

Polymere II

Polymere II: Polymerphysik (WS 1999/2000)

Educational Material

Author(s):

Öttinger, Hans Christian ; Hütter, Markus; Schurtenberger, Peter

Publication date:

2000

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004295017>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

9. Rheologisches Verhalten polymerer Flüssigkeiten

9.1 Lineare Viskoelastizität

Hookscher Festkörper und Newtonsche Flüssigkeit

Hooksches Gesetz bei Scherung: $p_{21} = G\gamma$, G : Schubmodul, γ : Scherung/Deformation,
 p_{21} : Schubspannung
 $\gamma = J p_{21}$, $J = 1/G$: Nachgiebigkeit (Komplianz)

Newtonsches Reibungsgesetz bei Scherströmung: $p_{21} = \eta \dot{\gamma}$, η : Scherviskosität
 $\dot{\gamma}$: Schergeschwindigkeit
(Zeitableitung von γ)

Kombination von viskosem und elastischem Verhalten:

- *Maxwell-Modell* für viskoelastische Flüssigkeiten beschrieben durch die Gleichung

$$\left(1 + \frac{\eta}{G} \frac{d}{dt}\right) p_{21} = \eta \dot{\gamma}, \quad \tau = \frac{\eta}{G} : \text{Zeitskala (Relaxationszeit)}$$

(“Serieschaltung” einer Hookschen Feder und eines Newtonschen Dämpfungselementes;
Addition der Verformungen)

- *Voigt-Kelvin-Modell* für viskoelastischen Festkörper beschrieben durch

$$p_{21} = G\gamma + \eta \dot{\gamma}$$

(“Parallelschaltung” einer Hookschen Feder und eines Newtonschen Dämpfungselementes;
Addition der Spannungen)

Grundgleichung der linearen Viskoelastizität

Lösung der obigen Gleichung für das Maxwell-Modell: $p_{21}(t) = G \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\tau} \dot{\gamma}(t') dt'$

Natürliche Verallgemeinerung gegeben durch das *Gedächtnisintegral*

$$p_{21}(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt',$$

wobei $G(s)$ der *Relaxationsmodul* (auch *linear-viskoelastischer Scherrelaxationsmodul*), welcher eine monoton abnehmend Funktion in der Zeitdifferenz s ist.

Ansätze für den Relaxationsmodul:

$$G(t) = \sum_j G_j e^{-t/\tau_j} \quad (+G_e \text{ bei Festkörpern})$$

$\{G_j, \tau_j\}$: diskretes Relaxationsspektrum

$$G(t) = \int_0^\infty H(\tau) e^{-t/\tau} \frac{d\tau}{\tau} \quad (+G_e \text{ bei Festkörpern})$$

$H(\tau)$: kontinuierliches Relaxationsspektrum, G und H durch Laplace-Transformation verknüpft!

Im Spezialfall stationärer Scherströmungen ($\dot{\gamma} = \text{konstant}$):

$$\eta = \int_0^\infty G(s) ds = \sum_j G_j \tau_j = \int_0^\infty H(\tau) d\tau$$

Insbesondere, falls $G_e > 0$, ist die Viskosität η unendlich!

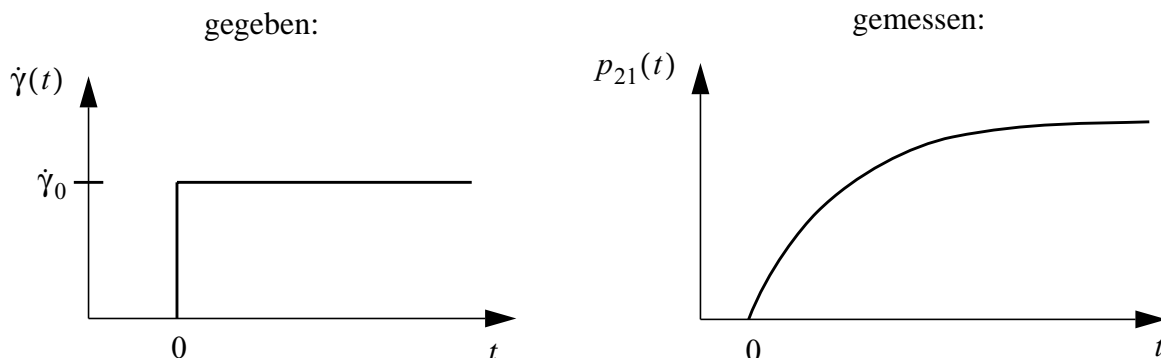
Boltzmannsches Superpositionsprinzip: Ist die Deformationsgeschichte $\gamma(t)$ eine Summe von mehreren Beiträgen, dann ist auch die Spannung $p_{21}(t)$ die Summe der Spannungen, welche durch die Einzelbeiträge der Deformationsgeschichte verursacht werden. (Annahme einer linearen Beziehung zwischen Deformationsgeschichte und Spannungszustand; Beschränkung auf kleine Deformationsgeschwindigkeiten, kleine Deformationen während einer Relaxationszeit!)

Problem: Bestimmung der zeitabhängigen Materialeigenschaft $G(t)$ sowohl experimentell, als auch aus molekularen Theorien.

Grundversuche der linearen Viskoelastizität

Ziel ist, die im Relaxationsmodul enthaltene Information zu bestimmen.

Spannversuch:

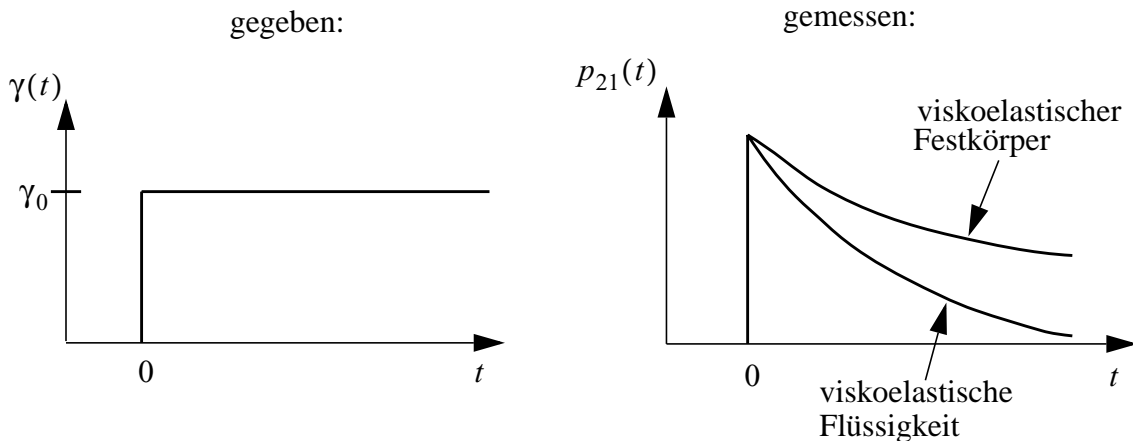


Im linear viskoelastischen Bereich gilt $p_{21}(t) \sim \dot{\gamma}_0$, was experimentell zu überprüfen ist. Es ist dann $\eta(t) = p_{21}(t)/\dot{\gamma}_0$ die sogenannte *Spannviskosität*, gegeben durch

$$\eta(t) = \int_0^t G(s) ds .$$

Insbesondere gilt $\eta(t) \rightarrow \eta$ für $t \rightarrow \infty$ und $G(t) = \frac{d}{dt}\eta(t)$.

Relaxationsversuch:



Im Relaxationsversuch ist die im Gedächtnisintegral auftretende Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}(t)$ nur bei $t=0$ von Null verschieden. Deshalb kann der Relaxationsmodul vor das Integral gezogen werden, das heißt

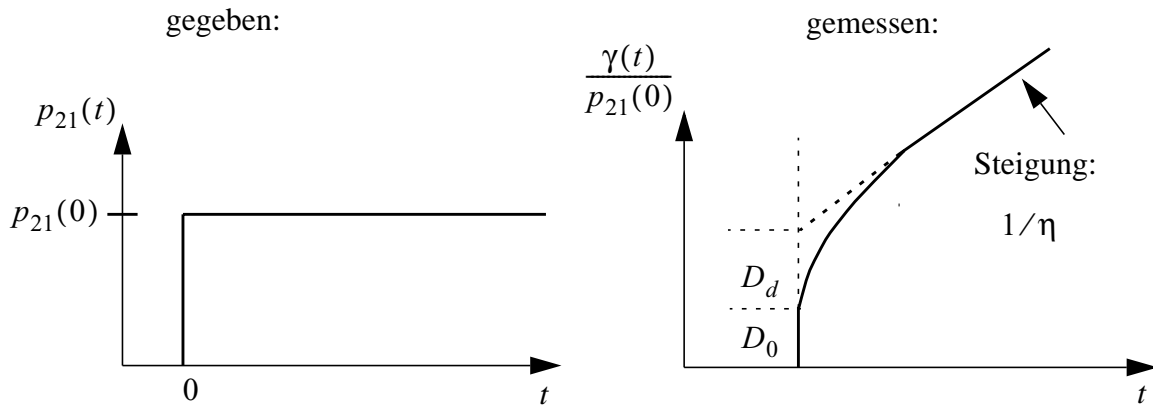
$$p_{21}(t) = G(t) \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(t') dt' = G(t) \gamma_0 .$$

Daraus folgt

$$G(t) = \frac{p_{21}(t)}{\gamma_0} ,$$

was eine direkte Messung des Relaxationsmoduls erlaubt.

Kriechversuch:



Hier ist $J(t) = \gamma(t)/p_{21}(0)$ die *linear viskoelastische Schernachgiebigkeit*, D_0 die *Sofortnachgiebigkeit*, D_d die *verzögerte Nachgiebigkeit* und $D_0 + D_d$ die *Gleichgewichts-Nachgiebigkeit*. Wegen $p_{21}(t) = p_{21}(0)$ für $t > 0$ folgt aus dem Gedächtnisintegral die Gleichung

$$1 = \int_0^t G(t-t') \frac{d}{dt'} \left(\frac{\gamma(t')}{p_{21}(0)} \right) dt' = \int_0^t G(t-t') \frac{d}{dt'} J(t') dt' .$$

Damit gleichbedeutend ist die Integralgleichung

$$\boxed{\int_0^t G(t-t') J(t') dt' = t},$$

wie durch Differenziation nach t leicht überprüft werden kann. Diese Gleichung kann allgemein durch *Laplace-Transformation* gelöst werden, da die Laplacetransformierte eines Faltungsintegrals zweier Funktionen gleich dem Produkt der Laplacetransformierten ist (siehe Übungen). Für das Maxwell-Modell ($G(t) = G e^{-(t-t')/\tau}$) genügt ein linearer Ansatz für $J(t)$ und man findet

$$J(t) = \frac{1}{G} \left(1 + \frac{t}{\tau} \right) = \frac{1}{G} + \frac{t}{\eta} .$$

Verwendet man zwei Relaxationszeiten gemäss $G(t) = G_1 e^{-t/\tau_1} + G_2 e^{-t/\tau_2}$ so erhält man für die Schernachgiebigkeit

$$J(t) = \frac{t}{\eta} + \frac{G_1 \tau_1^2 + G_2 \tau_2^2}{\eta^2} - \frac{G_1 G_2 (\tau_1 - \tau_2)^2}{(G_1 + G_2) \eta^2} e^{-t/\tau'}$$

wobei

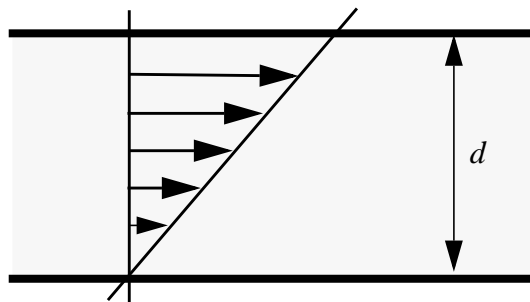
$$\eta = G_1 \tau_1 + G_2 \tau_2 \quad \text{und} \quad \tau' = \frac{\tau_1 \tau_2}{\frac{G_1 \tau_1 + G_2 \tau_2}{G_1 + G_2}}$$

Harmonische Beanspruchung:

Bei gegebenen $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$, $\dot{\gamma}(t) = \omega \gamma_0 \cos \omega t$ folgt für die Schubspannung

$$\boxed{\frac{p_{21}(t)}{\gamma_0} = G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t}$$

wobei $G'(\omega)$ der *Speichermodul* (in Phase mit γ , Energiespeicherung), gegeben durch $G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(s) \sin \omega s ds$ und $G''(\omega)$ der *Verlustmodul* (in Phase mit $\dot{\gamma}$, Energiedissipation), gegeben durch $G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(s) \cos \omega s ds$. Die Phasenverschiebung δ zwischen p_{21} und γ wird oft durch den *Verlustfaktor* $\tan \delta = G''/G'$ charakterisiert. Tatsächlich hat zum Beispiel $G''(\omega)$ mit der mittleren Energiedissipation zu tun. Wir betrachten die im Volumen



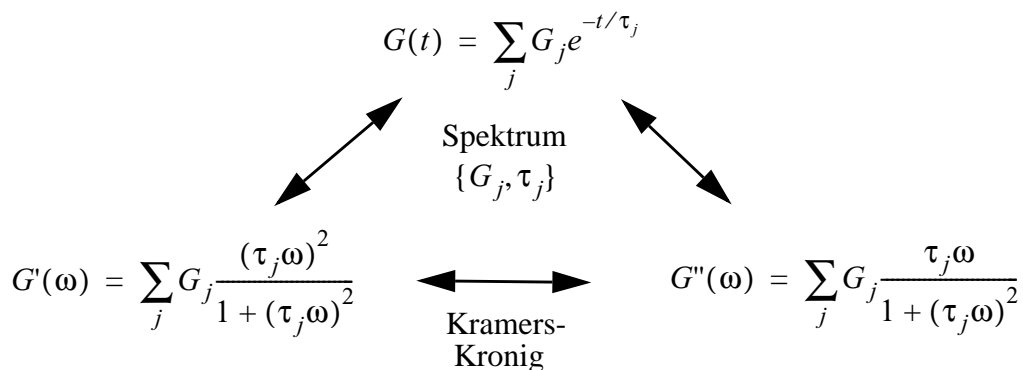
$V = A \times d$ durch die Schubspannung erbrachte Leistung, wobei A den Flächeninhalt einer Platte bezeichnet. Die Schubkraft ist gegeben durch $F = p_{21} \times A$ und die Leistung durch $F \cdot v$. Wegen $v/d = \dot{\gamma}_0$ folgt für die pro Volumeneinheit erbrachte Leistung

$$\frac{\text{Leistung}}{\text{Volumen}} = \frac{Fv}{Ad} = p_{21} \dot{\gamma}_0$$

Integriert man nun diese Leistungsdichte der Schubspannung über eine Schwingungsperiode $T = 2\pi/\omega$ so erhält man die *dissipierte Energie pro Volumeneinheit*

$$\int_0^T p_{21}(t) \dot{\gamma}(t) dt = \omega \gamma_0^2 \int_0^T [G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t] \cos \omega t dt = \pi G''(\omega) \gamma_0^2$$

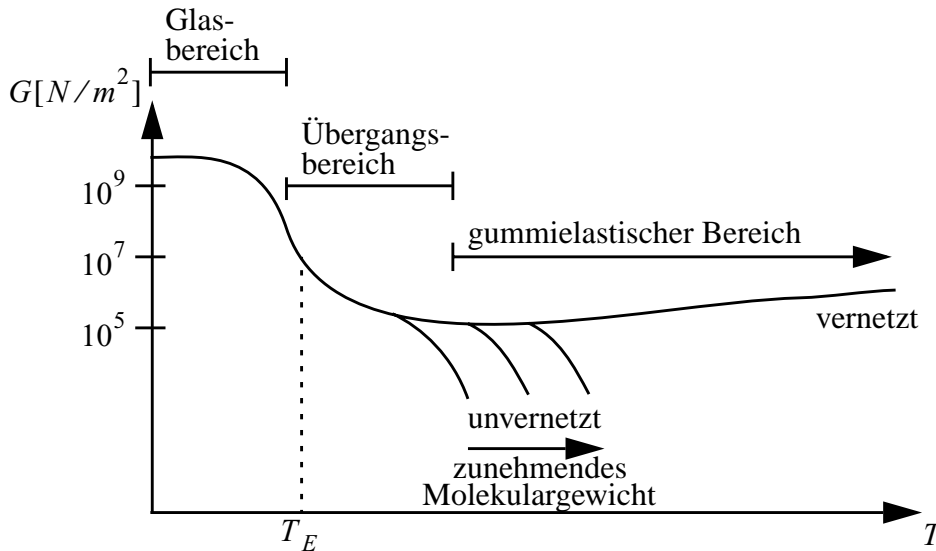
Umrechnungen für das verallgemeinerte Maxwell-Modell:



Anwendungsbeispiel: Zur Schallunterdrückung werden Produkte mit hohem Verlustmodul bei hohen Frequenzen (ca. 1kHz) entwickelt; zum Beispiel Weich-PVC-Schaumstoff mit $\tan\delta = 10^6$ (vergleiche Experiment mit beschichtetem und unbeschichtetem Gong, hoher Verlustmodul bei Eigenfrequenz des Gongs)!

Temperaturwechsel

Molekulare Relaxationsprozesse sind stark temperaturabhängig, und somit ist auch das viskoelastische Verhalten von Polymeren stark temperaturabhängig!



Eine typische T -Abhängigkeit des Relaxationsmoduls $G(t)$ bei fester Zeit t hat für ein amorphes Material etwa obige Form. Wir unterscheiden folgende Bereiche:

- *Glasbereich:* G nimmt bei zunehmender Temperatur leicht ab
- *Übergangsbereich:* starke Abnahme von G (kann innerhalb von 20K um mehrere Zehnerpotenzen absinken)
- *Gummielastischer Bereich:* G nimmt mit T zu (leichte Zunahme im \log -Plot)

Mit T_E bezeichnen wir die sog. *Erweichungstemperatur* (Wendepunkt in der T -Abhängigkeit von G). Sie liegt leicht oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g und ist zeitabhängig. Die *Glasübergangstemperatur* T_g ist definiert durch den Knick in der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens.

Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip:

Experimentelle Beobachtungen lassen sich auf folgende Annahme reduzieren: Für die Relaxationszeiten eines gegebenen Materials gilt

$$\frac{\tau_j(T)}{\tau_j(T_0)} = a_{T_0}(T) , T_0: \text{Bezugstemperatur} , a_{T_0}(T) > 1 \text{ für } T < T_0 , a_{T_0}(T) < 1 \text{ für } T > T_0.$$

Solche Materialien heissen *thermo-chronologisch einfach*.

Für das verallgemeinerte Maxwell-Modell gilt dann

$$G(t, T) = \sum_j G_j e^{-t/\tau_j(T)} = \sum_j G_j e^{-t/(\tau_j(T_0)a_{T_0}(T))} = G\left(\frac{t}{a_{T_0}(T)}, T_0\right)$$

\uparrow
 reduzierte
 Zeit

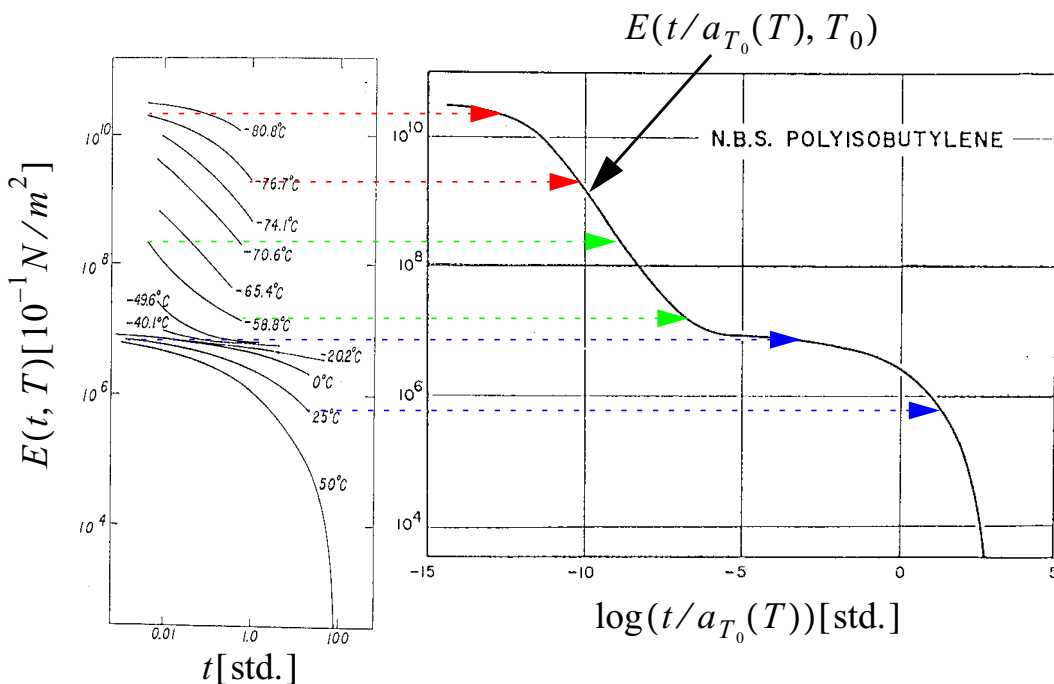
Für den Speicher- und den Verlustmodul resultieren daraus die Relationen

$$G'(\omega, T) = G'(\omega a_{T_0}(T), T_0) \quad \text{und} \quad G''(\omega, T) = G''(\omega a_{T_0}(T), T_0) ,$$

für die Scherviskosität folgt

$$\eta(T) = \int_0^\infty G(t, T) dt = \int_0^\infty G\left(\frac{t}{a_{T_0}(T)}, T_0\right) dt = a_{T_0}(T) \eta(T_0) .$$

Inbesondere gilt dann $a_{T_0}(T) = \eta(T)/\eta(T_0)$.



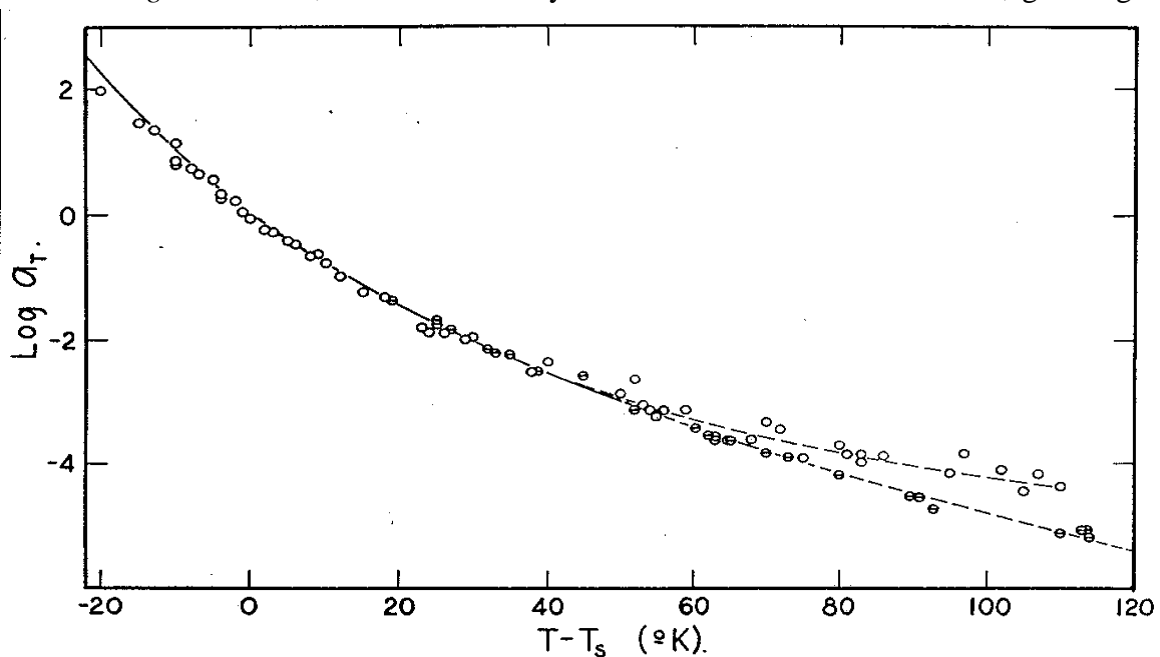
Klassische Ergebnisse zur Zeit-Temperatur-Verschiebung stammen von *A.V. Tobolsky und E. Catsiff (J. Polym. Sci. 19:111)* aus dem Jahre 1956 für Relaxationsexperimente aus Dehnströmung mit Polyisobutylene. In der untenstehenden Abbildung sind links Resultate für den (Dehn-)Relaxationsmodul $E(t, T)$ bei verschiedenen Temperaturen T geplottet, rechts die zugehörige Masterkurve aller Daten $E(t/a_{T_0}(T), T_0)$ mit $T_0 = 25^\circ\text{C}$. Bei hohen Temperaturen gilt das *Arrhenius-Gesetz*

$$a_{T_0}(T) = A e^{w/RT} , \quad w : \text{Aktivierungsenergie,}$$

so dass $\log a_{T_0}(T) = \text{const.} + w/(RT)$ in diesem Bereich. Im *Arrhenius-Plot* ($\log a_{T_0}(T)$ vs. $1/T$) sollte in diesem Bereich eine Gerade resultieren.

Vorsicht: Nicht alle Materialien sind thermo-chronologisch einfach, zum Beispiel wenn verschiedene Verschiebungsfaktoren verwendet werden für Größen, die mit dem viskosen beziehungsweise reversiblen Deformationsanteil zusammenhängen. Auch partiell kristalline Polymere verhalten sich im Glasübergangsbereich ganz anders!

WLF-Gleichung: Williams, Landel und Ferry haben 1955 für 17 verschiedene, glasartig erstar-



rende Polymere gleichartige a_{T_0} -Funktionen gefunden, gegeben durch

$$\log a_{T_0} = -\frac{c_1(T - T_s)}{c_2 + (T - T_s)} = \frac{c_1 c_2}{c_2 + (T - T_s)} - c_1 = \frac{c_1 c_2}{T - (T_s - c_2)} - c_1 ,$$

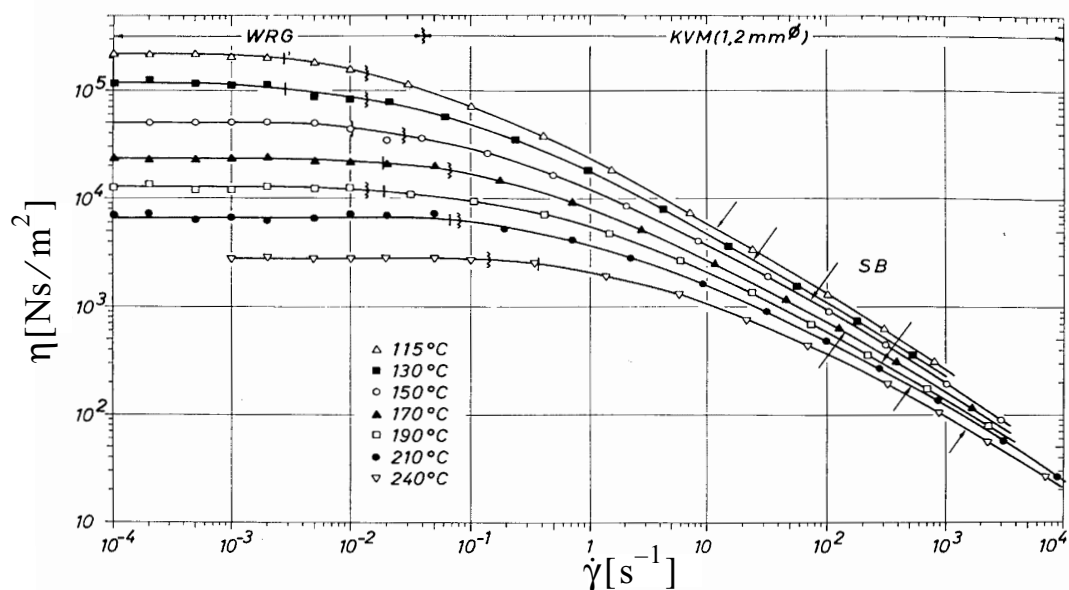
wobei $c_1 = 8.86$ und $c_2 = 101.6K$. In diesem unter dem Namen WLF-Gleichung bekannten Ausdruck für den Verschiebungsfaktor a_{T_0} , bezeichnet T_s eine materialspezifische Bezugstemperatur mit $T_s = T_g + (50 \pm 4)K$. Die Gleichung ist dann gültig im Bereich $T_g < T < T_g + 100K$. Obige Abbildung zeigt Resultate von M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry (*J. Am. Chem. Soc.* 77, 3701 (1955)) für Polystyrol (offene Kreise) und Polyisobutylen.

9.2 Rheologische Grundbegriffe und Eigenschaften

Ziel: Erläuterung verschiedener Begriffsbildungen zur Charakterisierung polymerer Flüssigkeiten.

- Beim **Fliessen** hat man *bleibende Verformungen* nach Entlastung des beanspruchten Materials, im Gegensatz zur **elastischen Deformation**, bei der das Material nach Entlastung wieder vollständig *zur ursprünglichen Form relaxiert*.
- Beim Fliessen unterscheidet man **plastisches Fliessen** und **viskoses Fliessen**. Beim viskosen Fliessen hat man (bleibende) Deformationen schon bei den kleinsten Schubspannungen, währenddem beim plastischen Fliessen eine bleibende Deformation erst nach Überschreiten einer kritischen Schubspannung, der *Fliessgrenze*, einsetzt. Unterhalb der Fliessgrenze zeigt das Material elastisches Verhalten.
- Beim viskosen Fliessen unterscheidet man **Newtonsche** und **nicht-Newtonschen** Flüssigkeiten: Newtonsche Flüssigkeiten gehorchen dem Newtonsches Reibungsgesetz $p_{21} = \eta \dot{\gamma}$ mit $\eta = \text{const}$. Bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten wird die Viskosität weiterhin definiert durch $\eta = p_{21} / \dot{\gamma}$, ist dann aber nicht mehr konstant, sondern im allgemeinen von der Deformationsgeschichte abhängig.
- Betrachtet man die so definierte Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ als Funktion von $\dot{\gamma}$ (Fliesskurve), so spricht man von **dilatantem** Verhalten, falls η mit zunehmender Schergeschwindigkeit zunimmt, und von **strukturviskosem** (auch **pseudoplastischem**) Verhalten, falls η mit zunehmender Schergeschwindigkeit abnimmt. Fast alle makromolekularen Flüssigkeiten zeigen strukturviskoses Verhalten, was für die Verarbeitung sehr wichtig ist: bei hohen Verarbeitungsgeschwindigkeiten sind die Polymerschmelzen dünnflüssiger und können bei grossen $\dot{\gamma}$ mit weniger Energieaufwand verarbeitet werden.
- Falls bei zeitlich konstanter Schergeschwindigkeit oder Schubspannung die Viskosität zunimmt, dann wird das Material **rheopex** genannt – andernfalls, falls die Viskosität mit der Scherzeit abnimmt, **thixotrop**. Thixotropes Verhalten wird typischerweise dadurch verursacht, dass Strukturen im Material abgebaut werden.

Typische Fliesskurven



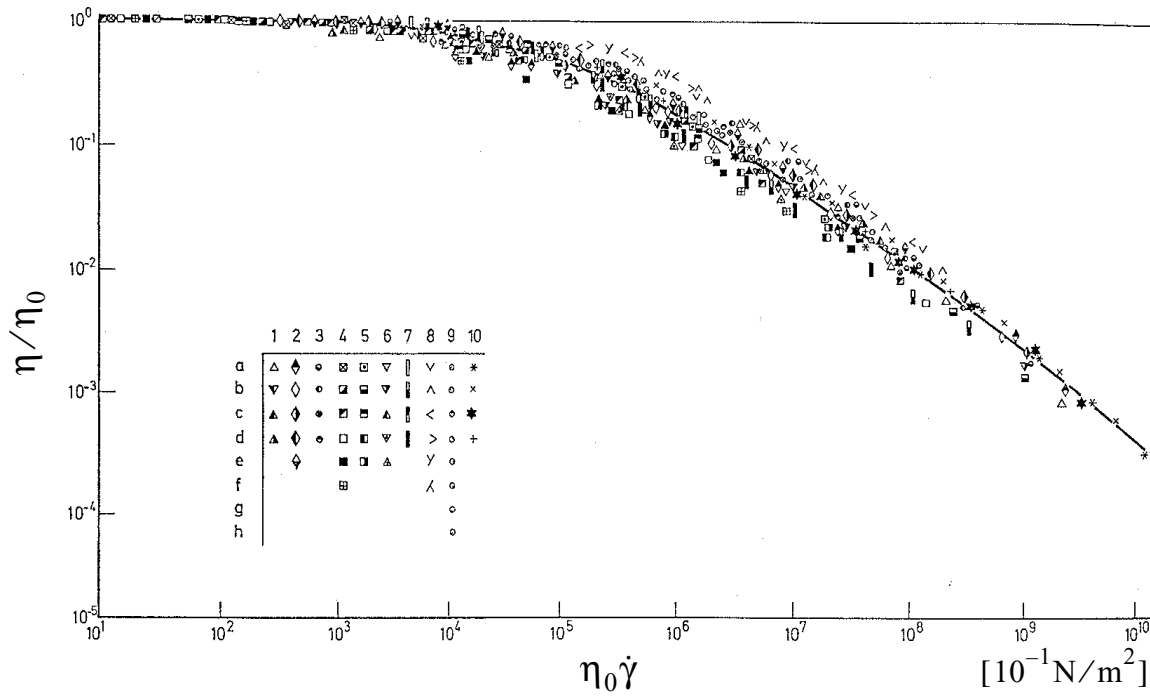
In der obenstehenden Figur sind die Viskositätsfunktionen $\eta(\dot{\gamma})$ für eine **Schmelze** aus verzweigtem Polyäthylen bei verschiedenen Temperaturen im stationären Bereich dargestellt (aus *J. Meissner, Kunststoffe 61, 578 (1971)*). Die Daten sind bei kleinen Schergeschwindigkeiten mit einem Weissenberg Rheogoniometer (WRG), bei grossen Schergeschwindigkeiten mit einem Kapillar-Viskosimeter (KVM) gemessen worden. Bei den mit "SB" bezeichneten Pfeilen tritt eine strömungsdynamische Instabilität auf, die den Bereich der laminaren Strömung begrenzt und als *Schmelzbruch* bezeichnet wird (siehe Abschnitt 9.3). Bei kleinen Schergeschwindigkeiten verlaufen die Viskositätskurven horizontal ("Newtonsches Verhalten" im Sinne einer Taylorentwicklung) und nehmen dort die Werte der *Scher-Null-Viskositäten* η_0 an. Alle diese Kurven sind sich ähnlich im Sinne, dass sie nach geeigneter Reskalierung der Viskosität und der Schergeschwindigkeit übereinander zu liegen kommen; auf diese Weise erhält man eine Masterkurve. Tatsächlich findet man eine viel allgemeinere Masterkurve nicht nur für jeweils ein spezifisches Material bei unterschiedlichen Temperaturen, sondern auch für verschiedene Molekulargewichte und sogar unterschiedliche Materialien, wenn man $\eta(\dot{\gamma})/\eta_0$ als Funktion von $\eta_0\dot{\gamma}$ plottet – sofern man sich auf Materialien desselben Typs, zum Beispiel auf Schmelzen beschränkt.

Die untenstehende Abbildung von *Vinogradov et al.* nach *V. Semjonow* (aus *Fortschritte der Hochpolymer-Forschung 5, 387 (1968)*) beruht auf reduzierten Viskositätsdaten verschiedenster Schmelzen, die in guter Näherung eine Masterkurve bilden. (Materialien: 1 Hochdruck-Polyäthylen, 2 Polypropylen, 3 Polystyrol, 4-6 Polyäthylen, 7 Polyvinylbutyral, 8 Naturkautschuk, 9 Polyisobutylene, 10 Synthesekautschuk; die lateinischen Buchstaben a,b,c,... stehen für verschiedene Temperaturen). Der beste Fit zur reduzierten Viskositätsfunktion lautet

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + 2.70 \times 10^{-3} (\eta_0 \dot{\gamma})^{0.355} + 4.58 \times 10^{-5} (\eta_0 \dot{\gamma})^{0.710}}$$

wobei $\dot{\gamma}$ und η_0 in Einheiten s^{-1} respektive Ns/m^2 einzusetzen sind. Offenbar ist die Scher-Null-Viskosität $\eta_0(T, p, M)$ ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung der polymeren Flüssigkei-

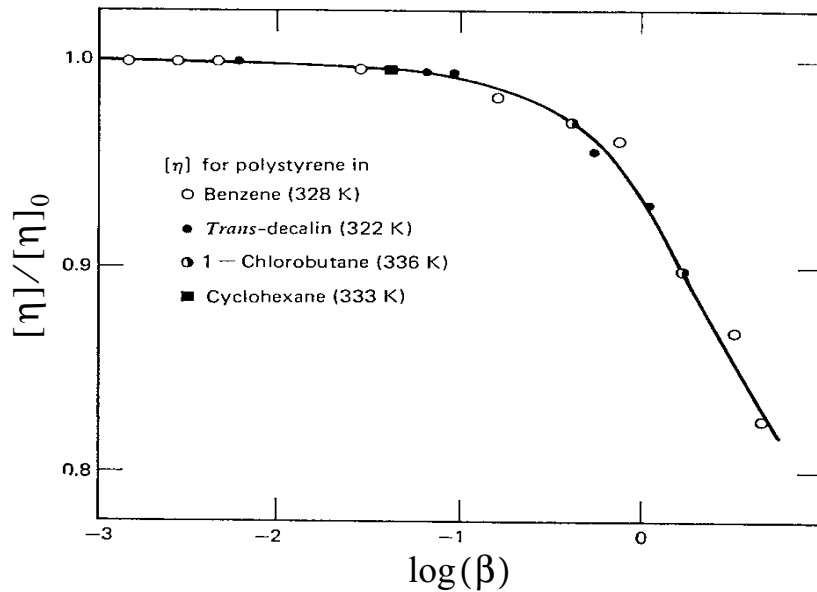
ten, da dadurch die Temperatur-, Druck- und Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität



bestimmt wird.

In **verdünnten Lösungen** wird die Viskosität wesentlich durch das Lösungsmittel mitbestimmt oder sogar dominiert. Der Polymer-Beitrag zur Viskosität erhält man, indem man zum Beispiel die relative Viskosität η/η_s (η_s : die Lösungsmittel-Viskosität) in eine Taylorreihe in der Konzentration c entwickelt:

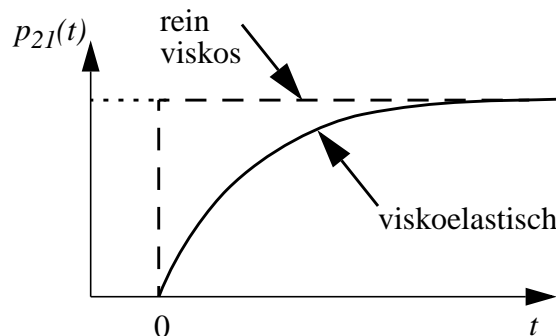
$$\eta/\eta_s = 1 + [\eta]c + O(c^2) \quad , \quad [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{c\eta_s} .$$



Für $[\eta]$ findet man ähnlich wie bei den Schmelzen eine Masterkurve, wenn $[\eta]/[\eta]_0$ als Funktion der reduzierten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}[\eta]_0\eta_s M/(RT) = \beta$ geplottet wird (β ist dimensionslos). Hier bezeichnet M das Molekulargewicht und R die Gaskonstante. Die Grösse $[\eta]_0$, die man aus $[\eta]$ im Grenzfall $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ erhält, bezeichnet man als *intrinsische Viskosität* oder auch *Staudinger Index*. Die abgebildeten Daten sind für Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen worden (T. Kotaka, H. Suzuki, H. Inagaki, J. Chem. Phys., 45, 2770 (1966)).

Viskoelastizität

Um zu einer genauen Definition der Scher-Null-Viskosität zu gelangen, müssen wir berücksichtigen, dass die Viskosität im allgemeinen Fall zeitabhängig ist. Diese Zeitabhängigkeit manifestiert



sich zum Beispiel in einem Spannungsversuch mit zeitlich konstanter Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_0$. Währenddem das rein viskose Verhalten Newtonscher Flüssigkeiten einen sprunghaften Anstieg zum zugehörigen konstanten Wert der Schubspannung zeigt, bewirken die elastischen Anteile von viskoelastischen Flüssigkeiten eine etwas verzögerte, "geglättete" Antwort des Materials, und man erhält eine glatte *Anlaufkurve*. Die Viskosität wird dann offenbar zeitabhängig: $\eta(t) = p_{21}(t)/\dot{\gamma}_0$. Weiterhin ist $\eta(t)$ von der konstant zu haltenden Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_0$ abhängig.

Für kleine $\dot{\gamma}_0$ wird $\eta(t)$ unabhängig von $\dot{\gamma}_0$ (Term 0-ter Ordnung einer Taylor-Reihenentwicklung in $\dot{\gamma}_0$) und man erhält die sogenannte *linear-viskoelastische Spannviskosität* $\eta^{(0)}(t)$. Die *Scher-Null-Viskosität* ist dann definiert durch

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} \eta(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \eta^{(0)}(t) .$$

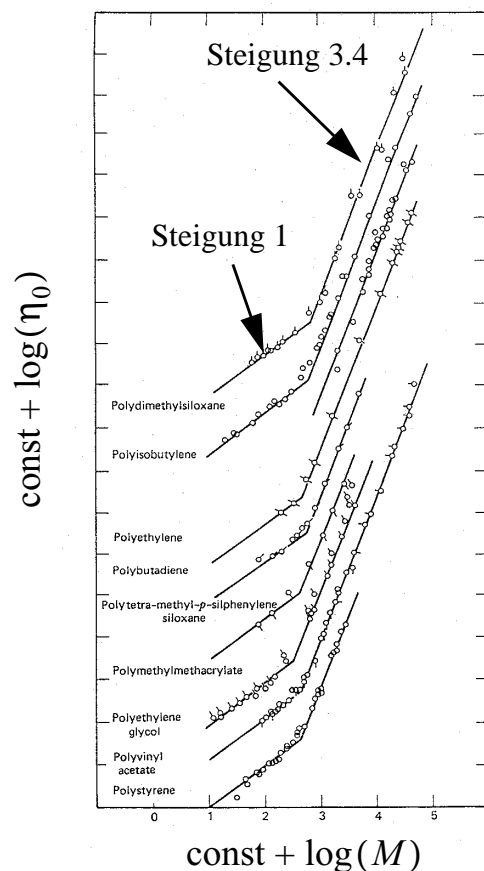
Molekulargewichtsabhängigkeit der Scher-Null-Viskosität

Die untenstehende Figur zeigt die empfindliche Abhängigkeit der Scher-Null-Viskosität von der Molmasse für neun verschiedene **Polymerschmelzen** (*G.C. Berry, T.G. Fox, Adv. Polym. Sci., 5, 261-357 (1968)*). Oberhalb einer kritischen Molmasse M_c gilt bei enger Molmassenverteilung die Relation

$$\eta_0 = \text{const} \times M^{3.4} ,$$

während unterhalb der kritischen Masse M_c die Beziehung $\eta_0 = \text{const} \times M$ gilt. Für Molekulargewichte $M \leq M_c$ können sich die Ketten relativ frei bewegen, ohne sich ineinander zu verhaken; für $M \geq M_c$ sind die Ketten miteinander verhakt, was eine enorme Einschränkung der Beweglichkeit der Ketten und einen enormen Anstieg der Viskosität zur Folge hat: "crossover" von der Steigung 1 zur Steigung 3.4 (für weitere Ausführungen siehe Abschnitt 9.6). Das kritische Molekulargewicht M_c wird deshalb auch *Verhakungs-Molekulargewicht* (engl. *entanglement mole-*

cular weight) genannt. Die korrekte theoretische Vorhersage des Exponenten 3.4 ist eines der noch nicht vollständig gelösten Probleme der theoretischen Polymerphysik.



Während in Polymerschmelzen die Molekulargewichtsabhängigkeit wesentlich durch die *Verhakungen* bestimmt wird, ist in **verdünnten Lösungen** die *Wechselwirkung der Monomere untereinander und mit den Lösungsmittelteilchen* der bestimmende Faktor für die Form der Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität (in konzentrierten Lösungen und Schmelzen werden diese Wechselwirkungen weitgehend abgeschirmt).

Wiederum betrachten wir die intrinsische Viskosität $[\eta]_0$. Aus theoretischen Überlegungen findet man die Proportionalität

$$[\eta]_0 \sim M^{3\nu - 1}$$

wobei $\nu = 1/2$ für θ -Lösungsmittel und $\nu \approx 3/5$ für gute Lösungsmittel. Im Experiment findet man für nicht zu steife Polymere tatsächlich $0.5 \leq 3\nu - 1 \leq 0.8$. Der Exponent ν ist also nicht nur für die statischen Eigenschaften von verdünnten und halbverdünnten Polymerlösungen von grösster Bedeutung, sondern auch für die chemischen Eigenschaften.

Nichtlineare Viskoelastizität

Das *gummielastische* Verhalten von viskoelastischen Materialien zeigt sich auch im Auftreten von Normalspannungen, die auf den mit den viskosen Fliessvorgängen gekoppelten grossen (nichtlinearen) elastischen, d.h. erholbaren Deformationsanteilen beruhen. Mikroskopische Ursache für das

gummielastische Verhalten sind die Molekülorientierungen, die durch die Strömung induziert und aufrechterhalten werden: Es findet ein Wechselspiel zwischen strömungsabhängigen Reibungskräften (Ausrichtung in Strömungsrichtung) und entropie-elastischen Kräften (Bevorzugung zufälliger Orientierungen der Moleküle) statt.

Gummielastisches Verhalten zeigt sich zum Beispiel in der *Strangaufweitung*: Der bei der Extrusion aus der Düse austretende Strang hat einen Durchmesser, der erheblich grösser sein kann als der Düsendurchmesser. Die Aufweitung ist umso grösser, je grösser der Durchsatz (d.h. je grösser die Schergeschwindigkeit in der Düse). Je grösser die Schergeschwindigkeit bei der Extrusion ist, desto grösser die Ausrichtung der Moleküle in Richtung der Strömung (Strangachse); in der Düse werden die dadurch induzierten elastischen Spannungen durch die Wände kompensiert; nach Verlassen der Düse können sie nicht mehr kompensiert werden, der Strang zieht sich in Längsrichtung zusammen (gummielastisches Verhalten) und wird aufgrund der Volumenerhaltung dicker (Aufweitung).

Ein weiterer Versuch, welcher das gummielastische Verhalten manifestiert, ist der *Versuch mit dem rotierenden Stab* oder auch *Weissenberg-Effekt*. Ein um die eigene Achse drehender Stab wird in ein Gefäss mit einer viskoelastischen Flüssigkeit getaucht, wodurch die Flüssigkeit in Rotation versetzt wird. Im Gegensatz zu einer Newtonschen Flüssigkeit bewegt sich die polymere Flüssigkeit auf den sich im Zentrum befindenden Stab zu und klettert daran hoch. Nach *K. Weissenberg* bilden die Strömungslinien konzentrische Kreise mit dem Stab im Zentrum, und die Moleküle orientieren sich entlang dieser Kreise (Reibungskräfte); aus Entropiegründen wirken anschaulich gesprochen Spannungen entlang der Strömungslinien (gummielastische Kräfte), welche die Kreise zusammenziehen versuchen und die Flüssigkeit "einschnüren", so dass die Moleküle gegen die Zentrifugalkraft zum Stab gezogen werden.

Anwendungsbeispiele

Die durch die Strömung induzierte *Anisotropie* der Molekülorientierungen kann *eingefroren* werden. Das elastische Verhalten kommt durch Entropieeffekte zustande, welche stets eine gewisse Zeit benötigen, um sich einzustellen. Wird nun die Schmelze oder Lösung genügend schnell abgekühlt, so werden die Molekülorientierungen eingefroren. Sie bedingen eine Anisotropie der Materialeigenschaften in den Fertigteilen, zum Beispiel eine Erhöhung der Zugfestigkeit in Längs- und eine Erniedrigung in Querrichtung zur Orientierung. Beim *Faserspinnen* wird die Anisotropie verstärkt, indem die Fasern nach Verlassen der Düse nachverstreckt werden. Ein anderer Anwendungsbereich sind *Schrumpffolien*: biaxial verstreckte Folien legen sich beim Erhitzen um das Verpackungsgut, da die Molekülorientierungen bei glasartig erstarrten thermoplastischen Polymeren oberhalb T_g zurückgebildet werden, was das makroskopische Schrumpfen der Folie zur Folge hat.

9.3 Rohrströmung von viskoelastischen Flüssigkeiten

Die Behandlung der Rohrströmungen ist aus mindestens zweierlei Gründen wichtig:

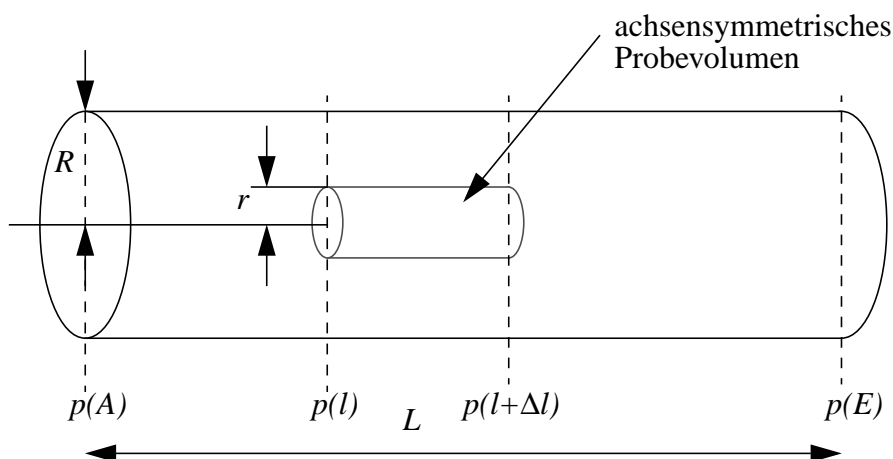
1. Die Fließkurven $\eta(\dot{\gamma})$ spielen eine bedeutende Rolle bei Charakterisierung von Flüssigkeiten und von deren Verhalten in Strömungssituationen. Eine Methode zur Bestimmung dieser Fließkurve ist die *Kapillar-Viskosimetrie*, die auf der Messung von Durchsatz und Druckunterschied über ein Rohr beruht, woraus sich die Viskosität bestimmen lässt.
2. Rohre sind wichtige Bestandteile in Produktions- und Verarbeitungsanlagen.

Wir beschränken uns hier auf *laminare, stationäre Rohrströmungen*. Die Geschwindigkeitsvektoren der Flüssigkeitspartikel zeigen alle in Richtung der Rohrachse, und die Partikel mit Geschwindigkeitsvektoren gleicher Länge bilden konzentrische Zylinder. Benachbarte Flächen gleiten aneinander vorbei, weshalb zwischen ihnen Schubspannungen auftreten. Es bildet sich eine stationäre Scherströmung aus.

Bemerkung: Jenseits des laminaren Strömungsbereiches bilden sich Wirbel, das Geschwindigkeitsprofil wird instationär, und wir sprechen dann vom *Bereich der turbulenten Strömung*. Die physikalische Ursache für den Übergang vom laminaren zur turbulenten Strömung sind Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Rohrachse, die sich durch Unebenheiten und Störungen an der Rohrwand bilden. Im laminaren Bereich werden diese Geschwindigkeitskomponenten durch viskose Energiedissipation gedämpft; bei grossen Durchsätzen sind die senkrechten Geschwindigkeitskomponenten auch gross und können nicht mehr durch Energiedissipation unterdrückt werden. Es bilden sich Wirbel, die zu einem enormen Anstieg des Strömungswiderstandes führen. Durch Zugabe extrem geringer Mengen von sehr hochmolekularen Polymeren zu niedermolekularen Flüssigkeiten (Beispiel PEO in Wasser), kann der Strömungswiderstand im turbulenten Strömungsbereich erheblich verringert werden (*“drag flow reduction”*). Anwendungen: Feuerwehr bei Bekämpfung von Hochhausbränden oder auch in Rohöl-Fernleitungen.

Rohrströmung von Newtonschen und verallgemeinerten Newtonschen Flüssigkeiten

Wir betrachten ein rotationssymmetrisches, gerades Rohr mit Radius R und Länge L . Das Rohr sei von einer Flüssigkeit durchströmt, und es herrsche über die Länge L eine Druckdifferenz $\Delta p = p(A) - p(E) > 0$. Wir nehmen an, dass sich im Rohr eine stationäre Strömung ausgebildet



hat, deren Geschwindigkeitsfeld entlang der Rohrachse orientiert ist und nur von r abhängt; die nicht-verschwindende Komponente bezeichnen wir mit $v(r)$. Um eine Gleichung für das Geschwindigkeitsfeld zu erhalten, betrachten wir das Kräftegleichgewicht in einem achsensymmetrischen Probevolumen mit Radius r . Die durch den Druck auf die Seitenflächen ausgeübten Kräfte müssen im stationären Fall die auf die Zylindermantelfläche ausgeübten, viskosen Kräfte kompensieren, das heisst

$$\pi r^2 [p(l) - p(l + \Delta l)] = -\eta \frac{dv}{dr} 2\pi r \Delta l \Rightarrow 2\eta \frac{dv}{dr} = r \frac{dp}{dl} = -r \frac{\Delta p}{L}. \quad (*)$$

Die letzte Gleichung lässt sich mit der Randbedingung $v(R)=0$ bei einfacher funktionalen Abhängigkeit der Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = |dv/dr|$ integrieren.

- Bei *Newtonschen Flüssigkeiten* ist $\eta = \text{const.}$ und man erhält ein *parabolisches Geschwindigkeitsprofil* und für den Durchsatz das *Hagen-Poiseuille-Gesetz*:

$$v(r) = \frac{1}{4\eta} (R^2 - r^2) \frac{\Delta p}{L}, \quad Q = \int_0^R 2\pi r v(r) dr = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta L}$$

Das Hagen-Poiseuille-Gesetz liefert also eine lineare Abhängigkeit des Durchsatzes von der Druckdifferenz, und eine R^4 -Abhängigkeit vom Radius.

- *Potenzgesetz-Flüssigkeiten* sind definiert durch ein verallgemeinertes Newtonsches Reibungsgesetz $p_{21} = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$ mit einer Viskosität, die gemäss einem Potenzgesetz von der Schergeschwindigkeit abhängt: $\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1}$. Für das Geschwindigkeitsprofil und den Durchsatz erhält man

$$v(r) = \frac{1}{\frac{1}{n} + 1} \left[R^{\frac{1}{n} + 1} - r^{\frac{1}{n} + 1} \right] \left(\frac{\Delta p}{2mL} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad Q = \frac{\pi R^{\frac{1}{n} + 3}}{\frac{1}{n} + 3} \left(\frac{\Delta p}{2mL} \right)^{\frac{1}{n}}$$

Für $n < 1$ (d.h. $1/n > 1$) ist die Flüssigkeit strukturviskos; dann ist das Geschwindigkeitsprofil flacher und der Durchsatz nimmt stärker mit dem Radius R zu als bei Newtonschen Flüssigkeiten – bei gegebener Druckdifferenz kann mehr Flüssigkeit durch das Rohr gepresst werden, da die Flüssigkeiten bei grösseren Schergeschwindigkeiten dünnflüssiger werden.

Offenbar hängt die Form des Geschwindigkeitsprofils von der Form der Fließkurve $\eta(\dot{\gamma})$, d.h. von der Spannungs-Deformations-Beziehung, ab (die Beziehung (*) könnte sogar verwendet werden, um einen Zusammenhang zwischen η und $\partial v / \partial r$ herzustellen). Dies führt zu Schwierigkeiten in der Kapillarviskosimetrie, mit deren Hilfe aus der Messung des Durchsatzes Q und des Extrusionsdrucks p^{extr} , die Schubspannung p_{21} , die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und schliesslich die Fließ-

kurve $\eta(\dot{\gamma})$ bestimmt werden soll. Das übliche Vorgehen bei der Reduktion der Messdaten zur Fließkurve soll im folgenden beschrieben werden.

Grundlagen der Kapillarviskosimetrie

Da sowohl die Schergeschwindigkeit, als auch die Schubspannung über den Rohrquerschnitt variieren, wird zuerst festgelegt, an welcher Stelle im Rohrquerschnitt die Schergeschwindigkeit und die Schubspannung auszuwerten sind. Aus Symmetriegründen verschwindet die Schergeschwindigkeit auf der Rohrachse; deshalb bezieht man sich auf die Schergeschwindigkeit und die Schubspannung an der Wand.

Nun werden eine *scheinbare Schergeschwindigkeit* D und eine *scheinbare Schubspannung* $p_{21, a}$ eingeführt, die sich auf die Schergeschwindigkeit und die Schubspannung an der Wand beziehen und die anschliessend geeignet korrigiert werden müssen. Die scheinbare Schergeschwindigkeit wird definiert, indem man die Gleichungen für ein Newtonsches Fluid zugrundelegt:

$$D = |\dot{\gamma}(R)_{\text{Newton}}| = \frac{R}{2\eta} \frac{\Delta p}{L} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

wobei im letzten Ausdruck Δp in Q umgerechnet worden ist. Für die Definition der scheinbaren Schubspannung benützt man die Kräftebilanz im Rohr:

- durch Druckgradient ausgeübte Kraft: $\pi R^2 \Delta p$
- Scherkraft an der zylindrischen Rohrwand: $2\pi R L p_{21}$

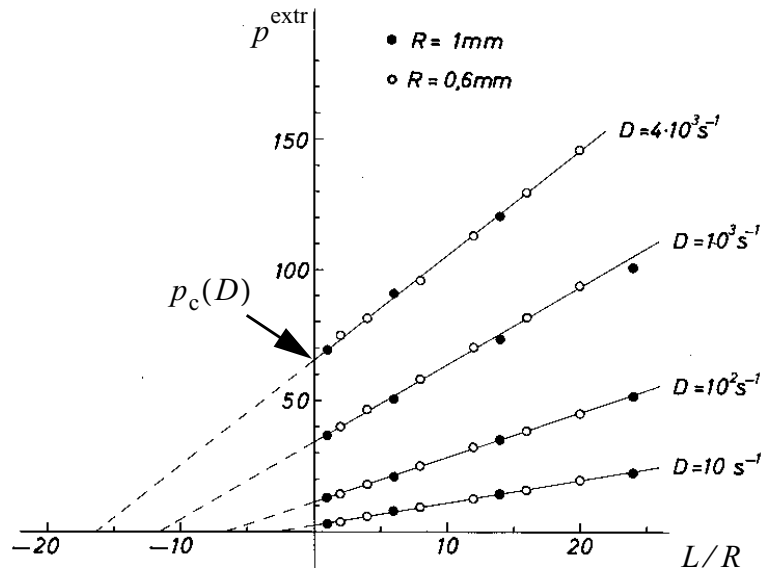
Gleichgesetzt ergibt sich die Beziehung für die Schubspannung an der Rohrwand $p_{21} = \frac{R}{2} \frac{\Delta p}{L}$. Die scheinbare Schubspannung wird dadurch definiert, dass für die Druckdifferenz Δp zwischen Rohranfang und -ende der Extrusionsdruck p^{extr} eingesetzt wird, d.h.

$$p_{21, a} = \frac{1}{2} \frac{p^{\text{extr}}}{L/R} .$$

a) Bagley-Korrektur

Im allgemeinen stimmt der Extrusionsdruck nicht mit der Druckdifferenz überein. Bei der Strömung oder Extrusion von viskoelastischen Flüssigkeiten durch Rohre respektive Düsen wird der Extrusionsdruck p^{extr} nicht für das viskose Fließen im Rohr allein, sondern zusätzlich für die elastische Deformation der Schmelze in der Einlaufzone vor dem Rohreingang und für die dort ebenfalls stark auftretenden Sekundärströmungen aufgewendet. Bei kurzen Düsen wird nur ein kleiner Teil der zugeführten Energie für die Energiedissipation durch das viskose Fließen verbraucht.

Während man bei dicken Rohren und Schlitzkanälen den Druckgradienten durch eingebaute Druckaufnehmer unmittelbar messen kann, ist das bei Düsen von kreisförmigem Querschnitt wegen der kleinen Durchmesser nicht möglich.



Bei der Bagley-Korrektur werden zuerst für Düsen mit gleichen Radien R und verschiedenen Längen L die Durchsatz-Extrusionsdruck-Kurven oder, bei gleichen Radien äquivalent, die Kurven $D(p^{\text{extr}})$ ermittelt. Daraus werden die Extrusionsdrücke bei verschiedenen Düsengeometrien L/R und fester scheinbarer Schergeschwindigkeit D abgelesen und geplottet, wie das in der obenstehenden Abbildung für die Schmelze eines schlagzähen Polystyrols durchgeführt worden ist (aus *J. Meissner, Chimia, 38, 2 (1984)*). Offenbar erhalten wir bei fester scheinbarer Schergeschwindigkeit Geraden, die aber nicht durch den Ursprung verlaufen, da Extrusionsdruck und Druckdifferenz nicht übereinstimmen. Schreiben wir den Extrusionsdruck als Summe der Druckdifferenz Δp und einer Korrektur p_c

$$p^{\text{extr}} = \Delta p + p_c = 2p_{21} L/R + p_c$$

so erhalten wir für die wahre Schubspannung

$$p_{21} = \frac{R}{2L}(p^{\text{extr}} - p_c) .$$

b) Rabinowitsch-Weissenberg-Korrektur

Mit der Bagley-Korrektur erhalten wir die wahre Schubspannung p_{21} als Funktion der scheinbaren Schergeschwindigkeit D . Da im allgemeinen das Newtonsche Geschwindigkeitsprofil nicht vorliegt, stimmt D nicht mit der wahren Schergeschwindigkeit überein.

Rabinowitsch und Weissenberg konnten 1929 zeigen, dass für beliebige Flüssigkeiten mit Wandhaftung die wahre Schergeschwindigkeit an der Rohrwand $\dot{\gamma}(R)$ aus der scheinbaren berechnet werden kann gemäss

$$\dot{\gamma}(R) = \frac{3}{4}D + \frac{1}{4} \frac{p_{21}(R)}{dp_{21}(R)/dD} .$$

Wir wollen hier diese Beziehung nicht allgemein herleiten, sondern sie vielmehr für eine verallgemeinerte Newtonsche Flüssigkeit mit $\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1}$ nachprüfen.

Die scheinbare Schergeschwindigkeit ist gemäss dem Ausdruck für den Durchsatz gegeben durch

$$D = \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{4}{3 + 1/n} R^{1/n} \left(\frac{\Delta p}{2mL} \right)^{1/n} ,$$

und aus dem Geschwindigkeitsprofil erhalten wir die wahre Schergeschwindigkeit an der Rohrwand:

$$\dot{\gamma}(R) = R^{1/n} \left(\frac{\Delta p}{2mL} \right)^{1/n} = \frac{3 + 1/n}{4} D .$$

Wie zu erwarten, sind scheinbare und wahre Schergeschwindigkeit proportional zueinander, $\dot{\gamma}(R) = cD$. Mit dieser Annahme ist die Schubspannung gegeben durch $p_{21} = m\dot{\gamma}^n = mc^n D^n$, so dass

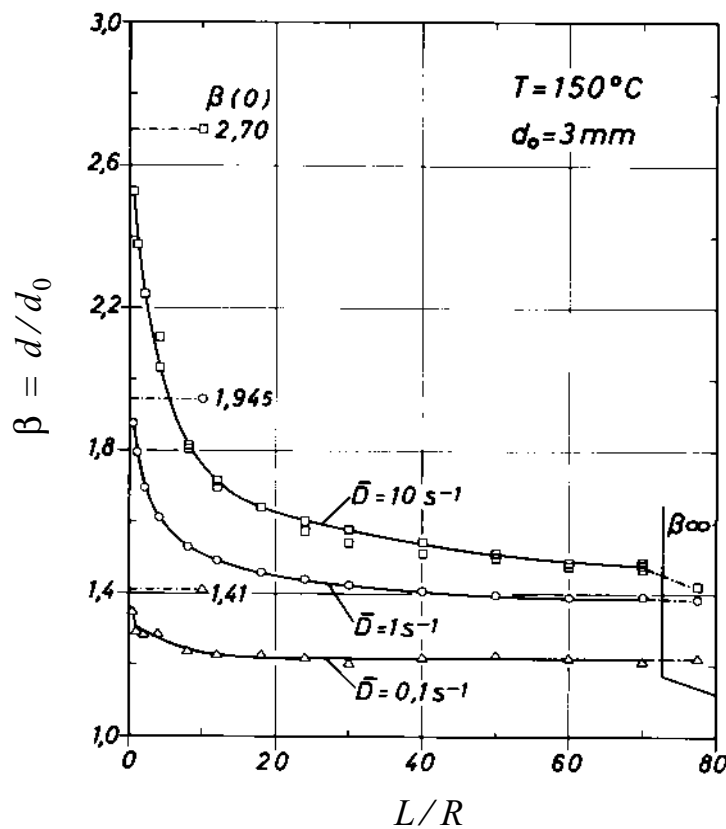
$$\frac{3}{4}D + \frac{1}{4} \frac{p_{21}(R)}{dp_{21}(R)/dD} = \frac{3}{4}D + \frac{1}{4n}D = \frac{1/n + 3}{4}D$$

tatsächlich mit der wahren Schergeschwindigkeit übereinstimmt!

Strangaufweitung

Bei einer viskoelastischen Flüssigkeit ist der aus dem Rohr austretende Strang wesentlich dicker als der Rohrdurchmesser. Die Aufweitung d/d_0 nimmt mit abnehmendem Verhältnis L/R bei konstanter Schergeschwindigkeit im Rohr zu und kann bei kleinen L/R bis zu 300% betragen, wie untenstehende Abbildung für eine LDPE-Schmelze ("low density polyethylene") bei $T = 150^\circ\text{C}$ und kreisförmigem Rohrquerschnitt mit Durchmesser $d_0 = 2R = 3\text{mm}$ illustriert (aus *J.*

Meissner, *Kunststoffe*, **61**, 9 (1971)). Offensichtlich ist der Effekt bei kurzen Rohren ausgeprägter als bei langen.

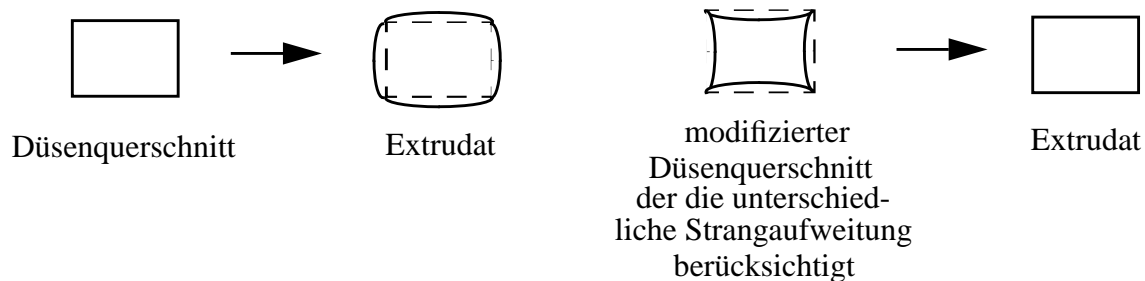


Wir betrachten zuerst ein kurzes Rohr mit sehr kleinem Verhältnis L/R . Ein typisches Flüssigkeitselement, welches sich im Zentrum der Flüssigkeit bewegt, beginnt als kurzer, dicker Zylinder und wird in der Einlaufströmung zu einem langen, dünnen Zylinder auseinandergezogen und gelangt so ins Rohr hinein. Wie das Flüssigkeitselement das Rohr verlässt, versucht es wieder zu einem kurzen, dicken Zylinder zu relaxieren, da es sich an seine frühere Form erinnert; das heisst, die durch die Einlaufströmung erzeugten, elastischen Spannungen sind noch nicht vollständig abgeklungen.

Bei langen Rohren wird asymptotisch ein Wert $d/d_0 > 1$ erreicht, so dass der oben beschriebene Gedächtniseffekt allein nicht ausreicht, die Strangaufweitung zu beschreiben. Wie bereits im letzten Abschnitt beschrieben werden die Moleküle auch durch die Scherströmung im Rohr orientiert und gedehnt. Die dadurch erzeugten Normalspannungen, die im Rohr durch die Randbedingung an der Rohrwand kompensiert werden, führen nach Verlassen des Rohrs zur Strangaufweitung. Mit zunehmender Schergeschwindigkeit im Rohr sind die Orientierung und die Normalspannungseffekte stärker und somit die Strangaufweitung grösser.

Strangaufweitung muss zum Beispiel bei der Herstellung von Kunststoffstäben durch Extrusion berücksichtigt werden. Bei naivem Vorgehen mit rechteckigem Düsenquerschnitt weist der extrudierte Stab nach aussen gewölbte Seitenflächen auf; die Strangaufweitung ist in der Mitte der Seitenflächen stärker als in den Ecken, da die Geschwindigkeitsgradienten und somit die elastischen

Deformationen in den Ecken kleiner sind (Randbedingungen!). Deshalb muss die Düsengeometrie geeignet modifiziert werden. In der Verarbeitung wird der optimale Düsenquerschnitt zumeist experimentell bestimmt; es wäre wünschenswert, diesen in Zukunft rechnerisch bestimmen zu können!



Schmelzbruch

Bei hohen Verarbeitungsgeschwindigkeiten treten Instabilitäten im Strömungsfeld von Polymer-schmelzen durch Düsen auf. Diese äussern sich dadurch, dass der Strang nicht mehr glatt aus der Düse austritt, sondern eine sehr unregelmässige Gestalt annimmt. Dennoch scheinen die Unebenheiten im Strang eine Periode aufzuweisen.

Der Effekt tritt für verschiedene Polymere und verschiedene Schergeschwindigkeiten in unterschiedlichster Ausprägung auf, beispielsweise sowohl als eigentlicher *bulk*-Effekt (*“melt fracture”*), als auch eher als Oberflächen-Effekt (*“shark-skin”*).

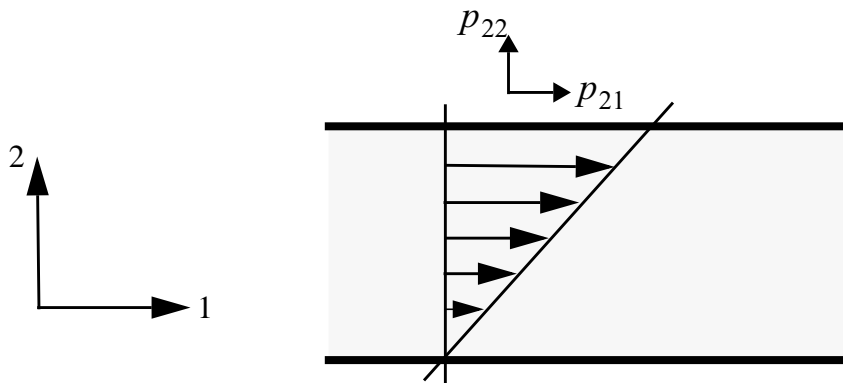
Der Effekt ist theoretisch noch nicht vollständig verstanden und dementsprechend gibt es verschiedene Erklärungsansätze. Anstelle von Schmelzbruch verwendet man auch die Bezeichnung *elastische Instabilitäten oder Turbulenz*, da elastische Oszillationen in der strömenden Schmelze für den Zusammenbruch des stabilen Gleichgewichtsprofils verantwortlich gemacht werden. Nach einem anderen Erklärungsversuch wird mit zunehmenden Durchsatz die Schmelze in der Einlaufzone der Düse so stark gedehnt, dass die Strömung in der Mitte abreißt oder auf den Querschnitt Null auseinandergezogen wird. Die Schmelze schnappt in der Mittelachse der Einlaufströmung periodisch zurück, und es treten Instabilitäten in den Sekundärströmungen auf. Auch wird versucht, das Phänomen mit einem Gleiten der Schmelze an der Rohrwand in Verbindung zu bringen.

9.4 Normalspannungen bei einfacher Scherströmung

Das Verhalten von viskoelastischen Flüssigkeiten bei einfacher Scherströmung wird nicht allein durch die Schubspannung und durch die Scherviskosität erfasst, sondern auch durch grosse elastische Scheranteile, die von der Strömung erzeugten Molekülorientierungen und -verstreckungen hervorgerufen werden und entropischen Ursprungs sind (vergleiche das Beispiel der *Strangaufweitung*). Als Folge davon treten zusätzlich zur Schubspannung *Normalspannungen* auf.

Wir betrachten hierzu einen einfachen Parallelplattenversuch. Dabei wird die obere Platte mit konstanter Geschwindigkeit gezogen, während die untere Platte festgehalten wird, so dass sich zwi-

schen den Platten ein lineares Geschwindigkeitsfeld mit konstantem Geschwindigkeitsgradienten einstellt. Durch die Scherströmung werden die Moleküle in Strömungsrichtung (1) ausgerichtet und gestreckt, würden aber aus entropischen Gründen eine zufällige Richtung bevorzugen. Dies führt zu einer zu den Platten senkrecht stehenden Kraft (in 2-Richtung), ähnlich wie das bei einem aus einer Düse austretenden Strahl zur Strangaufweitung führt.



Um die geeigneten, für das rheologische Verhalten wichtigen Größen einführen zu können, betrachten wir die Gestalt des *Deformationsgeschwindigkeitstensors*

$$\underline{\dot{\gamma}} = \underline{\vec{\nabla}} \underline{\vec{v}} + (\underline{\vec{\nabla}} \underline{\vec{v}})^T = \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

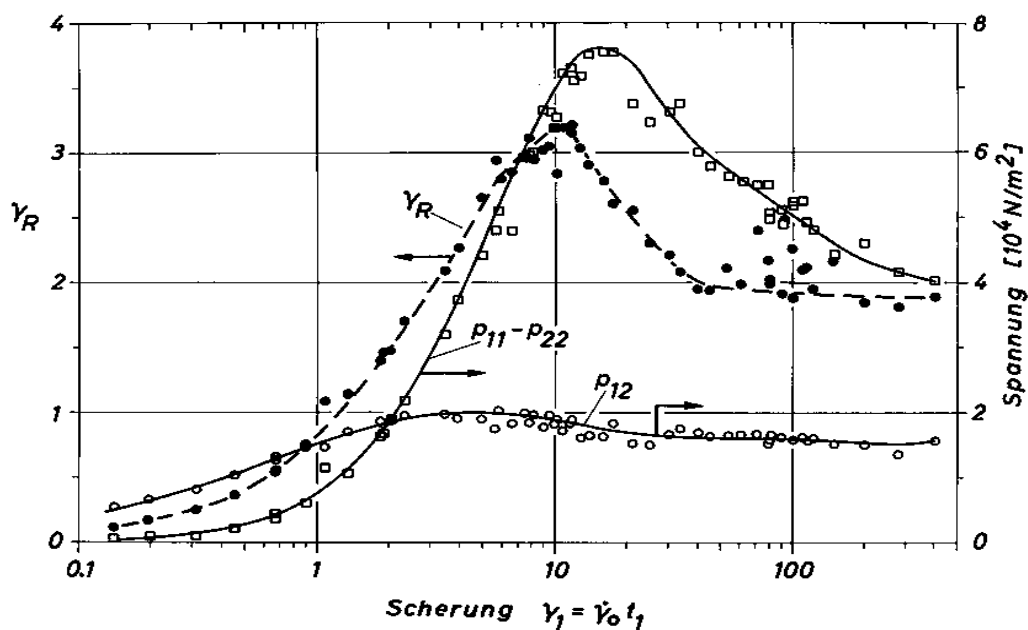
durch den die Deformationen eines Flüssigkeitselementes beschrieben werden. Der *Spannungstensor* beschreibt die Kräfte, die auf ein Flüssigkeitselement wirken und zu dessen Deformation führen. Die Komponente p_{jk} bezeichnet dabei die k -te Komponente der Kraft auf ein Flächenelement mit Normalenvektor in j -Richtung. Beim Parallelplattenversuch hat der Spannungstensor die allgemeine Form

$$\underline{p} = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & 0 \\ p_{21} & p_{22} & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} \end{bmatrix},$$

da wegen dem Transformationsverhalten des Deformations- und des Deformationsgeschwindigkeitstensors unter Rotationen um die 3-Achse und da der Spannungstensor ein Funktional der Deformationsgeschichte allein ist, die Komponenten $p_{13} = p_{23} = p_{31} = p_{32} = 0$ sind. Aufgrund der Drehimpulserhaltung folgt, dass der Spannungstensor symmetrisch ist, das heisst $p_{12} = p_{21}$. Da wir uns auf inkompressible Flüssigkeiten beschränken, hat ein überlagerter, hydrostatischer Druck keinen Einfluss auf das rheologische Geschehen. Deshalb sind ausser der Schubspannung p_{21} nur zwei Normalspannungsdifferenzen relevant, die durch

$$N_1 = p_{11} - p_{22} \quad \text{und} \quad N_2 = p_{22} - p_{33}$$

definiert sind. Die *erste Normalspannungsdifferenz* N_1 ist positiv, da die Flüssigkeitselemente durch die Strömung in 1-Richtung in die Länge gezogen und durch die zu erfüllenden Randbedingungen in 2-Richtung zusammengedrückt werden. In der untenstehenden Abbildung sind für eine LDPE-Schmelze bei $T = 150^\circ C$ die Schubspannung und die erste Normalspannungsdifferenz bei fester Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_0 = 2\text{s}^{-1}$ gegen die Zeit aufgetragen (aus *J. Meissner, Chimia, 38, 2, (1984)*). Für beide Kurven typisch ist das Überschreiten über die stationären Werte bei endlicher Zeit und $\dot{\gamma}_0 > 0$. Die Höhe der Maxima im Vergleich zu den stationären Werten ist für die erste Normalspannungsdifferenz grösser als für die Viskosität und wächst mit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_0$. Das Auftreten dieser Maxima muss damit in Verbindung gebracht werden, dass die physikalische Struktur der Schmelze (Verhakungen/“*entanglements*”, innere Haftstellen) durch den Deformationsprozess erheblich verändert wird. Zu einem wesentlichen Teil sind diese Deformationen elastisch (Entropie-Effekt, Molekülorientierungen), welche nach Erreichen des Maximums zu einem stationären Wert relaxieren. Wenn nach einer bestimmten Zeit die Schubspannung wieder Null gesetzt wird, dann klingen die elastischen Scheranteile um die “eingeschränkte” elastische Erholung γ_R ab (die nicht vollständig ist, da auch nicht-elastische Deformationen in der Schmelze auftreten). Die elastische Erholung γ_R geht ebenfalls durch ein sehr hohes Maximum, was einer



grossen elastischen Rückscherung entspricht. Das ist ein Indiz für die Aussage, dass das Auftreten von Normalspannungen mit den grossen elastischen Deformationen gekoppelt ist .

Die *zweite Normalspannungsdifferenz* N_2 ist typischerweise negativ, und ihr Betrag ist um etwa eine Grössenordnung kleiner als N_1 , $|N_2/N_1| \sim 0.1 - 0.25$.

Die *Messung der Normalspannungsdifferenzen* ist hohe Experimentierkunst und kann mit Hilfe einer Weiterentwicklung eines kommerziellen *Kegel-Platte-Rheometers* erfolgen (siehe *J. Meissner et al., J. Rheol., 33(6), 843-864 (1989)*). Durch Rotation des Kegels wird in der Probe zwischen Kegel und Platte ein Scherfeld mit konstanter Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_0$ erzeugt. Die Schubspan-

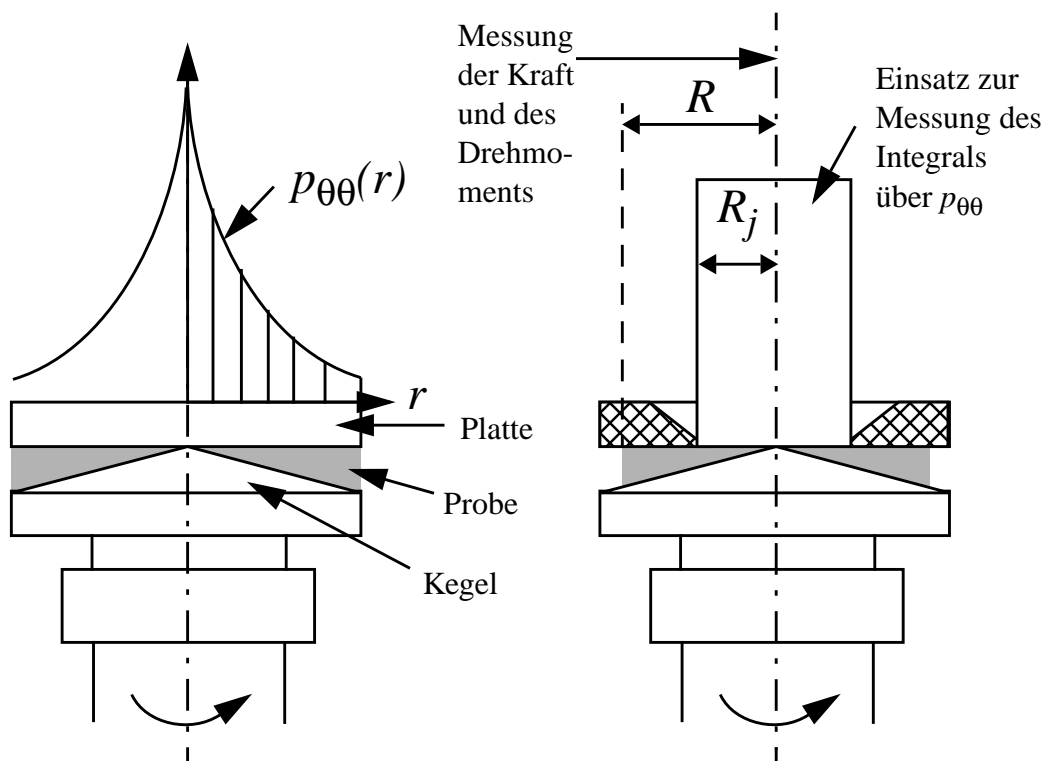
nung und somit die Viskosität wird bestimmt, indem das Drehmoment M auf der Rotationsachse gemessen wird, da

$$|M| = \frac{2\pi}{3} R^3 p_{21}$$

Das kommerzielle Gerät hat sich für die Viskositätsmessungen bewährt.

Die Schmelze zwischen Kegel und Platte verhält sich, wie wenn sie aus gespannten Gummiringen bestehen würde, die sich nach innen zusammenziehen und entgegen der Wirkung der Zentrifugalkraft einen Druck nach innen aufbauen. Insgesamt werden dadurch Kegel und Platte auseinandergedrückt, was mit einer zu messenden Gegenkraft F verhindert wird. Diese Kraft hängt in der Kegel-Platte-Geometrie direkt mit der Normalspannungsdifferenz N_1 zusammen, gemäß $|F| = \pi/2 R^2 N_1$, wobei R der Probenradius. Das kommerzielle Gerät hat sich für die Messung der Normalspannungsdifferenzen als ungenügend erwiesen.

Die Weiterentwicklung von J. Meissner besteht darin, dass erstens die Temperaturverteilung über die Probe hinweg besser kontrolliert und konstant gehalten werden kann, wodurch die Fluktuationen im Normalkraftsignal erheblich verkleinert werden können; zweitens werden Einsätze mit verschiedenen Radien R_j verwendet, um das Integral der Druckverteilung auf die (obere) Platte bis zum Radius R_j zu ermitteln. Auf diese Weise kann die Druckverteilung auf die Platte bestimmt wer-



den, die gemäß der Impulsbilanzgleichung durch

$$p_{\theta\theta}(r) = p_{\theta\theta}(R) + (N_1 + 2N_2)\log(r/R)$$

gegeben ist. Aus der Druckverteilung können mit der Beziehung

$$p_{\theta\theta}(R) = N_2 - p_{\text{atm}} \quad (p_{\text{atm}} : \text{atmosphärischer Druck}),$$

sogar beide Normalspannungsdifferenzen N_1 und N_2 getrennt werden.

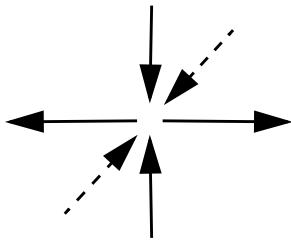
9.5 Dehnverhalten, mehrachsige Strömungen

Während wir uns bis jetzt auf Scherströmungen beschränkt haben, sind in der Polymerverarbeitung auch Dehnströmungen von grosser Bedeutung, wie zum Beispiel beim *Folienblasen*, beim *BOPP-Prozess* ("biaxially-oriented polypropylene") beim *Faserspinnen* (der austretende Strang wird abgezogen, wodurch die Fasern zusätzlich verstreckt werden), in *Düseneinlaufströmungen* oder beim *Tiefziehen*.

Kinematik

Die Dehnströmungen werden in sogenannte *Dehnmoden* unterteilt, die durch den Parameter m charakterisiert sind. Die wichtigsten sind untenstehend skizziert:

einfache Dehnung ($m=-1/2$)

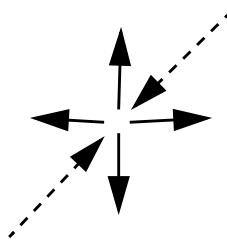


Dehnung in einer Achsenrichtung, Kontraktion in den beiden andern Dimensionen

Geschwindigkeitsfeld:

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} \dot{\epsilon}x_1 \\ -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}x_2 \\ -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}x_3 \end{bmatrix}$$

äquibiaxiale Dehnung ($m=1$)

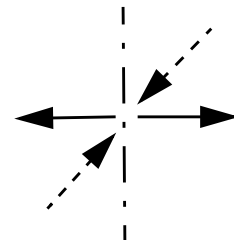


Dehnung entlang zwei Achsen in der Ebene in gleicher Weise, Kontraktion in der dritten Dimension

Geschwindigkeitsfeld:

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} \dot{\epsilon}x_1 \\ \dot{\epsilon}x_2 \\ -2\dot{\epsilon}x_3 \end{bmatrix}$$

planare Dehnung ($m=0$)



Dehnung entlang einer Achse in der Ebene, während die zweite konstant gehalten wird; Kontraktion in der dritten Dimension

Geschwindigkeitsfeld:

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} \dot{\epsilon}x_1 \\ 0 \\ -\dot{\epsilon}x_3 \end{bmatrix}$$

Für beliebige Dehnmoden ist das Geschwindigkeitsfeld von der Form

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} \dot{\epsilon}x_1 \\ m\dot{\epsilon}x_2 \\ -(1+m)\dot{\epsilon}x_3 \end{bmatrix}.$$

Dabei bezeichnet $\dot{\epsilon}$ die grösste Dehngeschwindigkeit und m ($-1/2 \leq m \leq 1$) das Verhältnis der grössten zur zweitgrössten Dehngeschwindigkeit. Für die allgemeine Form der Dehnströmung haben wir zusätzlich angenommen, dass das Volumen erhalten bleibt (Inkompressibilitätsannahme). Insbesondere bedeutet das, dass die Spur des Geschwindigkeitsgradiententensors

$$\vec{\nabla} \vec{v} = \begin{bmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & m\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -(1+m)\dot{\epsilon} \end{bmatrix}$$

Null ist.

Eine oft verwendete Grösse, um einfache Dehnung zu quantifizieren, ist die sogenannte *Verstreckung* λ . Wir verfolgen in einem einfachen Dehnexperiment die Länge eines Materialstücks, das bei Zeit $t = 0$ die Länge L_0 hatte. Die Länge des Materialstücks zur Zeit $t > 0$, $L(t)$, ist dann gegeben durch die Lösung der Gleichung

$$\frac{d}{dt}L(t) = \dot{\epsilon}L(t) \Rightarrow L(t) = L_0 e^{\dot{\epsilon}t}.$$

Die Verstreckung ist definiert durch

$$\lambda = L(t)/L_0 = e^{\dot{\epsilon}t} = e^{\epsilon}.$$

Die Grösse ϵ wird als *Hencky-Dehnung* bezeichnet. Beachte, dass diese Verstreckung ausserordentlich gross werden kann. In einem einfachen Dehn-rheometer können beispielsweise Dehnungen von bis zu $\epsilon = 7$ erreicht werden, bevor die Probe reisst. Dies entspricht einer Verstreckung $\lambda = e^7 \approx 1100$, das heisst, ein Stück Material von 1 cm ist nach der Dehnung ungefähr 11 m lang!

Materialfunktionen

Da Deformations- und Deformationsgeschwindigkeitstensor in Dehnströmungen unter 180° -Rotationen um 1-, 2- oder 3-Achse invariant bleiben und da der Spannungstensor ein Funktional der Deformationsgeschichte allein ist, ist der Spannungstensor in Dehnströmungen diagonal, das heisst

$$\underline{\underline{p}} = \begin{bmatrix} p_{11} & 0 & 0 \\ 0 & p_{22} & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} \end{bmatrix}.$$

Da bei inkompressiblen Flüssigkeiten ein überlagerter hydrostatischer Druck keinen Einfluss auf das rheologische Geschehen hat (so dass der isotrope Anteil des Spannungstensors nicht interessiert), kann das rheologische Verhalten in Dehnströmungen durch zwei Materialfunktionen beschrieben werden, und zwar durch die beiden Dehnviskositäten

$$\mu_1 = \frac{p_{11} - p_{33}}{2(2 + m)\dot{\epsilon}} \quad \text{und} \quad \mu_2 = \frac{p_{22} - p_{33}}{2(1 + 2m)\dot{\epsilon}} .$$

Diese Größen sind so normiert, dass für eine Newtonsche Flüssigkeit mit Viskosität η $\mu_1 = \mu_2 = \eta$ resultiert. Auch gilt im linear-viskoelastischen Grenzfall die Beziehung (siehe Abschnitt 9.1)

$$\mu_1(t) = \mu_2(t) = \eta(t) = \int_0^t G(s) ds .$$

“Elastic Recoil”

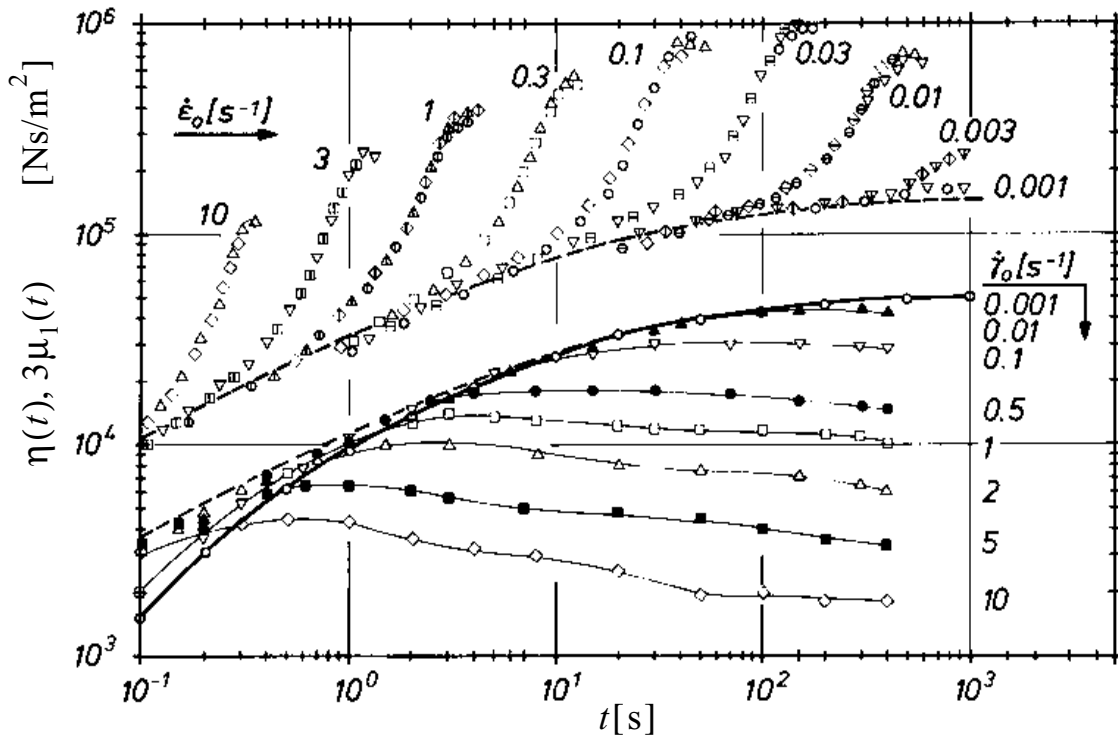
Das gummielastische Verhalten von viskoelastischen Flüssigkeiten haben wir schon im Zusammenhang mit der Strangaufweitung bei Rohrströmungen kennengelernt. Der Effekt wird dadurch erklärt, dass sich die Moleküle nach Verlassen des Rohrs aus Entropiegründen zusammenziehen und reorientieren, was zu einer elastischen Kraft und zu einem Zusammenziehen des Strangs entlang der Strangachse (“elastic recoil”) und gleichzeitig zu einer Aufweitung des Stranges führt.

“Elastic recoil” zeigt sich bei viskoelastischen Materialien in Dehnströmung noch drastischer. Durch die Dehnströmung werden die Moleküle stärker gestreckt und orientiert als in Scherströmungen. Nach Entlastung des Materials versuchen die Moleküle auch hier wieder sich zusammenzuziehen und eine zufällige Orientierung einzunehmen, was einem Zusammenziehen des Materials entlang der Dehnachse(n) zur Folge hat. In quantitativen Experimenten hat *J. Meissner (Rheol. Acta, 10, 230-242 (1971))* nachgewiesen, dass sich ein Filament von LDPE bei $T=150^\circ\text{C}$, welches schnell von 1 auf 30 cm Länge gedehnt worden ist, nach Entlastung von äusseren Kräften auf eine Länge von 3 cm erholt. Offenbar erholt sich die Probe weitgehend, aber nicht vollständig; das Gedächtnis der ursprünglichen Form ist gut, aber nicht perfekt. Je höher die Dehngeschwindigkeiten im Dehnexperiment, umso grösser ist der elastische Anteil der Dehnung im Vergleich zum viskosen. Bei kleinen Dehngeschwindigkeiten ist der Hauptanteil der Deformation viskos; die Probe zieht sich nach der Dehnung kaum noch zusammen.

Einfache Dehnung

Wir betrachten nun die Dehnviskositäten bei einfacher Dehnung ($m=-1/2$). Wegen $p_{22} = p_{33}$ gilt für ein isotropes Material $\mu_2 = 0$. In der untenstehenden Abbildung sind die Viskositäten für eine LDPE-Schmelze ($T=150^\circ\text{C}$) in einfacher Dehnung (μ_1) und einfacher Scherung (η) bei verschiedenen Dehn- ($\dot{\epsilon}$) respektive Schergeschwindigkeiten ($\dot{\gamma}$) dargestellt (aus *J. Meissner, Chimia, 38, 2*

(1984)). Bei kleinen Deformationsgeschwindigkeiten findet man das linear-viskoelastische Grenz-



verhalten, wo Dehn- und Scherviskosität übereinstimmen (beachte, dass hier die sogenannte *Trountonsche Dehnviskosität* $3\mu_1$ logarithmisch geplottet ist, so dass Dehn- und Scherkurven zusätzlich um $\log 3$ in Richtung der Abszisse gegeneinander verschoben sind!).

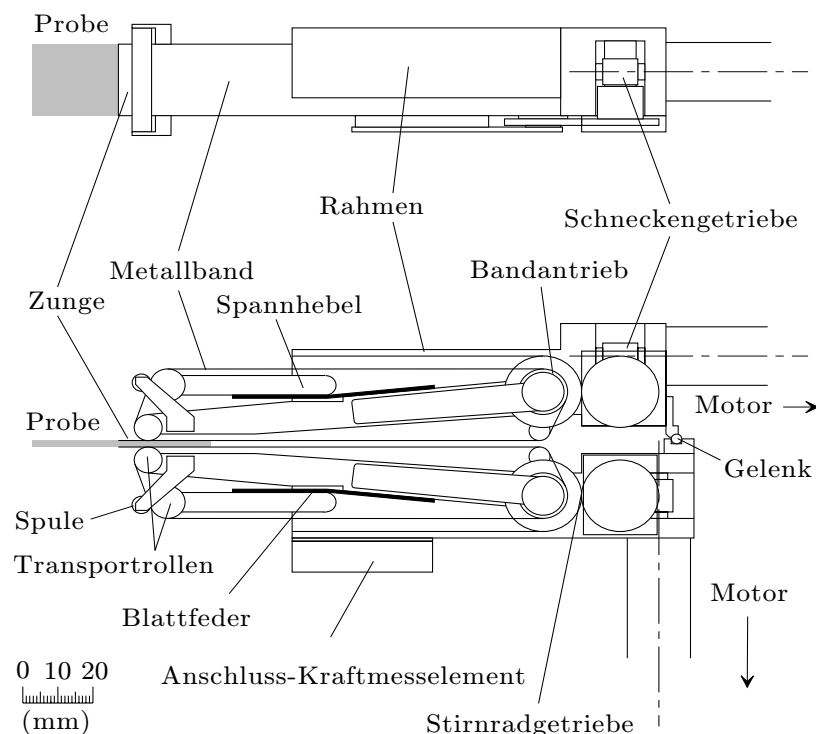
Jenseits des linear-viskoelastischen Bereiches ist das Verhalten bei Dehnung und Scherung gegensätzlich. Bei *Scherung* tritt eine *enorme Entfestigung* um bis zu zwei Zehnerpotenzen auf. Nach Erreichen des stationären Zustandes entspricht dies dem strukturviskosen Verhalten (siehe Abschnitt 9.2).

Andererseits zeigt sich bei *Dehnung* eine *enorme Verfestigung* um bis zu einer Zehnerpotenz gegenüber dem linear-viskoelastischen Grenzfall. Man kann diesen Anstieg der Viskosität damit zu erklären versuchen, dass durch das Auseinanderziehen eines Polymerknäuels die Verhakungen festgezogen werden, so dass am Schluss ein fester Knoten übrigbleibt. Diese Verfestigung ist bei LDPE-Schmelzen (verzweigt) besonders ausgeprägt. Die Dehnverfestigung ist für die Verarbeitbarkeit eines Polymers von entscheidender Bedeutung: ergibt sich zufällig an irgendeiner Stelle eine höhere Dehngeschwindigkeit, so nimmt die Festigkeit zu, so dass die Schwankung automatisch ausgeglichen wird (Stabilisierung durch Dehnverfestigung); bei Dehnentfestigung würde die Dehngeschwindigkeit lokal weiter zunehmen und die Schmelze würde sich lokal immer weiter einschnüren.

Experimentelle Anordnungen

Wie können die Dehnviskositäten, die für die Charakterisierung von viskoelastischen Flüssigkeiten und ihrem Fließverhalten wichtig sind, gemessen werden? Die Grundlagen der Dehnrheometrie von Polymerschmelzen wurden von Professor *J. Meissner* an der ETH Zürich entwickelt.

Um ein Dehnexperiment durchführen zu können, muss die Probe in geeigneter Weise eingespannt werden können. Dabei muss berücksichtigt werden, dass Verstreckungen von bis zu 1000 erreicht werden sollen, so dass ein naives Einspannen der Probe in zwei Klemmen, die auseinandergezogen werden, wenig Sinn macht. Untenstehend ist eine Skizze einer *rotierenden Klemme*, womit 1) das Material mit justierbarer Geschwindigkeit abgezogen werden kann und 2) die Kräfte, die dabei durch die Deformation auf die Klemme ausgeübt werden, gemessen werden können (sämtliche Abbildungen in diesem Abschnitt aus der ETH-Dissertation von *Peter Hachmann*).



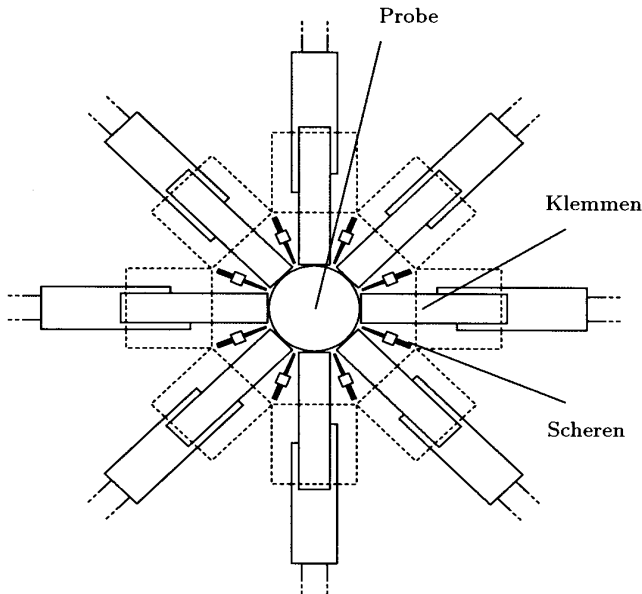
Um die verschiedenen Dehnmoden zu realisieren, müssen jeweils mehrere Klemmen unterschiedlich angeordnet werden.

Für *einfache Dehnung* ($m=-1/2$) genügen zwei Klemmen, die das Material auseinanderziehen.

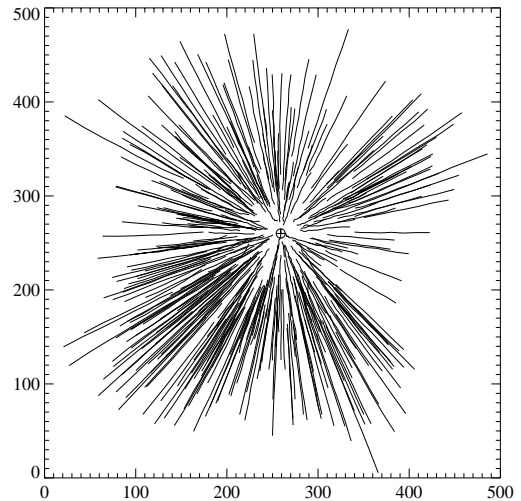
Um *äquibiaxiale Dehnung* ($m=1$) zu realisieren, müssen acht Klemmen zu einem regelmässigen Achteck um die Probe angeordnet werden (siehe Skizze unten). Jede Klemme zieht mit derselben Geschwindigkeit radial nach aussen. Zwischen benachbarten Klemmen muss in die Probe periodisch eingeschnitten werden. Dadurch wird im Zentrum jeweils eine neue Referenzfläche definiert, auf die die gemessenen Kräfte zu beziehen sind. Mit einer Videokamera können die Strömungslinien von versilberten Glaskügelchen, die auf die undeformierte Probe gestreut worden

sind, aufgenommen werden. Diese Spuren (in der Abbildung rechts) zeigen, dass die Dehnung tatsächlich homogen biaxial ist.

Anordnung äquibiaxiale Dehnung

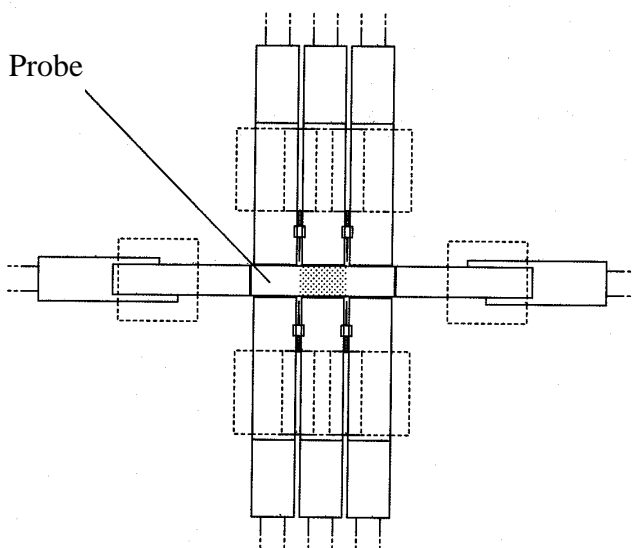


Stromlinien

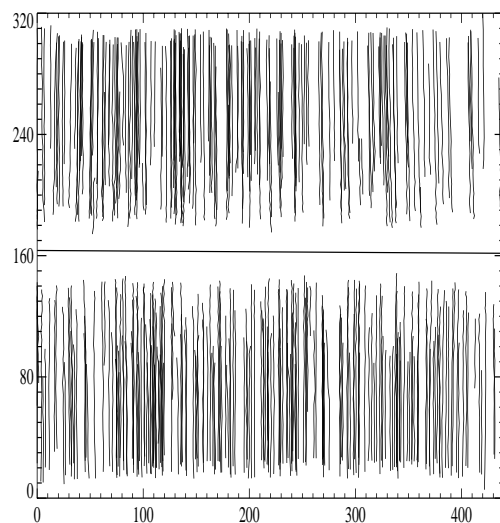


Wiederum werden acht Klemmen in der Anordnung für *planare Dehnung* ($m=0$) verwendet. Die zwei Klemmen an den Stirnseiten der rechteckigen Probe halten lediglich die Probe, während die anderen mit gleicher Geschwindigkeit ziehen. Zwischen benachbarten Klemmen muss die Probe auch hier wieder periodisch eingeschnitten werden. In der Abbildung unten rechts sind wiederum die Stromlinien (=Spuren der Glaskügelchen) dargestellt, und wir sehen, dass die Dehnung in einer Richtung ausgeführt wird, während die Ausdehnung in der zweiten Richtung konstant gehalten und in der dritten Richtung gestaucht wird.

Anordnung planare Dehnung

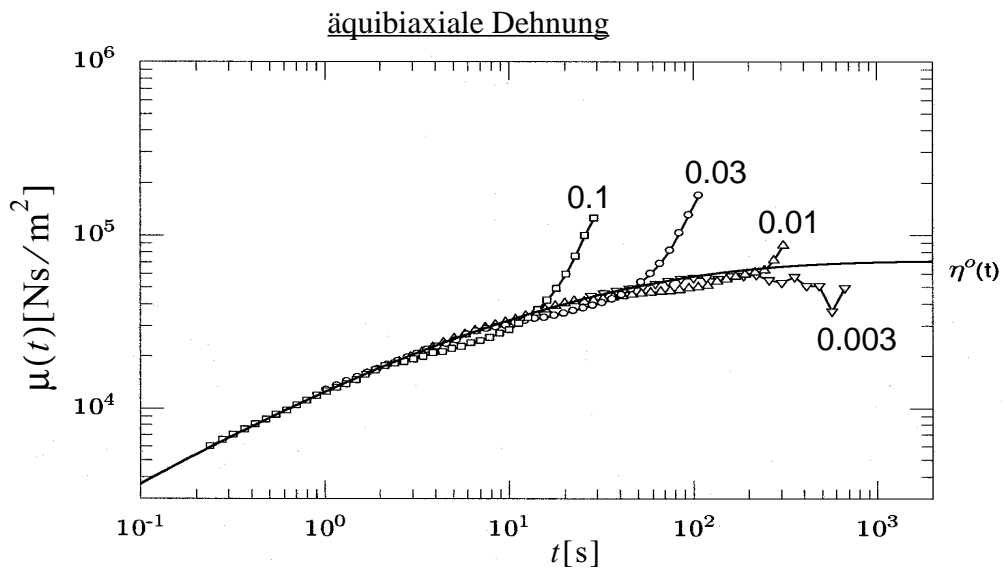


Stromlinien

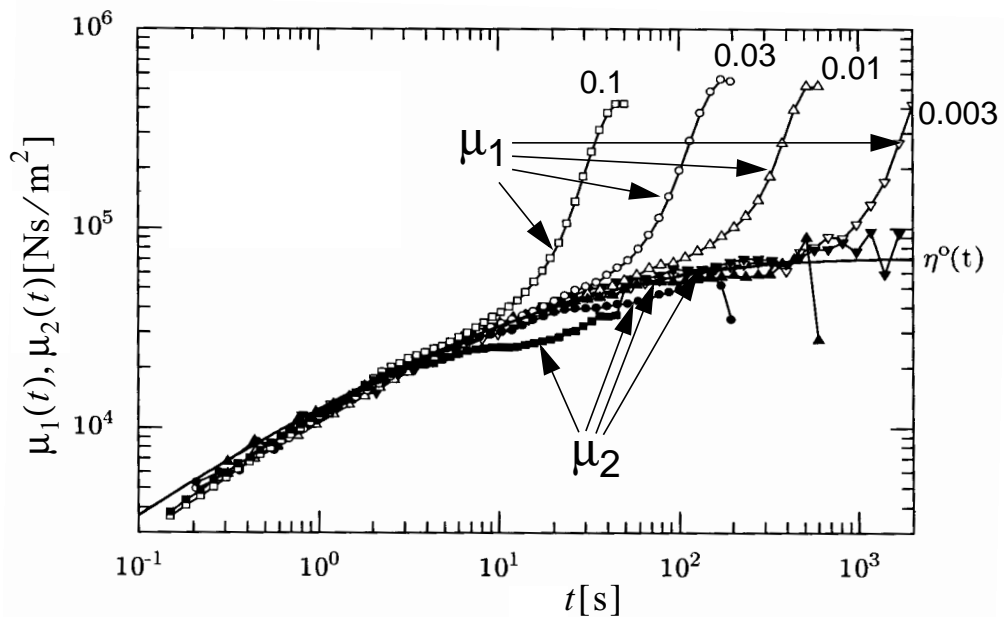


Im Prinzip können mit den Anordnungen für äquibiaxiale und planare Dehnung beliebig komplizierte Dehnmodes realisiert werden, da die Geschwindigkeiten der Klemmen beliebig und unabhängig voneinander eingestellt werden können.

Schliesslich wollen wir Messergebnisse für eine LDPE-Schmelze bei $T=150^{\circ}\text{C}$ in äquibiaxialer und planarer Dehnung präsentieren (wiederum aus *ETH-Dissertation Peter Hachmann (1996)*). In untenstehender Abbildung sind die Viskositätsdaten $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ für äquibiaxiale Dehnung mit Dehngeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}=0.1, 0.03, 0.01$ und 0.003s^{-1} und die linear-viskoelastische Grenzkurve $\eta^{(0)}(t)$ dargestellt. Auch hier tritt bei höheren Dehngeschwindigkeiten verstärkte Verfestigung auf.

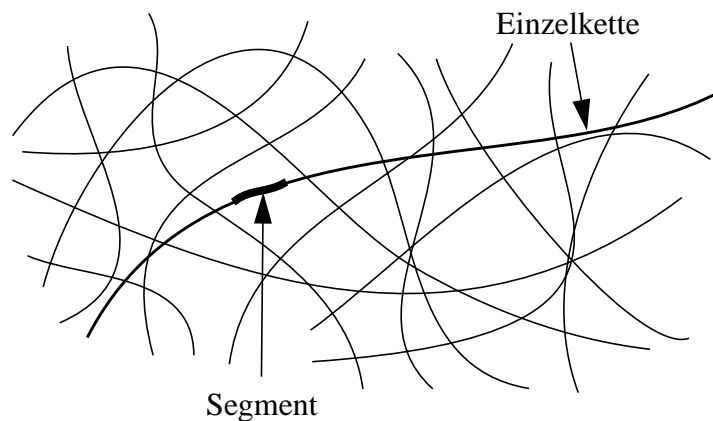


Bei der planaren Dehnung erhält man zwei verschiedene Dehnaviskositäten (μ_1, μ_2), die untenstehend dargestellt sind, wiederum für eine LDPE-Schmelze bei $T=150^{\circ}\text{C}$ und Dehngeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}=0.1, 0.03, 0.01$ und 0.003s^{-1} .



9.6 Reptationsmodelle für Polymerschmelzen

Während es bei verdünnten Polymerlösungen genügt, das durch eine einzelne Kette bestimmte Verhalten zu untersuchen, hat man es bei Polymerschmelzen mit Systemen von massiv wechselwirkenden Ketten zu tun. *Mean-field*-artige Ideen zur Beschreibung von Polymerschmelzen sind Mitte der 70er-Jahre von Leuten wie P.-G. de Gennes, M. Doi und S.F. Edwards, sowie C.F. Curtiss und R.B. Bird entwickelt worden. Diese führen wiederum auf Einzelkettentheorien, bei denen die Wirkung der anderen Ketten in einer geeignet gemittelten Weise berücksichtigt wird. Sie beruhen auf der Vorstellung, dass sich die einzelnen Ketten aufgrund der Anwesenheit der anderen Ketten schlecht seitwärts und einfacher entlang der eigenen Kontur bewegen können. Da die Ketten bei polymeren Systemen viel länger sind als die für die Wechselwirkung typische Längenskala, werden schließlich nur einzelne Kettensegmente betrachtet, welche für die in der Rheologie wichtigen Spannungen relevant sind.



Die Reduktion vom Vielkettensystem zur Einsegmentbewegung ist unterschiedlich begründet worden. Nach *de Gennes* und *Doi-Edwards* bewegt sich die Einzelkette in einer *Röhre*, die durch die vielen anderen Ketten gebildet wird. Innerhalb dieser Röhre genügt es, aufgrund der Annahme des "*independent alignment*" nur einzelne Kettensegmente zu betrachten, die als genügend klein angenommen werden, so dass sie statistisch unabhängig sind. Andererseits gelangt man nach *Curtiss-Bird* zur Einsegmenttheorie, indem zuerst eine *anisotrope Mobilität* für die Einzelkettensegmente eingeführt wird (da die Mobilität aufgrund der anderen Ketten seitwärts stark eingeschränkt ist) und indem man dann die Annahme der "*smooth curvature*" trifft, nach der die Kontur auf der interessierenden Längenskala glatt ist.

Formal führen diese beiden Argumentationsweisen sehr ähnliche Modelle, obwohl ihnen ziemlich verschiedene Vorstellungen zugrunde liegen.

Skalengesetze

Mit einfachen, erstmals von *P.-G. de Gennes* (in *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, London (1979)) ausgeführten Argumenten können Skalengesetze für die Molekulargewichtsabhängigkeit der Relaxationszeitskala τ_d und des Diffusionskoeffizienten D hergeleitet werden.

In Abschnitt 7.3 haben wir im Rahmen der Statik gelernt, dass konzentrierte Polymerlösungen und Schmelzen ideales “*random walk*”-Verhalten zeigen im Sinne, dass

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} \sim Z^{1/2}.$$

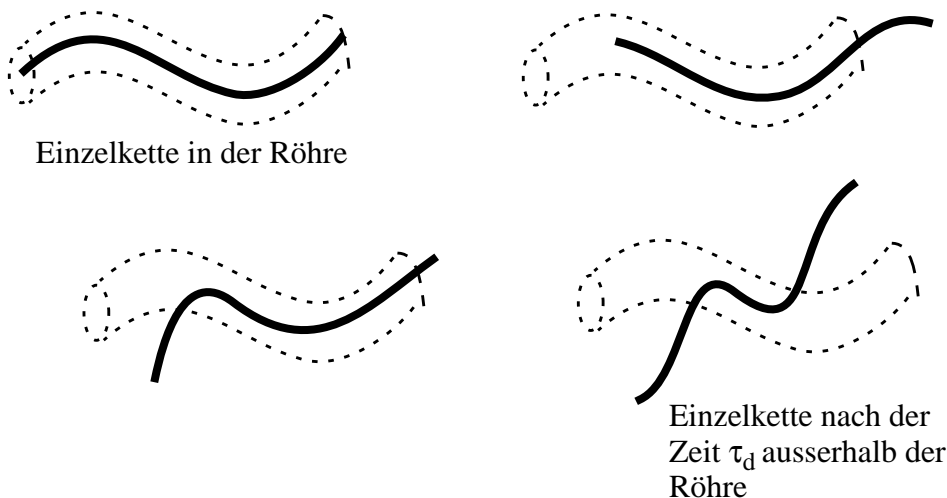
Es ist zu erwarten, dass dieses Verhalten in der Dynamik unverändert ist, da die Wechselwirkungen zwischen den Monomeren weitgehend abgeschirmt werden. Die Ketten bewegen sich in der Röhre in Röhrenrichtung. Diese Bewegung ist gedämpft durch Reibung mit der Röhre, weshalb der Kette ein Reibungskoeffizient zugeordnet wird, der proportional zur Kettenlänge ist

$$\zeta_{\text{Röhre}} \sim Z \quad (Z: \text{Molekulargewicht in "entanglement"-/Segmenteinheiten})$$

Gemäss der Nernst-Einstein-Relation ist der Diffusionskoeffizient für die Bewegung entlang der Röhre gegeben durch

$$D_{\text{Röhre}} \sim 1/\zeta_{\text{Röhre}} \sim 1/Z.$$

Die typische Relaxationszeitskala τ_d (“*disengagement time*”) ist definiert als die Zeit, welche die Kette benötigt, um durch das Hin- und Herschlängeln vollständig aus der ursprünglichen Röhre heraus zu diffundieren. Da die Konturlänge der Kette proportional zum Molekulargewicht (Z) ist



und mit den oben gefundenen Beziehungen erhalten wir

$$\tau_d = L^2 / D_{\text{Röhre}} \sim Z^3.$$

Wir haben bereits gesehen, dass wir mit der Scher-Null-Viskosität eine Skala für die längste Relaxationszeit in Verbindung bringen können, so dass die Relation

$$\boxed{\eta \sim \tau_d \sim Z^3}$$

zu erwarten ist. Wenn die Kette um die Konturlänge L entlang der Röhre diffundiert (was Z *random walk*-Schritten entsprechen würde), so diffundiert sie effektiv im Raum nur um die Distanz

$\sqrt{\langle R^2 \rangle} \sim Z^{1/2}$; für den experimentell beobachtbaren Diffusionskoeffizienten im Raum findet man dann

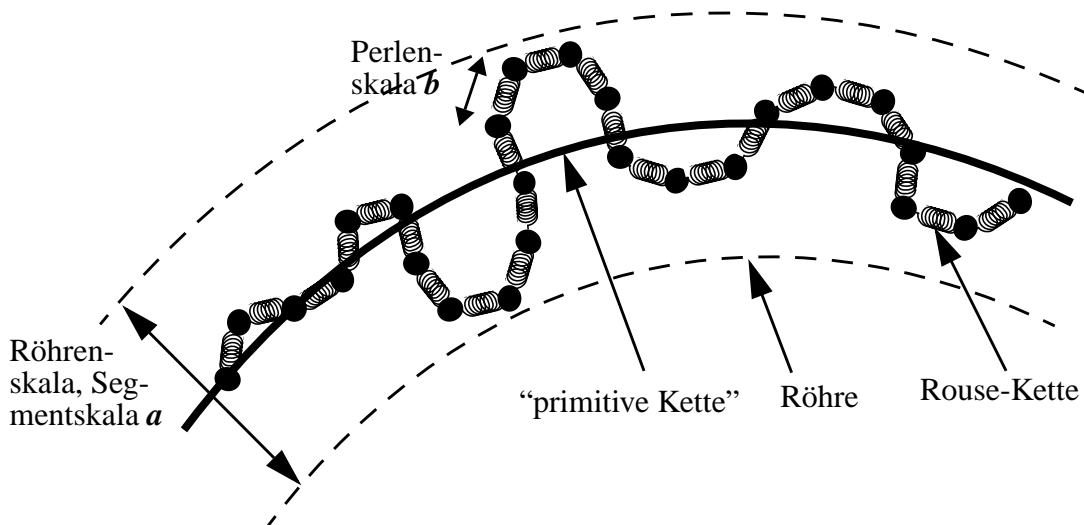
$$D = \langle R^2 \rangle / \tau_d \sim 1/Z^2.$$

Während für die Molekulargewichtsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D bei Polymer-schmelzen experimentell gute Übereinstimmung mit obenstehendem Resultat gefunden wurde, ist die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität durch den Exponenten 3.4 anstelle von 3 charakterisiert (siehe Abschnitt 9.2).

Röhrenbild auf kleinen Skalen

Das Röhrenbild wird oft auch benutzt, um Vorgänge auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen zu unterscheiden.

In der obenstehenden Illustration haben wir eine stark vereinfachte Kontur für die Einzelkette verwendet, welche in der Literatur unter dem Namen “primitive Kette” (oder englisch “*primitive chain*”) bekannt ist. Die eigentliche Kontur des Moleküls ist viel stärker verknäuelte, und die Bewe-



gung unterhalb der Segmentkala kann (wiederum vereinfacht) durch ein geeignetes Modell beschrieben werden, das *Rouse-Modell*. Um sowohl elastische als auch viskose Eigenschaften zu berücksichtigen, werden hier $N-1$ Federn und N Perlen zu einer Kette zusammengesetzt. Die entropischen Federkräfte werden “Hookesch” angenommen (mit Federkonstante H) und die Perlen mit einem Reibungskoeffizienten ζ_{Perle} versehen. Die verschiedenen Skalen können nun wie folgt beschrieben werden:

- Perlenskala: $b^2 = 3kT/H$ (Länge) und $\tau_{\text{loc}} = \frac{\zeta_{\text{Perle}}}{4H}$ (Zeit)
- Röhrenskala oder Segmentkala: a (Röhrendurchmesser) und mit der Anzahl Perlen pro Segment $N_e = a/b$ folgt für die Zeitskala gemäss der Rouse-Theorie

$$\tau_{eq} = \frac{\zeta_{Perle} N_e^2}{2H\pi^2} \sim N_e^2.$$

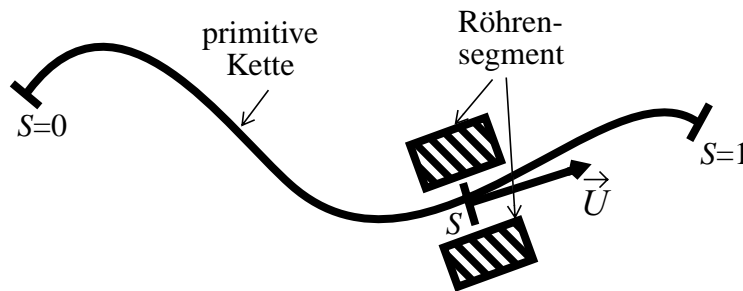
- **Kettenskala:** Länge $Nb^2 = Za^2$ ($Z = N/N_e$: Molekulargewicht in Segmenteinheiten) und für die Zeit das oben gefundene Verhalten

$$\tau_d = 6\tau_{eq}Z^3 \sim Z^3.$$

Mit verschiedenen Untersuchungsmethoden können die Vorgänge in der Polymerschmelze auf den verschiedenen Zeit- und Längenskalen untersucht werden. Wenn wir uns zum Beispiel für das Fließverhalten von Polymerschmelzen interessieren, so sind dafür die Eigenschaften auf grossen Skalen (τ_d) relevant. Für diesen Zweck genügt es, Einsegment-Theorien zu betrachten.

Viskoelastizität von Schmelzen

Die dynamischen Variablen in einer Einsegment-Theorie sind ein Orientierungsvektor \vec{U} (mit Länge 1) des Röhrensegments und ein reeller, dimensionsloser Parameter $S \in [0, 1]$, der angibt, welches Kettensegment der Polymerkette sich gerade im Röhrensegment mit der Orientierung \vec{U} befindet. Startet man bei $S=0$, so befindet sich das eine Kettenende im Röhrensegment; würde man S monoton von Null bis Eins variieren, so würde die Kette vollständig durch das Röhrensegment hindurchwandern, bis sich das andere Kettenende ($S=1$) darin befinden würde. Durch das Strömungsfeld wird die Kontur der Röhre deformiert und die Orientierung des Röhrensegmentes ändert sich gemäss



mungsfeld wird die Kontur der Röhre deformiert und die Orientierung des Röhrensegmentes ändert sich gemäss

$$\frac{d\vec{U}}{dt} = (\underline{\delta} - \vec{U}\vec{U}) \cdot \underline{\kappa}(t) \cdot \vec{U} \quad .$$

($\underline{\delta}$: Einheitstensor, $\underline{\kappa} = (\vec{\nabla}\vec{v})^T$: transponierter Geschwindigkeitsgradiententensor). Das Kettensegment führt entlang der Röhre eine Diffusionsbewegung aus, und die Variable S ist eine Diffusion mit charakteristischer Zeit $\pi^2\tau_d$. Wenn eines der Kettenenden das Röhrensegment bei $S=0$ oder $S=1$ verlässt, so wird die Variable S reflektiert und es wird eine neue, zufällige Orientierung des Röhrensegmentes generiert. Durch diese Randbedingung werden die Bewegungsgleichungen für \vec{U} und S gekoppelt.

Wichtig für das Fließverhalten ist der Spannungstensor, da dieser in die Impulsbilanzgleichung eingeht. Im *Curtiss-Bird*-Modell ist er gegeben durch

$$\underline{\underline{p}}(t) = 3Znk_B T \left\{ \frac{1}{3} \underline{\underline{\delta}} - \langle \vec{U} \vec{U} \rangle - \varepsilon \pi^2 \tau_d \underline{\underline{\kappa}}(t) : \langle S(1-S) \vec{U} \vec{U} \vec{U} \vec{U} \rangle \right\},$$

wobei Z die Anzahl der flexiblen Einheiten pro Kette (\sim Molekulargewicht), n die Anzahl Polymerketten pro Volumeneinheit und ε der sogenannte “*link-tension*”-Koeffizient ist, der im Doi-Edwards-Modell Null ist (ε charakterisiert die anisotropen Reibungseigenschaften von Polymerketten in einer Schmelze). Man kann nun versuchen, die funktionale Abhängigkeit des Spannungstensors von der Deformationsgeschichte zu bestimmen, die in die Dynamik des Orientierungsvektors \vec{U} explizit eingeht. In der Doi-Edwards-Theorie führt dies auf einen Spezialfall der (faktorierten) *K-BKZ-Gleichung*, die allgemein von folgender Form ist

$$\underline{\underline{p}}(t) = \int_{-\infty}^t M(t-t') \left[-\frac{\partial}{\partial I_1} W(I_1, I_2) \underline{\underline{B}}(t, t') + \frac{\partial}{\partial I_2} W(I_1, I_2) \underline{\underline{B}}^{-1}(t, t') \right] dt' .$$

Dabei beschreibt der sogenannte Finger-Tensor $\underline{\underline{B}}(t, t')$ Relativ-Deformationen in der Flüssigkeit (vergleiche zum Beispiel *R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, Dynamics of Polymer Liquids, Volume 1, Wiley (1987)*), und die Größen I_1, I_2 bezeichnen skalare Invarianten des Finger-Tensors, gegeben durch

$$I_1 = \text{tr}[\underline{\underline{B}}(t, t')] \quad \text{und} \quad I_2 = \text{tr}[\underline{\underline{B}}^{-1}(t, t')] = \frac{1}{2} \{ \text{tr}[\underline{\underline{B}}(t, t')]^2 - \text{tr}[\underline{\underline{B}}(t, t')] \} .$$

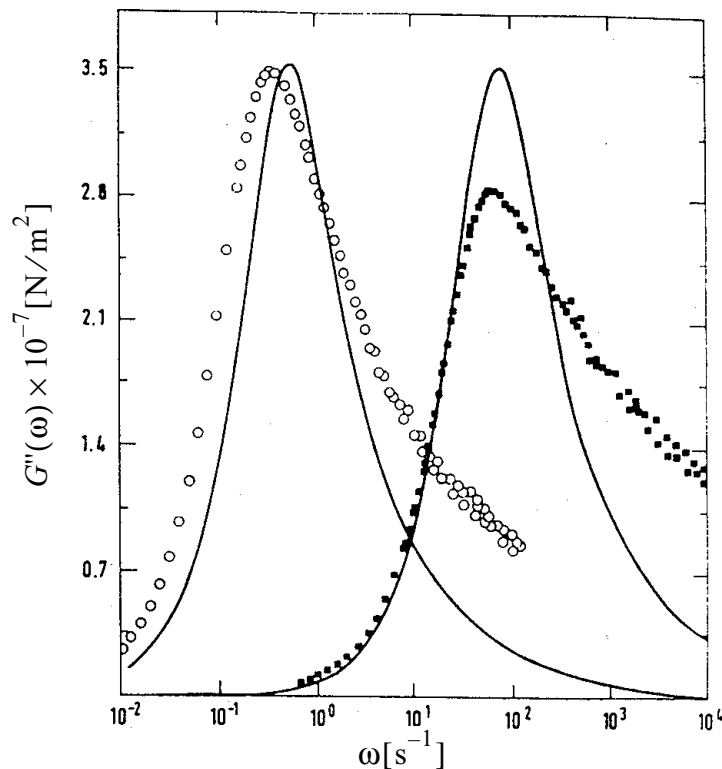
(Die dritte skalare Invariante $\det[\underline{\underline{B}}(t, t')]$ ist für inkompressible Flüssigkeiten identisch Eins!) Im Doi-Edwards-Modell lauten die *linear-viskoelastische Gedächtnisfunktion* M und die *Potentialfunktion* W

$$M(t) = \frac{96\eta_0}{\tau_d^2 \pi^4} \sum_{\substack{j=1 \\ j \text{ ungerade}}}^{\infty} e^{-j^2 t / \tau_d} \quad \text{und} \quad W(I_1, I_2) = 5 \int_{S^2} \log(\underline{\underline{B}} : \vec{U} \vec{U}) \frac{d\vec{U}}{4\pi} .$$

Der Summencharakter der Gedächtnisfunktion M , welche mit dem Relaxationsmodul G durch die Beziehung $M(t) = dG(t)/dt$ verknüpft ist (siehe Abschnitt 9.1), kommt zustande, indem die Statistik der Reflexionen von S an den Rändern richtig erfasst wird. Für die Scher-Null-Viskosität ausgedrückt durch die ursprünglich verwendeten Parameter findet man $\eta_0 = Zn_p k_B T \tau_d \pi^2 / 60 \sim Z^3$ (Zn_p ist als Entanglementdichte in einer Polymerschmelze unabhängig vom Molekulargewicht). In Strömungsberechnungen ist es relativ aufwendig, die obige Potentialfunktion W auszuwerten, weshalb oft die *Currie-Näherung*

$$W(I_1, I_2) \approx 5 \log \left(I_1 + 2 \sqrt{I_2 + \frac{13}{4}} \right)$$

benutzt wird.



Lineare Viskoelastizität

Aus der linear-viskoelastischen Gedächtnisfunktion M können wir leicht das Relaxationszeitspektrum ablesen, welches gegeben ist durch $\tau_j = \tau_d / j^2$, und für die Gewichte erhält man $G_j = 24Zn_p k_B T / (5\pi^2 j^2)$, wobei j nur die ungeraden Zahlen durchläuft.

Beispielsweise folgt daraus für den Verlustmodul gemäss Abschnitt 9.1

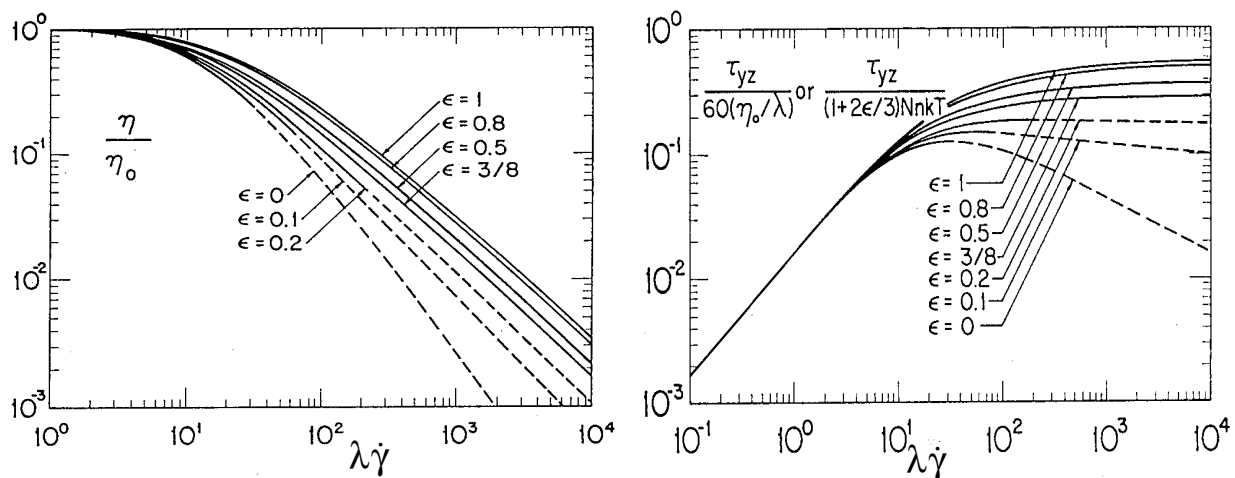
$$G''(\omega) = \frac{24Zn_p k_B T}{5\pi^2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \text{ ungerade}}}^{\infty} \frac{1}{j^2} \frac{\omega \tau_d / j^2}{1 + (\omega \tau_d / j^2)^2}$$

Das linear-viskoelastische Verhalten wird durch die längste Relaxationszeit $\tau_1 = \tau_d$ dominiert. Die obenstehende Abbildung (aus *J. des Cloizeaux, Macromolecules*, 23, 3992-4006 (1990)) zeigt einen gleichzeitigen Fit von Verlustmodul-Daten für zwei monodisperse Polybutadiene Proben durch das Doi-Edwards-Modell, wobei angenommen wird, dass τ_d mit der dritten Potenz des Molekulargewichts wächst. Dem linken Peak entspricht ein Molekulargewicht von 355'000 und dem rechten das Molekulargewicht 70'900. Offenbar können die Daten nur schlecht gefittet werden, die experimentellen Kurven sind breiter, und die Breite wächst mit abnehmendem Molekulargewicht. Offenbar müssen weitere Prozesse berücksichtigt werden, welche zu einer Verbreiterung des G'' -Peaks führen.

Nach des Cloiseaux können die theoretischen Kurven verbessert werden, indem die Idee der “double reptation” angenommen wird. Dabei wird berücksichtigt, dass auch die umliegenden Ketten, welche die Röhre bilden, eine Reptationsbewegung ausführen. Dadurch verliert die Röhre allmählich das Gedächtnis an ihre ursprüngliche Form, und für die in der Röhre reptierende Probekette wird allmählich die Zwangsbedingung an die Orientierung der Kettensegmente aufgehoben (“constraint release mechanism”).

Nichtlineare Viskoelastizität

Auch hier ergeben sich Probleme in der Doi-Edwards-Theorie ($\epsilon = 0$) und in der Curtiss-Bird-Theorie für kleine “link tension”-Koeffizienten. Für $\epsilon < 3/8$ fällt die Viskosität bei grossen Scher-



geschwindigkeiten schneller ab als $1/\dot{\gamma}$, und somit fällt bei genügend grossen Schergeschwindigkeiten auch die Schubspannung nach Null ab, wie obenstehende Abbildung illustriert (aus R.B. Bird, H.H. Saab, C.F. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **77**, 4747-4757 (1982)). Ein solches Verhalten ist strömungsdynamisch nicht akzeptabel, da es zu Instabilitäten führt, die offenbar nicht beobachtet werden. Bei einer Scherung des Materials würden sich zwei Bereiche mit Schubspannung Null ausprägen, nämlich Bereiche mit Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = 0$ und Bereiche mit $\dot{\gamma} = \infty$ (an den Rändern).

Literatur

1. R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 1, Fluid Dynamics*, Chapters 2, 3, 5 (Wiley, New York, 1987).
2. J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers* (Wiley, New York, 1980).
3. H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, *An Introduction to Rheology* (Elsevier, Amsterdam, 1989).
4. G. Strobl, *The Physics of Polymers* (Springer, Berlin, 1996).
5. P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, London, 1979).
6. M. Doi, S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon Press, Oxford, 1986).