten im Bild) erlaubt nicht nur die Durchführung des einfachen Zugversuches, sondern auch anderer Versuchsführungen [63].

Die in das Rheometer eingesetzte Probe besteht aus einem sorgfältig extrudierten Rundstrang, dessen Querschnitt und innere Orientierung über die ganze Stranglänge homogen sein müssen. Nach dem Einlegen in das vorbeheizte Ölbad und dem Aufschmelzen schrumpft der Strang entsprechend seiner eingepprägten Orientierung. Sobald die Gleichgewichtslänge erreicht ist, wird der Strang in die Klemmen eingeklemmt, und durch Einschalten einer zeitlich konstanten Drehzahl der Zahnradpaare wird ein Versuch mit konstanter Dehn-

geschwindigkeit $\dot{\epsilon}_0$ begonnen. Dabei ist $\dot{\epsilon}_0$ die Zeitableitung der Hencky-Dehnung ϵ , die dadurch definiert ist, dass für ein während der ganzen Verformung zwischen beiden rotierenden Klemmen befindliches Volumenelement der Ausgangslänge l_0 und der Länge $l(t)$ zum Zeitpunkt t gilt

$$\epsilon(t) = \ln\{l(t)/l_0\} = \ln \lambda(t) \quad (7)$$

Die Vorteile der rotierenden Klemmen zeigen sich in der sehr grossen Gesamtdehnung bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen und in der homogenen Deformation. So war es möglich, bei verzweigtem Polyäthylen eine Gesamtdehnung von $\epsilon = 7$ zu erreichen, was einer Verstreckung von $\lambda \approx 1100$ entspricht. Wenn bei einer Ausgangs-Probenlänge (Abstand der rotierenden Klemmen) von 1 m dieselbe Gesamtdehnung mit fixierten Klemmen erzielt werden müsste, so wäre eine Apparatur von über 1 km Länge notwendig!

Die bei konstanter Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_0$ ermittelte Zugspannung wird durch $\dot{\epsilon}_0$ dividiert und liefert analog zur Scherviskosität die Dehnviskosität

$$\mu(t) = \sigma(t)/\dot{\epsilon}_0 \quad \text{bei} \quad \epsilon(t) = \dot{\epsilon}_0 h(t) \quad (8)$$

Die Ergebnisse derartiger Versuche sind ausserordentlich überraschend, insbesondere wenn man die Messungen an verzweigtem Polyäthylen ausführt und wie in Abb. 18 die Ergebnisse bei Dehnung mit denen bei Scherung vergleicht [36, 37].

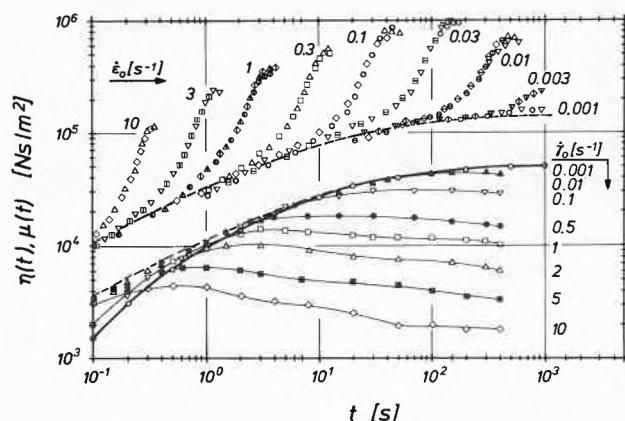


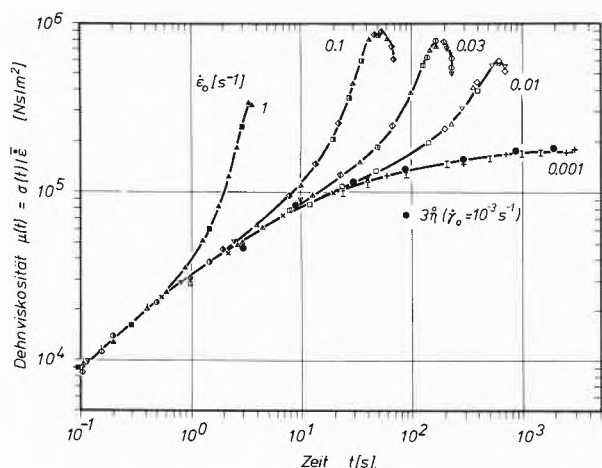
Abb. 18: Spannviskositäten für Scherung $\eta(t)$ und für Dehnung $\mu(t)$ einer Schmelze von verzweigtem Polyäthylen bei einer Temperatur von 150°C. Dabei sind die älteren Ergebnisse nach [36] ergänzt durch neuere Ergebnisse nach [67]. Wegen der Materialspezifikationen siehe Probe IUPAC-A in [15].

In dieser doppelt logarithmischen Darstellung ist bei geringen Deformationsgeschwindigkeiten der linear-viskoelastische Anlauf für Scherung (gemessen bei einer Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_0 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) und für Dehnung (gemessen bei $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) zu erkennen. Beide linear-viskoelastischen Materialfunktionen $\dot{\mu}(t)$ und $\dot{\eta}(t)$ unterscheiden sich um den Faktor 3, der auch für inkompressible Newtonsche Flüssigkeiten gilt und bereits von

Trouton experimentell ermittelt wurde [68]. Wenn die Schergeschwindigkeit zunimmt, dann beginnen die Scherviskositäten stets mit dem linear-viskoelastischen Anlauf, biegen jedoch unter Ausbildung eines Maximums um so früher nach unten ab je grösser die Schergeschwindigkeit ist, so dass sich das bereits mit Abb. 8 dokumentierte zeitabhängige und strukturviskose Verhalten bestätigt. Wir können in diesem Zusammenhang von einer *Scherentfestigung* sprechen. Bei Dehnbeanspruchung verhält sich die Schmelze entgegengesetzt: Nach dem linear-viskoelastischen Anlauf nimmt die Dehnviskosität ab einer bestimmten Deformation ausserordentlich stark zu, und zwar um rund eine Zehnerpotenz, so dass eine *Dehnverfestigung* vorliegt. Obwohl in dieser Publikation nicht auf die theoretischen Aspekte eingegangen werden soll, sei angemerkt, dass wesentliche Züge dieses überraschenden Dehnverhaltens durch die Theorie der gummiartigen Flüssigkeit von Lodge erfasst werden [69]. Durch Einführen der bereits in Gleichung (6) erwähnten Abschwächungsfunktion, $h(\gamma)$ bei Scherung und entsprechend $h(\epsilon)$ bei Dehnung, konnte Wagner die Lodge-Theorie modifizieren, so dass das Verhalten bei einfacher Dehnung wie bei einfacher Scherung durch eine linear-viskoelastische Zeitabhängigkeit und die der Deformationsmode entsprechende Abschwächungsfunktion beschrieben werden kann [41]. Die Einflüsse von Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung und Verzweigungsgrad auf das Dehnverhalten von Polyäthylen sind ebenfalls untersucht worden [70], wobei lineares Polyäthylen besondere Schwierigkeiten bei der Probenherstellung und der Ausführung präziser Dehnversuche bereitet.

Bei sehr grossen Dehnungen erhält man selbst bei geringen Fehlern in der Dehngeschwindigkeit und der Homogenität der Verformung Ergebnisse, d.h. Spannungs-Dehnungs-Diagramme, die mitunter einen entgegengesetzten Charakter haben und zu Fehlinterpretationen führen. Nur mit den in [62] abgeleiteten und ausführlich begründeten Qualitätsparametern für die Versuchsführung sind bei grossen Gesamtdehnungen die Aussagen zuverlässig. In Abb. 19 sind Ergebnisse zusammengestellt, die bei hervorragender Versuchsqualität bis zu den grössten, bisher erreichten Gesamtdehnungen von $\epsilon = 7$ reichen, was einer Verstreckung von $\lambda = 1100$ entspricht. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die Verfestigung der untersuchten Polyäthylen-Schmelze über ein Maximum geht und weiter, dass im gesamten Bereich trotz konstanter Dehngeschwindigkeit kein Gleichgewichtswert der Zugspannung erreicht wird [64, 71].

Als weiteres Ergebnis der Dehnuntersuchungen erhält man den reversiblen Dehnungsanteil ϵ_R , der jeweils am Ende eines Dehnversuches aus der Schrumpfung der Strangabschnitte bestimmt werden kann. Abb. 20 zeigt die Abhängigkeit des ϵ_R von der vorausgehenden Gesamtdehnung ϵ bei verschiedenen Dehngeschwindigkeiten. Es handelt sich um Messergebnisse, die für $\epsilon \leq 4$



	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482	1483	1484	1485	1486	1487	1488	1489	1490	1491	1492	1493	1494	1495	1496	1497	1498	1499	1500	1501	1502	1503	1504	1505	1506	1507	1508	1509	1510	1511	1512	1513	1514	1515	1516	1517	1518	1519	1520	1521	1522	1523	1524	1525	1526	1527	1528	1529	1530	1531	1532	1533	1534	1535	1536	1537	1538	1539	1540	1541	1542	1543	1544	1545	1546	1547	1548	1549	1550	1551	1552	1553	1554	1555	15
--	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	----

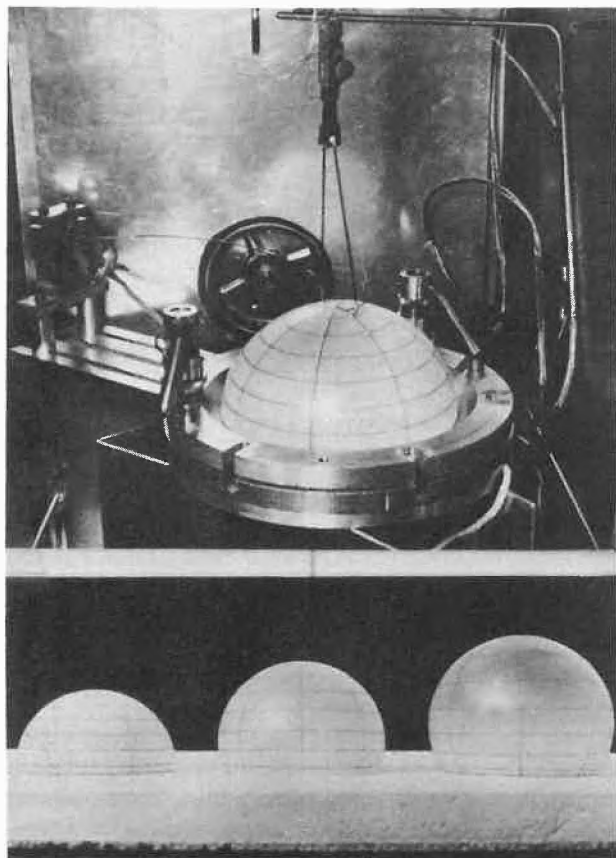


Abb. 21: Demonstration der bubble-inflation-Technik zur biaxialen Dehnung von Polymer-Schmelzen, angewendet von DeVries und Bonnebat bei Polystyrol und PVC [72].

Dehnungsrheometer zu entwickeln, das für verschiedenartige Dehnmoden eingesetzt werden kann. Das Kernstück der Apparatur ist dabei eine neu konstruierte rotierende Klemme, die in Abb. 22 abgebildet ist [65]. Die Klemme besteht im wesentlichen aus zwei mit Längsnuten versehenen Zylindern, die im Innern je einen Schritt-Motor und das notwendige Getriebe enthalten. Die Klemme ist elastisch so gelagert, dass sie in Richtung des Materialeinzuges, der zwischen den beiden rotierenden Walzen RC erfolgt, und dazu senkrecht proportional zu den wirkenden Kraftkomponenten ausgelenkt wird. Auf diese Weise werden die Kraftkomponenten messtechnisch erfasst. Das durch die beiden Walzen RC eingezogene Material wird auf die Walze WU aufgewickelt, ohne dass der Nullpunkt und die Eichkurven für die beiden Kraftkomponenten beeinflusst werden.

Wenn zwei derartige Klemmen einander gegenüber aufgestellt werden, so kann man mit einer bandförmigen Materialprobe den einfachen Zugversuch ausführen. Dabei ist die Drehzahl für alle Walzen in den beiden Klemmen gleich. Für die äquibiaxiale Dehnung verwenden wir acht rotierende Klemmen und ordnen sie zu einem Kreis an wie in Abb. 23. Die Probe besteht aus einer kreisförmigen Scheibe von zu Beginn 5 mm Dicke und 350 mm Durchmesser. Die ersten Untersuchungen

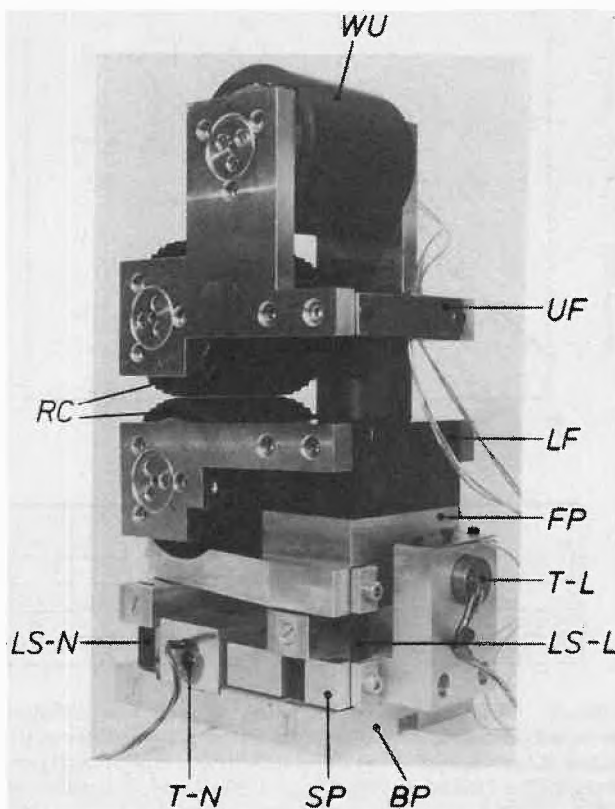


Abb. 22: Rotierende Klemme für multiaxiale Dehnungen von Polymer-Schmelzen. RC = rotierende Walzen, UF = oberer Rahmenteil, in dem die obere der beiden Walzen RC und eine weitere Aufwickelwalze WU gelagert ist, LF = unterer Rahmen, der auf einer Rahmenplatte FP sitzt, die mit vier Blattfedern LS-L an einer Zwischenplatte SP befestigt ist. Diese ist ihrerseits mit weiteren vier Blattfedern LS-N mit der Basisplatte BP verbunden. Bei Kraftausübung auf RC wird die gesamte Klemme elastisch ausgelenkt, und die Kraftkomponenten in Längs- und Querrichtung zum Probeneinzug werden durch die beiden Wegaufnehmer T-L und T-N als elektrische Signale erfasst.

sind mit Polyisobutylen ausgeführt worden, das bei Raumtemperatur als Schmelze vorliegt. Zunächst werden die Oberteile der rotierenden Klemmen abgenommen und die Probe eingelegt. Um das Durchhängen der Polyisobutylen-Scheibe durch den Einfluss der Schwerkraft zu verhindern, dient in der Mitte der Anordnung ein mit Talkum-Pulver bedeckter Tisch als Auflage. Wenn nach dem Zusammenbau der Klemmen die Apparatur eingeschaltet wird, wird die Probe radial gedehnt und an jeder Klemme wird die am Rand der Probe wirkende Kraft gemessen. Allerdings würde eine Schwierigkeit auftreten, da nach Durchgang durch die Berührungslinie der Walzen das Material aussen nicht mehr gedehnt wird. Deshalb sind zwischen den Klemmen pneumatisch betätigte Scheren C_i angebracht, die intermittierend in die Probe einschneiden und so ausserhalb des Referenzkreises die Probe in acht Bänder zerschneiden. Diese werden auf die oberen Walzen der Klemmen aufgewickelt. Zu jedem Schnittzeitpunkt wird mit den acht Schnittpitzen ein neuer Referenzkreis de-

finiert. Der Kraftverlauf ist dann unstetig, es zeigen sich jeweils kleine Sprünge wegen der Reduktion des Referenzquerschnittes. Die berechnete Spannung hat jedoch den erwarteten stetigen Verlauf [62, 76].

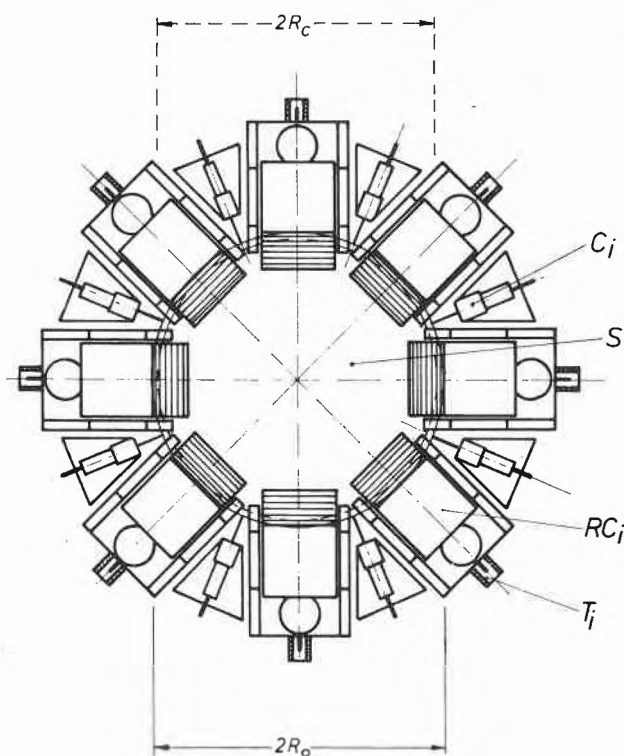
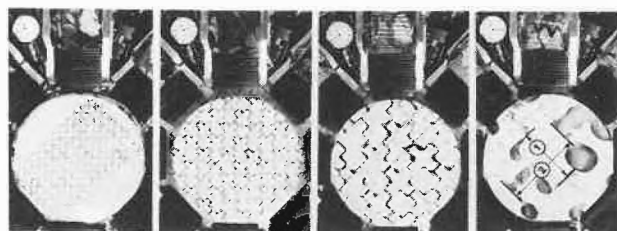


Abb. 23: Acht rotierende Klemmen nach Abb. 22 bilden in kreisförmiger Anordnung das Dehnungsrheometer für äquibiaxiale Dehnung. Die Scheren C_i zwischen den Klemmen RC_i schneiden diskontinuierlich die scheibenförmige Probe S ausserhalb der Berührungslinie der Walzenpaare in acht Bänder, die auf die Klemmen aufgewickelt werden und dadurch die Kraftmessung nicht stören.



t_w t[s]	47.4"	1'15.0"	1'42.6"	2'21.2"
① L [mm]	3.7	6.7	12.8	32
λ	1	1.81	3.46	8.67
ϵ	0	0.59	1.24	2.16
② L [mm]	5.1	9.1	17.7	40
λ	1	1.78	3.43	7.84
ϵ	0	0.58	1.23	2.06

Abb. 24: Blick von oben auf das Rheometer nach Abb. 23 mit einer eingelegten Polyisobutyl-Probe, auf die ein Muster aufgedruckt ist. Links (Versuchszeit $t = 0$): die unverformte Probe vor dem Einschalten der Antriebsmotoren. Zunehmend nach rechts: die Probe in verschiedenen Stadien der Deformation. Man erkennt bereits visuell, dass die Dehnung gleichmässig äquibiaxial erfolgt. Die Probe (Anfangsdicke 5 mm) kann ohne zu reissen auf 10–12 μ m Dicke ausgezogen werden. Die Verstreckungsverhältnisse λ und die Dehnungen ϵ (im Hencky-Mass) sind für zwei verschiedene Richtungen ① und ② angegeben, deren Orientierung im rechten Bild eingetragen ist.

Obwohl bei dieser Anordnung ein Kreis durch ein Oktagon approximiert wird, ist die Deformation recht homogen. Das sieht man eindrucksvoll aus Abb. 24, bei der ein aufgedrucktes Muster zu verschiedenen Zeitpunkten der Deformation abphotographiert worden ist. t ist die Versuchsdauer. Eine genaue Ausmessung der Homogenität der Verformung umfasste 50 Messpunkte [75].

Bei einem guten äquibiaxialen Versuch stimmen die auf die acht Klemmen ausgeübten Kräfte überein, aus denen die radiale Zugspannung σ_r ermittelt wird. Der Dehnungsverlauf $\epsilon_r(t)$ folgt aus der Auswertung der photographischen Aufnahmen des auf die Probe aufgetragenen Musters. Als Gesamtergebnis erhält man schliesslich die für die äquibiaxiale Dehnung massgebende Dehnviskosität. Dieses Ergebnis wird zusammen mit den für andere Dehnmoden erzielten Ergebnissen im folgenden Abschnitt behandelt, wobei sich eine neue Definition der Dehnviskositäten als sehr effizient erwiesen hat.

9. Klassifikation und Durchführung allgemeiner Dehnversuche

Für allgemeinere Dehnversuche erscheint es zweckmässig, ein neues Klassifikationssystem einzuführen [65, 75]. Dabei soll noch die Einschränkung gelten, dass während eines Versuches die Hauptdehnungsgeschwindigkeiten zeitlich konstant bleiben. Solange die Polymer-Schmelzen als inkompressible Flüssigkeiten angesehen werden können, sind nur zwei der Hauptdehnungsgeschwindigkeiten voneinander unabhängig, da für derartige Dehnströmungen die Kontinuitätsgleichung lautet:

$$\nabla \cdot v = \dot{\epsilon}_{11} + \dot{\epsilon}_{22} + \dot{\epsilon}_{33} = 0 \quad (9)$$

Wir ordnen die Hauptdehnungsgeschwindigkeiten so, dass

$$\dot{\epsilon}_{11} \equiv \dot{\epsilon}_0 > \dot{\epsilon}_{22} > \dot{\epsilon}_{33} \quad (10)$$

Die maximale Hauptgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_0 = \dot{\epsilon}_{11}$ ist der erste Versuchsparameter, der zweite Versuchsparameter wird durch das Verhältnis

$$m = \dot{\epsilon}_{22}/\dot{\epsilon}_{11} = \dot{\epsilon}_{22}/\dot{\epsilon}_0 \quad (11)$$

gebildet.

Bei den hier betrachteten zeitlich konstanten Dehnungsgeschwindigkeiten, die zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet werden, lautet mit den Versuchsparametern $\dot{\epsilon}_0$ und m der Tensor der Deformationsgeschwindigkeit

$$e(t) = \dot{\epsilon}_0 h(t) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & -(1+m) \end{pmatrix} \quad (12)$$

Jeder Versuch lässt sich als Punkt in der $\dot{\epsilon}_{11}$ - $\dot{\epsilon}_{22}$ -Ebene darstellen, so wie das in Abb. 25 gezeigt ist. Als Spezialfälle sind die auf den eingezeichneten Geraden liegen

den Versuchsführungen anzusehen mit $m = -0,5$ für die bereits behandelte einfache Dehnung, $m = 1$ für die äquibiaxiale Dehnung und $m = 0$ für die planare Dehnung. Die schraffierte Fläche von Abb. 25 gibt den Gültigkeitsbereich an, innerhalb der die Versuchsführungen mit zeitlich konstanten Dehngeschwindigkeiten liegen. Der Versuchsparameter $\dot{\epsilon}_0$ repräsentiert demnach die Intensität, d.h. die Geschwindigkeit der Deformationskomponenten, der Parameter m zeigt die Versuchsmode an.

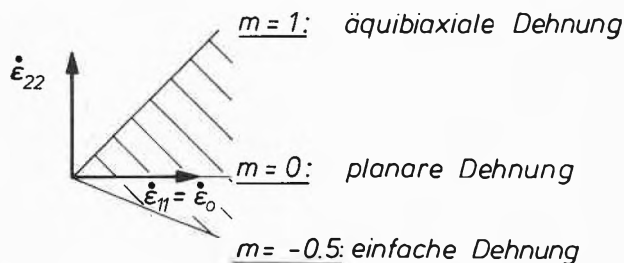


Abb. 25: Darstellung der Versuchsführung bei multiaxialer Dehnung mit zeitlich konstanten Dehngeschwindigkeiten in der $\dot{\epsilon}_{11}\dot{\epsilon}_{22}$ -Ebene und Lage der drei Spezialfälle: Einfache Dehnung ($m = -0,5$), äquibiaxiale Dehnung ($m = 1$) und planare Dehnung ($m = 0$).

Versuche der vorbeschriebenen Art können wieder mit den rotierenden Klemmen von Abb. 22 durchgeführt werden, wobei die geometrische Anordnung der Klemmen dem Versuchsparameter m entsprechen muss. Beispielsweise lässt sich die planare Dehnung mit $m = 0$, bei der in Richtung x_2 sich die Abmessungen der Probe während des Versuches nicht ändern dürfen, durch die rechteckige Anordnung nach Abb. 26 ausführen. Die Probe wird dabei in Richtung x_1 gedehnt, dadurch dass sich die Klemmen A–F mit konstanter Geschwindigkeit drehen, während die Klemmen H und G nur zum Einspannen der streifenförmigen Probe verwendet werden und zur Messung der wirkenden Zugkraft in Richtung x_2 , ohne dass diese beiden Klemmen in Rotation gesetzt werden. Wieder sind Schneidelemente (Scheren) C_i notwendig, um ausserhalb der Deformationszone den Rand der Probe in Bänder zu schneiden, damit das Restmaterial aufgewickelt werden kann. Als Referenzfläche ist bei dieser Versuchsführung nur die Fläche anzusehen, die zwischen den Klemmen A und B liegt, genauer die durch die Länge L_c zwischen gegenüberliegenden Scherenspitzen und die Breite W_c gebildet wird. Die Deformation in den Ecken der streifenförmigen Probe ist unübersichtlich, doch sind diese Ecken weit genug von der Referenzfläche entfernt, innerhalb der durch photographische Aufnahme eines Referenzmusters nachgewiesen werden konnte, dass dort die Deformation homogen ist und der Forderung $m = 0$ entspricht [65, 76].

Die planare Dehnungsmodi ist insofern interessant, weil zwei physikalisch unabhängige Materialinformationen zu erhalten sind, nämlich einmal die Spannung

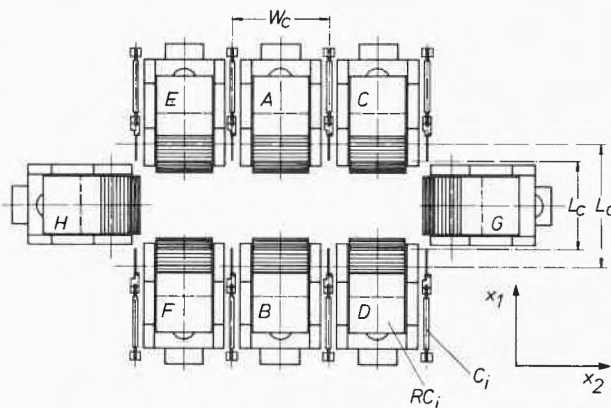


Abb. 26: Rechteckige Anordnung der rotierenden Klemmen von Abb. 22 zur Ausführung von planaren Dehnversuchen an einer Polyisobutylene-Schmelze. Weitere Erklärung siehe Text.

$\sigma_1 = p_{11} - p_{33}$ in Zugrichtung x_1 , wobei die auf Klemme A bzw. B wirkende Zugkraft in Richtung x_1 durch die jeweilige Probendicke und die Weite W_c zu dividieren ist, und in Richtung x_2 die Zugspannung $\sigma_2 = p_{22} - p_{33}$, die die Querkontraktion verhindert und die gebildet wird aus der Summe der in Richtung x_2 wirkenden Kräfte auf die Klemmen C, D und G, wobei die Summe dieser Kräfte durch die Probendicke und den Abstand L_c , bzw. seiner jeweiligen zeitlichen Zunahme bis zum nächsten Schnitt, zu dividieren ist.

Auf die Darstellung der einzelnen Spannungen bzw. auf die noch nicht ganz befriedigende Versuchsführung, insbesondere was das stufenförmige Einschalten der Deformationsgeschwindigkeit betrifft, soll hier nicht eingegangen werden [65, 76]. Vielmehr soll eine neue Definition des Viskositätsbegriffes bei diesen allgemeinen Dehnungsuntersuchungen vorgestellt werden, die sich für die Diskussion des Materialverhaltens und für den Vergleich mit dem Verhalten im einfachen Scherversuch als ausserordentlich zweckmässig erwiesen hat [65, 75]. Obwohl die «richtige» rheologische Materialgleichung für Polymer-Schmelzen noch nicht bekannt ist, gilt für infinitesimal kleine Verformungen der linear-viskoelastische Grenzfall. Für inkompressibles linear-viskoelastisches Material lautet die Materialgleichung

$$\mathbf{p}(t) + \mathbf{p}\mathbf{1} = 2 \int_{-\infty}^t \mathbf{G}(t-t') \dot{\epsilon}(t') dt' \quad (13)$$

Dabei ist $\mathbf{p}$ wieder der Spannungstensor, $\mathbf{1}$ der Einheits-tensor, p der hydrostatische Druck, G der linear-viskoelastische Relaxationsmodul und $\dot{\epsilon}$ der bereits mit Gleichung (3) eingeführte Tensor der Deformationsgeschwindigkeit. Für die einfache Scherströmung (Scher-Spannungsversuch) erhält man den Schubspannungsverlauf nach Gleichung (14), wobei das auftretende Integral zur Definition der linear-viskoelastischen Scher-Spannviskosität $\eta^0(t)$ dient:

$$p_{21}(t) = \gamma_0 \int_0^t G(t-t') dt' = \gamma_0 \eta^0(t) \quad (14)$$

Für die hier betrachteten Dehnströmungen gilt als Deformationsgeschwindigkeit der Ausdruck von Gleichung (12). Der Spannungstensor nimmt dabei die Form an

$$p = \begin{pmatrix} p_{11} & 0 & 0 \\ 0 & p_{22} & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} \end{pmatrix} \quad (15)$$

Da wegen der Inkompressibilität nur Normalspannungsdifferenzen massgebend sind, betrachten wir hier die bereits oben eingeführten «Zugspannungen» $\sigma_1 = p_{11} - p_{33}$ und $\sigma_2 = p_{22} - p_{33}$. Die dritte Differenz ergibt sich aus σ_1 und σ_2 : zu $\sigma_3 = p_{11} - p_{22} = \sigma_1 - \sigma_2$. Mit der Materialgleichung (13) erhält man für linear-viskoelastisches Material

$$\sigma_1(t) = 2\dot{\epsilon}_0(2+m) \int_0^t G(t-t')dt' = 2\dot{\epsilon}_0(2+m)\eta(t) = \dot{\epsilon}_0\eta/A_1 \equiv \dot{\epsilon}_0\mu_1/A_1 \quad (16a)$$

$$\sigma_2(t) = 2\dot{\epsilon}_0(1+2m) \int_0^t G(t-t')dt' = 2\dot{\epsilon}_0(1+2m)\eta(t) = \dot{\epsilon}_0\eta/A_2 \equiv \dot{\epsilon}_0\mu_2/A_2 \quad (16b)$$

Dabei ist das bereits in Gleichung (14) auftretende Integral, das bei linearem Material dem $\dot{\eta}(t)$ entspricht, durch die Bezeichnung μ_1 und μ_2 ersetzt worden, da es sich auf die gemessenen Grössen σ_1 und σ_2 bezieht. Ausserdem treten in den beiden Gleichungen Vorfaktoren A_1 und A_2 auf, die die Versuchsmodi – ausgedrückt durch m – enthalten. Auf diese Weise werden zwei Dehnviskositäten μ_1 und μ_2 definiert, die für linear-viskoelastisches Material bzw. den linearen Grenzfall, unabhängig von der Versuchsmodi, mit der linearen Spanviskosität für Scherung $\dot{\eta}(t)$ übereinstimmen.

Eine entsprechende Beziehung lässt sich für die dritte Normalspannungsdifferenz $\sigma_3 = p_{11} - p_{22}$ aufstellen. Für die einfache und die äquibiaxiale Dehnung ist leicht zu zeigen, dass jeweils eine der zugehörigen drei Dehn-Spanviskositäten undefiniert ist und die Vorfaktoren der beiden übrigen übereinstimmen. Bei der planaren Dehnung dagegen sind alle drei Spanviskositäten definiert und es treten zwei verschiedene Vorfaktoren auf, nämlich $A_1 = 1/4$ und $A_2 = A_3 = 1/2$. Das liegt natürlich an der gegenüber der einfachen und äquibiaxialen Versuchsführung geringeren Symmetrie der Deformation. Die obigen Definitionen der linear-viskoelastischen Dehn-Spanviskositäten μ_i werden auch im nicht-linearen Fall beibehalten, wobei der obere Index (°) entfällt. Auf diese Weise ist es möglich, das nicht-lineare Verhalten effizient darzustellen, da als Referenz die linear-viskoelastische Scherviskosität $\dot{\eta}(t)$ verwendet wird.

In Abb. 27 sind die Resultate für die einfache und die äquibiaxiale Dehnung einer Polyisobutylen-Schmelze abgebildet. Ausserdem ist die linear-viskoelastische Scherviskosität $\dot{\eta}$ (gemessen bei $\dot{\gamma}_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) eingetragen. Sehr deutlich ist die für den einfachen Zugversuch ($m = -0,5$) starke Zunahme der Spanviskosität gegenüber dem linearen Verhalten zu erkennen, wie das be-

reits vom Polyäthylen (Abb. 18) bekannt ist. Wie dort nehmen die Abweichungen mit zunehmender Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_0$ zu. Bei äquibiaxialer Dehnung ($m = 1$) liegen nach dem linear-viskoelastischen Anlauf die Kurven zunächst unterhalb der Scherviskosität und zwar um so mehr, je höher die Dehngeschwindigkeit ist. Bei längeren Zeiten ist eine Richtungsumkehr und sogar ein Überschneiden der Kurven von $\mu_1(t)$ und $\dot{\eta}(t)$ zu erkennen.

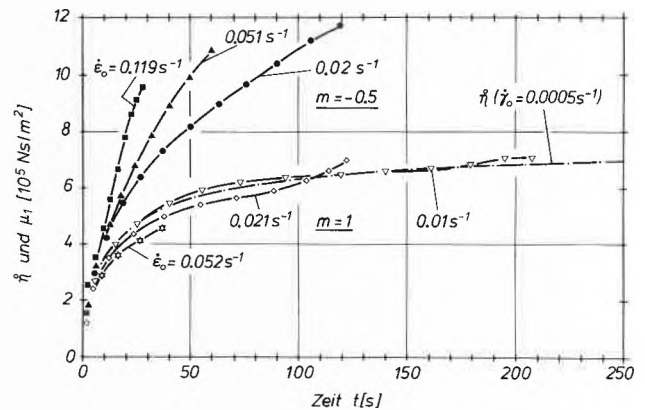


Abb. 27: Dehnviskositäten μ_1 bei einfacher ($m = -0.5$) und äquibiaxialer ($m = 1$) Dehnung von Polyisobutylen (Oppanol B15 der BASF AG, Ludwigshafen a. Rhein) bei 23°C und Vergleich mit der linear-viskoelastischen Scher-Spanviskosität $\dot{\eta}(t)$.

Für die planare Dehnung sind die Ergebnisse überraschend. Zunächst liegen die beiden Kurven μ_1 und μ_2 bei der geringsten Dehngeschwindigkeit recht gut beieinander und stimmen mit $\dot{\eta}(t)$ befriedigend überein (die Abweichungen am Schluss gegenüber $\dot{\eta}$ dürften auf messtechnische Schwierigkeiten zurückzuführen sein). Bei höheren Dehngeschwindigkeiten ist sehr deutlich zu erkennen, dass μ_1 über $\dot{\eta}$ ansteigt, wo hingegen μ_2 unter $\dot{\eta}$ zurückbleibt.

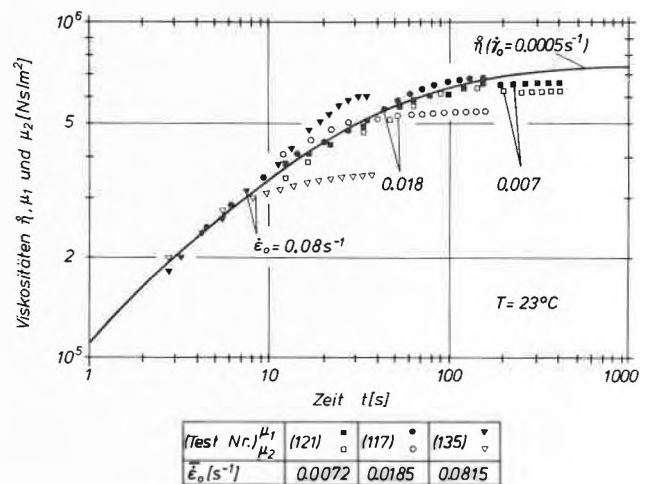


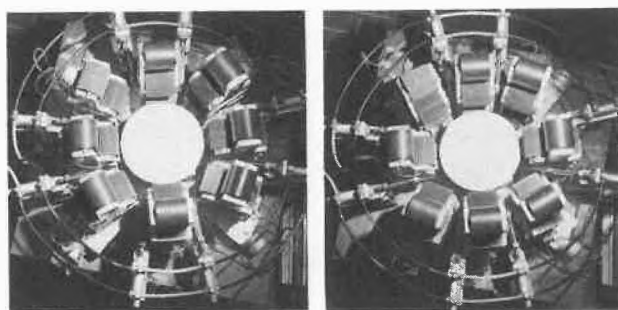
Abb. 28: Dehnviskositäten μ_1 und μ_2 für die planare Dehnung ($m = 0$) und zum Vergleich $\dot{\eta}(t)$. Material und Messtemperatur wie bei Abb. 27.

Wir wollen darauf hinweisen, dass die korrekte Materialgleichung für Polymer-Schmelzen die hier beschriebenen neuen Ergebnisse beschreiben muss. Die in dieser Materialgleichung auftretenden Materialfunktionen können durchaus verschieden von den mannigfaltigen chemischen Strukturparametern abhängen. So können die Verfestigung (μ_1 in Abb. 27 und 28) in Dehnungsrichtung und die Entfestigung in Querrichtung (μ_2) durchaus mit verschiedenen Strukturparametern der Schmelze gekoppelt sein.

10. Weitere Versuchsführungen

Natürlich stellen die bisher behandelten Dehnströmungen noch keineswegs den allgemeinen Fall dar, einmal kann die Intensität der Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_0$ nicht als konstant, sondern als beliebige Zeitfunktion eingesetzt werden, zum zweiten aber ist die bisherige Betrachtung einschränkend, weil das Verhältnis der Hauptdehnungsgeschwindigkeiten sich zeitlich verändern kann, also m als Funktion von t anzusetzen ist. In diesem Fall ist dann wiederum der Einfluss einer bis zu einem gewissen Zeitpunkt t_1 erzielten Molekularorientierung auf die Anisotropie des Spannungszustandes zu erwarten, wenn bei t_1 sich die Hauptachsen des Deformationsgeschwindigkeitstensors drehen. Das würde bei Dehnung etwa der Thematik entsprechen, die für den Fall der Scherströmung in Abschnitt 5 behandelt worden ist.

In der Tat ist eine solche Drehung bis zu einem gewissen Grade mit der vorgeschriebenen Anordnung möglich. Die rotierenden Klemmen müssen zusätzlich auf Podeste aufmontiert werden, mit deren Hilfe jede Klemme um die Mitte der Berührungslinie der beiden rotierenden Walzen gedreht werden kann. Ein erster Vorversuch wurde mit der Anordnung nach Abb. 29 ausgeführt. Der linke Teil der Figur zeigt die Anord-



$$0 < t < t_1: \dot{\epsilon}_{11} = \dot{\epsilon}_0 = 0.04 \text{ s}^{-1} \\ \dot{\epsilon}_{22} = 0.02 \text{ s}^{-1} \\ m = 0.5$$

$$t > t_1: \dot{\epsilon}_{11} = 0.04 \text{ s}^{-1} \\ \dot{\epsilon}_{22} = 0.08 \text{ s}^{-1} \\ (m = 2)$$



Abb. 29: Dehnungsrheometer mit rotierenden Klemmen, geeignet zur Drehung der Hauptachsen der Deformationsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t_1 . Mit dieser Anordnung konnte bei t_1 die Versuchsmode $m = 0,5$ in eine Versuchsmode $m = 2$ verändert werden. $\dot{\epsilon}_{11} = 0,04 \text{ s}^{-1}$ wird während der ganzen Versuchsdauer konstant gehalten, $\dot{\epsilon}_{22}$ ändert sich bei t_1 von $0,02 \text{ s}^{-1}$ auf $0,08 \text{ s}^{-1}$. Versuchsmaterial wie in Abb. 24 und 27 [76].

nung und die Messbedingungen für den ersten Teil der Versuchsführung ($t < t_1$). Die Komponenten der Dehnungsgeschwindigkeit waren dabei $0,04 \text{ s}^{-1}$ in Richtung x_1 und $0,02 \text{ s}^{-1}$ in Richtung x_2 . Bei $t = t_1$ wurden die Dehnungsgeschwindigkeit in Richtung x_2 erhöht auf $0,08 \text{ s}^{-1}$ und vier der acht Klemmen gedreht, so dass auch bei der geänderten Dehnungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{22}$ die Geschwindigkeiten der Probe und die Umfangsgeschwindigkeiten der Walzen im Zentrum der Berührungslinie der Walzen die gleiche Richtung haben. Natürlich kann für diese Versuchsführung die Charakterisierung des Materials durch die oben eingeführten Viskositäten nicht mehr erfolgen, da mit $m \neq \text{const.}$ die notwendigen Voraussetzungen fehlen.

Wegen weiterer Einzelheiten und die Diskussion der Messergebnisse sei auf Ref. [76] verwiesen.

11. Schlussbemerkungen und Ausblick

Die vorstehenden Ausführungen zeigen, dass von den ersten Anfängen der Kapillarrheometrie bis zum heutigen Tag ständig Neu- und Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Rheometrie der Polymer-Schmelzen stattgefunden haben. Die Motivation ging häufig von Problemen der Kunststoff-Technik und dementsprechend von Industrie-Laboratorien aus. Das jüngste Kind ist die Untersuchung des Dehnverhaltens, wofür erst in der allerletzten Zeit Weiterentwicklungen eingeleitet werden konnten, die von der einschränkenden Betrachtung der einfachen Dehnung wegführen. Dabei haben sich neuartige Bauelemente bewährt, die für weiterführende und schliesslich auch kommerzielle Geräte Verwendung finden sollen.

Dem in der Praxis tätigen Industriechemiker ist mit den hier vorgelegten Ausführungen nur dann geholfen, wenn er selbst mit kommerziell erhältlichen Messgeräten derartige Untersuchungen nachvollziehen kann, um die Konsequenzen einer Variation der Strukturparameter auf die der Messung zugänglichen rheologischen Grössen zu ermitteln. Hier treten Schwierigkeiten auf, die in Zukunft überwunden werden müssen, nämlich die Verringerung der apparativen Abmessungen, um mit kleinen Proben Untersuchungen durchführen zu können, weiterhin die Herstellung von Ausgangsproben für die Messungen mit einer wohldefinierten rheologischen und thermischen Vorgeschichte sowie mit präzisen geometrischen Abmessungen und schliesslich die Frage der Messung bei erheblich höheren Temperaturen. Wir sind der Meinung, dass es möglich sein sollte, diese hier gestellten Aufgaben zu lösen unter Zuhilfenahme der vorbeschriebenen Bauelemente, aber auch mit anderen Methoden, die hier nicht behandelt werden konnten, z. B. die Strömungsdoppelbrechung [28] zur Messung des Spannungszustandes.

Ein weiterer, hier nicht behandelter Aspekt der Rheometrie der Polymer-Schmelzen betrifft die Anwendung rheologischer Methoden zur on-line-Produktionskontrolle bei der Herstellung und Verarbeitung der Kunst-

stoff-Rohstoffe, insbesondere der Thermoplaste, aber auch zur Untersuchung der Aushärtungsreaktionen bei den Duromeren. Zusammen mit den hier vorgestellten

Methoden zeigen diese Aktivitäten, dass die Entwicklung der Rheometrie der Polymer-Schmelzen noch längst nicht zum Abschluss gekommen ist.

Literaturverzeichnis

- 52 E. Jenckel und K. Ueberreiter: *Z. physikal. Chemie A* 182, 361 (1938).
53 C.J.S. Petrie: *Elongational Flows*, Pitman, London 1979.
54 H.J. Karam und J.C. Bellinger: *Trans. Soc. Rheol.* 8, 61 (1964).
55 F.N. Cogswell: *Plastics & Polymers* 36, 109 (April 1968).
56 H. Münstedt: *Rheol. Acta* 14, 1077 (1975).
57 H. Münstedt: *J. Rheol.* 23, 421 (1979).
58 G.V. Vinogradov, B.V. Radushkevich und V.D. Fikhman: *J. Polymer Sci. A-2*, 8, 1 (1970).
59 G.V. Vinogradov, V.D. Fikhman, B.V. Radushkevich und A. Ya. Malkin: *J. Polymer Sci. A-2*, 8, 657 (1970).
60 J. Meissner: *Rheol. Acta* 8, 78 (1969).
61 J. Meissner: *Rheol. Acta* 10, 230 (1971).
62 J. Meissner, T. Raible und S.E. Stephenson: *J. Rheol.* 25, 1 (1981) und 25, 673 (1981).
63 J. Meissner: *Trans. Soc. Rheol.* 16, 405 (1972).
64 T. Raible: *Material und Technik* 10, 159 (1982).
65 J. Meissner, S.E. Stephenson, A. Demarmels und P. Portmann: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 11, 221 (1982).
66 A. Franck, F. Rakoczi und J. Meissner: in Vorbereitung.
67 H. Münstedt und H.M. Laun: *Rheol. Acta* 18, 492 (1979).
68 F.T. Trouton: *Proc. Roy. Soc. A* 77, 426 (1906).
69 H. Chang und A.S. Lodge: *Rheol. Acta* 11, 127 (1972).
70 H. Münstedt und H.M. Laun: *Rheol. Acta* 20, 211 (1981).
71 T. Raible: Dissertation Nr. 6751 ETH-Zürich 1981.
72 A.J. DeVries, C. Bonnebat und J. Beutemps: *J. Polymer Sci: Polymer Symposia* 58, 109 (1977).
73 D.D. Joye, G.W. Poehlein und C.D. Denson: *Trans. Soc. Rheol.* 16, 421 (1972).
74 Sh. Chartraei, C.W. Macosco und H.H. Winter: *J. Rheol.* 25, 433 (1981).
75 S.E. Stephenson: Dissertation Nr. 6664 ETH-Zürich 1980.
76 A. Demarmels: Dissertation Nr. 7345 ETH-Zürich 1983.