

Friedrich Rudolf Schwarzl

Polymer- mechanik

Struktur und mechanisches
Verhalten von Polymeren



Springer-Verlag



Friedrich Rudolf Schwarzl

POLYMER- MECHANIK

Struktur und mechanisches Verhalten
von Polymeren

Mit 266 Abbildungen

Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York
London Paris Tokyo
Hong Kong

Professor Dr. Friedrich Rudolf Schwarzl

Institut für Werkstoffwissenschaften V
Universität Erlangen-Nürnberg
Lehrstuhl für Kunststoffe
Martensstraße 7
8520 Erlangen

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Schwarzl, Friedrich Rudolf:
Polymermechanik : Struktur und mechanisches Verhalten von
Polymeren / Friedrich Rudolf Schwarzl. – Berlin ; Heidelberg ;
New York ; London ; Paris ; Tokyo ; Hong Kong : Springer,
1990

ISBN-13:978-3-642-64858-8 e-ISBN-13:978-3-642-61506-1

DOI:10.1007/978-3-642-61506-1

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1990

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Satz: Fotosatz-Service Köhler, Würzburg-Heidingsfeld

2151/3020-543210 – Gedruckt auf säurefreiem Papier

Für
Romana
meine unvergeßliche Frau.

Vorwort

Dieses Lehrbuch ist – wie die meisten seiner Art – aus den Bedürfnissen der Hochschulausbildung entstanden. Der Autor hat während der letzten 15 Jahre seiner Tätigkeit an der Universität einen Teil der Ausbildung von Ingenieuren der Kunststofftechnik im Hauptstudium mit einem viersemestrigen Vorlesungszyklus für die fünften bis achten Semester übernommen. Der Stoff dieser Vorlesungen wurde von keinem Lehrbuch im deutschsprachigen Raum abgedeckt. Deshalb entstanden nach und nach Skripten dieser Vorlesungen und dann schließlich das vorliegende Werk.

Die Stoffauswahl ergab sich aus dem Vorlesungsplan. Während die Chemie der makromolekularen Stoffe anderweitig behandelt wurde, sollte der erste Teil des Zyklus eine Einführung in den Aufbau und die Struktur der Polymere vom physikalischen Standpunkt aus vermitteln. Dazu gehören auch Begriffsbildung und Bestimmungsmethoden von Molekulargewichten, ein qualitatives Bild des molekularen Aufbaues der verschiedenen Typen der Polymere, die Bewegungsmöglichkeiten ihrer Moleküle und Molekülteile und die sich daraus ergebenden Aggregatzustände dieser Stoffe.

Die für den Ingenieur wichtigste Anwendung der Kunststoffe ist die als mechanisches Konstruktionsmaterial. Im Gegensatz zu den klassischen Werkstoffen, für die die technische Mechanik auf der Grundlage der Hooke'schen Elastizitätstheorie ein ausreichendes Fundament bildet, ist für Kunststoffe während der letzten Dezennia ein neues Fundament zur Beschreibung des mechanischen Deformationsverhaltens als nötig erkannt und entwickelt worden: Die Theorie des linear-visko-elastischen Verhaltens. Diese Theorie und ihre Anwendung auf die technische Mechanik der Kunststoffe wird im zweiten Teil dieses Lehrbuches besprochen. Dabei wird auch auf die molekularen Ursachen der verschiedenen Relaxationsprozesse der Polymere eingegangen.

In der Technologie der Kunststoffverarbeitung sind die thermischen Eigenschaften der Kunststoffe sehr wichtig. Eine kurze Beschreibung dieser Eigenschaften erschien deshalb nötig; sie wird im dritten Teil des Buches gegeben.

Bei makromolekularen Werkstoffen findet man im Gegensatz zu den niedermolekularen oft große Deformationen vor dem Auftreten von Brucherscheinungen. Diese spielen bei der Behandlung des Deformationsverhaltens von vernetzten Kautschuken und des Fließverhaltens von polymeren Schmelzen eine wesentliche Rolle. Diese Betrachtungen bilden den vierten Teil des Buches.

In diesem Teil wird die geometrisch-mathematische Beschreibungsweise großer Deformationen behandelt, dann die allgemeinen für alle Stoffe gültigen Erhaltungssätze. Die beiden wichtigsten Beispiele des rheologischen Verhaltens bei großen Deformationen werden im Detail beschrieben: Die großen Deformationen elastischer, vernetzter Kautschuke und die Rheologie der Polymerschmelzen. Die Technologie der Kunststoffverarbeitung hingegen ist ausgeklammert, um den Umfang des Buches nicht zu stark anwachsen zu lassen.

Bei der Beurteilung der Darstellung des Stoffes möge der Leser bedenken, daß es Ziel dieser Arbeit ist, dem im übrigen in Physik, Chemie und Mathematik ausreichend vorgebildeten Studenten eine Anleitung zu geben, die für ihn wichtigen phänomenologischen Theorien des mechanischen Verhaltens der Polymere zu verstehen und anzuwenden. Der Autor hat sich dabei von der Erfahrung leiten lassen, daß es in Wissenschaft und Lehre stets möglich ist, die wesentlichen Gedanken einer Theorie, die man selbst gut verstanden hat, in verständlicher Weise an Dritte zu vermitteln, auch ohne einen Wust von Formeln zu verwenden.

Deshalb werden die Theorien, die dem Ingenieur als bleibendes Rüstzeug dienen sollen, von der Basis her aufgebaut. Dabei werden nur soviel Formeln und Symbole eingeführt, wie dem Autor für eine spätere Verwendung als angemessen erscheint. Stets wird versucht, die Theorie durch Angabe von Beispielen zu verdeutlichen, ohne dabei Anspruch auf Vollständigkeit erheben zu wollen.

In Fällen, in denen eine strenge Behandlung eines Problems zu viel mathematischen Aufwand erfordert hätte, wird auf eine detaillierte Darstellung der Theorie verzichtet. In solchen Fällen werden die Grundgedanken der Theorie in Worten formuliert, ihre Gültigkeitsgrenzen angegeben und das wesentliche Resultat ohne weitere Ableitung besprochen. Ein Zitat verweist dann den Leser auf eine ausführlichere Darstellung.

Schließlich wurde bewußt in vielen Fällen davon abgesehen, molekulare Theorien oder Vorstellungen, die die mechanischen Relaxationserscheinungen bei Polymeren beschreiben sollen, zu besprechen. Diese Theorien sind oft so kompliziert, daß sie nicht bis zur Phase der Anwendung weitergeführt werden können und deshalb dem Experimentator nicht viel nützen. In anderen Fällen, in denen starke Vereinfachungen eingeführt werden müssen, um eine molekulare Theorie bis zur Anwendungsreife durchzurechnen, stellt sich dann heraus, daß die Voraussagen nicht mit dem experimentellen Erfahrungsmaterial im Einklang stehen. Deshalb werden oft die Grundgedanken der molekularen Vorstellungen nur bildlich und qualitativ in Worten angedeutet.

Eine Ausnahme bildet ein besonders wichtiger Fall. Dies ist die statistische Theorie der möglichen Konformationen von Makromolekülen, die im ersten Teil in Kap. 4 besprochen wird und die die Grundlage für das Verständnis der meisten für makromolekulare Substanzen typischen Eigenschaften bildet. Aus der Weiterentwicklung dieser Theorie ergibt sich dann die molekulare Erklärung des Deformationsverhaltens von Kautschuken und das Verständnis der Rheologie der Polymerschmelzen als temporäre Verschlaufungsnetzwerke.

Der Autor hofft, daß es gelungen ist, einen verständlichen Überblick über die Zusammenhänge zwischen Molekularprozessen und mechanischen Eigenschaften polymerer Substanzen zu vermitteln.

Schließlich möchte ich mich bei den zahlreichen Kollegen und Mitarbeitern bedanken, die in gemeinsamer Arbeit und häufigen Diskussionen direkt und indirekt mitgeholfen haben, den Stoff dieses Lehrbuches aufzubereiten. Während meiner 23-jährigen Tätigkeit bei der Forschungsorganisation TNO in den Niederlanden habe ich besonders viel von den Kontakten mit Prof. Dr. A.J. Staverman, dem leider viel zu früh verstorbenen Prof. Dr. H.C. Brinkman, den Herren Dr. ir. J. Heijboer, Prof. Dr. H. Janeschitz-Kriegl, Prof. Dr. ir. L.C.E. Struik und Prof. Dr. ir. A.K. van der Vegt profitiert. Während meiner nunmehr 16-jährigen Dienstzeit an der Universität haben mich die Herren Dr. R. Greiner, Doz. Dr. G. Hartwig, Dipl. Ing. J. Kaschta, Dr. G. Link, Dr. W. Pfandl, Prof. Dr. M.H. Wagner, Dipl. Ing. M. Wolf und Dr. F. Zahradnik wirkungsvoll unterstützt, indem sie mir viele experimentelle Resultate zur Verfügung gestellt und diese mit mir diskutiert haben.

Herrn Dr. ir. J. Heijboer danke ich für die Mühe, das Manuskript gründlich durchgesehen zu haben, woraus sich viele wertvolle Anregungen und Verbesserungen ergeben haben.

Frau M. Bartels danke ich für ihre wertvolle Hilfe bei der Endredaktion des Manuskriptes.

Erlangen, im März 1990

Friedrich R. Schwarzl

Inhaltsverzeichnis

Teil I Molekularstruktur und Aggregatzustände von Polymeren

1	Einleitung	1
1.1	Literaturauswahl	1
1.2	Historisches	1
1.3	Einteilung der makromolekularen Stoffe	2
1.4	Kurzzeichen, Firmenbezeichnungen	3
1.5	Ökonomische Bedeutung makromolekularer Stoffe	4
1.6	Die Rolle der Kunststoffe in der Ökologie	7
1.7	S.I.-Einheiten	10
1.8	Literatur	12
2	Molekularmasse und räumliche Gestalt der Makromoleküle	13
2.1	Die Molekularmasse und ihre Verteilung	13
2.2	Räumliche Gestalt und mikrobrownsche Bewegung der Makromoleküle	22
2.3	Taktizität der Vinylpolymeren	24
2.4	Literatur	25
3	Das Makromolekül in Lösung	26
3.1	Verdünnte Lösungen	26
3.2	Thermodynamische Eigenschaften der Lösung	27
3.3	Osmometrie	33
3.4	Viskosimetrie	41
3.5	Lichtstreuung	51
3.6	Gel-Permeations-Chromatographie	56
3.7	Literatur	61
4	Die statistische Gestalt der Makromoleküle	62
4.1	Die Irrflugkette	62
4.2	Die statistische Gestalt der Makromoleküle in θ -Lösung	67
4.3	Die statistische Gestalt der Makromoleküle in guten Lösungen	73
4.4	Gestalt der Makromoleküle im Glaszustand, im gummi-elastischen Zustand und in der Schmelze	73
4.5	Literatur	74

5	Struktur und Aggregatzustände der makromolekularen Stoffe	75
5.1	Einteilung der makromolekularen Stoffe	75
5.2	Strukturbild der amorphen Polymere	84
5.3	Aggregatzustände der unvernetzten, amorphen Polymere	86
5.4	Einfluß von Molekulargewicht und Vernetzung	92
5.5	Struktur der teilkristallinen Polymere	96
5.6	Aggregatzustände der teilkristallinen Polymere	101
5.7	Literatur	107
6	Spezifisches Volumen der makromolekularen Stoffe	108
6.1	Dilatometrie	108
6.2	Das spezifische Volumen amorpher Polymerer	110
6.3	Das spezifische Volumen teilkristalliner Polymerer	118
6.4	Literatur	120
Teil II	Technische Mechanik von Polymeren	121
7	Das Zug-Dehnungs-Verhalten von Polymeren	123
7.1	Der Zugversuch	123
7.2	Zug-Dehnungs-Diagramm von Stahl	124
7.3	Zug-Dehnungs-Verhalten von Polymeren	125
7.4	Beschreibung des Deformationsverhaltens von Polymeren	129
7.5	Literatur	130
8	Lineares visko-elastisches Deformationsverhalten der Polymere in einfacher Scherung	131
8.1	Kriech- und Erholungsversuch; Spannungsrelaxation	131
8.2	Das Superpositionsprinzip	136
8.3	Spektren	141
8.4	Das Kriecherholungsexperiment	147
8.5	Verlauf der Kriechfunktion für amorphe Polymere	149
8.6	Der Zusammenhang zwischen Kriechen und Relaxation.	164
8.7	Schwingungsmessungen	172
8.8	Näherungsgleichungen zwischen meßbaren charakteristischen Funktionen	182
8.9	Das Scherverhalten von amorphen Polymeren	192
8.10	Literatur	200
9	Zeit-Temperaturverschiebung der mechanischen Eigenschaften	202
9.1	Das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip	202
9.2	Zeit-Temperatur-Verschiebung für den Glas-Kautschuk- Übergang	204
9.3	Zeit-Temperatur-Verschiebung für den Fließvorgang	211
9.4	Zeit-Temperatur-Verschiebung sekundärer Relaxationsprozesse im Glaszustand	215
9.5	Lage der Aggregatzustände amorpher Polymerer im Zeit-Temperatur-Diagramm	222
9.6	Literatur	223

10	Lineares visko-elastisches Verhalten isotroper Stoffe unter dreidimensionalen Spannungszuständen.	224
10.1	Komponenten des Spannungstensors und Gleichgewichtsbedingungen	224
10.2	Der Deformationstensor (für kleine Deformationen).	228
10.3	Zustandsgleichungen für isotrope, linear elastische Stoffe bei kleinen Deformationen (Hookesche Theorie)	231
10.4	Zustandsgleichung für isotrope, linear visko-elastische Stoffe bei kleinen Deformationen	233
10.5	Einfache Scherung	235
10.6	Isotrope Kompression	235
10.7	Einachsige Dehnspannung (der Zugversuch)	237
10.8	Verlauf der visko-elastischen Funktionen für amorphe, unvernetzte Polymere	241
10.9	Literatur	243
11	Die Torsion von Stäben	244
11.1	Elastischer, kreiszylindrischer Stab	244
11.2	Visko-elastischer, kreiszylindrischer Stab	246
11.3	Torsion von rechteckigen Stäben	247
11.4	Das Torsionskriechexperiment	249
11.5	Freie gedämpfte Torsionsschwingung (Torsionspendel)	253
11.6	Literatur	259

Teil III Thermische Eigenschaften von Polymeren

12	Spezifisches Volumen von Polymeren	261
12.1	Druck- und Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens	261
12.2	Eigenspannungen in Polymeren	266
12.3	Literatur	270
13	Spezifische Wärme	271
13.1	Spezifische Wärme von Polymeren.	271
13.2	Literatur	278
14	Wärmeleitung	279
14.1	Wärmeleitfähigkeit von Polymeren	279
14.2	Wärmeleitung im ruhenden Medium	283
14.3	Wärmeleitung und Wärmetransport im strömenden Medium	287
14.4	Literatur	288

Teil IV Das Verhalten der Elastomere und der Polymerschmelzen bei großen Deformationen

Literatur	289
---------------------	-----

15	Die Grundlagen der Theorie der großen Deformationen	291
15.1	Kinematik der großen Deformationen.	291
15.2	Deformationsgradient und Deformationstensoren	295
15.3	Deformationsgeschwindigkeitstensoren	300
15.4	Einfache Deformations- und Strömungstypen	302
15.5	Dynamik deformierbarer Media; die Erhaltungssätze	304
15.6	Hauptachsentransformation des Spannungstensors.	312
15.7	Hauptachsentransformation der Deformationstensoren und des Deformationsgeschwindigkeitstensors	318
15.8	Literatur	322
16	Große Deformationen elastischer Stoffe	323
16.1	Rheologische Zustandsgleichung für isotrope, rein elastische Stoffe 323	323
16.2	Die rheologische Zustandsgleichung für den idealen Kautschuk .	326
16.3	Statistische Theorie der Kautschuk-Elastizität	331
16.4	Literatur	337
17	Das rheologische Verhalten der Polymerschmelzen	338
17.1	Rheologische Zustandsgleichung für isotrope, rein viskose Flüssigkeiten.	338
17.2	Rheologische Zustandsgleichung der elastischen Flüssigkeit nach Lodge	339
17.3	Die zeitabhängige, einfache Scherung der Lodge-Flüssigkeit . . .	345
17.4	Das Viskositätsverhalten der Polymerschmelzen	354
17.5	Rheologische Zustandsgleichung der visko-elastischen Flüssigkeit nach Wagner.	366
17.6	Literatur	381
18	Viskosimetrie	383
18.1	Das Couette-Viskosimeter	383
18.2	Das dynamische Viskosimeter	388
18.3	Das Kapillar-Viskosimeter	395
18.4	Das Schlitz-Viskosimeter	402
18.5	Das Platten-Viskosimeter	406
18.6	Das Kegel-Platte-Viskosimeter	410
18.7	Literatur	416
	Nachweis übernommener Abbildungen	417
	Sachverzeichnis	421

Teil I

Molekularstruktur und Aggregatzustände von Polymeren

1 Einleitung

1.1 Literaturauswahl

Schwerpunkte des ersten Teils dieses Buches bilden der molekulare Bau der Kunststoffe, ihr Verhalten in verdünnter Lösung, die Aggregatzustände der Kunststoffe und ihre thermisch-mechanischen Eigenschaften. Es wurde keine Vollständigkeit der Stoffauswahl angestrebt; hierfür und für eine tiefergehende Behandlung sei auf die zitierte Literatur verwiesen.

1. Franck A, Biederick K (1984) Kunststoff-Kompodium. Vogel, Würzburg
2. Saechtling H (1986) Kunststoff Taschenbuch 23. Ausgabe, Hanser, München
3. Domininghaus H (1986) Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 2. Aufl. VDI-Verlag, Düsseldorf
4. Elias HG (1981) Makromoleküle, 4. Aufl. Hüthig & Wepf, Basel¹
5. Van Krevelen DW, Hoftyzer PJ (1976) Properties of Polymers. 2. Aufl. Elsevier, Amsterdam
6. Menges G (1984) Werkstoffkunde der Kunststoffe. Hanser, München
7. Viehweg R, Braun D (1975) Kunststoff-Handbuch I. Hanser, München¹
8. Flory PJ (1969) Statistical Mechanics of Chain Molecules. Interscience Publishers, New York¹
9. Flory PJ (1978) Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca¹

1.2 Historisches

Kunststoffe verdanken ihre Entwicklung zum Teil der Suche nach Ersatzstoffen für schwer zugängliche Rohstoffe während des ersten und zweiten Weltkrieges. Daher hatten Kunststoffe anfangs einen schlechten Namen als minderwertige Ersatzprodukte. Dies trifft heute schon lange nicht mehr zu. Kunststoffe wurden seither so stark weiter entwickelt, daß es sich nun um eine eigene Klasse von maßgeschneiderten Werkstoffen handelt. In vieler Hinsicht sind Kunststoffe den natürlichen Werkstoffen sogar überlegen. Wichtig ist dabei die *richtige, fachgerechte* Anwendung. In letzter Zeit haben die Kunststoffe viele klassische Werkstoffe mehr und mehr bei technischen Anwendungen verdrängt.

¹ schwerer für weiterführendes Studium.

Tabelle 1.1. Kleine Zeittafel der Kunststoffentwicklung

1839	Vulkanisation des Kautschuks (Goodyear)
1859	Vulkanfiber aus Zellstoff + $ZnCl_2$
1870	Zelluloid durch Nitrieren von Zellulose
1897	Kunsthorn aus Casein und Formaldehyd
1907	Bakelit aus Phenol und Formaldehyd (Baekeland)
1913	Polyvinylchlorid im Laboratorium (Klatte) größtechnische Herstellung 1931 bei I.G. Farben, Lu
1920	Staudinger: hochmolekularer Aufbau der Kunststoffe
1928	Herstellung von Polymethylmethacrylat bei Röhm & Haas
1930	Herstellung von Polystyrol bei I.G. Farben, Lu
1930	W. Kuhn: Knäuelstruktur der Makromoleküle
1933	Herstellung von Hochdruckpolyethylen bei I.C.I.
1935	Polyamid 6.6 (Carothers)
1946	Herstellung von Polytetrafluorethylen bei DuPont
1952	Niederdruckpolyethylen (Ziegler) bei Höchst
1952	Watson und Crick: Strukturaufklärung der DNS-Doppelhelix
1954	Polypropylen (Natta) Montecatini
1969	Flory: Statistische Mechanik der Knäuelmoleküle

Eine stark gekürzte Zeittafel der historischen Entwicklung findet man in Tabelle 1.1 (Für ausführliche Tabellen verweisen wir auf [4] und [6].)

Die ersten Kunststoffe wurden im 19. Jahrhundert durch Abwandlung von Naturprodukten erhalten. Erst in diesem Jahrhundert wurden neue makromolekulare Stoffe synthetisch hergestellt. Die großtechnische Herstellung der wichtigsten Kunststoffe erfolgt erst seit den Jahren 1940–1950.

Als Meilensteine der Forschung sind zu erwähnen die Erkenntnis des hochmolekularen Aufbaues der Kunststoffe durch Staudinger, die Erkenntnis der Knäuelstruktur der Makromoleküle durch Kuhn, die Strukturaufklärung des DNS-Moleküls als Träger der Erbeigenschaften durch Watson und Crick, die stereospezifische Polymerisation von Polypropylen durch Ziegler und Natta und die Entwicklung der statistischen Mechanik der Knäuelmoleküle durch Flory.

1.3 Einteilung der makromolekularen Stoffe

Wir beschränken uns in dieser Übersicht nicht auf die Behandlung der Kunststoffe, sondern betrachten diese allgemeiner als eine Teilklasse der makromolekularen Stoffe:

Makromolekulare Stoffe (Polymere) sind Stoffe, die aus sehr großen Molekülen aufgebaut sind $10^3 \text{ g/mol} < M < 10^7 \text{ g/mol}$.

Moleküle makromolekularer Stoffe haben eine Dicke von etwa 0,3 nm (= 3 Å) und eine Länge zwischen 3 und 100 000 nm (Fadenmoleküle). Sie bestehen hauptsächlich aus den Elementen C und H, manchmal auch aus O, N, Cl, F, Si und S.

Eine Einteilung der makromolekularen Stoffe ist nach drei verschiedenen Gesichtspunkten möglich und üblich, nämlich nach ihrer Entstehung, nach ihrem Verwendungszweck und nach ihrer molekularen Struktur.

1) *Einteilung der Polymere nach ihrer Entstehung in*

natürliche makromolekulare Stoffe:

Zellulose, Eiweiß, Naturkautschuk, Stärke, Nukleinsäuren.

modifizierte Naturstoffe:

Viskoseseseide, Zellwolle, Zelluloid, Papier, Kunsthorn.

vollsynthetische makromolekulare Stoffe:

Polymerisate PE, PP, PS, PVC, PMMA, POM, PTFE

Polykondensate PF, UF, MF, PA, Polyester

Polyaddukte PU, EP

Anmerkung: Polymerisate werden durch Polymerisation, Polykondensate durch Polykondensation und Polyaddukte durch Polyaddition hergestellt. (Vergleiche eine Einführung in die Chemie der Kunststoffe z. B. [4]). Über die Bedeutung der Abkürzungen siehe unter 1.4.

2) *Einteilung der Polymere nach ihrem Verwendungszweck*

Nach der Form, in der sie in den Handel gebracht werden, unterscheidet man:

Kunststoffe als Preßmassen oder Spritzgußmassen (Granulat oder Pulver)

Kunststoffe als Halbzeuge (Platten, Rohre, Profile)

Elastomere (Kautschuke)

Folien

Fasern

Schaumstoffe

Klebstoffe (Lösungen oder reaktive Mischungen)

Lacke (Suspensionen)

Sonderkunststoffe (Ionenaustauscher, Membrane)

3) *Einteilung der Polymere nach ihrer molekularen Struktur*

Diese Einteilung ist für das Verständnis der Eigenschaften die wichtigste. Beschränken wir uns auf Polymere in der nicht gelösten Form, dann finden wir folgende Möglichkeiten der Verknüpfung der Makromoleküle:

<i>Thermoplaste</i>	}	amorph,	lineare Makromoleküle ohne kristalline
		unvernetzt	Gebiete und ohne chemische Vernetzung.
	teilkristallin,	lineare Makromoleküle mit kristallinen	
<i>Elastomere</i>	}	unvernetzt	Gebieten und ohne chemische Vernetzung.
		amorph	weitmaschiges Netzwerk.
<i>Duroplaste</i>		amorph	engmaschiges Netzwerk.

1.4 Kurzzeichen für makromolekulare Stoffe, Firmenbezeichnungen

Auf dem ISO-Kongreß, Budapest 1965, wurden für makromolekulare Stoffe international übliche Kurzzeichen eingeführt (siehe Normblatt DIN 7728 [10]).

Die Kurzzeichen bestehen aus Abkürzungen der chemischen Bezeichnung in englischer Sprache und werden sehr viel verwendet.

Wir unterscheiden drei Begriffsbildungen bei der Bezeichnung von Kunststoffen, nämlich den chemischen Namen, das ISO-Kurzzeichen und den Handelsnamen. Letzterer wird auf phantasievolle Weise durch den jeweiligen Hersteller bedacht.

Beispiel:

Chemischer Name	Abkürzung	Handelsname	Hersteller
Polyvinylchlorid	PVC	Carina Corvic	Shell ICI
Strukturformel		Geon Hostalit Vestolit Vinnol Vinoflex	Goodrich Hoechst Hüls Wacker BASF

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{H} \\
 | \quad | \\
 -\text{C} - \text{C}- \\
 | \quad | \\
 \text{H} \quad \text{Cl}
 \end{array}$$

Für Informationen über Handelsnamen und Abkürzungen siehe Franck, Biederbick [1], Seite 333–335 sowie Elias [4], Seite 1070–1076.

1.5 Ökonomische Bedeutung makromolekularer Stoffe

Als Maß für die ökonomische Bedeutung verschiedener Werkstoffe betrachten wir ihre Jahresproduktion [11]. Das wichtigste Vergleichsobjekt für die Technik ist die Rohstahlerzeugung.

In Abb. 1.1 ist die Welt-Jahreserzeugung verschiedener Werkstoffe im logarithmischen Maßstab auf Gewichtsbasis dargestellt. Zum Vergleich wurde auch der Verlauf der Weltbevölkerung wiedergegeben. Die Erzeugung der meisten Werkstoffe ist im logarithmischen Maßstab während der letzten Decennia ungefähr linear mit der Zeit gewachsen. Die mittlere Zuwachsrate zwischen 1960 und 1980 betrug für die „konventionellen“ Werkstoffe Stahl und Kupfer etwa 4% pro Jahr; dies ist bedeutend höher, als die Zunahme der Weltbevölkerung mit 2% pro Jahr. Für Kunststoffe war die Zuwachsrate besonders hoch, 9% pro Jahr. (Kunststoffe befinden sich in der Wachstumsphase, konventionelle Werkstoffe eher in der Sättigungsphase.)

Als Beispiel einer Wirtschaft in der stabilisierten Phase gibt Abb. 1.2 ein Bild der Jahresproduktion in der BRD. Die Jahreserzeugung der Werkstoffe ist, wie auch die Einwohnerzahl, über längere Zeiträume praktisch konstant. Die auftretenden Schwankungen sind auf die Konjunkturzyklen zurückzuführen. Nur der Verbrauch an elektrischer Energie wächst mit etwa 3% per Jahr über die gezeigte Periode. Die Rohstahlproduktion war etwa 6 bis 7 mal so hoch wie die Kunststoffproduktion.

Die Jahreserzeugung der einzelnen Kunststoffe in der BRD im Jahre 1969 ist in Abb. 1.3 dargelegt [12]. Der Kunststoffmarkt wurde damals mengenmäßig durch drei Spitzenreiter beherrscht: PVC, PE und PS, die zusammen etwa 61%

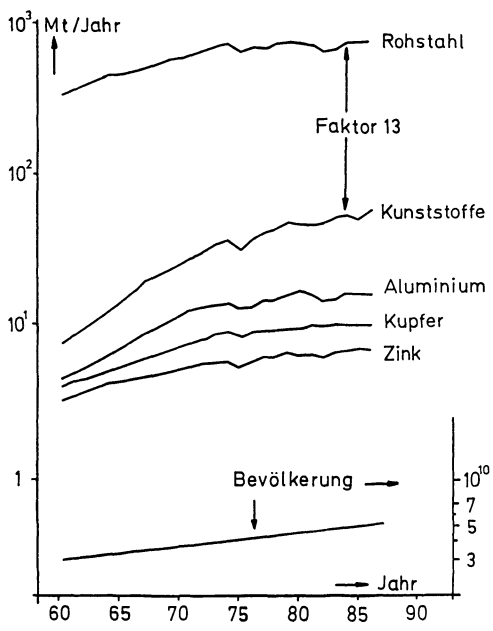


Abb. 1.1. Welterzeugung verschiedener Werkstoffe im logarithmischen Maßstab auf Gewichtsbasis; zum Vergleich die Entwicklung der Weltbevölkerung

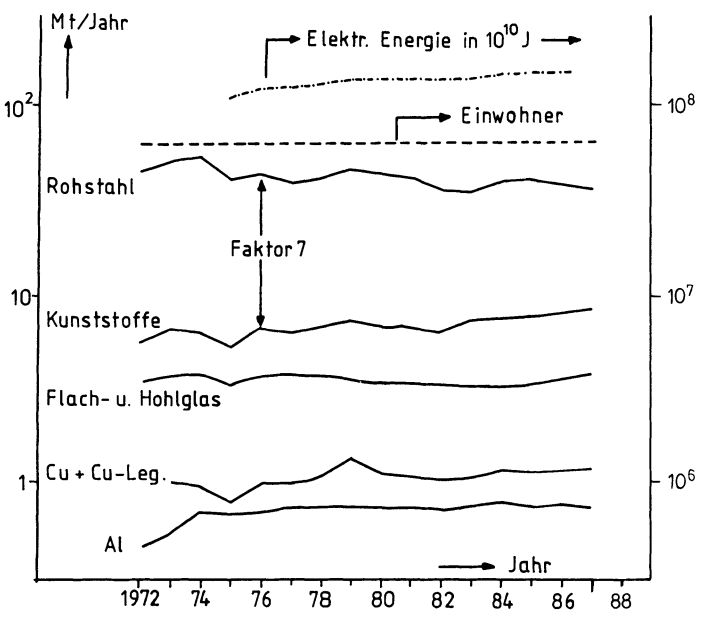


Abb. 1.2. Erzeugung verschiedener Werkstoffe in der BRD auf Gewichtsbasis

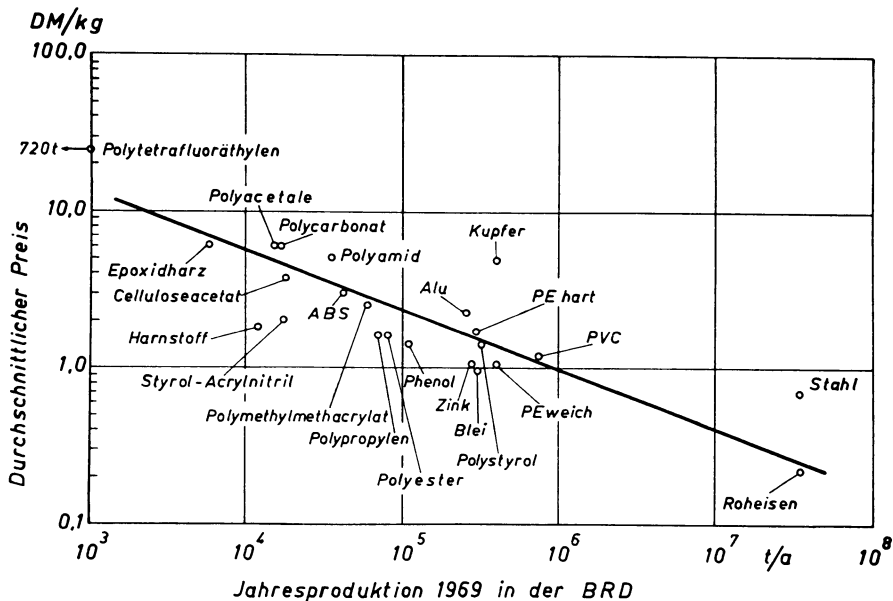


Abb. 1.3. Zusammenhang zwischen Preis und Jahreserzeugung verschiedener Kunststoffe im Jahre 1969 in der BRD nach Menges und Dalhoff [12]

Tabelle 1.2. Der Anteil verschiedener Polymerer am Weltverbrauch 1968 nach [13]

Kunststoffe	Kautschuke		Fasern		
Polyvinylchlorid	22%	Naturkautschuk	39%	Naturfasern	64%
Polyethylen	27%	Buna-S	42%	Zellulosefasern	17%
Polystyrol	12%	Polybutadien	7,5%	vollsynthetische	19%
übrige Kunstst.	39%	übrige Kautschuke	11,5%		

der Kunststoffherzeugung ausmachten. Der Zusammenhang zwischen Preis und Produktionsmenge

$$\log P = 1,1 - 0,4 \log V,$$

wobei P der Preis in DM pro kg und V das Produktionsvolumen in 10^3 t/a sind, gilt näherungsweise, sowohl für verschiedene Kunststoffe, als auch für die Preisentwicklung eines einzelnen Kunststoffes im Laufe der Zeit.

Der Anteil verschiedener Polymerer am Weltverbrauch 1968 ist in Tabelle 1.2 dargestellt. Spitzenreiter unter den Kunststoffen waren PVC, PE und PS, unter den Kautschuken Naturkautschuk und Buna-S. Bei den Faserstoffen wurde der Weltmarkt von den natürlichen Fasern und den Zellulosefasern beherrscht. Das Bild hat sich in den beiden letzten Jahrzehnten verändert. Bei den Kunststoffen hat sich das Polypropylen zu den Massenkunststoffen gesellt; das Verhältnis synthetischer Kautschuk zu Naturkautschuk ist auf 70% zu 30% angewachsen und bei den Fasern haben die vollsynthetischen die führende Rolle übernommen (Tabelle 1.3).

Tabelle 1.3. Verbrauch verschiedener polymerer Werkstoffe im Jahre 1978 bzw. 1985 in Westeuropa in kt/Jahr nach [14] und [15]

Kunststoffe (1985)		Kautschuke (1978)		Textilfasern (1985)			
PE	5800	ABS	400	Naturkautschuk	1100	Naturfasern	1760
PVC	2500	PA	260	synthetischer K.	2440	Zellulosef.	550
PS	1700	PC	88			vollsynthet. F.	2280
PP	1760	POM	68				

1.6 Die Rolle der Kunststoffe in der Ökologie

Mit dem starken Wachstum der ökonomischen Bedeutung der Kunststoffe und ihrer immer wichtiger werdenden Rolle in der Technik entstehen gleichzeitig neue Probleme im Zusammenhang mit Umwelt und Ökologie. In einem neueren Werk über Kunststoffe sollte deshalb diese Problematik nicht unerwähnt bleiben.

In diesem Kontext wollen wir kurz auf drei Punkte hinweisen: den Energieverbrauch, der für die Herstellung bzw. Wiederverwertung von Kunststoffen erforderlich ist, die bio- und ökologische Verträglichkeit von Kunststoffen und das Abfallbeseitigungsproblem der Kunststoffe.

Da die Energieerzeugung mit den heute zur Verfügung stehenden Mitteln entweder risikoreich (Kernenergie) oder umweltbelastend (Verbrennung von fossilen Brennstoffen) ist, ist die Frage nach der Energie, die benötigt wird, um eine gewisse Menge eines Werkstoffes herzustellen, von wesentlicher Bedeutung.

In Tabelle 1.4 wurden die Energien aufgelistet, die schätzungsweise erforderlich sind, um diverse Werkstoffe erstmalig aus den Grundstoffen herzustellen, bzw. die Werkstoffe nach Wiedereinsammlung ein zweites Mal zu verarbeiten.

Tabelle 1.4. Geschätzter Energiebedarf zur Erzeugung bzw. Wiederverarbeitung von 1 kg eines Werkstoffes

Werkstoff	Energiebedarf in MJ/kg zur		Lit.
	erstm. Erzeugung	Wiederverarbeitung	
Rohstahl	44	mind. 0,69 + 0,29	[16]
Titan	370		[17]
Aluminium	182		[16]
Glas	3 – 6	1	[18]
LDPE	34 + 29		[16]
HDPE	33 + 58	0,27 + 0,29	[16]
PS	35 + 65	0,3	[16]
PVC	64 + 20	0,21	[16]
PP	147 + 20	0,34 + 0,19	[16]
PC	112 + 41	0,28	[16]
PA 6–6	132 + 64	0,33 + 0,20	[16]
POM	150 + 122	0,30 + 0,25	[16]

In der zweiten Spalte dieser Tabelle ist der Energiebedarf zur Herstellung der Werkstoffe auf Gewichtsbasis aufgelistet. Für die Kunststoffe wurde der Energieinhalt in zwei Teile gegliedert. Der erste Teil enthält die Energie, die zur Herstellung der Ausgangsprodukte und der Polymerisation, bzw. Polykondensation erforderlich ist; der zweite Teil ist die Verbrennungswärme des verwendeten Ausgangsstoffes. Nur der erste Teil sollte in den Vergleich mit einbezogen werden, weil nur dieser Anteil in der Umweltbelastung eine Rolle spielt.

Man sieht aus dieser Tabelle, daß der Energieverbrauch der Kunststoffe bei ihrer erstmaligen Herstellung überraschend hoch ist; er wird eigentlich nur von dem für Aluminium und Titan übertroffen. Beachtenswert niedrig ist der Energieverbrauch zur Herstellung von Glas¹.

Allerdings muß man bedenken, daß bei vielen technischen Anwendungen der Kunststoffe diese klassische Werkstoffe mit wesentlich höherem spezifischem Gewicht ersetzen, wobei etwa das gleiche Volumen des Kunststoffes zur Anwendung kommt. Deshalb ist ein Vergleich des Energieaufwandes auf Gewichtsbasis nicht immer angemessen. Vergleicht man den Energieaufwand auf Volumenbasis, dann liegen die Kunststoffe günstiger als alle anderen Werkstoffe, mit Ausnahme von Glas.

Das gilt, wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Kunststoffe, insbesondere für die Wiederverarbeitung. Allerdings ist dabei zu bedenken, daß nur ein Teil der Kunststoffe, und zwar die Thermoplaste im Prinzip wieder verarbeitet werden können. Der Energiebedarf zur Wiederverarbeitung ist in der dritten Spalte der Tabelle aufgelistet. Dies ist ein theoretisches Minimum, das aus dem Beitrag der mittleren spezifischen Wärme zum Aufheizen bis zur Verarbeitungstemperatur (erster Summand) und der Schmelzwärme (zweiter Summand) ohne Rücksicht auf Energieverluste abgeschätzt wurde². Wenn man annimmt, daß auf diese Weise zumindest die Größenordnung der Energie zur Wiederverarbeitung richtig geschätzt wurde, sieht man, daß diese etwa 1 MJ/kg beträgt, also um ein bis zwei Größenordnungen niedriger ist als der Energieaufwand zur erstmaligen Erzeugung. Wir schließen daraus, daß eine Wiederverarbeitung der Werkstoffe in allen Fällen ökologisch sehr wünschenswert ist, vorausgesetzt, sie ist technisch möglich und ökonomisch zulässig.

Vom Standpunkt der zur Herstellung oder Verarbeitung benötigten Energie sind also Kunststoffe sicher nicht als umweltfeindliche Produkte einzustufen. Nun zur Frage der Toxizität von Kunststoffen. Im allgemeinen sind Kunststoffe nicht toxisch, da sie wegen des makromolekularen Baues nicht sehr reaktiv sind und deshalb nicht in biologische Prozesse eingreifen. Ausnahmen von dieser Regel sind jedoch folgende:

1) Wenn aus irgendwelchen Gründen die makromolekularen Stoffe noch Monomere enthalten, oder sich aus den Polymeren durch Einfluß von Licht

¹ Die niedrigen Werte des Energieverbrauches zur Glasherstellung sind unter der Voraussetzung berechnet, daß die gesamte bei der Kühlung anfallende Abwärme sinnvoll wiederverwertet werden kann. Dies ist bei der Glasherstellung wegen der hohen Temperaturen der Schmelzöfen üblich und möglich.

² Für amorphe Polymere wurde nur der Beitrag der spezifischen Wärme berücksichtigt.

Tabelle 1.5. MAK-Werte einiger Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polymeren und eines Weichmachers

Ausgangsstoff	MAK-Wert, mg/m ³	Polymer
Acrylnitril	45	PAN
Bisphenol A	2,8	PC
Phosgen	0,4	PC
Butadien	2200	Buna
Epichlorhydrin	19	EP-Harze
Phenol	19	PF-Harz
Styrol	420	PS
Vinylchlorid	8	PVC
Diöctylphthalat	10	Weichmacher in PVC

oder Wärme Monomere zurückbilden, können diese toxisch sein, da fast alle Monomere wegen ihrer hohen Reaktivität sehr giftig sind. Dies sieht man aus Tabelle 1.5, in der die MAK-Werte verschiedener Monomere aufgelistet sind [19].

MAK-Werte (Maximale Arbeitsplatz Konzentrationen) sind die vom Gesetzgeber festgelegten zulässigen Höchstgrenzen der Konzentration eines Stoffes in der Luft an Arbeitsplätzen, in Einheiten von mg pro m³ Luft. Je niedriger der MAK-Wert, desto giftiger der entsprechende Stoff. Also ist Butadien z.B. verhältnismäßig harmlos, während Phosgen besonders gefährlich ist.

2) Ein weiterer Punkt ist die Tatsache, daß verschiedene Kunststoffe mit Weichmachern versetzt werden, bevor sie zur Anwendung gelangen (das bekannteste Beispiel ist Weich-PVC). Für PVC wird für diesen Zweck meistens Diöctylphthalat (DOP) verwendet, das sehr giftig ist. (Vgl. Tabelle 1.5).

3) Schließlich entstehen bei der Verbrennung von manchen Kunststoffen außer den normalen Verbrennungsprodukten CO₂ und H₂O auch giftige oder ätzende Gase. Ein berüchtigtes Beispiel ist PVC, das unter Abscheidung von HCl verbrennt. Wird PVC jedoch bei niedrigeren Temperaturen (600–800 °C) verbrannt, dann kann das hochgiftige Dioxin entstehen. Bei Verbrennung von PA oberhalb 360 °C entstehen Stickoxyde. Ein weiteres Gefahrenpotential ist die *gemeinsame* Verbrennung verschiedener Kunststoffe; so kann z.B. bei gemeinsamer Verbrennung von PC und PVC Phosgen entstehen. Diese Tatsachen sind nicht nur sehr hinderlich bei der Abfallbeseitigung von Kunststoffen, die oftmals durch Verbrennung geschieht, sie bilden auch eine besondere Gefahrenquelle im Falle eines Brandes. Dementsprechend sollte bei Verwendung von Kunststoffen in Fahrzeugen, Wohnräumen etc. nicht nur die Entflammbarkeit [20], sondern auch die Rauchgasentwicklung im Falle eines Brandes in die Auswahlkriterien mit einbezogen werden (Rauchgasklasseneinteilung).

Zur Frage der Abfallverwertung und Abfallbeseitigung von Kunststoffen verweisen wir auf eine ausführliche Übersicht [21], der wir einige wichtige Punkte entnehmen.

Abfälle entstehen bei der Kunststoffherstellung, der Kunststoffverarbeitung und nach Verwendung der Kunststoffprodukte. Die ersten beiden Abfallarten fallen mengenmäßig kaum ins Gewicht und der Abfall kann sofort problemlos wieder verwertet werden, was auch heute zum großen Teil bereits geschieht. Hier ergibt sich also kein Problem [21].

Anders ist dies beim Abfall, der nach der Verwendung anfällt. Diesen kann man einteilen in Abfall relativ kurzlebiger Produkte (z.B. Verpackungsmaterial) und in solchen langlebiger Produkte (z.B. Automobilbau). Nur die erste Art findet man im Hausmüll wieder und dies sind etwa 20–25% der verarbeiteten Kunststoffe [21]. Der Rest, 75% ist der sog. Industriegemüll, der bei Verschrottung anfällt.

Kunststoffe im Hausmüll und solche im Industriegemüll fallen in gemischter Art an und dies macht ihre Wiederverwertung zu einem äußerst komplizierten technischen Problem, dessen Lösung bis heute noch nicht gelungen ist. Deshalb werden diese Abfälle bis heute noch nicht wiederverwertet, sondern nur entsorgt. Daran hat auch eine getrennte Einsammlung von Kunststoffen beim Hausmüll vorläufig noch nicht viel ändern können.

Die Wiederaufarbeitung eines Kunststoffgemisches ist problematisch. Verschiedene Kunststoffe sollten bei verschiedenen Temperaturen verarbeitet werden. Selbst wenn eine gemeinsame Verarbeitung in manchen Fällen gelingt, sind die Produkte meistens minderwertig, weil viele Kunststoffe untereinander unverträglich sind. Ein Sortiervorgang vor der Wiederverarbeitung des Mülls erscheint deshalb fast unerlässlich.

Andere laufende Projekte betreffen die Verwertung von gemischtem Kunststoffmüll durch Pyrolyse zur Wiedergewinnung von Ausgangsprodukten für die Kunststoffherstellung [22], die Erzeugung von Schwelgas, das nach Reinigung kalorisch verwendet werden kann [23], und Hydrierungsverfahren zur Gewinnung von synthetischem Öl [24].

Da all diese Verfahren noch im experimentellen Stadium sind, wird der mit dem Müll anfallende Kunststoff zum Teil durch Verbrennung und zum Teil durch Deponieren entsorgt. Im Fall der Müllverbrennung trägt der Heizwert der Kunststoffe (etwa 46 MJ/kg) zur Ersparnis der erforderlichen Heizölzusätze¹ bei. Die Probleme im Zusammenhang mit den Abgasen konnten zwar gemildert, aber noch nicht vollständig gelöst werden. Abschließend muß gesagt werden, daß die Wiederverwertung bzw. Entsorgung des Kunststoffmülls ein noch ungelöstes technisches Problem darstellt, obwohl hieran intensiv gearbeitet wird.

1.7 S.I.-Einheiten

Vom 01. 01. 1978 an sind in der BRD die S.I.-Einheiten in Wirtschaft und Wissenschaft bindend vorgeschrieben.

¹ Der Heizwert von Rohöl ist etwa gleich groß = 44 MJ/kg.

S.I. = systeme international d'unités. Literatur: [25], [26]
Die Grundeinheiten im S.I.-System sind:

Physikalische Größe	Einheit	Abkürzung	relativer Meßfehler bei		Meßtechnik
			höchstem;	normalem Aufwand	
Länge	das Meter	m	10^{-10}	10^{-3} bis 10^{-4}	Kathetometer Endmaße
Zeit	die Sekunde	s	10^{-14}	10^{-5}	Frequenzzähler
Masse	das Kilogramm	kg	10^{-8}	10^{-5} bis 10^{-6}	Analysenwaage
Temperatur	das Kelvin	K		10^{-3} bis 10^{-4}	Thermoelement Widerstands- oder geeichtes Hg-Thermometer Dig. Multimeter
Stromstärke	das Ampere	A	10^{-6}	10^{-3}	
Lichtstärke	das Candela	cd			
Stoffmenge	das Mol	mol	10^{-4}	10^{-4}	

1 Mol = Stoffmenge eines Systems, das aus $6,0225 \cdot 10^{23}$ (gleichen) Teilchen besteht.

Einige für uns wichtige abgeleitete Einheiten sind:

Physikalische Größe	Einheit	Abkürzung	relativer Meßfehler bei		
			höchstem;	normalem Aufwand	
Dichte (= Masse/Volumen)		kg/m ³	10^{-6}	10^{-4}	Pyknometer
spezifisches Volumen (Volumen/Masse)		m ³ /kg = l/g	10^{-6}	10^{-4}	Pyknometer
Kraft	Newton	1 N = 1 kgm/s ²	10^{-6}	10^{-3}	Kraftmeßdose
Druck, Spannung, Modul	Pascal	1 Pa = 1 N/m ²	10^{-3}	10^{-2}	Druckgeber
Energie	Joule	1 J = 1 Nm		10^{-3}	(elektr. M)
Leistung	Watt	1 W = 1 J/s		10^{-3}	(elektr. M)
Viskosität (= Druck × Zeit)		1 Pas	10^{-3}	10^{-2}	Viskosimeter
Kinematische Viskosität (Visk./Dichte)		m ² /s	10^{-3}		
Frequenz	Hertz	1 Hz	10^{-14}	10^{-5}	Frequ. Zähler
elektr. Widerstand	Ohm	1 Ω = 1 W/A ²	10^{-8}	$4,10^{-3}$	Multimeter
elektr. Spannung	Volt	1 V = 1 W/A	10^{-6}	$3,10^{-4}$	Multimeter

Die in der vierten Spalte angegebenen relativen Meßfehler lassen sich heute erzielen [27], wenn man allerhöchsten meßtechnischen Aufwand treibt, wie beispielsweise in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig oder im National Bureau of Standards in Washington. In der fünften Spalte

sind die relativen Meßfehler angegeben, mit denen bei normalen Meßmethoden in der Technik gerechnet werden muß [28]. Sie beziehen sich auf die zugehörige Meßtechnik in Spalte 6. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß der relative Meßfehler sehr oft von dem Wert der Meßgröße abhängt (z. B. bei der Temperaturmessung). Ebenso ist zu berücksichtigen, daß Druck und Temperatur oft die Apparatur beeinflussen (z. B. bei elektrischen Meßverfahren). Wie man sieht ist es – von einigen Ausnahmen abgesehen – nicht sinnvoll, physikalische oder technische Größen in mehr als zwei bis drei (höchstens drei bis vier) signifikanten Ziffern zu dokumentieren. Der „Meßfehler“ in der Bestimmung der Stoffmenge (mol) rührt daher, daß für die Loschmidt'sche Zahl nur 4 bis 5 signifikante Ziffern bekannt sind.

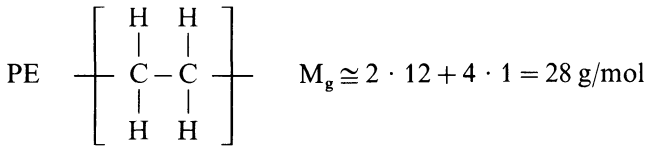
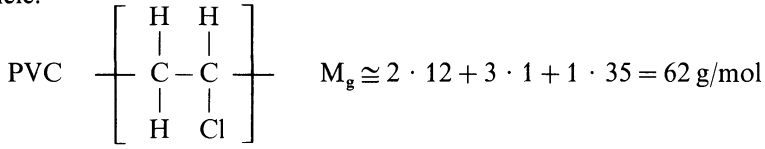
Zur Angabe von Zehnerpotenzen sind folgende Abkürzungen gebräuchlich:

T	tera	10^{12}	m	milli	10^{-3}
G	giga	10^9	μ	micro	10^{-6}
M	mega	10^6	n	nano	10^{-9}
k	kilo	10^3	p	pico	10^{-12}
			f	femto	10^{-15}

1.8 Literatur

- DIN Taschenbuch 21, Kunststoffe 3 (1984) Beuth, Berlin
- Statistisches Jahrbuch, Statistisches Bundesamt Wiesbaden
- Menges G, Dalhoff W (1971) Kunststoff Rundschau 18:1
- Broschüre „Plastics and Rubbers in Figures“, Ausgabe Kunststoff und Kautschuk Institut TNO, Delft 1970
- Allen PW (1979) Shell Polymers 3:38
- Brüggemann HM, Hersg. (1986) Kunststoffen 1986 terugblik en toekomst, Kunststoffen en Rubberinstitut TNO, Delft
- McCrum NG, Buckley CP, Bucknall CB (1988) Principles of polymer engineering, Oxford University Press, Oxford
- Zwicker U (1974) Titan und Titanlegierungen, Springer, Berlin Heidelberg New York
- Schaeffer HA (1985) Technologie des Glases, Skriptum Institut für Werkstoffwissenschaften III (Glas und Keramik), Universität Erlangen-Nürnberg
- Kühn R, Birett K (1986) Merkblätter gefährlicher Arbeitsstoffe, Verlag moderne Industrie, Landshut
- DIN 4102, (1985) DIN Taschenbuch 52, Beuth, Berlin, S. 67
- Brandrup J (1978) Kunststoffe, Verwertung von Abfällen in Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie Bd. 15, S. 411, Verlag Chemie, Weinheim
- Kaminsky W, Sinn H (1978) Kunststoffe 68:284
- Barich G (1987) Kunststoffe 77:758
- Luder P (1988) Swiss Plastics 10:35
- DIN 1301 (1985) DIN Taschenbuch 47, Beuth, Berlin
- Krist T (1973) Neue Internationale Einheiten. Fikentscher, Darmstadt
- Kind D (1986) Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig (private Mitteilung)
- Profos P (1974) Handbuch der industriellen Meßtechnik, Vulkan, Essen

Beispiele:



Da P eine ganze Zahl sein muß, kommen für M nur gewisse diskrete Werte in Betracht; nach (2) sind dies für große P ungefähr ganzzahlige Vielfache von M_g . Wir beschreiben die Molekularmassenverteilung, indem wir die Moleküle mit einer bestimmten Länge zählen oder wiegen.

Anzahl der Moleküle	Polymerisationsgrad	Molekularmasse	Massenanteil
n_1	P_1	$M_1 = P_1 M_g + \dots$	$W_1 = n_1 M_1 / N_L$
n_2	P_2	$M_2 = P_2 M_g + \dots$	$W_2 = n_2 M_2 / N_L$
\dots	\dots	\dots	\dots
n_i	P_i	$M_i = P_i M_g + \dots$	$W_i = n_i M_i / N_L$

$n_i \dots$ Anzahl der Moleküle mit der Molekularmasse M_i und dem Polymerisationsgrad P_i ; W_i ist ihr Massenanteil. Definition:

$$m_i = n_i M_i = N_L W_i \tag{3}$$

$$n_0 = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \quad \text{Gesamtanzahl der betrachteten Moleküle} \tag{4}$$

$$N_0 = \sum_{i=1}^{\infty} n_i P_i \quad \text{Gesamtanzahl der betrachteten Grundmoleküle} \tag{5}$$

Definition der *Häufigkeitsverteilungsfunktion* der Molekularmasse:

$$f(M_i) = n_i / n_0 = n_i / \sum n_i \tag{6}$$

$f(M_i)$ gehorcht der Normierungsbedingung

$$\sum f(M_i) = 1 \tag{7}$$

und läßt sich folgendermaßen statistisch deuten: $f(M_i)$ = relative Anzahl derjenigen Moleküle, deren Molmasse genau den Wert M_i besitzt oder = der Wahrscheinlichkeit, bei willkürlichem Herausgreifen ein Molekül mit der Molmasse M_i zu ziehen. $f(M_i) \dots$ diskrete Verteilungsfunktion (ist nicht definiert für Molmassen $M \neq M_i$).

Zur mathematischen Beschreibung ist es oft erforderlich, von der diskreten Verteilungsfunktion auf eine stetige überzugehen. Dies geschieht in zwei Schritten:

Schritt 1:

Erweiterung des Definitionsbereiches der Funktion $f(M_i)$. Wir legen um den Punkt M_i ein Intervall $[B_i, B_{i+1})$, wobei $B_i = (M_{i-1} + M_i)/2$ und $B_{i+1} = (M_i + M_{i+1})/2$ sind. Die Breite dieses Intervalles ist

$$b_i = B_{i+1} - B_i = (M_{i+1} - M_{i-1})/2 \quad (8)$$

$f(M)$ wird definiert als die relative Anzahl derjenigen Moleküle, deren Molmasse im Intervall $[B_i, B_{i+1})$ liegt; dann folgt

$$f(M) = f(M_i) \quad \text{für} \quad B_i \leq M < B_{i+1}$$

$f(M)$ ist eine Stufenfunktion, deren Sprungstellen genau an den Stellen B_i liegen. $f(M_i)$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül anzutreffen, das eine Molmasse im Bereich $B_i \leq M < B_{i+1}$ besitzt und $f(M_i) dM/b_i$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül anzutreffen, das eine Molmasse im Bereich $M_i \leq M < M_i + dM$ besitzt. Man definiert daher

$$g(M_i) = f(M_i)/b_i \quad (9)$$

Schritt 2:

P ist im allgemeinen so groß, daß man die Stufenfunktion $g(M_i)$ durch eine stetige Funktion $g(M)$ mit $g(M) = g(M_i)$ für $M = M_i$ ersetzen kann. $g(M)$ heißt *Häufigkeitsverteilungsdichte* der Molekularmasse und ist die Größe, die bei allen Integraldarstellungen auftritt; $g(M) dM$ ist die relative Anzahl der Moleküle mit einer Molekularmasse zwischen M und $M + dM$; z. B. gilt

$$\int_0^{\infty} g(M) dM = \sum_{i=1}^{\infty} \int_{B_i}^{B_{i+1}} g(M) dM \simeq \sum b_i g(M_i) = \sum f(M_i) = 1 \quad (7)$$

die Normierungsbedingung für die Häufigkeitsverteilungsdichte.

Neben der Häufigkeitsverteilungsfunktion (bzw. Häufigkeitsverteilungsdichte) wird oft noch eine andere Verteilungsfunktion der Molmassen definiert, die *Massenverteilungsfunktion* der Molekularmasse $h(M_i)$; diese ist der relative Massenanteil der Moleküle mit der Molmasse M_i :

$$h(M_i) = W_i / \sum W_i = m_i / \sum m_i = n_i M_i / (\sum n_i M_i) \quad (10)$$

Die entsprechende stetige Verteilungsfunktion, die *Massenverteilungsdichte* $w(M)$ wird durch eine zu (9) analoge Überlegung eingeführt:

$$w(M_i) = h(M_i)/b_i \quad (11)$$

$w(M) dM$ ist die relative Masse der Moleküle mit einer Molekularmasse zwischen M und $M + dM$.

Beide Verteilungsfunktionen sind normiert:

$$\sum_i h(M_i) = \int_0^{\infty} w(M) dM = 1 \quad (12)$$

Vergleicht man die Definitionen von $h(M_i)$ und $f(M_i)$ und verwendet man Gl. (9), (11) und (17), dann findet man folgenden Zusammenhang zwischen der Massenverteilungsdichte und der Häufigkeitsverteilungsdichte:

$$w(M) = M \cdot g(M)/M_n \quad (13)$$

Neben den differentiellen Verteilungsfunktionen $g(M)$ und $w(M)$ definiert man noch die kumulativen Verteilungsfunktionen als deren Integrale; so ist die *kumulative Massenverteilungsfunktion der Molmasse* definiert als das Integral:

$$W(M) = \int_0^M w(M) dM \quad (14)$$

$W(M)$ ist der relative Massenanteil aller Moleküle mit einer Molmasse kleiner oder gleich an M . Ist die Molmassenverteilung in der Form der diskreten Massenanteile W_i gegeben, dann läßt sich $W(M)$ folgendermaßen annähern:

$$W(M_i) \simeq \left[\frac{1}{2} \cdot W_i + \sum_{k=1}^{i-1} W_k \right] / \sum_{k=1}^{\infty} W_k \quad (15)$$

Bei den üblichen Bestimmungsmethoden der Molmassen erhält man – mit einer Ausnahme – nicht die ganze Verteilungsfunktion, sondern nur gewisse Mittelwerte; die wichtigsten sind:

- \bar{P} ... mittlerer Polymerisationsgrad
- M_n ... Zahlenmittelwert der Molmasse
- M_w ... Gewichtsmittelwert der Molmasse
- M_z ... z – Mittelwert der Molmasse
- M_v ... Viskositätsmittelwert der Molmasse

Zur Definition des *mittleren Polymerisationsgrades* denkt man sich die N_0 Grundmoleküle gleichmäßig auf die n_0 Moleküle verteilt; die so entstehenden Moleküle haben den mittleren Polymerisationsgrad:

$$\bar{P} = \frac{N_0}{n_0} = \frac{1}{M_g} \cdot \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{1}{M_g} \cdot \frac{\sum m_i}{\sum (m_i/M_i)} \quad (16)$$

Der *Zahlenmittelwert* der Molmasse M_n ist der mit Hilfe der Häufigkeitsverteilungsfunktion $f(M)$ gebildete Mittelwert von M :

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i/M_i)} = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = M_g \cdot \bar{P} \quad (17)$$

Der *Gewichtsmittelwert* der Molmasse M_w ist der mit Hilfe der Massenverteilungsfunktion $h(M)$ gebildete Mittelwert von M :

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} \quad (18)$$

Der z-Mittelwert der Molmasse M_z ist das Verhältnis des Häufigkeitsmittelwertes von M^3 zum Häufigkeitsmittelwert von M^2 :

$$M_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{\sum m_i M_i^2}{\sum m_i M_i} \quad (19)$$

Die a-te Potenz des *Viskositätsmittelwertes* M_v ist gleich dem Gewichtsmittelwert von M^a ; dabei ist a eine Zahl zwischen 0,50 und 1,00, die von dem betrachteten System Polymer – Lösungsmittel und der Temperatur abhängt. (Vergl. auch Abschn. 3.4)

$$M_v = \left[\frac{\sum m_i M_i^a}{\sum m_i} \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum n_i M_i^{1+a}}{\sum n_i M_i} \right]^{1/a} \quad (20)$$

Im Spezialfall $a = 1$ ist $M_v = M_w$. Man beachte, daß M_v wegen seiner Abhängigkeit von a keine Größe ist, die durch die Molekulargewichtsverteilung allein bestimmt wird. Vielmehr hängt M_v auch vom gewählten Lösungsmittel und der Temperatur ab.

Man verwendet die Summendarstellung der Mittelwerte ((16) bis (20)), wenn man die Zahlen n_i oder die Massenanteile W_i aus Fraktionierungsexperimenten oder aus der Gelpermeationschromatographie kennt. Wenn die Verteilung der Molmassen in mathematischer Form gegeben ist (als Häufigkeitsdichte oder Massenverteilungsdichte), dann sind die Summendarstellungen der Mittelwerte durch entsprechende Integraldarstellungen zu ersetzen. Z. B. gilt dann statt (17):

$$M_n = \int_0^{\infty} M \cdot g(M) dM; \quad \frac{1}{M_n} = \int_0^{\infty} \frac{1}{M} w(M) dM \quad (17')$$

und statt (18):

$$M_w = \int_0^{\infty} M \cdot w(M) dM = \frac{1}{M_n} \cdot \int_0^{\infty} M^2 \cdot g(M) dM \quad (18')$$

Den zweiten Teil von Gl. (17') findet man, indem man (13) durch M teilt und die entstehende Gleichung über M integriert.

Dann und nur dann, wenn das Polymer monodispers ist ($n_1 = n_2 = \dots = n_{k-1} = n_{k+1} = n_{k+2} = \dots = 0$; $n_k = n_0$), sind alle Mittelwerte der Molmasse einander gleich. Für ein *polydisperses* Polymer gilt stets die Ungleichung:

$$\boxed{M_n < M_v \leq M_w < M_z} \quad (21)$$

M_v liegt stets zwischen M_n und M_w , im allgemeinen näher an M_w . Das Verhältnis M_w/M_n oder M_z/M_w wächst mit der Breite der Molmassenverteilung.

Deshalb definiert man die *Uneinheitlichkeiten*

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 \geq 0 \quad (22)$$

und

$$\tilde{U} = \frac{M_z}{M_w} - 1 \geq 0 \quad (23)$$

als Maß für die Verteilungsbreite. Die Gleichheitszeichen gelten nur für monodisperse Polymere. U wird als Uneinheitlichkeit von *Schulz* bezeichnet. Obengenannte Mittelwerte lassen sich als statistische Parameter der Verteilungsfunktionen $g(M)$ und $w(M)$ anschaulich deuten. Es sei x eine Zufallsgröße (stochastische Größe) und $\varphi(x)dx$ die Wahrscheinlichkeit, einen Wert zwischen x und $x + dx$ anzutreffen. Dann nennen wir

$\varphi(x)$ die *Wahrscheinlichkeitsdichte* von x ,

$\bar{x} = \int_0^{\infty} x \varphi(x) dx$ den *Mittelwert* von x ,

$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (x - \bar{x})^2 \varphi(x) dx$ die *Varianz* von x ,

ihre Wurzel σ , die *Standardabweichung* von x und

$c = \sigma/x$ den *Variationskoeffizienten* von x .

Der Mittelwert bestimmt die Lage der Schwerlinie der Verteilungsdichte, die Standardabweichung bildet ein Maß für ihre Breite.

Nimmt man M als stochastische Größe und $g(M)$ als Wahrscheinlichkeitsdichte, dann sind Mittelwert, Varianz und Variationskoeffizient durch

$$\bar{M} = M_n, \quad \sigma_n^2 = M_w M_n - M_n^2 = U M_n^2, \quad c_n = \sqrt{U}$$

gegeben. Nimmt man hingegen $w(M)$ als Wahrscheinlichkeitsdichte, dann findet man

$$\bar{M} = M_w, \quad \sigma_w^2 = M_z M_w - M_w^2 = \tilde{U} M_w^2, \quad c_w = \sqrt{\tilde{U}}$$

Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Häufigkeitsverteilungsdichte $g(M)$ und die Massenverteilungsdichte $w(M)$ der Molmasse eines technischen Polymeren und die Lagen der Mittelwerte. $g(M)$ und $w(M)$ sind meistens stark asymmetrische Kurven mit einem langen Ausläufer zu hohen Molekulargewichten hin. Ihre Werte für kleine M sind kaum bestimmbar und deshalb durch eine unterbrochene Linie angedeutet. Wegen Gl. (13) ist $w(M)$ gegenüber $g(M)$ zu höheren Molmassen hin verschoben und die beiden Kurven schneiden sich beim Abszissenwert M_n . Die Lage von M_n gibt die Schwerlinie der Kurve $g(M)$, die Lage von M_w gibt die Schwerlinie der Kurve $w(M)$ an. Die Breiten der beiden Kurven werden durch σ_n bzw. σ_w charakterisiert. Das Maximum der Kurve $g(M)$ liegt links von M_n , das Maximum der Kurve $w(M)$ liegt links von M_n und von M_w .

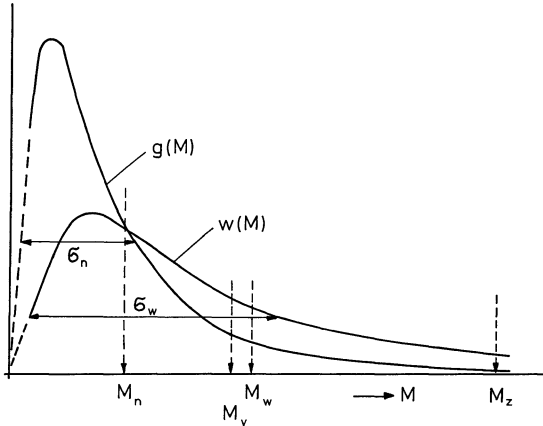


Abb. 2.1. Verteilungsfunktionen der Molmassen eines technischen Polymeren und die Lage der Mittelwerte

Tabelle 2.1. Parameter der Molmassenverteilungen einiger technischer Polymerer (M in Einheiten von kg/mol)

Polymer	M_n	M_w	M_z	U	U	Lit.
Polystyrol (N 7000)	182	385	771	1,12	1,00	[29]
Polystyrol (Styron 666)	120	250	—	1,08	—	[30]
Polystyrol S-D1	209	389	591	0,86	0,52	[31]
Polystyrol (Lustrex)	79	235	486	1,97	1,07	[32]
PVC (Solvic)	38,6	84	154	1,18	0,83	[32]
HDPE						
breite Molmassenvert.	13,8	147	—	9,65	—	[32]
scharfe Molmassenvert.	20,4	57,2	—	1,80	—	[32]
Polyamid 6	20–40	40–80	—	1,00	—	[33]

Die Parameter der Molmassenverteilungen einiger technischer Polymerer sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Man sieht, daß diese Molmassenverteilungen alle sehr breit sind. Werte für M_w/M_n zwischen 1,5 und 3 sind normal, während für PE sogar Werte von 10 auftreten.

Abbildung 2.2 zeigt die Molmassenverteilungsfunktionen eines technischen Polystyrols, die durch Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt wurden [29]. Die Verteilungsfunktionen sind einmal über einer linearen Molmassenskala und einmal über einer logarithmischen Molmassenskala aufgetragen. Die Meßpunkte zeigen die mittels der GPC ermittelten Konzentrationswerte der einzelnen Fraktionen, die den Massenanteilen W_i proportional sind. Hieraus wurden die Häufigkeitsdichte und die Massenverteilungsdichte berechnet. Der (in Abb. 2.1) angedeutete Wert von M_v bezieht sich auf Lösungen in Toluol ($a = 0,67$). Man beachte, daß die Verteilungskurven über der linearen M-Skala stark asymmetrisch sind, über der logarithmischen M-Skala jedoch näherungsweise symmetrisch sind.

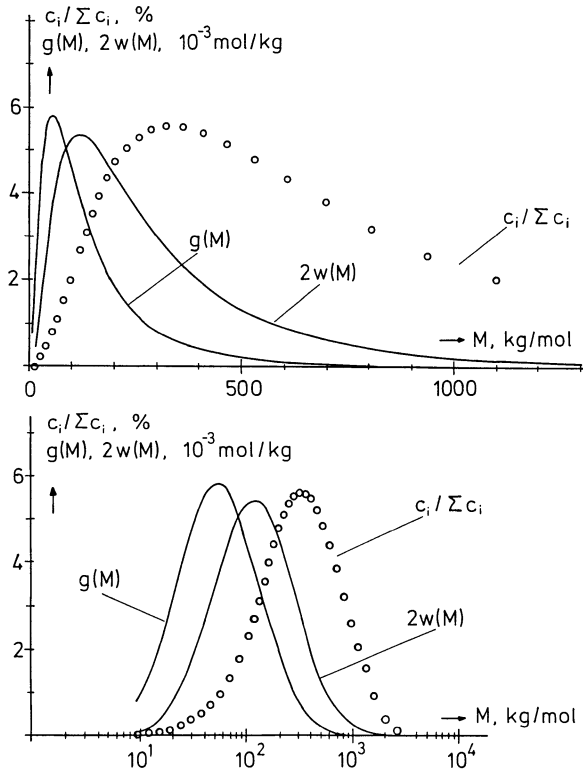


Abb. 2.2. Molmassenverteilung eines technischen Polystyrols (PS N 7000) [29]

Häufig läßt sich die Massenverteilungsdichte technischer Polymerer durch eine *logarithmische Normalverteilung* annähern:

$$w(M) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{M} \cdot \exp \left[-\frac{1}{\beta^2} \cdot \left(\ln \frac{M}{M_0} \right)^2 \right] \quad (24)$$

Hier sind M_0 und β zwei Parameter, die mit dem Mittelwert und der Breite der Verteilungsfunktion zusammenhängen:

$$M_n \cdot M_w = M_0^2 \quad M_w/M_n = M_z/M_w = e^{\beta^2/2} \quad U = e^{\beta^2/2} - 1 \quad (25)$$

Die Verteilungsfunktion (24) wird als *Wesslau-Verteilung* bezeichnet [34]. Die in Abb. 2.1 gezeigte Verteilungsfunktion ist vom Wesslau-Typus mit $M_w/M_n = 2$.

Wenn die Massenverteilungsdichte eine Wesslau-Verteilung ist, dann ist die kumulative Massenverteilungsfunktion, als Funktion des Logarithmus des Molekulargewichtes, eine kumulative Gauß-Verteilung:

$$W(M) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{2,303}{\beta} \cdot \log \left(\frac{M}{M_0} \right)} e^{-x^2} dx \quad (26)$$

Trägt man deshalb bei einer Wesslau-Verteilung die kumulative Massenverteilungsfunktion in einem Gauß'schen Wahrscheinlichkeitsnetz gegen den Logarithmus des Molekulargewichtes auf, so ergeben sich Gerade.

Für eine Wesslau-Verteilung lassen sich alle Momente der Verteilungsfunktion berechnen. So findet man für den Gewichtsmittelwert der r -ten Potenz des Molekulargewichtes den Ausdruck (gültig für alle ganzzahligen Werte von $r \geq -1$):

$$\begin{aligned} \langle M^r \rangle &= \int_0^{\infty} w(M) \cdot M^r dM = M_w^r (M_w/M_n)^{r(r-1)/2} \\ &= M_n^r (M_w/M_n)^{r(r+1)/2} \end{aligned} \quad (27)$$

Für wissenschaftliche Zwecke benötigt man oft Polymere, die näherungsweise monodispers sind (scharfe Molmassenverteilung besitzen). Man erhält diese entweder durch Fraktionieren technischer Polymerer oder durch besondere Steuerung des Polymerisationsverfahrens. So hat die Firma Pressure Chemicals Co, Pittsburg, USA, anionische Polystyrole mit scharfer Molmassenverteilung seit 1960 in den Handel gebracht. Diese wurden häufig für wissenschaftliche Untersuchungen verwendet. Leider sind diese Produkte sehr teuer (etwa 80000 DM/kg in 1986¹), so daß nur Messungen an sehr kleinen Mengen in Betracht kommen. Tabelle 2.2 gibt eine Zusammenfassung der Daten der anionischen Polystyrole von Pressure Chemicals.

Tabelle 2.2. Parameter der Molmassenverteilung einiger anionischer Polystyrole (M in Einheiten von kg/mol)

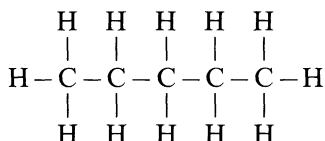
Polymer	M_n osm. Druck	M_w Lichtstr.	M_w/M_n	M_w/M_n aus GPC [35]	c, %
S1	1600	1800	1,12		
S2	773	867	1,12	1,14	37
S3	392	411	1,05	1,13	36
S4	164	173	1,05	1,12	35
S5	96,2	98,2	1,02	1,10	32
S6	49	51	1,04	1,10	32
S7	19,7	19,8	1,01	1,09	30
S8	9,7	10,3	1,06	1,10	32
S9	4,6	5,0	1,09	1,10	32

Die in der zweiten und dritten Spalte angeführten Werte sind den Angaben des Herstellers entnommen und mit Hilfe des osmotischen Druckes bzw. der Lichtstreuung bestimmt. Das hieraus berechnete M_w/M_n -Verhältnis (4. Spalte) ist sehr empfindlich gegenüber kleinen Fehlern in der M_n und M_w Messung, und daher nicht sehr zuverlässig. Eine bessere Schätzung des Verhältnisses M_w/M_n erhält man aus der GPC [35].

¹ Preisangaben von Polymer Laboratories, Church Stretton, G.B. Vertrieb in der BRD: Latek Eppelheim.

2.2 Räumliche Gestalt und mikrobrownsche Bewegung der Makromoleküle

Wir betrachten die räumliche Gestalt einer Kohlenstoffkette von 5 aufeinanderfolgenden C-Atomen, d.h. des Pentans oder eines substituierten Pentans. Die Strukturformel des Pentans



gibt ein falsches räumliches Bild von der Konfiguration des Moleküls und ist daher irreführend. In Wirklichkeit können die vier Bindungen zwischen den aufeinanderfolgenden Kohlenstoffatomen nie auf einer Geraden liegen.

Die vier Bindungen eines Kohlenstoffatoms befinden sich nicht in einer Ebene, sondern spannen ein regelmäßiges Tetraeder auf, wie in Abb. 2.3a angedeutet. Wenn das Kohlenstoffatom sich im Mittelpunkt des Tetraeders befindet, dann weisen die vier Bindungen zu den vier Eckpunkten. Der Raumwinkel zwischen je zwei Bindungen hat einen festen Wert, nämlich $\vartheta = 109,47^\circ$ ($\cos \vartheta = -1/3$). In Abb. 2.3 wird die räumliche Orientierung der Bindungen des C-Atoms noch durch zwei Molekülmodelle veranschaulicht. Beim *Buechi*-Modell liegt der Nachdruck auf den Richtungen der Bindungswinkel, die durch dünne Röhrrchen nachgebildet sind und die Drehung einer Struktur um eine Bindung zu veranschaulichen gestatten (*Konformationsänderung* des Moleküls). Beim *Stuart*- oder *Kulotten*-Modell liegt der Nachdruck auf der Raumerfüllung durch die Elektronenschalen des Moleküls. Stuart-Modelle sind maßgetreu (Maßstab meistens 1 : 10⁸).

Wir betrachten nun den räumlichen Bau und die Konformationen des Pentanmoleküls (Abb. 2.4). Die Richtung der ersten C–C-Bindung (C₁–C₂) halten wir im Raume fest; dann bewegen sich bei Drehung um die Bindung

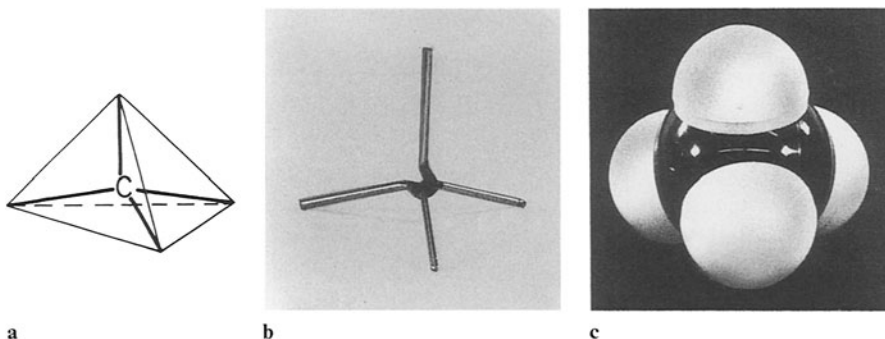


Abb. 2.3. a Richtungen der von einem Kohlenstoffatom ausgehenden 4 Bindungen. b Buechimodell des Methanmoleküls. c Stuartmodell des Methanmoleküls

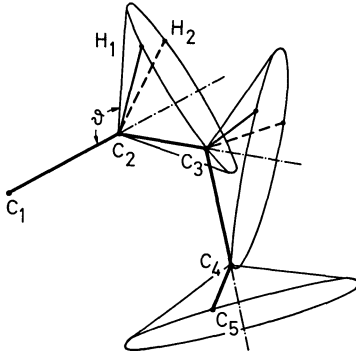


Abb. 2.4. Konformationen eines Pentanmoleküls

(C_1-C_2) die drei weiteren von C_2 ausgehenden Bindungen auf einem Kegelmantel, dessen Erzeugende den Winkel ϑ mit der Verbindungslinie C_1-C_2 einschließt. Das nächste Kohlenstoffatom C_3 befindet sich dann irgendwo auf diesem Kegelmantel. Halten wir diesen Punkt für einen Augenblick fest, dann kann sich das vierte Kohlenstoffatom C_4 bei Drehung um (C_2-C_3) auf dem Grundkreis eines Kegels bewegen, dessen Erzeugende einen Winkel ϑ mit (C_2-C_3) einschließt; usw.

Wenn die Drehungen um die Bindungen C_1-C_2 , C_2-C_3 , C_3-C_4 gleichzeitig stattfinden können, dann kann C_5 sehr viele räumliche Lagen einnehmen, auch wenn die Lage von C_1 und die Richtung von (C_1-C_2) festgehalten werden. Die so entstehende Bewegung erinnert an das Krümmen eines Wurmes und heißt die *mikrobrown'sche Bewegung* des Makromoleküls.

Mikrobrownsche Bewegung des Makromoleküls ist die Gestaltsänderung (Konformationsänderung) des Moleküls, die durch die Drehungen um die C-C-Bindungen der Hauptkette hervorgerufen wird.

Durch die andauernde mikrobrownsche Bewegung, angeregt durch die Wärmestöße der Umgebung, durchläuft ein Molekül im Laufe der Zeit alle möglichen Konformationen. Die meisten Konformationen führen zu einer *Knäuelgestalt* des Moleküls. Einige wenige Konformationen sind länglich gestreckt. Es gibt nur eine einzige vollständig gestreckte Konformation.

Es ist daher zu erwarten, daß das Makromolekül im Zeitmittel (und im Scharmittel) unter dem Einfluß der mikrobrown'schen Bewegung Knäuelgestalt annehmen wird, wobei die Einzelformen des Knäuels ständig wechseln. Berechnung und Beschreibung dieser Knäuelgestalt erfolgt in Kap. 4.

Die *vollständig gestreckte Konformation* ist dadurch definiert, daß der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt des Moleküls maximal ist. Bei der Kohlenstoffkette ist das der Abstand zwischen dem ersten und letzten Kohlenstoffatom. Die Kohlenstoffkette in der vollständig gestreckten Konformation ist in Abb. 2.5 in der Form eines Buechimodells dargestellt. In dieser Konformation

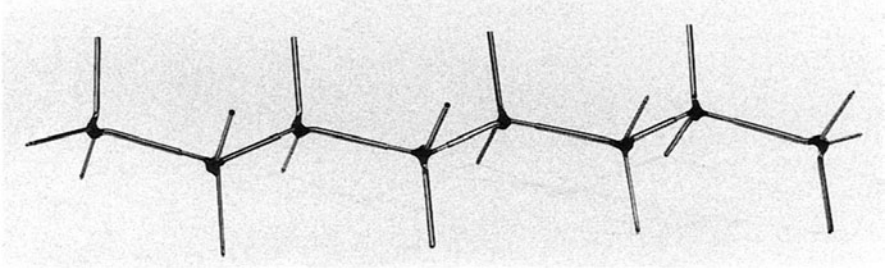
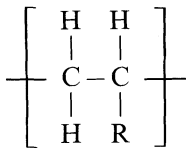


Abb. 2.5. Buechimodell einer Kohlenstoffkette in der vollständig gestreckten Konformation

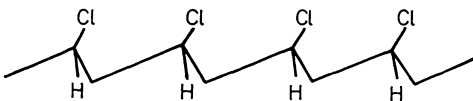
liegen alle Bindungen der Kohlenstoffkette in ein und derselben (horizontalen) Ebene in Zickzackform. Die beiden anderen Bindungen des Kohlenstoffatoms weisen dann aus der Ebene heraus, und zwar stets eine nach oben und eine nach unten.

2.3 Taktizität der Vinylpolymeren

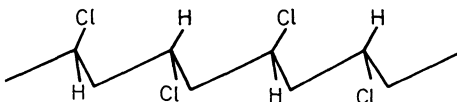
Wir betrachten die Klasse der *Vinylpolymere*, die durch folgende Molekülstruktur gekennzeichnet sind:



isotaktisch:



syndiotaktisch:



ataktisch:

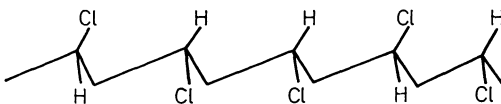


Abb. 2.6. Zur Taktizität des PVC

Die räumliche Anordnung der Seitengruppen R spielt bei Vinylpolymeren eine große Rolle für die Eigenschaften des Kunststoffes, und definiert den Begriff der Taktizität. Dies wollen wir am Beispiel des PVC ($R = Cl$) erklären. Wir betrachten die vollständig gestreckte Konformation des Moleküls: Wenn dann alle Cl-Atome auf der gleichen Seite liegen, sprechen wir von einem *isotaktischen* Molekül; wenn die Cl-Atome abwechselnd oben und unten liegen von einem *syndiotaktischen* Molekül und, wenn ihre räumliche Verteilung regellos ist, von einem *ataktischen* Molekül.

Isotaktische und syndiotaktische Polymere neigen zur Kristallisation, weil sie besser in ein Kristallgitter passen, ataktische nicht. Durch spezielle Anionenkettenpolymerisation mit Mischkatalysatoren (Ziegler und Natta) erhält man *stereospezifische* Polymere.

2.4 Literatur

29. Wolf M (1986) Diplomarbeit, WWV Erlangen
30. Jungnickel JL, Weiss FT (1961) J. Polymer Sci. 49:437
31. Ueda M (1972) Polymer J. 3:431
32. Strazielle C, Benoit H (1971) Pure and Appl. Chem. 26:451
33. Laun HM (1979) Rheol Acta 18:487
34. Wesslau H (1956) Makrom Chemie 20:111
35. Onogi S, Masuda T, Kitagawa K (1972) Macromol. 3:109

3 Das Makromolekül in Lösung

3.1 Verdünnte Lösungen

Molmassen werden meistens in verdünnter Lösung bestimmt. Deshalb ist die Löslichkeit eine der wesentlichen Voraussetzungen für die Molmassenbestimmung. Die gebräuchlichsten Methoden sind:

Methode	Mittelwert	Molmassenbereich, kg/mol
Siedepunktserhöhung	M_n	< 10
Gefrierpunktniedrigung	M_n	
Endgruppenbestimmung	M_n	
Osmotischer Druck	M_n	5–1000
Viskosimetrie	M_v	0,1–1000
Lichtstreuung	M_w	0,1–1000
Ultrazentrifuge	M_z	
Fraktionierung	Verteilung $w(M)$	
Gelpermeations-Chromatografie	$c(M)$	1–1000

Um zu verstehen, warum die Molmassenbestimmung stets in sehr verdünnter Lösung durchgeführt werden muß, betrachten wir die Gestalt der Makromoleküle in der Lösung. Die mikrobrown'sche Bewegung wird in der Lösung angeregt und deshalb haben nicht allzu steife Makromoleküle in der Lösung die Form *durchspülter Knäuel*, deren Halbmesser h abhängt von

Molekularmasse
Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel
innerer Beweglichkeit des Makromoleküls.

Stets befinden sich innerhalb des Knäuels sehr viele Lösungsmittelmoleküle. Letztere überwiegen auch gewichtsmäßig das Makromolekül. Daher ist die *mittlere Dichte des Makromoleküls im Knäuel*

$$d_m = \frac{\text{Masse des Makromoleküls}}{\text{Volumen des Knäuels}}$$

stets sehr gering.

Bei einer verdünnten Polymerlösung sollten die Eigenschaften des isolierten Makromoleküls gemessen werden. Die Knäuel dürfen einander nicht durchdringen, nicht einmal berühren. Daraus ergibt sich die Forderung sehr großer Verdünnung: $c \simeq 1$ bis 50 g/l

$$c = \text{Gewichtskonzentration} = \frac{\text{Masse des Polymeren}}{\text{Volumen der Lösung}}$$

Andererseits darf die Verdünnung nicht zu groß sein, da die Eigenschaften der Lösung noch meßbar von denen des reinen Lösungsmittels unterschieden werden müssen. Dies stellt oft ein Problem dar.

3.2 Thermodynamische Eigenschaften der Lösung

Hier sollen einige Grundbegriffe der Thermodynamik der Lösungen besprochen werden. Hauptsächlich wollen wir die Frage behandeln, wie man die Güte eines Lösungsmittels physikalisch-chemisch und meßtechnisch erfassen kann. Wir betrachten eine Lösung oder Mischung bei konstanter Temperatur und unter konstantem Druck, also einen *isotherm – isobaren* Lösungsvorgang. Das *thermodynamische Potential* unter diesen Bedingungen ist die *freie Enthalpie*

$$G = U + pV - TS \quad (1)$$

(U = innere Energie, p = Druck, V = Volumen, T = absolute Temperatur, S = Entropie). Unter isotherm-isobaren Bedingungen strebt ein System stets einen Zustand an, der durch ein Minimum der freien Enthalpie ausgezeichnet ist.

Wir lösen n_2 Mole des Polymeren in n_1 Molen des Lösungsmittels und nennen

- (G)₁ die freie Enthalpie des Lösungsmittels vor dem Lösungsvorgang
- (G)₂ die freie Enthalpie des Polymeren vor dem Lösungsvorgang
- (G)_L die freie Enthalpie des Systems nach der Lösung

Die *freie Enthalpie der Lösung (Mischung)* ist die Differenz der Enthalpien des Systems nach dem Lösungsvorgang und vor dem Lösungsvorgang:¹

$$G_m = (G)_L - (G)_1 - (G)_2 \quad (2)$$

Die freie Enthalpie der Lösung ist eine von T , p , n_1 und n_2 abhängige *extensive* Größe (ist proportional der Menge der Lösung). Sie läßt sich in ihre energetischen, entropischen und volumetrischen Anteile zerlegen

$$G_m = G_m(T, p, n_1, n_2) = U_m + pV_m - TS_m \quad (3)$$

S_m ist die – stets positive – *Mischungsentropie*, V_m die Volumenänderung bei der Lösung (bei Mischung kondensierter Phasen darf der Beitrag pV_m in (3) im allgemeinen vernachlässigt werden), und U_m die *Mischungsenergie*, die positiv

¹ eine bessere Bezeichnung wäre „freie Enthalpie des Lösungsvorganges“.

oder negativ sein kann. Die Klassifikation der Lösung erfolgt nach dem Vorzeichen von U_m :

Qualität des Lösungsmittels	Wärmetönung des Lösungsvorganges
$U_m < 0$ sehr gut	exotherm
$U_m = 0$ gut	athermisch
$U_m > 0$ mäßig bis schlecht	endotherm

Zur Charakterisierung der Eigenschaften suchen wir eine *intensive* Größe, das ist eine Größe, die von T , p und der *Zusammensetzung* der Lösung abhängt, aber *nicht* von ihrer Menge. Die Zusammensetzung der Lösung beschreiben wir durch das Verhältnis der beiden Molzahlen

$$z = n_2/n_1 \quad (4)$$

oder durch die Molenbrüche:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1}{1 + z} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{z}{1 + z} \quad (5)$$

In der Thermodynamik wird gezeigt, daß sich jede extensive Größe sinngemäß als Summe intensiver Größen schreiben läßt

$$G_m(T, p, n_1, n_2) = n_1 \mu_1(T, p, z) + n_2 \mu_2(T, p, z) \quad (6)$$

Hier sind $\mu_1(T, p, z)$ und $\mu_2(T, p, z)$ intensive Größen. Sie können durch partielle Ableitung der extensiven Größe nach der Molzahl bestimmt werden:

$$\mu_1(T, p, z) = \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, p} \quad (7)$$

$$\mu_2(T, p, z) = \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} \quad (8)$$

μ_1 heißt *freie Verdünnungsenthalpie* (oder *chemisches Potential des Lösungsmittels*), μ_2 heißt *freie Lösungsenthalpie* (oder *chemisches Potential des Gelösten*). μ_1 und μ_2 sind nicht voneinander unabhängig; vielmehr folgt jede dieser Größen aus der anderen. Da $G_m(T, p, n_1, n_2)$ eine eindeutige, differenzierbare Funktion der Molzahlen ist, folgt aus der Identität

$$\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_2} \right) = \frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_1} \right) \quad \text{der Zusammenhang} \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial z} = -z \cdot \frac{\partial \mu_2}{\partial z} \quad (9)$$

Eine weitere intensive Größe zur Charakterisierung der Lösung findet man durch die Definition

$$\bar{G}_m(T, p, z) = \frac{G_m(T, p, n_1, n_2)}{(n_1 + n_2)} \quad (10)$$

Diese Größe heißt *mittlere molare freie Mischungsenthalpie*; daß dies ebenfalls eine intensive Größe ist, sieht man, wenn man Gl. (5) und (6) in (10) einsetzt

$$\bar{G}_m(T, p, z) = x_1 \mu_1(T, p, z) + x_2 \mu_2(T, p, z) \quad (10')$$

Wir wenden uns jetzt der Frage zu, wie sich die Unterschiede in der Qualität des Lösungsmittels, d. h. das Vorzeichen von U_m , molekular deuten lassen. Die Wechselwirkungskräfte zweier beliebiger Atome oder Molekülteile sind durch das in Abb. 3.1 skizzierte Potentialfeld bestimmt. Denken wir uns ein Atom fest

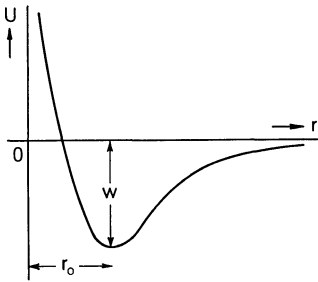
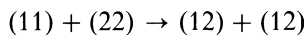


Abb. 3.1. Potentialverlauf der Wechselwirkungsenergie zweier Atome

im Ursprung, das zweite im Abstand r ; dann ist U die potentielle Energie des Paares. Im Abstand r_0 befinden sich beide Atome im Gleichgewicht, bei größerer Annäherung, $r < r_0$, treten starke Abstoßungskräfte auf (Durchdringung der Elektronenschalen), bei größerer Entfernung, $r > r_0$, treten Anziehungskräfte auf, die jedoch mit größerem Abstand rasch abnehmen. Die Tiefe der Potentialmulde, w , hängt von der chemischen Natur der beiden beteiligten Partner ab: (w ist negativ!)

Lösungsmittelmolekül	– Lösungsmittelmolekül	w_{11}
Grundmolekül Polymer	– Grundmolekül Polymer	w_{22}
Grundmolekül Polymer	– Lösungsmittelmolekül	w_{12}

Beim Lösungsprozeß werden die Nachbarschaften zweier Lösungsmittelmoleküle und zweier Grundmoleküle des Polymeren aufgelöst und durch zwei Nachbarschaften (Lösungsmittelmolekül – Grundmolekül Polymer) ersetzt:



energetisch:

$$|w_{11}| + |w_{22}| \rightarrow 2|w_{12}|$$

Die Energieänderung beim Lösungsprozeß wird daher durch die Größe

$$w = 2w_{12} - w_{11} - w_{22} \quad (11)$$

beschrieben.

Das Vorzeichen von w bestimmt auch das Vorzeichen von U_m :

$w < 0$; $U_m < 0$: *sehr gutes Lösungsmittel*; der Lösungsprozeß wird auch energetisch getrieben; er verläuft exotherm; das Makromolekül ist bei allen Temperaturen löslich; das Polymer wird in die Lösung hineingezogen und der Knäuel aufgeweitet; der Knäuelhalbmesser h ist groß.

$w = 0$; $U_m = 0$; *athermisches Lösungsmittel*; der Lösungsprozeß wird rein entropisch getrieben; es besteht Löslichkeit bei allen Temperaturen.

$w > 0$; $U_m > 0$: *schlechtes Lösungsmittel*; der Lösungsprozeß ist ein Konkurrenzkampf zwischen dem Entropieeffekt, der das Molekül in Lösung treibt, und dem Energieeffekt, der das Molekül aus der Lösung zu verdrängen sucht. Die Löslichkeit verbessert sich mit wachsender Temperatur; der Lösungsprozeß verläuft endotherm. Der Knäuel wird zusammengedrückt, sein Halbmesser h ist klein.

Von Flory und Huggins, [36] bis [39], wurde folgender einfacher Ausdruck als Näherung für die freie Enthalpie der Mischung vorgeschlagen:

$$G_m = RT(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi n_1 v_2) \quad (12)$$

Hier sind v_1 und v_2 die Volumenkonzentrationen und V_1 und V_2 die Molvolumina von Lösungsmittel und Polymerem:

$$v_1 = \frac{V_1 n_1}{V_1 n_1 + V_2 n_2} \quad (13)$$

$$v_2 = \frac{V_2 n_2}{V_1 n_1 + V_2 n_2} \quad (14)$$

χ ist der „*Flory-Huggins Parameter*“, dessen Wert die Wechselwirkung charakterisiert. Er setzt sich aus einem Beitrag zur Mischungsentropie und aus einem Beitrag zur Mischungsenergie zusammen:

$$\chi = \chi_0 + \beta \cdot \frac{w}{kT} \quad (15)$$

χ_0 ist positiv und β eine Zahl der Größenordnung 1. Verwendet man (12) zur Beschreibung der freien Enthalpie von Polymerlösungen, so findet man, daß χ nicht eine Konstante darstellt, sondern (schwach) von T , M und der Konzentration v_2 abhängen kann:

$$\chi = \chi(T, M, v_2)^1$$

Aus der Gl. (12) lassen sich Ausdrücke für die Verdünnungsenthalpie und für die Lösungsenthalpie ableiten. Man findet

$$\mu_1 = RT \left(\ln v_1 + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) v_2 + \chi_1 v_2^2 \right) \quad (16)$$

$$\mu_2 = RT \left(\ln v_2 + \left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right) v_1 + \chi_2 \frac{V_2}{V_1} v_1^2 \right) \quad (17)$$

¹ Näheres über diese Abhängigkeit in Abschnitt 3.3.

wobei χ_1 und χ_2 zwei andere „Flory-Huggins Parameter“ sind, die mit χ durch die Gleichungen

$$\chi_1 = \chi + \frac{n_1}{v_2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, p} = \chi - v_1 \left(\frac{\partial \chi}{\partial v_2} \right)_{T, p} \quad (18)$$

$$\chi_2 = \chi + \frac{n_2}{v_1} \left(\frac{\partial \chi}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} = \chi + v_2 \left(\frac{\partial \chi}{\partial v_2} \right)_{T, p} \quad (19)$$

zusammenhängen. Wenn speziell χ von v_2 unabhängig ist, gilt $\chi_1 = \chi_2 = \chi$. In Abb. 3.2 wurde der Verlauf der mittleren molaren freien Mischungsenthalpie nach Flory-Huggins als Funktion der Volumenkonzentration des Polyme-

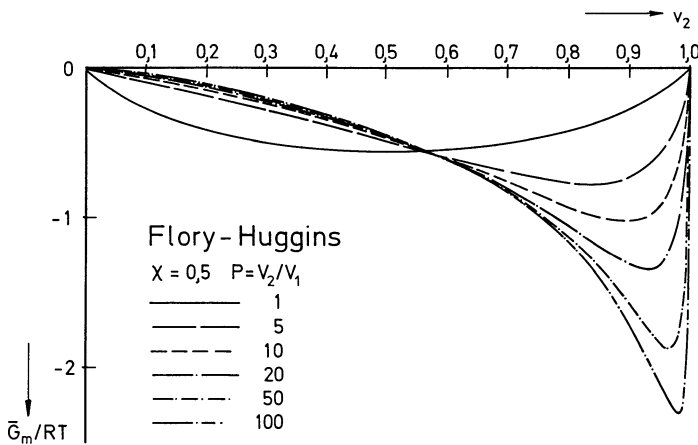


Abb. 3.2. \bar{G}_m gegen v_2 nach Flory-Huggins für verschiedene Polymerisationsgrade und für $\chi = 0,5$

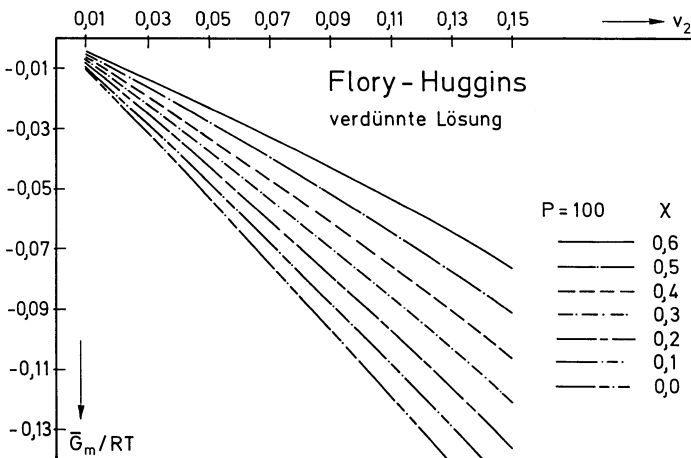


Abb. 3.3. \bar{G}_m gegen v_2 nach Flory-Huggins für $P = 100$ und für verschiedene Werte von χ für die verdünnte Lösung

ren für einen konstanten Wert des Parameters $\chi = 0,5$ und für verschiedene Werte des Molvolumenverhältnisses aufgetragen. Nimmt man an, daß das Molvolumen eines Grundmoleküls des Polymeren gleich groß ist wie das Molvolumen des Lösungsmittelmoleküls, dann ist das Verhältnis V_2/V_1 dem Polymerisationsgrad P gleichzusetzen.

Tabelle 3.1. Lösungs- und Fällungsmittel für einige Polymere [40]

Polymer	Lösungsmittel (T, °C) ^a	Thetalösung (T, °C)	Fällungsmittel
PE-HD	p-Xylol (100) Tetralin (120) Decalin (135)	n-Hexan (133)	alle organischen Lösungsmittel bei Raumtemperatur
PE-LD	p-Xylol (70) Decalin (70) Toluol (70)		wie bei PE-HD
PP	Dichlorbenzol (125) Diphenylether (145)	i-Amylacetat (70) Tetralin (130)	wie bei PE-HD
PA 6.6	Phenol Kresol Ameisensäure Schwefelsäure Phosphorsäure	2,3 mol KCl in 90%iger Ameisensäure (25)	alle KW Methanol Ethanol Chloroform
PIB	Hexan und alle höheren aliph. KW ^b cyclo-aliph., aromatische und chlorierte KW	Benzol (24)	Butanon Methanol Nitromethan
PMMA	Benzol Toluol Xylol Methylenchlorid Chloroform Butanon	Butanon/Isopropanol 50/50 (22,8) m-Xylol (24) Acetonitril (30)	Hexan Cyclohexan Methanol Ethylenglycol
PS	Chloroform Benzol Toluol o-Xylol Tetrahydrofuran Dioxan	Cyclohexan (34)	aliphatische KW Methanol Diethylether Aceton
PVC	Tetrahydrofuran Butanon Cyclohexanon Dimethylformamid Nitrobenzol	THF/H ₂ O 89/11 (30)	aliphatische KW aromatische KW Vinylchlorid Ethanol
PC	Methylenchlorid Chloroform m-Kresol Tetrahydrofuran	Chloroform/Ethanol 74,5/25,5 (18)	aliphatische KW Aceton

^a Ohne Temperaturangabe: Lösung bei Raumtemperatur

^b KW = Kohlenwasserstoffe

Abb. 3.3 zeigt den Einfluß des Wertes des Flory-Huggins Parameters auf den Verlauf der mittleren molaren freien Mischungsenthalpie, speziell im Gebiet geringer Polymerkonzentrationen. Die Mischungsenthalpie wird umso stärker negativ, je niedriger der Wert von χ ist.

Schließlich haben wir in Tabelle 3.1 für einige wichtige Kunststoffe Lösungsmittel, Theta-Lösungsmittel und Fällungsmittel aufgelistet.

3.3 Osmometrie

Die Messung des osmotischen Druckes geschieht in einer Anordnung, deren Prinzip in Abb. 3.4 skizziert ist: Eine mit einer Kapillare verbundene Zelle ist vom übrigen Raum durch eine semipermeable Wand getrennt; in dieser Zelle befindet sich die Lösung, im übrigen Raum das Lösungsmittel. Die semipermeable Membran hat die Eigenschaft, für Lösungsmittelmoleküle durchlässig, aber für Makromoleküle undurchlässig zu sein. (Membran aus Zellulosederivaten oder PVA.) Nach längerer Zeit stellt sich ein konstanter Druckunterschied zwischen Innenzelle und Gefäß ein; dies ist der osmotische Druck π . Das Auftreten des osmotischen Druckes kann man molekular oder thermodynamisch begründen:

I Der osmotische Druck ist der Druck der Polymermoleküle auf die Wände der Innenzelle.

II Die Lösung sucht sich solange zu verdünnen, bis die Abnahme der freien Enthalpie durch die Verdünnung genau so groß ist, wie der rücktreibende Druckunterschied.

Zu I: Betrachten wir den osmotischen Druck als „Gasdruck“ der Polymerknäuel auf die Wände der Innenzelle, so erwarten wir in Analogie an das ideale Gasgesetz

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{die Gleichung} \quad \pi \cdot V = n_2 \cdot R \cdot T$$

Hier bedeuten

$$R = k \cdot N_L = 8,3143 \text{ J/Kmol} \quad \text{die Gaskonstante}$$

und

$$k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad \text{die Boltzmann Konstante}$$

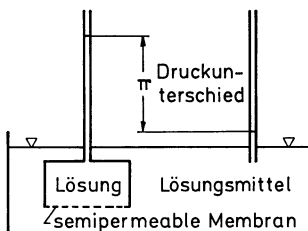


Abb. 3.4. Zur Bestimmung des osmotischen Druckes

Führen wir die Gewichtskonzentration des Polymeren in der Lösung

$$c = n_2 M/V \quad (20)$$

in obige Gleichung ein, dann finden wir das *Van't Hoff'sche* Gesetz für den osmotischen Druck

$$\pi = RTc/M \quad (21)$$

Für Lösungen niedermolekularer Stoffe läßt sich Gl. (21) verwenden; für Lösungen makromolekularer Stoffe muß man an Stelle von (21) eine Potenzreihenentwicklung nach c ansetzen:

$$\pi = RT \left[\frac{c}{M} + Bc^2 + Cc^3 + \dots \right] \quad (22)$$

B heißt *zweiter Virialkoeffizient*, C *dritter Virialkoeffizient* ...

Zur Bestimmung der Molekularmasse trägt man π/c gegen c auf und findet aus dem Achsenabschnitt bei $c=0$ ein Maß für die reziproke Molekularmasse (bzw. für seinen reziproken Zahlenmittelwert $-1/M_n$ – im Falle eines polydispersen Polymeren). Der Einfluß der höheren Terme der Entwicklung (22) äußert sich in der Zunahme von π/c mit wachsendem c , wie dies in Abb. 3.5 für eine Anzahl Fraktionen von Polyisobutylene gezeigt ist. Im guten Lösungsmittel Cyclohexan steigt π/c stark mit c ; im schlechten Lösungsmittel Benzol ist π/c fast unabhängig von c . Die Größe des zweiten Virialkoeffizienten bildet ein Maß für die Güte des Lösungsmittels.

Wir betrachten die folgende Deutung des zweiten Virialkoeffizienten durch das *ausgeschlossene Volumen* b :

Gleichung für ein ideales Gas:	$p \cdot V = R \cdot T \cdot n$
Gleichung für ein reales Gas:	$p \cdot (V - b) = R \cdot T \cdot n$
$b = b_1 + b_2 \quad b_1 > 0$... Eigenvolumen der anderen Moleküle (Knäuel)
$b_2 < 0$ oder > 0	... bei Überwiegen der Anziehungs- oder Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen.

Erklärung:

b_1 : Die anderen Moleküle nehmen zusammen ein gewisses Volumen ein, welches nicht zur Verfügung steht.

b_2 : Wenn die Moleküle (Knäuel) sich gegenseitig anziehen, dann werden sie im Mittel mehr Zeit in der Nachbarschaft anderer Moleküle verbringen als in der Nähe der Wand. Dadurch wird die Anzahl der Wandstöße geringer und das scheinbar zur Verfügung stehende Volumen größer.

Einen Zusammenhang zwischen dem ausgeschlossenen Volumen b und dem zweiten Virialkoeffizienten B erhält man folgendermaßen: Wir ersetzen in der

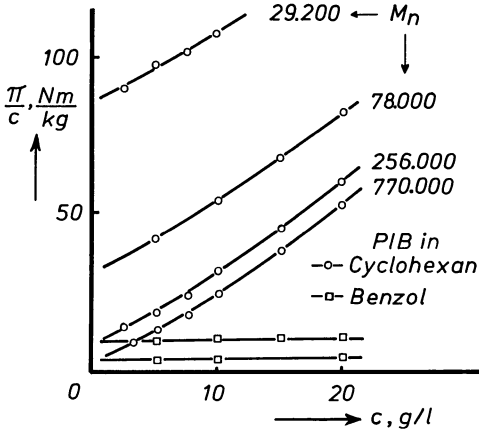


Abb. 3.5. π/c -Werte in Abhängigkeit von c für PIB-Fractionen in zwei Lösungsmitteln nach Flory [41]

Gleichung für das reale Gas p durch π , n durch n_2 und V durch den aus Gleichung (20) folgenden Wert und finden

$$\pi \cdot \frac{M}{c} = RT + \pi \cdot \frac{b}{n_2}$$

Der zweite Term der rechten Seite ist klein gegen den ersten; wir dürfen daher in diesem näherungsweise

$$\pi = \frac{RT}{M} c + 0(c^2)$$

setzen und erhalten

$$\pi = RT \cdot \left[\frac{c}{M} + \frac{c^2}{M^2} \cdot \frac{b}{n_2} + \dots \right]$$

Ein Vergleich mit (22) liefert den gewünschten Zusammenhang:

$$B = \frac{b}{n_2 M^2} \tag{23}$$

oder

$$\frac{b}{V} = c \cdot M \cdot B \tag{24}$$

Einen wichtigen Spezialfall bildet die *Thetalösung* (Θ -Lösung), bei der sich die Effekte der Anziehungskräfte zwischen den Knäueln und die ihres Eigenvolumens gerade kompensieren ($b_1 = -b_2$):

$$b = 0 \quad B = 0 \quad \Theta\text{-Lösung}$$

Ähnlich wie sich das ausgeschlossene Volumen in einen Beitrag des Eigenvolumens b_1 und einen Beitrag der energetischen Wechselwirkung b_2 zerlegen ließ,

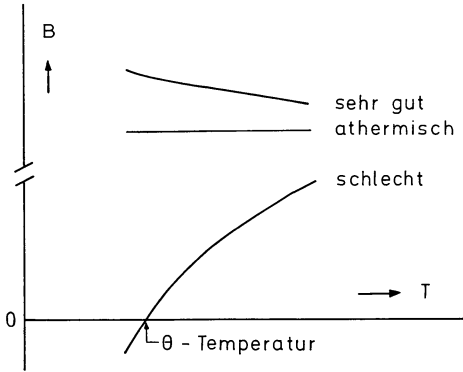


Abb. 3.6. Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten und Qualität der Lösung

kann der zweite Virialkoeffizient in einen Enthalpieanteil B_H und einen Entropieanteil B_S zerlegt werden:

$$B = B_H + B_S \tag{25}$$

B_H ... beschreibt die energetische Wechselwirkung der Knäuel

B_S ... beschreibt den Einfluß des Eigenvolumens der Knäuel

Aus der Thermodynamik (hier ohne Beweis) folgt, daß man die Zerlegung (25) ausführen kann, wenn man die Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten kennt:

$$B_S = B + T \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right) \tag{26}$$

$$B_H = -T \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right) \tag{27}$$

Hieraus folgt weiter, daß in einer sehr guten Lösung B_H positiv und daher $\partial B/\partial T$ negativ sein muß; bei einer athermischen Lösung verschwinden B_H und $\partial B/\partial T$; bei einer schlechten Lösung ist B_H negativ und $\partial B/\partial T$ positiv; bei einer Theta-Lösung gilt $B_H = -B_S$. Die Temperaturabhängigkeit von B ist für die drei Fälle in Abb. 3.6 schematisch gezeigt.

In der Thermodynamik wird gezeigt [42], daß der osmotische Druck direkt mit der freien Enthalpie der Verdünnung zusammenhängt (vgl. auch Punkt II auf Seite 33!):

$$\pi = -\mu_1/V_1 \tag{28}$$

Hat man daher den osmotischen Druck als Funktion der Polymerkonzentration gemessen, so läßt sich daraus die Konzentrationsabhängigkeit der Verdünnungsenthalpie bestimmen.

Aus $\pi = \pi(c)$ folgt $\mu_1 = \mu_1(v_2)$. Zu diesem Zweck ersetzt man die Gewichtskonzentration c durch die Volumenkonzentration v_2 mittels der Gleichung

$$c = d_2 \cdot v_2 \tag{29}$$

wobei

$$d_2 = M/V_2 \tag{30}$$

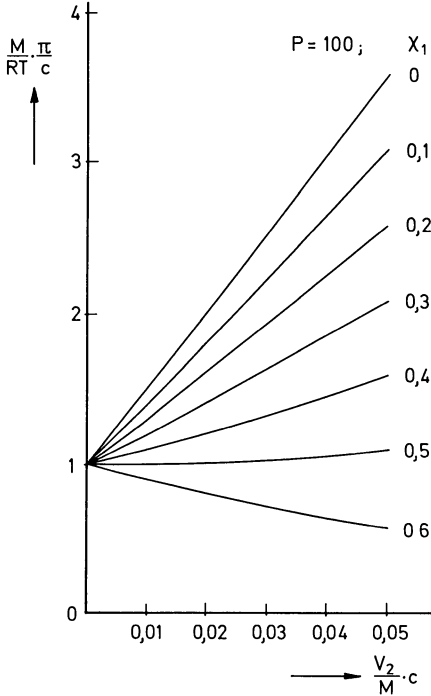


Abb. 3.7. Osmotischer Druck nach der Flory-Huggins Theorie

die Dichte des Polymeren in der Lösung darstellt. (\approx Dichte des Polymeren im ungelösten Zustand).

Mit Hilfe von (28) läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes berechnen, wenn man den Flory-Huggins Ausdruck für die Verdünnungsenthalpie zugrunde legt. (Annahme: χ_1 sei unabhängig von der Konzentration). Das Resultat ist für verschiedene Werte des Parameters χ_1 in Abb. 3.7 dargestellt.

Der Zusammenhang zwischen dem Wert des Flory-Huggins Parameters χ_1 und dem zweiten Virialkoeffizienten ist aus Abb. 3.7 ersichtlich. Der Zusammenhang läßt sich analytisch darstellen, indem man den Ausdruck (16) in (28) einsetzt, das Resultat nach Potenzen von v_2 bzw. c entwickelt und den Koeffizienten von c^2 mit (22) vergleicht:

$$B = \frac{1}{V_1 d_2^2} \left[\frac{1}{2} - \chi_1 \right] \tag{31}$$

und

$$B_H = \frac{1}{V_1 d_2^2} \cdot T \left(\frac{\partial \chi_1}{\partial T} \right) \tag{32}$$

Große positive Werte von B (gute Lösungen) entsprechen also kleinen positiven Werten von χ_1 ; für die Thetalösung gilt $B = 0$; $\chi_1 = 1/2$. In Tabelle 3.2 sind die Lösungseigenschaften zusammengefaßt.

Tabelle 3.2. Übersicht über die Eigenschaften verdünnter Polymerlösungen

Güte	Knäuelform	Wärmetönung	B	$\frac{\partial B}{\partial T}$	B_H	$U_{m,w}$	χ_1
sehr gut	aufgeweitet durchspült	exotherm	sehr groß >0	<0	>0	<0	0,00–0,40
gut		athermisch	groß, >0	0	0	0	0,40–0,45
mäßig bis schlecht	zusammengedrängt	endotherm	klein, >0	>0	<0	>0	0,45–0,50
Θ -Lösung	ungestörte statistische Gestalt	endotherm	0	>0	$-B_S$	>0	0,50
Fällung			<0				$\chi_{1k} > 0,50$

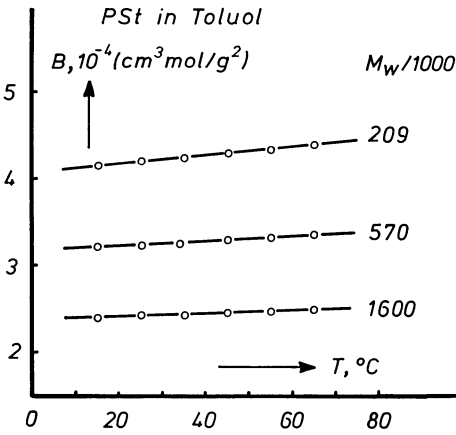


Abb. 3.8. Zweiter Virialkoeffizient als Funktion der Temperatur für drei Polystyrole in Toluol nach [43]

Einige experimentelle Ergebnisse sind in den Abb. 3.8 bis 3.11 dargestellt. Abbildung 3.8 zeigt den zweiten Virialkoeffizienten als Funktion der Temperatur für Polystyrole verschiedener Molekulargewichte in Toluol. PS in Toluol stellt ein nahezu athermisches System dar, in dem der Virialkoeffizient große positive Werte aufweist, aber nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigt. Abbildung 3.9 zeigt die Temperaturabhängigkeit von B für eine Reihe von Lösungen von Polymethacrylsäuremethylester in verschiedenen schlechten Lösungsmitteln. Das Verhalten des Polymeren im schlechten Lösungsmittel weicht sehr stark von dem in einem guten Lösungsmittel ab: Die Absolutwerte von B sind wesentlich geringer und ihre Temperaturabhängigkeit ist viel ausgeprägter. Der zweite Virialkoeffizient zeigt positive und negative Werte und man findet für jedes System eine Temperatur, bei der B verschwindet (Θ -Temperatur).

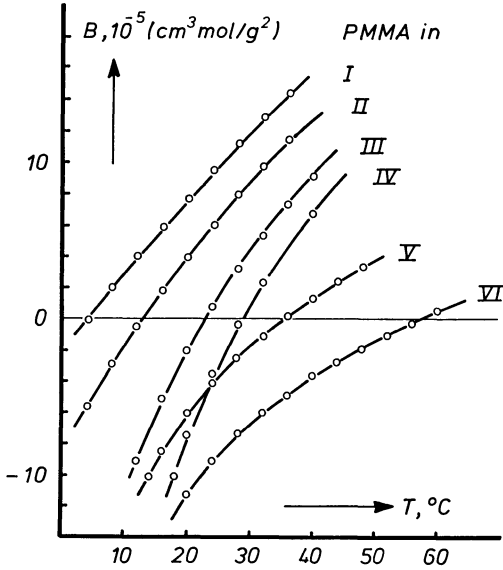


Abb. 3.9. Virialkoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur für PMMA ($M_w = 210 \text{ kg/mol}$) in verschiedenen schlechten Lösungsmitteln nach [44]:
 I 58,2% Butanon + 41,8% Isopropanol II 55% Butanon + 45% Isopropanol
 III 50% Butanon + 50% Isopropanol IV 46,8% Butanon + 53,2% Isopropanol
 V Butylchlorid VI Isoamylacetat

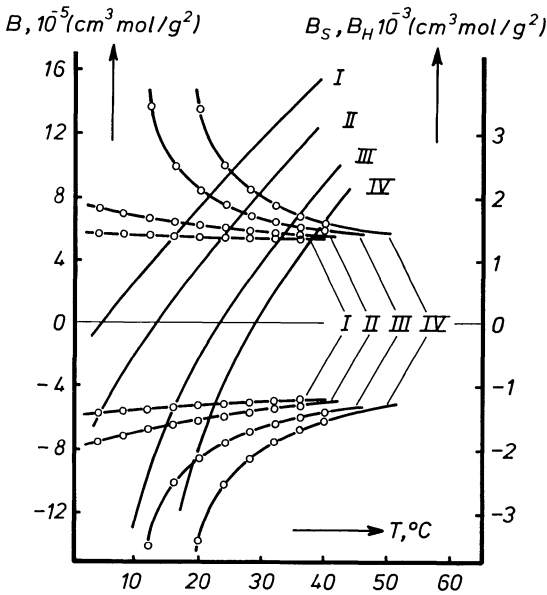
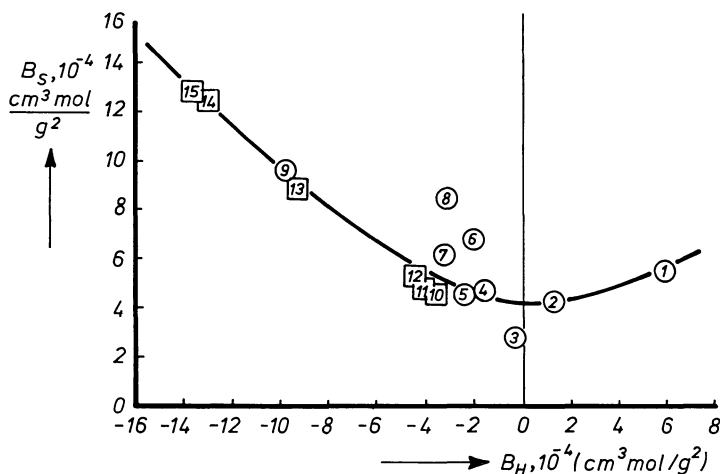


Abb. 3.10. Zerlegung des Virialkoeffizienten in seinen Entropie- und Enthalpienteil für vier Systeme aus Abb. 3.9 nach [44]

Ein Beispiel für die Zerlegung des Virialkoeffizienten in seinen Enthalpie- und Entropieanteil ist in Abb. 3.10 für die Daten von Abb. 3.9 gezeigt. Man beachte, daß der Maßstab der Ordinate für die Werte von B_S und B_H (rechts) viel kleiner ist, als der Maßstab für die Werte von B (links). Man sieht also, daß sich in schlechten Lösungsmitteln der zweite Virialkoeffizient als kleine, stark temperaturabhängige Differenz eines großen positiven Entropieanteils und eines stark negativen Enthalpieanteils ergibt.

Eine Übersicht über die Löslichkeitseigenschaften eines Polymeren gibt Abb. 3.11. In dieser Abbildung sind die Entropie- und Enthalpieanteile des zweiten Virialkoeffizienten für PMMA ($M_n = 127 \text{ kg/mol}$ und $M_w = 210 \text{ kg/mol}$) in 15



Lösungsmittel		$B, 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol} / \text{kg}^2$	χ_1
1 Chloroform	exotherm	11,5	0,37
2 Benzol	exotherm	5,5	0,43
3 Äthylazetat	\approx athermisch	2,5	0,46
4 Toluol	endotherm	3	0,45
5 Azeton	endotherm	2	0,48
6 Tetrahydrofuran			
7 Diäthylketon			
8 Dioxan			
9 m-Xylol	θ -Lösung	< 1	0,50
10 2-Methylpentanon 4			
11 Methylovaleriat			
12 Butylazetat			
13 Heptanon 4			
14 Butylchlorid	endotherm	-0,4	0,506
15 Isoamylazetat	endotherm	-0,9	0,52

Abb. 3.11. Auftragung der Entropieanteile B_S gegen die Enthalpieanteile B_H für PMMA in 15 Lösungsmitteln verschiedener Güte nach [45].

○ ... Osmometrie, □ ... Lichtstreuung; T = 25 °C und 27 °C

Lösungsmitteln verschiedener Güte aufgetragen. Man sieht, daß sich mit der Güte des Lösungsmittels nicht nur der Enthalpieterm, sondern auch der Entropieterm des Virialkoeffizienten systematisch ändern. Die niedrigsten Werte der Verdünnungsentropie scheinen für athermische Lösungsmittel aufzutreten, die höchsten für sehr schlechte Lösungsmittel.

Die große Bedeutung der θ -Lösung bzw. der θ -Temperatur liegt darin, daß sich in einem θ -Lösungsmittel die Effekte der Verdünnungsentropie und der Verdünnungsenthalpie auf den zweiten Virialkoeffizienten gerade aufheben. Man nimmt daher an, daß die Gestalt der Fadenmoleküle in einem θ -Lösungsmittel nicht von der Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen beeinflusst wird und durch rein statistische Überlegungen so berechnet werden kann, als ob weder die Anwesenheit der Lösungsmittelmoleküle noch das Eigenvolumen der Knäuel eine Rolle spielt:

In der θ -Lösung gilt die ungestörte Kettenstatistik der Makromoleküle.

3.4 Viskosimetrie

Die Viskosität einer verdünnten makromolekularen Lösung ist häufig eine recht einfach zu messende Größe, die oft zur Charakterisierung der Molekularmasse von Polymeren herangezogen wird.

Zur Definition der Viskosität einer Flüssigkeit betrachten wir eine laminare Scherströmung zwischen parallelen, ebenen, unendlich ausgedehnten Platten

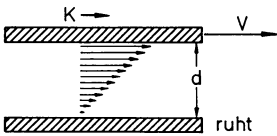


Abb. 3.12. Einfache Scherströmung

(Abb. 3.12). Die untere Platte ruht, die obere Platte werde mit der konstanten Geschwindigkeit V bewegt. Wenn die Flüssigkeit an den Wänden haftet, stellt sich in ihr ein Strömungsgefälle mit konstantem Gradienten ein. Es sei x die Richtung der Strömung und y die des Strömungsgradienten, dann gilt für die Komponenten der Strömungsgeschwindigkeit:

$$v_x = q \cdot y \quad v_y = v_z = 0 \quad q = V/d$$

Man nennt:

$$q = \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad \text{den Strömungsgradienten} \quad (33)$$

$$\sigma = K/A \quad \text{die Schubspannung} \quad (34)$$

$$\eta = \sigma/q \quad \text{die Viskosität der Flüssigkeit} \quad (35)$$

d ist der Plattenabstand, A die Oberfläche der oberen Platte, an der die Kraft K angreift. η braucht nicht konstant zu sein, sondern kann von der Größe des Strömungsgradienten q abhängen: $\eta = \text{konstant} \dots$ *Newton'sche Flüssigkeit*, $\eta = \eta(q) \dots$ *Nicht-Newton'sche Flüssigkeit*. Beispiele für Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten sind Polymerschmelzen und Polymerlösungen. Die Einheit des Strömungsgradienten ist s^{-1} , die der Viskosität Pa s. Die Viskosität von Wasser bei 20 C: $\eta \approx 10^{-3}$ Pa s.

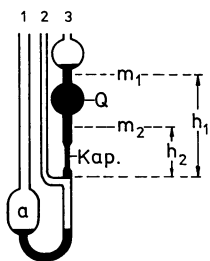


Abb. 3.13. Ubbelohde Viskosimeter

Die Messung der Viskositäten von niedrig-viskosen Flüssigkeiten geschieht mit Hilfe eines Kapillarviskosimeters (10^{-3} bis 1 Pa s). Man preßt die Flüssigkeit unter einem Überdruck Δp durch eine Röhre mit kreisförmigem Querschnitt (Kapillare). Dann gilt für Newton'sche Flüssigkeiten für die pro Zeiteinheit durchströmende Flüssigkeitsmenge das *Hagen-Poiseuille'sche* Gesetz:¹

$$Q/t = \frac{\pi R^4}{8L} \cdot \frac{\Delta p}{\eta} \quad (36)$$

Dabei bedeuten Q der Durchsatz, t die Zeit, ρ die Dichte und η die Viskosität der Flüssigkeit und R der Halbmesser und L die Länge der Kapillare. Zur Messung der Viskosität von Polymerlösungen verwendet man häufig das *Ubbelohde* Viskosimeter (Abb. 3.13). Dies ist ein dreiarmliges Glasgefäß, dessen Arme oben verschlossen werden können. Zur Messung verfährt man folgendermaßen:

- 1) Füllen des Vorratsgefäßes a
- 2) Verschließen von 2 und Aufsaugen der Flüssigkeit in Kapillare 3 bis über die Marke m_1
- 3) Schließen von 3 und Öffnen von 2, wodurch das Niveau der Flüssigkeit abbricht \dots *hängendes Niveau*
- 4) Öffnen von 3 und Messen der Zeit t , die die Flüssigkeit braucht, um von m_1 nach m_2 abzusinken. Der treibende Druck während der Messung ist in diesem Fall ($g = \text{Erdbeschleunigung}$):

$$\Delta p = \frac{1}{2}(h_1 + h_2) \cdot \rho g \quad (37)$$

¹ Ableitung in: [46]

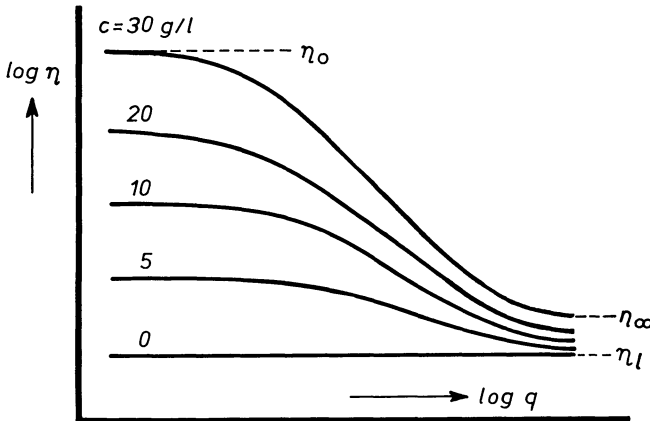


Abb. 3.14. Strukturviskoses Fließverhalten von Polymerlösungen, schematisch

Einsetzen in (36) liefert für die Viskosität

$$\eta = \varrho \cdot t \cdot A \tag{38}$$

oder für die kinematische Viskosität

$$\eta_{\text{kin}} = \frac{\eta}{\varrho} = A \cdot t \tag{39}$$

mit

$$A = \frac{\pi R^4 (h_1 + h_2) g}{16 \cdot L \cdot Q} \tag{40}$$

A ist eine Apparatkonstante; Q ist das Volumen der Glasröhre 3 zwischen den beiden Marken m_1 und m_2 . In der Praxis wird A durch Eichung bestimmt. Lösungen von Polymeren zeigen *strukturviskoses Fließverhalten*, d.h. die Viskosität ist eine Funktion des Gradienten q und zeigt eine Abhängigkeit, wie sie schematisch in Abb. 3.14 angedeutet ist. Für sehr kleine Werte des Gradienten wird ein von q unabhängiger Grenzwert erreicht, den wir mit η_0 bezeichnen. Dann erfolgt eine Abnahme der Viskosität mit zunehmendem Gradienten, wonach schließlich bei sehr hohen Werten des Gradienten wiederum ein von q unabhängiges Viskositätsniveau erreicht wird ... η_∞ . Für reine Lösungsmittel ist η unabhängig von q, für Lösungen nimmt das Verhältnis η_0/η_∞ stark mit der Polymerkonzentration zu.

Das Viskositätsverhalten von Lösungen anionischer Polystyrole in Toluol ist nach Kulicke und Kniewske [47] in den Abb. 3.15 und 3.16 dargestellt. Abbildung 3.15 zeigt den Einfluß der Konzentration auf die Strukturviskosität der Lösungen eines sehr hochmolekularen PS. Das erste Newton'sche Gebiet – η_0 – läßt sich nur bei sehr niedrigen Gradienten meßtechnisch erfassen, und das auch nur, wenn die Konzentration der Lösung sehr niedrig ist. Ein zweites Newton'sches Gebiet η_∞ konnte nicht beobachtet werden. Abbildung 3.16 zeigt den Einfluß des Molekulargewichtes auf die Viskosität von 3%-igen

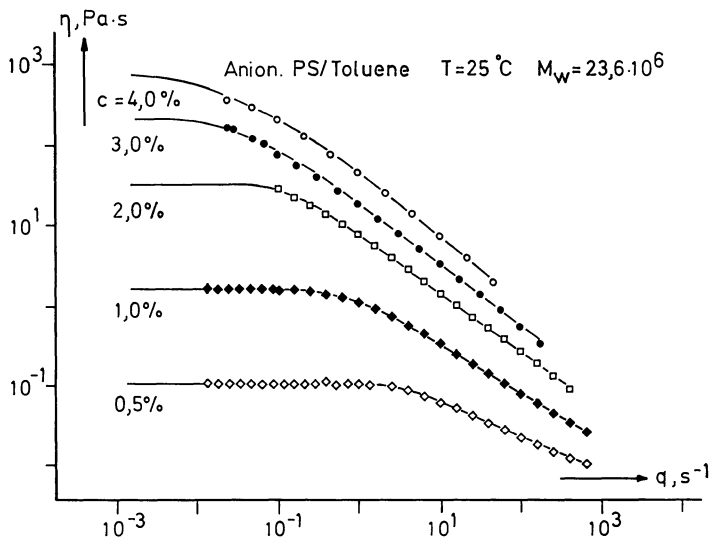


Abb. 3.15. Strukturviskosität der Lösungen eines anionischen Polystyrols für verschiedene Konzentrationen nach [47]

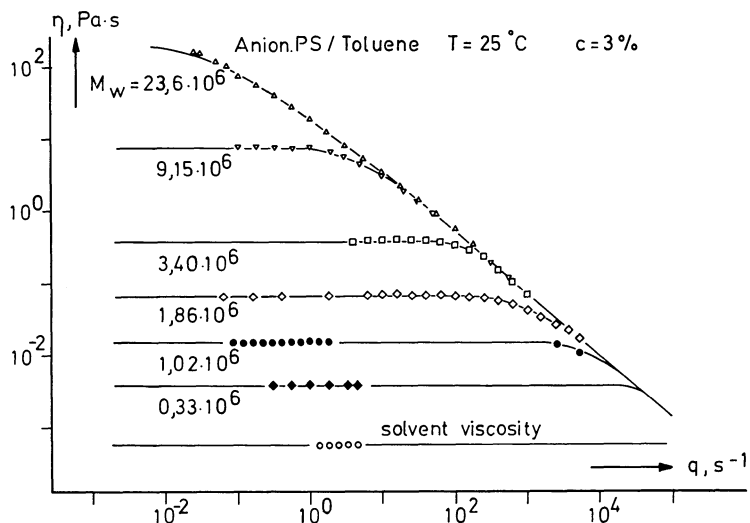


Abb. 3.16. Strukturviskosität der Lösungen anionischer Polystyrole für verschiedene Molekulargewichte nach [47]

Lösungen. Je niedriger das Molekulargewicht, desto ausgedehnter das erste Newtonsche Gebiet und desto niedriger der Wert der Viskosität η_0 . Zur Bestimmung der Molekularmasse benötigt man den Grenzwert von η bei kleinen Gradienten. Dieser läßt sich in eine Potenzreihe nach der Konzentration entwickeln:

$$\eta_0 = \eta_1 \{1 + \alpha c + \beta c^2 + \dots\} \tag{41}$$

wobei η_1 die Viskosität des reinen Lösungsmittels ist. Die Größe, die die Eigenschaften des *isolierten, unverzerrten* Makromoleküls in der Lösung charakterisiert, ist der Koeffizient α der ersten Potenz von c in dieser Entwicklung; diese Größe heißt *Viskositätszahl* oder *Staudinger-Index* und wird mit $[\eta]$ angedeutet. Man nennt

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_0}{\eta_1} \quad \text{die relative Viskosität} \quad (42)$$

und

$$\eta_{\text{spez}} = \frac{\eta_0}{\eta_1} - 1 \quad \text{die spezifische Viskosität} \quad (43)$$

Die Viskositätszahl ergibt sich aus dem Grenzübergang:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{\text{spez}}}{c} \right] = \lim_{c \rightarrow 0, q \rightarrow 0} \left[\frac{\eta - \eta_1}{\eta_1 \cdot c} \right] \quad (44)$$

oder aus dem Grenzübergang:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{1}{c} \cdot \ln \eta_{\text{rel}} \right] = \lim_{c \rightarrow 0, q \rightarrow 0} \left[\frac{1}{c} \cdot \ln (\eta/\eta_1) \right] \quad (45)$$

Relative Viskosität und spezifische Viskosität haben beide nicht die Dimension einer Viskosität, sondern sind dimensionslos! Die Viskositätszahl ist keine dimensionslose Größe, sondern besitzt im S.I. System die Einheit $\text{m}^3/\text{kg} = 1/\text{g}$. Ein Beispiel für die Abhängigkeit der relativen Viskosität im Grenzwert $q \rightarrow 0$ als Funktion der Konzentration ist in Abb. 3.17 gezeigt. Es handelt sich dabei um Messungen der Viskosität von Lösungen anionischer Polystyrole in

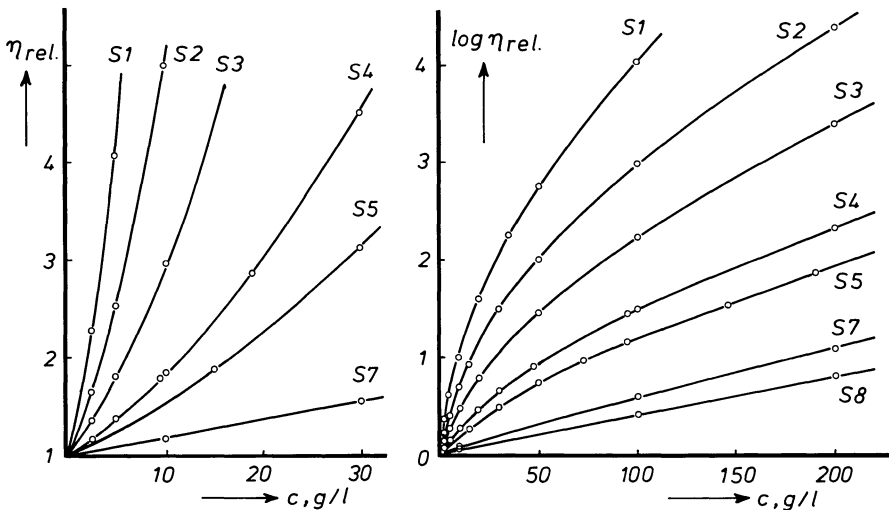


Abb. 3.17. Relative Viskosität anionischer Polystyrole in Brombenzol bei 25 °C nach Daum [48]

Brombenzol bei 25 °C [48]. (Für die Daten der anionischen Polystyrole S1 bis S8 siehe Tabelle 2.2) Der linke Teil der Abbildung zeigt die relative Viskosität als Funktion der Gewichtskonzentration in linearer Auftragung, speziell bei niedrigen Konzentrationen; der rechte Teil zeigt die gleichen Daten, aber jetzt in logarithmischer Auftragung über einem größeren Konzentrationsbereich. Die Bestimmung der Grenzübergänge (44) und (45) wird in Abb. 3.18 illustriert. η_{spez}/c ist eine Funktion von c , die mit fallendem c abnimmt und für $c \rightarrow 0$ gegen den Grenzwert $[\eta]$ strebt. $c^{-1} \cdot \ln \eta_{\text{rel}}$ ist eine Funktion von c , die mit fallendem c zunimmt und für $c \rightarrow 0$ gegen $[\eta]$ strebt. Trägt man beide Kurven auf, dann läßt sich der Grenzwert viel leichter bestimmen. Wegen der Ungleichung

$$\frac{1}{c} \cdot \ln \eta_{\text{rel}} < [\eta] < \frac{\eta_{\text{spez}}}{c}$$

ist der Fehler in der Extrapolation abschätzbar.

Die große Bedeutung des Staudinger-Index liegt in der Tatsache, daß für lineare, unverzweigte Polymere ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Staudinger Index und der Molekularmasse gefunden wird:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad \text{Mark-Houwink-Gleichung} \quad (46)$$

K und a sind Konstanten, die von der Kombination Polymer – Lösungsmittel und von der Temperatur abhängen.

$$0,5 \leq a < 1$$

a nimmt mit der Güte des Lösungsmittels zu; $a = 0,5$ für Θ -Lösungsmittel. Man bestimmt K und a experimentell: Herstellung von Fraktionen und Bestimmung ihrer Molekularmasse mit Hilfe der Lichtstreuung; dann messen von $[\eta]$ dieser Fraktionen. Bemerkung: Die Mark-Houwink-Gleichung ist in ihrer ursprüng-

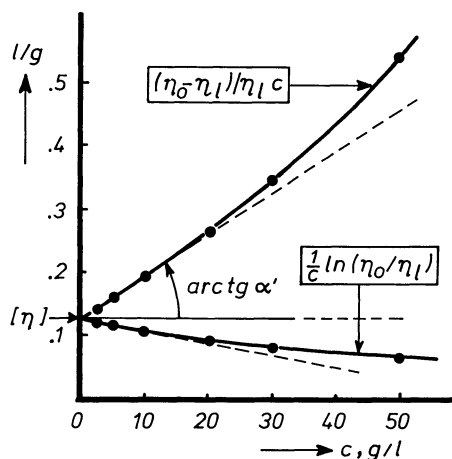


Abb. 3.18. Zur Konvergenz der beiden Grenzwerte (44) und (45). Meßpunkte für S3 in Brombenzol nach Daum [48]

Tabelle 3.3. Parameter der Mark-Houwink-Gleichung für einige Systeme.

Polymer Lösungsmittel	T, °C	$10^6 \cdot K^a$	a	L in $10^{-4}l/g$	Molekularmassen- bereich ^b	Lit.
Polystyrol						
Chloroform	25	11,2	0,73	3,3	$70-1,5 \cdot 10^3$	[51]
Benzol	20	12,3	0,72	3,5	$1,2-5,4 \cdot 10^2$	[52]
Toluol	25	17	0,69	4,2	$10-1,6 \cdot 10^3$	[53]
Methyläthylketon	20	39	0,58	5,8		[54]
Cyclohexan	35	70	0,50	7,1	$30-2 \cdot 10^3$	[55]
Polymethylmethacrylat						
Chloroform	25	4,8	0,80	1,9	$80-1,4 \cdot 10^3$	[56]
Benzol	20	5,5	0,76	1,8	$40-8 \cdot 10^3$	[57]
Toluol	25	7,1	0,73	2,1	$400-3 \cdot 10^3$	[58]
Aceton	25	7,5	0,70	1,9	$80-1,4 \cdot 10^3$	[56]
Methyläthylketon/ Isopropanol 50/50	25	59,2	0,50	5,9	$300-6 \cdot 10^3$	[59]
Polyisobutylen						
Cyclohexan	30	28,8	0,69	4,6	$0,5-3,2 \cdot 10^3$	[60]
Benzol	24	107	0,50	8,0		[61]
Polyvinylchlorid						
Tetrahydrofuran	25	16,3	0,77	3,9	$20-3 \cdot 10^2$	[62]
Benzylalkohol	155,4	156	0,50	12,4	40-350	[63]
Polycarbonat						
Tetrahydrofuran	25	38,9	0,70	18,8	10-70	[64]
Butyl-benzyl-ether	170	210	0,50	33	40-310	[65]
Polyethylen						
Tetralin	120	23,6	0,78	3,18	50-1000	[66]
Polypropylen						
Decalin	135	15,8	0,77	2,8	20-390	[67]
Polyamid 6.6						
m-Kresol	25	35,3	0,79	25	14-50	[68]
90% Ameisensäure + 2,3 M KCl	25	253	0,50	38	14-50	[68]

^a Die Einheit von K ist so gewählt, daß man $[\eta]$ in Einheiten von l/g erhält, wenn man M in Einheiten von g/mol einsetzt

^b in kg/mol

lichen Form (46) aus dimensionstechnischen Gründen oft etwas unbequem. Da a eine gebrochene Zahl ist, setzt sich die Einheit der Konstante K aus gebrochenen Potenzen der Grundeinheiten zusammen. Dies erschwert den Übergang zu anderen Einheiten. Man kann diesen Nachteil leicht beheben, indem man statt (46) schreibt:

$$[\eta] = L \cdot (M/M_g)^a = L \cdot P^a \quad \text{mit} \quad L = K \cdot M_g^a \quad (47)$$

wobei M_g das Molekulargewicht der Grundeinheit und P der Polymerisationsgrad sind. Einige Wertekombinationen von K, L und a sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Für ausführliche Zusammenfassungen siehe [40], [49] und [50].

Abbildung 3.19 zeigt als Beispiel die Viskositätszahl von PS in verschiedenen Lösungsmitteln als Funktion des Molekulargewichtes in doppelt logarithmi-

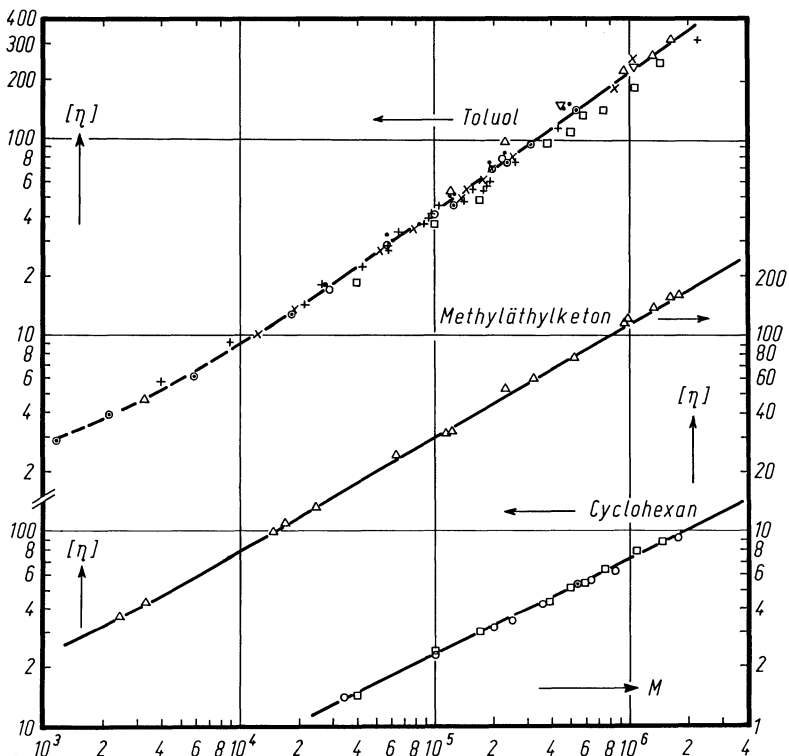


Abb. 3.19. Viskositätszahl in cm^3/g als Funktion des Molekulargewichtes in g/mol für PS in drei Lösungsmitteln nach [49]

scher Auftragung. Um die Streuung der experimentellen Punkte besser darstellen zu können, wurden die Ordinaten für die drei gezeigten Kurven jeweils um eine Zehnerpotenz gegeneinander verschoben. Dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß die Beziehung (46) nur für Molekularmassen gilt, die einen bestimmten Wert überschreiten (hier: $M > 20 \text{ kg}/\text{mol}$). Weiter sieht man, daß der Exponent a mit der Güte des Lösungsmittels zunimmt.

Die Abhängigkeit der Viskositätszahl von der Güte des Lösungsmittels sieht man am besten, wenn man die Viskositätszahlen als Funktion des Molekulargewichtes für verschiedene Lösungsmittel in einer einzigen Darstellung miteinander vergleicht. Dies ist in Abb. 3.20 für Polystyrol und in Abb. 3.21 für Polymethacrylsäuremethylester gezeigt.

Die Kurve 5 bezieht sich in beiden Fällen auf ein θ -Lösungsmittel und kann durch eine Gerade mit der doppelt-logarithmischen Steigung $1/2$ dargestellt werden. Dies wird allgemein gefunden. Für alle θ -Lösungsmittel gilt eine Gleichung der Form:

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2} \quad \text{bzw.} \quad [\eta]_{\theta} = L_{\theta} P^{1/2} \quad \text{mit} \quad L_{\theta} = K_{\theta} \sqrt{M_g} \quad (48)$$

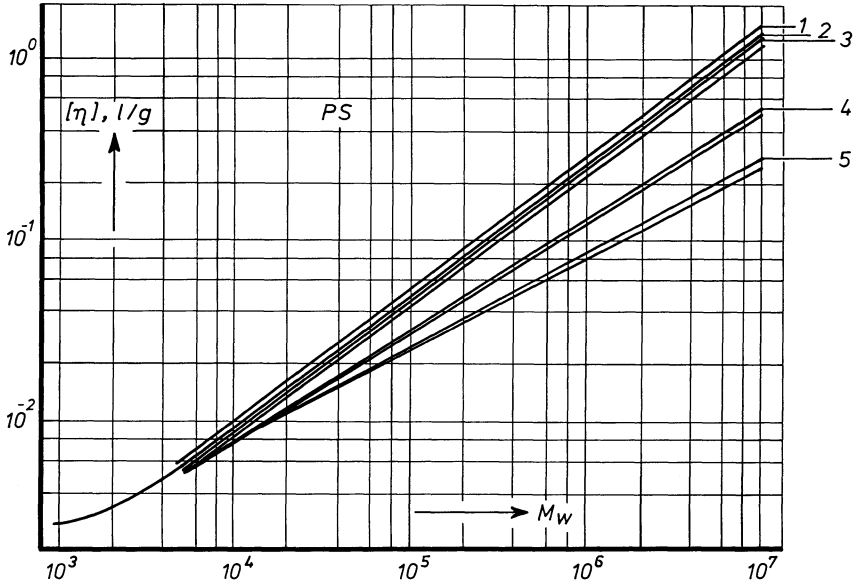


Abb. 3.20. $[\eta]$ gegen M in g/mol für Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln nach [70]: 1 Chloroform, 2 Benzol, 3 Toluol, 4 Methyläthylketon bei 25 °C; 5 Cyclohexan bei 35 °C ($= \Theta$)

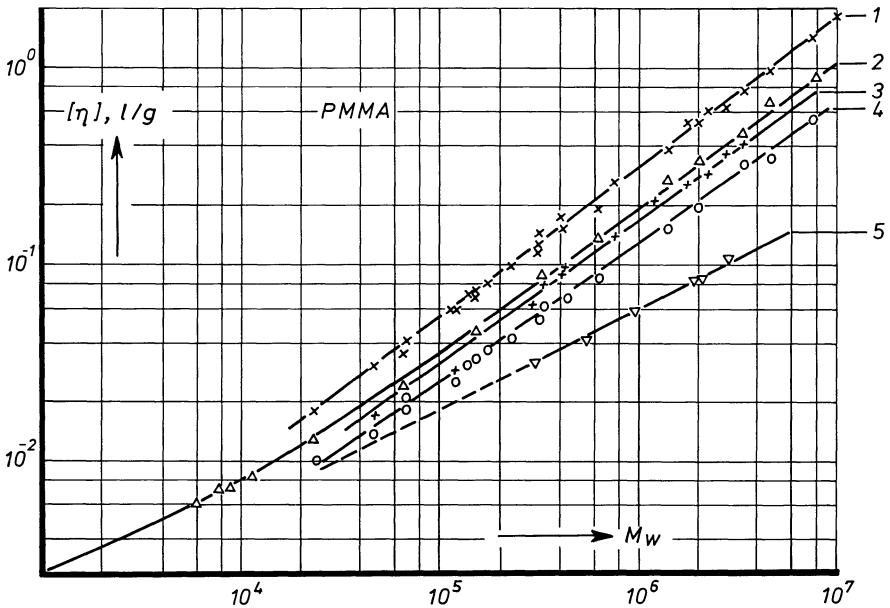


Abb. 3.21. $[\eta]$ gegen M in g/mol für Polymethylmethacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C: 1 Chloroform, 2 Benzol, 3 Toluol, 4 Azeton; 5 50/50 Isopropanol-Methyläthylketon ($= \Theta$). Lit.: [57], [58], [71] bis [74]

Die Konstanten K_θ bzw. L_θ sind dabei für das betreffende Polymere charakteristisch. Sie können jedoch bis zu einem gewissen Grad noch von der Temperatur und deshalb von dem verwendeten Theta-Lösungsmittel abhängen [69].

Für gute Lösungsmittel liegt a zwischen $1/2$ und 1 und ist umso größer, je besser das Lösungsmittel ist. Ein Vergleich mit den χ -Werten aus der Beischrift von Abb. 3.11 ergibt z. B. für PMMA:

1 Chloroform	$\chi \simeq 0,37$	$K \simeq 4,8 \cdot 10^{-6}$	$a \simeq 0,80$
2 Benzol	0,43	$5,5 \cdot 10^{-6}$	0,76
3 Toluol	0,45	$7,1 \cdot 10^{-6}$	0,73
4 Aceton	0,48	$7,5 \cdot 10^{-6}$	0,70
5 θ -Gemisch ¹	0,50	$59,2 \cdot 10^{-6}$	0,50

Aus Abb. 3.20 ersehen wir, daß die Kurven für $[\eta]$ für Lösungsmittel verschiedener Güte, ausgehend vom Molekulargewicht von etwa 10 kg/mol , fächerförmig auseinanderlaufen. Der Einfluß der Lösungsmittelqualität auf den Wert von $[\eta]$, und damit auf die Knäueldimensionen des Fadenmoleküls wird also umso größer, je größer die Molekularmasse ist.

Gl. (46) gilt nur für monodisperse Polymere. Für polydisperse Polymere gilt statt dessen:

$$[\eta] = K \cdot M_v^a \quad \text{bzw.} \quad [\eta] = L \cdot (M_v/M_g)^a \quad (49)$$

wobei M_v der in Gl. (2.20) definierte Viskositätsmittelwert ist. Zum Beweise dieser Gleichung geht man davon aus, daß die Beiträge der Moleküle mit verschiedenen Molekularmassen zur Viskositätserhöhung für kleine Konzentrationen additiv sind.

Nach Einstein [75] berechnet man die Viskosität einer Dispersion harter Kugeln in einer Flüssigkeit mit Hilfe der Gleichung

$$\eta_0 = \eta_1(1 + 2,5 \cdot \varphi) \quad (50)$$

mit η_0 ... Viskosität der Dispersion
 η_1 ... Viskosität der Flüssigkeit
 φ ... Volumenkonzentration der Kugeln.

Nehmen wir an, daß sich die Lösung der Makromoleküle in Knäuelform genau so verhält wie eine Dispersion starrer Kugeln vom Halbmesser h , dann ist (50) zu vergleichen mit der nach dem linearen Term abgebrochenen Reihenentwicklung nach der Konzentration (41):

$$\eta_0 = \eta_1(1 + [\eta] \cdot c)$$

Wir finden daher

$$[\eta] = 2,5 \frac{\varphi}{c} = \frac{2,5}{d_m} \quad (51)$$

¹ 50/50 Isopropanol/Methyläthylketon.

d_m ist die *mittlere Dichte der Makromoleküle im Knäuel*; diese ist gleich dem Verhältnis der (Masse aller Makromoleküle) zum (Volumen aller Knäuel) oder gleich dem Verhältnis der (Masse eines Makromoleküls) zum (Volumen eines Knäuels) und daher finden wir

$$\frac{1}{d_m} = \frac{\varphi}{c} = \frac{4\pi h^3/3}{M/N_L} \quad \text{und} \quad [\eta] = \frac{10\pi}{3} N_L \frac{h^3}{M} = 6,3 \cdot 10^{24} \frac{h^3}{M} \quad (52)$$

Aus der Viskositätszahl folgt also eine Abschätzung des Knäuelhalbmessers h .
 Vorsicht beim Einsetzen in diese Gleichung: $[\eta]$ in l/g, h in m, M in kg/mol.

3.5 Lichtstreuung

Das Prinzip der Meßanordnung ist in Abb. 3.22 dargestellt. Das Licht einer Hg-Hochdrucklampe wird gefiltert, um Licht einer bestimmten Wellenlänge λ_0 zu erhalten, und durch einen halbdurchlässigen Spiegel auf eine Referenzfotозelle bzw. in die Küvette mit der Lösung gestrahlt. Das von der Lösung im Winkel ϑ gestreute Licht wird in einer anderen Fotозelle gemessen. Es sei $i(\vartheta, c)$ die Intensität des von der Lösung im Winkel ϑ gestreuten Lichtes, $i(\vartheta, 0)$ die Intensität des vom Lösungsmittel im gleichen Winkel gestreuten Lichtes und i_0 die Intensität des einfallenden Lichtes. Man bestimmt das Verhältnis der Intensität des im Winkel ϑ gestreuten Lichtes zur Intensität des einfallenden Lichtes nach Abziehen des Streuanteils des reinen Lösungsmittels. Diese relative Streuintensität ist proportional dem streuenden Volumen der Lösung, V , und umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes, r , zwischen Küvette und Detektor:

$$\frac{i(\vartheta, c) - i(\vartheta, 0)}{i_0} = \frac{V}{r^2} \cdot R(\vartheta, c, M, 2h/\lambda, B)$$

Das streuende Volumen der Lösung hängt vom Streuwinkel ab

$$V = V_0/\sin \vartheta$$

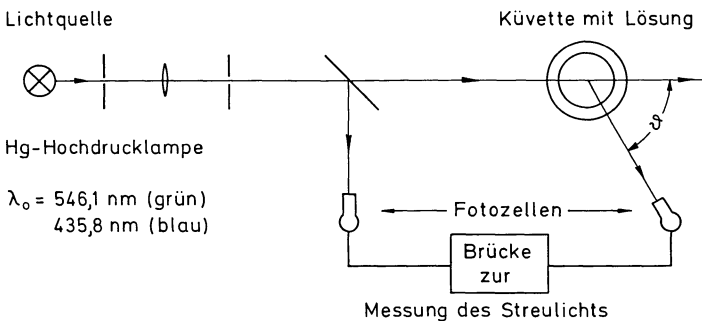


Abb. 3.22. Zur Messung der Lichtstreuung

wobei V_0 das streuende Volumen beim Streuwinkel von 90° darstellt. Dementsprechend gilt:

$$\frac{i(\vartheta, c) - i(\vartheta, 0)}{i_0} = \frac{V_0}{r^2 \sin^2 \vartheta} \cdot R(\vartheta, c, M, 2h/\lambda, B) \quad (53)$$

Die Größe R hängt nur von den Eigenschaften der Lösung ab und hat die Dimension einer reziproken Länge. Sie wird als Funktion des Streuwinkels ϑ und der Konzentration der Lösung c bestimmt und heißt *Rayleigh-Verhältnis*. Das Rayleigh-Verhältnis ist im allgemeinen eine Funktion von dem Streuwinkel ϑ , der Konzentration der Lösung c , der Molekularmasse des Polymeren M , der Abmessungen des Knäuels (Durchmesser $2h$) und der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel B .

Der einfachste Fall ergibt sich, wenn die Knäuelabmessungen klein gegen die Wellenlänge des Lichtes (in der Lösung) sind und wenn die Lösung stark verdünnt ist:

$2h \ll \lambda$; große Verdünnung; einfallendes Licht unpolarisiert.

Wegen der Bedingung $2h \ll \lambda$ kann der ganze Knäuel als ein einziger Dipol aufgefaßt werden, der durch die einfallende Lichtwelle induziert wird: Dipolmoment: $p = \alpha \cdot E$ (α = Polarisierbarkeit, E = elektrische Feldstärke). Der Dipol schwingt mit der Frequenz des einfallenden Lichtes in der Polarisationsrichtung; ein solcher Dipol strahlt Licht der gleichen Frequenz aus; die Intensität des Streulichtes hängt vom Winkel zwischen Ausstrahlungsrichtung und Orientierung des Dipols ab. Man summiert über alle möglichen Dipolrichtungen und über alle Knäuel im streuenden Volumen V und findet:¹

$$R(\vartheta) = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \cdot K \cdot c \cdot M \quad (54)$$

mit

$$K = \frac{4\pi^2 n_1^2}{N_L \lambda^4} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \quad (55)$$

Hier bedeuten n_1 = Brechungsindex des Lösungsmittels
 n = Brechungsindex der Lösung
 dn/dc = Brechungsindexinkrement der Lösung
 λ = λ_0/n = Wellenlänge des Lichtes in der Lösung
 λ_0 = Wellenlänge des Lichtes im Vakuum

Das Brechungsindexinkrement tritt deshalb in der Endformel auf, weil man die unbekannt Polarisierbarkeit des Knäuels α durch den Unterschied der Brechungsindizes n und n_1 ausdrückt:

$$\alpha = \frac{n^2 - n_1^2}{4\pi c N_L} \cdot M = \frac{n_1}{2\pi N_L} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right) \cdot M \quad (56)$$

¹ Für eine Ableitung siehe [4], S. 268ff.

Man findet die Molekularmasse durch Extrapolation der Meßwerte zum Streuwinkel $\vartheta = 0$ und zur Konzentration $c = 0$:

Für ein monodisperses Polymer:

$$\lim_{\substack{\vartheta \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \frac{R(\vartheta)}{c} = K \cdot M \quad (57)$$

Für ein polydisperses Polymer:

$$\lim_{\substack{\vartheta \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \frac{R(\vartheta)}{c} = K \cdot M_w \quad (58)$$

(Beweis von Gl. (58) aus der Additivität der Beiträge zur Größe $R(\vartheta)$ für Knäuel verschiedener Molekularmassen).

$2h \ll \lambda$; mäßige Verdünnung; Konzentrationsabhängigkeit

Bei höheren Konzentrationen verhält sich das von den einzelnen Knäueln ausgesandte Streulicht nicht mehr additiv, sondern es treten Interferenzen auf. Daraus folgt, daß bei höheren Konzentrationen die Streulichtintensität weniger stark als proportional mit c wächst. Eine theoretische Behandlung¹ ergibt:

$$\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \cdot K \cdot \frac{c}{R(\vartheta)} = \frac{1}{M_w} + 2Bc + \dots \quad (59)$$

wobei B der zweite Virialkoeffizient ist.

Zur Bestimmung von B und M_w trägt man die bei verschiedenen Streuwinkeln und Konzentrationen ermittelten Daten in ein sogenanntes *Zimm-Diagramm* ein. Man trägt die Größe $(1 + \cos^2 \vartheta) \cdot K \cdot c / 2R(\vartheta)$ über einer Abszisse auf, die sich additiv aus den Werten von $\sin^2 \vartheta / 2$ und $\kappa \cdot c$ zusammensetzt. κ ist dabei ein frei zu wählender Proportionalitätsfaktor der Dimension l/g , der bewirken soll, daß Punkte, die zu verschiedenen Konzentrationswerten gehören, in der Darstellung getrennt erscheinen. Die durch Kreise in Abb. 3.23 angedeuteten Punkte ergeben sich aus den Messungen; die durch Kreuze angedeuteten Punkte werden durch Extrapolation gegen $c \rightarrow 0$ bzw. $\vartheta \rightarrow 0$ bestimmt. Der Schnittpunkt der beiden Extrapolationslinien liegt auf der Ordinate und schneidet dort den Wert $1/M_w$ ab.

Aus der Steigung der Linien konstanter Streuwinkel, z. B. $\vartheta = 0$, ergibt sich ein Maß für den zweiten Virialkoeffizienten nach (59). Aus der Steigung der Linien konstanter Konzentration, z. B. $c = 0$, ergibt sich ein Maß für den Knäuelhalbmesser nach (63).

$2h \cong \lambda$; große Verdünnung.

Wenn die Abmessungen des Knäuels mit der Wellenlänge des Lichtes vergleichbar werden (bereits ab $2h \cong 0,1 \cdot \lambda$), kann man die Intensitäten des von

¹ Siehe [4], S. 275 ff.

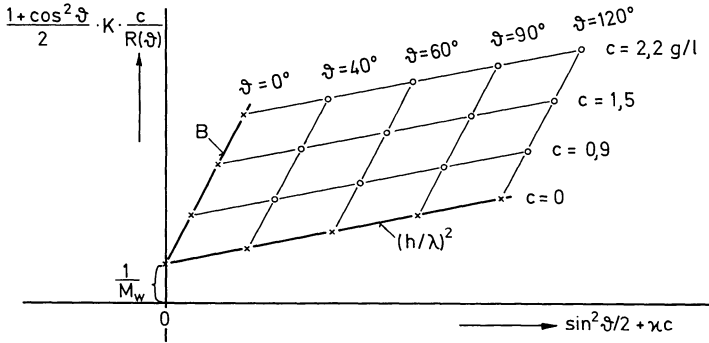


Abb. 3.23. Zimm-Diagramm zur Bestimmung von M_w , B und h/λ

verschiedenen Teilen des Knäuels stammenden Streulichtes nicht mehr addieren. Die Schwingungen der Dipole an verschiedenen Teilen des Knäuels weisen Phasendifferenzen auf. Dies führt zu Interferenzen, durch die das Streulicht in der Einfallrichtung des ursprünglichen Strahles verstärkt wird und das Streulicht in der entgegengesetzten Richtung geschwächt wird. Während für kleine Teilchen die Streukurve gegenüber der Spiegelachse $\vartheta = 90^\circ$ symmetrisch ist, wird für größere Teilchen die Streukurve asymmetrisch. Der Grad der Asymmetrie ist ein Maß für die Teilchengröße.

Für große Teilchen gilt bei großer Verdünnung an Stelle von (54):¹

$$\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \cdot K \cdot \frac{c}{R(\vartheta)} = \frac{1}{M_w} \cdot \frac{1}{J(\vartheta)} \tag{60}$$

Die Funktion $J(\vartheta)$ hängt von der Form und von der Größe der streuenden Teilchen ab. $J(\vartheta) = 1$ für kleine Teilchen und $J(0) = 1$ für alle Teilchengrößen. Die Funktion $J(\vartheta)$ wurde für starre Kugeln, starre Stäbchen und für Knäuelmoleküle berechnet². Für Knäuel ergibt sich:

$$J(\vartheta) = \frac{2}{u^2} \cdot [e^{-u} - 1 + u] \tag{61}$$

mit

$$u = \frac{8\pi^2}{3} \cdot \frac{\langle r^2 \rangle}{\lambda^2} \cdot \sin^2(\vartheta/2) = 16\pi^2 \cdot \frac{h^2}{\lambda^2} \cdot \sin^2(\vartheta/2) \tag{62}$$

$\langle r^2 \rangle$ ist der Erwartungswert des Quadrates des Endpunktabstandes des Makromoleküls. Dieser Wert kann durch $\langle r^2 \rangle = 6h^2$ zum effektiven Knäuel-

¹ Siehe [4], S. 277ff.

² Der Unterschied zwischen Kugeln und Knäuel liegt darin, daß Kugeln homogen mit streuender Masse belegt sind, während Knäuel eine Dichteverteilung der Teile des Makromoleküls aufweisen. Im Inneren des Knäuels ist die Dichte des Makromoleküls größer als außen.

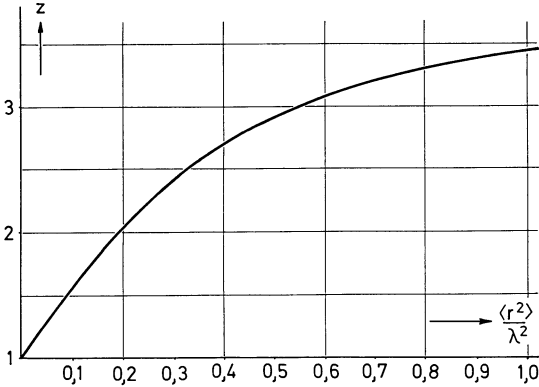


Abb. 3.24. Dissymmetriefaktor als Funktion der Knäuelgröße

halbmesser in Beziehung gesetzt werden (vgl. Kap. 4.2). Entwickelt man $J(\vartheta)$ nach Potenzen von u , dann läßt sich die Anfangssteigung der Kurve $(1 + \cos^2 \vartheta) \cdot K \cdot c/2R(\vartheta)$ gegen $\sin^2(\vartheta/2)$ leicht berechnen:

$$d \left\{ \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \cdot \frac{c}{R(\vartheta)} \cdot K \right\} / d(\sin^2(\vartheta/2)) = \frac{8\pi^2}{9M_w} \cdot \frac{\langle r^2 \rangle}{\lambda^2} = \frac{16\pi^2}{3} \frac{1}{M_w} \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2 \quad (63)$$

Diese Anfangssteigung kann man aus dem Zimm-Diagramm ablesen. Dieses liefert daher auch ein direktes Maß für die Abmessungen des makromolekularen Knäuels.

Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit der Teilchengröße folgt aus der Asymmetrie der Streukurve. Man mißt das Verhältnis der Streuintensität bei $\vartheta = 45^\circ$ zu der Streuintensität bei $\vartheta = 135^\circ$. Dieses Verhältnis heißt Dissymmetriefaktor:

$$z = \frac{R(\vartheta = 45^\circ)}{R(\vartheta = 135^\circ)} = \frac{J(\vartheta = 45^\circ)}{J(\vartheta = 135^\circ)} \quad (64)$$

Einsetzen der Werte aus Gl. (61) liefert für Knäuel die in Abb. 3.24 dargestellte Abhängigkeit vom Knäuelhalbmesser. Man sieht, daß der Dissymmetriefaktor bereits bei Werten $h = 0,1 \cdot \lambda$ etwa 30% von 1 abweicht.

Abschließend können wir feststellen, daß die Messung der Lichtstreuung sehr viel Information liefert: M , B und $\langle r^2 \rangle$. Trotzdem wird die Methode der Lichtstreuung nicht allzu häufig verwendet, da sie experimentell große Schwierigkeiten aufwirft: Spuren von Staub in der Lösung stören sehr stark; die Herstellung von ausreichend staubfreien Lösungen ist sehr mühsam.

Als Beispiel zeigen wir [76] in den Abb. 3.25 und 3.26 die Zimm-Diagramme eines technischen Polystyrols in einem guten Lösungsmittel und in einer Θ -Lösung.

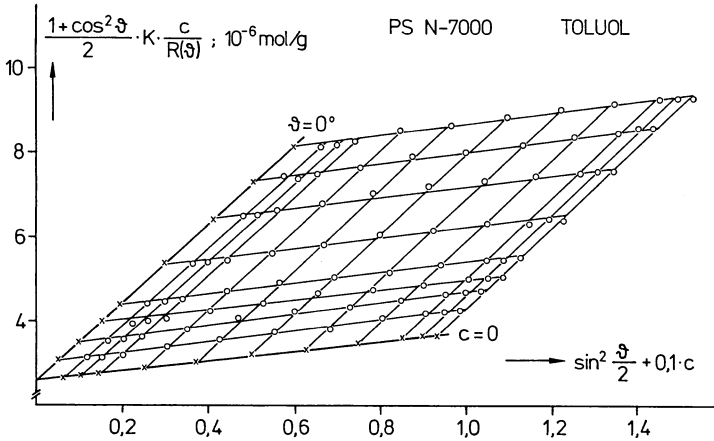


Abb. 3.25. Zimm-Diagramm von PS in Toluol bei 20 °C, nach Jolk [76]. Meßwerte bei den Streuwinkeln $\vartheta = 30, 37,5, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 142,5$ und 150° , und bei den Konzentrationen $c = 0,53, 1,0, 1,56, 1,94, 2,98, 4,14, 5,06$ und $6,0$ g/l

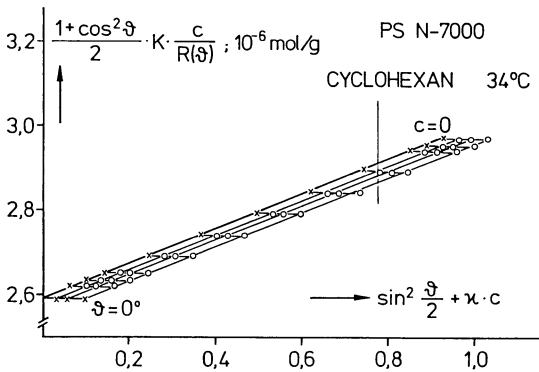


Abb. 3.26. Zimm-Diagramm von PS in Cyclohexan bei 34 °C, nach Jolk [76]. (θ -Lösung). $\kappa = 0,051$ /g. Streuwinkel wie bei Abb. 3.25; Konzentrationen $c = 0,66, 1,18$ und $2,0$ g/l

3.6 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Methode der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) hat in letzter Zeit sehr große Bedeutung erlangt. Sie gestattet nicht nur die Bestimmung der verschiedenen Mittelwerte, sondern vermittelt obendrein einen guten Einblick in die Molekulargewichtsverteilung des Polymeren.

Das Prinzip der Meßanordnung ist in Abb. 3.27 skizziert. Aus einem Vorratsgefäß wird das mit Helium gesättigte Lösungsmittel (in unserem Fall Tetrahydrofuran, THF), durch eine Pumpe zuerst durch ein Probeaufgabeventil, dann durch die Säulenkombination und schließlich durch den Detektor getrieben. Das Probeaufgabeventil dient dazu, zu einem bestimmten Zeitpunkt

Gelpermeations-Chromatographie

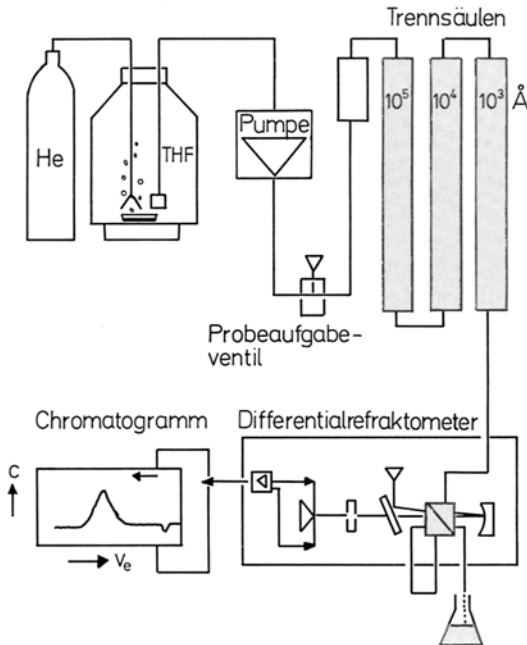


Abb. 3.27. Zur Gel-Permeations-Chromatographie, nach Wolf [29]

an Stelle des Lösungsmittels 0,1 ml der Polymerlösung zu injizieren. Während die Lösung die Säulen durchläuft, wird sie fraktioniert. Die Säulen enthalten nämlich ein Polystyrol-Gel mit Poren verschiedener Größe. Makromolekulare Knäuel, die in die Poren passen, werden dort relativ lange zurückgehalten, während größere Knäuel die Säule schneller passieren. Dadurch werden am Ende der Säulenkombination zuerst die längsten Moleküle „eluiert“, mit fortschreitender Zeit enthält die Lösung immer kürzere Makromoleküle. Man mißt die Polymerkonzentration der Lösung als Funktion der Zeit (bzw. des *Elutionsvolumens*, v_e) mit Hilfe eines Differentialrefraktometers, in dem der Brechungsindex der eluierten Lösung mit dem des reinen Lösungsmittels verglichen wird.

Die Polymerkonzentration der Lösung als Funktion des Elutionsvolumens gibt bereits ein gutes qualitatives Bild der Molekulargewichtsverteilung. Will man zu quantitativen Ergebnissen gelangen, so kann man entweder das Molekulargewicht aller Fraktionen mit Hilfe einer zugeschalteten Laserlichtstreuungsapparatur bestimmen, oder man eicht das Chromatogramm mit Hilfe von nahezu monodispersen Eichstandards.

Abbildung 3.28 zeigt als Beispiel die Chromatogramme von drei Eichstandards aus anionischem Polystyrol bekannten Molekulargewichtes. Durch die Lage der Maxima der Konzentrationen auf der Skala des Elutionsvolumens wird

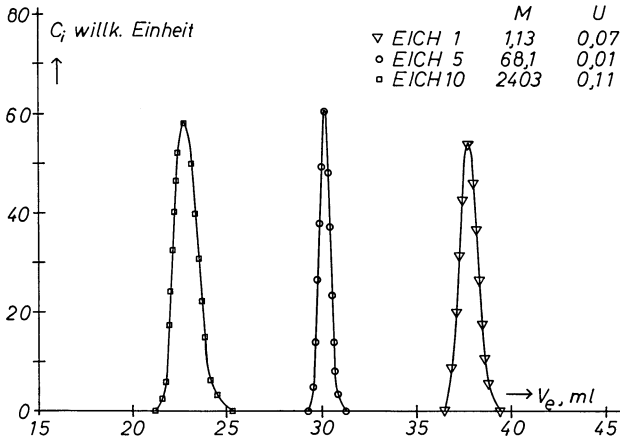


Abb. 3.28. Gel-Permeations-Chromatogramme von drei anionischen Polystyrolen nach Wolf [29]

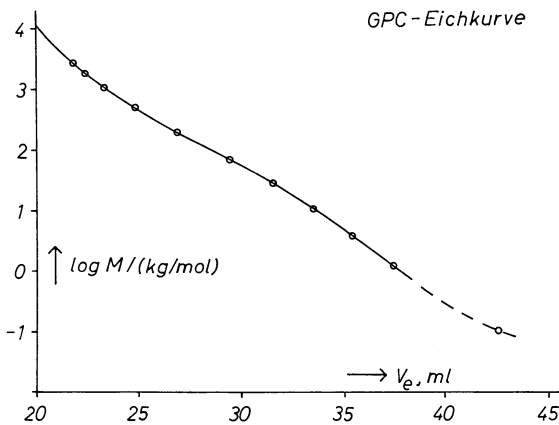


Abb. 3.29. Eichkurve der GPC-Anordnung. Kreise... Eichmessungen; Kurve... Gl. (65) nach Wolf [77]

diesem ein Molekulargewicht zugeordnet. Das Resultat der Chromatogramme von zehn Eichstandards im Molmassenbereich zwischen 1 und 2500 kg/mol ergibt die in Abb. 3.29 gezeigte Eichkurve der Skala des Elutionsvolumens. Der Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Molekulargewichtes in (kg/mol) und dem Elutionsvolumen (in ml) läßt sich durch folgende Eichkurve darstellen:

$$\log M = a + bv_e + cv_e^2 + dv_e^3 + ev_e^4 \quad (65)$$

mit

$$\begin{aligned}
 a &= 53,637 & b &= -5,847 & c &= 0,27323 \\
 d &= -5,7643 \cdot 10^{-3} & e &= 4,4702 \cdot 10^{-5}
 \end{aligned}$$

Man mißt die Konzentration c_i der i -ten Fraktion beim Elutionsvolumen $(v_e)_i$, dem durch Gl. (65) das Molekulargewicht M_i zugeordnet wird. Die Messung erfolgt alle 12 s, wobei der Wert des Elutionsvolumens jeweils um 0,1 ml größer wird. Die Klassenbreite der i -ten Fraktion in der Elutionsvolumenskala ist daher

$$\beta_i = ((v_e)_{i+1} - (v_e)_{i-1})/2 = \Delta v = 0,1 \text{ ml} \quad (66)$$

gleich groß für alle Fraktionen. Unter der Annahme, daß die Säulenkombination unendlich scharf trennt, d. h. daß die Fraktion i nur das Molekulargewicht M_i enthält, ist der Massenanteil der Moleküle mit dem Molekulargewicht M_i proportional der gemessenen Konzentration:

$$W_i = c_i \beta_i = c_i \Delta v \quad (67)$$

Setzen wir (67) in (2.17) bis (2.20) ein¹, dann erhalten wir die gesuchten Mittelwerte

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum (c_i/M_i)} \quad (68)$$

$$M_w = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} \quad (69)$$

$$M_z = \frac{\sum c_i M_i^2}{\sum c_i M_i} \quad (70)$$

$$M_v = \left[\frac{\sum c_i M_i^a}{\sum c_i} \right]^{1/a} \quad (71)$$

Setzen wir (67) in (2.15) ein, dann läßt sich die kumulative Massenverteilungsfunktion des Molekulargewichtes angeben:

$$W(M_i) \simeq \left[\frac{1}{2} \cdot c_i + \sum_{k=1}^{i-1} c_k \right] / \sum_{k=1}^{\infty} c_k \quad (72)$$

Numerische Differenziation von $W(M_i)$ nach dem Molekulargewicht ergibt die differentielle Massenverteilungsfunktion des Molekulargewichtes. Letztere läßt sich auch direkt aus den gemessenen Konzentrationen errechnen. Zu diesem Zweck gehen wir von Gl. (2.11) aus, die wir folgendermaßen schreiben:

$$w(M_i) = \frac{h(M_i)}{b_i} \quad \text{mit} \quad h(M_i) = \frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{c_i}{\sum c_i}$$

b_i ist die Klassenbreite der i -ten Fraktion in der Molekulargewichtsskala; diese hängt mit β_i folgendermaßen zusammen²:

$$b_i = -\beta_i \left(\frac{dM}{dv_e} \right)_i = -\Delta v \left(\frac{dM}{dv_e} \right)_i \quad (73)$$

¹ Gl. (2.17) bedeutet Gl. (17) aus Kap. 2.

² Das Minuszeichen ist erforderlich, weil M eine fallende Funktion von v_e ist.

Die Ableitung dM/dv erhält man durch Differenzieren der Eichkurve (65) zu

$$\left(\frac{dM}{dv}\right) = M \cdot \ln(10) \cdot (b + 2cv_e + 3dv_e^2 + 4ev_e^3) \quad (74)$$

und deshalb

$$w(M_i) = - \frac{c_i}{\Delta v \cdot \left(\frac{dM}{dv}\right)_i \cdot \sum_k c_k} \quad (75)$$

Ist die Eichkurve bekannt, dann läßt sich aus den Konzentrationen die differentielle Massenverteilungsfunktion des Molekulargewichtes berechnen. Allerdings wird diese Berechnung durch die Meßfehler stark behindert, wie ein Blick auf Abb. 3.30 zeigt.

Berücksichtigt man speziell nur den linearen Term in der Darstellung (65), dann findet man näherungsweise

$$w(M_i) \cong - \frac{c_i}{M_i} \cdot \frac{1}{b \cdot \ln(10) \cdot \Delta v \cdot \sum_k c_k} \quad (76)$$

Dies erklärt, warum in der Auftragung in Abb. 2.2 das Chromatogramm bei höheren Molekulargewichten liegt, als die differentielle Massenverteilungsfunktion.

Abbildung 3.30 zeigt das Elutions-Chromatogramm eines technischen Polystyrols über der geeichten Molekulargewichtsskala (die Werte von $c_i/\sum c_k$ sind durch Dreiecke angedeutet.) Aus diesen Werten wurden mit Hilfe von (68) und (69) die Mittelwerte M_n und M_w berechnet und hieraus die zugehörige Wesslau-Verteilung (2.24). Diese und die zugehörige Häufigkeitsverteilungsdichte sind in Abb. 3.30 als ausgezogene Linien dargestellt. Schließlich wurde durch

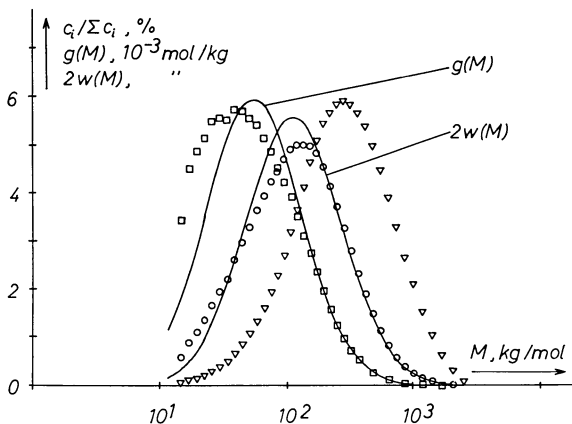


Abb. 3.30. Chromatogramm und Verteilungsfunktionen eines technischen Polystyrols nach Wolf [77]

Anwendung von Gl. (75) die Massenverteilungsdichte $w(M_i)$ aus den Meßdaten ermittelt (Kreise), wie auch die zugehörige Häufigkeitsverteilungsdichte (Vierecke). Man sieht aus Abb. 3.30, daß die Molekulargewichtsverteilung zwar näherungsweise, aber nicht exakt durch eine Wesslau-Verteilung beschrieben werden kann.

3.7 Literatur

36. Flory PJ (1941) J. Chem. Phys. 9:660
37. Flory PJ (1942) J. Chem. Phys. 10:51
38. Huggins ML (1942) J. Phys. Chem. 46:151
39. Huggins ML (1941) J. Chem. Phys. 9:440
40. Brandrup J, Immergut EM (1966) Polymer handbook, Interscience, New York
41. Flory PJ (1943) J Amer Chem Soc 65:372
42. Münster A (1953) Statistische Thermodynamik hochpolymerer Lösungen, S. 17 in: Stuart HA, Die Physik der Hochpolymeren Bd. 2, Springer, Berlin Heidelberg New York
43. Schulz GV, Baumann H, Darskus R (1966) J. Phys. Chem. 70:3647
44. Schulz GV, Inagaki H, Kirste R (1960) Z. Phys. Chemie 24:390
45. Schulz GV, Haug A, Kirste R (1963) Z. f. Phys. Chemie 38:1
46. Joos G (1977) Lehrbuch d. theor. Physik, Akad. Verlagsges. Wiesbaden
47. Kulicke WM, Kniewske R (1984) Rheol. Acta 23:75
48. Daum U (1970) Centraal Laboratorium TNO, Delft (private Mitteilung)
49. Meyerhoff G (1961) Fortschr. Hochpolym. Forsch. 3:59
50. Kurata M, Stockmayer HW (1961), Fortschr. Hochpolym. Forsch. 3:196
51. Bawn CEH, Freeman RFJ, Kamaliddin AR (1950) Trans. Farad. Soc. 46:1107
52. Meyerhoff G (1955) Z. Phys. Chem. 4:355
53. Outer P, Carr CI, Zimm BH (1950) J. Chem. Phys. 18:830
54. Meyerhoff G (1960) Makrom. Chemie 37:97
55. Cantow HJ (1959) Makrom. Chemie 30:169
56. Bischoff J, Desreux V (1953) J. Polymer Sci. 10:79
57. Schulz GV, Meyerhoff G (1952) Z. Elektrochem. 56:904
58. Chinai SN, Matlak JD, Resnick AL, Samuels RJ (1955) J. Pol. Sci. 17:391
59. Chinai SN, Valles RJ (1959) J. Polymer Sci. 39:363
60. Kriegbaum WR, Mandelkern L, Flory PJ (1952) J. Polymer Sci. 9:381
61. Kriegbaum WR, Flory PJ (1953) J. Polymer Sci. 11:37
62. Freeman M, Manning PP (1964) J. Polymer Sci. A 2:2017
63. Sato M et al (1963) J. Polymer Sci B1:233
64. Sitaramaiah G (1965) J. Polymer Sci A3:2743
65. Berry GC et al (1967) J. Polymer Sci A2 5:1
66. Duch E, Kuechler L (1956) Z. Elektrochem 60:218
67. Danusso F, Moraglio G (1958) Makromol Chem 28:250
68. Elias HG (1984) Macromolecules 1. Plenum Press, New York
69. Sakurada I, Nakajima A, Yoshisaki O, Nakamae K (1963) Kolloid Z. 186:41
70. Hoffmann M (1957) Makromol. Chemie 24:222, 245
71. Bischoff J, Desreux V (1952) Bull. Soc. Chem. Belges 61:10
72. Cantow HJ, Schulz GV (1954) Z. Physik. Chemie 1:365, 2:117
73. Schön KG, Schulz GV (1954) Z. Physik. Chemie 2:197
74. Chinai SN, Bondurant CW (1956) J. Polym. Sci. 22:555
75. Einstein A (1906) Ann. Phys. 19:289; (1911) Ann. Phys. 34:591
76. Jolk W (1982) Diplomarbeit, WWV Erlangen
77. Wolf M (1987) WWV Erlangen (private Mitteilung)

4 Die statistische Gestalt der Makromoleküle

4.1 Die Irrflugkette

Aus Abb. 2.4 ist ersichtlich, daß bereits eine Polyethylenkette vom Polymerisationsgrad 3 (Hexan) eine sehr große Beweglichkeit aufweist, wenn die mikrobrown'sche Bewegung voll entwickelt ist. Halten wir einen Endpunkt der Kette fest und nehmen wir freie Drehbarkeit um die C–C-Bindung an, dann sind dem zweiten Endpunkt sehr viele räumliche Lagen zugänglich, die sich zwischen der total gestreckten Konformation und der Konformation befinden, in der der Endpunkt beinahe mit dem Anfangspunkt zusammenfällt. Wie sieht die Gestalt einer solchen Kette nun im Zeitmittel und im Scharmittel aus? Die Antwort auf diese Frage findet man mit Hilfe eines mathematischen Modelles, des *Irrflugmodelles* (auch: „der Heimweg des Trunkenboldes“); siehe Abb. 4.1. Ausgehend vom Ursprung 0 eines Kartesischen Koordinatensystems werden hintereinander n Schritte der gleichen Länge b ausgeführt, wobei die Richtung jedes Schrittes im Raum vollkommen willkürlich und von den vorhergehenden Schritten unabhängig ist. Gesucht ist die Wahrscheinlichkeit $w(x, y, z) \cdot dx dy dz$, um nach n Schritten zu einem Punkt innerhalb eines infinitesimalen Quaders mit den Kantenlängen dx, dy, dz an der Stelle x, y, z zu gelangen. Da die Richtung des ersten Schrittes nicht festgelegt wird, ist das Problem kugelsymmetrisch und die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x, y, z)$ kann nur vom Abstand r zwischen Anfangs- und Endpunkt abhängen:

$$w(x, y, z) = w(r) \quad \text{mit} \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (1)$$

Die vollständig gestreckte Konformation ergibt die „gestreckte Länge“ r_{\max} und dieser entspricht im Irrflugmodell das Produkt von Schrittlänge und Schrittzahl

$$r_{\max} = n \cdot b \quad (2)$$

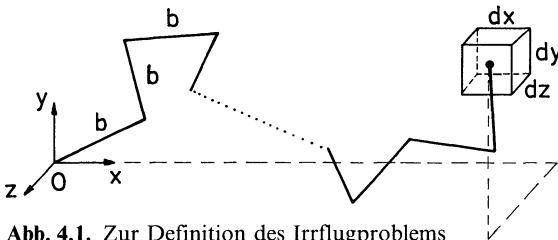


Abb. 4.1. Zur Definition des Irrflugproblems

Da die gestreckte Länge nicht überschritten werden kann, muß gelten:

$$w(r) = 0 \quad \text{für} \quad r > r_{\max} \quad (3)$$

Das Irrflugproblem ist streng lösbar für alle Werte von n und r . Formel und Ableitung sind jedoch kompliziert (Siehe [78] Seite 5–13). Im allgemeinen wird die exakte Lösung nicht benötigt und man kann sich mit der viel einfacheren *Gauß'schen* Näherung begnügen. Diese gilt unter folgenden Voraussetzungen:

- 1) $n \gg 1$ (M bzw. P sind groß) in der Praxis: $n > 10$
- 2) Wir betrachten nur die Konformationen, die der gestreckten nicht zu nahe liegen, d. h.

$$r \ll r_{\max} \quad \text{in der Praxis: } r < \frac{2}{\sqrt{n}} \cdot r_{\max}$$

Unter diesen Bedingungen wird die Wahrscheinlichkeitsdichte der Endpunktlage der Irrflugkette:

$$w(r) = \left(\frac{3}{2\pi n b^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-3r^2/2nb^2} \quad (4)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte wird durch die Gauß'sche Fehlerfunktion dargestellt. Sie besitzt ein Maximum an der Stelle $r = 0$ und fällt mit steigendem Wert von r sehr schnell gegen Null. Sie verletzt jedoch die Bedingung (3), woraus ersichtlich ist, daß (4) für sehr große Werte von r nicht gültig sein kann.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte, $w(r)$, multipliziert mit $(b\sqrt{n})^3$, ist als Funktion von $(r/(b\sqrt{n}))$ in Abb. 4.2 dargestellt. In dieser Darstellung hängt die Funktion nicht mehr von den Werten der beiden Parameter b und n ab. Sie zeigt ein Maximum von 0,33 im Ursprung, einen Wendepunkt bei $r/(b\sqrt{n}) = 1/\sqrt{3} = 0,58$ und ist bei $r/(b\sqrt{n}) = 1$ bzw. 2 auf das 0,22- bzw. 0,002-fache ihres Maximalwertes abgesunken.

In Abb. 4.2 wurde auch das Gültigkeitsgebiet der Näherung (4) angedeutet. Zwischen $r/(b\sqrt{n}) = 2$ und $=\sqrt{n}$ ist die Näherung ungültig. In der Polymerphysik werden die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Gauß'schen Näherung meistens erfüllt sein, da n für nicht starre Polymermoleküle von der

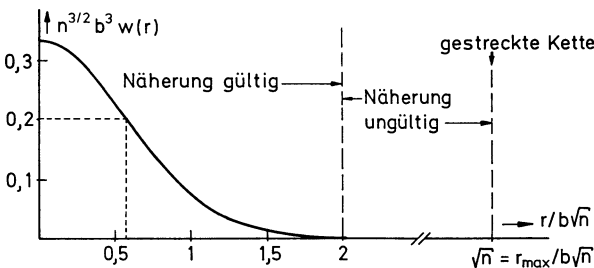


Abb. 4.2. Gauß'sche Näherung für die Wahrscheinlichkeitsdichte der Endpunktlage der Irrflugkette

Größenordnung des Polymerisationsgrades ist und da die beinahe gestreckten Konformationen für die meisten Probleme keine Rolle spielen.

Ausnahmen von dieser Regel sind jedoch:

Das Verhalten von sehr steifen Polymermolekülen.

Das Verhalten von Polymeren mit sehr niedrigen Polymerisationsgraden.

Das Verhalten von Kautschuken bei sehr großen Deformationen und bei Bruch. Eingefrorene Spannungen bei sehr hohen Orientierungsgraden.

Gl. (4) stellt die Wahrscheinlichkeitsdichte der Lage des Endpunktes der Kette im Raume dar, jedoch *nicht* die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Ketten mit einem bestimmten Endpunktsabstand unabhängig von ihrer Orientierung. Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung nennen wir die *Abstandsverteilung der Kettenendpunkte* und bezeichnen sie mit $W(r)$: $W(r) dr \dots$ Wahrscheinlichkeit, eine Kette mit dem Endpunktsabstand zwischen r und $r + dr$ zu finden, unabhängig von der Orientierung des Verbindungsvektors zwischen Kettenanfang und Kettenende. Diese Wahrscheinlichkeit läßt sich finden, indem man die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x, y, z)$ über den Raum integriert, der durch die Kugelschalen mit den Radien r und $r + dr$ um 0 begrenzt wird. Dies gelingt leicht nach Einführung von Polarkoordinaten und wir erhalten

$$W(r) = 4\pi r^2 w(r) \tag{5}$$

Nach Einsetzen der Gauß'schen Näherung finden wir für die gesuchte Abstandsverteilung:

$$W(r) = \left(\frac{24}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{b\sqrt{n}} \cdot \left(\frac{r}{r_w}\right)^2 \cdot e^{-(r/r_w)^2} \tag{6}$$

Hier wurde die Abkürzung

$$r_w = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \cdot b\sqrt{n} \tag{7}$$

eingeführt. Die Größe $b\sqrt{n} \cdot W(r)$ ist als Funktion von r/r_w in Abb. 4.3 dargestellt. Diese Darstellung ist unabhängig von den Parameterwerten n und b .

Im Gegensatz zur Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x, y, z)$ hat die Wahrscheinlichkeitsdichte $W(r)$ ein Maximum bei $r = r_w$ und verschwindet für $r = 0$ und für große Werte von r . r_w heißt die *wahrscheinlichste Kettenlänge*.

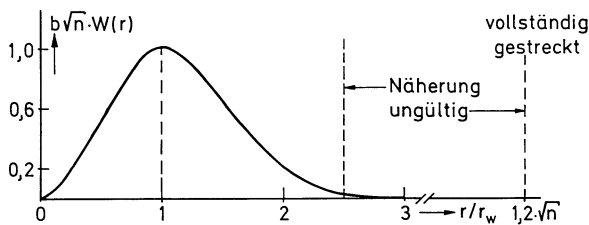


Abb. 4.3. Gauß'sche Näherung für die Abstandsverteilung der Kettenendpunkte der Irrflugkette

Daß es keine Irrflugketten der Länge Null gibt, obwohl die Wahrscheinlichkeitsdichte der Endpunktlage ein Maximum bei $x = y = z = 0$ hatte, ist nur scheinbar ein Widerspruch. In Gl. (5) kann die Funktion $w(r)$ ein Maximum bei $r = 0$ aufweisen und trotzdem die Größe $W(r)$ an derselben Stelle verschwinden.

Die Funktion $W(r)$ ist normiert, d.h. es gilt

$$\int_0^{\infty} W(r) dr = 1 \quad (8)$$

Der Beweis von Gl. (8) ergibt sich durch Einsetzen von (6), die Substitution $r/r_w = \xi$ und Lösung des Integrales durch einmalige partielle Integration. Der wichtigste Parameter der Kettenstatistik ist jedoch nicht der wahrscheinlichste Abstand r_w , sondern der Erwartungswert des Quadrates des Endpunktsabstandes ("mean square distance"):

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^{\infty} r^2 W(r) dr = n \cdot b^2 = \frac{3}{2} \cdot r_w^2 \quad (9)$$

Ausrechnen des Integrales gelingt wieder durch die Substitution $r/r_w = \xi$ und partielle Integration. Der Erwartungswert des Quadrates des Endpunktsabstandes ist also proportional der Schrittzahl n . Die Größe $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$, die ein Maß für den effektiven Knäuelhalbmesser darstellt, wächst proportional mit der Wurzel aus der Schrittzahl (Wurzel aus dem Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad).

Unter Verwendung von (9) lassen sich die beiden Verteilungsfunktionen des Irrflugproblems auf folgende Weise schreiben:

$$w(r) = \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle} \right)^{3/2} \cdot e^{-3r^2/2 \langle r^2 \rangle} \quad (10)$$

$$W(r) = 3 \cdot \left(\frac{6}{\pi \langle r^2 \rangle} \right)^{1/2} \cdot \frac{r^2}{\langle r^2 \rangle} \cdot e^{-3r^2/2 \langle r^2 \rangle} \quad (11)$$

Auf ähnliche Weise lassen sich durch partielle Integration auch die Erwartungswerte aller höheren ganzzahligen Potenzen des Endpunktsabstandes berechnen:

$$\langle r^{2k} \rangle = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2k+1)}{3^k} \langle r^2 \rangle^k = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2k+1)}{2^k} r_w^{2k} \quad (12)$$

und

$$\begin{aligned} \langle r^{2k-1} \rangle &= \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots (2k)}{3^k} \langle r^2 \rangle^{(2k-1)/2} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots (2^k)}{2^k} r_w^{2k-1} \end{aligned} \quad (13)$$

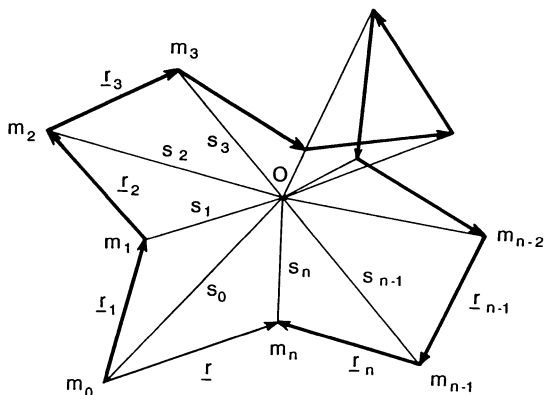


Abb. 4.4. Definition des Endpunktsabstandes und des Trägheitsradius der Irrflugkette

Diese Formeln gelten für alle ganzzahligen, positiven Werte von $(k = 1, 2, 3 \dots)$.

Die Formel (9) für den Erwartungswert des Abstandsquadrates läßt sich noch auf eine andere, anschauliche Weise ableiten. Es seien $\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_n$ die n Verbindungsvektoren, die die aufeinanderfolgenden räumlichen Schritte der Irrflugkette darstellen¹ (Vgl. Abb. 4.4). Jeder dieser Vektoren hat die Länge b . Der Endpunktsabstandsvektor sei durch \underline{r} angedeutet. Dann gilt:

$$\underline{r} = \underline{r}_1 + \underline{r}_2 + \dots + \underline{r}_n \tag{14}$$

Der Endpunktsabstand ist gleich der Länge von \underline{r} und sein Quadrat kann durch Bildung des Skalarproduktes von \underline{r} mit sich selbst berechnet werden:

$$r^2 = (\underline{r} \cdot \underline{r}) = \left(\sum_1^n \underline{r}_i \cdot \sum_1^n \underline{r}_k \right) = \sum_1^n \sum_1^n (\underline{r}_i \cdot \underline{r}_k)$$

Diese Summe enthält n Produkte der Art $(\underline{r}_1 \cdot \underline{r}_1), (\underline{r}_2 \cdot \underline{r}_2),$ usw. und $n(n - 1)$ Produkte der Art $(\underline{r}_i \cdot \underline{r}_k)$ mit $i \neq k$.

$$r^2 = \sum_{i=1}^n (\underline{r}_i \cdot \underline{r}_i) + \sum_{\substack{i, k \\ i \neq k}} (\underline{r}_i \cdot \underline{r}_k)$$

Da das Skalarprodukt eines Vektors mit sich selbst gleich dem Quadrat seiner Länge ist, ergibt der erste Term dieser Gleichung $n \cdot b^2$. Bilden wir den Erwartungswert von r^2 und bezeichnen wir diesen durch spitze Klammern, dann wird:

$$\langle r^2 \rangle = n \cdot b^2 + \sum_{\substack{i, k \\ i \neq k}} \langle (\underline{r}_i \cdot \underline{r}_k) \rangle \tag{15}$$

Gleichung (15) gilt allgemein für jede Kette von n aufeinanderfolgenden Schritten gleicher Schrittlänge b , unabhängig von dem Gesetz, das die Richtung aufeinanderfolgender Schritte bestimmt.

¹ Vektoren bezeichnen wir durch einmal unterstrichene Buchstaben.

Für die Irrflugkette, in der alle Richtungen zwischen zwei ungleichen Vektoren \underline{r}_i und \underline{r}_k gleich oft vorkommen müssen, gilt speziell

$$\langle \underline{r}_i \cdot \underline{r}_k \rangle = 0 \quad \text{für } i \neq k \quad (16)$$

Zum Beweis betrachten wir einen speziellen Fall, in dem die beiden Vektoren \underline{r}_i und \underline{r}_k einen Winkel ϑ_0 miteinander einschließen (Fall a); dann gilt für das Skalarprodukt:

$$(\underline{r}_i \cdot \underline{r}_k) = b^2 \cdot \cos \vartheta_0$$

Wegen der Gleichwahrscheinlichkeit aller Richtungen muß für jeden Fall a auch eine Konformation b auftreten, in der \underline{r}_i und \underline{r}_k miteinander den Winkel $\pi - \vartheta_0$ einschließen; in diesem Fall ist:

$$(\underline{r}_i \cdot \underline{r}_k) = -b^2 \cdot \cos \vartheta_0$$

Bei der Bildung des Erwartungswertes heben sich diese beiden Terme jeweils auf und der Erwartungswert von $(\underline{r}_i \cdot \underline{r}_k)$ muß verschwinden. Hiermit ist für die Irrflugkette die Gültigkeit der Gleichung (9) direkt bewiesen.

4.2 Die Statistische Gestalt der Makromoleküle in Θ -Lösung

Das Makromolekül in Θ -Lösung darf nicht direkt mit einer Irrflugkette identifiziert werden. Makromoleküle in Lösung unterscheiden sich von der Irrflugkette durch die Anwesenheit fester Valenzwinkel und durch eine teilweise gehinderte Drehbarkeit um die Bindungen der Hauptkette. Trotzdem läßt sich auch in diesen Fällen der Erwartungswert von r^2 mittels der gerade besprochenen Methode berechnen.

Der einfachste Fall ist die *Valenzwinkelkette mit freier Drehbarkeit*. Wir betrachten die lineare, unverzweigte Kette eines Vinylpolymeren, bei dem alle Bindungen der Hauptkette aus aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bestehen. Das Molekül habe $n_0 + 1$ Kohlenstoffatome in der Hauptkette, die durch die n_0 Bindungsvektoren $\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_n$ verbunden sind. Die Länge jedes Bindungsvektors sei b_0 , der Valenzwinkel ϑ . Sieht man von Bewegungen der Seitengruppen ab, dann ist die Gestalt der Hauptkette (Konformation) festgelegt, wenn man die $n_0 - 1$ Drehwinkel

$$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{n_0-1}$$

um die Hauptvalenzbindungen kennt.

Die Definition dieser Drehwinkel ist am Beispiel der ersten beiden Bindungsvektoren und des ersten Drehwinkels in Abb. 4.5 dargelegt. Die Nullpunkte der Winkel φ_i seien so festgelegt, daß in der vollständig gestreckten Form

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \dots = \varphi_{n_0-1} = 0$$

ist.

Der feste Valenzwinkel muß sich auf die Größe von $\langle r^2 \rangle$ auswirken. Gl. (15) bleibt gültig, wobei der zweite Term der rechten Seite jetzt nicht mehr verschwindet. Die skalaren Produkte lassen sich jedoch ausrechnen, wie Flory

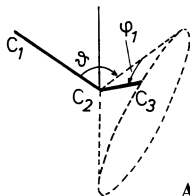


Abb. 4.5. Zur Definition des Drehwinkels φ_1

auf sehr elegante Weise gezeigt hat [8]. So gilt für das Produkt zweier aufeinanderfolgender Vektoren:

$$(\underline{r}_1 \cdot \underline{r}_2) = b_0^2 \cos(\pi - \vartheta) = -b_0^2 \cos \vartheta$$

Der Wert des Produktes $(\underline{r}_1 \cdot \underline{r}_3)$ hängt vom Wert des Drehwinkels φ_2 ab:

$$(\underline{r}_1 \cdot \underline{r}_3) = b_0^2 (\cos^2 \vartheta + \sin^2 \vartheta \cos \varphi_2)$$

Da alle Werte für φ_2 gleichwahrscheinlich sind (freie Drehbarkeit), muß bei der Berechnung des Erwartungswertes $\langle (\underline{r}_1 \cdot \underline{r}_3) \rangle$ über alle Werte des Winkels φ_2 integriert und durch 2π geteilt werden. Auf diese Weise lassen sich alle Terme der Doppelsumme in (15) ausrechnen und man erhält das einfache Resultat:

$$\langle r^2 \rangle = n_0 \cdot b_0^2 \cdot \frac{1 - \cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} \tag{17}$$

Für die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kette (Vinylpolymere) wird $\cos \vartheta = -1/3$ und der Bruch in (17) erhält den Wert 2.

Valenzwinkelkette mit behinderter Drehbarkeit:

Ist die Drehbarkeit um die Valenzwinkel teilweise durch Seitengruppen behindert, dann sind nicht mehr alle Konformationen bzw. Wertekombinationen von $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \dots$ gleichwahrscheinlich. Wenn nur die Seitengruppen benachbarter Kohlenstoffatome einander hindern, läßt sich die Behinderung durch die Abhängigkeit der potentiellen Energie des Kettenstückes vom Drehwinkel, $V = V(\varphi)$, beschreiben siehe Abb. 4.6.

Bei der Bildung des Erwartungswertes der Produkte auf der rechten Seite von (15) muß dann jedes Skalarprodukt mit der Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines bestimmten Drehwinkels gewichtet werden. Man erhält an Stelle von (17):

$$\langle r^2 \rangle = n_0 \cdot b_0^2 \cdot \frac{1 - \cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} \cdot \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \tag{18}$$

wobei der Erwartungswert $\langle \cos \varphi \rangle$ mit Hilfe des Boltzmannfaktors zu errechnen ist (beachte die Symmetrie von V um $\varphi = \pi$!):

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \varphi e^{-V(\varphi)/kT} d\varphi}{\int_0^\pi e^{-V(\varphi)/kT} d\varphi} \tag{19}$$

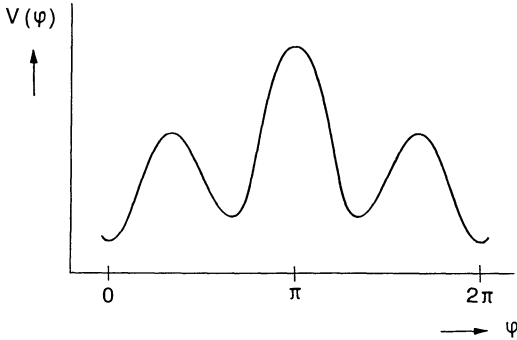


Abb. 4.6. Potentielle Energie als Funktion des Drehwinkels

Kompliziert gebautes Makromolekül:

Ist das Makromolekül komplizierter gebaut, wenn z.B. kurze Teile der Hauptkette nicht beweglich sind, oder wenn Wechselwirkungen sich über mehr als nur die Seitengruppen direkt aufeinanderfolgender Kohlenstoffatome erstrecken, so ist eine Berechnung nach dem oben angedeuteten Schema noch immer möglich. Solange die Wechselwirkungen sich nur auf solche Seitengruppen von Kohlenstoffatomen beziehen, die in der gestreckten Kette nicht zu weit voneinander entfernt sind, erhält man ein Resultat der Form

$$\langle r^2 \rangle = n_0 \cdot b_0^2 \cdot C \quad (20)$$

wobei b_0 der C–C Abstand und n_0 die Anzahl der Bindungen der Hauptkette sind; C ist eine Konstante, die vom Bau des Moleküls abhängt. In nicht zu komplizierten Fällen kann C berechnet werden¹; in sehr komplizierten Fällen kann C durch viskosimetrische oder Lichtstreuungsmessungen experimentell bestimmt werden (n_0 , b_0 sind bekannt; $\langle r^2 \rangle$ wird gemessen). Beispiele von C -Werten in Tabelle 4.1.

Die statistisch äquivalente Irrflugkette.

Bis jetzt haben wir nur $\langle r^2 \rangle$ betrachtet. Wenn diese Größe in der Form (20) darstellbar ist, d. h. proportional mit der Anzahl der Bindungen, n_0 wächst, ist die Verteilungsfunktion der Endpunktlage eine Gauß-Verteilung. Setzt man deshalb die für $\langle r^2 \rangle$ gefundenen Ausdrücke in Gl. (10) und (11) ein, dann gelten diese Verteilungsfunktionen für die Endpunktlage bzw. den Endpunktsabstand der Makromoleküle in der Θ -Lösung.

Wir können jedem Makromolekül in verdünnter Θ -Lösung eine *statistisch äquivalente Irrflugkette* zuordnen (Schrittlänge b , Schrittzahl n), die sich bezüglich der Raumerfüllung gleich verhält. Gestreckte Länge und Erwartungswert des Quadrates des Endpunktabstandes des Moleküls und der Irrflugkette stimmen überein.

¹ Für viele solche Berechnungen siehe [8].

Tabelle 4.1. Parameter K_θ und L_θ der Mark-Houwink-Gleichung und die Größen C , b/b_0 und β/β_0 für einige Polymere in θ -Lösung nach Flory [8]

Polymer	Lösungsmittel	T, °C	K_θ^a	L_θ^a	C	b/b_0	β/β_0
Polyethylen	Dodecanol-1	138	30,7	16,2	6,7	8,2	1,49
	Diphenylmethan	142	31,5	16,7	6,8	8,3	1,50
Polystyrol	Cyclohexan	34,8	8,2	8,4	10,2	12	1,85
	Diethylmalonat	35,9	7,7	7,9	9,9	12	1,82
Polypropylen	Cyclohexan	92	17,2	11,2	6,8	8,3	1,5
	Diphenyläther	153	12,0	7,8	5,3	6,5	1,33
isotaktisch	Diphenyläther	145	13,2	8,6	5,7	6,9	1,38
Polyisobutylene	Benzol	24	10,7	8,0	6,6	8,0	1,48
Polyvinylacetat	i-Pentanonhexan	25	8,8	8,2	8,9	11	1,73
Polymethylmethacrylat at. isotaktisch	verschiedene Lösungsmittel	4-70	4,8	4,8	6,9	8,4	1,52
	n-Butylchlorid	26,5	7,7	7,7	9,5	11,6	1,78
syndiotaktisch	n-Butylchlorid	35	5,1	5,1	7,2	8,8	1,50
Polydimethylsiloxan	Butanon	20	7,8	6,7	6,2	—	1,44
Polyvinylchlorid	Benzylalkohol	155	15,6	12,4	9,2		1,80
Polycarbonat	Butyl-Benzyläther	170	21	33			3,93
Polyamid 6,6	90% HCOOH + 2,3 M KCl	25	19,2	29			3,62

^a K_θ in $10^{-5} \text{ l mol}^{1/2} \text{ g}^{-3/2}$, L_θ in 10^{-4} l/g ; $b_0 = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

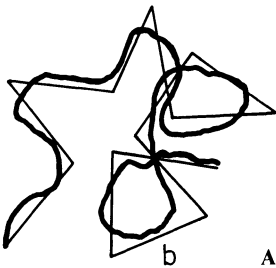


Abb. 4.7. Makromolekül und statistisch äquivalente Irrflugkette

Schrittlänge und Schrittzahl der statistisch äquivalenten Irrflugkette sind also durch folgende Gleichungen definiert:

$$n \cdot b^2 = \langle r^2 \rangle_\theta = n_0 \cdot b_0^2 \cdot C \tag{21}$$

$$n \cdot b = r_{\max} \tag{22}$$

oder umgekehrt:

$$b = \langle r^2 \rangle_\theta / r_{\max} \tag{23}$$

$$n = (r_{\max})^2 / \langle r^2 \rangle_\theta \tag{24}$$

b heißt *Kuhn'sche statistische Segmentlänge*; r_{\max} ist die vollständig gestreckte Länge des Moleküls, die sich aus dem geometrischen Bau berechnen läßt. So ist

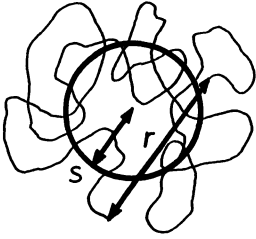


Abb. 4.8. Endpunktsabstand r und Trägheitsradius s

beispielsweise für ein Vinylpolymer $r_{\max} = 0,25 \cdot P$ in nm. In der Praxis findet man (siehe Tabelle 4.1):

$$5 < C < 11 \quad 6 < b/b_0 < 12 \quad 8 < n_0/n < 15$$

b liegt zwischen 0,9 und 1,8 nm und ist unabhängig vom Polymerisationsgrad; n ist proportional dem Polymerisationsgrad.

Neben dem Endpunktsabstand wird noch eine weitere Größe zur Charakterisierung der Knäuelabmessungen eingeführt, der *Trägheitsradius der Irrflugkette*, s . Def.: Eine Irrflugkette von n Schritten hat $(n + 1)$ Segmente (Anfangs- bzw. Endpunkte der Schritte). Man denkt sich die Masse des Moleküls in den Segmenten konzentriert. Man bestimmt den gemeinsamen Schwerpunkt der Segmente und ihren Abstand s_i vom gemeinsamen Schwerpunkt ($i = 0, 1, 2, 3, \dots, n$); diese Abstände werden quadratisch gemittelt und ergeben das Quadrat des Trägheitsradius (Vgl. auch Abb. 4.4):

$$s^2 = \frac{1}{n + 1} \cdot \sum_{i=0}^n s_i^2 \quad (25)$$

Für den Fall der Gauß'schen Kettenstatistik findet man nach längerer Rechnung für den Erwartungswert des Quadrates des Trägheitsradius [78]:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{6} \cdot \langle r^2 \rangle \quad (26)$$

Der Trägheitsradius läßt sich als Maß für den Knäuelhalbmesser auffassen. Aus Gl. (26) folgt jedoch, daß der Trägheitsradius kleiner ist, als der halbe Endpunktsabstand der Irrflugkette (Vgl. Abb. 4.8). Dies hängt damit zusammen, daß die Konzentration der Segmente in der Mitte des Knäuels wesentlich höher ist, als an seinen Rändern.

Es sei z die Anzahl der Bindungen in der Hauptkette eines Grundmoleküls (für Vinylpolymere $z = 2$); dann gilt $n_0 = z \cdot M/M_g = z \cdot P$ und wir können $\langle r^2 \rangle$ und $\langle s^2 \rangle$ in der Θ -Lösung folgendermaßen schreiben:

$$\langle r^2 \rangle_{\Theta} = \alpha^2 \cdot P \quad (27)$$

$$\langle s^2 \rangle_{\Theta} = \beta^2 \cdot P \quad (28)$$

wobei

$$\alpha = b_0 \cdot (z \cdot C)^{1/2} \quad (29)$$

$$\beta = \alpha / \sqrt{6} = b_0 \cdot (z \cdot C/6)^{1/2} \quad (30)$$

sind. Werte von β wurden in Tabelle 4.1 angegeben. β/b_0 liegt zwischen 1,30 und 3,9.

Schließlich können wir einen Zusammenhang zwischen der Viskositätszahl und der Molekularmasse ableiten. Ausgehend von der Theorie von Einstein für die Viskosität einer Dispersion starrer Kugeln vom Halbmesser h hatten wir gefunden

$$[\eta] = \frac{10\pi}{3} \cdot N_L \cdot \frac{h^3}{M}$$

Setzen wir für den Halbmesser des Knäuels die Wurzel des Erwartungswertes des Quadrates des Trägheitsradius ein, $h = \sqrt{\langle s^2 \rangle}$, und verwenden wir (26), dann ergibt sich

$$[\eta] = \frac{10\pi}{18 \cdot \sqrt{6}} N_L \cdot \frac{\langle r^2 \rangle^{3/2}}{M} = \Phi' \cdot \frac{\langle r^2 \rangle^{3/2}}{M}$$

Ausrechnen des Zahlenfaktors ergibt $\Phi' = 4,3 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Diese Betrachtung ist elementar: das Makromolekül wurde als starre Kugel vom Radius s dargestellt; in Wirklichkeit ist der Knäuel teilweise durchspült; daher ist sein effektiver Radius kleiner.

Flory [79] und Fox und Flory [80] haben in zwei berühmten Arbeiten den Einfluß der einzelnen Segmente auf die Strömung berücksichtigt; sie erhalten ein ähnliches Resultat, jedoch mit einem kleineren Zahlenfaktor:

$[\eta] = \Phi \cdot \frac{\langle r^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad \text{mit } \Phi = 2,6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Gleichung von Fox und Flory (31)
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------

Diese Gleichung gibt einen Zusammenhang zwischen der Viskositätszahl, dem Endpunktabstand und der Molekularmasse. (Streng gültig nur in θ -Lösung). M ist in kg/mol einzusetzen und r in m, dann erhält man $[\eta]$ in $l/g = m^3/kg$. Einsetzen von (27) in die Gleichung von Fox und Flory liefert:

$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} \cdot M^{1/2} = L_{\theta} \cdot P^{1/2}$	(32)
-------------------------------------------------------------------------	------

mit

$$K_{\theta} = \Phi \cdot \alpha^3 \cdot (M_g)^{-3/2} = \left(\frac{z \cdot C}{M_g} \right)^{3/2} \cdot \Phi \cdot b_0^3 \quad (33)$$

$$L_{\theta} = \Phi \cdot \alpha^3 / M_g = (z \cdot C)^{3/2} \cdot \Phi \cdot b_0^3 / M_g \quad (34)$$

M_g ist dabei in kg/mol einzusetzen.

Durch statistische Betrachtungen in Kombination mit der Gleichung von Fox und Flory wurde also abgeleitet:

1. Die Form der Mark-Houwink-Gleichung für die θ -Lösung ($[\eta] \simeq \sqrt{M}$)
2. Ein Ausdruck für die Faktoren K_θ und L_θ durch molekulare Parameter.

Dementsprechend lassen sich aus der Viskositätsmessung von Polymeren mit bekanntem Molekulargewicht die Konstanten C und β bestimmen (Tabelle 4.1).

4.3 Die Statistische Gestalt der Makromoleküle in guten Lösungen

In guten Lösungsmitteln muß bei der statistischen Betrachtung die Wechselwirkung zwischen dem Makromolekül und dem Lösungsmittel einbezogen werden. Diese Wechselwirkung beeinflußt die Form des Makromoleküles und die statistische Verteilung seiner Segmente. Das mathematische Problem wird dadurch sehr erschwert und ist bis heute eigentlich nur teilweise gelöst (Vgl. [8]).

Wir beschränken uns auf die Bemerkung, daß in guten Lösungsmitteln der Knäuel aufgeweitet wird

$$\langle r^2 \rangle > \langle r^2 \rangle_\theta \quad \text{und} \quad \langle s^2 \rangle > \langle s^2 \rangle_\theta$$

Weder Gl. (26) noch (31) bleiben für gute Lösungsmittel gültig. Weiter wächst der Knäuelhalbmesser in guten Lösungsmitteln stärker als mit der Wurzel aus dem Polymerisationsgrad:

$$\langle r^2 \rangle = \bar{\alpha}^2 \cdot P^{1+\varepsilon} \quad (35)$$

$$\langle s^2 \rangle = \bar{\beta}^2 \cdot P^{1+\varrho} \quad (36)$$

mit

$$\varepsilon > 0 \quad \text{und} \quad \varrho > 0$$

4.4 Gestalt der Makromoleküle im Glaszustand, im gummi-elastischen Zustand und in der Schmelze

Die große Bedeutung der θ -Lösung liegt darin begründet, daß Gestalt und Ausdehnung der Makromoleküle experimentell bestimmt und mit Hilfe der Gauß'schen Kettenstatistik berechnet werden können. Darüber hinaus sind Gestalt und Ausdehnung im festen Zustand amorpher Polymerer (Glaszustand), im gummi-elastischen Zustand und in der Schmelze die gleichen, wie in verdünnter θ -Lösung. Diese für die Technik überaus wichtige Tatsache hat man lange Zeit nur vermutet. Erst in jüngster Zeit ist es gelungen, dies direkt experimentell nachzuweisen.

Der Nachweis beruht auf dem stark unterschiedlichen Streuvermögen von deuterierten und nicht deuterierten Makromolekülen für Neutronenstrahlung. Ersetzt man in einem kleinen Bruchteil der im Festkörper anwesenden

Tabelle 4.2. $(\langle s^2 \rangle / P)^{1/2}$ für amorphe Polymere im festen Zustand, für Polymerschmelzen und in der Θ -Lösung

Polymer	Molmassenbereich in kg/mol	β in 10^{-10} m	
		fest oder geschm.	in Θ -Lösung
PMMA	6–1000	2,56	2,20
PS	20–1000	2,81	2,76
SI	200	2,28	2,24
PVC	70–200	3,24	2,93
PE	10–80	2,33	2,28
	60–400	2,44	2,28

Makromoleküle die Wasserstoffatome durch schweren Wasserstoff, so können diese deuterierten Moleküle mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung von Neutronen ebenso charakterisiert werden, wie die Polymermoleküle in verdünnter Lösung mit Hilfe der Lichtstreuung. In beiden Fällen erhält man den Trägheitsradius der Knäuel.

Für Θ -Lösungen gilt nach (28) folgender Zusammenhang zwischen Trägheitsradius und Polymerisationsgrad:

$$\langle s^2 \rangle = \beta^2 \cdot P$$

wobei β eine nur schwach von der Temperatur abhängige Konstante ist. Der gleiche Zusammenhang gilt auch für die makromolekularen Knäuel im festen und geschmolzenen Zustand, wobei der Wert von β der gleiche ist. Dies wurde von Fischer und Dettenmaier [81] durch eingehende Untersuchungen bewiesen.

Wir entnehmen ihrer Veröffentlichung die Werte in Tabelle 4.2, in der die Koeffizienten β aus Gl. (28) für verdünnte Θ -Lösungen (Lichtstreuung + Viskosimetrie) mit denen für feste oder geschmolzene Kunststoffe (Neutronenstreuung) verglichen werden. Die Angaben des Molekulargewichtsbereiches beziehen sich auf die im geschmolzenen oder im festen Zustand gemessenen Proben. Die Übereinstimmung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit vorzüglich¹.

4.5 Literatur

78. Yamakawa H (1971) Modern theory of polymer solutions, Harper and Row, New York
79. Flory PJ (1949) J Chem Phys 17:303
80. Fox T, Flory PJ (1950) J Polymer Sci 5:745
81. Fischer EW, Dettenmaier M (1978) J. Non Crystalline Solids 31:181; dort auch Hinweise auf die Originalliteratur.

¹ Anmerkung: Die von Fischer und Dettenmaier als β bezeichnete Größe unterscheidet sich von der unseren durch einen Faktor $\sqrt{M_g}$.

5 Struktur und Aggregatzustände der makromolekularen Stoffe

5.1 Einteilung der makromolekularen Stoffe

Die beiden wichtigsten Gesichtspunkte zum Verständnis der Aggregatzustände von Polymeren sind *Kristallinität* und *Vernetzung*. Dadurch ergeben sich vier Grundtypen der Polymere, die in Tabelle 5.1 dargestellt sind.

Amorphe unvernetzte und teilkristalline unvernetzte Polymere finden als Kunststoffe Verwendung. Da sie keine chemischen Vernetzungspunkte enthalten, sind sie schmelzbar und können durch Extrusion, Spritzguß oder im Spinnverfahren verarbeitet werden. In organischen Lösungsmitteln sind sie vielfach löslich, wobei teilkristalline Polymere schwerer löslich sind, als amorphe Polymere. Man nennt diese beiden Klassen daher auch *Thermoplaste*.

Amorphe, leicht vernetzte Polymere werden als Kautschuke (oder *Elastomere*) verwendet. Wegen der Anwesenheit der chemischen Vernetzungen kann man sie nicht in einen geschmolzenen Zustand überführen. Im Kontakt mit Lösungsmitteln quellen sie, ohne sich jedoch zu lösen. Die Formgebung dieser Stoffe erfolgt in dem Zustand, in dem noch keine Vernetzungspunkte vorhanden sind. Während der Vernetzung (*Vulkanisation*) wird die Form dann stabilisiert. Dies kann neuerdings auch im Spritzgußverfahren geschehen (Reaktionsspritzguß).¹

Tabelle 5.1. Grundtypen der Polymere und ihre Eigenschaften

Struktur	Anwendung	Schmelzverhalten Löslichkeit	Verarbeitung	
amorph unvernetzt	Kunststoff	schmelzbar leicht löslich	Extrusion Spritzguß Spinnen	<i>Thermoplaste</i>
teilkristallin unvernetzt	Kunststoffe Faserbildner	schmelzbar schwer löslich		
amorph leicht vernetzt	Kautschuke	unschmelzbar unlöslich starke Quellung	Formgebung vor der Vulkanisation	<i>Elastomere</i>
engmaschige Netzwerke	Preß- und Spritzmassen	unschmelzbar unlöslich keine Quellung	Formgebung während der Härtung	<i>Duroplaste</i>

¹ Englisch: R.I.M. (Reaction Injection Moulding).

Engmaschige Netzwerke bilden die sog. *Duroplaste*. Dies sind Preß- oder Spritzmassen, die bei höheren Temperaturen und Drucken im *Härtungsprozeß* eine Reaktion durchlaufen, bei der Kettenwachstum und Vernetzung gleichzeitig auftreten. Die Formgebung geschieht hier während des Härtungsprozesses in der Matrize. Im ausgehärteten Zustand sind die Duroplaste unschmelzbar, unlöslich und zeigen keine oder nur sehr geringe Quellung.

In den Tabellen 5.2 bis 5.5 wurden einige makromolekulare Substanzen, denen größere Bedeutung zukommt, aufgezählt.

Zwei für die Kristallisation wesentliche Punkte sind die Symmetrie des Grundmoleküls und die Stärke der Wechselwirkungskräfte zwischen verschiedenen Molekülen der Substanz. Polymermoleküle, deren Bau große Symmetrie aufweist, werden im allgemeinen gut in ein Kristallgitter passen, wenn die Seitengruppen nicht allzu voluminös sind. Beispiele einiger vollständig symmetrischer Polymermoleküle, die zu teilkristallinen Substanzen führen, sind die ersten 4 der in Tabelle 5.2 aufgezählten Stoffe.

Das chemisch einfachste Polymere, dem die größte ökonomische Bedeutung zukommt, ist das Polyethylen, von dem wir zwei Typen nennen, *Hochdruckpolyethylen* und *Niederdruckpolyethylen*. Diese unterscheiden sich durch ihren

Tabelle 5.2. Einige teilkristalline Thermoplaste

Chemische Bezeichnung	Abkürzung	M _g , g/mol	Grundeinheit
Polyethylen	PE	28,1	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$
Polytetrafluorethylen	PTFE	100,0	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]$
Polyoxymethylen	POM	30,0	$[-\text{CH}_2-\text{O}-]$
Polyvinylidenchlorid	PVDC	96,9	$[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]$
Polyacrylonitril	PAN	53,1	$[-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-]$
Polypropylen	PP	42,1	$[-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-]$
Polyvinylalkohol	PVAL	44,1	$[-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-]$
Polyethylenterephthalat	PET	192,9	$[-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-]$
Polyamide	PA	226,3	$[-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_6-\underset{\text{H}}{\text{N}}-]$
	PA-6.6		
	PA-6.10	282,4	$[-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_8-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_6-\underset{\text{H}}{\text{N}}-]$
	PA-6	113,2	$[-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{H}}{\text{N}}-]$

Verzweigungsgrad. Aus Infrarotmessungen geht hervor, daß Hochdruckpolyethylen etwa 20 bis 30 ziemlich kurze Verzweigungen per 1000 C-Atome aufweist, Niederdruckpolyethylen jedoch nur 2 bis 6. Daher unterscheiden sich diese Typen durch ihren Kristallisationsgrad, durch ihre Dichte und ihre mechanischen Eigenschaften. Man bezeichnet das stark kristalline Niederdruckpolyethylen auch als *Hartpolyethylen* oder *Polyethylen hoher Dichte* (HDPE), das mäßig kristalline Hochdruckpolyethylen als *Weichpolyethylen* oder *Polyethylen niedriger Dichte* (LDPE).

Polytetrafluorethylen (PTFE) ist ein hochkristallines Polymer, das für spezielle Anwendungen in Frage kommt. Es ist chemisch und thermisch besonders widerstandsfähig und besitzt einen hohen Schmelzpunkt. Wegen seiner niedrigen dielektrischen Verluste wird es viel in der elektrotechnischen Industrie verwendet.

Polyoxymethylen (POM) ist ein stark kristallines Polymer, das besonders hart und formfest ist. Es wird daher in technischen Produkten an Stelle von Metallen verwendet (z. B. für Zahnräder).

Zur Kristallisation ist vollständige Symmetrie des Moleküls nicht unbedingt erforderlich. Wenn das Polymermolekül polare Gruppen enthält, die starke Wechselwirkungen aufeinander ausüben, können auch weniger symmetrische Moleküle teilkristalline Substanzen bilden. Dies sehen wir an den Beispielen der Polyamide (Nylons), des Polyesters Polyethylenterephthalat und des Polyacrylonitrils in Tabelle 5.2. Die stark polaren Gruppen sind dabei die C=O, N-H und C≡N Gruppen.

PA, PETP und PAN sind Faserbildner und spielen eine wesentliche Rolle bei der Herstellung vollsynthetischer Fasern. PETP ist zwar ein teilkristallines Polymer, ist jedoch durch Abschrecken aus der Schmelze leicht in amorphem Zustand zu erhalten. Beim Erhitzen und Strecken kristallisiert es wieder.

Die Polyamide haben den Nachteil, leicht Wasser aufzunehmen und dabei ihre mechanischen Eigenschaften und ihre Dimensionen zu ändern. Ihre Formstabilität läßt sich durch Zusatz von kurzen Glasfasern stark verbessern. Deshalb wird PA-6 mit 30–50% kurzer Glasfaser sehr viel zur Herstellung kleinerer Maschinenteile im Spritzgußverfahren verwendet.

Neben dem PE ist das Polyvinylchlorid ein Allzweckkunststoff von großer ökonomischer Bedeutung (siehe Tabelle 5.3). Normales PVC enthält einen ziemlich großen Anteil (etwa 65%) syndiotaktischer Kettenstücke und zeigt außerdem einige Verzweigungen. Seine Eigenschaften sind in großen Zügen die eines amorphen Polymeren, wobei ab und zu die Neigung zur Kristallisation im mechanischen Verhalten zum Ausdruck kommt (z. B. in der Schmelze). Je niedriger die (Radikal-)Polymerisationstemperatur, desto geringer die Anzahl Verzweigungen, desto größer der syndiotaktische Anteil und desto stärker die Neigung zur Kristallisation.

Bei Polystyrol finden wir statt des Chloratoms einen Benzolring; normale (Radikal-)Polymerisation ergibt ataktisches Polystyrol, das dementsprechend amorph ist. Durch stereospezifische Katalyse ist es möglich, isotaktisches, kristallines PS herzustellen. Normales PS ist ein glasklares Produkt, das sich besonders zur Herstellung von Spritzgußteilen aller Art eignet. Da dieses

Tabelle 5.3. Einige amorphe Thermoplaste (Kunststoffe)

Chemische Bezeichnung	Abkürzung	M_g , g/mol	Grundeinheit
Polyvinylchlorid	PVC	62,5	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ [-\text{CH}_2-\text{C}-] \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Polystyrol	PS	104,2	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ [-\text{CH}_2-\text{C}-] \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Polymethylmethacrylat	PMMA	100,1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{CH}_2-\text{C}-] \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
Polymethylacrylat	PMA	86,1	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ [-\text{CH}_2-\text{C}-] \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
Polyvinylacetat	PVAC	86,1	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ [-\text{CH}_2-\text{C}-] \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Polycarbonat	PC	254,3	$\left[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})- \right]$
Polyvinylcarbazol	PVK	193,2	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-] \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$
Polyamidimid	PAI	354	$\left[-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4- \right]$

Material jedoch sehr spröde ist, wird ein Gußstück aus reinem PS bereits brechen, wenn es auf einen harten Fußboden fällt oder zu stark umklemmt wird. Man versucht diesen Nachteil zu beseitigen, indem man die Schlagzähigkeit durch Mischen mit Kautschuk oder besser durch Copolymerisieren mit Acrylonitril verbessert (*schlagfestes Polystyrol* oder HIPS). Das schlagfeste Polystyrol ist jedoch in vielen Fällen nicht mehr durchsichtig.

Ein durchsichtiges Polymer mit guten mechanischen Eigenschaften ist Polymethylmethacrylat. Unter normalen Polymerisationsbedingungen erhält man PMMA als teilweise syndiotaktisches (60%) Polymeres, das die Eigenschaften eines amorphen Thermoplasten aufweist. Durch spezielle Katalyse ist es möglich, sowohl isotaktisches als auch syndiotaktisches PMMA herzustellen, die beide kristallisieren können.

In Tabelle 5.3 wurde auch einer der neuen temperaturbeständigen thermoplastischen Kunststoffe aufgelistet, das PAI mit einer Glas temperatur von ungefähr 270 °C.

Das technisch hergestellte Polypropylen ist überwiegend isotaktisch. Es bildet daher ein teilkristallines Polymer und wurde in Tabelle 5.2 aufgeführt. Es ist dem harten Polyethylen ähnlich, zeigt jedoch eine bessere Temperaturbeständigkeit (es kann bis zu Temperaturen von 120 bis 130 °C verwendet werden). Andererseits ist PP gegen Alterung unter dem Einfluß von UV-Licht empfindlicher als HDPE, da die an den tertiären Kohlenstoffatome befindlichen Wasserstoffatome die Angriffspunkte des Abbauprozesses darstellen. Es muß daher durch Antioxidantien oder Füllstoffe geschützt werden.

Tabelle 5.4 enthält einige Polymere, die als Ausgangsstoffe für Kautschuke verwendet werden, sog. *Elastomere*. Polyisobutylen kann als unvernetztes Polymeres mit einer ziemlich scharfen Molekularmassenverteilung sehr unterschiedlicher Molekularmasse polymerisiert werden. Es wurde deshalb oft dazu verwendet, den Einfluß der Molekularmasse auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften zu untersuchen. Im unvernetzten Zustand verwendet man PIB als Klebstoff. Copolymerisiert man Isobutylen mit kleinen Mengen (1 bis 3%) Isopren, dann entsteht ein Copolymer, das einige Doppelbindungen aufweist und daher mit Schwefel vulkanisiert werden kann. Dies ergibt Butylkautschuk, der gegen Oxydation weniger empfindlich ist als Naturkautschuk. Butylkautschuk wird wegen seiner geringen Gasdurchlässigkeit zur Erzeugung von Luftschläuchen verwendet.

Die Kautschuksorten, denen die größte ökonomische Bedeutung zugemessen werden muß, sind Naturkautschuk und Buna S. Das Ausgangsprodukt für Naturkautschuk ist cis-Polyisopren, das als Latex des Heveabaumes gewonnen wird. Zur Herstellung des Naturkautschukes wird das cis-Polyisopren mit Schwefel vernetzt (*vulkanisiert*). Dabei wird ein Teil der Doppelbindungen aufgelöst und in Schwefelbrücken zwischen je zwei Polyisoprenmolekülen umgesetzt. Diese Brücken enthalten zwischen 2 und 8 Schwefelatome. Bei leicht vulkanisiertem Naturkautschuk findet man etwa eine Schwefelbrücke auf 300 Grundeinheiten des Polyisoprenmoleküls. Naturkautschuk ist ein amorphes, vernetztes Polymeres von sehr großer Bruchdehnung und großer

Tabelle 5.4. Einige Elastomere (Kautschuke)

Chemische Bezeichnung	Abkürzung	Grundeinheit
Polyisobutylen	PIB	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{CH}_2-\text{C}-] \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Polydimethylsiloxan	SI	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{O}-\text{Si}-] \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
cis-Polyisopren (Naturkautschuk)	NR	$[-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-]$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Polybutadien	BR	$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]$
Styrol-Butadien Kautschuk BUNA S, GRS	SBR	$\left\{ \begin{array}{l} [-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-] \\ \text{co} \quad [-\text{CH}_2-\text{CH}-] \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$
Polychloropren	CR	$[-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-]$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
Polyurethankautschuk vernetzt z. B. mit Trimethylolpropan und Toluoldiisocyanat	PUR	$[-\text{C}-\text{N}-\text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{R}'-\text{O}-]$ $\begin{array}{ccccccc} & & & & & & \\ \text{O} & \text{H} & & & \text{H} & \text{O} & \end{array}$

Bruchfestigkeit. Bei Dehnung kristallisiert NR, was wesentlich zur großen Stärke dieses Materials beiträgt.

Polybutadien wird ebenfalls als mit Schwefel vernetzter Kautschuk verwendet (Butadienkautschuk, BR). Seine wichtigste Anwendung ist jedoch die als Mischpolymerisat mit Styrol im Verhältnis 80:20. Das mit Schwefel vernetzte Produkt heißt Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR oder Buna S). Buna S kristallisiert im Gegensatz zu NR nicht bei Dehnung und zeigt deshalb eine viel geringere Bruchspannung. Buna S wird aus diesem Grund hauptsächlich mit verstärkendem Füllstoff (aktivem Ruß) verwendet. Mehr als die Hälfte des gegenwärtig hergestellten Kautschukes ist Buna S.

Aus Polychloropren stellt man einen Kautschuk her (Chloroprenkautschuk, CR), der gegen Öle und Fette großes Widerstandsvermögen aufweist. Er wird daher für Spezialzwecke eingesetzt (z. B. Dichtungen).

Die in Tabelle 5.4 aufgezählten Polymere entstehen während des Polymerisationsprozesses als lineare makromolekulare Stoffe und werden, wenn sie als Kautschuke Verwendung finden sollen, erst im nachhinein vernetzt. Es bilden sich dann meistens sehr weitmaschige Netzwerke, die bei hohen Temperaturen

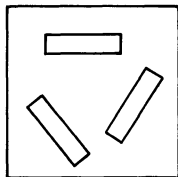


Abb. 5.1.
Zur Definition der Isotropie

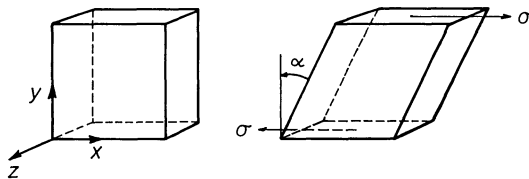


Abb. 5.2. Zur Definition des Schermoduls

Thermohärter oder *thermoghärtete Kunststoffe* oder *Duroplaste*. Sie werden oft in Kombination mit Füllstoffen in der elektrotechnischen Industrie und für Haushaltsprodukte verwendet. In diese Klasse gehören auch das Epoxidharz und das ungesättigte Polyesterharz. Diesen beiden kommt in letzter Zeit sehr große technische Bedeutung als Matrixmaterial für glasfaserverstärkte und kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe zu (GFK bzw. KFK).

Bei Änderung der Aggregatzustände ändern sich viele physikalische Eigenschaften der Polymere (mechanische Eigenschaften, elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Dichte, spezifische Wärme usw.). Weitaus die stärksten Änderungen findet man jedoch im mechanischen Deformationsverhalten.

Die mechanischen Eigenschaften isotroper Polymerer bei kleinen Deformationen werden durch zwei Moduli beschrieben.

Isotrop-mechanische Eigenschaften hängen nicht von der Richtung ab, in der das Probekörper aus dem Material herausgeschnitten wurde. Die in Abb. 5.1 angedeuteten Probekörper haben dann z.B. die gleichen Zug-Dehnungseigenschaften.

Der *Schubmodul* (Schermodul, shear modulus) ist ein Maß für den Widerstand des Materials gegen eine Formänderung bei konstant gehaltenem Volumen. Der *Kompressionsmodul* (bulk modulus) ist ein Maß für den Widerstand des Materials gegen eine Volumenänderung bei unveränderter Form. Wir werden bei der Diskussion noch eine dritte Größe verwenden, die *innere Dämpfung* (bei Scherung), die ein Maß für die Energiedissipation während der mechanischen Deformation darstellt.

Zur Definition des Schermoduls betrachten wir Abb. 5.2. Ein kleiner Würfel wird durch eine Scherkraft in ein Rhomboid verzerrt. Die Tangentialkräfte greifen an den beiden, ursprünglich zur y-Richtung senkrecht stehenden Oberflächen an und sind zur x-Richtung parallel. Ihre Größe pro Einheit der Oberfläche, an der sie angreifen, heißt *Tangentialspannung* oder *Scherspannung* σ . Der Würfel wird zu einem Parallelepiped gleicher Höhe und Breite verzerrt, wonach die ursprünglich zur y-Richtung parallelen Kanten einen Winkel α mit der y-Richtung einschließen. Wir definieren als *Scherung*

$$\gamma = \tan \alpha \quad (1)$$

Unter gewissen Voraussetzungen ist der Quotient σ/γ konstant (d.h. er ist unabhängig von σ); er heißt dann

Schermodul	$G = \sigma/\gamma$
------------	---------------------

(2)

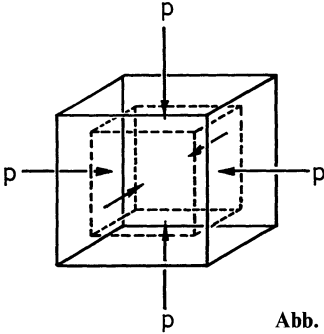


Abb. 5.3. Zur Definition des Kompressionsmoduls

Die Definition der Dämpfung bezieht sich auf den Fall der harmonischen Scherung:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$$

wobei $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz und ν die Frequenz der Schwingung ist. Die Scherspannung eilt dann der Scherung um einen Phasenwinkel δ voraus

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

und der Tangens des Winkels δ heißt Dämpfung; es gilt:

$$\tan \delta = \frac{\text{die pro Periode dissipierte mechanische Energie}}{\text{die pro Periode maximal gespeicherte mechanische Energie}}$$

Die genauere Erklärung und Definition wird in Abschn. 8.7 gegeben werden. Zur Definition des Kompressionsmoduls betrachten wir Abb. 5.3. Ein Würfel wird unter allseitigem hydrostatischen Druck p zu einem Würfel mit kleineren Kantenlängen zusammengedrückt (ursprüngliches Volumen V_0 , Volumen unter Druck $V_0 - \Delta V$). Unter gewissen Voraussetzungen ist das Verhältnis $p/(\Delta V/V_0)$ konstant (d.h. unabhängig von p); es heißt dann Kompressionsmodul

$$\boxed{K = p / \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)} \quad (3)$$

Für *elastische* Stoffe ist G konstant (unabhängig von der Zeit der Beanspruchung oder der Frequenz ν der Schwingung), K konstant und $\tan \delta = 0$ (keine Energiedissipation). Beispiele nahezu elastischer Stoffe sind: Glas, Keramik, Metalle unterhalb der Fließgrenze; jedoch:

Kunststoffe (Polymere) sind *viskoelastisch*, d.h. G , K und $\tan \delta$ hängen außer von der Temperatur T noch von der Frequenz ν der Schwingung oder der Dauer der angelegten Belastung ab.

Hier legen wir fest: Wir messen G , K , und $\tan \delta$ mit Hilfe einer Schwingungsmessung bei der Frequenz 1 Hz und betrachten $G_{1\text{Hz}}(T)$, $K_{1\text{Hz}}(T)$, $(\tan \delta)_{1\text{Hz}}(T)$.

5.2 Strukturbild der amorphen Polymere

Wir beginnen mit der Betrachtung des Strukturbildes der unvernetzten, amorphen Polymeren. Das einzelne Makromolekül bildet in der Lösung und in der Schmelze einen Knäuel. Wir dürfen annehmen, daß diese Strukturform auch beim Abkühlen erhalten bleibt. Die scheinbare Dichte des Makromoleküls im Knäuel ist jedoch klein (ca. $0,01 \text{ g/cm}^3$); die Dichte des Polymeren im kompakten Zustand ist etwa 1 g/cm^3 . Um die Raumerfüllung zu gewährleisten, müssen wir daher annehmen, daß die verschiedenen Knäuel einander vielfältig durchdringen. Daraus müssen sich *Verschlaufungen* (Verhakungen) zwischen den verschiedenen Molekülen ergeben. Eine chemische Bindung zwischen den einzelnen Molekülen kommt nicht vor. So kommen wir zu der vereinfachten Vorstellung von Abb. 5.4.

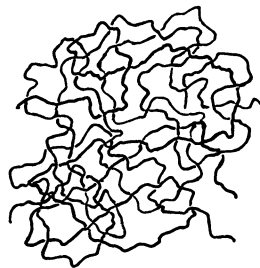
Über die Richtungsverteilung der Molekülsegmente ist folgendes zu sagen: Ist das Polymer *isotrop*, dann kommen alle Richtungen für die Molekülsegmente gleich häufig vor. Ein Material hingegen, dessen Molekülsegmente Vorzugsrichtungen aufweisen, heißt *orientiert*; wir sprechen von *eingefrorenen Spannungen* und zwar

Zugspannungen: in der Richtung der Orientierung

Druckspannungen: senkrecht zur Richtung der Orientierung

Ob ein Polymer eingefrorene Spannungen aufweist, hängt von den Verhältnissen während der Verarbeitung ab. In der Reihe: Massepolymerisation zwischen Glasplatten, Gießen, Pressen, Extrusion, Spritzguß nimmt die Stärke der Orientierung beständig zu. Das Material ist nur dann frei von eingefrorenen Spannungen, wenn während der letzten Verarbeitungsphase keine Orientierung aufgetreten ist (sehr selten); am ehesten durch sorgfältiges Aufschmelzen des Granulates, durch Gießen oder Massepolymerisation zwischen Glasplatten zu erreichen.

einander durchdringende Knäuel
mit Verschlaufungen



Beispiele: PVC, PS, PMMA,
PC, SAN

Abb. 5.4. Molekularstruktur amorpher, unvernetzter Thermoplaste

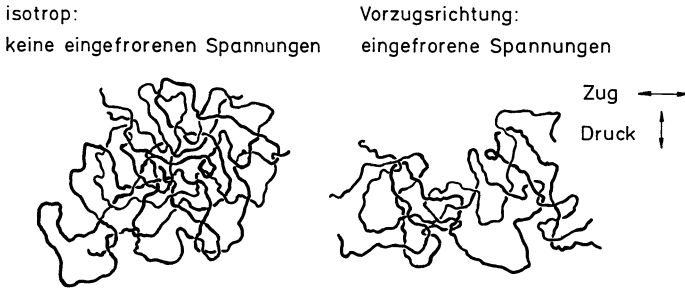


Abb. 5.5. Zur Richtungsverteilung der Molekülsegmente in amorphen, unvernetzten Thermoplasten

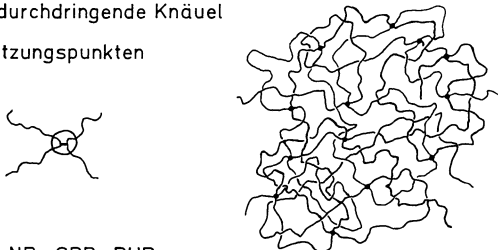
Erhitzt man ein Polymer, das Orientierungsspannungen trägt, so verkürzt es sich in Richtung der Zugspannung und verlängert sich in Richtung der Druckspannung. Wir haben versucht, dies schematisch in Abb. 5.5 anzudeuten.

Das Strukturbild eines amorphen, vernetzten Polymeren ist dem des amorphen, unvernetzten Polymeren ähnlich mit dem Unterschied, daß die verschiedenen, einander durchdringenden Moleküle an einzelnen Stellen durch Hauptvalenzbindungen miteinander verknüpft sind \cdots *Vernetzungspunkte*. Ein einziges Riesemolekül zieht sich gewissermaßen durch den ganzen Stoff (Abb. 5.6).

Die Richtungsverteilung der Segmente ist isotrop, wenn die Vernetzung im isotropen, d. h. im nicht deformierten Zustand stattgefunden hat.

Die in Abb. 5.6 angedeutete Topologie der Vernetzung entspricht etwa der eines mit Schwefel leicht vernetzten Naturkautschukes; in diesem Fall verbinden die kurzen Schwefelbrücken die vier Hälften von zwei benachbarten Molekülen. Man kann solche Vernetzungspunkte als 4-funktional bezeichnen. Im Gegensatz dazu verbinden die Vernetzungspunkte von mit Trimethylolpropan und Toluoldiisocyanat vernetztem Polyurethankautschuk im Mittel drei Kettenstücke miteinander, sind also 3-funktional. Die Funktionalität der Vernetzungspunkte spielt eine Rolle in der Theorie der Kautschukelastizität von Netzwerken.

einander durchdringende Knäuel
mit Vernetzungspunkten



Beispiele: NR, SBR, PUR

Abb. 5.6. Molekularstruktur amorphen, leicht vernetzter Elastomere

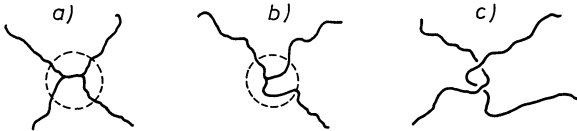


Abb. 5.7. Zur Topologie der Zusammenhänge verschiedener Moleküle. **a** 4-funktionaler Vernetzungspunkt (Schwefelbrücken in NR); **b** 3-funktionaler Vernetzungspunkt (PUR); **c** Verschlaufung (unvernetztes Polymeres)

Die Dichte der Vernetzungspunkte kann sehr stark variieren. Sie beträgt für einen sehr schwach vernetzten Kautschuk etwa 1 Vernetzung pro 1000 Atome der Hauptkette und für einen sehr stark durchgehärteten Duroplast bis zu 1 Vernetzungspunkt pro 20 Atome. Neben den Vernetzungen treten auch noch Verschlaufungen auf. Diese werden nur dann im mechanischen Verhalten zum Ausdruck kommen, wenn die Dichte der Vernetzungen gering ist.

Verschlaufungen sind nicht fest, sondern können „verrutschen“. Sie sorgen jedoch für einen gewissen Zusammenhalt und spielen in einem beschränkten Temperaturbereich bei den unvernetzten Polymeren eine ähnliche Rolle wie die Vernetzungspunkte bei den vernetzten Polymeren.

5.3 Aggregatzustände der unvernetzten, amorphen Polymere

Wir finden bei den amorphen, unvernetzten Polymeren drei Aggregatzustände und zwei Übergangsbereiche, die diese Aggregatzustände miteinander verbinden. Diese sind in Tabelle 5.6 schematisch mit ihrer molekularen Deutung in Zusammenhang gebracht.

Bei Temperaturen unterhalb der Glastemperatur T_g finden wir das Polymer im *Glaszustand*. Dort ist die mikrobrown'sche Bewegung erstorben und es findet keine Gestaltsänderung der Moleküle statt. Die Form des Knäuels ist fixiert (Siehe auch Abb. 5.8). Bei ganz niedrigen Temperaturen wirken sich die Wärmestöße als zitterige Bewegung ohne Konformationsänderungen aus. Angeregt werden Schwingungen der Moleküle um ihre Gleichgewichtslagen. Dabei treten Streckschwingungen im Potentialfeld der Hauptvalenzbindungen

Tabelle 5.6. Aggregatzustände und Molekularbewegungen amorpher, unvernetzter Polymerer

Aggregatzustand	Mikrobrown'sche Bewegung	Verschlaufungen
Glaszustand	erstorben	wirken wie feste
Glas-Kautschuk Übergang T_g	taut auf	Vernetzungspunkte
Gummi-elastischer Zustand	voll entwickelt	
Fließtemperatur T_f	voll entwickelt	werden regelmäßig
Schmelze	voll entwickelt	gelöst und wieder gebildet

Ein gasförmiger Zustand existiert nicht

der Hauptkette auf, aber auch Schwingungen um den Valenzwinkel ϑ und Schwingungen um die Minimallagen des Azimutwinkels der Ketten, φ , (vgl. auch Abb. 4.6). Weiter wirken zwischen den Teilen verschiedener Makromoleküle Van der Waals-Bindungen, in deren Potentialfeld ebenfalls Schwingungen auftreten.

Unter dem Einfluß äußerer Kräfte werden diese Abstände und Winkel elastisch verzerrt. Daraus resultiert ein hoher Wert des Schermoduls, eine niedrige Dämpfung, ein niedriger Wert der Bruchdehnung ε_b und ein hoher Wert der Bruchspannung σ_b , bei tiefen Temperaturen:

$$G \simeq 3 \text{ bis } 4 \cdot 10^9 \text{ Pa}, \quad \tan \delta \simeq 0,001 \text{ bis } 0,01,$$

$$\varepsilon_b \simeq 0,1\% \text{ bis } 1\%, \quad \sigma_b \simeq 50 \text{ bis } 200 \text{ N/mm}^2 \text{ (MPa)}.$$

Das Material ist hart und spröde.

Bei etwas höheren Temperaturen – aber noch immer im Glaszustand – treten sogenannte *sekundäre Dispersionsgebiete* auf. In den sekundären Dispersionsgebieten werden Seitengruppen oder kurze Teile der Hauptkette beweglich und können Konformationsänderungen ausführen. Je höher die Temperatur, desto größer ist im allgemeinen der Teil des Moleküles, dessen Bewegungsmöglichkeit auftritt. Der Beitrag dieser Bewegungen zur Deformierbarkeit äußert sich in einer Dispersionsstufe des Schermoduls, in der dieser auf das 3/4- bis 1/2-fache seines ursprünglichen Wertes absinkt.

Im gleichen Temperaturgebiet durchläuft die Dämpfung ein Maximum mit Werten, die zwischen 0,01 und 0,1 liegen. Auftreten, Lage und Auswirkung der sekundären Dispersionsprozesse sind materialspezifisch. Da der Kunststoff beim Durchlaufen der sekundären Dispersionsgebiete einen Teil seiner spröden Eigenschaften verliert, kommt diesen Prozessen eine wesentliche technologische Bedeutung zu. Kunststoffe mit ausgeprägten sekundären Dispersionsprozessen sind meistens schlagzähe, Kunststoffe ohne sekundäre Dispersionsprozesse sind spröde. In Abb. 5.8 wurde versucht, die durch die Temperaturbewegung angeregten Freiheitsgrade und die Deformationsmechanismen im Glaszustand anzudeuten.

Durch Wärmestöße angeregte Freiheitsgrade:

Deformationsmechanismen:

Kleine Auslenkungen um die Gleichgewichtslagen der eingefrorenen Gestalt der Moleküle

Änderung von Valenzabständen und Winkeln



Modul hoch
Dehnbarkeit gering
Deformation elastisch

Abb. 5.8. Freiheitsgrade und Deformationsmechanismen im Glaszustand

Bei der *Glastemperatur* T_g schließt sich ein Trajekt von 30 bis 60 K Breite an, in dem die mikrobrown'sche Bewegung auftaut; dieses Trajekt heißt auch *Erweichungsgebiet* oder *Einfriergebiet*. Zur Anregung der mikrobrown'schen Bewegung müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

- 1) Die innere Drehbarkeit um die C – C Bindung der Hauptkette muß möglich sein.
- 2) Es muß genügend *freies Volumen* für die Platzwechsel der Segmente vorhanden sein.

Im Glaszustand ist zumindest eine der beiden Bedingungen verletzt. Heutige Auffassung: Im Glaszustand ist nicht genug freies Volumen vorhanden; eine Drehung um die C – C Bindung wäre noch immer möglich, wenn der Platz nicht fehlen würde.

Die Veränderungen im mechanischen Verhalten beim Durchlaufen des Glas-Kautschuk Erweichungstrajektes sind enorm: Der Schermodul sinkt auf ein Tausendstel bis auf ein Zehntausendstel seines Wertes im Glaszustand ab. Die Dämpfung durchläuft ein breites Maximum mit Maximalwerten, die zwischen 1 und 7 liegen können. Der Kompressionsmodul ändert sich vergleichsweise nur wenig; er fällt auf die Hälfte bis ein Drittel seines Wertes im Glaszustand. Die Bruchdeformation durchläuft ein Maximum und die Bruchspannung fällt auf ein Zehntel ihres Maximalwertes im Glaszustand. Im Erweichungstrajekt treten sehr ausgeprägte Relaxationserscheinungen auf: Die mechanischen Eigenschaften sind sehr stark von Belastungszeit (Frequenz) und Temperatur abhängig. Deshalb ist das Material im allgemeinen in diesem Gebiet unbrauchbar. Ausnahme: Antidröhnstoffe zur Schwingungsdämpfung.

An den Glasübergang schließt sich das *gummi-elastische Plateau* oder der *gummi-elastische Zustand* an. Dort ist die mikrobrown'sche Bewegung voll entwickelt. Die Gestaltsänderung der Moleküle findet unter dem Einfluß der Wärmebewegung ununterbrochen und gleichzeitig statt. Die Verschlaufungen werden jedoch nicht gelöst; es bewegen sich nur die Kettenstücke zwischen zwei Verschlaufungen. (Siehe Abb. 5.9.)

Unter dem Einfluß von Scherkräften werden die Kettenstücke orientiert und teilweise aufgerollt. Der entknäuelte Zustand ist jedoch unwahrscheinlicher, als der geknäuelte und das führt über eine Erniedrigung der Entropie zu einer rücktreibenden Kraft, die der absoluten Temperatur proportional ist. Die Anwendung der Kettenstatistik auf diese Gedankengänge führt in der Theorie der Kautschuk-Elastizität zu folgendem Ausdruck für den Schermodul im gummi-elastischem Plateau:

$$G \simeq n_e \cdot kT = N_e \cdot \rho kT = \rho RT/2M_e \quad (4)$$

dabei ist n_e die Anzahl der Verschlaufungen pro Volumeneinheit, ρ die Dichte des Polymeren, N_e die Anzahl der Verschlaufungen pro Masseneinheit und M_e das mittlere Molekulargewicht des Kettenstückes zwischen zwei angrenzenden Verschlaufungen.

Durch Wärmestöße angeregte
Freiheitsgrade:

ununterbrochene und gleich-
zeitige Gestaltsänderung der
Netzwerkbogen zwischen den
ungelösten und stationären
Verschlaufungen

Deformationsmechanismen:

Orientierung und Entknäuelung
der Netzwerkbogen



Modul niedrig
Dehnbarkeit groß $E = 3nkT$
Deformation elastisch

Abb. 5.9. Freiheitsgrade und Deformationsmechanismen im gummi-elastischen Zustand

Der Wert des Schermoduls im gummi-elastischen Plateau ist von der Größenordnung $G \approx 10^5 \text{ Pa}$ und sinkt mit zunehmender Temperatur. Dies erklärt man durch ein Abnehmen der Anzahl der wirksamen Verschlaufungspunkte mit der Temperatur. Die Dämpfung durchläuft im Gummiplateau ein Minimum, dessen Wert von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung abhängt. Die Bruchdehnung ist hoch.

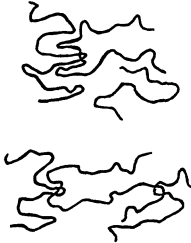
Bei der *Fließtemperatur* T_f wird die Wärmebewegung so heftig, daß auch die Verschlaufungen gelöst werden und es erfolgt der Übergang zur *Schmelze*. Für die Schmelze ist charakteristisch, daß die Verschlaufungen durch die Wärmebewegung periodisch gelöst und auch wieder neu gebildet werden. D.h. jede Verschlaufung hat eine mittlere endliche *Lebensdauer*, die mit steigender Temperatur kürzer wird.

Unter dem Einfluß mechanischer Spannungen und der Wärmebewegung werden dann die Verschlaufungen gelöst und zu gleicher Zeit die Schwerpunkte der Moleküle gegeneinander verschoben. Dies ergibt einen irreversiblen Deformationsanteil, das *Fließen*. Bei der Übertragung der Kräfte werden jedoch notwendigerweise die Moleküle auch orientiert und aufgerollt. Diese Gestaltsänderung bildet sich nach Entlasten wieder zurück und ergibt einen reversiblen Deformationsanteil. Das Fließen von Polymerschmelzen geschieht also immer unter gleichzeitigem Aufbau elastischer Spannungen. Das Fließverhalten der Polymerschmelzen ist *visko-elastisch*. Dabei wird ein Teil der mechanischen Deformationsenergie als Wärme dissipiert, ein anderer Teil als elastische Energie durch die Orientierung der Kettensegmente gespeichert, (siehe Abb. 5.10).

In der Schmelze fällt der Schermodul mit zunehmender Temperatur sehr steil gegen Null. Die eigentliche Größe, die das Fließverhalten der Schmelze charakterisiert, ist jedoch die *Viskosität*. Diese hat die Größenordnung $\eta \approx 10^4 \text{ Pas}$ und fällt mit steigender Temperatur (Näheres in Abschn. 17.4). Die innere Dämpfung $\tan \delta$ steigt in der Schmelze mit zunehmender Temperatur gleichmäßig an und erreicht Werte zwischen 1 und 20.

Durch Wärmestöße angeregte
Freiheitsgrade:

Verschlaufungen werden
regelmäßig gelöst und
wieder gebildet



Deformationsmechanismen:

Orientierung und Auseinander-
ziehen der Knäuel



irreversibles Fließen +
Aufbau elastischer Spannungen

Abb. 5.10. Freiheitsgrade und Deformationsmechanismen in der Schmelze

Eine Übersicht über den Verlauf des Schermoduls, des Kompressionsmoduls und der Dämpfung mit der Temperatur ist für ein unvernetztes, amorphes Polymer in Abb. 5.11 gezeigt. Die Auftragung der Moduli und der Dämpfung erfolgte in logarithmischer Darstellung.

Der Kompressionsmodul zeigt im Gegensatz zum Schermodul keine sehr stark ausgeprägten Dispersionsgebiete. Zwar werden die Dispersionsgebiete des Schermoduls im Glaszustand und im Erweichungsgebiet auch durch kleinere Stufen im Kompressionsmodul begleitet; trotzdem bleibt K im ganzen Temperaturbereich innerhalb der Grenzen

$$10^9 \text{ Pa} < K < 10^{10} \text{ Pa}$$

Deshalb folgt für Temperaturen, die wesentlich über der Glas-temperatur liegen, daß

$$G \ll K \dots \textit{Material inkompressibel}$$

Inkompressibilität:

Sind Scherspannungen und hydrostatischer Druck von der gleichen Größenordnung, dann sind die auftretenden Scherdeformationen $K/G = 1000$ mal größer als die relative Volumenänderung. Deshalb können wir letztere vernachlässigen.

Zwei weitere Größen zur Bestimmung des Deformationsverhaltens isotroper Stoffe sind der *Elastizitätsmodul* E und das *Querkontraktionsverhältnis* (*Poisson-Verhältnis* μ). Ihre Definition bezieht sich auf den Zugversuch: E ist die Zugspannung, geteilt durch die longitudinale Deformation, μ das Verhältnis von lateraler, relativer Kontraktion zur longitudinalen Deformation. Sind zwei der charakteristischen Größen E, G, K, μ bekannt, dann lassen sich die anderen durch diese ausdrücken. (Tabelle 5.7).

Aus dem Verlauf von G' und K' mit der Temperatur lassen sich auch E' und μ' konstruieren. Man findet, daß der Verlauf von E' dem von G' sehr ähnlich ist (für Temperaturen $T > T_g$ gilt $E' \approx 3 \cdot G'$; Im Glaszustand ist das Verhältnis

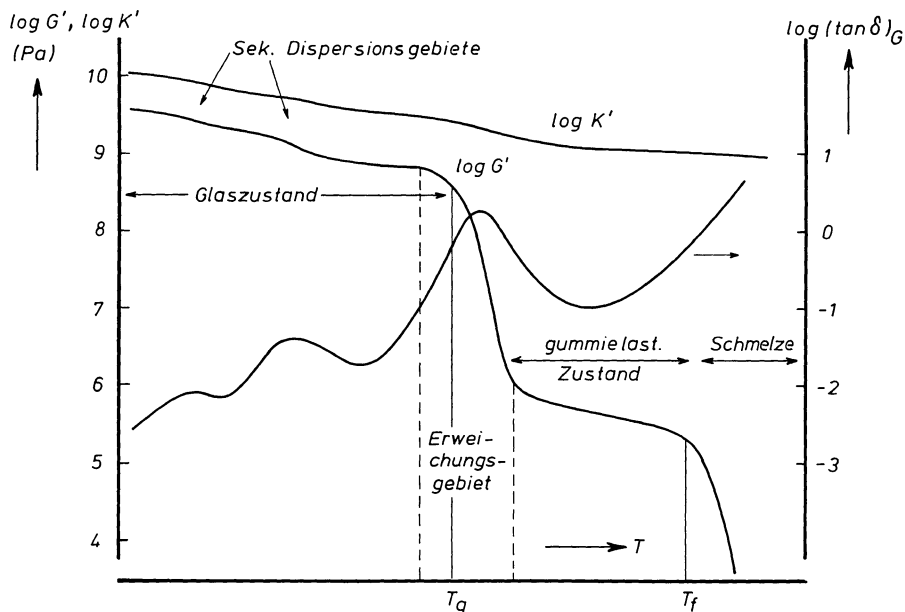


Abb. 5.11. Schematischer Verlauf des Schermoduls G' , der Dämpfung bei Scherung $(\tan \delta)_G$, des Kompressionsmoduls K' , alle in logarithmischer Auftragung bei einer Frequenz von 1 Hz, als Funktion der Temperatur T , für ein amorphes, unvernetztes Polymeres von hoher Molekularmasse

Tabelle 5.7. Zusammenhänge zwischen den elastischen Konstanten isotroper Stoffe

	(G, E)	(G, K)	(E, K)	(G, μ)	(E, μ)	(K, μ)
Elastizitätsmodul E		$\frac{9G \cdot K}{3K + G}$		$2G(1 + \mu)$		$3K(1 - 2\mu)$
Schermodul G			$\frac{3EK}{9K - E}$		$\frac{E}{2(1 + \mu)}$	$\frac{3K(1 - 2\mu)}{2(1 + \mu)}$
Kompressionsmodul K	$\frac{EG}{9G - 3E}$			$\frac{2G(1 + \mu)}{3(1 - 2\mu)}$	$\frac{E}{3(1 - 2\mu)}$	
Poisson-Verhältnis μ	$\frac{E}{2G} - 1$	$\frac{3K - 2G}{2(3K + G)}$	$\frac{1}{2} - \frac{E}{6K}$			

G'/E' größer als $1/3$). Das Poisson-Verhältnis liegt bei tiefen Temperaturen bei etwa $1/3$ und steigt mit zunehmender Temperatur stetig an, um sich bei $T = T_g$ sehr abrupt an $0,500$ anzunähern.

Man sieht, daß einige Formeln dieser Tabelle im inkompressiblen Fall versagen. Dies ist im Einklang mit den Inkompressibilitätsbedingungen:

$$\mu = 0,5; \quad G/K = 0; \quad E/K = 0; \quad E/G = 3.$$

5.4 Einfluß von Molekulargewicht und Vernetzung

Im Glaszustand ($T < T_g$) haben Vernetzungsgrad und Molekularmasse nur geringen Einfluß auf den Verlauf von G , K oder $\tan \delta$; ebenso hängt die Glasstemperatur selbst nur schwach von der Länge der Moleküle oder vom Vernetzungsgrad ab. Ein signifikanter Einfluß auf T_g ergibt sich nur in Gebieten sehr niedriger Molekulargewichte, bzw. für sehr hohe Vernetzungsgrade.

Für $T > T_g$ ist der Einfluß von Vernetzungsgrad und Molekulargewicht sehr ausgeprägt, wie in Abb. 5.12 gezeigt.

Der Einfluß der Molekularmasse bei unvernetzten Polymeren ist durch die mit (1), (2) und (3) bezeichneten Kurven angedeutet. Je größer das Molekulargewicht, desto mehr Verschlaufungen wird ein Makromolekül aufweisen. Nehmen wir an, daß im Mittel die Anzahl Verschlaufungen pro Molekül, n_v , dem Molekulargewicht proportional ist

$$n_v = M/M_e \tag{5}$$

wobei M_e die mittlere Molekularmasse zwischen zwei Verschlaufungen darstellt und in erster Näherung nicht von M abhängt. Je größer n_v , desto schwieriger wird das Auseinanderziehen der Moleküle, desto höher muß T_f

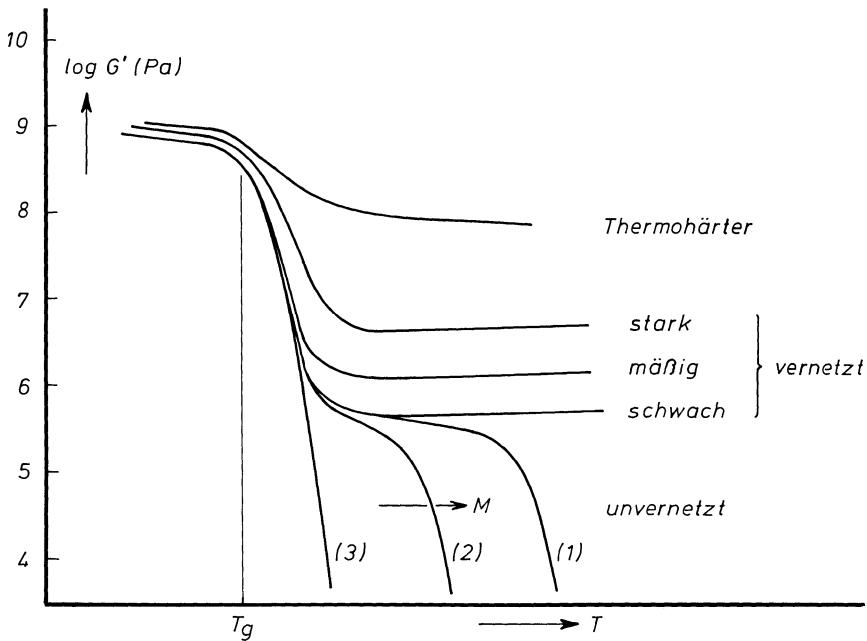


Abb. 5.12. Schematischer Verlauf des Schermoduls G' in logarithmischer Auftragung, bei einer Frequenz von 1 Hz, als Funktion der Temperatur für unvernetzte und vernetzte, amorphe Polymere und für Duroplaste (Thermohärter)

liegen. Die Breite des gummi-elastischen Plateaus wächst deshalb etwa proportional mit $\log n_v$, d. h. mit $\log M$. Im Spezialfall $M \leq M_c$ (Kurve (3) in Abb. 5.12) gibt es überhaupt kein gummi-elastisches Plateau; das Polymere geht bei T_g direkt vom Glaszustand in den geschmolzenen Zustand über (Fall des anorganischen Glases). Die Kurve (1) gilt für sehr hohe, die Kurve (2) für mittlere Molekulargewichte. M_c heißt *kritisches* oder *Grenzmolekulargewicht*. Für verschiedenen Polymere hat man gefunden: $M_c \approx 10$ bis 40 kg/mol.

Bei vernetzten Polymeren findet man neben den Verschlaufungen feste Vernetzungspunkte, die nicht durch die Wärmebewegung gelöst werden können; es existiert keine Fließtemperatur und keine Schmelze; der gummi-elastische Zustand erstreckt sich bis zur thermischen Zersetzung des Polymeren.

Für den gummi-elastischen Zustand gilt

$$G \approx n \cdot kT \quad (6)$$

wobei n die Anzahl der Vernetzungspunkte pro Volumeneinheit darstellt. G ist deshalb im gummi-elastischen Zustand stark vom Vulkanisationsgrad abhängig und steigt mit zunehmender Temperatur leicht an. Die Dämpfung $\tan \delta$ fällt nach Durchlaufen des hohen Maximums im Erweichungsgebiet mit zunehmender Temperatur auf niedrige Werte (bis zu 0,01).

Den Grenzfall sehr hoher Vernetzungsgrade bilden die Duroplaste, die bei T_g nur eine kleine Dispersionsstufe zeigen.

Abbildung 5.13 zeigt schematisch den Verlauf des Schermoduls, der Dämpfung und des Kompressionsmoduls mit der Temperatur für ein leicht vernetztes, amorphes Polymeres. Unterhalb T_g ist der Verlauf der gleiche wie in Abb. 5.11, oberhalb T_g fällt auf, daß der Schermodul mit zunehmender Temperatur leicht zunimmt, die Dämpfung stetig abnimmt.

Der Unterschied zwischen einem amorphen Kunststoff und einem vernetzten Kautschuk ist schematisch in Abb. 5.14 angedeutet. In dem Fall wurde der Verlauf des Elastizitätsmoduls E mit der Temperatur wiedergegeben. Der Kunststoff befindet sich bei seiner Gebrauchstemperatur im Glaszustand, der Kautschuk im gummi-elastischen Zustand. Für den Kunststoff bildet daher T_g die obere Temperaturgrenze des Nutzungsbereiches, für den Kautschuk bildet T_g die untere Temperaturgrenze des Nutzungsbereiches. Jeder Kunststoff geht bei hoher Temperatur in den gummi-elastischen Zustand über, jeder Kautschuk geht bei sehr niedriger Temperatur in den Glaszustand über.

Schließlich zeigen wir in den Abb. 5.15 und 5.16 einige Beispiele aus der Praxis. Abbildung 5.15 zeigt den Verlauf des Schermoduls, Abb. 5.16 den Verlauf der Dämpfung bei einer festen Frequenz (von 0,64 Hz) als Funktionen der Temperatur für eine Anzahl amorpher Polymerer. Es handelt sich dabei um die drei Kunststoffe PVC, PS und PMMA, und um zwei vernetzte Kautschuke, NR und PUR, deren Glastemperatur weit unterhalb Raumtemperatur liegt. Man erkennt deutlich die ausgeprägten sekundären Relaxationserscheinungen als Dispersionsstufen in Abb. 5.15 und als Maxima in Abb. 5.16. Diese liegen

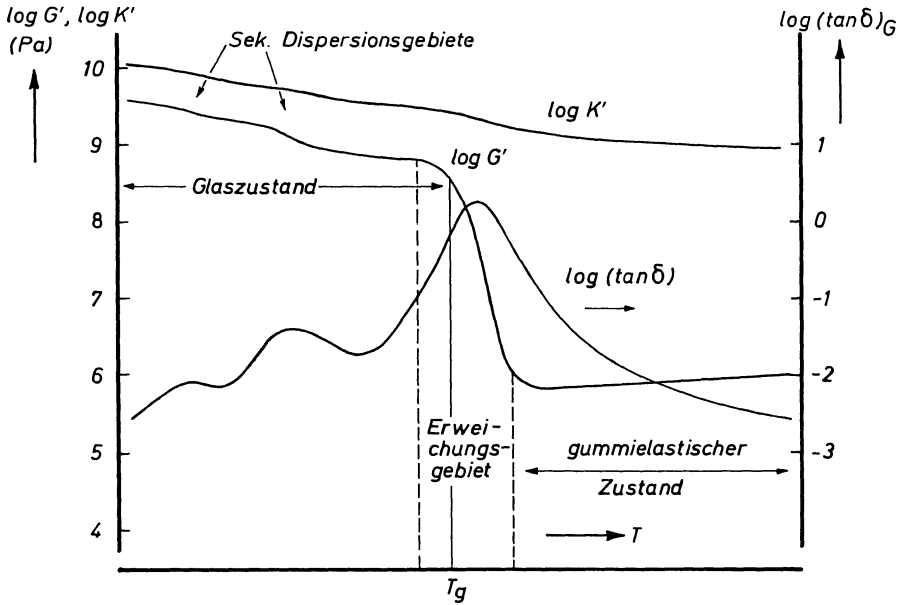


Abb. 5.13. Schematischer Verlauf des Schermoduls G' , der Dämpfung bei Scherung $(\tan \delta)_G$ und des Kompressionsmoduls K' , alle in logarithmischer Auftragung bei einer Frequenz von 1 Hz, als Funktion der Temperatur für ein amorphes, leicht vernetztes Polymeres

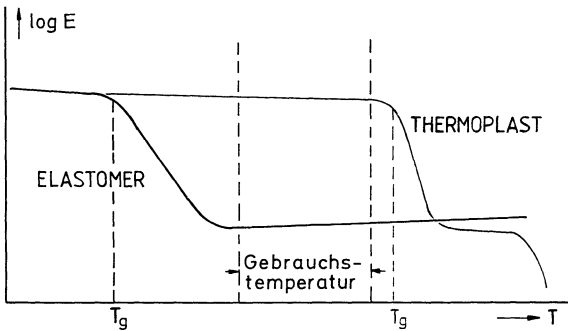


Abb. 5.14. Verlauf des Logarithmus des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur, für einen amphen Kunststoff und für einen vernetzten Kautschuk, schematisch

für PMMA bei ungefähr 30°C und für PVC bei etwa -60°C . Polystyrol zeigt ein ganz schwach ausgeprägtes sekundäres Relaxationsgebiet bei Zimmertemperatur, das im Verlauf des Schermoduls kaum zu erkennen ist. PS ist dementsprechend auch das sprödeste der drei Kunststoffe.

Das Verhalten im gummi-elastischen Plateau und im Schmelzgebiet ist, wie bereits erwähnt, für ein unernetztes Polymeres nicht nur von der chemischen Natur sondern auch von der Molekularmasse und ihrer Verteilung abhängig.

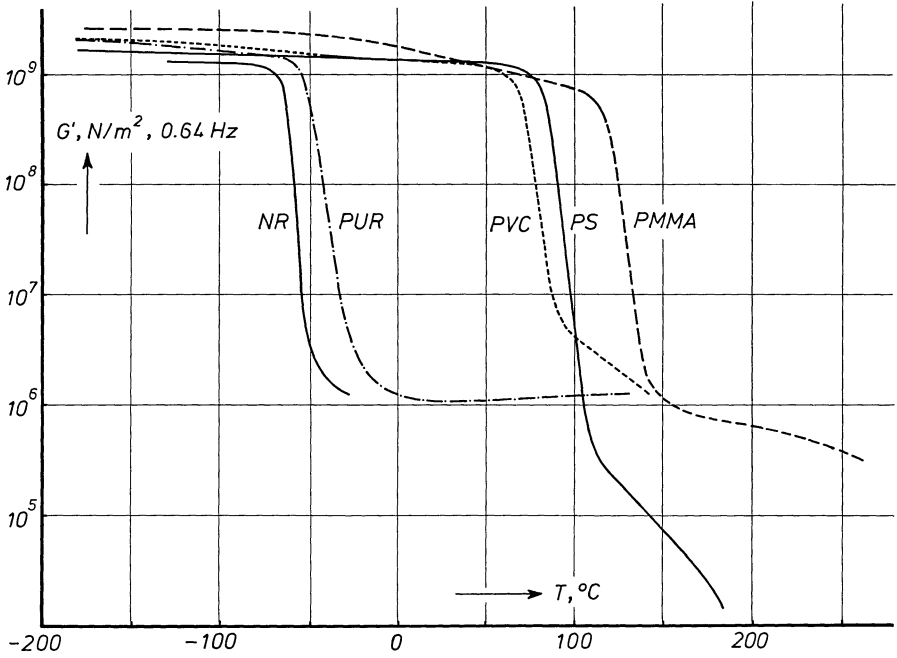


Abb. 5.15. Schermodul G' bei 0,64 Hz als Funktion der Temperatur für drei amorphe Kunststoffe und für zwei vernetzte Kautschuke

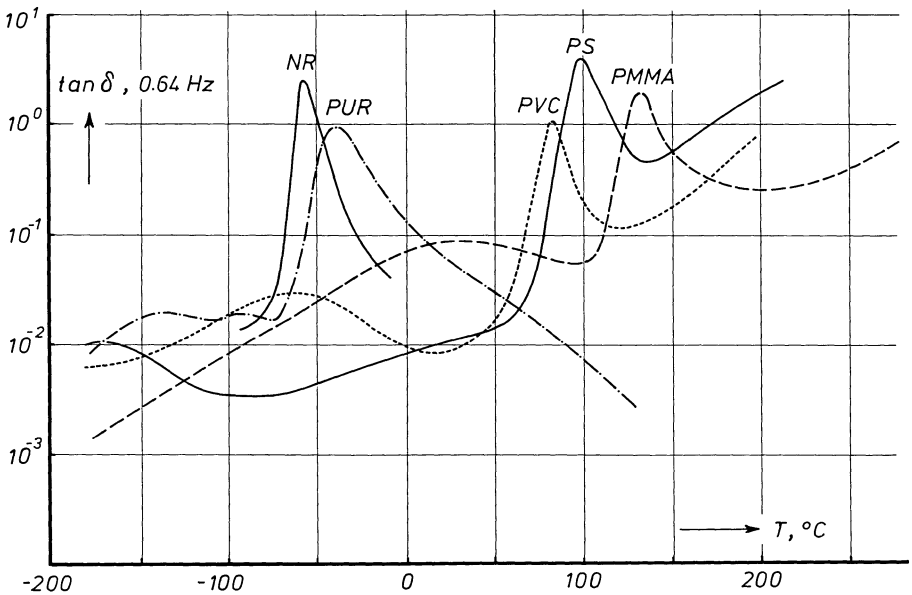


Abb. 5.16. Dämpfung bei Scherung $\tan \delta$, bei 0,64 Hz als Funktion der Temperatur für drei amorphe Kunststoffe und für zwei vernetzte Kautschuke

Die in Abb. 5.15 und 5.16 gezeigten Messungen an PMMA wurden von Masuda, Kitagawi und Onogi [82] an einem Polymeren mit $M_w = 340 \text{ kg/mol}$ und $M_w/M_n = 1,5$ durchgeführt. Dieses Material zeigt ein sehr ausgeprägtes und breites gummi-elastisches Plateau. Bei dem PS handelt es sich um ein Handelsprodukt mit $M_w = 240 \text{ kg/mol}$ und $M_w/M_n = 2,5$ [83]. Das gummi-elastische Plateau von PS ist wesentlich weniger gut ausgeprägt, als das von PMMA.

Aus Anlaß der in Abb. 5.16 gezeigten Dämpfungsspektren sei noch erwähnt, daß man die verschiedenen Dämpfungsmaxima eines Polymeren im allgemeinen mit den Buchstaben des griechischen Alphabetes bezeichnet, wobei man von dem bei der höchsten Temperatur gelegenen Dämpfungsmaximum ausgeht und in der Richtung niedrigerer Temperaturen fortschreitet. Meistens bezeichnet man deshalb bei einem amorphen Polymeren das dem Glasübergang entsprechende Maximum als α -Maximum und den Prozeß als α -Prozeß, das nächstfolgende sekundäre Maximum als β -Maximum, usw. So sind z. B. die in Abb. 5.16 gezeigten sekundären Relaxationserscheinungen bei PMMA und PVC als β -Prozesse bekannt.

Dieser Brauch hat sich sehr eingebürgert. Er hat den Vorteil, daß man über gewisse Relaxationserscheinungen diskutieren kann, ohne ihre molekulare Ursache kennen zu müssen.

5.5 Struktur der teilkristallinen Polymeren

Bei teilkristallinen Polymeren wissen wir noch wesentlich weniger über die Struktur und das mechanische Verhalten, als bei den amorphen Polymeren. Dies zeigt sich bereits bei der Frage nach dem molekularen Bild eines teilkristallinen Polymeren, für das es verschiedene Vorschläge gibt, zwischen denen eine klare Entscheidung noch nicht getroffen werden konnte. Zwei dieser Möglichkeiten wurden einander in den Abb. 5.17a und b gegenübergestellt.

Abbildung 5.17a zeigt schematisch die Struktur eines nicht orientierten, teilkristallinen Polymeren, dessen Kristallite aus *Fransenmizellen* bestehen, Abb. 5.17b die eines Polymeren, das aus *Faltenmizellen* aufgebaut ist.

Die ältere Vorstellung vom Bau teilkristalliner Polymerer war die der Fransenkristalle, die im Jahre 1930 von Gerngross, Hermann und Abbitz [84] vorgeschlagen wurde. In diesem Bild nahm man an, daß Stücke ein und desselben Moleküls in verschiedene Kristallisationsbereiche (*Kristallite* oder *Mizellen*) eingebaut werden. In jedem Kristallit liegen dann die Teile verschiedener Moleküle zueinander geordnet und bilden ein regelmäßiges Kristallgitter. Die Kristallite können nur solange wachsen, bis sie sich gegenseitig am weiteren Wachstum hindern. Zwischen den verschieden orientierten Kristalliten, deren Längenabmessungen man auf einige Dutzend nm schätzte, bleiben dann ungeordnete, amorphe Gebiete übrig. In Abb. 5.17a wurde versucht, diese Situation schematisch wiederzugeben. Dieses Bild wurde viele Jahre hindurch der molekularen Struktur teilkristalliner Polymerer zugrunde gelegt.

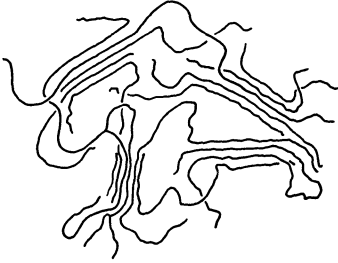


Abb. 5.17a. Schematische Wiedergabe der Molekularstruktur eines aus Fransenzellen aufgebauten Polymeren

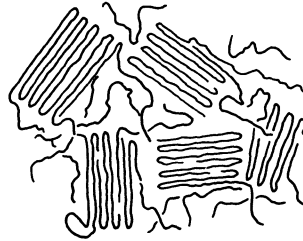


Abb. 5.17b. Schematische Wiedergabe der Molekularstruktur eines aus Faltenmizellen aufgebauten Polymeren

Wie wir heute wissen, ist die wirkliche Struktur kristalliner Polymerer sicher komplizierter, als es nach Abb. 5.17a scheinen könnte. Bereits bei Kristallinitätsgraden von 50 bis 60% können die verschiedenen Kristallite nicht mehr willkürlich zueinander orientiert sein. Vielmehr müssen sie dann Teile eines größeren Kristallverbandes bilden, der an einzelnen Stellen durch Fehlordnungsbereiche unterbrochen wird. Man findet dann auch manchmal in kristallinen Polymeren übergeordnete kugelförmige Strukturen, deren Ausdehnung bis zu einigen Millimetern betragen kann (*Sphärolithe*). Der Aufbau dieser Sphärolithe aus den Kristalliten ist für verschiedene Polymere verschieden. So sind in PE die Kristallite (und damit auch die Molekülketten) senkrecht zum Sphärolithradius angeordnet, bei PA 6,6 findet man Sphärolithe mit radial orientierten Kristalliten und solche mit tangential orientierten Kristalliten. Das Auftreten hoher Kristallinitätsgrade (70 bis 80%) läßt sich mit der Struktur von Abb. 5.17a nicht mehr erklären und führt zwangsläufig zur Vorstellung der Faltenmizellen (Abb. 5.17b). Den Anstoß zur Hypothese der Faltenmizellen bildete jedoch die Entdeckung und Untersuchung von Einkristallen aus Polymeren, die man in der Form äußerst dünner Blättchen durch Unterkühlung verdünnter Lösungen erhalten kann [85], [86], [87]. Diese Blättchen bestehen aus Lamellen, die stufenweise gegeneinander versetzt sind. Die Messung der Stufenhöhe erfolgte mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung; man findet, daß die Lamellendicke stets konstant ist (12 nm für PE). Durch Elektronenbeugungsversuche wurde festgestellt, daß die Kettenachsen der Makromoleküle senkrecht zur Lamellenebene stehen. Dies führt zu der Auffassung, daß die Lamellen aus gefalteten Makromolekülen aufgebaut sind, wobei die Länge der Faltungsperiode stets dieselbe ist. Abbildung 5.18 zeigt ein schematisches Bild eines PE-Einkristalles, wobei jedoch zu bedenken ist, daß der Aufbau der Lamellen zweidimensional stattfindet, was hier aus zeichnerischen Gründen nicht wiedergegeben werden konnte.

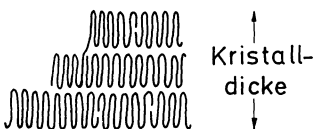


Abb. 5.18. Lamellenstruktur eines PE-Einkristalles

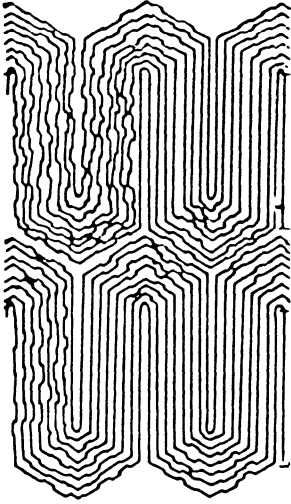


Abb. 5.19. Mäandermodell

An der Oberfläche teilkristalliner Polymerer, die aus der Schmelze kristallisiert wurden, läßt sich auch eine Lamellenstruktur ähnlicher Art nachweisen. Man nimmt daher heute allgemein an, daß teilkristalline Polymere aus Faltenmizellen aufgebaut sind und daß das Bild von Abb. 5.17b eine bessere Beschreibung ihrer Struktur vermittelt, als das von Abb. 5.17a. Damit soll jedoch nicht gesagt werden, daß Fransenmizellen überhaupt nicht auftreten. So ist es wahrscheinlich, daß bei Kristallisation im gedehnten Zustand oder bei den Umkristallisationsvorgängen während der Kaltverstreckung Fransenmizellen gebildet werden.

Vor einigen Jahren wurde von Pechhold und Mitarbeitern [88], [89], [90] eine dritte Form für die molekulare Struktur eines teilkristallinen Polymeren vorgeschlagen. Dieses sog. Mäandermodell ist dem Faltenkristall ähnlich. Die Falten werden jedoch von einem Strang paralleler Moleküle gebildet (Abb. 5.19).

Obwohl über die Struktur der teilkristallinen Polymere als Ganzes noch viel Unklarheit herrscht, ist der Aufbau der Kristallite aus den Atomen in den meisten Fällen gut bekannt (Fourieranalyse der Röntgeninterferenzen). Man kennt also die räumliche Lage der atomaren Bausteine im Kristallit, ohne genau zu wissen, ob diese denselben oder verschiedenen Makromolekülen angehören. Für manche Polymere findet man mehr als eine Kristallmodifikation. Für eine gute Übersicht siehe [91].

Der Bau des Polyethylenkristallites wurde durch Bunn [92] im Jahre 1939 erforscht. Die Ketten liegen in ihrer vollständig gestreckten Form parallel zueinander. Fünf Ketten bilden eine Elementarzelle. Vier Ketten bilden die Eckpunkte eines Rechteckes. Die fünfte Kette liegt im Mittelpunkt und ist um eine Kohlenstoffbindung verschoben (Abb. 5.20).

Beide Strukturbilder – Abb. 5.17a wie auch Abb. 5.17b – verleiten dazu, ein teilkristallines Polymeres als ein *Zweiphasensystem* aufzufassen, das aus einer

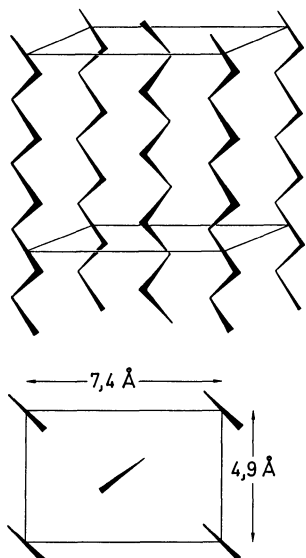


Abb. 5.20. Elementarzelle eines PE-Kristalles nach Bunn [92]

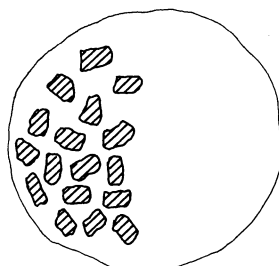


Abb. 5.21. Teilkristallines Polymer als Zweiphasensystem

kristallinen und aus einer amorphen Phase, die beide wohldefinierte physikalische Eigenschaften besitzen, zusammengesetzt ist. Beispielsweise können wir das teilkristalline Polymer als eine Dispersion von Kristalliten in einer zusammenhängenden amorphen Phase auffassen, wie dies in Abb. 5.21 dargestellt ist.

Als erste Anwendung des Zweiphasenmodells definieren wir den *volumetrischen Kristallinitätsgrad*.

$$x = \frac{M_k}{M_k + M_a} \quad (7)$$

wobei M_k die Masse der kristallinen und M_a die Masse der amorphen Phase ist. Bezeichnen wir das spezifische Volumen des teilkristallinen Polymeren mit v , das der amorphen Phase mit v_a und das der kristallinen Phase mit v_k , dann folgt aus der Additivität der Volumina und der Massen die Gleichung:

$$v = v_a - (v_a - v_k) \cdot x \quad (8)$$

Es gilt $v_a > v_k$; v_a liegt etwa 10 bis 20% höher als v_k . Den Wert von v_k kann man aus der bekannten Gitterstruktur und den Atomabständen der Elementarzelle errechnen; v_a läßt sich messen, wenn das Polymer durch Abschrecken aus der Schmelze in den rein amorphen Zustand gebracht werden kann; ist das nicht möglich, dann bestimmt man v_a durch Extrapolation der Meßwerte von v bei Proben mit verschiedenen bekannten Kristallinitätsgraden für $x \rightarrow 0$.

Eine andere, wichtige Bestimmung des Kristallinitätsgrades ist die röntgenographische mittels der Debye-Scherrer-Methode. Man erhält so den *röntgenographischen Kristallinitätsgrad*. Ein monochromatischer Röntgenstrahl fällt

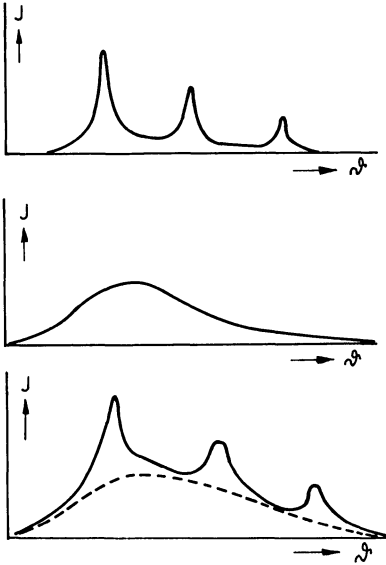


Abb. 5.22. Röntgenographische Bestimmungsmethode des Kristallinitätsgrades. *Oben:* Kristallines Präparat: die Streuintensität zeigt scharfe Maxima (Reflexe). *Mitte:* Amorphes Präparat: die Streuintensität zeigt ein flaches Maximum – „Halo“. *Unten:* Teilkristallines Präparat: Auftreten von Halo von Reflexen: durch Planimetrieren ergibt sich der röntgenographische Kristallinitätsgrad

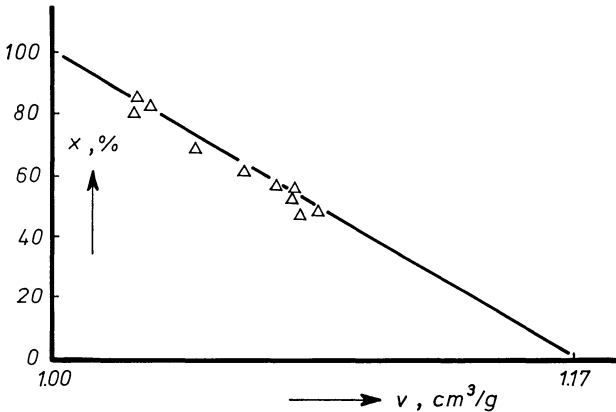


Abb. 5.23. Kristallinitätsgrad x als Funktion des spezifischen Volumens für PE nach Gl. (8); die Meßpunkte geben die röntgenographisch bestimmten Kristallinitätsgrade nach Hendus und Schnell [93]

auf ein pulverförmiges Präparat. Die Streuintensität J wird als Funktion des Streuwinkels ϑ gemessen. Während ein kristallines Präparat scharfe Reflexe zeigt, zeigt ein amorphes Präparat nur ein flaches Maximum (*Halo*). Durch planimetrieren der Schwärzungskurven eines teilkristallinen Präparates läßt sich der röntgenographische Kristallinitätsgrad ermitteln (Abb. 5.22).

Tabelle 5.8. Einige Daten kristallisierender Polymerer

Polymeres	v_k	v_a	$T_m, ^\circ\text{C}$	$V_k^a,$ $\mu\text{m}/\text{min}$	$\Delta H_m^b,$ kJ/kg
Polyethylen	1,000	1,170	141	5000	290
it. Polypropylen	1,067	1,171	183	20	190
it. Polystyrol	0,900	0,949	240	0,25	
Polytetrafluorethylen	0,43	0,50	327		60
Polyoxymethylen	0,65	0,80	182	400	250
Polyvinylidenchlorid	0,51	0,60	198		
PA 6.6	0,82	0,94	267		200
PA 6.10	0,84	0,96	226		
PA 6	0,81	0,93	229	150	240
Polyethylenterephthalat	0,69	0,75	270	10	130
Polyacrylonitril			317		
trans-1,4 Polybutadien	0,980	1,080			
cis-Polyisopren	1,00	1,10	40	20	
Polyethylenoxid	0,75	0,89	66	3000	190
Polypropylenoxid	0,87	1,00	75	4	
Polyvinylalkohol	0,74	0,79	258		

^a Lineare Kristallisationsgeschwindigkeit bei Abschrecken auf $T_m - 30$

^b Schmelzwärme. Daten aus [94]

Man findet, daß der röntgenographische Kristallinitätsgrad oft gut mit dem volumetrischen Kristallinitätsgrad übereinstimmt. Dies ist als ein Erfolg des Zweiphasenmodells zu werten.

Abbildung 5.23 zeigt als Beispiel den Zusammenhang zwischen dem volumetrischen Kristallinitätsgrad (ausgezogene Linie) und dem spezifischen Volumen nach Gl. (8) für Polyethylene bei Raumtemperatur. Die eingezeichneten Meßpunkte sind die Resultate von Röntgenmessungen an denselben Proben [93]. Man erkennt die ausgezeichnete Übereinstimmung.

In Tabelle 5.8 wurden einige Daten teilkristalliner Polymerer zusammengefaßt.

5.6 Aggregatzustände teilkristalliner Polymerer

Wir betrachten die Aggregatzustände teilkristalliner Polymerer im Lichte des Zweiphasenmodells; Veränderungen in der amorphen Phase werden durch die Glastemperatur T_g und durch die Fließtemperatur T_f charakterisiert; für Veränderungen der kristallinen Phase ist die *Schmelztemperatur* der Kristallite, T_m , maßgebend. Es gilt stets: $T_g < T_m$; für T_f gibt es zwei Möglichkeiten:

$$T_f < T_m \quad \text{für mittlere und niedrige Molekularmassen}$$

$$T_f > T_m \quad \text{für sehr hohe Molekularmasse.}$$

Wir besprechen die Aggregatzustände eines teilkristallinen Polymeren unter Hinweis auf Abb. 5.24. In dieser Abbildung wurde die Temperaturabhängigkeit des Schermoduls G' und der Dämpfung bei Scherung, $(\tan \delta)_G$, bei einer

Tabelle 5.9. Aggregatzustände teilkristalliner Polymerer mit sehr hoher Molekularmasse ($T_f > T_m$)

teilkristallines Polymer	amorphe Phase	Kristallite
Harter Zustand	Glaszustand; γ	fest
Glastemperatur der amorphen Phase T_g	Erweichung; β	fest
Lederartiger Zustand	gummi-elastisch	fest; α
Schmelztemperatur der Kristallite T_m	gummi-elastisch	schmelzen
$T_m < T < T_f$	gummi-elastischer Zustand	
$T_f < T$	Schmelze	

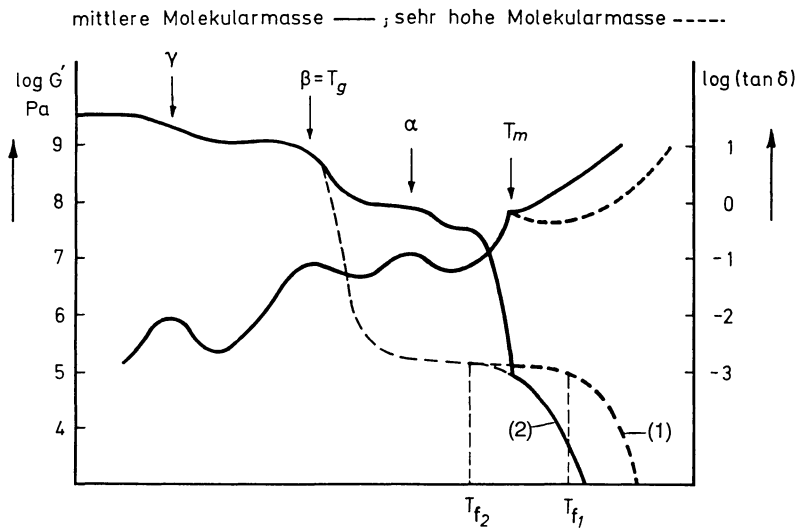


Abb. 5.24. Schematischer Verlauf des Schermoduls G' und der Dämpfung bei Scherung $(\tan \delta)_G$, in logarithmischer Auftragung bei einer Frequenz von 1 Hz, als Funktion der Temperatur für ein teilkristallines Polymeres von mittlerer Molekularmasse (2) und von sehr hoher Molekularmasse (1)

Frequenz von 1 Hz schematisch angedeutet. Wiederum sind die Größen G' und $(\tan \delta)_G$ im logarithmischen Maßstab aufgetragen.

Der Verlauf des Schermoduls weist drei Dispersionsstufen auf, die mit α , β und γ bezeichnet wurden, sowie einen Steilabfall bei der Temperatur T_m . Betrachten wir das teilkristalline Polymere als Zweiphasensystem, dann müssen wir erwarten, daß für die amorphe Phase eine Glastemperatur existiert, bei der diese Phase vom Glaszustand in den gummi-elastischen Zustand übergeht. Diese Temperatur wurde mit T_g bezeichnet und mit dem β -Prozeß identifiziert. Unterhalb der Glastemperatur sind amorphe und kristalline Phase hart und das Polymere besitzt einen Schermodul, der noch etwas höher sein wird, als der Schermodul eines rein amorphen Polymeren im Glaszustand. Überhalb der

Glastemperatur befindet sich das amorphe Polymere im gummi-elastischen Zustand und hat einen Schermodul, der drei bis vier Größenordnungen niedriger ist, als der des Glaszustandes. Der Verlauf des Schermoduls der rein amorphen Phase wurde in Abb. 5.24 unterbrochen angedeutet. Das teilkristalline Polymere läßt sich also im Temperaturgebiet zwischen T_g und T_m als eine Dispersion harter, kristalliner Teilchen in einem sehr weichen Kautschuk auffassen. Der Schermodul eines solchen Systems wird sehr stark vom Füllgrad der harten Phase, d. h. vom Kristallinitätsgrad abhängen. Normalerweise ist der Schermodul teilkristalliner Polymerer in diesem Gebiet etwa eine Zehnerpotenz niedriger als im Glaszustand, also von der Größenordnung 10^8 Pa. Die bei der Temperatur T_g auftretende Dispersionsstufe des Moduls beträgt höchstens eine Zehnerpotenz, und das zugehörige Dämpfungsmaximum erreicht Werte der Größenordnung 0,1.

Bei der Schmelztemperatur T_m schmelzen die Kristallite und das Polymere geht sehr plötzlich in den Aggregatzustand über, in dem sich das rein amorphe Polymere bei dieser Temperatur befinden würde. Der weitere Verlauf hängt von dem Molekulargewicht des Polymeren ab. Kurve (2) bezieht sich auf ein teilkristallines Polymeres, das man normalerweise als technisches Produkt erhält und das kein übermäßig hohes Molekulargewicht aufweist. In diesem Fall ist die Schmelztemperatur höher, als die Fließtemperatur der rein amorphen Phase, T_{f_2} , und das teilkristalline Polymere geht beim Schmelzpunkt direkt in den Zustand der Schmelze über. Im Falle extrem hoher Molekulargewichte (Kurve (1)), gilt $T_m < T_{f_1}$, und wir finden nach dem Schmelzprozeß noch ein gummi-elastisches Gebiet. Dieser Fall zählt jedoch zu den Ausnahmen.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Molekularmasse auch im harten Zustand einen Einfluß auf den Wert des Schermoduls des teilkristallinen Polymeren hat. Sehr große Molekularmassen können zu niedrigeren Kristallinitätsgraden und damit zu niedrigeren Modulwerten im harten Zustand führen.

Es bleibt noch die Diskussion der mit α und γ bezeichneten Prozesse. Bei den teilkristallinen Polymeren finden wir im Glaszustand noch mindestens einen Relaxationsprozeß (hier mit γ bezeichnet), der auf Bewegungen kurzer Kettenstücke in der amorphen Phase zurückzuführen ist. Es handelt sich also beim γ -Prozeß gewissermaßen um eine sekundäre Relaxationserscheinung der amorphen Phase des teilkristallinen Polymeren. In der Literatur wird dieser γ -Prozeß oft irrtümlicherweise für die Glastemperatur der amorphen Phase gehalten. Eine genauere molekulare Deutung des γ -Prozesses steht für die meisten teilkristallinen Polymere noch aus. Manche teilkristalline Polymere zeigen mehr als einen Relaxationsvorgang im Glaszustand.

Den mit α bezeichneten Prozeß finden wir wahrscheinlich bei allen teilkristallinen Polymeren. Er scheint stets kurz vor dem Schmelzpunkt aufzutreten und mit einer Molekularbewegung in den Kristalliten zusammenzuhängen.

Abschließend sei erwähnt, daß die verschiedenen Relaxationsprozesse und Phasenübergänge α , β , γ , T_m und T_f in Abb. 5.24 aus didaktischen Gründen besser voneinander getrennt gezeichnet wurden, als dies in Wirklichkeit der Fall ist (Vgl. Abb. 5.25 bis 5.27).

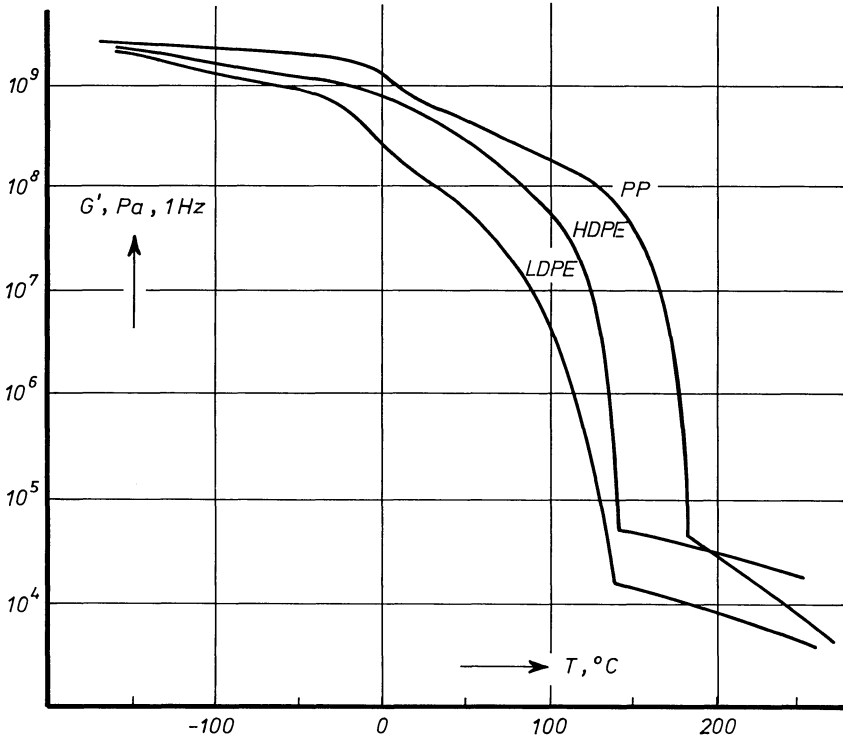


Abb. 5.25. Schermodul bei 1 Hz als Funktion der Temperatur für drei teilkristalline Polymere

Außerdem sei auf einen prinzipiellen Unterschied in der Natur der mit α , β , γ bezeichneten Prozesse und des Schmelzpunktes hingewiesen. α -, β - und γ -Prozesse sind Relaxationserscheinungen, die bei anderen Frequenzen bei anderen Temperaturen auftreten. Die Schmelztemperatur ist eine thermodynamische Größe und hängt nicht von der Meßfrequenz ab. Das in Abb. 5.24 gegebene Bild wird sich deshalb bei einer anderen Frequenz stark ändern. Insbesondere ist es möglich, daß ein teilkristallines Polymeres bei einer hohen Meßfrequenz nach dem Schmelzen noch ein gummi-elastisches Gebiet aufweist, das bei einer niedrigen Frequenz nicht gefunden werden kann.

Abbildung 5.25 zeigt den Verlauf des Schermoduls, Abb. 5.26 den Verlauf der Dämpfung, bei einer Frequenz von 1 Hz, als Funktion der Temperatur für drei teilkristalline Polymere LDPE (Polyethylen niedriger Dichte), HDPE (Polyethylen hoher Dichte) und Polypropylen. Bei den Polyethylenen handelt es sich um kommerzielle Produkte mit einer breiten Verteilung der Molekularmasse, beim Polypropylen um ein kommerzielles Produkt mit einer schärferen Verteilung. Zur Konstruktion der Abb. 5.25 und 5.26 wurden Meßergebnisse von Heijboer mit solchen von Den Otter kombiniert. Heijboer bestimmte Modul und Dämpfung des Materials unterhalb des Schmelzpunktes mit Hilfe des Torsionspendels [95], Den Otter bestimmte Modul und Dämpfung des

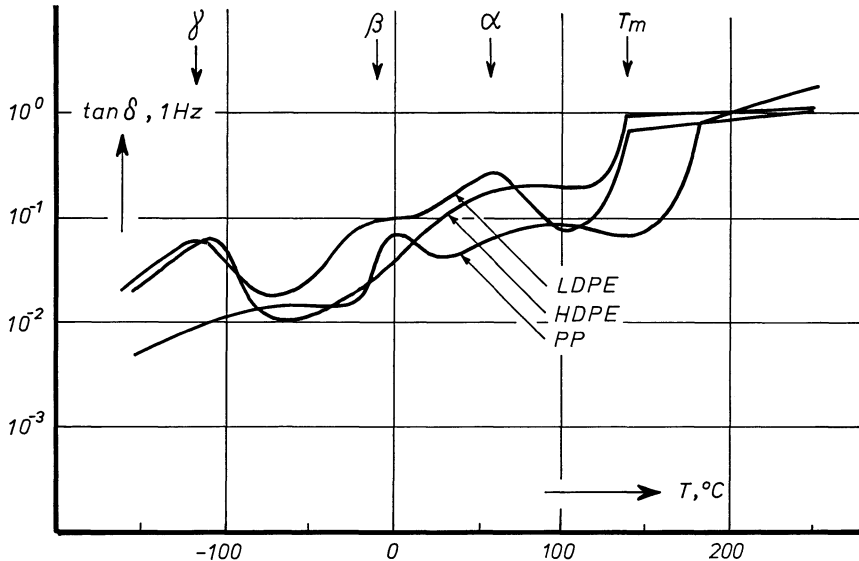


Abb. 5.26. Dämpfung bei Scherung bei 1 Hz als Funktion der Temperatur für drei teilkristalline Polymere

Materials im geschmolzenen Zustand mit Hilfe eines dynamischen Viskosimeters¹. Im dazwischenliegenden Gebiet wurde interpoliert.

Für Polyethylen wurden die den α -, β -, γ -Prozessen zugeordneten Dämpfungsmaxima durch Pfeile angedeutet, sowie die Schmelztemperatur, T_m . Bei PP findet man diese Prozesse bei etwas höheren Temperaturen. In Übereinstimmung mit der oben beschriebenen Deutung des β -Prozesses, zeigt das mäßig kristalline LDPE ein deutlich ausgeprägtes β -Maximum, das stark kristalline HDPE kein β -Maximum. Dafür ist der α -Prozess beim HDPE deutlicher ausgeprägt als beim LDPE. In Abb. 5.27 wurde schließlich der Verlauf des Schermoduls und der Dämpfung als Funktion der Temperatur für einige andere teilkristalline Polymere nach Heijboer [95] gezeigt. Zum Vergleich wurde Weich-Polyethylen noch einmal eingezeichnet. PA-6 (N-6) und PETP, die beide nur mäßig kristallin sind, zeigen eine sehr deutlich ausgebildete Dispersionsstufe bei der Glasstemperatur (bzw. 55 °C und 90 °C), während das kristalline α -Maximum kaum zu erkennen ist. Beim stark kristallinen POM sind die Verhältnisse gerade umgekehrt. Man sieht, daß von den gezeigten, teilkristallinen Polymeren Weich-Polyethylen das weichste, und Polyoxymethylen das härteste ist.

Kristallisieren und Schmelzen

Das Schmelztrajekt der Kristallite ist ziemlich scharf; es ist ein eng begrenztes Temperaturgebiet um T_m von wenigen Graden. Der Kristallisationsvorgang

¹ Die Messungen an LDPE und HDPE sind unpublizierte Resultate von Den Otter, Centraal Laboratorium TNO, Delft, die an PP wurden in [95] veröffentlicht.

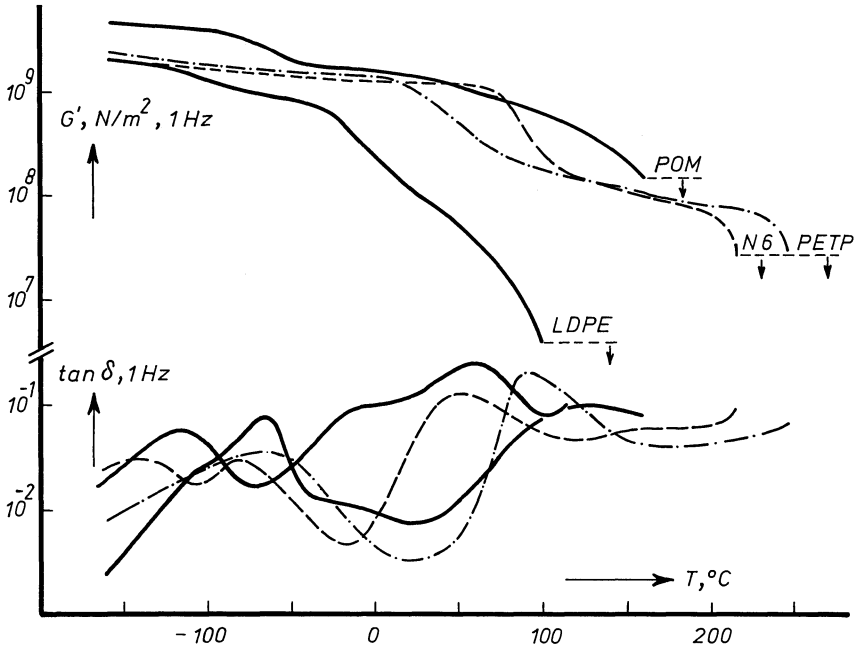


Abb. 5.27. Schermodul und Dämpfung bei Scherung bei 1 Hz als Funktion der Temperatur für einige teilkristalline Polymere nach Heijboer [95]. Schmelztemperaturen wurden durch Pfeile angedeutet

findet in einem viel weiteren Temperaturbereich statt, und zwar im Bereich

$$T_g < T < T_m$$

Für $T > T_m$ ist die freie Enthalpie der Schmelze niedriger, als die des Kristalliten und deshalb findet keine Kristallisation statt. Für $T < T_g$ haben die Moleküle keine Bewegungsmöglichkeit zur Kristallisation. Die Kristallisationsgeschwindigkeit V_k ist etwa in der Mitte des oben genannten Bereiches maximal (siehe Abb. 5.28).

$$T_k \approx (T_m + T_g)/2$$

Bei $T \approx T_m$ bilden sich Kristallkeime; diese haben jedoch nur eine sehr kurze Lebensdauer, da die freie Enthalpiedifferenz zwischen Schmelze und Kristall, ΔG_m dort sehr klein ist; die Keime zerfallen durch die Temperaturstöße, bevor sie wachsen können.

Bei $T \approx T_g$ sind die Kristallkeime langlebig; die Beweglichkeit der Moleküle ist jedoch dort so gering, daß Kristallwachstum nicht möglich ist.

Die maximalen Kristallisationsgeschwindigkeiten sind für verschiedene Polymere sehr unterschiedlich (vgl. Tabelle 5.8).

- PE V_k sehr groß: nie in amorphem Zustand zu erhalten (auch nicht durch Abschrecken in fl. N_2)
- PP V_k klein: alle x-Werte lassen sich durch geeignete Vorbehandlung realisieren

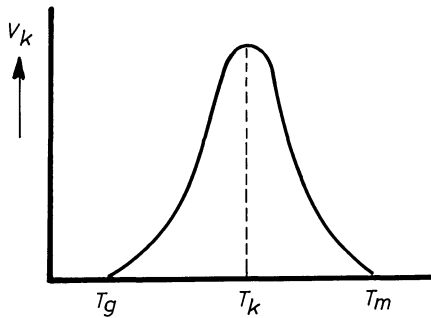


Abb. 5.28. Kristallisationsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur

Kristallitstruktur und Kristallinitätsgrad von Polymeren hängen von der Vorgeschichte ab (sind durch den chemischen Bau nicht eindeutig bestimmt).

Beim Abschrecken erhält man niedrige Kristallinitätsgrade und viele, kleine Kristallite. Bei langsamem Kühlen (Tempern) erhält man hohe Kristallinitätsgrade und relativ wenige, große Kristallite.

Beim isotherm-isobaren Schmelzprozeß muß die freie Enthalpie von Schmelze und Kristallit gleich sein:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0 \quad \text{oder} \quad \Delta H_m = T_m \Delta S_m \quad (9)$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \Delta U_m + p \cdot \Delta V_m \dots \text{Schmelzwärme} \\ \Delta S_m &\dots \text{Schmelzentropie} \\ \Delta V_m &\dots \text{Schmelzvolumen} \end{aligned}$$

5.7 Literatur

82. Masuda T, Kitagawa K, Onogi S (1970) *Polymer J.* 1:418
83. Dr. J.L. den Otter, Centraal Laboratorium TNO hat diese Resultate an Styron 678 (Dow) freundlicherweise zur Verfügung gestellt
84. Gerngross O, Herrmann K, Abitz W (1930) *Z. Phys. Chem.* B10:371
85. Keller A (1955) *J. Polymer Sci.* 15:31; (1957) *Phil. Mag.* 2:1171; (1959) *Kolloid Z.* 165:15
86. Fischer EW (1957) *Z. Naturforschung* 12a:753
87. Stuart HA (1959) *Kolloid Z.* 165:3
88. Pechhold W (1968) *Kolloid Z.* 228:1
89. Pechhold W, Blasenbrey S (1970) *Kolloid Z.* 241:955
90. Hägele PC, Pechhold W (1970) *Kolloid Z.* 241:977
91. Hendus H, Hengstenberg J, Schuch E (1962) Röntgenographische Untersuchungen an Kunststoffen. In Houwink, Staverman *Chemie und Technologie der Kunststoffe I Akad. Verlagsges., Leipzig*
92. Bunn CW (1939) *Trans. Farad. Soc.* 35:482
93. Hendus H, Schnell G (1961) *Kunststoffe* 51:69
94. Engel G (1984) *Teilkristalline Kunststoffe* in Lohmeyer S, ed. *Die speziellen Eigenschaften der Kunststoffe*, Expert Verlag, Grafenau
95. Heijboer J (1969) *Brit. Polym. J.* 1:3

6 Spezifisches Volumen der makromolekularen Stoffe

6.1 Dilatometrie

Zur Messung des spezifischen Volumens sind verschiedene Methoden gebräuchlich, von denen wir nur zwei beschreiben:

1) Quecksilberdilatometrie:

Die Probe wird in einem Dilatometer unter Quecksilber eingeschlossen; durch Evakuieren versucht man Luftschlüsse zu vermeiden.

Das aus Glas hergestellte Dilatometer besteht aus einem Oberteil mit Schliffansatz, einer Kapillare und einem Probenraum. Nach Einführung der stäbchenförmigen Probe wird der Probenraum von unten zugeschmolzen. Dann wird das Dilatometer mit Hilfe einer Füllereinrichtung evakuiert und mit Quecksilber gefüllt. Der Stand des Quecksilbermeniskus ist ein Maß für das

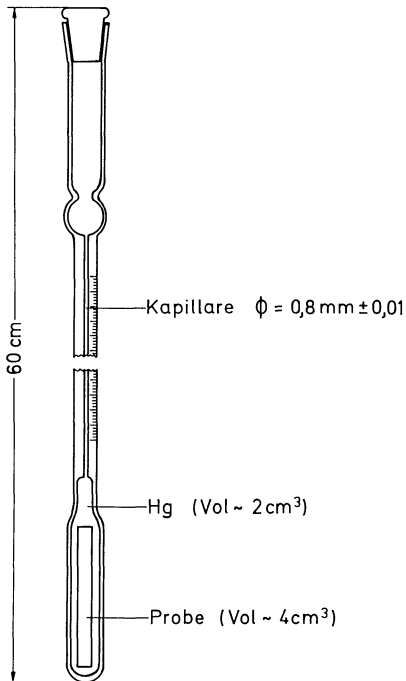


Abb. 6.1. Quecksilberdilatometer

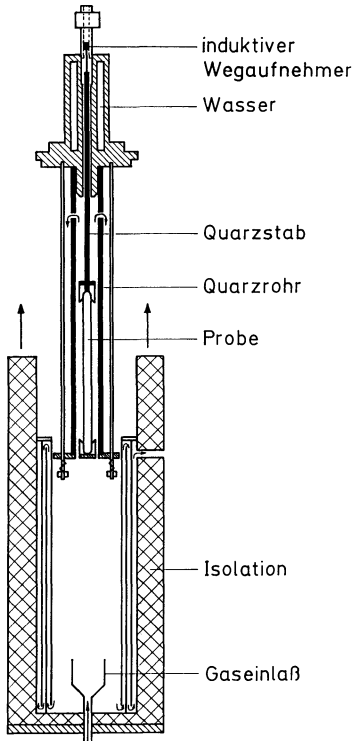


Abb. 6.2. Prinzipschema eines Festkörperdilatometers mit heruntergezogenem Therstatmantel

Volumen von Quecksilber und Probe. Um das Volumen der Probe zu erhalten, muß eine Korrektur für die Volumenausdehnung von Hg und Glasgefäß vorgenommen werden. Die Messung des Ausdehnungskoeffizienten erfolgt automatisch in einem temperaturgeregelten Flüssigkeitsthermostaten mit einer Kamera.

Diese Methode gestattet die Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten und spezifischem Volumen in einem Temperaturbereich überhalb des Schmelzpunktes von Quecksilber.

2) Festkörperdilatometer:

Bei dieser Methode wird die Längenänderung einer Probe, deren Grenzflächen möglichst genau gearbeitet sind, bei Temperaturänderung auf induktive, kapazitive oder interferometrische Weise bestimmt. Abbildung 6.2 zeigt als Beispiel die schematische Anordnung eines Festkörperdilatometers, bei dem die Temperatur der Probe mit Stickstoffgas geregelt wird und die Messung der Längenänderung induktiv erfolgt.

Die Längenänderung des Probestabes wird relativ zur Länge eines Quarzrohres mit Hilfe eines induktiven Wegaufnehmers bestimmt. Die Verbindung zwischen dem Kern des Wegaufnehmers und dem Oberteil der Probe wird durch einen Quarzstab hergestellt. Der obere Teil des Quarzstabes und die

Halterung des Wegaufnehmers werden durch einen Flüssigkeitsthermostaten auf konstanter Temperatur gehalten. Die Thermostatisierung des unteren Teiles des Dilatometers und der Probe erfolgt mit Stickstoffgas vorgegebener, geregelter Temperatur.

Diese Methode erlaubt die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten von Polymeren, die nicht allzu weich sind (für amorphe Polymere im Temperaturbereich unterhalb T_g). Da die lineare Ausdehnung gemessen wird, ist jedoch die Isotropie der untersuchten Probe Voraussetzung.

6.2 Das spezifische Volumen amorpher Polymerer

Kunststoffe haben im allgemeinen eine Dichte zwischen 0,8 und 2,5 g/cm³, wobei Werte von 1 am häufigsten sind. Bei teilkristallinen Kunststoffen hängt die Dichte vom Kristallinitätsgrad ab. (Siehe Tabelle 6.1.)

Kunststoffe sind leichte Werkstoffe; sie unterscheiden sich auch im Ausdehnungsverhalten wesentlich von anderen Werkstoffen.

$$v = 1/\rho \quad \dots \text{spezifisches Volumen}$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \dots \text{(Volumen) Ausdehnungskoeffizient} \quad (1)$$

Normalerweise bestimmt man α bei einem Druck von 1 bar; Einheit K⁻¹. Bei vielen Werkstoffen ist α in weitem Temperaturbereich näherungsweise konstant; nicht so bei Polymeren. Für amorphe Polymere beträgt die Volumenausdehnung unterhalb der Glastemperatur nur etwa 1/3 des Wertes der Volumenausdehnung überhalb der Glastemperatur.

Tabelle 6.1. Dichte einiger Werkstoffe, bei 25 °C, in g/cm³

Werkstoff	Dichte, ρ	amorphe Kunststoffe		teilkristalline Kunststoffe		
				amorph	kristallin	
Stahl	7,8	PS	1,05	PE	0,85	1,00
Al	2,7	PVC	1,39	PP	0,85	0,95
Glas	2,5–3,0	PMMA	1,17	PTFE	2,0	2,35
Buchenholz	0,66	PC	1,21	PA-6	1,08	1,32

Tabelle 6.2. Der Volumenausdehnungskoeffizient α einiger Werkstoffe, 10⁻⁵ K⁻¹

Quarzglas	0,16	Amorphe Polymere:	
Glas	2,5	Glaszustand	$\alpha = \alpha_g \approx 10-20$
Stahl	3,5	gummi-elast. Zustand	$\alpha = \alpha_1 \approx 50-60$
Eis	11	Schmelze	
Wasser (20 °C)	21		
diverse Flüssigkeiten	20–60		

Wichtig: Bei Konstruktionen, bei denen Kunststoff an Glas oder Metall fest verbunden wird, müssen bei Temperaturänderungen starke *thermische Spannungen* auftreten: $\alpha_{\text{Kunst.}} \approx 6 \cdot \alpha_{\text{Stahl}}$

Der Verlauf des spezifischen Volumens als Funktion der Temperatur hängt von den Versuchsbedingungen ab (Kühlen oder Heizen). Kühlt man die Probe mit konstanter Kühlgeschwindigkeit β ($\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$) vom gummi-elastischen Zustand bis in den Glaszustand, dann findet man für das spezifische Volumen das in Abb. 6.3 gezeigte Verhalten. Im gummi-elastischen Zustand und im Glaszustand verläuft das spezifische Volumen näherungsweise linear mit der Temperatur, aber mit verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten α_1 bzw. α_g . Beim Übergang vom gummi-elastischen in den Glaszustand zeigt v als Funktion von T einen ziemlich scharfen Knick. Durch Extrapolation der beiden Geraden findet man einen Schnittpunkt, der die Glasstemperatur T_g definiert.

Wiederholt man die Messung bei anderen Kühlgeschwindigkeiten, so erhält man das in Abb. 6.4 schematisch angedeutete Resultat. Die Werte von α_1 und α_g hängen nicht von der Kühlgeschwindigkeit ab, ebensowenig wie der Wert des

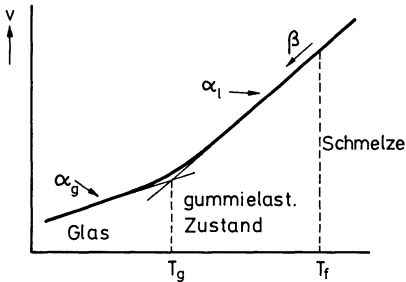


Abb. 6.3. Spezifisches Volumen amorpher Polymerer beim Kühlen und die Definition der Glasstemperatur

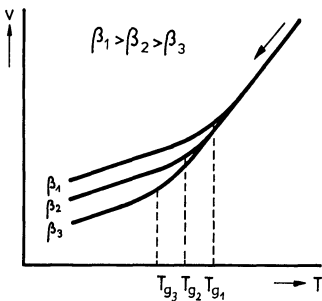


Abb. 6.4. Spezifisches Volumen als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten

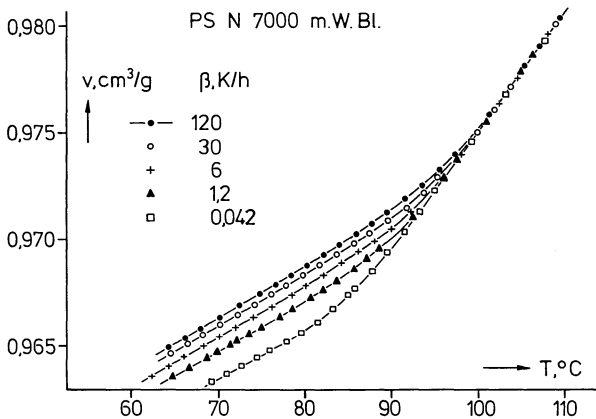


Abb. 6.5. Spezifisches Volumen von PS als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten β nach [96]

spezifischen Volumens im gummi-elastischen Zustand. Bei Erhöhung der Kühlgeschwindigkeit erhöht sich jedoch die Glastemperatur und der Wert des spezifischen Volumens im Glaszustand.

Für amorphe Polymere findet man folgenden Zusammenhang zwischen der Glastemperatur und der Kühlgeschwindigkeit:

$$T_g = T_0 + a \cdot \log(\beta/\beta_0) \quad \text{mit} \quad a \approx 3 \text{ K} \quad (2)$$

Hier bedeuten T_g bzw. T_0 die Glastemperaturen, gemessen bei den Kühlgeschwindigkeiten β bzw. β_0 . Eine Erhöhung der Kühlgeschwindigkeit um einen Faktor 10 erhöht die Glastemperatur um etwa 3 K.

In Abb. 6.5 ist der Verlauf des spezifischen Volumens von PS in der Nähe der Glastemperatur bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten gezeigt. Abbildung 6.6 zeigt den Zusammenhang zwischen Glastemperatur und Kühlgeschwindigkeit für vier amorphe Kunststoffe. Man beachte, daß für jedes Polymer eine andere Temperaturskala gewählt wurde.

In Tabelle 6.3 sind die Glastemperaturen einiger amorpher Polymerer und die Ausdehnungskoeffizienten über- und unterhalb T_g aufgelistet.

Das Ausdehnungsverhalten amorpher Polymere kann durch die *Theorie des freien Volumens (Leerstellentheorie)* erklärt werden. Man kann sich das spezifische Volumen einer Flüssigkeit oder eines Polymeren im gummi-elastischen Zustand aus drei Komponenten zusammengesetzt denken

$$v = v_0 + v_s + v_f \quad (3)$$

v_0 ... Eigenvolumen der Moleküle

v_s ... Schwingungsvolumen der Moleküle

v_f ... freies Volumen (Leerstellen)

v_s und v_f sind temperaturabhängig; das Schwingungsvolumen entsteht dadurch, daß Moleküle und Atome um ihre Gleichgewichtslagen Wärmeschwingungen ausführen und daß der Potentialverlauf der Anziehungs- und Absto-

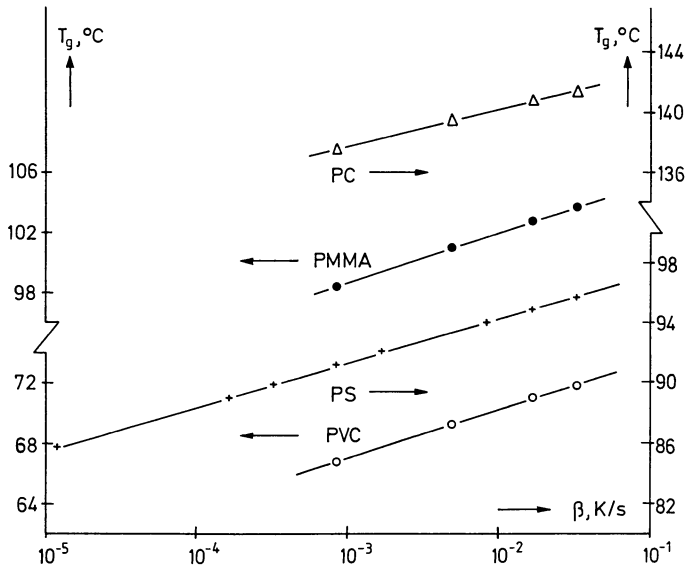


Abb. 6.6. Glastemperatur T_g als Funktion der Kühlgeschwindigkeit β für vier amorphe Polymere nach [96]

Tabelle 6.3. Einige dilatometrische Daten amorpher Polymerer [96]

Polymer	T_g^1	a, K	$\alpha_g, 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_1, 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
PS	94,7	3,3	2,30	5,73
PMMA	110,4	3,2	2,57	6,06
PVC	68,6	3,2	2,06	5,54
PC	140,8	2,5	2,15	6,04

¹ in °C, bei $\beta = 1 \text{ K/min}$

Bungskräfte asymmetrisch ist (vgl. Abb. 3.1). Dadurch wird der mittlere Abstand zweier Atome oder Moleküle mit steigender Temperatur vergrößert. Die Wärmebewegung bewirkt aber auch, daß ab und zu eine Anzahl benachbarter Moleküle so weit voneinander wegschwingen, daß ein Loch entsteht, das selbst molekulare Abmessungen hat. Diese Leerstellen sind ziemlich stabil, können aber durch die Flüssigkeit wandern. Sie bilden zusammen das Leerstellenvolumen oder freie Volumen.

Eine zusätzliche Leerstelle erfordert innere Energie (Oberflächenenergie), bringt aber auch einen zusätzlichen Beitrag zur Entropie. Deshalb wird der Beitrag der Leerstelle zur Erniedrigung der freien Energie mit zunehmender Temperatur größer werden und wir müssen erwarten, daß der Gleichgewichtswert des Leerstellenvolumens mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Beweglichkeit der Moleküle und damit die Möglichkeit zur mikrobrownschen Bewegung hängt stark vom Wert des freien Volumens ab. Bei Unterschreiten eines kritischen Wertes des freien Volumens nimmt die Beweglichkeit

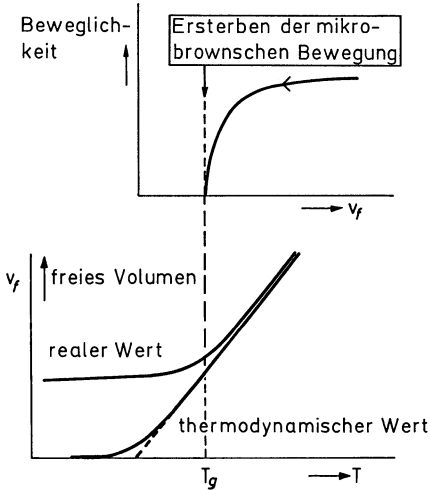


Abb. 6.7. Einfrieren des freien Volumens bei der Glastemperatur

sehr plötzlich ab: Die mikrobrown'sche Bewegung kommt zum Erliegen. (In einem überfüllten Autobus oder einer überfüllten Bahn in der Verkehrsspitze wird das Ein- oder Aussteigen auf einmal fast unmöglich.)¹

Kühlt man daher aus dem gummi-elastischen Zustand in den Glaszustand ab, dann wird das freie Volumen solange abnehmen, solange es seinen thermodynamischen Gleichgewichtswert noch anzunehmen vermag (Diffusion von überzähligen Leerstellen aus dem Material). Erreicht das freie Volumen jedoch seinen kritischen Wert, dann erstirbt die mikrobrown'sche Bewegung und damit auch die Möglichkeit der Diffusion von Leerstellen. Es wird der Wert des freien Volumens eingefroren, der beim Durchlaufen dieser Temperatur (T_g) gerade vorhanden war (Abb. 6.7).

Nach dieser Hypothese ist der Glaszustand ein *Nichtgleichgewichtszustand*, in dem das Leerstellenvolumen des Polymeren seinen thermodynamischen Wert übertrifft. Die Temperatur, bei der dieser Einfrierprozeß stattfindet, hängt von der Kühlgeschwindigkeit ab und heißt Glastemperatur. Konstruiert man dann das spezifische Volumen als Summe von v_0 , v_s und v_f , dann muß v bei T_g ebenfalls einen Knick aufweisen.

Volumenrelaxation und physikalische Alterung [97]

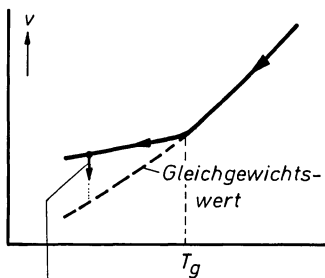
Der Glaszustand ist ein Nichtgleichgewichtszustand; das spezifische Volumen ist in diesem Zustand höher, als es nach den Gesetzen der Thermodynamik sein sollte. Nach Abschrecken in den Glaszustand wird auch bei konstanter Temperatur das spezifische Volumen eines Polymeren seinen Gleichgewichtszustand anstreben, ohne ihn wegen der geringen Beweglichkeit erreichen zu können.

¹ Dieser sehr anschauliche Vergleich stammt von L. C. E. Struik [97].

Dieser Vorgang heißt *Volumenrelaxation*. Er ist von der Änderung einer Anzahl technologischer Eigenschaften begleitet, die vom freien Volumen bestimmt werden. Den Komplex dieser Erscheinungen bezeichnet man nach Struik [97] als *physikalische Alterung*; (siehe Abb. 6.8). Das spezifische und das freie Volumen eines Kunststoffes hängen also von seinem Alter ab (Alter = Zeit, die zwischen dem letzten Abschreckvorgang in den Glaszustand und der Gegenwart verstrichen ist.) Ein Kunststoff, der vor einem Jahr extrudiert wurde, hat andere Eigenschaften als ein Kunststoff, der vor einer Woche verarbeitet wurde!

Die Volumenrelaxationserscheinung ist für PS in Abb. 6.9 verdeutlicht. Das spezifische Volumen ändert sich nach Abschrecken vom gummi-elastischen Zustand in den Glaszustand bei konstanter Temperatur als Funktion der Zeit. Liegt die Temperatur, auf die abgeschreckt wurde, nur wenige Grade unterhalb der Glastemperatur T_g , dann kommt der Volumennachwirkungsvorgang nach einiger Zeit zum Stillstand und das Polymer erreicht schließlich den Gleichgewichtswert seines spezifischen Volumens bei der entsprechenden Temperatur. Aber schon 15°C unter T_g ist innerhalb praktischer Meßzeiten das Erreichen des Volumengleichgewichtes nicht mehr zu beobachten.

Schließlich zeigen wir für einige amorphe Kunststoffe das Ausdehnungsverhalten, gemessen bei konstanter Kühlgeschwindigkeit, über einem weitem Temperaturbereich. In Abb. 6.10 ist das spezifische Volumen eines technischen Polystyrols zwischen 4 K und 200°C gezeigt, in Abb. 6.11 der hieraus berechnete Ausdehnungskoeffizient, in logarithmischer Auftragung. Die in den Abb. 6.10 und 6.11 gezeigten Resultate wurden mit Hilfe von drei verschiedenen experimentellen Methoden erhalten. Messungen bei niedrigen Temperaturen wurden von Hartwig mit Hilfe eines Laserdilatometers in einem Heliumkryostaten durchgeführt [99].



Alterung:
 Abnahme des freien Volumens
 Abnahme der Beweglichkeit der Mol.
 Zunahme der Dichte
 Versprödung
 Zunahme der Elastizitätsmoduli
 Abnahme der Bruchdehnung

Abb. 6.8. Volumenrelaxation und physikalische Alterung

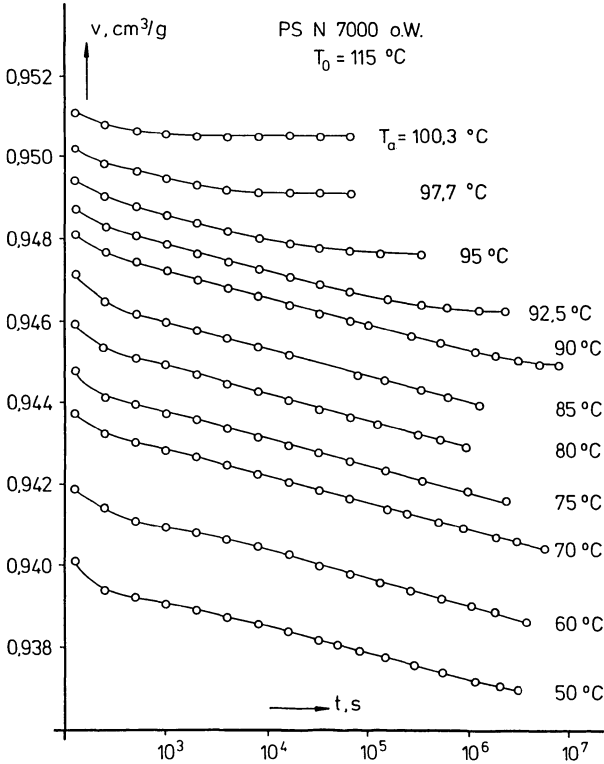


Abb. 6.9. Volumenrelaxation eines technischen Polystyrols nach Abschrecken von $115 \text{ }^\circ\text{C}$ auf verschiedene Temperaturen im Glaszustand, nach Greiner [98]

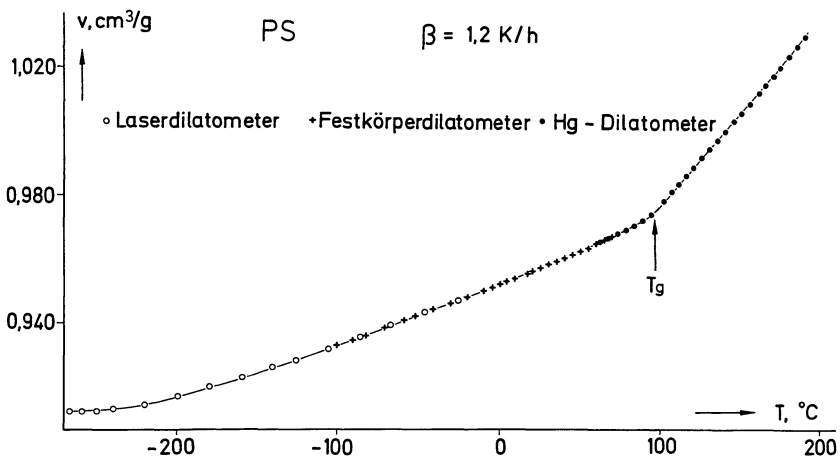


Abb. 6.10. Spezifisches Volumen eines technischen Polystyrols

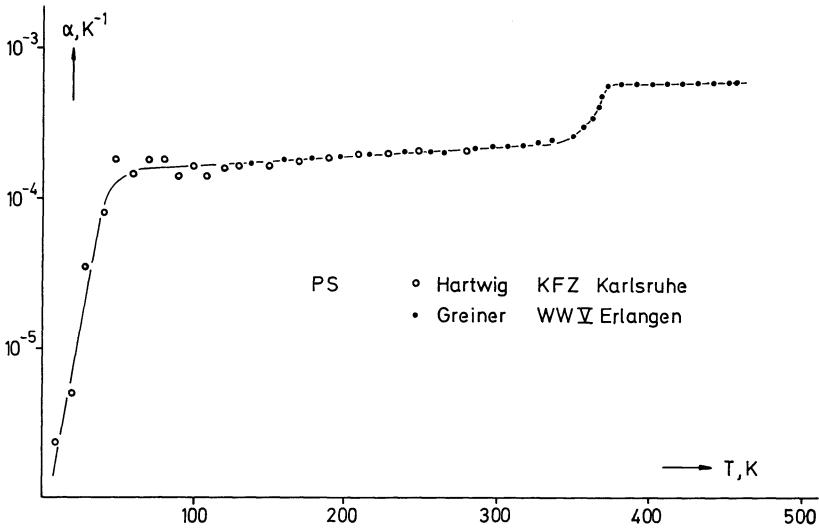


Abb. 6.11. Volumenausdehnungskoeffizient eines technischen Polystyrols

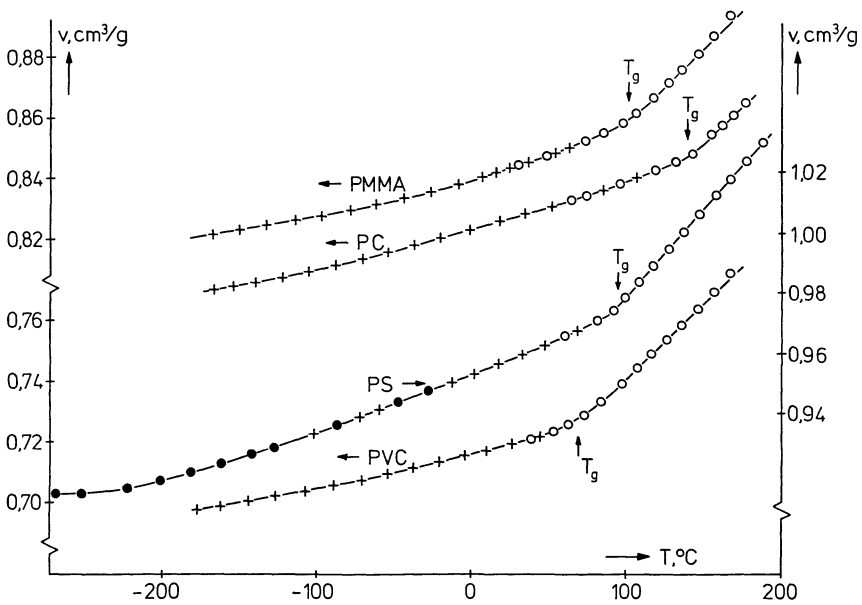


Abb. 6.12. Spezifisches Volumen von PS, PVC, PMMA und PC bei einer Kühlgeschwindigkeit von $\beta = 120 K/h$, nach Greiner [100]

Im Bereich mittlerer und hoher Temperaturen wurde von Greiner mit Hilfe des Festkörperdilatometers (Abb. 6.2) und mit Hilfe des Quecksilberdilatometers (Abb. 6.1) gemessen [96]. Man sieht, daß der Ausdehnungskoeffizient von PS eine Stufe bei der Glas temperatur aufweist und bei niedrigen Temperaturen (ab etwa 60 K) sehr stark absinkt. Das Verschwinden der thermischen Ausdehnung in der Nähe des absoluten Nullpunktes ist eine Eigenschaft aller Feststoffe.

Abbildung 6.12 zeigt das Ausdehnungsverhalten von einigen technischen Kunststoffen, nämlich PS, PVC, PMMA und PC. Man beachte, daß die Ordinate zweimal unterbrochen wurde, um das Ausdehnungsverhalten aller Polymere in der gleichen Abbildung zeigen zu können. Mit T_g ist jeweils der Knick bei der Glas temperatur angedeutet. Die Kurven zeigen jedoch auch im Glaszustand noch einige – schwächere – Änderungen des Ausdehnungskoeffizienten. Die entsprechenden Temperaturen wurden hier nicht angedeutet; sie korrespondieren zum Teil mit den Temperaturlagen sekundärer Dispersionsprozesse im Glaszustand [96]. (Vergleiche auch die Lage der sekundären Dispersionsgebiete in Abb. 9.16 und Tabelle 9.3 in Abschn. 9.4).

6.3 Das spezifische Volumen teilkristalliner Polymerer

Das v - T Diagramm teilkristalliner Polymerer läßt sich additiv aus dem Verhalten des amorphen und des kristallinen Anteils zusammensetzen. Gl. (5.8) läßt sich für alle Temperaturen anwenden, vorausgesetzt, daß der Kristallinitätsgrad x nicht von der Temperatur abhängt, d.h. daß bei Temperaturänderungen keine Nachkristallisation oder Umkristallisation stattfindet:

$$v = v_k \cdot x + v_a \cdot (1 - x) \quad (4)$$

Um diese Formel anwenden zu können, braucht man jedoch die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens der kristallinen Phase, v_k und der amorphen Phase, v_a . Nehmen wir an, daß der Ausdehnungskoeffizient der kristallinen Phase etwa dem Ausdehnungskoeffizienten der amorphen Phase im Glaszustand entspricht oder etwas kleiner ist $\alpha_k \simeq \alpha_g$, und daß der Ausdehnungskoeffizient der amorphen Phase im gummi-elastischen Zustand gleich dem der Schmelze ist. Dann erhalten wir das in Abb. 6.13 dargestellte schematische Bild.

Durch Superposition der Kurvenverläufe aus Abb. 6.13 findet man das Ausdehnungsverhalten eines teilkristallinen Polymeren, das natürlich stark vom Kristallinitätsgrad abhängt (Abb. 6.14). Den scharfen Schmelzpunkt findet man nur beim Heizen; beim Kühlen tritt Kristallisation im ganzen Bereich (T_g, T_m) auf. Dementsprechend entsteht eine Art „Hysterese“ im spezifischen Volumen.

Ein Beispiel für eine solche Hysterese findet man in Abb. 6.15. Dort wurde das Volumen-Temperatur Diagramm von Polyethylen hoher Dichte bei Heizen und Kühlen bei zwei verschiedenen Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeiten

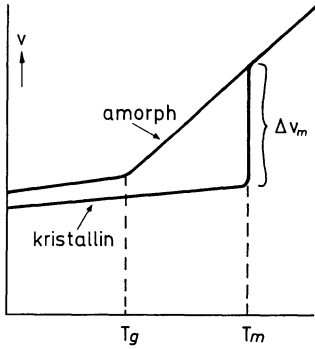


Abb. 6.13. Ausdehnungsverhalten der rein amorphen und der rein kristallinen Phase eines Polymeren, schematisch

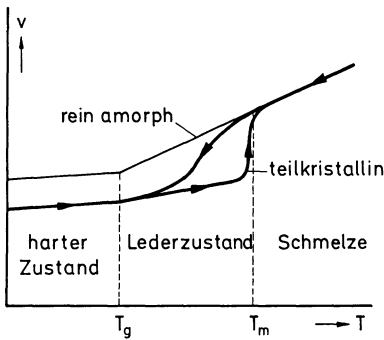


Abb. 6.14. Ausdehnungs- und Kontraktionsverhalten teilkristalliner Polymerer, schematisch

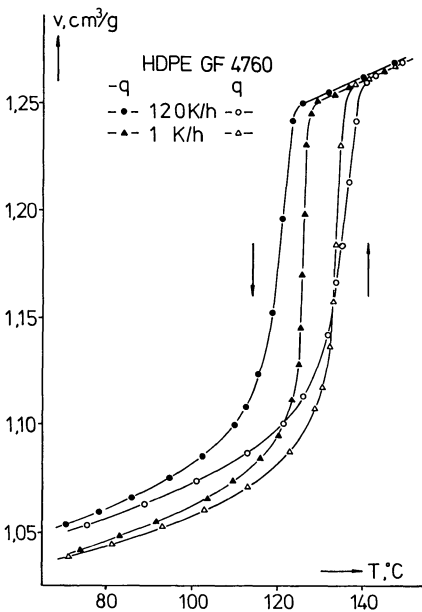


Abb. 6.15. Spezifisches Volumen von HDPE bei der Heizgeschwindigkeit q , nach Blauburger [101]

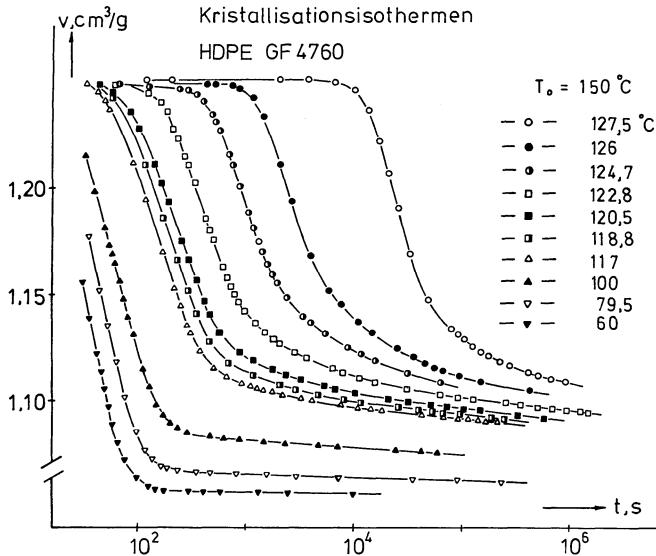


Abb. 6.16. Kristallisationsisothermen von HDPE nach Abschrecken aus der Schmelze, nach Blauberger [101]

dargestellt. Die Hystereseschleife wird um so ausgeprägter, je schneller die Temperaturänderungen erfolgen.

Abbildung 6.16 zeigt schließlich das spezifische Volumen eines teilkristallinen Polymeren, das im Dilatometer von der Temperatur $T_0 = 150\text{ °C}$ schlagartig auf niedrigere Temperaturen abgekühlt wurde. Der Kristallisationsvorgang manifestiert sich in einem Übergang des spezifischen Volumens von den hohen Werten der Schmelze auf die niedrigeren Werte bei der entsprechenden Temperatur. Diese Kurven vermitteln ein Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeit des Polymeren bei diesen Temperaturen. Man sieht, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit von HDPE mit abnehmender Temperatur stark ansteigt. Auf ähnliche Weise wurden die in Tabelle 5.8 angeführten Kristallisationsgeschwindigkeiten gemessen.

6.4 Literatur

96. Greiner R, Schwarzl FR (1984) Rheol Acta 23:378
97. Struik LCE (1977) Physical aging in amorphous polymers and other materials, Thesis, Technical University Delft
98. Greiner R (1987) Zum Ausdehnungs- und Volumenrelaxationsverhalten eines amorphen Polymeren, Diss., Erlangen
99. Hartwig G, KFZ Karlsruhe (private Mitteilung)
100. Greiner R, Bayreuth (private Mitteilung)
101. Blauberger P (1985) Diplomarbeit, WWV Erlangen

Teil II

Technische Mechanik von Polymeren

Schwerpunkte des zweiten Teiles bilden die Technische Mechanik der Kunststoffe, die Theorie des linearen, visko-elastischen Deformationsverhaltens und eine Zusammenfassung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Deformationsverhaltens der Polymeren und ihre molekulare Deutung. Es wurde keine Vollständigkeit der Stoffauswahl angestrebt; hierfür und für eine tiefergehende Behandlung sei auf die zitierte Literatur verwiesen:

102. Nitsche R, Wolf KA (1962) Kunststoffe Bd. I Springer, Berlin Heidelberg New York
103. Houwink R, Staverman AJ (1962) Chemie und Technologie der Kunststoffe Bd. I, Akad. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig
104. Tobolsky AV (1967) Properties and Structure of Polymers, John Wiley, New York
105. Eirich FR (1956)–(1969) Rheology Vol I–V, Academic, New York
106. Ward IM (1971) Mechanical properties of solid polymers, Wiley-Interscience, London
107. Christensen RM (1971) Theory of viscoelasticity, Academic Press, New York
108. Pipkin AC (1972) Lectures on viscoelasticity theory, Springer, Berlin Heidelberg New York¹
109. Aklonis JJ, MacKnight WJ, Shen M (1972), Introduction to polymer viscoelasticity, Wiley-Interscience, New York
110. Treloar LRG (1975) The physics of rubber elasticity, Clarendon, Oxford
111. Ferry JD (1980) Viscoelastic properties of polymers, John Wiley, New York
112. Williams JG (1980) Stress analysis of polymers, Ellis Horwood, Chichester¹
113. Tschoegl NW (1989) The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior, Springer, Berlin Heidelberg New York¹

¹ schwerer, für weiterführendes Studium.

7 Das Zug-Dehnungs-Verhalten von Polymeren

7.1 Der Zugversuch

Man charakterisiert das Zug-Dehnungs-Verhalten von Werkstoffen mit Hilfe des Zugversuches. Ein Probestab wird zwischen die Klemmbanken einer Zugprüfmaschine geklemmt; eine Klemme wird mit vorgeschriebener (z.B. konstanter) Geschwindigkeit bewegt, an der anderen Klemme wird die Reaktionskraft K gemessen. Der Probestab hat oft die in Abb. 7.1 angedeutete Form; bei den Klemmbanken ist er dicker, verjüngt sich dann über zwei Schultern in einen schlanken Teil mit konstantem Querschnitt. (Grund: Erzwingen der Bruchstelle bzw. der Einschnürung in einem Teil des Probestabes, der nicht vom Druck der Klemmbanken beeinflusst wird). Die Meßlänge l_0 muß innerhalb des schlanken Teiles mit konstantem Querschnitt definiert werden, ebenso wie die Querschnittsfläche A_0 .

Man mißt den Verlauf der Kraft K , der Meßlänge l und der Querschnittsfläche A im deformierten Zustand. Hieraus errechnet man die *technologische Zugspannung* σ , die *wahre Zugspannung* σ_w , die *Dehnung* ε und das *Dehnverhältnis* λ :

$$\sigma = K/A_0 \tag{1}$$

$$\sigma_w = K/A \tag{2}$$

$$\varepsilon = \lambda - 1 = (l - l_0)/l_0 \tag{3}$$

In vielen Fällen kann man die Querschnittsfläche im deformierten Zustand nicht direkt bestimmen. Unter der Annahme, daß das Probenmaterial inkompressibel ist, läßt sich σ_w aus σ und λ berechnen. Wegen $l_0 A_0 = l \cdot A$ gilt

$$\sigma_w = \lambda \sigma = (1 + \varepsilon) \sigma \quad \text{Probe inkompressibel!} \tag{4}$$

Manchmal verzichtet man sogar auf die Bestimmung der Meßlänge l im deformierten Zustand und begnügt sich mit der Messung des Klemmabstandes L während des Versuches. Man berechnet dann eine „Dehnung aus dem Klemmabstand“ $\hat{\varepsilon}$:

$$\hat{\varepsilon} = (L - L_0)/L_0 \tag{5}$$

Die Annahme $\varepsilon \simeq \hat{\varepsilon}$ ist jedoch oft fehlerhaft. Der genaue Zusammenhang zwischen ε und $\hat{\varepsilon}$ hängt ab von:

- der Form des Probestabes
- den mechanischen Eigenschaften des Probematerials
- einem eventuell auftretenden Verrutschen der Probe in den Klemmbanken
- der Größe der Dehnung

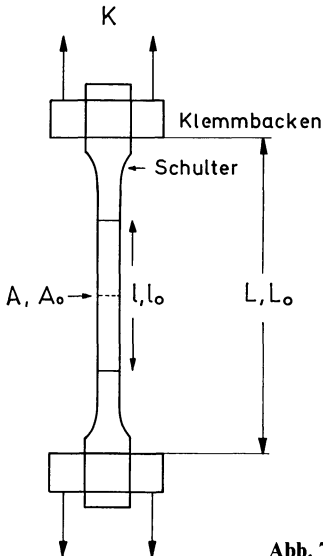


Abb. 7.1. Zur Definition des Zugversuches

Zugversuche werden meistens mit konstanter Dehngeschwindigkeit ausgeführt. Auch hier begnügt man sich oft damit, den Weg der Klemmbacken zu regeln:

$$L = L_0 \cdot (1 + \alpha t) \quad \text{für } t > 0 \quad (6)$$

Die Konstante α (Einheit s^{-1}) bezeichnet man als Dehngeschwindigkeit, obwohl sie eigentlich die Geschwindigkeit von $\dot{\epsilon}$ darstellt.

7.2 Zug-Dehnungs-Diagramm von Stahl

Wir betrachten zum Vergleich das Zug-Dehnungs-Diagramm eines Baustahles Abb. 7.2. Dieses Diagramm besteht aus zwei Gebieten, in denen das mechanische Verhalten des Werkstoffes wesentliche Unterschiede aufweist. Bei kleinen Dehnungen und niederen Spannungen ist das Diagramm näherungsweise linear mit einem großen Steigungswinkel β . Dort verhält sich das Material elastisch, d.h. bei Entlasten des Probestabes wird das gleiche Zug-Dehnungs-Diagramm in entgegengesetzter Richtung durchlaufen und unter der Spannung Null wird der ungedehnte Zustand wieder erreicht. In diesem (linear elastischen) Gebiet kann man den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung daher einfach beschreiben:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad \text{wobei} \quad E = \tan \beta$$

der *Elastizitätsmodul* ist.

Für Stahl gilt angenähert

$$E = 210000 \text{ N/mm}^2 = 2,1 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$$

$$\sigma_s = 250 \text{ N/mm}^2 \quad \epsilon_s = 0,1 \text{ bis } 0,2\%$$

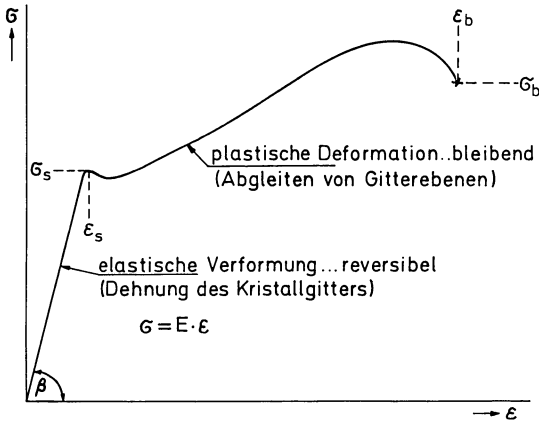


Abb. 7.2. Zug-Dehnungs-Diagramm von Stahl (schematisch)

Bei Erreichen der *Streckspannung* σ_s bzw. der *Streckgrenze* ϵ_s ändert sich der Charakter der Deformation. Es bildet sich eine Einschnürung des Probestabes und die Deformation erreicht unter nur mäßigem Anstieg der Spannung große Werte (*plastisches Deformationsverhalten*). Diese plastischen Deformationen bilden sich bei Entlasten des Probestabes nicht mehr zurück, sondern sind bleibend. Erreicht die plastische Deformation bestimmte Grenzwerte, so tritt Bruch auf. Die Werte der *Bruchspannung* σ_b bzw. *Bruchdehnung* ϵ_b hängen von den Einzelheiten der Struktur und der Vorbehandlung des Stahles ab. Typische Werte sind:

$$\sigma_b = (400 \text{ bis } 1400) \text{ N/mm}^2; \quad \epsilon_b = 30 \%$$

7.3 Zug-Dehnungs-Verhalten von Polymeren

Bei Polymeren findet man drei verschiedene Formen von Zug-Dehnungs-Diagrammen je nach dem Aggregatzustand, in dem sich das Polymere befindet. Harte spröde Kunststoffe zeigen ein Zug-Dehnungs-Verhalten, das schematisch in Abb. 7.3 angedeutet wurde. Dieses Verhalten finden wir im Glaszustand der amorphen Polymeren bei niedrigen Temperaturen und im harten Zustand der teilkristallinen Polymeren. Das Diagramm ist nur näherungsweise linear; besonders in der Nähe des Bruchpunktes (σ_b, ϵ_b) zeigt es negative Krümmung. Doch läßt sich auch hier aus der Anfangssteigung ein Elastizitätsmodul definieren. Dieser hängt von Temperatur und Dehngeschwindigkeit ab; übliche Werte sind:

$$E = (3 \text{ bis } 10) \cdot 10^9 \text{ Pa}; \quad \sigma_b = (10 \text{ bis } 200) \text{ N/mm}^2; \quad \epsilon_b = (0,2 \text{ bis } 3) \%$$

Bei Entlasten des Probestabes vor Erreichen der Bruchspannung wird beim Rücklauf der Maschine ein Zug-Dehnungs-Diagramm durchlaufen, das nur geringfügig unterhalb des ursprünglichen liegt. Die von den Diagrammen

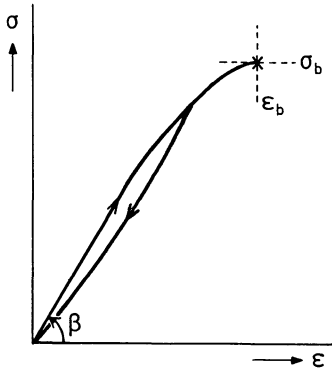


Abb. 7.3. Zug-Dehnungs-Diagramm harter, spröder Kunststoffe

Tabelle 7.1. Festigkeiten und Moduli von Kunststoffen bei tiefen Temperaturen nach Hartwig [114]. Moduli und Spannungen in N/mm^2 , Dehnungen in %.

Kunststoff	T, K	σ_s	ϵ_s	σ_b	ϵ_b	E
PE	4	175	2.5		4,5	9700
	77	150	2.5		6	
EP	4			65	0.95	8000
	77			65	1.03	7000

eingeschlossene Oberfläche ist ein Maß für die während des Kreisprozesses in Wärme umgewandelte mechanische Energie (*Hysteresis*). Der Großteil der Deformation ist reversibel. Einige Beispiele von Meßwerten bei sehr tiefen Temperaturen findet man in Tabelle 7.1.

Das Zug-Dehnungs-Diagramm von Polymeren, die *Kaltver Streckung* zeigen (Abb. 7.4), ähnelt dem des Stahles. Diesen Typ des Zug-Dehnungs-Diagrammes findet man bei amorphen Polymeren im Temperaturbereich ($T_g - 30 < T < T_g$) und bei teilkristallinen Polymeren in einem ausgedehnteren Temperaturbereich, der den Großteil des lederartigen Zustandes einschließt. Auch dieses Zug-Dehnungs-Diagramm zeigt eine Streckspannung σ_s bzw. eine Streckgrenze ϵ_s ¹. Unterhalb der Streckgrenze ist das Deformationsverhalten näherungsweise linear und elastisch:

$$E \approx 3 \cdot 10^9 \text{ Pa} \quad \sigma_s \approx (10 \text{ bis } 60) \text{ N/mm}^2 \quad \epsilon_s \approx (2 \text{ bis } 5) \%$$

Bei der Streckgrenze tritt eine Einschnürung an einer Stelle des Probestabes auf. Dann wächst die Dehnung ohne weitere Zunahme der technologischen

¹ Streckspannung und Streckgrenze bezeichnet man bei Kunststoffen auch manchmal als Fließspannung bzw. Fließgrenze. Den Ver Streckungsvorgang nennt man auch plastisches Fließen von Kunststoffen (wegen seiner Ähnlichkeit mit dem plastischen Fließen der Metalle).

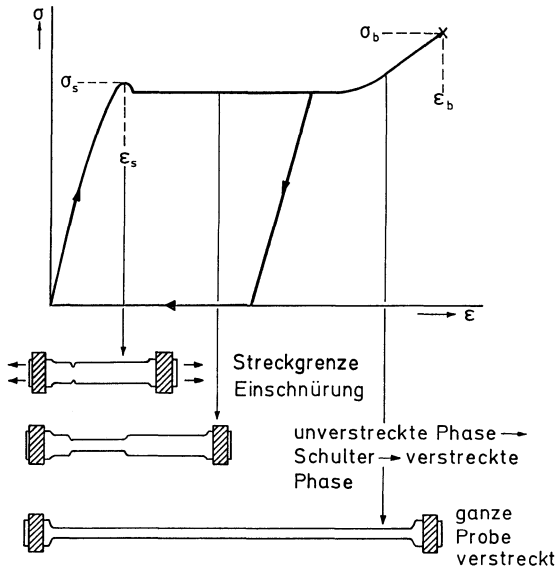


Abb. 7.4. Das Zug-Dehnungs-Diagramm und die Form des Probestabes bei der Kaltverstreckung

Spannung auf sehr große Werte an. Während dieses Vorganges (*Kaltverstreckung*) bildet sich eine verstreckte Phase im Probestab, die auf Kosten der unverstreckten Phase wächst. Da die verstreckte Phase einen kleineren Querschnitt und eine größere Länge aufweist als die unverstreckte, wächst während dieses Vorganges die scheinbare Dehnung zwischen den Klemmen $\hat{\epsilon}$ stark an¹.

Erst wenn die ganze Probe verstreckt ist, steigt die Spannung wieder an und es tritt kurz danach Bruch auf:

$$\sigma_b > \sigma_s; \quad \epsilon_b \simeq (200 \text{ bis } 500)\%$$

Unterbricht man den Vorgang der Verstreckung vor seinem Ende und läßt die Zugprüfmaschine zurücklaufen, dann bildet sich bei Entlasten nur der elastische Deformationsanteil zurück; die verstreckte Phase bleibt jedoch im verstreckten Zustand. Der Großteil der scheinbaren Dehnung ist daher bleibend. Erst wenn die entlastete Probe auf höhere Temperaturen erwärmt wird (bei amorphen Polymeren auf $T > T_g$) bildet sich die verstreckte Phase spontan in die unverstreckte zurück (*Thermorückfederung*).

Der Molekularprozeß, der der Kaltverstreckung von amorphen Polymeren zugrunde liegt, ist das Orientieren der Kettenmoleküle unter dem Einfluß der hohen mechanischen Spannung in Zugrichtung. Bei den teilkristallinen

¹ Man beachte, daß in diesem Fall die Dehnung ϵ bzw. die wahre Spannung σ_w in beiden Phasen des Probestabes stark verschiedene Werte aufweisen.

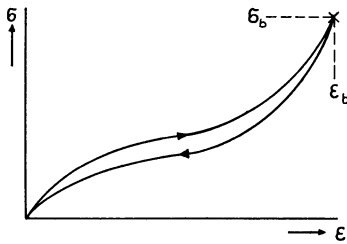


Abb. 7.5. Zug-Dehnungs-Verhalten im gummi-elastischen Zustand, schematisch

Polymeren ist der Molekularprozeß komplizierter: Neben der Orientierung der Moleküle in den amorphen Bereichen tritt noch Orientierung der Kristallite bzw. Umkristallisation der Kristallite auf.

Den dritten Typ des Zug-Dehnungs-Diagrammes, das *gummi-elastische Dehnungsverhalten*, finden wir bei amorphen, vernetzten Polymeren bei Temperaturen oberhalb T_g und bei amorphen unvernetzten Polymeren im Temperaturbereich des gummi-elastischen Plateaus. Dieses Zug-Dehnungsverhalten ist in Abb. 7.5 dargestellt.

Das Zug-Dehnungs-Diagramm ist stark nichtlinear, es zeigt negative Krümmung im Bereich kleiner und mittlerer Deformationen und positive Krümmung im Bereich extrem hoher Deformationen. Definiert man trotzdem einen Elastizitätsmodul durch die Steigung des Diagrammes in der Umgebung des Nullpunktes, so findet man Werte, die 1000mal niedriger sind, als die im Glaszustand oder bei der Kaltver Streckung. Die Dehnung verläuft gleichmäßig über das ganze Probestück und kann sehr hohe Werte erreichen

$$E \simeq (1 \text{ bis } 10) \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$\sigma_b \simeq (10 \text{ bis } 50) \text{ N/mm}^2 \quad \epsilon_b \simeq (200 \text{ bis } 1000) \%$$

Bei Entlasten vor Bruch eintritt findet man reversible Rückfederung mit nur geringer Hysterese. Gummi-elastische, vernetzte Stoffe können daher als näherungsweise elastische, nichtlineare Werkstoffe angesehen werden.

Der Molekularmechanismus, der dem Zug-Dehnungs-Verhalten zugrunde liegt, ist das Aufrollen und Orientieren der Knäuel in Spannungsrichtung; der Mechanismus der Rückfederung bei Entlasten besteht aus der Wirkung der Brown'schen Wärmestöße der Nachbarmoleküle, die das Molekül in seine wahrscheinlichste (Knäuel-)Gestalt zurücktreiben. Ein Teil der σ - ϵ Kurve läßt sich aus der statistischen Theorie der Kautschukelastizität ableiten. Insbesondere ergibt sich die Größe des Elastizitätsmoduls zu

$$E = 3 \cdot G \quad (7)$$

wobei G der Schubmodul nach Gl. (5.6) ist.

Für amorphe Polymere findet man mit steigender Temperatur alle drei Typen des Zug-Dehnungs-Verhaltens (Abb. 7.6). Bei tiefen Temperaturen findet man Sprödbbruch (A), wobei mit steigender Temperatur der Elastizitätsmodul und die Bruchspannung etwas abnehmen, die Bruchdehnung etwas steigt. Bei etwa $T_g - 30$ erscheint das erste Anzeichen einer Verstreckung (B); mit steigender

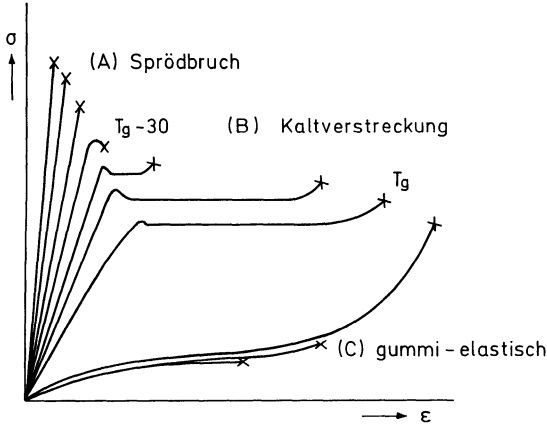


Abb. 7.6. Zug-Dehnungs-Verhalten eines amorphen, vernetzten Polymeren bei verschiedenen Temperaturen, schematisch

Temperatur sinkt die Streckspannung und steigt die Bruchdehnung stark. Bei T_g wird die Dehnung wieder homogen, der Modul wird viel niedriger (C). Der Einfluß steigender Temperatur äußert sich dann hauptsächlich in einer Abnahme der Bruchspannung und Bruchdehnung. Die Gestalt des durchlaufenen Teiles der Zug-Dehnungs-Kurve hängt bei vernetzten Kautschuken nur geringfügig von der Temperatur ab.

Neben der Temperatur hat auch die Dehngeschwindigkeit α einen Einfluß auf die Gestalt des Zug-Dehnungs-Diagrammes. Dabei hat eine Temperaturerhöhung einen ähnlichen Effekt wie eine Erniedrigung der Dehngeschwindigkeit.

7.4 Beschreibung des Deformationsverhaltens von Polymeren

Bei der Beschreibung des Deformationsverhaltens von Werkstoffen verwendet man verschiedene Postulate, um die Problemstellung einfacher zu gestalten. Die drei wichtigsten sind:

- (I) Das Material ist *linear*; im einfachsten (elastischen) Fall: $\sigma = E \cdot \epsilon$; für visko-elastische Materiale gibt es eine Verallgemeinerung, das sogen. *Superpositionsprinzip*; dieses Prinzip bildet die Basis der technischen Mechanik der Kunststoffe.
- (II) Das Material ist *elastisch*; $\sigma = F(\epsilon)$
keine Energiedissipation; $\tan \delta = 0$.
- (III) Die Deformationen sind *infinitesimal*
 $\epsilon \ll 1$ deshalb $\epsilon^2 \simeq 0$.

Für Werkstoffe, die keinem dieser einschränkenden Postulate gehorchen, ist es sehr schwer, eine allgemeine beschreibende Theorie des Deformationsverhal-

tens aufzustellen. Einige bekannte Theorien, die auf oben genannten Postulaten beruhen, sind folgende:

1) *Hookesche Elastizitätstheorie* (Grundlage der technischen Mechanik der klassischen Konstruktionsmaterialie):

(I), (II), (III) sind gültig

anwendbar für Metalle unterhalb der Streckgrenze, Glas, Keramik, Beton usw.

2) *Theorie der großen elastischen Deformationen*

(II) ist gültig, (I) und (III) sind nicht gültig

anwendbar auf die Beschreibung des Deformationsverhaltens von vernetzten Kautschuken.

3) *Theorie des linearen visko-elastischen Deformationsverhaltens*

(I) ist gültig in der Form des Superpositionsprinzipes, (III) ist gültig

(II) ist ungültig.

anwendbar auf die näherungsweise Beschreibung des Deformationsverhaltens von polymeren Werkstoffen bei kleinen Deformationen und unter niedrigen Spannungen. Diese Theorie bildet die überaus wichtige Grundlage der technischen Mechanik der Kunststoffe.

7.5 Literatur

114. Hartwig G (1978) Prog Coll and Pol Sci 64:56

8 Lineares visko-elastisches Deformationsverhalten der Polymere in einfacher Scherung

8.1 Kriech- und Erholungsversuch; Spannungsrelaxation

Die Theorie des linearen visko-elastischen Verhaltens beschreibt das Deformationsverhalten aller Polymerer in allen Aggregatzuständen unter der einschränkenden Voraussetzung kleiner Deformationen und niedriger Spannungen. Die Grenzen der Gültigkeit dieser Theorie sind daher gewisse Werte der Dehnung ε_1 (oder Scherung γ_1) und der Spannung σ_1 . Man nennt diese Grenzen *Linearitätsgrenzen*. Die Grundlage dieser Theorie ist das in 8.2 zu besprechende *Superpositionsprinzip* von Boltzmann [115].

Die Theorie liefert schließlich einen Zusammenhang zwischen einem dreidimensionalen Spannungszustand und einem dreidimensionalen Deformationszustand. Vorläufig betrachten wir jedoch den einfachen Scherversuch. Später – in Kap. 10 – erfolgt die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen.

Zur Definition der einfachen Scherung verweisen wir auf Abb. 5.2. Ein kleiner Würfel des Materials liegt mit seinen Kanten parallel an die x, y, z-Achsen eines kartesischen rechtshändigen Koordinatensystemes. Er wird durch eine Scherkraft in ein Rhomboid verzerrt. Die Tangentialkräfte greifen an den beiden, ursprünglich zur y-Richtung senkrecht stehenden Oberflächen an und sind zur x-Richtung parallel. Ihre Größe pro Einheit der Oberfläche, an der sie angreifen, heißt *Tangentialspannung* (auch *Scherspannung* oder *Schubspannung*) σ_{xy} . Der Würfel wird zu einem Parallelepipiped gleicher Höhe und Breite verzerrt, wonach die ursprünglich zur y-Richtung parallelen Kanten einen Winkel α mit der y-Richtung einschließen. Wir definieren als *Scherdeformation* oder *Scherung*:

$$\gamma_{xy} = \tan \alpha \quad (1)$$

Wir untersuchen die Zusammenhänge zwischen σ_{xy} und γ_{xy} und werden in diesem Abschnitt stets die Indizes x, y weglassen und einfach von *Scherspannung* σ und *Scherung* γ sprechen. Wir werden vorläufig auch den Einfluß der trägen Masse des Probekörpers vernachlässigen.

Zur Erläuterung der Begriffe elastisch, viskos und visko-elastisch betrachten wir den *Kriech- und Erholungsversuch* (in einfacher Scherung), wie er in Abb. 8.1 angedeutet wurde. Wir denken uns die Scherspannung als Funktion der Zeit folgendermaßen vorgeschrieben:

$$\begin{aligned} \sigma &= 0 && \text{für } t < 0 \\ \sigma &= \text{konstant} = \sigma_0 && \text{für } 0 < t < t_0 \\ \sigma &= 0 && \text{für } t > t_0 \end{aligned} \quad (2)$$

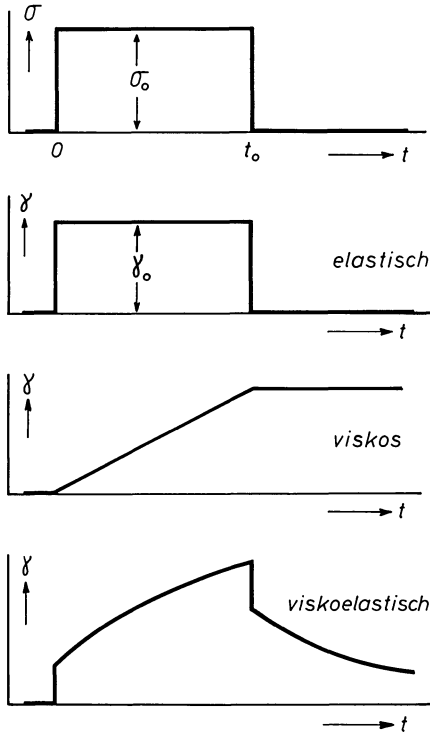


Abb. 8.1. Kriech- und Erholungsversuch eines elastischen, viskosen und viskoelastischen Materials

Wir messen die Scherdeformation als Funktion der Zeit unter der konstanten Spannung σ_0 (*Kriechversuch*) oder nach Entlasten der Probe zu einem Zeitpunkt $t > t_0$ (*Erholungsversuch*). *Elastisches Deformationsverhalten* liegt vor, wenn die Deformation zu jedem Zeitpunkt eine eindeutige Funktion der Spannung zum selben Zeitpunkt ist, d.h. wenn

$$\gamma = F(\sigma) \quad (3)$$

ist. Deshalb muß γ zeitlich konstant sein, solange σ zeitlich konstant ist und es muß $\gamma = 0$ sein, wenn $\sigma = 0$ ist. Ein elastisches Material zeigt daher kein Kriechen und vollständige und sofortige Rückfederung im Erholungsversuch (Abb. 8.1b).

In dem Spezialfall, in dem der Zusammenhang (3) linear ist, spricht man von *linear elastischem* oder *Hooke'schem* Deformationsverhalten:

$$\gamma = \sigma/G_0 = J_0 \cdot \sigma \quad (4)$$

G_0 heißt *Schermodul* (*Schubmodul*) und $J_0 = 1/G_0$ die *Nachgiebigkeit bei Scherung* (*Scherkomplianz*). Klassische Werkstoffe (Stahl, Glas, Keramik, Beton) verhalten sich bei niedrigen Spannungen näherungsweise linear elastisch und werden mit Hilfe der klassischen Elastizitätstheorie beschrieben.

Viskoses Fließen liegt vor, wenn die Deformationsgeschwindigkeit zu jedem Zeitpunkt eine eindeutige Funktion der Spannung zum gleichen Zeitpunkt ist, d.h. wenn

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = F(\sigma) \tag{5}$$

Aus $\sigma = \text{konst.}$ folgt dann $\dot{\gamma} = \text{konst.} = a$ oder $\gamma = at + b$. Deshalb zeigt ein viskoses Material im Kriechversuch eine lineare Zunahme der Deformation mit der Zeit und im Erholungsexperiment überhaupt keine Rückfederung. (Viskoses Fließen ist ein vollständig irreversibler Deformationsprozeß. Siehe auch Abb. 8.2c.) Im Spezialfall

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \sigma/\eta_0 = \varphi_0 \cdot \sigma \tag{6}$$

spricht man von *linear viskosem* oder *Newton'schem* Fließverhalten. Die Konstante η_0 heißt *Viskosität*, ihre Reziproke φ_0 *Fluidität*. Niedermolekulare Flüssigkeiten und Gase verhalten sich näherungsweise linear viskos und werden durch die klassische Strömungsmechanik beschrieben.

Das Verhalten der polymeren Substanzen läßt sich auch nicht näherungsweise durch das elastische oder viskose Stoffgesetz darstellen. Vielmehr zeigen die Polymeren *visko-elastisches Deformationsverhalten* (siehe Abb. 8.1d). Unter konstanter Spannung tritt ein Teil der Deformation sofort auf, ein Teil bildet sich erst aus, wenn das Material unter konstanter Spannung steht: *Kriechen*. Im Erholungsexperiment federt ein Teil der Deformation sofort zurück, ein anderer Teil der Deformation federt erst verzögert im Laufe des Erholungsexperimentes zurück, ein dritter Teil kann bleibend sein.

Liegt speziell *linear visko-elastisches Deformationsverhalten* vor, dann ist die Höhe des Kurvenzuges in Abb. 8.1d stets proportional zur Höhe der während des Kriechexperimentes angelegten Spannung σ_0 . Insbesondere läßt sich das Deformationsverhalten im Kriechversuch dann auf einfache Weise darstellen:

$$\gamma(\sigma_0, t) = \sigma_0 \cdot J(t) \quad \text{für } t > 0 \tag{7}$$

wobei die Funktion $J(t)$ nicht mehr von der Höhe der angelegten Spannung abhängt. Die Kriechkurven eines linear visko-elastischen Materials sind also zu jedem Zeitpunkt der Höhe der angelegten Spannung proportional (siehe Abb. 8.2). Kriechkurven unter verschiedenen Spannungen lassen sich zur Deckung bringen, indem man sie durch den Wert der angelegten Spannung teilt. Die so gefundene Funktion $J(t)$ beschreibt das Verhalten des Stoffes im Kriechversuch vollständig; sie heißt *Kriechfunktion* oder *zeitabhängige Nachgiebigkeit*.

Die Kriechfunktion ist eine positive, monoton wachsende Funktion der Zeit

$$\left. \begin{array}{l} J(t) > 0 \\ \dot{J}(t) \geq 0 \end{array} \right\} \quad \text{für alle } 0 \leq t < \infty$$

Der Grenzwert dieser Funktion für sehr kleine (positive) Zeiten wird mit

$$J_0 = \lim_{t \rightarrow +0} J(t) \tag{8}$$

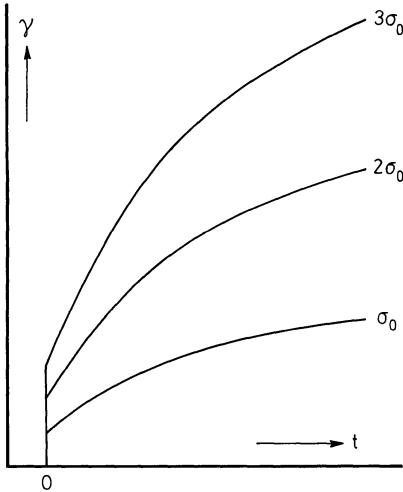


Abb. 8.2. Kriechkurven unter den konstanten Spannungen $\sigma_0, 2\sigma_0, 3\sigma_0$ für linear visko-elastisches Verhalten

bezeichnet und heißt *Momentanwert der Nachgiebigkeit*. Aus mathematischen Gründen nehmen wir an, daß J_0 stets größer als Null ist

$$J_0 > 0 \tag{9}$$

d.h. wir schließen Materiale, die unmittelbar nach Belasten unendlich starr sind, von unseren Betrachtungen aus. Dies ist keine Einschränkung der Allgemeinheit, da für alle Werkstoffe positive Werte von J_0 gefunden werden. Es muß jedoch erwähnt werden, daß Gl. (8) keine direkte experimentelle Methode zur Bestimmung von J_0 liefert. Bis jetzt wurde die Rolle der trägen Masse des Probekörpers vernachlässigt, was im allgemeinen erlaubt ist. Gerade unmittelbar nach Anbringen einer konstanten Spannung ist dies jedoch nicht

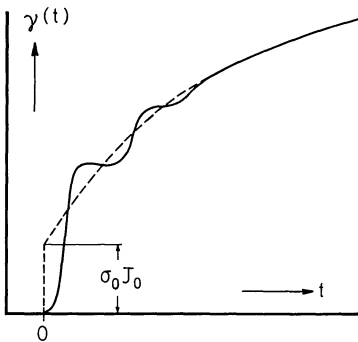


Abb. 8.3. Verlauf des Kriechexperimentes (—) und seine angenäherte Beschreibung durch Gl. (7) (---)

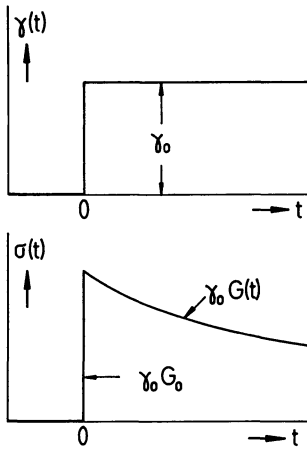


Abb. 8.4. Spannungsrelaxationsversuch, schematisch

der Fall. Der Probekörper muß erst beschleunigt werden und führt dann Schwingungen um die Lage der Kriechkurve aus. Erst nachdem diese Schwingungen abgeklungen sind, ist die Beschreibung mit Hilfe von Gl. (7) zulässig. Um den Wert von J_0 aus dem Kriechexperiment zu bestimmen, ist man also auf eine Extrapolation angewiesen, die in den meisten Fällen nicht gelingt. (Siehe Abb. 8.3)!

Das Gegenstück zum Kriechversuch ist der *Spannungsrelaxationsversuch*, bei dem man den Ablauf der Deformation folgendermaßen vorschreibt: Dem spannungsfreien Probekörper wird zum Zeitpunkt $t = 0$ plötzlich eine Deformation γ_0 aufgezwungen, die dann konstant gehalten wird¹:

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= 0 & \text{für } t < 0 \\ \gamma(t) &= \gamma_0 & \text{für } t > 0 \end{aligned} \tag{10}$$

Die Spannung, die erforderlich ist, um diesen Deformationsablauf zu erzielen, wird als Funktion der Zeit gemessen. Für ein linear visko-elastisches Material ist diese Spannung das Produkt aus γ_0 mit einer zeitabhängigen Materialfunktion $G(t)$:

$$\sigma(\gamma_0, t) = \gamma_0 \cdot G(t) \quad \text{für } t > 0 \tag{11}$$

Die Funktion $G(t)$ heißt *Relaxationsfunktion* oder *zeitabhängiger Schermodul*. Sie ist eine positive, monoton abnehmende Funktion der Zeit

$$\left. \begin{aligned} G(t) &\geq 0 \\ \dot{G}(t) &\leq 0 \end{aligned} \right\} \quad \text{für alle } 0 \leq t < \infty$$

¹ Dieser Deformationsablauf ist nur denkbar, wenn der Einfluß der trägen Masse des Probekörpers vernachlässigt wird. Ein wirkliches Spannungsrelaxationsexperiment wird deshalb in der Umgebung von $t = 0$ anders aussehen müssen, als das in Abb. 8.4 gezeigte, und es höchstens annähern können.

Ihr Grenzwert für kleine, positive Zeiten

$$G_0 = \lim_{t \rightarrow +0} G(t) \quad (12)$$

heißt *Momentanwert* des *Schermoduls*. Ebensovienig wie J_0 ist G_0 einer direkten experimentellen Bestimmung zugänglich.

Bemerkung: Es gilt nicht $J(t) \cdot G(t) = 1$, sondern, wie wir später beweisen werden, die Ungleichung $J(t) \cdot G(t) \leq 1$. Im Grenzwert $t \rightarrow 0$ gilt jedoch

$$J_0 \cdot G_0 = 1 \quad (13)$$

Es folgt dann aus dem Nichtverschwinden von J_0 auch das Endlichbleiben von G_0 .

8.2 Das Superpositionsprinzip

Den Grundpfeiler der Theorie des linearen visko-elastischen Verhaltens bildet das bereits in 1874 von Boltzmann [115] aufgestellte *Superpositionsprinzip*, das etwa folgendes aussagt: Es sei $\sigma_1(t)$ eine beliebige, von der Zeit abhängige Spannung, die an der Probe die zeitabhängige Deformation $\gamma_1(t)$ hervorruft, und $\sigma_2(t)$ eine andere zeitabhängige Spannung, die an der gleichen Probe die Deformation $\gamma_2(t)$ erzeugt. Die Aussage des Superpositionsprinzipes lautet dann, daß die Summe der beiden Spannungen $\sigma_1(t) + \sigma_2(t)$ gerade die Summe der beiden Deformationen zur Folge hat. In symbolischer Schreibweise:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Wenn } \sigma_1(t) \rightarrow \gamma_1(t) \\ \text{und } \sigma_2(t) \rightarrow \gamma_2(t) \end{array} \right\} \quad \text{dann } \sigma_1(t) + \sigma_2(t) \rightarrow \gamma_1(t) + \gamma_2(t)$$

In mathematischer Fassung gestattet das Superpositionsprinzip, die Deformation zum Zeitpunkt t zu bestimmen, wenn die Vorgeschichte des Spannungsablaufes bekannt ist. Der Spannungsablauf sei im Intervall $(-\infty, t]$ durch die Funktion

$$\sigma(\xi) \quad \text{für} \quad -\infty < \xi \leq t$$

gegeben. Spannung und Deformation sollen beide zum Zeitpunkt $-\infty$ verschwinden. Weiter nehmen wir vorläufig an, daß $\sigma(\xi)$ im ganzen Intervall stetig und stückweise differenzierbar ist. Zur Ableitung des Superpositionsprinzipes denken wir uns den Spannungsablauf durch eine Treppenkurve mit der Stufenbreite $\Delta\xi$ angenähert (Abb. 8.5). Dann können wir die Fläche unter der Spannungs-Zeitkurve aus schmalen, horizontalen Streifen aufbauen. Wir betrachten den schraffierten Streifen, der zum Zeitpunkt ξ beginnt; seine Höhe ist $\sigma(\xi)\Delta\xi$; seine Wirkung ist also die eines Kriechversuches unter der konstanten Spannung $\sigma(\xi)\Delta\xi$, der zum Zeitpunkt ξ einsetzt. Zum Zeitpunkt t ist die Deformation dann

$$\sigma(\xi) \cdot J(t - \xi) \Delta\xi$$

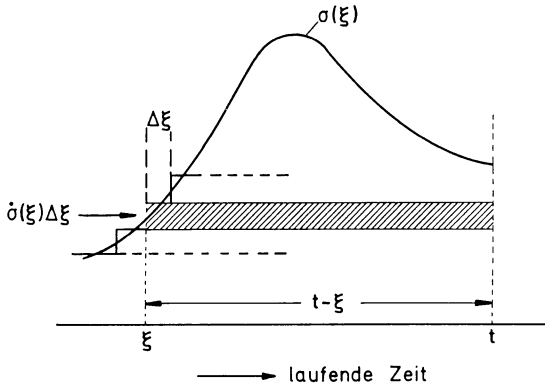


Abb. 8.5. Zerlegung des Spannungsablaufes in horizontale Streifen

Summation aller Beiträge zwischen $-\infty$ und t und Übergang zum Grenzwert $\Delta \xi \rightarrow 0$ ergibt folgenden Ausdruck für die Deformation

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t - \xi) \dot{\sigma}(\xi) d\xi \tag{14}$$

Der Punkt über der Funktion σ deutet die Ableitung nach dem Argument an. Durch partielle Integration des Integrals in (14) findet man folgende Form des Superpositionsprinzipes

$$\gamma(t) = J_0 \sigma(t) + \int_{-\infty}^t \dot{J}(t - \xi) \sigma(\xi) d\xi \tag{15}$$

wobei $\dot{J}(t - \xi)$ eine Abkürzung für den Ausdruck

$$\left[\frac{dJ(y)}{dy} \right]_{y=t-\xi}$$

darstellt. In der Form der Gl. (15) kann das Superpositionsprinzip auch auf einen Spannungsablauf angewendet werden, der stückweise differenzierbar ist und eine endliche Anzahl Sprungstellen endlicher Größe besitzt.

Die *duale Fassung des Superpositionsprinzipes*, in der die Deformation als „Stimulus“ und die Spannung als „Respons“ angesehen werden, gestattet auf ähnliche Weise die Berechnung der Spannung zum Zeitpunkt t , wenn die Vorgeschichte des Deformationsablaufes bekannt ist. Es sei $\gamma(\xi)$ für $-\infty < \xi \leq t$ der Deformationsablauf. Dann ist die Spannung zum Zeitpunkt t durch das Integral

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t - \xi) \dot{\gamma}(\xi) d\xi \tag{16}$$

gegeben, wenn $\gamma(\xi)$ stetig und stückweise differenzierbar ist. Durch partielle Integration findet man

$$\sigma(t) = G_0 \gamma(t) + \int_{-\infty}^t \dot{G}(t - \xi) \gamma(\xi) d\xi \quad (17)$$

In dieser Form kann das Superpositionsprinzip auch auf einen Deformationsablauf angewendet werden, der stückweise differenzierbar ist und eine endliche Anzahl Sprungstellen endlicher Größe besitzt.

Die Gln. (15) bzw. (17) enthalten alle wesentlichen Aussagen der Theorie des linearen visko-elastischen Verhaltens (in Scherung). Die beiden, in den Bereichen $0 < t < \infty$ definierten zeitabhängigen Funktionen $J(t)$ und $G(t)$ sind *charakteristische Funktionen*, die das gesamte visko-elastische Verhalten bei Scherung beschreiben. Man sieht, daß in die Berechnung der Deformation zum Zeitpunkt t die ganze Vorgeschichte der Spannung eingeht. Die Gestalt der Nachwirkungsfunktion $J(t)$ bestimmt die Stärke des Erinnerungsvermögens des Materials.

Das Superpositionsprinzip in der Gestalt der Gln. (15) bzw. (17) bildet die Grundlage der technologischen Beschreibung des mechanischen Verhaltens der polymeren Substanzen. Es erhebt sich also die überaus wichtige Frage, innerhalb welcher Grenzen das Superpositionsprinzip für Polymere Gültigkeit besitzt. Wir verfügen heute noch nicht über ausreichendes experimentelles Material, um diese Frage erschöpfend zu beantworten. Im allgemeinen nimmt man an, daß das Superpositionsprinzip eine richtige Beschreibung des Materialverhaltens liefert, solange die Spannungen nicht allzu hoch und die Deformationen nicht allzu groß sind, d.h. solange $|\sigma| < \sigma_1$ und bzw. oder $|\gamma| < \gamma_1$ gilt.

Die Grenzen des Gültigkeitsgebietes des Superpositionsprinzipes, σ_1 und γ_1 , nennen wir die *Linearitätsgrenzen*. Ihr Wert wird unter anderem von der Genauigkeit der Meßmethode abhängen. Die unten angegebenen Schätzungen beruhen auf einem experimentellen Fehler von etwa 3%. Dies entspricht der Genauigkeit, mit der man heute die Größen J und G bestimmen kann. Der Wert der Linearitätsgrenzen hängt außerdem von der Spannungsgeometrie ab, die dem Versuch zugrunde liegt. Wir müssen erwarten, daß das Linearitätsgebiet bei einfacher Scherung ein anderes ist als bei einachsiger Dehnung oder isotroper Kompression. Die hier angeführten Daten beziehen sich auf einachsige Dehnung. Die Linearitätsgrenzen bei einfacher Scherung sind wahrscheinlich größenordnungsmäßig die gleichen.

Der Übergang vom linearen zum nichtlinearen Kriechverhalten unter einachsiger Zugspannung ist für PVC bei 60 °C in Abb. 8.6 gezeigt. Abbildung 8.6a zeigt die Kriechkurven unter verschiedenen konstanten Zugspannungen über einer logarithmischen Zeitachse, Abb. 8.6b dieselben Kriechkurven nach Division durch den Wert der konstanten Spannung. Bei linearem Kriechverhalten müßten alle Kurven von Abb. 8.6b innerhalb der Meßgenauigkeit in

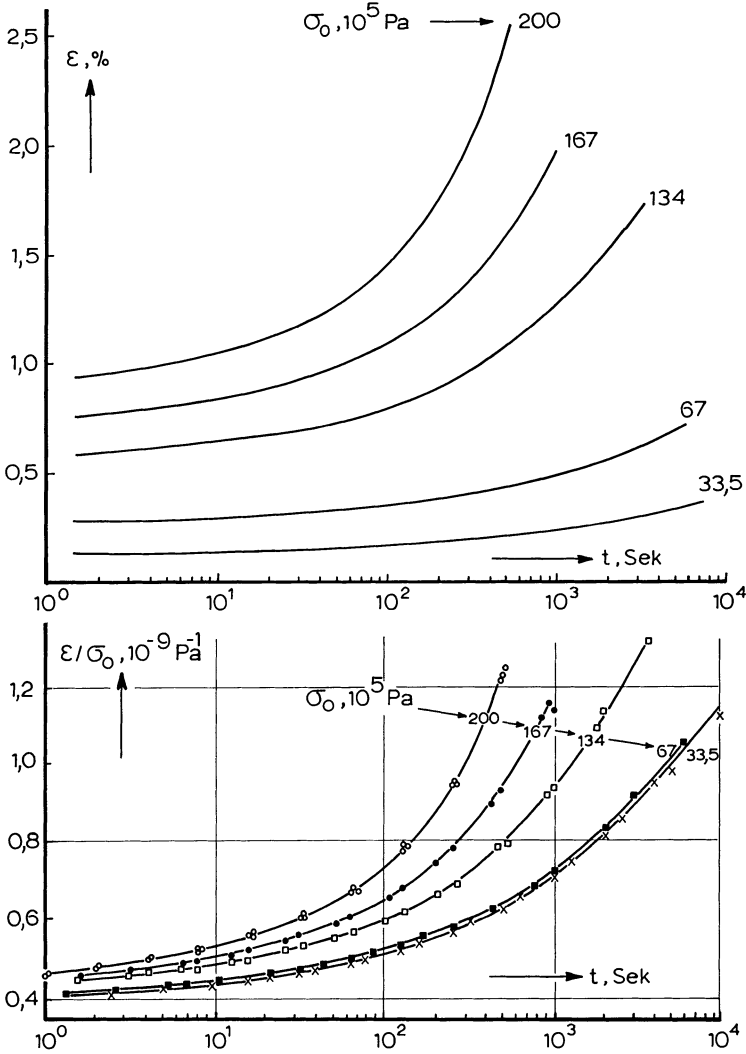


Abb. 8.6. Nichtlineares Kriechverhalten von PVC bei 60°C unter verschiedenen Zugspannungen. a Kriechkurven $\epsilon(t, \sigma_0)$; b Kriechnachgiebigkeiten $\epsilon(t, \sigma_0)/\sigma_0$

eine einzige, zeitabhängige Funktion, die Nachgiebigkeit bei einachsiger Dehnung zusammenfallen. Dies ist lediglich für Zugspannungen bis zu 6.7 N/mm² der Fall. Unter höheren Spannungen verschiebt sich die Nachgiebigkeitskurve systematisch zu kürzeren Zeiten. Aus Abb. 8.6 müssen wir schließen, daß die Linearitätsgrenzen in diesem Fall bei etwa 10 N/mm² liegen. Das Bild vermittelt auch einen allgemein gültigen Eindruck über die Richtung der Abweichungen vom linearen visko-elastischen Verhalten. Dispersionsstufen werden durch sehr hohe Spannungen zu kürzeren Zeiten verschoben.

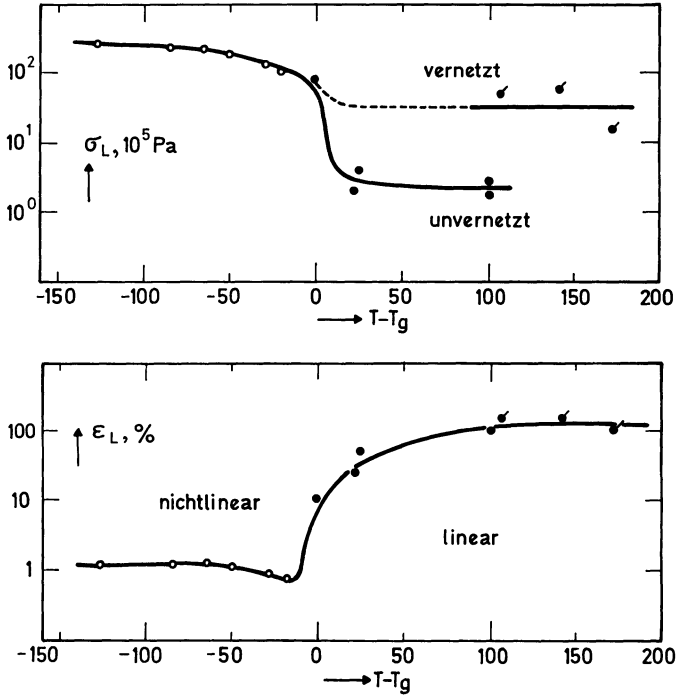


Abb. 8.7. Linearitätsgrenzen σ_1 und ϵ_1 nach 100 sek, als Funktion von $T - T_g$ für die amorphe Polymeren NR, PIB, PC, nach Yannas [116]

Ein systematischer Überblick über die Lage der Linearitätsgrenzen für amorphe Polymere wurde von Yannas [116] gegeben, der Kriech- und Relaxationsversuche unter Spannungen bzw. Deformationen verschiedener Größe an Polycarbonat durchführte. Die Nachgiebigkeit nach einer Kriechzeit von 100 s als Funktion der Spannung zeigt eine ziemlich scharfe Linearitätsgrenze, wie auch der Relaxationsmodul nach einer Relaxationszeit von 100 s (siehe Abb. 8.7). Im Glaszustand liegt die Linearitätsgrenze für die Spannungen zwischen 10 und 20 N/mm², und die Deformationsgrenze um 1%. Im gummi-elastischen Zustand ist die Spannungsgrenze für vernetzte Polymere höher als für unvernetzte. Die Deformationsgrenze liegt dort zwischen 50 und 100%.

Die in Abb. 8.7 dargestellten Grenzen wurden in Tabelle 8.1 zusammengefaßt. Dort wurden auch einige Linearitätsgrenzen teilkristalliner Polymere aus anderer Quelle aufgenommen. In einigen Fällen wurde außer der Spannungsgrenze des Linearitätsgebietes auch die Bruchspannung σ_b , die nach 100 Sekunden im Zeitstandversuch zu Bruch führt, angegeben. Ein Vergleich von σ_b mit σ_1 zeigt, daß nur ein Bruchteil des Deformationsgebietes der Polymeren einer Beschreibung mit Hilfe der linearen visko-elastischen Theorie zugänglich ist.

So ist z.B. für PMMA σ_1 etwa ein Viertel von σ_b .

Tabelle 8.1. Linearitätsgrenzen σ_1 und ε_1 unter einachsiger Zugspannung im Kriech- oder Relaxationsversuch ($t = 100$ s)

Amorphe Polymere	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$	σ_1 in N/mm^2	ε_1 in %	σ_b in N/mm^2	Lit.
Naturkautschuk vernetzt	– 72	35	4,7	150		[120]
		70	5,6	150		[120]
		100	1,5	100		[118] [119]
PIB unvernetzt	– 70	– 70	0,8	10		[122]
		– 45	0,4	50		[122]
		30	0,27	100		[121]
PC	149	23	25	1,2		[116]
		65	22,7	1,2		[116]
		85	22,7	1,2		[116]
		100	17,7	1,1		[116]
		120	12,8	0,85		[116]
		130	10	0,80		[116]
PVC	80	20	15	0,5	54	[117]
		167	0,2	25		[123]
PMMA	105	20	17	0,6	74	[117]
teilkristalline Polymere						
LDPE		20	2,0	1,0	11	[117]
PP		20	4,9	0,4	32	[117]
PA 6.6		20	28	0,9	59	[117]
POM		20	17	0,6	67	[117]

8.3 Spektren

Betrachtet man die Zeitabhängigkeit der Kriechfunktion und des Relaxationsmoduls von Polymeren, so lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

Fall A: Visko-elastisches Verhalten ohne Fließen (Abb. 8.8 oben) und

Fall B: Visko-elastisches Verhalten mit Fließen (Abb. 8.8 unten).

Die Kriechfunktion $J(t)$ ist eine positive Funktion, die im ganzen Bereich monoton ansteigt. Die Steigung von $J(t)$ ist zum Zeitpunkt $t = 0$ maximal und nimmt mit zunehmender Zeit monoton ab. Nach sehr langen Meßzeiten findet man, daß $J(t)$ entweder in eine Gerade mit konstanter positiver Steigung übergeht (Fall B) oder einen endlichen Sättigungswert erreicht (Fall A). In beiden Fällen definieren wir die Steigung der Kriechkurve nach unendlich langer Zeit als *Fluidität* φ_0 und ihren Kehrwert als *Viskosität* η_0 :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \dot{J}(t) = \varphi_0 = 1/\eta_0 \quad (18)$$

Ähnlich wie bei der Definition der Momentanwerte J_0 und G_0 stehen wir auch bei Gl. (18) vor einer prinzipiellen Schwierigkeit: In vielen praktischen Fällen reicht die bei einer Kriechmessung zur Verfügung stehende Zeit nicht aus, um

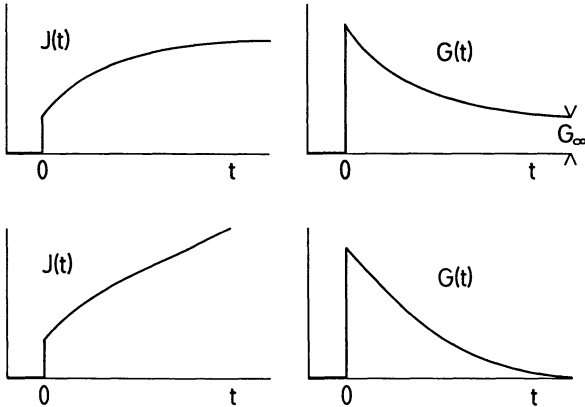


Abb. 8.8. Kriechfunktion und Relaxationsmodul Fall A oben, Fall B unten

den wirklichen Grenzwert zu bestimmen. In diesen Fällen findet man scheinbare Werte von φ_0 , die aber von der Zeitdauer des Experimentes abhängen.

Der Relaxationsmodul $G(t)$ ist eine positive, monoton abnehmende Funktion der Zeit. Seine Steigung ist zum Zeitpunkt $t=0$ am stärksten negativ und nimmt mit zunehmender Zeit monoton zu, um schließlich Null zu werden. Nach langen Meßzeiten relaxiert $G(t)$ entweder auf den Wert Null (Fall B) oder auf einen endlichen positiven Grenzwert (Fall A); in beiden Fällen schreiben wir:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G(t) = G_\infty \quad (19)$$

und nennen G_∞ den *Gleichgewichtswert des Moduls*. Fluidität und Gleichgewichtswert des Moduls sind miteinander verknüpft. Es gilt nämlich für:

Visko-elastisches Verhalten ohne Fließen $\varphi_0 = 0 \quad G_\infty > 0$

Visko-elastisches Verhalten mit Fließen $\varphi_0 > 0 \quad G_\infty = 0$

oder

$$\varphi_0 \cdot G_\infty = G_\infty / \eta_0 = 0 \quad (20)$$

Wir werden die Gültigkeit dieser Gleichung später aus dem Superpositionsprinzip beweisen.

In Abb. 8.9 wurden für den Fall des visko-elastischen Verhaltens mit Fließen auch die Ableitungen von Kriech- und Relaxationsfunktion schematisch angedeutet. Die erste Zeitableitung der Kriechfunktion ist eine positive, monoton abnehmende Funktion der Zeit. Die zweite Zeitableitung muß dementsprechend im gesamten Zeitbereich negativ sein und mit zunehmender Zeit gegen Null streben. Die dritte Zeitableitung ist wieder positiv usw. Man nimmt nun als *Postulat* an, daß diese Monotonie auch für die Ableitungen höherer Ordnung gültig bleibt, d.h. daß

$$J(t) > 0, \quad \dot{J}(t) > 0, \quad \ddot{J}(t) < 0, \quad \dddot{J}(t) > 0, \quad \text{usw.}$$

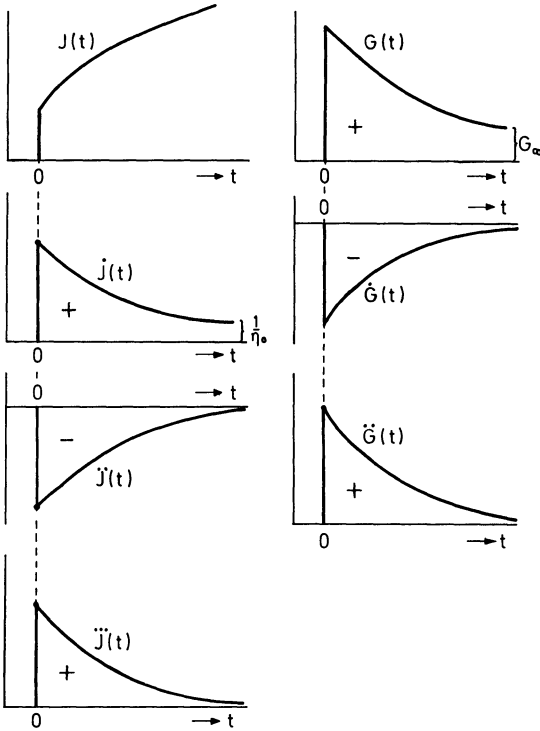


Abb. 8.9. Kriechfunktion, Relaxationsmodul und ihre Zeitableitungen

oder

$$(-1)^{n-1} J^{(n)}(t) \geq 0 \quad \text{für } 0 < t < \infty \quad \text{und } n = 1, 2, 3, \dots \quad (21)$$

Eine positive Funktion, deren Ableitungen mit der Ordnung von Vorzeichen wechseln, nennt man *total monoton*. Die Gln. (21) drücken also aus, daß $\dot{J}(t)$ eine total monotone Funktion sein soll.

Die erste Zeitableitung des Relaxationsmoduls ist eine negative, monoton zunehmende Funktion der Zeit und strebt für lange Zeiten gegen Null. Die zweite Zeitableitung ist positiv, monoton abnehmend usw. Wiederum postulieren wir die totale Monotonie, diesmal von $G(t)$:

$$G(t) > 0, \quad \dot{G}(t) < 0, \quad \ddot{G}(t) > 0, \quad \ddot{G}(t) < 0 \quad \text{usw.}$$

oder

$$(-1)^n G^{(n)}(t) \geq 0 \quad \text{für } 0 < t < \infty \quad \text{und } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (22)$$

Wegen des Superpositionsprinzipes sind die beiden Postulate (21) und (22) nicht voneinander unabhängig. Aus der Gültigkeit des einen folgt die des anderen.

Aus den Postulaten (21) und (22) lassen sich weitgehende Schlußfolgerungen über die mathematische Form der Funktionen $J(t)$ und $G(t)$ ziehen. Ein einfaches Beispiel einer total monotonen Funktion ist die Exponentialfunktion

$$G(t) = a e^{-t/\tau}$$

mit positiven Konstanten a und τ . Ebenso ist eine endliche Summe von Exponentialfunktionen mit positiven Koeffizienten a_i und positiven Zeitkonstanten τ_i total monoton:

$$G(t) = G_\infty + \sum_{i=1}^n a_i e^{-t/\tau_i} \quad (23)$$

Eine weitere Verallgemeinerung ergibt sich, indem man von der Summendarstellung zur Integraldarstellung übergeht.

$$G(t) = G_\infty + \int_0^\infty g(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \quad (24)$$

Hier ist τ eine Integrationsvariable von der Dimension einer Zeit und heißt *Relaxationszeit*. $g(\tau)$ stellt eine willkürliche, nicht negative Funktion von τ dar, das *Relaxationsspektrum*.

Umgekehrt wurde durch Bernstein [124] gezeigt, daß jede total monotone Funktion eine Darstellung der Form (23) oder (24) erlaubt, wobei das Spektrum eine nicht negative Funktion von τ ist. Im Falle der Darstellung (23) spricht man von einem *Linienpektrum*; $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ heißen *Relaxationszeiten*, a_1, a_2, \dots, a_n *Relaxationsstärken*.

Der Unterschied zwischen einem kontinuierlichen Spektrum (24) und einem Linienpektrum (23) ist eine mathematische Formalität. Aufgrund einer experimentell bestimmten Relaxationskurve läßt sich nicht entscheiden, ob man es mit einem Linienpektrum oder mit einem kontinuierlichen Spektrum zu tun hat. Eine zu einem Linienpektrum gehörende Relaxationsfunktion läßt sich stets mit beliebiger Genauigkeit durch ein stetiges Spektrum beschreiben und umgekehrt.

Zur mathematischen Darstellung der Kriechnachgiebigkeit geht man von der Tatsache aus, daß $\dot{J}(t)$ eine total monotone Funktion ist, deren Grenzwert für lange Zeiten durch φ_0 gegeben ist. Das Theorem von Bernstein ergibt die Darstellung

$$\dot{J}(t) = \varphi_0 + \int_0^\infty s(\tau) e^{-t/\tau} d\tau$$

mit einer nicht negativen Funktion $s(\tau)$. Integration dieser Gleichung nach t führt zu der gesuchten Darstellung, wenn wir $\tau s(\tau)$ mit $f(\tau)$ bezeichnen:

$$J(t) = J_0 + \int_0^\infty f(\tau) [1 - e^{-t/\tau}] d\tau + t/\eta_0 \quad (25)$$

Die Integrationsvariable τ heißt hier *Retardationszeit*, die nicht negative Funktion $f(\tau)$ das *Retardationsspektrum*. Ist das Retardationsspektrum ein

Linienspektrum, dann erhalten wir

$$J(t) = J_0 + \sum_{i=1}^m b_i [1 - e^{-t/\bar{\tau}_i}] + t/\eta_0 \quad (26)$$

$\bar{\tau}_1, \bar{\tau}_2, \dots, \bar{\tau}_m$ sind die diskreten *Retardationszeiten*, b_1, b_2, \dots, b_m die *Retardationsstärken*.

Die beiden Integraldarstellungen (24) und (25) sind, abgesehen vom Superpositionsprinzip, die wichtigsten Beziehungen der Theorie des linearen viskoelastischen Verhaltens. Die Postulate der totalen Monotonie der Funktionen $J(t)$ und $G(t)$ – oder, was dasselbe ist, die Existenz positiver Spektren – können natürlich nicht in voller Allgemeinheit bewiesen werden. Man verfügt jedoch in den Ergebnissen mechanischer Untersuchungen polymerer Substanzen über ein ausgiebiges Beweismaterial, das bisher keinerlei Anlaß zu einem Zweifel an der Gültigkeit dieser Postulate gegeben hat.

Kennt man die Form der Spektren $g(\tau)$ oder $f(\tau)$, dann ist die Berechnung von $G(t)$ bzw. $J(t)$ mit Hilfe der Gl. (24) oder (25) relativ einfach ausführbar (numerische Integration oder Tabellen der Laplacetransformation). Das umgekehrte Problem, nämlich die Berechnung von $g(\tau)$ oder $f(\tau)$, wenn $G(t)$ oder $J(t)$ experimentell gemessen wurden, ist mathematisch viel schwieriger. Wir werden deshalb auf die Berechnung von Spektren aus experimentellen Daten meistens verzichten.

Gleichungen (25) oder (26) vermitteln eine Zerlegung der Kriechnachgiebigkeit in drei Komponenten, die sich in einem Kriech- und Erholungsexperiment unterschiedlich verhalten:

$$J(t) = J_0 + \Psi(t) + t/\eta_0 \quad (27)$$

mit

$$\Psi(t) = \int_0^{\infty} f(\tau) [1 - e^{-t/\tau}] d\tau \quad (28)$$

J_0 ... Momentanwert der Nachgiebigkeit, zeitunabhängig, mechanisch reversibel

$\Psi(t)$... verzögerte elastische Nachgiebigkeit, zeitabhängig, mechanisch reversibel

t/η_0 ... Fließen, zeitabhängig, mechanisch irreversibel.

Wenn man die Kriechfunktion zur Gänze gemessen hat, d. h. wenn man sowohl den Momentanwert J_0 , als auch die Viskosität η_0 kennt, ist diese Zerlegung durchführbar (Abb. 8.10). In der Praxis verfügen wir jedoch bei der Messung von Polymeren in den meisten Fällen *nicht* über die erforderliche Information, um die verzögert elastische Komponente von den beiden anderen zu trennen. Man beschreibt das lineare visko-elastische Deformationsverhalten oft durch Ersatzschaltbilder, sog. *lineare visko-elastische Modelle*; diese sind aus linearen Federn und linearen Reibungskolben mittels starrer Verbindungen zusammengesetzt. Die Gesamtverlängerung des Modelles repräsentiert die Scherdeformation γ , die Kraft auf das Modell, die Scherspannung σ . Abbildung 8.11 zeigt das sog. *verallgemeinerte Maxwellmodell*, das aus n parallel geschalteten

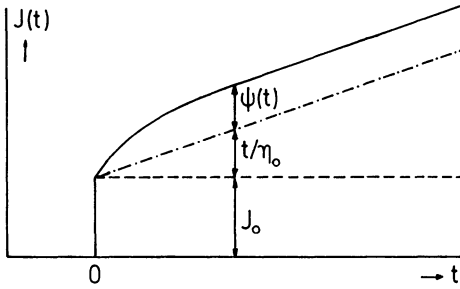


Abb. 8.10. Zerlegung der Nachgiebigkeit

Maxwellmodellen und einer dazu parallel geschalteten Feder aufgebaut ist. Jedes Maxwellmodell besteht aus einer Feder mit der Federkonstanten f_i und einem Reibungskolben mit dem Reibungswiderstand r_i , in Serie.

Man sieht leicht, daß das Spannungsrelaxationsverhalten dieses Modelles durch die Spektraldarstellung (23) beschrieben wird, wobei die Modellkonstanten den Relaxationszeiten und Relaxationsstärken folgendermaßen zuzuordnen sind:

$$a_i = f_i; \quad \tau_i = r_i/f_i \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, n \quad \text{und} \quad G_\infty = f_{n+1}$$

Abbildung 8.12 zeigt das sog. *verallgemeinerte Kelvinmodell*; ein Kelvinelement besteht aus einer Feder, die mit einem Reibungskolben parallel geschaltet ist. Das verallgemeinerte Kelvinmodell ist eine Reihenschaltung von einer Feder, einem Reibungskolben und m Kelvinelementen. Das Kriechverhalten dieses Modelles wird durch die Spektralzerlegung (26) mit folgender Zuordnung beschrieben:

$$\left. \begin{aligned} J_0 &= 1/\bar{f}_0; & \eta_0 &= \bar{r}_{m+1} \\ b_i &= 1/\bar{f}_i \\ \bar{\tau}_i &= \bar{r}_i/\bar{f}_i \end{aligned} \right\} \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, m$$

Das Modell aus Abb. 8.11 beschreibt visko-elastisches Verhalten ohne Fließen; durch Weglassen der letzten Feder ($f_{n+1} = 0$), erhält man ein Modell, das visko-elastisches Verhalten mit Fließen zeigt. Das Modell aus Abb. 8.12 zeigt visko-elastisches Verhalten mit Fließen; durch Weglassen des einzelnen Reibungskolbens ($\bar{r}_{m+1} = \infty$), erhält man ein Modell für visko-elastisches Verhalten ohne Fließen.

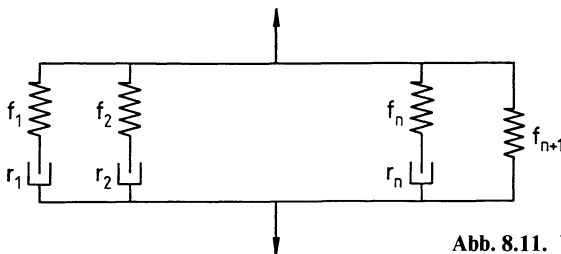


Abb. 8.11. Verallgemeinertes Maxwellmodell

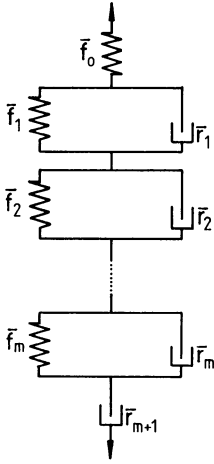


Abb. 8.12. Verallgemeinertes Kelvinmodell

Das in Abb. 8.11 gezeigte Maxwellmodell verhält sich unter Belastung genauso wie ein verallgemeinertes Kelvinmodell ohne einzelnen Reibungskolben ($\bar{r}_{m+1} = \infty$), vorausgesetzt, daß $n = m$ ist und daß zwischen den Parametern beider Modelle bestimmte Zusammenhänge bestehen. Man nennt dann diese beiden Modelle *mechanisch äquivalent*. Ebenso gibt es zu jedem in Abb. 8.12 gezeigten Kelvinmodell ein äquivalentes Maxwellmodell mit $f_{n+1} = 0$ und $n = m + 1$. Für eine ausführliche Beschreibung dieser Zusammenhänge verweisen wir auf [113], [125] und [126].

8.4 Das Kriecherholungsexperiment

Abbildung 8.13 zeigt den Verlauf von Spannung und Deformation während des Kriecherholungsexperimentes und definiert die Begriffe Kriechzeit t_0 , Erholungszeit t' , Rückfederung $r(t_0, t')$ und Restdeformation $\gamma(t_0, t')$. Einsetzen von (2) in Gl. (15) liefert die Deformation während des Erholungsexperimentes:

$$\gamma(t) = \sigma_0 \cdot [J(t) - J(t - t_0)]$$

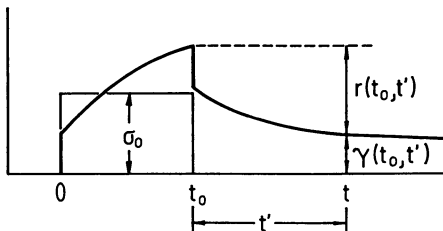


Abb. 8.13. Das Kriecherholungsexperiment

oder

$$\gamma(t_0, t') = \sigma_0 \cdot [J(t_0 + t') - J(t')] \tag{29}$$

$$r(t_0, t') = \sigma_0 \cdot [J(t_0) + J(t') - J(t_0 + t')] \tag{30}$$

Führen wir die Zerlegung (27) in diese Gleichungen ein, so ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$\gamma(t_0, t') = \sigma_0 \cdot [\Psi(t_0 + t') - \Psi(t') + t_0/\eta_0] \tag{31}$$

$$r(t_0, t') = \sigma_0 \cdot [J_0 + \Psi(t_0) + \Psi(t') - \Psi(t_0 + t')] \tag{32}$$

Die Restdeformation besteht also aus der Summe des Fließanteiles $\sigma_0 t_0/\eta_0$ und der Differenz der verzögert elastischen Komponenten zweier Kriechexperimente, die zu den Zeitpunkten $t = 0$ und $t = t_0$ einsetzen. Diese Konstruktion wurde in Abb. 8.14 angedeutet. Der verzögert elastische Deformationsanteil im Erholungsexperiment ist eine monoton abnehmende Funktion der Erholungszeit, die für lange Erholungszeiten gegen Null strebt

$$\lim_{t' \rightarrow \infty} [\Psi(t_0 + t') - \Psi(t')] = 0$$

Deshalb strebt die Restdeformation im Erholungsexperiment für sehr lange Erholungszeiten gegen den Fließanteil während der Kriechperiode

$$\lim_{t' \rightarrow \infty} [\gamma(t_0, t')] = \sigma_0 t_0/\eta_0 \tag{33}$$

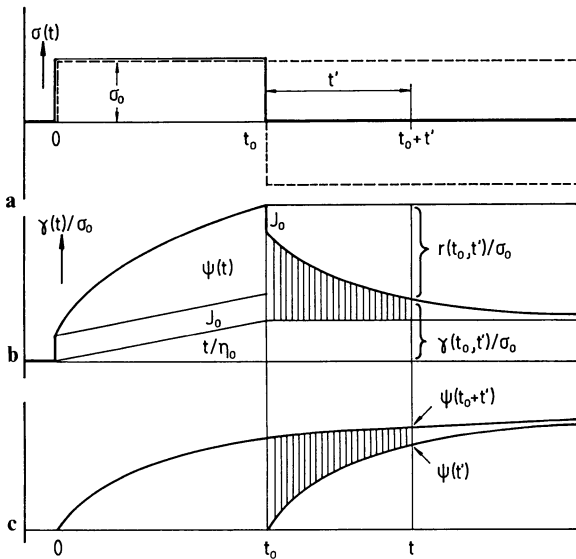


Abb. 8.14. a Das Erholungsexperiment als Summe zweier Kriechexperimente; b Zerlegung der Deformation nach (27); c Konstruktion des verzögert elastischen Deformationsanteils im Erholungsexperiment

Diese Gleichung liefert eine Methode zur Bestimmung der Viskosität bzw. zur Abtrennung des irreversiblen Teiles der Kriechkurve. Daß diese Methode trotzdem in vielen praktischen Fällen nicht zum Ziel führt, liegt daran, daß man oft den Erholungsversuch nicht lange genug ausdehnen kann, um den Grenzwert (33) genügend anzunähern.

Die Rückfederung besteht aus der Summe des momentanen Deformationsanteils $\sigma_0 J_0$ und einer verzögerten Rückfederung, die monoton mit der Erholungszeit und mit der Kriechzeit wächst. Dies sieht man, wenn man (28) in (32) einsetzt:

$$r(t_0, t') = \sigma_0 \left\{ J_0 + \int_0^{\infty} f(\tau) [1 - e^{-t_0/\tau}] \cdot [1 - e^{-t'/\tau}] d\tau \right\} \quad (34)$$

Für sehr lange Kriechzeiten verschwindet die Exponentialfunktion in der ersten eckigen Klammer des Integrals und wir finden:

$$\lim_{t_0 \rightarrow \infty} r(t_0, t') = \sigma_0 \cdot J_R(t') \quad (35)$$

mit

$$J_R(t) = J_0 + \int_0^{\infty} f(\tau) [1 - e^{-t/\tau}] d\tau = J(t) - \frac{t}{\eta_0} \quad (36)$$

Ist die Kriechzeit der vorausgegangenen Kriechperiode ausreichend lange gewesen, dann ist die nachfolgende Rückfederungskurve das Spiegelbild der Kriechkurve ohne den Fließanteil. Man nennt $J_R(t)$ auch die *Kriecherholungsnachgiebigkeit*.

Für sehr lange Kriech- und Erholungszeiten findet man für die maximal mögliche Rückfederung den Grenzwert:

$$\lim_{t_0 = \infty; t' = \infty} r(t_0, t') = \sigma_0 \cdot \left\{ J_0 + \int_0^{\infty} f(\tau) d\tau \right\} = \sigma_0 \cdot J_e \quad (37)$$

Die Größe

$$J_e = \lim_{t \rightarrow \infty} J_R(t) = J_0 + \int_0^{\infty} f(\tau) d\tau \quad (38)$$

heißt deshalb *stationäres Rückstellvermögen*; die Höhe des stationären Rückstellvermögens verschafft einen Einblick in den Verformungs- und Orientierungsgrad der Makromoleküle bei stationärer Strömung und steht in direktem Zusammenhang mit verschiedenen molekularen Theorien.

8.5 Verlauf der Kriechfunktion für amorphe Polymere

Wir fassen unsere Betrachtungen über die Zerlegung der Kriechfunktion und des Relaxationsmoduls folgendermaßen zusammen: Die Größen J_0 , G_0 , $\varphi_0 = 1/\eta_0$, G_∞ , J_e und die Funktion $\Psi(t)$ lassen sich mathematisch durch Grenzübergänge definieren. Sie sind jedoch, abgesehen von einigen günstigen Ausnahmefällen, im allgemeinen einer direkten experimentellen Bestimmung nicht zugänglich.

Die Größen, die wir stets bestimmen können, sind Kriechfunktion und Relaxationsmodul als Funktion der Zeit über einem endlichen Abschnitt der logarithmischen Zeitachse

$$J(t), G(t) \quad \text{in} \quad t_{\min} < t < t_{\max}$$

wobei t_{\min} die Zeitdifferenz zwischen „Anlegen der konstanten Spannung bzw. Deformation“ und dem ersten signifikanten Meßpunkt bedeutet und t_{\max} von der Geduld des Experimentators und der Stabilität der Meßinstrumente und des Materials abhängt. In günstigen Fällen gilt für Kriech- und Relaxationsexperimente $t_{\min} \cong 0,1 \text{ s}$, $t_{\max} \cong 1 \text{ Jahr} \cong 3 \cdot 10^7 \text{ s}$. Obwohl dann mehr als $8^{1/2}$ Zehnerpotenzen als *experimentelles Fenster* zur Verfügung stehen, reicht dies nicht aus, um alle Relaxationsvorgänge eines amorphen Polymeren nacheinander bei einer Temperatur zu erfassen.

Die Kriechfunktion ändert sich bei Polymeren als Funktion der Zeit so stark und in einem so ausgedehnten Zeitbereich, daß eine übersichtliche Darstellung in einem einzigen Bild nur in doppelt logarithmischer Auftragung möglich ist. Eine schematische Darstellung der Nachgiebigkeit als Funktion der Zeit wurde für ein amorphes Polymer in Abb. 8.15 gegeben. Aus Gründen, die in Kürze in Erscheinung treten werden, haben wir darauf verzichtet, die Einteilung der logarithmischen Zeitachse genauer anzudeuten.

In doppelt-logarithmischer Auftragung zeigt die Kriechfunktion eine Reihe von *Dispersionsstufen*. Jede Dispersionsstufe ist der Ausdruck einer Relaxationserscheinung, die dem Auftauen eines molekularen Vorganges entspricht, der in dem Gebiet einen Beitrag zur Deformierbarkeit des Materials zu leisten beginnt. Wenn wir das Bild von links nach rechts durchlaufen, dann werden die

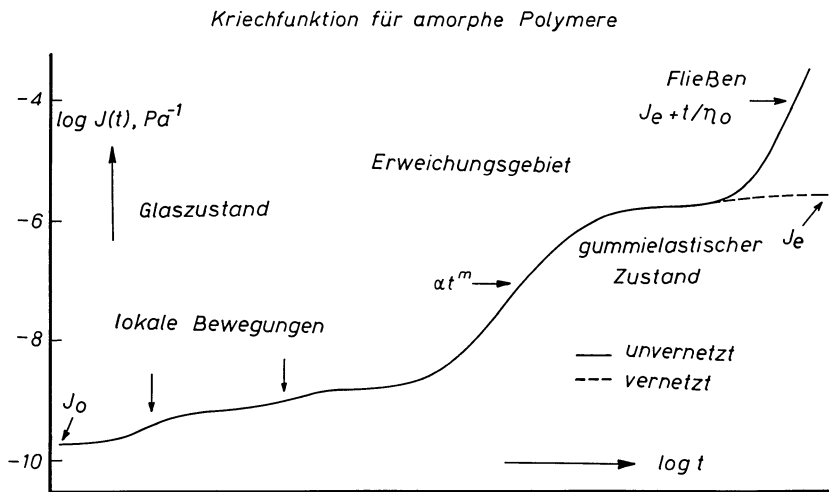


Abb. 8.15. Verlauf der Kriechfunktion als Funktion der Kriechzeit in doppelt-logarithmischer Auftragung für amorphe, unvernetzte Polymere (durchgezogen) und für amorphe, vernetzte Polymere (gestrichelt)

molekularen Einheiten, die an der entsprechenden Bewegung beteiligt sind, immer größer.

Bei sehr kurzen Zeiten ist die Nachgiebigkeit minimal und von der Größenordnung $J_0 \cong 3$ bis $5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$. Dort werden bei Anlegen mechanischer Kräfte lediglich Van der Waals-Bindungen, Valenzbindungen und Valenzwinkel verzerrt. Das Material verhält sich dort starr, elastisch und spröde. Da Van der Waals-Bindungen viel „weicher“ sind, als kovalente Bindungen, bestimmen die ersteren hauptsächlich die Größe von J_0 [127].

Nach etwas längeren Zeiten findet man Dispersionsstufen, die zu einer mäßigen Erhöhung der Nachgiebigkeit führen (die Nachgiebigkeiten wachsen in diesen Stufen auf das 1,5- bis 2fache). Diese Stufen sind stets mit Bewegungen von kleinen Teilen der Polymermoleküle verknüpft: Drehungen oder Konformationsänderungen von Seitengruppen oder lokale Bewegungen kurzer Stücke der Hauptkette. Man nennt diese Relaxationserscheinungen *sekundäre Dispersionserscheinungen im Glaszustand*. Das Material verhält sich auch nach diesen Stufen noch hart und glasartig, obwohl es oft dort einen Teil seiner spröden Eigenschaften verliert.

Dem Glaszustand folgt eine sehr starke Dispersionsstufe, das *Erweichungsgebiet* oder der *Glas-Kautschuk-Übergang*. Diese Dispersionsstufe erstreckt sich über 6 bis 8 Zehnerpotenzen der Zeitachse und führt zu Werten der Nachgiebigkeit, die das 100- bis 10000fache der Werte im Glaszustand erreichen können. Die Steigung der Kriechfunktion in doppelt – logarithmischer Auftragung ist dort näherungsweise konstant und erreicht Werte, die von Polymer zu Polymer verschieden sind, aber im allgemeinen zwischen den Grenzen 0,50 und 0,90 liegen. Eine Näherungsgleichung für J im Erweichungsgebiet ist also

$$\log J(t) \cong m \cdot \log t + C \quad \text{oder} \quad J(t) \cong \alpha t^m \quad \text{mit} \quad 0,5 < m < 0,9 \quad (39)$$

Der molekulare Vorgang, der dem Erweichungsprozeß zugrunde liegt, ist die Änderung der Gestalt der Fadenmoleküle, die unter dem Einfluß der mechanischen Spannung im Laufe der Zeit entknäueln und orientiert werden. Dies führt zu viel größeren Verformungsmöglichkeiten und daher zu viel höheren Werten der Nachgiebigkeit, als die Vorgänge im Glaszustand.

An das Erweichungsgebiet schließt sich der *gummi-elastische Zustand* (oder das *gummi-elastische Plateau*) an, in dem die Kriechfunktion (in doppelt-logarithmischer Auftragung) wieder angenähert horizontal verläuft. Dort gilt:

$$J \cong 1/(nkT) \cong 10^{-6} \quad \text{bis} \quad 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \quad (40)$$

Für *vernetzte amorphe Polymere* (unterbrochen gezeichnete Kurve) bleibt die Nachgiebigkeit näherungsweise konstant und ihr Wert stellt auch den Grenzwert der Kriechkurve für sehr lange Zeiten dar $J(\infty) = J_e$, da diese Stoffe kein Fließen zeigen. Der molekulare Vorgang, der der Deformation im gummi-elastischen Zustand zugrunde liegt, ist die Gestaltsänderung der Fadenmoleküle unter dem Einfluß der mechanischen Kräfte. Die Größe der Gestaltsänderung wird durch die Entropiekräfte der Wärmestöße begrenzt, die die orientierten Moleküle in ihre isotrope Gestalt zurückzutreiben suchen. Der

Wert der Nachgiebigkeit im gummi-elastischen Zustand läßt sich mit Hilfe der *Theorie der Kautschukelastizität* berechnen und erweist sich als umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur, T und zur Anzahl der Vernetzungspunkte pro Volumeneinheit, n .

Auch *unvernetzte amorphe Polymere* mit einem ausreichend hohen Molekulargewicht weisen ein gummielastisches Gebiet auf, das wir als *gummi-elastisches Plateau* bezeichnen. Der Grund liegt in der Anwesenheit von Verschlaufungen der Moleküle, die vorübergehend denselben Effekt haben wie permanente Vernetzungspunkte. In diesem Fall gilt dort Gl. (40) mit $n = n_e =$ Anzahl der Verschlaufungspunkte pro Volumeneinheit.

Nach einiger Zeit werden jedoch die Verschlaufungen gelöst, und die Moleküle werden unter dem Einfluß der Scherkräfte relativ zueinander verschoben. Deshalb schließt sich bei unvernetzten Polymeren an das gummi-elastische Plateau das *Fließgebiet (die Schmelze)* an, wo die Nachgiebigkeit wiederum stark ansteigt. Am Ende des Fließgebietes gilt die Näherungsgleichung

$$J(t) \simeq J_e + t/\eta_0 \quad (41)$$

so daß die Steigung in doppelt-logarithmischer Auftragung schließlich den Wert 1 erreicht.

Das in Abb. 8.15 gezeigte Bild stellt für amorphe unvernetzte Polymere insofern eine Vereinfachung dar, als sich für diese Stoffe zwischen dem gummi-elastischen Plateau und dem Fließgebiet noch eine weitere Relaxationserscheinung zeigt. Diese wird als *Verschlaufungsübergang* bezeichnet, da sie mit einer Umlagerung der Verschlaufungen des temporären Netzwerkes in Zusammenhang gebracht wird. Betrachtet man die Kriechnachgiebigkeit $J(t)$, so wird der Verschlaufungsübergang von der bereits großen additiven Komponente t/η_0 maskiert; er wird jedoch in der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$, die diesen Fließterm nicht enthält, deutlich sichtbar.

In Abb. 8.16 ist der Verlauf von $J(t)$ und $J_R(t)$ gegen t in doppelt-logarithmischer Darstellung vom Anfang des gummi-elastischen Plateaus bis zum stationären Fließzustand, in dem Gl. (41) gilt, gezeigt. Die Kurven beziehen sich auf ein engverteiltes und ein breitverteiltes Polymer mit etwa dem gleichen

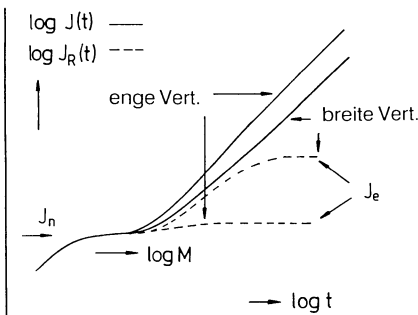


Abb. 8.16. Kriechnachgiebigkeit (durchgezogen) und Kriecherholungsnachgiebigkeit (gestrichelt) als Funktion der Zeit für Polymere mit enger und breiter Molekulargewichtsverteilung

Mittelwert M_w . Die Stufenhöhe des Verschlaufungsüberganges hängt von der Breite der Molekulargewichtsverteilung ab. Während $J(t)$ und $J_R(t)$ am Anfang des Plateaus den Wert J_n besitzen, der vom Molekulargewicht und seiner Verteilung unabhängig ist, wächst der Wert von $J_R(t)$ bis zu seinem Grenzwert J_e . Das Verhältnis J_e zu J_n kann bei breitverteilten Polymeren einen Wert von 10 bis 1000 erreichen, während es bei vielen engverteilten nur noch zwei bis drei ausmacht. In der Kriechkurve äußert sich der Unterschied in der Verteilungsbreite in der Form des Überganges vom Plateau zum Fließzustand; dieser vollzieht sich bei breiten Verteilungen allmählicher als bei engen. Die Viskosität ist bei breiten Verteilungen mit gleichem M_w höher als bei engen. Die in Abb. 8.15 gezeigte Kurve beschreibt den Verlauf der Nachgiebigkeit bei einer Temperatur. Der Einfluß einer Änderung der Temperatur besteht nun in großen Zügen aus einer Verschiebung der Lage der Dispersionsgebiete in der Zeitachse, ohne daß die Höhe der Dispersionsstufen oder die Form der Kurven bei doppelt-logarithmischer Auftragung sich wesentlich ändern. Man nennt diese – empirisch gefundene – Tatsache die *Zeit-Temperatur-Verschiebung*. Eine Erhöhung der Temperatur verschiebt alle Relaxationserscheinungen zu kürzeren Zeiten. Die Größe dieser Verschiebung in der logarithmischen Zeitachse ist für das Erweichungsgebiet und für den Anfang des Fließgebietes etwa gleich groß. Für die sekundären Relaxationserscheinungen ist diese Verschiebung geringer. Abbildung 8.17 zeigt den Einfluß der Temperatur auf die Gestalt der Kriechfunktion eines unvernetzten, amorphen Polymeren. Da die Verschiebung verschiedener Relaxationsprozesse verschieden stark ist, findet man, daß die Dispersionsstufen bei höheren Temperaturen näher zusammenrücken. In der Abbildung wurde auch die Breite des experimentellen Fensters [t_{\min} , t_{\max}] angedeutet. Wie man sieht, überdeckt dieses Fenster nur einen Bruchteil der gesamten Zeitachse. Es ist also unmöglich, die Kurve in Abb. 8.15 bei einer einzigen Temperatur zur Gänze zu bestimmen. Vielmehr mißt man verschiedene Ausschnitte aus dieser Kurve bei verschiedenen Temperaturen und konstruiert dann das Bild von Abb. 8.15 mit Hilfe der Zeit-Temperatur-Verschiebung.

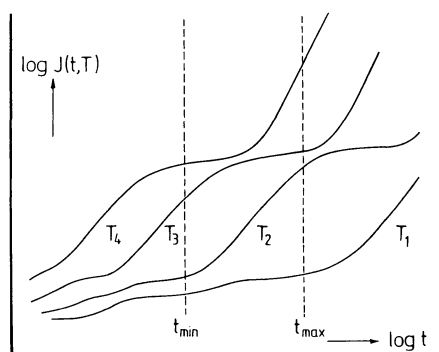


Abb. 8.17. Verlauf der Kriechfunktion als Funktion der Kriechzeit für unvernetzte amorphe Polymere bei verschiedenen Temperaturen ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$)

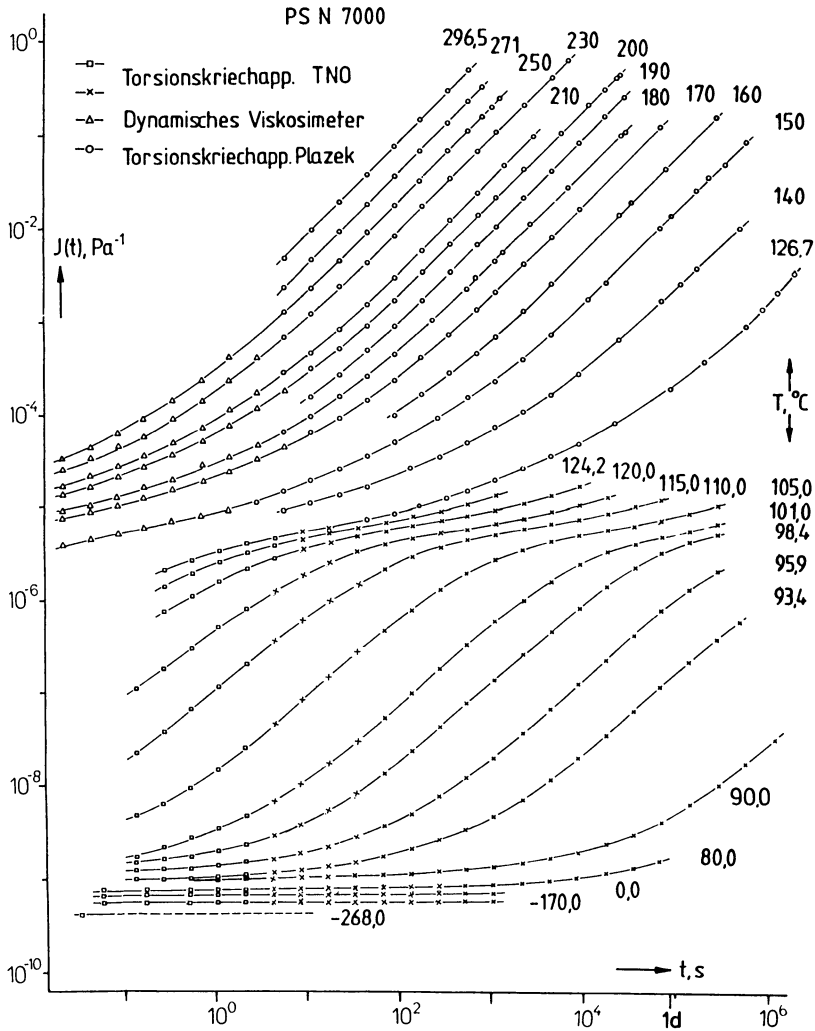


Abb. 8.18. Scherkielchnachgiebigkeit für Polystyrol gegen die Kriechzeit bei verschiedenen Temperaturen, in doppel-logarithmischer Darstellung

Wir besprechen als Beispiel den Verlauf der Kriechfunktion von zwei amorphen unvernnetzten, handelsüblichen Kunststoffen. Der erste ist ein Standardpolystyrol mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung, die in Abb. 2.2 diskutiert wurde. Abbildung 8.18 zeigt die Kriechnachgiebigkeit dieses Kunststoffes in doppel-logarithmischer Darstellung in allen Aggregatzuständen von extrem tiefen Temperaturen bis zur Zersetzungsgrenze. Das Bild zeigt J über einer logarithmischen Zeitachse von 7 Zehnerpotenzen, wobei die Nachgiebigkeit selbst über 9 Zehnerpotenzen variiert.

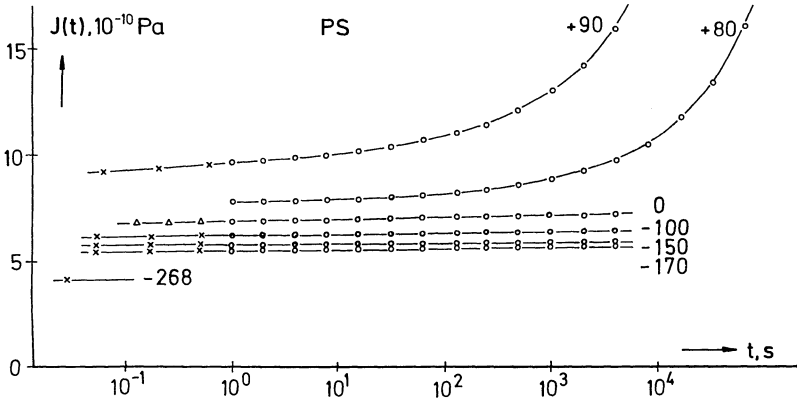


Abb. 8.19. Nachgiebigkeit als Funktion der Zeit, in einfach-logarithmischer Auftragung, für PS bei verschiedenen Temperaturen im Glaszustand

Die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Kriechnachgiebigkeit ist in den verschiedenen Temperaturgebieten (Aggregatzuständen) sehr unterschiedlich. Das Kriechverhalten im Glaszustand ist in Abb. 8.19 noch einmal dargestellt. Um die schwache Zeit- und Temperaturabhängigkeit in diesem Gebiet wiedergeben zu können, wurde für dieses Bild eine lineare Auftragung der Nachgiebigkeit gegen den Logarithmus der Kriechzeit gewählt. Man sieht, daß von niedrigen Temperaturen ($-170\text{ }^{\circ}\text{C}$) bis zum Anfang des Glasüberganges ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) die Kriechfunktion nur wenig von der Temperatur und ganz schwach von der Zeit abhängt. Das PS läßt sich also in diesem Aggregatzustand näherungsweise als ein linear elastisches Material mit schwach temperaturabhängigem Schermodul beschreiben. Dies ist darauf zurückzuführen, daß PS in diesem Temperaturgebiet keine nennenswerten Dispersionsgebiete aufweist. In Abb. 8.19 wurde auch der voraussichtliche Wert der Nachgiebigkeit bei $-268\text{ }^{\circ}\text{C}$, d.h. 5 K über dem absoluten Nullpunkt angedeutet [127].

Der Verlauf der Kriechfunktion im Erweichungsgebiet ist aus Abb. 8.18 gut ersichtlich. Die gesamte Breite der Dispersionsstufe des Glas-Kautschuk-Überganges erstreckt sich hier über 7 Zehnerpotenzen der Zeitachse, die Stufenhöhe beträgt 3,6 Zehnerpotenzen der Nachgiebigkeit. Die Steigung der Kriechkurve in doppelt-logarithmischer Auftragung erreicht einen Maximalwert von etwa 0,89. Die Zeit-Temperatur-Verschiebung ist hier am stärksten. Eine Temperaturänderung von 3 K verschiebt die Kriechkurven um eine Zehnerpotenz in der Zeitachse. In diesem Gebiet sind die mechanischen Eigenschaften des Materials extrem von Temperatur und Kriechzeit abhängig. Das Kriechverhalten im gummi-elastischen Plateau und in der Schmelze ersieht man auch aus Abb. 8.18. Das gummi-elastische Plateau ist bei diesem Polymer nur undeutlich ausgebildet; insbesondere ist der Wert von $\log J(t)$ im Plateau nicht konstant, sondern steigt mit zunehmendem $\log t$. Dies hängt – wie schon erwähnt – mit der breiten Molekulargewichtsverteilung des Polymeren zusammen. Bei nahezu monodispersen Polymeren findet man ein deutlicher ausge-

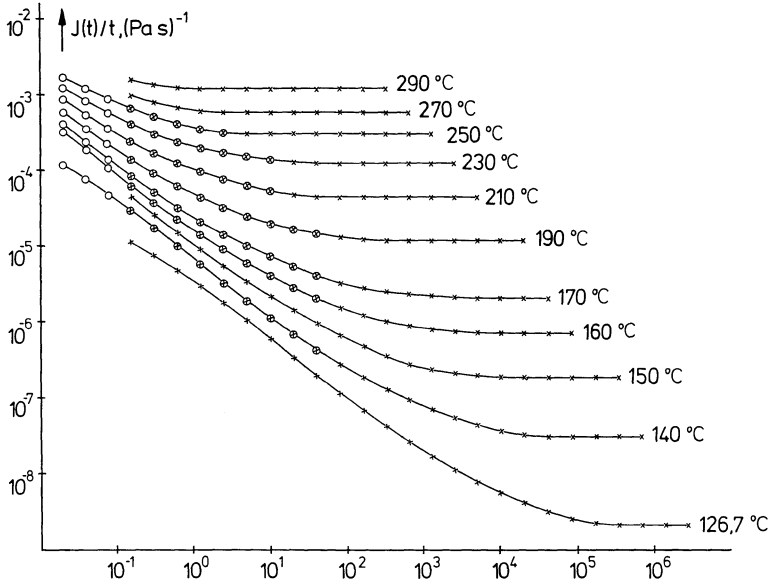


Abb. 8.20. $J(t)/t$ gegen t in doppelt-logarithmischer Auftragung für PS im gummi-elastischen Plateau und in der Schmelze, nach Pfandl [128]

prägte gummi-elastisches Plateau, in dem $\log J$ gegen $\log t$ fast horizontal verläuft.

Bei hohen Temperaturen und nach langen Kriechzeiten geht das Polymere in den Zustand des stationären Fließens über. In diesem Zustand kann die Kriechkurve in doppelt-logarithmischer Darstellung durch eine Gerade mit der Steigung 1 beschrieben werden. In diesem Gebiet ist auch die Viskosität aus dem Grenzübergang

$$\varphi_0 = 1/\eta_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \dot{J}(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} J(t)/t \quad (42)$$

zu bestimmen, wie in Abb. 8.20 angedeutet. In dieser Abbildung wurde das Verhältnis $J(t)/t$ gegen t in doppelt-logarithmischer Darstellung aufgetragen. $J(t)/t$ ist eine mit der Zeit monoton fallende Funktion, die schließlich ein absolutes Minimum erreicht und dann horizontal bleibt. Erst dann ist der stationäre Fließzustand erreicht. Aus dem Wert des horizontalen Plateaus kann die reziproke Viskosität ermittelt werden. Man sieht, daß im vorliegenden Fall die Viskosität im Temperaturgebiet zwischen 140 und 290 °C bestimmt werden kann. Allerdings muß zu der Bestimmung der Viskosität bei 140 °C die Kriechmessung $10^5 \text{ s} = 30 \text{ h}$ lang fortgesetzt werden!

Aus Gl. (36) folgt, daß sich Kriecherholungsnachgiebigkeit und Kriechnachgiebigkeit nur durch den Viskositätsterm t/η_0 unterscheiden. Eine Abschätzung von t/η_0 zeigt, daß bis zum Anfang des gummi-elastischen Plateaus $J_R(t)$ und $J(t)$ ununterscheidbar sein müssen. Die Kriecherholungsnachgiebigkeit ist für das in Abb. 8.18 beschriebene Polymer in Abb. 8.21 in doppelt-logarithmi-

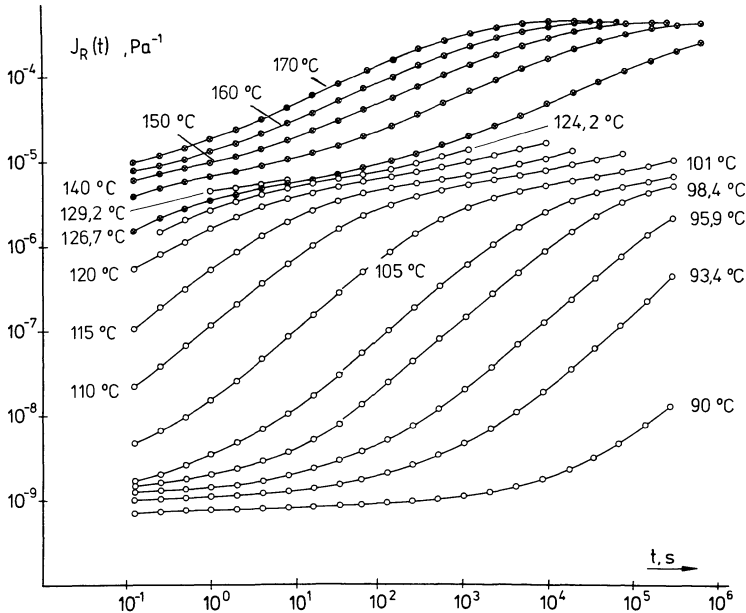


Abb. 8.21. Kriecherholungsnachgiebigkeit für Polystyrol gegen die Kriechzeit bei verschiedenen Temperaturen, in doppelt-logarithmischer Darstellung nach Link [129]

scher Auftragung gezeigt [129]. Eine direkte Messung von $J_R(t)$ war erst von Temperaturen von 140°C an möglich. Für die Temperatur von $126,7^\circ\text{C}$ wurde von der sogenannten *Leaderman-Technik* Gebrauch gemacht [130]: Der stationäre Fließzustand wurde durch Kriechen bei erhöhter Temperatur (170°C) eingestellt, dann wurde auf die gewünschte Temperatur abgekühlt und die Rückfederung der entlasteten Probe gemessen. Dieser Technik liegt die Annahme zugrunde, daß der stationäre Zustand, der sich einmal bei einer hohen Temperatur eingestellt hat, auch nach dem Abkühlen auf tiefere Temperaturen erhalten bleibt, solange der Spannungszustand der Probe konstant gehalten wird. Wenn diese Hypothese stimmt, ist es möglich, stationäres Fließen in vertretbarer experimenteller Zeit bei höherer Temperatur zu erreichen und anschließend sowohl die Viskosität aus der Kriechgeschwindigkeit als auch die Erholungsnachgiebigkeit bei tieferen Temperaturen zu bestimmen.

Abbildung 8.21 zeigt, daß $J_R(t)$ neben dem Glas-Kautschuk Übergang noch eine weitere deutlich ausgeprägte Relaxationsstufe, den Verschlaufungsübergang aufweist. Dieser wird noch deutlicher, wenn man ihn in halb-logarithmischer Darstellung betrachtet (Abb. 8.22). Aus dieser Abbildung ersieht man die überaus große Stufenhöhe dieses Überganges; ferner erkennt man, daß der Grenzwert $J_R(\infty) = J_e$ von der Temperatur unabhängig zu sein scheint. Der vergrößerte Ausschnitt links oben zeigt den Anfang des Verschlaufungsüberganges und das Ende des Glas-Kautschuk-Überganges.

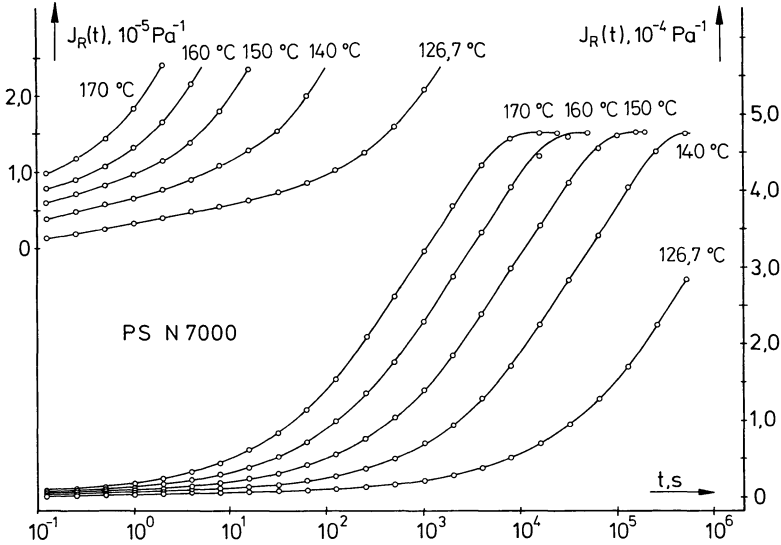


Abb. 8.22. Verschlaufungsübergang für PS in halb-logarithmischer Darstellung nach Link [129]; links oben: 10-fach vergrößerter Ausschnitt

Die Wahl der Achseneinteilung beeinflusst die Form von $J(t)$ und $J_R(t)$ sehr stark, wie schon die Gegenüberstellung der Abb. 8.21 und 8.22 zeigte. Dies wird noch viel ausgesprochener, wenn man die Form der Kriechkurven in doppelt-logarithmischer Darstellung mit ihrer Form in doppelt-linearer Darstellung vergleicht. Wir haben dies für einige Beispiele der in Abb. 8.18 gezeigten Kriechkurven und der in Abb. 8.21 gezeigten Kriecherholungskurven getan. Das Resultat findet man in den nachfolgenden Abbildungen. Abbildung 8.23 zeigt die Kriechnachgiebigkeit im Glaszustand und im Anfang des Glas-Kautschuk-Überganges. Im Glaszustand haben die Kriechkurven die

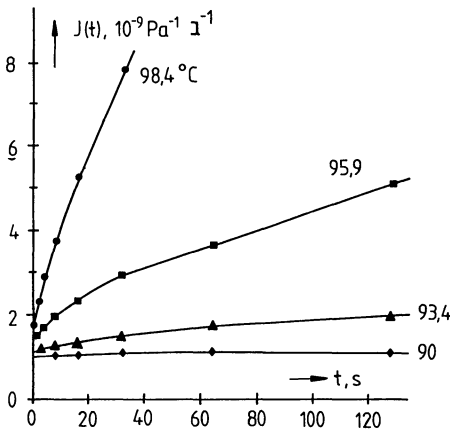


Abb. 8.23. Kriechfunktion $J(t)$ gegen t für PS im Glaszustand und in der Glasflanke des Erweichungsgebietes

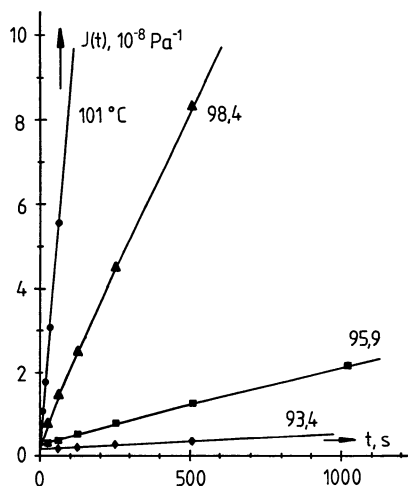


Abb. 8.24. Kriechfunktion $J(t)$ gegen t für PS im unteren Mittelteil des Glas-Kautschuk-Überganges

Gestalt eines rein elastischen Materials mit einem Momentanwert $J_g \approx 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ (also größer als der Tieftemperaturmomentanwert J_0 !) und bleiben dann konstant. Bei etwas höheren Temperaturen sieht man den Anfang des Glas-Kautschuk-Überganges als zusätzliche verzögert-elastische Komponente, die sich mit zunehmender Temperatur schnell vergrößert.

Abbildung 8.24 zeigt einen Ausschnitt aus dem unteren Mittelteil des Glas-Kautschuk-Überganges. Dabei wurden Nachgiebigkeitsachse und Zeitachse je um einen Faktor 10 gestaucht. Hier erscheinen die Kriechkurven als Summe eines sehr kleinen Momentanwertes J_g und eines verzögert elastischen Teiles, der fast linear mit der Zeit wächst. Die kleine negative Krümmung der Kurven ist nur zu erkennen, wenn man die Zeitachse weit genug dehnt. Das Polymer verhält sich also in diesem Gebiet angenähert wie ein einzelnes Maxwell-Element. Doch ist die ganze Deformation dort im Prinzip noch reversibel. Allerdings ist es nicht möglich, im Rückstellexperiment die vollständige Kriecherholung abzuwarten, die um viele Größenordnungen der Zeit länger dauern würde als das vorangegangene Kriechexperiment. Also erscheint auch im Rückstellversuch die Deformation als *scheinbar* irreversibel.

In Abb. 8.25 ist die Nachgiebigkeitsachse um einen weiteren Faktor 10 gestaucht. Das Verhalten im oberen Mittelteil des Glas-Kautschuk-Überganges ähnelt dem aus Abb. 8.24. Der Momentanwert erscheint jedoch jetzt unmeßbar klein, die Krümmung der Kriechkurven ist etwas deutlicher.

Abbildung 8.26 zeigt das Nachgiebigkeitsverhalten am Ende des Glas-Kautschuk-Überganges bzw. am Anfang des gummi-elastischen Plateaus. Ein unmeßbar kleiner Momentanwert wird von einem sehr stark gekrümmten verzögert elastischen Teil gefolgt. Das Verhalten kann hier näherungsweise durch ein einzelnes Kelvin-Element beschrieben werden.

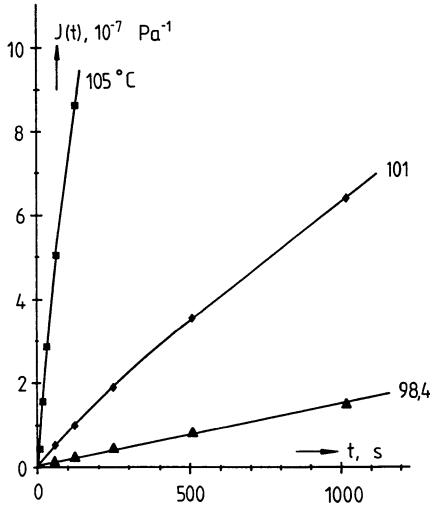


Abb. 8.25. Kriechfunktion $J(t)$ gegen t für PS im oberen Mittelteil des Glas-Kautschuk-Überganges

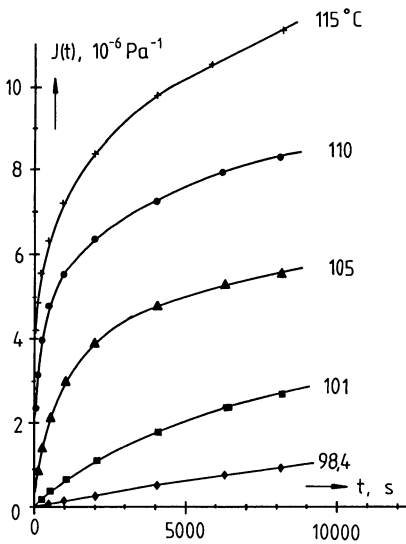


Abb. 8.26. Kriechfunktion $J(t)$ gegen t für PS im Anfang des gummi-elastischen Plateaus

Abbildung 8.27 zeigt das Nachgiebigkeitsverhalten im gummi-elastischen Plateau. Hier wurde erstmals für die Temperaturen von 150 und 160 °C auch die Kriech-Erholungsnachgiebigkeit (gestrichelt) mit eingezeichnet. Die Kriechkurven erwecken den Anschein eines Momentanwertes in der Größenordnung zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ und 10^{-5} Pa^{-1} , der jedoch schwer bestimmbar ist und bei Dehnen der Zeitachse kleiner wird. Zu diesem kommt ein verzögert

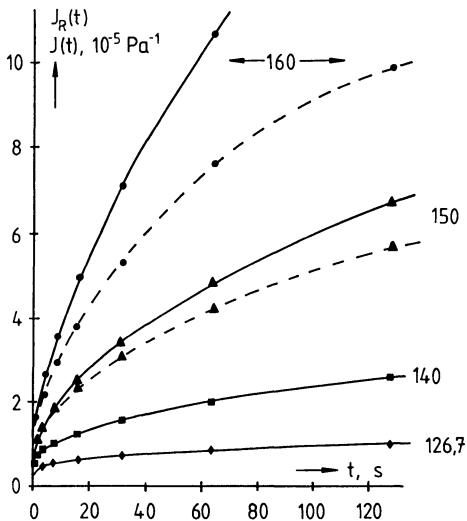


Abb. 8.27. Kriechfunktion $J(t)$ und Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ gegen t für PS im gummi-elastischen Plateau

elastischer Anteil, der bereits den Verschlaufungsübergang enthält. Schließlich findet man hier einen signifikanten Beitrag des Fließtermes, wie man aus dem Unterschied der Kurven $J(t)$ und $J_R(t)$ ersieht.

Abbildung 8.28 und 8.29 zeigen schließlich die Kriechfunktion und die Kriecherholungsnachgiebigkeit im Anfang des Fließgebietes. Die Kriechkurven sind näherungsweise Gerade mit verschiedener Steigung, die auf der Ordinate einen positiven Achsenabschnitt abschneiden. Die Steigung der Kriechkurven ist dort jedoch noch höher als im stationären Fließzustand, der Achsenabschnitt ist noch kleiner als der Wert von J_e ! Die Kriecherholungsnachgiebigkeit ist in diesem Gebiet um einen Faktor 100 niedriger und zeigt den verzögert elastischen Verlauf des Verschlaufungsüberganges zu seinem horizontalen Grenzwert J_e .

Das Kriechverhalten von Polymethylmethacrylat ist in doppelt-logarithmischer Darstellung in Abb. 8.30 bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. PMMA unterscheidet sich von PS durch ein stark ausgeprägtes sekundäres Dispersionsgebiet im Glaszustand. Man erkennt den entsprechenden Anstieg der Nachgiebigkeit im Temperaturbereich zwischen -40°C und $+50^\circ\text{C}$. Die doppelt-logarithmische Steigung der Kriechkurve in diesem sekundären Dispersionsgebiet ist jedoch gering, etwa 0,03. Das Haupterweichungsgebiet liegt zwischen 100 und 130°C . Die Breite der Dispersionsstufe beträgt hier 7 bis 8 Zehnerpotenzen der Zeitachse, die Stufenhöhe etwa 2,8 Zehnerpotenzen der Nachgiebigkeit. Die doppelt-logarithmische Steigung der Kriechkurve erreicht einen Maximalwert von 0,65. Das gummi-elastische Plateau ist besser ausgeprägt als beim PS. Die Messungen erstreckten sich nicht bis in das Fließgebiet. Über das Kriechverhalten teilkristalliner Polymere ist viel weniger bekannt, als

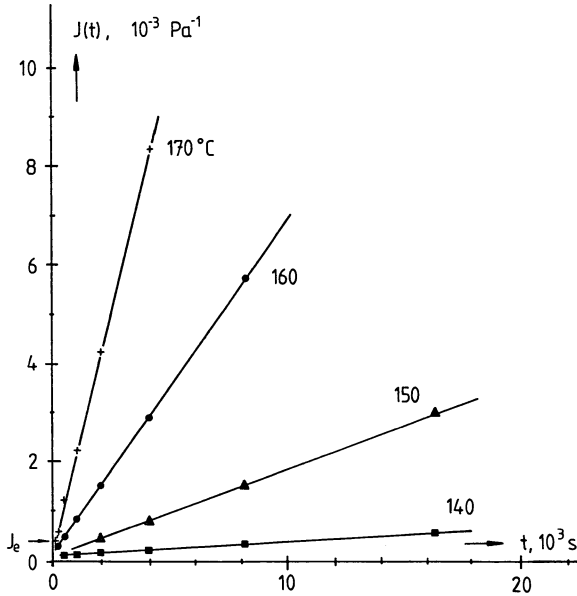


Abb. 8.28. Kriechfunktion $J(t)$ gegen t für PS im Anfang des Fließgebietes

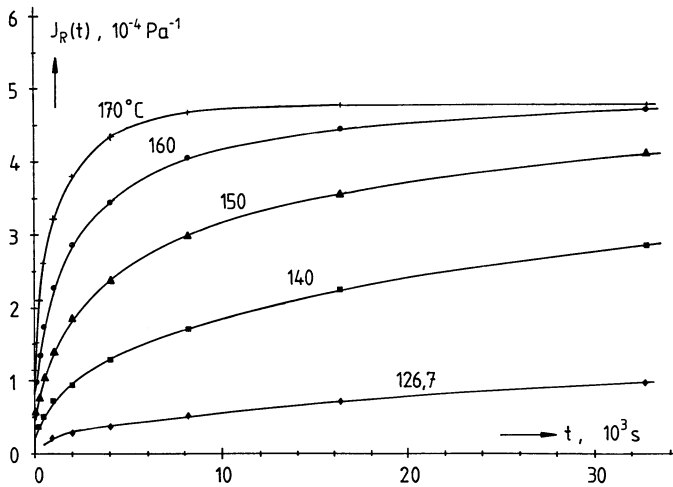


Abb. 8.29. Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ gegen t für PS im Anfang des Fließgebietes

über das der amorphen. Deshalb ist es auch noch nicht möglich, für teilkristalline Polymere eine ähnlich systematische Übersicht zu geben, wie dies oben für die amorphen geschehen ist. Wir zeigen jedoch als Beispiel in Abb. 8.31 das Scherkriechverhalten von HDPE. Unterhalb der Schmelztemperatur, bei $T \leq 129^\circ\text{C}$, wurde das Scherkriechverhalten im Torsionskriechap-

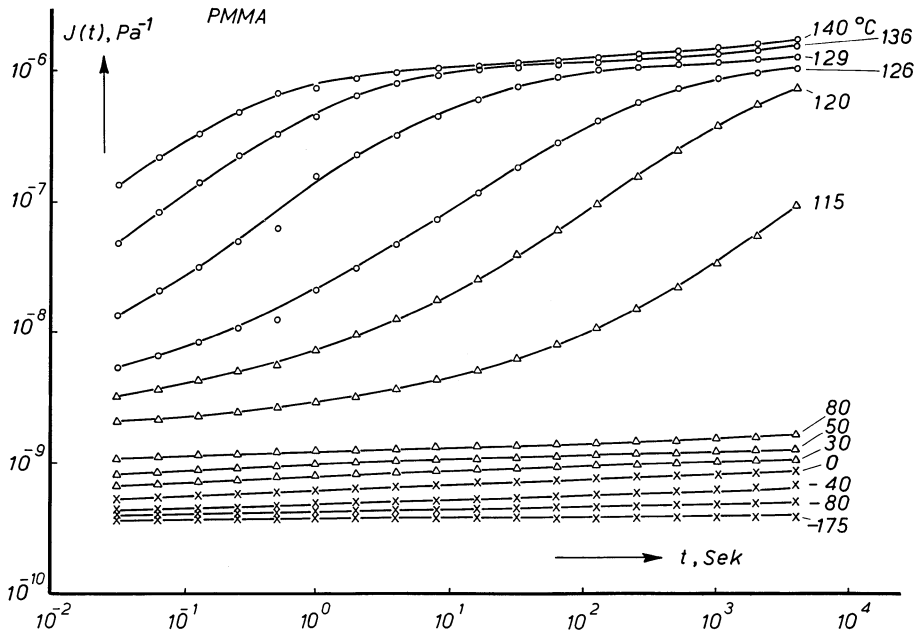


Abb. 8.30. Scherkriechnachgiebigkeit für PMMA gegen die Kriechzeit bei verschiedenen Temperaturen, in doppelt-logarithmischer Darstellung

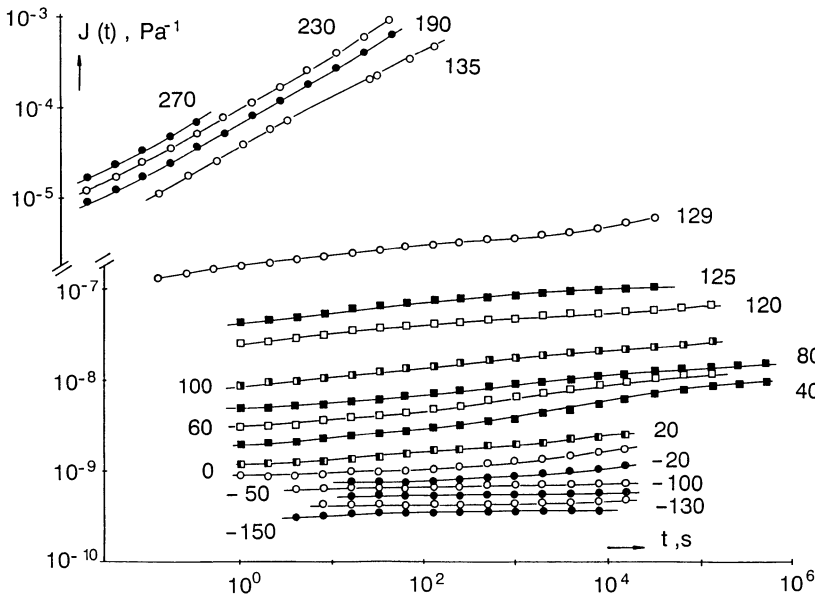


Abb. 8.31. Scherkriechnachgiebigkeit für HDPE GF 4760 gegen die Kriechzeit bei verschiedenen Temperaturen, in doppelt-logarithmischer Darstellung

parat bestimmt (vgl. Abschn. 11.4), oberhalb 135°C , wurde $J(t)$ aus Daten berechnet, die mit dem dynamischen Viskosimeter bestimmt wurden. Das Loch zwischen dem Kriechverhalten im ungeschmolzenen und geschmolzenen Zustand ist in Wirklichkeit noch größer, als es in Abb. 8.31 erscheint, da die Ordinate in dieser Abbildung unterbrochen wurde.

Ein Vergleich von Abb. 8.18 mit 8.31 zeigt, daß teilkristalline Polymere keine ausgeprägten Relaxationsstufen aufweisen. Der Einfluß der Temperatur äußert sich viel stärker in einer vertikalen Verschiebung der Niveaus der Kriechkurven, als in einer horizontalen Verschiebung der Zeitlage von Relaxationsstufen. Die doppelt logarithmische Steigung der Kriechkurven ist im ganzen Gebiet unterhalb T_m sehr gering.

8.6 Der Zusammenhang zwischen Kriechen und Relaxation

Da die beiden Gleichungen des Superpositionsprinzipes (15) und (17) denselben Sachverhalt ausdrücken, nämlich einen Zusammenhang zwischen dem Spannungsablauf und dem Deformationsablauf, können die beiden Funktionen $G(t)$ und $J(t)$ nicht voneinander unabhängig sein. Vielmehr sind sie durch eine Integralgleichung miteinander verknüpft, die wir folgendermaßen ableiten:

Wir berechnen mit Hilfe von (17) den zum Kriechexperiment zugeordneten Spannungsablauf, indem wir $\gamma(t) = 0$ für $t < 0$ und $\gamma(t) = J(t)$ für $t > 0$ einsetzen; das Resultat ist für $t > 0$ die Gleichung

$$\sigma(t) = G_0 J(t) + \int_0^t \dot{G}(t - \xi) J(\xi) d\xi$$

Wegen der Definition des Kriechexperimentes muß diese Spannung für alle positiven Werte von t gleich 1 sein. Dies liefert die gesuchte Gleichung:

$$1 = G_0 J(t) + \int_0^t \dot{G}(t - \xi) J(\xi) d\xi \quad (43)$$

Durch partielle Integration erhält man die dazu duale Gleichung

$$1 = J_0 G(t) + \int_0^t \dot{J}(t - \xi) G(\xi) d\xi \quad (44)$$

Beide Gleichungen lassen sich einmal nach der Zeit t integrieren und erhalten dann die symmetrische Form:

$$\int_0^t G(t - \xi) J(\xi) d\xi = \int_0^t J(t - \xi) G(\xi) d\xi = t \quad \text{für } 0 \leq t < \infty \quad (45)$$

Differenziert man Gl. (45) nach der Zeit t , so ergeben sich Gln. (43) und (44). Die vier Gln. (43) bis (45) sind also vollkommen äquivalent. Jede dieser Gleichungen stellt eine Integralgleichung dar, aus der sich die Kriechfunktion berechnen läßt, wenn die Relaxationsfunktion gegeben ist oder umgekehrt.

Ist die Kriechfunktion (Relaxationsmodul) *in analytischer Form* explizit bekannt, dann erlauben diese Gleichungen manchmal eine Berechnung des Relaxationsmoduls (Kriechfunktion). Natürlich ist dies nur für mathematisch einfache Ausdrücke möglich. Zwei für die Praxis nützliche Beispiele sollen später behandelt werden.

Vorerst ziehen wir einige allgemeine Schlußfolgerungen aus den Integralgleichungen. Setzen wir in (43) $t = 0$, dann ergibt sich der bereits früher erwähnte Zusammenhang zwischen den Momentanwerten der Kriechfunktion und des Relaxationsmoduls (13).

Addieren wir zu Gl. (44) die folgende Identität

$$-J(t) \cdot G(t) = -J_0 G(t) - \int_0^t G(t) \dot{J}(\xi) d\xi$$

dann finden wir:

$$1 - J(t) \cdot G(t) = \int_0^t \dot{J}(\xi) [G(t - \xi) - G(t)] d\xi \tag{46}$$

Da die Kriechfunktion eine monoton wachsende, und die Spannungsrelaxationsfunktion eine monoton abnehmende Funktion der Zeit ist, sind beide Faktoren unter dem Integral in (46) positiv für alle ξ und daher muß das Integral größer oder gleich Null sein. Hieraus ergibt sich die wichtige Ungleichung von *Zener* [131] für das Produkt von Kriechfunktion und Spannungsrelaxationsmodul:

$$0 < J(t) \cdot G(t) \leq 1 \quad \text{für alle } t > 0 \tag{47}$$

Abweichungen dieses Produktes vom Werte 1 können also nur in einer Richtung auftreten. Wir werden sehen, daß solche Abweichungen im Bereich der Dispersionsstufen und im Fließgebiet auftreten.

Wir zeigen zwei Anwendungen der Gl. (45). Wenn sich die Kriechfunktion in einem weiten Bereich der logarithmischen Zeitachse durch einen einfachen analytischen Ausdruck annähern läßt $J(t) \simeq J_N(t)$, dann kann man mit Hilfe von Gl. (45) einen analytischen Ausdruck $G_N(t)$ ableiten, der dann im gleichen Zeitbereich eine Näherung für die Relaxationsfunktion darstellen wird: $G(t) \simeq G_N(t)$.

So läßt sich die Kriechfunktion im Erweichungsbereich näherungsweise als Potenz der Zeit darstellen

$$J(t) \simeq J_N(t) = \alpha \cdot t^m \tag{48}$$

wobei α und m positive Konstante sind und m zwischen 0 und 1 liegt. Es läßt sich leicht zeigen, daß die zugehörige Spannungsrelaxationsfunktion durch

$$G(t) \simeq G_N(t) = \beta \cdot t^{-m} \tag{49}$$

angenähert wird. Zum Beweis setzen wir (48) und (49) in (45) ein und finden

$$t = \int_0^t J_N(t - \xi) G_N(\xi) d\xi = t \cdot \alpha \cdot \beta \int_0^1 y^{-m} (1 - y)^m dy$$

Das Integral ist ein Produkt von zwei Γ -Funktionen und gestattet die einfache Darstellung [132]

$$\int_0^1 y^{-m}(1-y)^m dy = \Gamma(1+m) \cdot \Gamma(1-m) = \frac{m\pi}{\sin(m\pi)}$$

Die Integralgleichung (45) ist also erfüllt, wenn wir $\alpha \cdot \beta = [\sin(m\pi)]/(m\pi)$ setzen. Damit ergibt sich für das „Zener“-Produkt

$$\text{im Erweichungsbereich} \quad J(t) \cdot G(t) \simeq \frac{\sin(m\pi)}{m\pi} \quad (50)$$

Für die in der Praxis vorkommenden Werte von $m = 0,5; 0,7; 0,9$ ist obiges Produkt beispielsweise 0,64; 0,37; 0,11.

Als Näherung läßt sich diese Gleichung auch in solchen Fällen verwenden, in denen die Kriechfunktion nicht streng der Voraussetzung (48) gehorcht. Dann deuten wir m als die *mittlere doppelt-logarithmische Steigung* der Kriechkurve in einem gewissen Zeitbereich. Ist insbesondere diese Steigung gering, wie im Glaszustand, dann finden wir durch Reihenentwicklung der Sinusfunktion:

$$\text{in den sekundären} \quad J(t) \cdot G(t) \simeq 1 - m^2 \cdot \frac{\pi^2}{6} = 1 - 1,6 m^2 \quad (51)$$

Dispersionsgebieten

Hieraus folgt zum Beispiel, daß das Produkt $J \cdot G$ im Glaszustande nur sehr wenig von 1 abweichen kann [$m \simeq 0,1 \rightarrow J \cdot G \simeq 0,98$].

Ein anderer praktisch wichtiger Fall ist der Verlauf der Kriechfunktion im stationären Fließgebiet eines unvernetzten amorphen Polymeren. Dort läßt sich die Kriechfunktion durch den Ausdruck

$$J(t) \simeq J_N(t) = J_e + t/\eta_0 = J_e[1 + t/\tau_e] \quad (41)$$

annähern, wobei

$$\tau_e = J_e \eta_0 \quad (52)$$

gesetzt wurde. Die zugehörige Spannungsrelaxationsfunktion ist durch

$$G(t) \simeq G_N(t) = \frac{1}{J_e} \cdot e^{-t/\tau_e} \quad (53)$$

gegeben, wie man sich durch Einsetzen von (41) und (53) in (45) leicht überzeugt. Während im Fließgebiet die doppelt-logarithmische Steigung der Kriechfunktion gegen den Grenzwert Eins strebt, fällt die Spannungsrelaxationsfunktion dort immer steiler gegen Null. Die doppelt-logarithmische Steigung von $G(t)$ gegen t strebt schließlich gegen $-\infty$. Das Produkt $G \cdot J$ wird daher im Fließgebiet schnell verschwinden.

Eine schematische Darstellung des Relaxationsmoduls als Funktion der Zeit wurde für amorphe Polymere in Abb. 8.32 gegeben. Die Spannungsrelaxationskurve ist in doppelt-logarithmischer Auftragung näherungsweise das Spiegelbild der Kriechkurve (vgl. Abb. 8.15). Jeder Dispersionsstufe in der Kriechfunktion entspricht eine solche in der Relaxationsfunktion. In loga-

Relaxationsmodul für amorphe Polymere

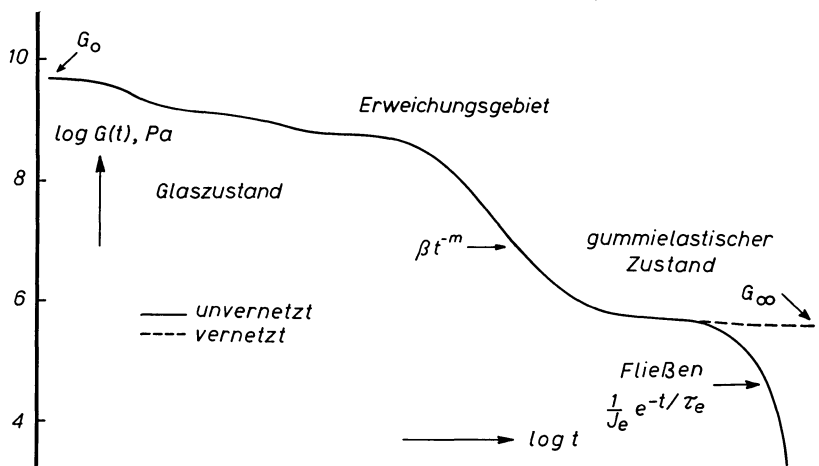


Abb. 8.32. Verlauf der Spannungsrelaxationsfunktion als Funktion der Zeit in doppelt-logarithmischer Auftragung für amorphe, unvernetzte Polymere (ausgezogen) und für amorphe, vernetzte Polymere (strichliert)

rithmischer Auftragung sind dabei Stufenhöhen und Lagen der Dispersionsstufen ungefähr dieselben. Bei sehr kurzen Zeiten (tiefen Temperaturen) ist der Modul konstant und von der Größenordnung $G_0 \approx 2$ bis $3 \cdot 10^9$ Pa. Dann findet man im Glaszustand die den sekundären Relaxationserscheinungen entsprechenden Dispersionsstufen. An den Glaszustand schließt sich das Erweichungsgebiet an, wo der Logarithmus des Moduls etwa linear mit dem Logarithmus der Zeit abnimmt. Nach Gl. (48) und (49) ist in doppelt-logarithmischer Auftragung die Steigung des Moduls dort etwa gleich dem negativen Werte der Steigung der Kriechfunktion. Nach dem Erweichungsgebiet finden wir den gummi-elastischen Bereich, in dem der Modul wieder annähernd horizontal verläuft. Für vernetzte, amorphe Polymere bleibt der Modul im gummi-elastischen Zustand näherungsweise konstant und erreicht den Grenzwert $G_\infty = 1/J_e$, dessen Größe dem Vernetzungsgrad und dem Wert der absoluten Temperatur proportional ist. Für amorphe, unvernetzte Polymere schließt sich an das gummi-elastische Plateau das Fließgebiet an. Dort hört die Symmetrie zwischen Kriech- und Relaxationsfunktion auf. Während sich die doppelt-logarithmische Steigung der Kriechfunktion asymptotisch dem Wert Eins nähert und diesen nicht überschreitet, nimmt die doppelt-logarithmische Steigung der Relaxationsfunktion fortwährend weiter ab und strebt schließlich gegen $-\infty$.

Aus unseren Betrachtungen folgt auch der Verlauf des Produktes von Kriechfunktion und Relaxationsmodul als Funktion der Zeit (siehe Abb. 8.33). Nach der Ungleichung von Zener ist dieses Produkt stets kleiner als oder höchstens gleich Eins. Bei sehr kurzen Zeiten ist $G \cdot J = 1$. Bei den sekundären Relaxationserscheinungen durchläuft es kleine Minima, die jedoch

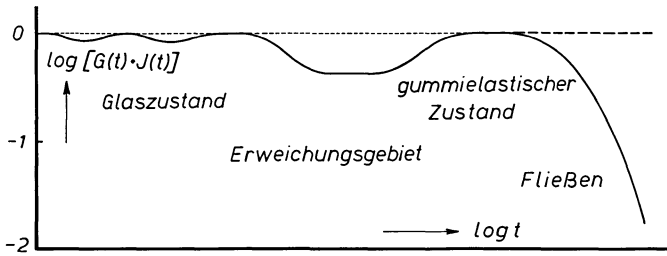


Abb. 8.33. Verlauf des Produktes von Relaxationsmodul und Kriechfunktion als Funktion der Zeit in doppelt-logarithmischer Auftragung für amorphe, unvernetzte Polymere (ausgezogen) und für amorphe, vernetzte Polymere (strichliert)

höchstens einige Prozente von 1 abweichen (Gl. (51)). Erst im Erweichungsgebiet wird $G \cdot J$ wesentlich kleiner als Eins. Es zeigt dort Minima, die von Polymer zu Polymer verschieden sind, aber im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,6 liegen. Nach dem Erweichungsgebiet steigt $G \cdot J$ wiederum gegen den Wert Eins und bleibt für vernetzte, amorphe Polymere sehr nahe an Eins. Für unvernetzte, amorphe Polymere fällt $G \cdot J$ im Fließgebiet gegen Null.

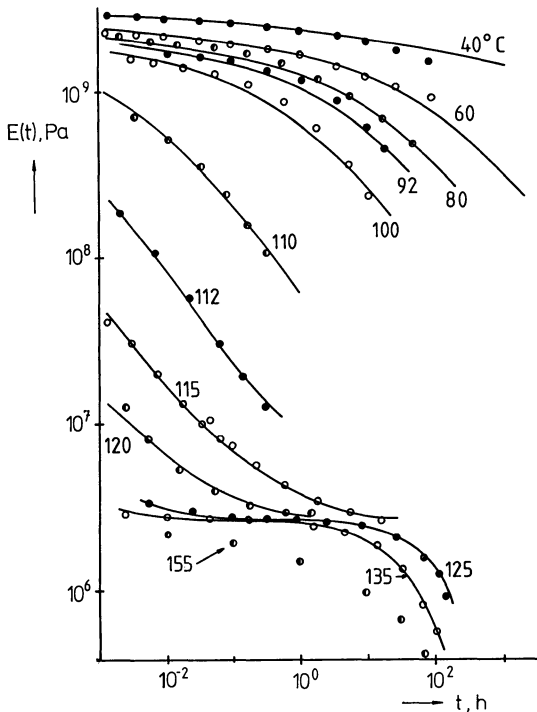


Abb. 8.34. Dehnrelaxationsmodul als Funktion der Zeit für PMMA nach [133]

Das experimentelle Fenster ist für Relaxationsmessungen etwa gleich groß wie für Kriechmessungen. Es ist daher nicht möglich, die Kurve aus Abb. 8.32 bei einer einzigen Temperatur zu bestimmen. Wiederum benützt man die Zeit-Temperatur-Verschiebung, um aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen das Bild von Abb. 8.32 zu konstruieren.

Relaxationsmessungen an Polymeren wurden von Tobolsky und Mitarbeitern in einachsiger Dehnung ausgeführt [133], [134], [135]. Der Relaxationsmodul in Dehnung, $E(t)$ zeigt als Funktion der Zeit und Temperatur ein ähnliches Verhalten wie der Schubmodul $G(t)$. Für amorphe Polymere ist $E(t)$ im Glaszustande etwa 2,5 bis 2,7 mal so groß wie $G(t)$. Im Erweichungsgebiet, im gummi-elastischen Bereich und im Fließgebiet hat $E(t)$ genau den dreifachen Wert von $G(t)$.

Der Dehnmodul für PMMA ist in Abb. 8.34 als Funktion der Zeit für verschiedene Temperaturen gezeigt [133]. In dieser Abbildung sind alle vier Gebiete des Polymeren, der Glaszustand, das Erweichungsgebiet, das gummi-elastische Gebiet und das Fließgebiet erkennbar. Den Dehnmodul von hochmolekularem Polyisobutylene zeigt Abb. 8.35. Mit Hilfe der Zeit-Temperatur-Verschiebung konstruierte Tobolsky hieraus den Verlauf des Spannungsrelaxationsmoduls $E(t)$ in einem weiten Zeitbereich bei 25 °C. In Abb. 8.36 wurden diese Daten in doppelt-logarithmischer Auftragung für drei Polyisobu-

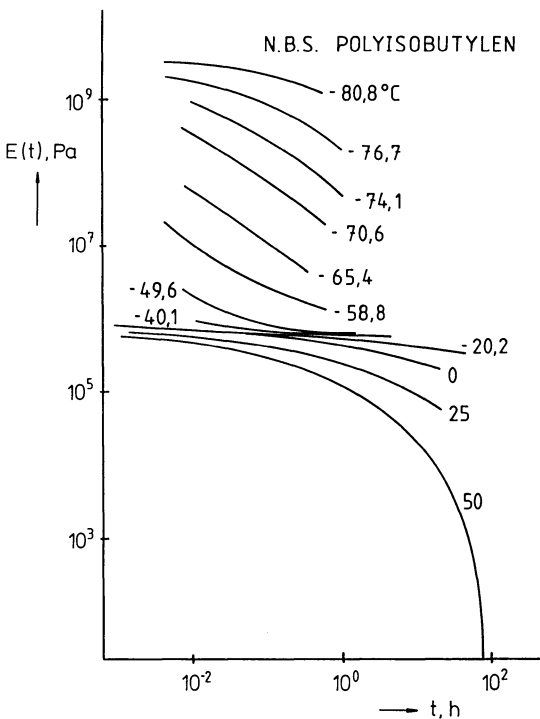


Abb. 8.35. Dehnrelaxationsmodul als Funktion der Zeit für PIB nach [134]

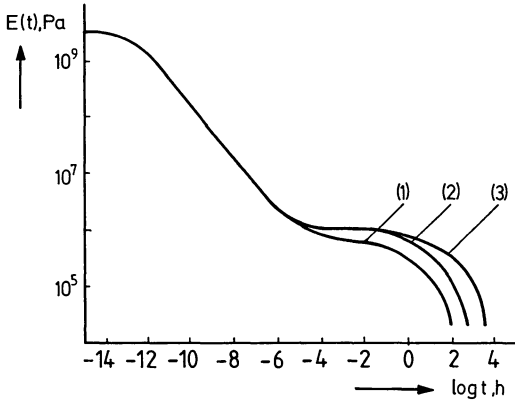


Abb. 8.36. Dehnrelaxationsmodul nach Reduktion auf 25 °C für drei Polyisobutylene verschiedenen Molekulargewichtes nach [135]. (1) $M_v = 1,36 \cdot 10^6$, (2) $M_v = 2,80 \cdot 10^6$, (3) $M_v = 6,60 \cdot 10^6$ g/mol

tylene verschiedenen Molekulargewichtes wiedergegeben [135]. Im Glaszustand und im Erweichungsbereich ist der Verlauf des Relaxationsmoduls vom Molekulargewicht unabhängig, sobald dieses einen gewissen minimalen Wert überschritten hat. Die Breite des gummi-elastischen Gebietes wächst jedoch sehr stark mit der Höhe des Molekulargewichtes. Die Ausdehnung des gummi-elastischen Plateaus in der logarithmischen Zeitachse ist proportional zu $3,4 \cdot \log M$.

Schließlich leiten wir noch eine Anzahl häufig verwendeter Zusammenhänge ab, die die charakteristischen Größen der Kriechfunktion mit denen des Relaxationsmoduls verbinden. Wir ersetzen in (45) $J(t)$ und $G(t)$ durch ihre Spektraldarstellungen (25) und (24), vertauschen die Reihenfolge der Integrationen und führen die Integration nach der Variablen ξ aus. Wir erhalten die folgende Gleichung:

$$A(t) + B(t) + C(t) - D(t) + E(t) + F(t) + H(t) - K(t) = t \quad (54)$$

wobei folgende Abkürzungen verwendet wurden:

$$\begin{aligned}
 A(t) &= J_0 \cdot G_\infty \cdot t & B(t) &= J_0 \int_0^\infty \tau g(\tau) [1 - e^{-t/\tau}] d\tau \\
 C(t) &= G_\infty \cdot t \int_0^\infty f(\varrho) d\varrho & D(t) &= G_\infty \int_0^\infty \varrho f(\varrho) [1 - e^{-t/\varrho}] d\varrho \\
 E(t) &= \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty d\varrho g(\tau) f(\varrho) \left\{ \tau [1 - e^{-t/\tau}] + \frac{\varrho \tau}{\varrho - \tau} [e^{-t/\tau} - e^{-t/\varrho}] \right\} \\
 F(t) &= \frac{G_\infty}{2\eta_0} t^2 & H(t) &= \frac{t}{\eta_0} \int_0^\infty \tau g(\tau) d\tau & K(t) &= \frac{1}{\eta_0} \int_0^\infty \tau^2 g(\tau) [1 - e^{-t/\tau}] d\tau
 \end{aligned}$$

Wir betrachten das Verhalten der Gl. (54), die identisch in t erfüllt sein muß, für große Werte von t . Der einzige Term in (54), der quadratisch mit t wächst, ist $F(t)$. Deshalb muß der Koeffizient von t^2 in $F(t)$ verschwinden. Dies beweist die bereits früher erwähnte Gleichung

$$G_\infty/\eta_0 = 0 \tag{20}$$

Von den restlichen Termen der Gl. (54) strebt ein Teil mit großem t linear mit t gegen Unendlich, während ein anderer Teil endlich bleibt. Ein Vergleich der Koeffizienten der zu t proportionalen Terme liefert daher die Bedingung:

$$A(t) + C(t) + H(t) = t$$

oder

$$G_\infty J_e + \frac{1}{\eta_0} \int_0^\infty \tau g(\tau) d\tau = 1 \tag{55}$$

Die Terme der Gl. (54), die beim Grenzübergang $t \rightarrow \infty$ endlich bleiben, müssen einander ebenfalls kompensieren:

$$B(t) - D(t) + E(t) - K(t) = 0$$

Wenn wir in dieser Gleichung den Grenzübergang $t \rightarrow \infty$ ausführen, finden wir die Bedingung:

$$J_e \int_0^\infty \tau g(\tau) d\tau = G_\infty \int_0^\infty \tau f(\tau) d\tau + \frac{1}{\eta_0} \int_0^\infty \tau^2 g(\tau) d\tau \tag{56}$$

Die Gln. (20), (55) und (56) zerfallen alle in zwei Teile, je nachdem ob der Fall A oder der Fall B vorliegt:

Fall A; Visko-elastisches Verhalten ohne Fließen:

$$G_\infty \neq 0 \quad \eta_0 = \infty \quad G_\infty J_e = 1 \tag{57}$$

$$J_e \int_0^\infty \tau g(\tau) d\tau = G_\infty \int_0^\infty \varrho f(\varrho) d\varrho \tag{58}$$

Fall B; Visko-elastisches Verhalten mit Fließen:

$$G_\infty = 0 \quad \frac{1}{\eta_0} \neq 0 \quad \eta_0 = \int_0^\infty \tau g(\tau) d\tau \tag{59}$$

$$J_e \eta_0^2 = \int_0^\infty \tau^2 g(\tau) d\tau \tag{60}$$

Diese Gleichungen verbinden die ersten und zweiten Momente der Spektren miteinander. Das erste Moment des Relaxationsspektrums liefert die Viskosität. Das zweite Moment des Relaxationsspektrums liefert das stationäre Rückstellvermögen.

8.7 Schwingungsmessungen

Es ist möglich, den zugänglichen Meßbereich wesentlich zu vergrößern, wenn man neben Kriech- oder Relaxationsversuchen noch Schwingungsmessungen ausführt. Die heute bekannten mechanischen Meßmethoden erstrecken sich, wie aus Abb. 8.37 ersichtlich ist, über 14 Zehnerpotenzen der Zeit bzw. der Frequenz. In dieser Abbildung wurde die Breite des experimentellen Fensters für die verschiedenen Meßmethoden über einer logarithmischen Zeitachse oder über einer logarithmischen Frequenzachse dargestellt. Der Zusammenhang zwischen der Zeit t (in Sekunden) bei einer Kriech- oder Relaxationsmessung und der Frequenz ν (in Hertz) bei einer Schwingungsmessung wurde dabei *in willkürlicher Weise* durch die Gleichung

$$\omega = 2\pi\nu = 1/t \tag{61}$$

definiert. Die Frequenz ν deutet die Anzahl der Schwingungen pro Sekunde, die Kreisfrequenz ω die Anzahl der Schwingungen in 2π Sekunden an. Diese Zuordnung von Zeit- und Frequenzachse ist willkürlich. Es wird sich jedoch später herausstellen, daß sie zu einfachen Zusammenhängen führt, wenn man die Resultate von Schwingungsmessungen mit denen von Kriech- oder Relaxationsversuchen vergleicht.

Wir können vier verschiedene Typen der Schwingungsmessung unterscheiden, wenn wir das Verhältnis der Wellenlänge der elastischen Wellen zu den Abmessungen des Probestückes als Einteilungsprinzip zugrunde legen. Da Wellenlänge und Frequenz der Schwingung in erster Näherung zueinander reziproke Größen sind, ist diese Einteilung zugleich auch eine Einteilung nach der Frequenz der betrachteten Meßtechnik.

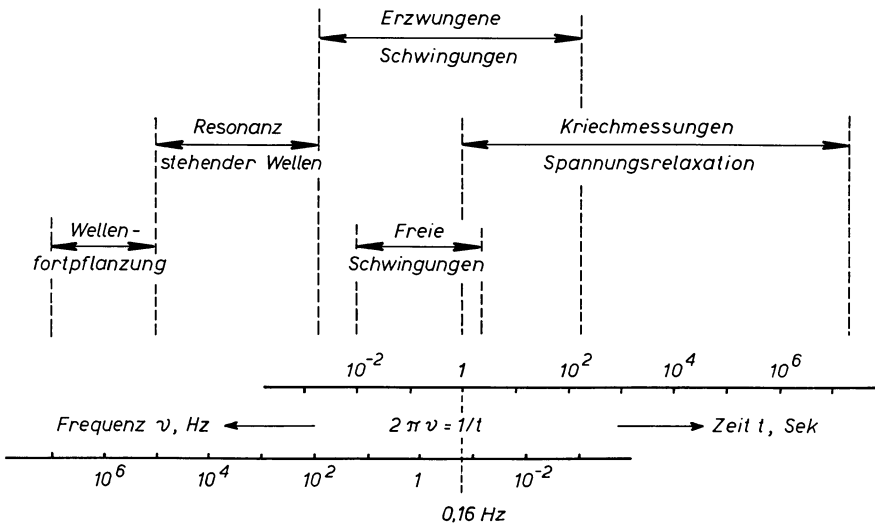


Abb. 8.37. Die Lage und das experimentelle Fenster verschiedener mechanischer Meßmethoden zur Bestimmung des visko-elastischen Verhaltes

Erzwungene Schwingungen unterhalb der Resonanzfrequenz:

Ist die Wellenlänge der Schwingung groß gegen alle Abmessungen des Probestückes, so stellt das Probestück allein noch kein schwingungsfähiges System dar. Man kann jedoch das Verhalten des Materials unter dem Einfluß einer sinusförmigen Kraft untersuchen, indem man die Probe zu Schwingungen unterhalb ihrer Resonanzfrequenz anregt. Man mißt die auftretende sinusförmige Deformation und vergleicht sie nach Phase und Amplitude mit der Spannung. Bei diesem Experiment spielen Trägheitskräfte der Probe oder der bewegenden Teile des Apparates keine Rolle.

Freie gedämpfte Schwingung mit Zusatzmasse:

Eine Zusatzmasse oder ein zusätzliches Trägheitsmoment wird an das Probestück gekoppelt. Das gesamte System wird zu Anfang des Experimentes aus der Ruhelage gebracht und dann sich selbst überlassen. Es kehrt in gedämpften Schwingungen in seine Ruhelage zurück. Man mißt die *Eigenfrequenz* und das *logarithmische Dekrement* der Schwingung. Bei der Auswertung des Experimentes muß man neben den visko-elastischen Kräften des Probestückes noch die Trägheitskräfte der Zusatzmasse berücksichtigen.

Resonanz stehender Wellen:

Ist die Wellenlänge der Schwingung so groß wie zumindest eine der Abmessungen des Probestückes, so erübrigt sich das Anbringen einer Zusatzmasse. Die Trägheitskräfte bei der Schwingung werden dann von der Masse des Probestabes geliefert. Man erregt das Probestück zu einer Torsions-, Biege- oder Dehnschwingung, indem man es mit Hilfe eines Generators mit variabler Frequenz anstößt, und mißt die Größe der Amplitude der angeregten Schwingung. Durchläuft man dabei mit der Frequenz das Resonanzgebiet, dann findet man für die Amplitude als Funktion der Erregerfrequenz ein Maximum, die sog. *Resonanzkurve*. Man mißt die *Resonanzfrequenz* und die *Halbwertsbreite der Resonanzkurve*.

Wellenausbreitung:

Ist die Wellenlänge der angeregten Schwingung klein gegen alle Abmessungen des Probestückes, so treten in der Probe fortschreitende elastische Wellen auf. Man mißt in diesem Fall die *Ausbreitungsgeschwindigkeit* der Welle und die *räumliche Dämpfung* ihrer Amplitude während des Eindringens in das Probematerial. Bei der Auswertung dieses Experimentes benötigt man, ebenso wie im Falle der Resonanz stehender Wellen, den Wert der Dichte des untersuchten Stoffes.

Beispiele für die technische Durchführung der hier aufgezählten Schwingungsmessungen sollen später behandelt werden. Es sei jedoch erwähnt, daß die Auswertung all dieser Methoden auf die Bildung der wichtigen Begriffe des dynamischen Moduls, der dynamischen Nachgiebigkeit und der inneren Dämpfung der Stoffe führt. Diese Begriffe sollen nun am Beispiel der erzwungenen Schwingung unterhalb der Resonanzfrequenz erörtert werden.

Einschwingvorgang unter aufgeprägter harmonischer Spannung:

Das Experiment der erzwungenen Schwingung läßt sich folgendermaßen ausführen: Das spannungsfreie Material wird zum Zeitpunkt $t = 0$ plötzlich mit einer harmonischen Spannung der Kreisfrequenz ω (Frequenz ν) und Amplitude σ_0 belastet. Der vorgeschriebene Spannungsverlauf lautet dann:

$$\left. \begin{aligned} \sigma(t) &= 0 && \text{für } t < 0 \\ \sigma(t) &= \sigma_0 \cdot \cos(\omega t) && \text{für } t > 0 \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

Wir erhalten die Deformation als Funktion der Zeit, indem wir (62) in das Superpositionsprinzip (15) einsetzen und die Kriechfunktion nach Gl. (27) zerlegen:

$$\gamma(t) = \sigma_0 [A'(\omega, t) \cos(\omega t) + A''(\omega, t) \sin(\omega t)] \quad \text{für } t > 0 \quad (63)$$

wobei A' und A'' Abkürzungen für die folgenden Integrale darstellen:

$$A'(\omega, t) = J_0 + \int_0^t \dot{\Psi}(\xi) \cos(\omega \xi) d\xi \quad (64)$$

$$A''(\omega, t) = \frac{1}{\omega \eta_0} + \int_0^t \dot{\Psi}(\xi) \sin(\omega \xi) d\xi \quad (65)$$

Die Deformation (63) ist keine harmonische Funktion der Zeit, solange die Größen A' und A'' noch von der Zeit abhängen. Wartet man jedoch genügend lange, dann streben die Integrale in (64) und (65) gegen Grenzwerte, die von der Zeit unabhängig sind:

$$J'(\omega) = \lim_{t \rightarrow \infty} A'(\omega, t) = J_0 + \int_0^{\infty} \dot{\Psi}(\xi) \cos(\omega \xi) d\xi \quad (66)$$

$$J''(\omega) = \lim_{t \rightarrow \infty} A''(\omega, t) = \frac{1}{\omega \eta_0} + \int_0^{\infty} \dot{\Psi}(\xi) \sin(\omega \xi) d\xi \quad (67)$$

Die Existenz dieser Grenzwerte folgt aus der Tatsache, daß $\dot{\Psi}(\xi)$ eine monoton abnehmende Funktion von ξ ist, die im Unendlichen verschwindet. Sind diese Grenzwerte mit ausreichender Genauigkeit erreicht, dann sagt man, daß der *Einschwingvorgang* beendet ist, und daß sich der *eingeschwungene Zustand* eingestellt hat. In diesem Falle gilt dann:

$$\gamma(t) = \sigma_0 \cdot [J'(\omega) \cdot \cos(\omega t) + J''(\omega) \cdot \sin(\omega t)] \quad (68)$$

oder

$$\gamma(t) = \sigma_0 \cdot J_d(\omega) \cdot \cos(\omega t - \delta) \quad (69)$$

mit

$$J_d(\omega) = \{[J'(\omega)]^2 + [J''(\omega)]^2\}^{1/2} \quad (70)$$

$$\tan \delta(\omega) = J''(\omega)/J'(\omega) \quad (71)$$

$$J'(\omega) = J_d(\omega) \cos \delta \quad (72)$$

$$J''(\omega) = J_d(\omega) \sin \delta \quad (73)$$

Die Größen $J'(\omega)$ und $J''(\omega)$ nennt man die *Speicherkomponente* und die *Verlustkomponente der dynamischen Nachgiebigkeit*, die Größe $J_d(\omega)$ heißt *Absolutwert der dynamischen Nachgiebigkeit* und $\tan \delta(\omega)$ die (*innere*) *Dämpfung*. All diese Größen sind Funktionen des Wertes der Kreisfrequenz ω der aufgeprägten Spannung, aber unabhängig von ihrer Amplitude σ_0 .

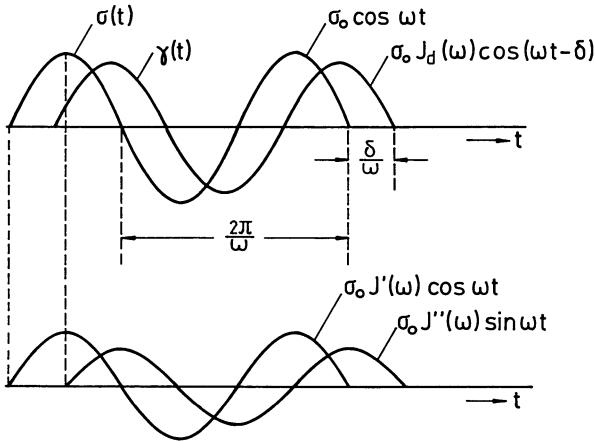


Abb. 8.38. Zerlegung der Deformation im eingeschwungenen Zustand

Die Deformation bei harmonischer Spannung im eingeschwungenen Zustand läßt sich also nach (69) als eine harmonische Schwingung derselben Kreisfrequenz darstellen, die jedoch gegenüber der Spannung um einen Phasenwinkel δ verzögert ist. $J_d(\omega)$ stellt das Verhältnis der Amplitude der Deformation zur Amplitude der Spannung dar. Nach (68) läßt sich die Deformation als Summe von zwei harmonischen Schwingungen derselben Frequenz auffassen, von denen eine mit der Spannung in Phase ist und die Amplitude $\sigma_0 J'(\omega)$ besitzt, die andere 90 Grad hinter der Spannung zurückbleibt und die Amplitude $\sigma_0 J''(\omega)$ besitzt.

Man definiert manchmal auch eine komplexe Größe, deren Realteil von der Speicherkomponente und deren Imaginärteil von der negativen Verlustkomponente der dynamischen Nachgiebigkeit gebildet werden und nennt sie *komplexe dynamische Nachgiebigkeit*.

$$J^*(\omega) = J'(\omega) - iJ''(\omega) = J_d(\omega) e^{-i\delta} \quad (74)$$

Bei der oben beschriebenen Diskussion setzten wir voraus, daß die Messung der Deformation im eingeschwungenen Zustand durchgeführt wurde. Eine mathematische Analyse des Einschwingvorganges zeigt, daß nach 6 Einschwingungsperioden der relative Fehler in der Messung von $J_d(\omega)$ bereits kleiner als 1% und der absolute Fehler in der Bestimmung von δ bereits kleiner als 0,01 Radial werden.

Wir betrachten nun den *Einschwingvorgang unter aufgeprägter harmonischer Deformation*, der folgendermaßen definiert wird:

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= 0 && \text{für } t < 0 \\ \gamma(t) &= \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) && \text{für } t > 0 \end{aligned} \quad (75)$$

Wir erhalten die Spannung als Funktion der Zeit, indem wir (75) in das Superpositionsprinzip (17) einsetzen:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [B'(\omega, t) \sin(\omega t) + B''(\omega, t) \cos(\omega t)] \quad \text{für } t > 0 \quad (76)$$

B' und B'' sind Abkürzungen für die Integrale

$$B'(\omega, t) = G_0 + \int_0^t \dot{G}(\xi) \cos(\omega \xi) d\xi \quad (77)$$

$$B''(\omega, t) = - \int_0^t \dot{G}(\xi) \sin(\omega \xi) d\xi \quad (78)$$

Im eingeschwungenen Zustande streben diese Ausdrücke gegen die zeitunabhängigen Grenzwerte

$$G'(\omega) = \lim_{t \rightarrow \infty} B'(\omega, t) = G_0 + \int_0^{\infty} \dot{G}(\xi) \cos(\omega \xi) d\xi \quad (79)$$

$$G''(\omega) = \lim_{t \rightarrow \infty} B''(\omega, t) = - \int_0^{\infty} \dot{G}(\xi) \sin(\omega \xi) d\xi \quad (80)$$

Die Konvergenz dieser Integrale folgt aus der Tatsache, daß $\dot{G}(\xi)$ eine monoton wachsende, negative Funktion von ξ ist, die im Unendlichen verschwindet. Das Minuszeichen in der Definition von (80) sorgt dafür, daß $G''(\omega)$ eine positive Größe ist. Im eingeschwungenen Zustand gilt also:

$$\sigma(t) = \gamma_0 \cdot [G'(\omega) \cdot \sin(\omega t) + G''(\omega) \cdot \cos(\omega t)] \quad (81)$$

oder

$$\sigma(t) = \gamma_0 \cdot G_d(\omega) \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (82)$$

mit

$$G_d(\omega) = \{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2\}^{1/2} \quad (83)$$

und

$$\tan \delta(\omega) = G''(\omega)/G'(\omega) \quad (84)$$

$$G'(\omega) = G_d(\omega) \cos \delta \quad (85)$$

$$G''(\omega) = G_d(\omega) \sin \delta \quad (86)$$

Die Größen $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ nennt man *Speichermodul* und *Verlustmodul*, die Größe $G_d(\omega)$ heißt *Absolutwert des dynamischen Moduls*. Daß die in (84) definierte Größe mit der in (71) definierten Dämpfung identisch ist, wird später gezeigt werden.

Wird der Einschwingvorgang unter eingepprägter harmonischer Deformation vollzogen, dann läßt sich die Spannung im eingeschwungenen Zustand als

harmonische Funktion auffassen. Diese hat dieselbe Kreisfrequenz wie die aufgeprägte Deformation, sie eilt jedoch der Deformation um einen Phasenwinkel δ voraus. $G_d(\omega)$ stellt das Amplitudenverhältnis von Spannung zu Deformation dar. Die Spannung läßt sich in eine Summe zweier harmonischer Komponenten zerlegen. Eine Komponente ist mit der Deformation in Phase und hat die Amplitude $\gamma_0 G'(\omega)$, die andere eilt der Deformation um 90 Grad voraus und hat die Amplitude $\gamma_0 G''(\omega)$.

Wir definieren einen *komplexen dynamischen Modul* durch die Gleichung:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = G_d(\omega) e^{+i\delta} \quad (87)$$

Der Zusammenhang zwischen den Nachgiebigkeitsgrößen und den Modulgrößen bei erzwungenen Schwingungen ergibt sich am einfachsten durch folgende Überlegung: Der eingeschwungene Zustand, der nach einem Einschwingvorgang unter aufgeprägter harmonischer Spannung erreicht wird, muß im wesentlichen der gleiche sein, wie der, der nach einem Einschwingvorgang unter aufgeprägter harmonischer Deformation erreicht wird. Der Phasenwinkel zwischen Spannung und Deformation ist in beiden Fällen der gleiche; deshalb muß die Größe δ in (84) dieselbe sein wie in (71):

$$\tan \delta(\omega) = J''(\omega)/J'(\omega) = G''(\omega)/G'(\omega) \quad (88)$$

Das Verhältnis der Amplituden von Spannung und Deformation muß in beiden Fällen das gleiche sein; deshalb muß

$$\sigma_0/\gamma_0 = G_d(\omega) = 1/J_d(\omega) \quad (89)$$

Ein Vergleich von (74) mit (87) zeigt, daß die komplexe Nachgiebigkeit und der komplexe Modul zueinander reziprok sind

$$J^*(\omega) \cdot G^*(\omega) = 1 \quad (90)$$

Trennen wir diese komplexe Gleichung in Real- und Imaginärteil, dann finden wir folgende reelle Zusammenhänge zwischen den Komponenten der dynamischen charakteristischen Funktionen

$$G' = J'/J_d^2 \quad (91)$$

$$G'' = J''/J_d^2 \quad (92)$$

$$J' = G'/G_d^2 \quad (93)$$

$$J'' = G''/G_d^2 \quad (94)$$

$$J_d \cdot G_d = 1 \quad (89)$$

Die Gln. (70) bis (73) und (83) bis (86) erlauben eine einfache geometrische Deutung. In einem rechtwinkligen Dreieck, dessen Ankathete und Gegenkathete $J'(\omega)$ und $J''(\omega)$ sind, bilden δ den eingeschlossenen Winkel und $J_d(\omega)$ die Hypotenuse. Das Bild stellt gleichzeitig das komplexe Zeigerdiagramm des Vektors J^* dar. Entsprechendes gilt für G^* .

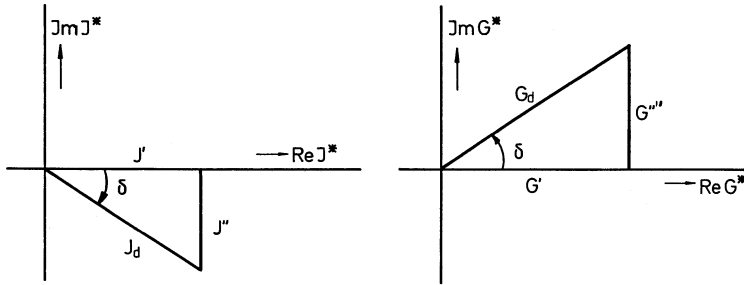


Abb. 8.39. Darstellung von J^* und G^* im komplexen Zeigerdiagramm

Der Zusammenhang zwischen dem Ergebnis eines Kriechexperimentes und dem eines Schwingungsexperimentes wird durch die Gln. (66) und (67) vermittelt. Durch diese Gleichungen wird die Speicherkomponente der dynamischen Nachgiebigkeit als Fourier-Cosinus-Transformation, die Verlustkomponente der dynamischen Nachgiebigkeit als Fourier-Sinus-Transformation der Kriechgeschwindigkeit dargestellt. Ebenso vermitteln (79) und (80) den Zusammenhang zwischen dem Ergebnis eines Spannungsrelaxationsexperimentes und dem eines Schwingungsexperimentes. Speichermodul und Verlustmodul sind Fourier-Cosinus- bzw. Fourier-Sinus-Transformation der Relaxationsgeschwindigkeit.

Wenn sich die Kriechfunktion in einem weiten Bereich der logarithmischen Zeitachse durch einen einfachen analytischen Ausdruck annähern läßt

$$J(t) \simeq J_N(t) \quad \text{gültig in } [t_a < t < t_b]$$

dann kann man mit Hilfe von Gln. (66) und (67) analytische Ausdrücke $J'_N(\omega)$ und $J''_N(\omega)$ ableiten, die in einem gewissen Gebiet der Kreisfrequenzachse Näherungen für die Speicher- und Verlustnachgiebigkeit bilden. Das Gültigkeitsgebiet dieser Näherungen liegt erfahrungsgemäß innerhalb des Intervalles

$$[1/t_b < \omega < 1/t_a].$$

Die Beziehungen zwischen den charakteristischen Funktionen sind in den Abb. 8.40 und 8.41 qualitativ angedeutet. Abbildung 8.40 zeigt das Verhalten der Nachgiebigkeitsfunktionen in einem Gebiet der logarithmischen Zeit- bzw. Frequenzachse, in dem durch „Auftauen“ eines Molekularprozesses ein Beitrag zur Deformierbarkeit geliefert wird. Dort findet man stets eine Dispersionsstufe der Kriechfunktion, der Speichernachgiebigkeit und des Absolutwertes der dynamischen Nachgiebigkeit. Bei kurzen Zeiten (hohen Frequenzen) ist die Molekularbewegung nicht imstande, der mechanischen Belastung zu folgen und gibt daher keinen Beitrag zur Deformierbarkeit. Die Werte von $J(t)$, $J'(\omega)$ und $J_d(\omega)$ sind dort niedrig, gleich und näherungsweise unabhängig von $\log t$ bzw. $\log \omega$. Die Energiedissipation ist dort gering ($\tan \delta$ ist niedrig). Wird die Kriechzeit oder die Schwingungsdauer des Schwingungsexperimentes mit der molekularen Relaxationszeit vergleichbar, dann beginnt

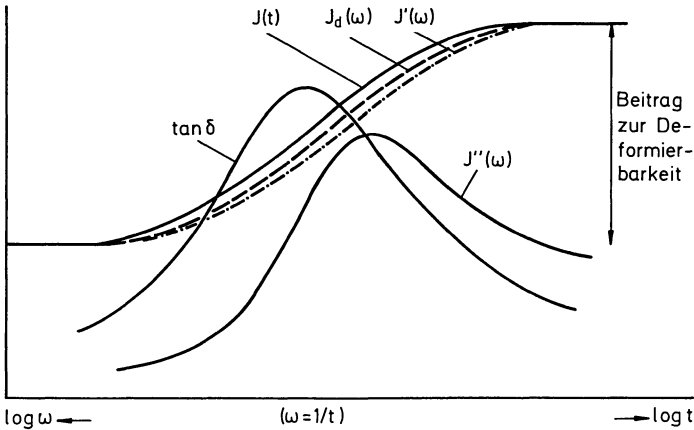


Abb. 8.40. Auftauen einer Molekularbewegung und Dispersionsstufe der Nachgiebigkeitsfunktionen

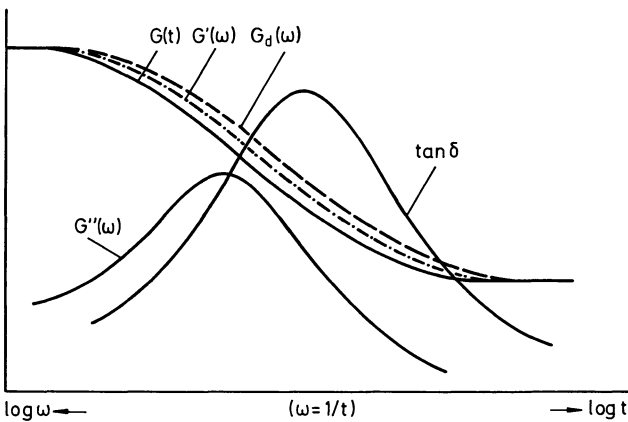


Abb. 8.41. Auftauen einer Molekularbewegung und Dispersionsstufe der Modulfunktionen

die Molekularbewegung einen Beitrag zur Deformierbarkeit zu liefern, was sich in einer Dispersionsstufe der Nachgiebigkeitsfunktionen äußert. Diese ist für die Funktionen $J(t)$, $J'(\omega)$ und $J_d(\omega)$ ähnlich, wobei jedoch stets gilt:

$$J'(\omega) \leq J(t) \quad \text{und} \quad J'(\omega) \leq J_d(\omega)$$

weiterhin

$$J'(\omega) \leq J_R(t) \leq J(t)$$

Im Übergangsbereich ist die Energiedissipation maximal, was sich in einem Maximum der Verlustnachgiebigkeit $J''(\omega)$ und der inneren Dämpfung $\tan \delta(\omega)$ äußert. Dabei liegt das Maximum von $\tan \delta$ stets bei etwas kürzeren Zeiten (höheren Frequenzen), als das von $J''(\omega)$. Bei langen Zeiten (niedrigen

Frequenzen) kann die Molekularbewegung der mechanischen Belastung mühelos folgen und gibt daher den vollen Beitrag zur Deformierbarkeit. Die Werte von $J(t)$, $J'(\omega)$ und $J_d(\omega)$ sind dort hoch, gleich und näherungsweise unabhängig von $\log t$ bzw. $\log \omega$. Die Energiedissipation ist wiederum niedrig. Abbildung 8.41 zeigt das Verhalten der Modulfunktionen bei Auftauen eines Molekularprozesses. Die Dispersionsstufe führt dort von hohen zu niedrigen Werten; im Dispersionsgebiet gilt

$$G(t) \leq G'(\omega) \leq G_d(\omega)$$

Das Maximum des Verlustmoduls liegt bei kürzeren Zeiten (höheren Frequenzen) als das der Dämpfung. Einzelheiten in der Höhe der Dispersionsstufe und der Form der Funktionen im Übergangsbereich können für verschiedene Molekularprozesse sehr unterschiedlich sein.

Ein Molekularprozeß, bei dem der Verlauf der charakteristischen Funktionen prinzipiell anders aussieht als in den Abb. 8.40 und 8.41 ist der Fließvorgang bei den unvernetzten, amorphen Polymeren. Dort gilt nach (41) und (53)

$$J_N(t) = J_e + t/\eta_0 = J_e[1 + t/\tau_e] \quad G_N(t) = J_e^{-1} e^{-t/\tau_e}$$

Da diese Näherungsgleichungen nur einen zeitunabhängigen und einen Fließterm enthalten, findet man aus (66) und (67) sofort

$$J'(\omega) \simeq J_e \quad J''(\omega) \simeq 1/(\omega\eta_0)$$

und aus (70) und (71)

$$\tan \delta \simeq 1/(\omega\tau_e) \quad J_d(\omega) \simeq J_e \cdot [1 + 1/(\omega\tau_e)^2]^{1/2}$$

Aus den Gln. (91) und (92) ergeben sich dann die Näherungen für die Modulfunktionen

$$G'(\omega) \simeq J_e^{-1} \cdot \frac{\omega^2 \tau_e^2}{1 + \omega^2 \tau_e^2} \quad G''(\omega) \simeq J_e^{-1} \cdot \frac{\omega \tau_e}{1 + \omega^2 \tau_e^2}$$

Im Fließgebiet strebt also die Speichernachgiebigkeit mit abnehmender Kreisfrequenz gegen einen Grenzwert, der mit dem stationären Rückstellvermögen identisch ist. Die Verlustnachgiebigkeit und die Dämpfung wachsen dort proportional mit der inversen Kreisfrequenz. Speichermodul und Verlustmodul fallen im Fließgebiet proportional mit der zweiten bzw. ersten Potenz der Kreisfrequenz.

Schließlich wollen wir noch Speicher- und Verlustkomponente der dynamischen Nachgiebigkeit als Integraltransformationen der Spektren darstellen. Wir differenzieren Gl. (28) nach t und setzen das Ergebnis in (66) und (67) ein. Vertauscht man die Reihenfolge der Integrationen nach ξ und τ , und benutzt man die Formeln [136]

$$\int_0^{\infty} \cos(\omega\xi) e^{-\xi/\tau} d\xi = \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \int_0^{\infty} \sin(\omega\xi) e^{-\xi/\tau} d\xi = \frac{\omega \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

dann erhält man das gewünschte Resultat

$$J'(\omega) = J_0 + \int_0^\infty f(\tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \tag{95}$$

$$J''(\omega) = \int_0^\infty f(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau + \frac{1}{\omega \eta_0} \tag{96}$$

Um die entsprechenden Formeln für Speicher- und Verlustmodul zu finden, differenzieren wir Gl. (24) und setzen in (79) und (80) ein; wir finden:

$$G'(\omega) = G_0 - \int_0^\infty g(\tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \tag{97}$$

$$G''(\omega) = \int_0^\infty g(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \tag{98}$$

Gl. (97) läßt sich noch umformen. Wir setzen in Gl. (24) $t = 0$ und finden

$$G_0 - G_\infty = \int_0^\infty g(\tau) d\tau \tag{99}$$

dies setzen wir in (97) ein und erhalten:

$$G'(\omega) = G_\infty + \int_0^\infty g(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \tag{100}$$

In Abb. 8.42 geben wir eine schematische Übersicht über die Zusammenhänge der linearen visko-elastischen Theorie. Charakteristische Funktionen (bei

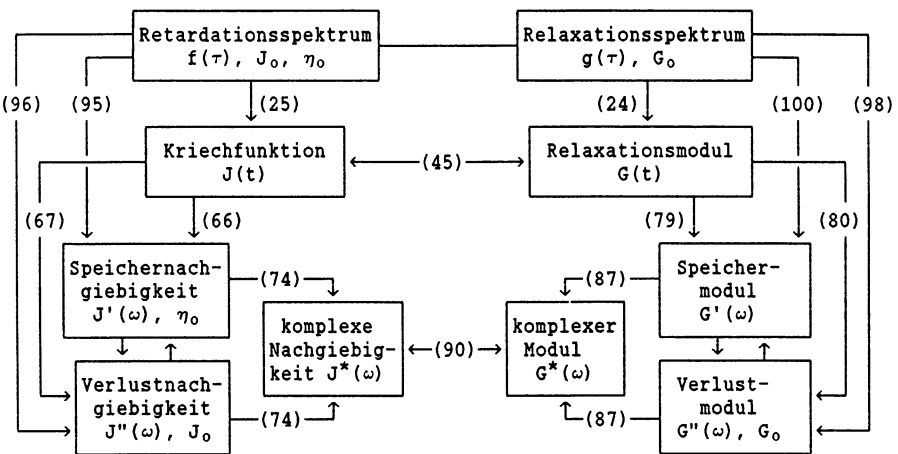


Abb. 8.42. Struktur der linearen visko-elastischen Theorie

Scherung) wurden in großen Vierecken dargestellt. Die Beziehungen zwischen den charakteristischen Funktionen wurden durch Verbindungslinien angedeutet. Ein Hinweis auf die entsprechende Gleichungsnummer befindet sich entlang der Verbindungslinie. Fehlt diese Gleichungsnummer, dann existiert zwar eine entsprechende Beziehung, wurde jedoch in dieser Arbeit nicht besprochen. Für diesen Fall verweisen wir auf [126] und [137]. Die Abb. 8.42 kann daher dazu dienen, um schnell eine Beziehung der visko-elastischen Theorie aufzusuchen.

8.8 Näherungsgleichungen zwischen meßbaren charakteristischen Funktionen

Die meisten der in Abb. 8.42 aufgezählten Beziehungen zwischen den verschiedenen charakteristischen Funktionen lassen sich nur verwenden, wenn man über einen analytischen Ausdruck für die Ausgangsfunktionen verfügt. In der Praxis muß man daher die Resultate einer Messung erst durch eine analytische Funktion annähern, bevor man die Umrechnung durchführen kann. Hierdurch wird die praktische Bedeutung dieser Gleichungen stark eingeschränkt. In vielen Fällen gelingt es nämlich nicht, das Meßergebnis durch eine analytische Funktion darzustellen, die einerseits die Meßpunkte mit ausreichender Genauigkeit beschreibt und andererseits genügend einfach gebaut ist, um die Durchführung der erforderlichen mathematischen Operationen zu gestatten. Es erhebt sich also die Frage, ob man für solche Fälle nicht direkte numerische Methoden entwickeln kann, die die Berechnung einiger Punkte einer meßbaren charakteristischen Funktion gestatten, wenn man einige Punkte einer anderen meßbaren charakteristischen Funktion kennt.

Das einfachste System solcher Näherungsgleichungen wurde in Tabelle 8.2 zusammengefaßt. Es handelt sich dabei um sog. Zweipunktnäherungen. Es werden stets zwei Punkte der Ausgangsfunktion, deren Argumente sich um einen Faktor 2 in Zeit oder Kreisfrequenz unterscheiden, dazu verwendet, einen Punkt der gesuchten Funktion zu berechnen. Dieses System läßt sich rekursiv anwenden und gestattet eine einfache und mühelose Umrechnung aller meßbaren viskoelastischen Funktionen ineinander. Geht man z. B. von n Meßpunkten der Kriechfunktion aus, die über der logarithmischen Zeitachse

Tabelle 8.2. Einfache Näherungen zur Umrechnung visko-elastischer Funktionen

Näherungsgleichung ($\omega = 1/t$)	Grenzen für den relativen Fehler, %	Formel Nr.
$J'(\omega) \simeq J(t) - 0,86[J(2t) - J(t)]$	$\pm 15 \cdot \tan \delta$	(101.1)
$J''(\omega) \simeq 2,12[J(t) - J(t/2)]$	unzuverlässig	(102.1)
$J(t) \simeq J'(\omega) + 0,57J''(\omega/2) - 0,20J''(\omega)$	$\pm 8 \cdot \tan \delta; \pm 7,6$	(103.1)
$G'(\omega) \simeq G(t) + 0,86[G(t) - G(2t)]$	$\pm 15 \cdot \tan \delta$	(104.1)
$G''(\omega) \simeq 2,12[G(t/2) - G(t)]$	unzuverlässig	(105.1)
$G(t) \simeq G'(\omega) - 0,57G''(\omega/2) + 0,20G''(\omega)$	$\pm 8 \cdot \tan \delta / (1 - \tan \delta)$	(106.1)

äquidistant verteilt sind, wobei aufeinanderfolgende Zeiten sich jeweils um einen Faktor 2 unterscheiden, so findet man aus (101.1) $n - 1$ Punkte der Speichernachgiebigkeit und aus (102.1) $n - 1$ Punkte der Verlustnachgiebigkeit, die über einer logarithmischen Frequenzachse äquidistant verteilt sind. Von diesen sind $n - 2$ Paare bei der gleichen Kreisfrequenz bekannt und gestatten die Berechnung von $n - 2$ Punkten des Speichermoduls und des Verlustmoduls mit Hilfe von (91) und (92). Hieraus erhält man schließlich $n - 3$ äquidistante Punkte des Relaxationsmoduls. Das ganze System läßt sich also ohne eine einzige Interpolation direkt auf die Meßdaten anwenden. Durch Taylor-Entwicklung läßt sich zeigen, daß

$$J(2t) - J(t) \simeq t \cdot \frac{dJ}{dt} = \frac{dJ}{d(\ln t)} = J \cdot \frac{d(\log J)}{d(\log t)}$$

ist. Setzt man das in das Näherungssystem aus Tabelle 8.2 ein, so findet man

$$J'(\omega) \simeq J(t) \cdot \left[1 - 0,86 \cdot \frac{d(\log J)}{d(\log t)} \right] \tag{101.1'}$$

$$J''(\omega) \simeq 1,06 \cdot \frac{dJ}{d(\ln t)} = 0,46 \cdot \frac{dJ}{d(\log t)} \tag{102.1'}$$

$$\tan \delta(\omega) \simeq 1,06 \cdot \frac{d(\log J)}{d(\log t)} \tag{107}$$

Hieraus ersieht man:

- 1) $J'(\omega)$ ist stets etwas niedriger als $J(t)$; die Differenz $J(t) - J'(\omega)$ wächst mit der doppelt-logarithmischen Steigung der Kriechkurve und ist in den Dispersionsgebieten maximal.
- 2) $J''(\omega)$ ist der logarithmischen Steigung von $J(t)$ proportional und durchläuft Maxima in den Dispersionsgebieten.
- 3) $\tan \delta(\omega)$ ist der doppelt-logarithmischen Steigung von $J(t)$ gegen t proportional und zeigt Maxima in den Dispersionsgebieten.

Für die Herleitung und Fehlerabgrenzung dieser Formeln verweisen wir auf die Originalliteratur [138]. Hier sei nur erwähnt, daß die Darstellung der Meßgrößen als Integraltransformationen der Spektren der Ausgangspunkt dieser Betrachtungen ist. Zur Ableitung der Näherung (101.1) schreibt man unter Verwendung der Abkürzung $t/\tau = x$ die Gln. (25) und (95) folgendermaßen:

$$J'(1/t) = J_0 + \int_0^\infty f(\tau) d\tau \frac{x^2}{1+x^2}$$

$$J(t) = J_0 + \int_0^\infty f(\tau) d\tau [1 - e^{-x}] + \frac{t}{\eta_0}$$

$$J(2t) - J(t) = \int_0^\infty f(\tau) d\tau e^{-x} \cdot [1 - e^{-x}] + \frac{t}{\eta_0}$$

Die Näherung (101.1) und ihre Fehlerabschätzung ergibt sich dann sofort aus der Näherung der entsprechenden Intensitätsfunktionen unter dem Integral

$$\frac{x^2}{1+x^2} \simeq [1 - e^{-x}] - 0,86 \cdot e^{-x} \cdot [1 - e^{-x}]$$

und der Tatsache, daß das Spektrum $f(\tau)$ eine nicht-negative Funktion von τ ist. Dieses Vorgehen bei der Ableitung von numerischen Umrechnungsformeln wurde zuerst von Ninomiya und Ferry [139] eingeführt.

Trotz ihrer einfachen Bauweise ist die Näherungsformel (101.1) in all den Fällen sehr nützlich, in denen die Dämpfung niedrig ist. Ist z. B. $\tan \delta < 0,1$ (eine Bedingung, die im ganzen Glaszustand amorpher Polymerer und im ganzen gummi-elastischen Zustand vernetzter Polymerer erfüllt ist), dann läßt sich Formel (101.1) sicher anwenden, da ihr relativer Fehler zwischen den Schranken $+1,5\%$ und $-1,5\%$ liegen muß. Ähnliche Bemerkungen gelten auch für die Näherungen (103.1), (104.1) und (106.1).

Ist $\tan \delta > 0,1$, dann ist die Genauigkeit der Formel (101.1) nicht mehr ausreichend. Man muß dann eine der komplizierteren Näherungsformeln aus Tabelle 8.3 verwenden.

Zur Berechnung der Speichernachgiebigkeit aus dem Verlauf der Kriechfunktion lassen sich Formeln folgender Gestalt ableiten ($t = 1/\omega$):

$$\begin{aligned} J'(\omega) \simeq & J(t) - a[J(32t) - J(16t)] - b[J(16t) - J(8t)] - c[J(8t) - J(4t)] \\ & - d[J(4t) - J(2t)] - e[J(2t) - J(t)] - f[J(t) - J(t/2)] \\ & - g[J(t/2) - J(t/4)] - h[J(t/4) - J(t/8)] \end{aligned} \quad (101)$$

a, b, c, d, e, f, g und h sind konstante Koeffizienten, die so gewählt wurden, daß der Fehler der entsprechenden Formel so klein wie möglich wird [140]. Die Werte dieser Koeffizienten wurden in Tabelle 8.3 zusammengefaßt. Diese Tabelle enthält 7 verschiedene Näherungsformeln, die mit einer doppelt indizierten Formelnummer angedeutet wurden. Die letzte Spalte der Tabelle gibt obere und untere Schranken für den Wert des relativen Fehlers der Formel. Gln. (101.1) und (101.2) haben nur Schranken, die vom Wert von $\tan \delta$ an der Stelle, an der $J'(\omega)$ berechnet werden soll, abhängen; die übrigen Gleichungen haben Schranken, die proportional dem Wert von $\tan \delta$ sind, und solche, die unabhängig vom $\tan \delta$ -Wert sind. In diesen Fällen ist natürlich die engere der beiden Schranken für die Abschätzung der Fehlergrenzen heranzuziehen. Formeln mit einer höheren Formelnummer sind genauer, erfordern jedoch auch mehr experimentelle Information.

Aus Tabelle 8.3 folgt, daß es stets möglich ist, eine Formel zu finden, deren Fehlergrenzen innerhalb eines Prozentes liegen. Man kann daher feststellen, daß die Berechnung der Speichernachgiebigkeit aus dem Verlauf der Kriechfunktion ein leicht zu lösendes Problem darstellt. Bei niedriger Dämpfung ist diese Umrechnung besonders einfach und erfordert wenig experimentelle Information, bei hoher Dämpfung ist sie noch stets leicht durchführbar. Schlimmstenfalls ist ein experimentelles Fenster von $t/8$ bis $32t$ erforderlich, um eine Genauigkeit von einem Prozent zu garantieren.

Tabelle 8.3. Koeffizienten der Näherungsformeln zur Berechnung der Speichernachgiebigkeit aus der Gestalt der Kriechfunktion nach Gl. (101)

a	b	c	d	e	f	g	h	Grenzen für den relativen Fehler, %	Formel Nr.
				0,855				14,6 tanδ -14,6 tanδ	(101.1)
			0,445	-	0,376			7,8 tanδ -7,7 tanδ	(101.2)
		-0,099	0,608	-	0,358			7,5 tanδ; 5,2 -7,5 tanδ; -9,1	(101.3)
		-0,119	0,680	-	0,225	-	0,0429	2,1 tanδ; 5,9 -2,1 tanδ; -2,0	(101.4)
	0,0108	-0,168	0,734	-	0,235			8,8 tanδ; 1,5 -1,9 tanδ; -1,5	(101.5)
	0,0109	-0,169	0,739	-	0,214	-	0,0451	2,3 tanδ; 1,6 -2,3 tanδ; -1,6	(101.6)
-0,000715	0,0185	-0,197	0,778	-	0,181	-	0,0494	3,1 tanδ; 0,8 -3,1 tanδ; -0,8	(101.7)

Es gibt jedoch eine Situation, in der die genaue Formel (101.7) sich nur mit äußerster Schwierigkeit anwenden läßt. Dies ist im Fließgebiet amorpher unvernetzter Polymere der Fall, wo die doppelt-logarithmische Steigung der Kriechnachgiebigkeit sich dem Wert 1 nähert. Dann erfordert die Berechnung von $J'(\omega)$ die Addition und Subtraktion einer Reihe von Termen gleicher Größenordnung, um schließlich ein Ergebnis für J' zu liefern, das um ein bis zwei Größenordnungen niedriger ist. In diesem Fall vereitelt der experimentelle Fehler die Anwendung der Näherungsgleichung.

Gleichungen (101) und ihre Fehlergrenzen bleiben jedoch gültig, wenn man die Kriechnachgiebigkeit jeweils durch die Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ ersetzt. Dann läßt sich die Berechnung von J' mühelos durchführen, vorausgesetzt, daß die Kriecherholungsnachgiebigkeit aus dem Experiment bekannt ist. Leider ist die Berechnung der Verlustnachgiebigkeit aus dem Verlauf der Kriechfunktion viel mühsamer. Verschiedene Formeln zur Berechnung von J'' wurden in Tabelle 8.4 zusammengefaßt [140]. Diese Formeln haben alle die Gestalt:

$$\begin{aligned}
 J''(\omega) \approx & d[J(4t) - J(2t)] + e[J(2t) - J(t)] + f[J(t) - J(t/2)] \\
 & + g[J(t/2) - J(t/4)] + h[J(t/4) - J(t/8)] + j[J(t/8) - J(t/16)] \\
 & + l[J(t/32) - J(t/64)] + n[J(t/128) - J(t/256)] + \dots
 \end{aligned}
 \tag{102}$$

d, e, f, g, h, j, l, n sind konstante Koeffizienten, die wiederum optimal gewählt

Tabelle 8.4. Koeffizienten der Näherungsformeln zur Berechnung der Verlustnachgiebigkeit aus der Gestalt der Kriechfunktion nach Gl. (102)

d	e	f	g	h	j	l	n	Grenzen für den relativen Fehler, %	Formel Nr.
		2,12						8[1 + 1/tan δ]; 26 - 8[1 + 1/tan δ]	(102.1)
-0,470	1,715	-	0,902					0,7[1 + 1/tan δ]; 2,3 - 4,6/tan δ	(102.2)
-0,505	1,807	-	0,745	-	0,158			1,1[1 + 1/tan δ]; 3,5 - 1,3/tan δ	(102.3)
-0,470	1,674	0,196	0,627	-	0,194			0,7[1 + 1/tan δ]; 1,3 - 2,5[1 + 0,5/tan δ]	(102.4)
-0,470	1,674	0,197	0,621	0,011	0,172	0,0475		0,7[1 + 1/tan δ]; 2,3 - 2,5[1 + 0,12/tan δ]	(102.5)
-0,470	1,674	0,198	0,620	0,012	0,172	0,0430	0,0122	0,7[1 + 1/tan δ]; 2,7 - 2,5[1 + 0,03/tan δ]	(102.6)
-0,470	1,674	0,198	0,620	0,012	0,172	0,0433	0,0108	0,7[1 + 1/tan δ]; 2,7 - 2,7; - 2,7/tan δ	(102.7)

wurden. Ihre Werte findet man in Tabelle 8.4 zusammen mit den Grenzen für den relativen Fehler der entsprechenden Formel und ihrer Nummer.

Die einfachste Formel aus Tabelle 8.4 lautet:

$$J''(\omega) \simeq 2,12 \cdot [J(t) - J(t/2)] \quad (102.1)$$

Diese Formel vermittelt jedoch nur eine sehr grobe Abschätzung von $J''(\omega)$. Sogar bei hohen Werten der Dämpfung (z. B. bei $\tan \delta = 1$), sind die Grenzen für den relativen Fehler dieser Näherung sehr hoch, nämlich +16% und -16%.

Um höhere Genauigkeiten zu erzielen, müssen kompliziertere Formeln aus Tabelle 8.4 angewendet werden. Wenn wir Schranken von $\pm 3\%$ für den relativen Fehler fordern, können wir die Näherung (102.2) im Gebiet $[1,5 < \tan \delta < \infty]$, die Näherung (102.3) in $[0,45 < \tan \delta < \infty]$, die Näherung (102.5) in $[0,2 < \tan \delta < \infty]$ und die Näherung (102.6) in $[0,075 < \tan \delta < \infty]$ anwenden.

Es gibt eine Näherung für $J''(\omega)$, die unter allen Umständen (für alle $\tan \delta$ -Werte) sehr genau ist. Diese, in der Tabelle mit (102.7) angedeutete Näherung ist eine *unendliche* Reihe. Nach dem Term mit dem Koeffizienten 0,0108 folgen weitere Terme, deren Koeffizienten genau um einen Faktor vier kleiner werden, und die stets um einen Faktor vier zu kürzeren Zeiten verschoben sind. Hier wird also $J''(\omega = 1/t)$ von der logarithmischen Steigung der Kriechfunktion im *ganzen* Zeitintervall links von t bestimmt. Der Einfluß der Terme, die

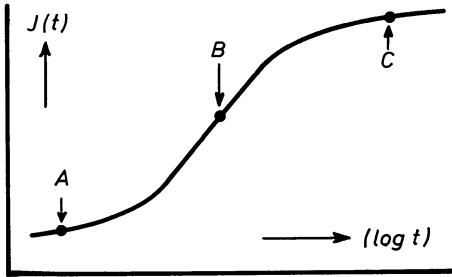


Abb. 8.43. Verlauf der Kriechfunktion in der Umgebung einer Dispersionsstufe und Berechnung von $J''(\omega)$

weit vom Zeitpunkt t entfernt sind, nimmt nur schwach – nämlich umgekehrt proportional – mit ihrem Abstand ab. Die Näherung (102.7) hat einen relativen Fehler, der für alle $\tan \delta$ -Werte durch $-2,7\%$ und $+2,7\%$ begrenzt wird. Es wird nicht immer nötig sein, alle Terme in der Gl. (102.7) mit großer Genauigkeit zu kennen, wenn man die Formel anwenden will. Vielmehr wird es oft genügen, obere Schranken für den Wert der Ableitung der Kriechfunktion nach dem Logarithmus der Zeit im Kurzzeitgebiet zu kennen. Dann kann man den Teil des Kurzzeitbeitrages der Formel (102.7) weglassen, der innerhalb der gewünschten Genauigkeit keinen signifikanten Beitrag mehr liefern kann. Wieviel Terme aus der Entwicklung (102.7) für die Berechnung berücksichtigt werden müssen, wird von der speziellen Situation abhängen. Dies soll in Abb. 8.43 dargelegt werden, in der der Verlauf der Kriechfunktion in der Umgebung einer Dispersionsstufe gezeigt ist. Zur Berechnung von $J''(\omega)$ in der Mitte des Dispersionsgebietes (bei B) werden nur wenige Terme der Gleichung erforderlich sein. Die logarithmische Steigung der Kriechkurve im Punkte B – und damit der Term $[J(2t) - J(t)]$ – ist groß, während die logarithmische Steigung der Kriechkurve im Kurzzeitgebiet (links von B) stets kleiner wird. Eine ähnliche Überlegung gilt auch für die Berechnung von $J''(\omega)$ im Punkte A, d.h. am Anfang einer Dispersionsstufe. Hingegen wird die Berechnung von $J''(\omega)$ kurz nach einer Dispersionsstufe (bei C) besonders schwierig sein. Dort ist die logarithmische Steigung von $J(t)$ und damit der Term $[J(2t) - J(t)]$ niedrig, während gerade der Kurzzeitbeitrag in das Dispersionsgebiet fallen und deshalb besonders groß sein wird.

Wenn nicht genügend Information über das Kurzzeitverhalten zur Verfügung steht, kann die vollständige Formel (102.7) nicht angewendet werden. Dann muß – abhängig von der Breite des zur Verfügung stehenden experimentellen Fensters – eine der Formeln mit endlicher Anzahl Terme (102.1) bis (102.6) gewählt werden. Da diese Formeln durch Weglassen eines Teiles des Kurzzeitbeitrages von (102.7) entstanden sind (Verstümmelung), versagen sie, sobald der Beitrag des weggelassenen Teiles die zulässige Fehlergrenze überschreiten könnte. Deshalb strebt die untere Grenze für den relativen Fehler bei allen Formeln endlicher Länge bei einem bestimmten Wert von $\tan \delta$ gegen -100% . Abschließend können wir feststellen, daß die Berechnung der Verlustkomponente der dynamischen Nachgiebigkeit aus dem Verlauf der Kriechfunktion ein schwieriges Problem darstellt, das umso mehr experimentelle Information erfordert, je niedriger der Wert der Dämpfung im Punkte der Berechnung ist.

Die einfache Formel (102.1) wird zwar im allgemeinen keine viel zu hohen Werte für $J''(\omega)$ liefern, kann jedoch in ungünstigen Fällen zu Abschätzungen für $J''(\omega)$ führen, die viel zu niedrig sind.

Die Berechnung des Kriechverhaltens aus dem Schwingverhalten stellt ein einfaches Problem dar. In Fällen, in denen die einfache Formel (103.1) nicht genau genug ist, lassen sich Näherungen folgender Form verwenden ($\omega = 1/t$):

$$J(t) \simeq J'(\omega) + b \cdot J''(\omega/8) + c \cdot J''(\omega/4) + d \cdot J''(\omega/2) \\ + e \cdot J''(\omega) + f \cdot J''(2\omega) + g \cdot J''(4\omega) + h \cdot J''(8\omega) \quad (103)$$

b, c, \dots, h sind konstante Koeffizienten, die optimal gewählt wurden [140 A] und deren Werte man zusammen mit den Fehlergrenzen in Tabelle 8.5 findet. Wir sehen, daß es stets möglich ist, eine Formel zu finden, deren Fehlergrenzen um ein Prozent liegen. Die Berechnung der Kriechfunktion aus dem Verlauf der Verlustkomponente und einem Wert der Speicherkomponente der Nachgiebigkeit ist daher ein leicht zu lösendes Problem. Es wird besonders einfach bei niedrigen Werten der Dämpfung. Es ergeben sich keinerlei Probleme, weder hinsichtlich der Breite des experimentellen Fensters, noch hinsichtlich der Fehlerfortpflanzung.

Eine einfache Formel sollte hier noch erwähnt werden, die die Werte von Speicher und Verlustkomponente bei zwei Frequenzen benutzt und sehr genau ist [140 A] (Grenzen für den relativen Fehler $\pm 3\%$):

$$J(t) \simeq J'(\omega) + 0,485 \cdot J''(\omega/2) - 0,200 [J'(\omega/2) - J'(\omega)] \quad (107)$$

Diese Formel eignet sich besonders in Fällen mit hoher Dämpfung.

Die Modulfunktionen können auf ähnliche Weise wie die Nachgiebigkeitsfunktionen als Integraltransformationen mit positiven Kernen dargestellt werden. Hieraus findet man entsprechende Näherungen für die Modulfunktionen.

Formeln zur Berechnung des Speichermoduls aus der Spannungsrelaxationsfunktion haben die Gestalt:

$$G'(\omega) \simeq G(t) + a[G(4t) - G(8t)] + b[G(2t) - G(4t)] \\ + c[G(t) - G(2t)] + d[G(t/2) - G(t)] \\ + e[G(t/4) - G(t/2)] + f[G(t/8) - G(t/4)] \\ + g[G(t/16) - G(t/8)] + k[G(t/64) - G(t/32)] \quad (104)$$

Die Koeffizienten mit den Schranken für den relativen Fehler wurden in Tabelle 8.6 zusammengefaßt [140 B].

Formel (104.1) ist dual zu (101.1). Die anderen Näherungen aus Tabelle 8.6 sind nicht dual mit Näherungen aus Tabelle 8.3¹. Bei der Ableitung der

¹ Wir bezeichnen zwei Formeln, Näherungen oder Ungleichungen in der visko-elastischen Theorie als *dual* zueinander, wenn sie durch folgende gleichzeitig durchgeführte Substitutionen ineinander übergeführt werden können:

$$\sigma(t) \rightarrow -\gamma(t); \gamma(t) \rightarrow -\sigma(t); J(t) \rightarrow -G(t); J'(\omega) \rightarrow -G'(\omega); J''(\omega) \rightarrow +G''(\omega).$$

Tabelle 8.5. Koeffizienten der Nahrungsformeln zur Berechnung der Kriechfunktion aus einem Punkt der Speichernachgiebigkeit und dem Verlauf der Verlustnachgiebigkeit nach Gl. (103)

b	c	d	e	f	g	h	Grenzen fur den relativen Fehler, %	Formel Nr.
		0,446					22,3tan δ ; 7,9 -10,8tan δ ; -11	(103.0)
		0,566	-0,203				8,0tan δ ; 7,6 -7,9tan δ ; -7,0	(103.1)
		0,482	-	-0,0920			8,2tan δ ; 8,7 -8,2tan δ ; -8,2	(103.2)
	0,0872	0,319	-	-0,0532			7,5tan δ ; 3,9 -7,5tan δ ; -3,9	(103.3)
	0,103	0,278	-	-	-	-0,0166	3,5tan δ ; 3,6 -3,5tan δ ; -3,6	(103.4)
0,0198	0,0375	0,339	-	-0,0122	-	-0,0152	3,6tan δ ; 2,1 -3,6tan δ ; -2,1	(103.5)
0,0509	-0,116	0,635	-0,254	0,0383	0,0547	-0,0404	1,3tan δ ; 1,3 -1,3tan δ ; -1,3	(103.6)

Tabelle 8.6. Koeffizienten der Nahrungsformeln zur Berechnung des Speichermoduls aus der Gestalt der Spannungsrelaxationsfunktion nach Gl. (104)

a	b	c	d	e	f	g	k	Grenzen fur den relativen Fehler, %	Formel Nr.
		0,855						14,6tan δ ; 21 -14,6tan δ	(104.1)
	0,444	-	0,378					7,8tan δ ; 17,7 -7,8tan δ	(104.2)
-0,138	0,690	0,119	-	0,161				3,2tan δ ; 26 -3,2tan δ	(104.3)
-0,142	0,718	0,044	0,102	0,101	-	0,00855		1,0tan δ ; 6,4 -1,0tan δ	(104.4)
-0,142	0,717	0,046	0,099	0,103	0,001	0,00716	0,000451	1,0tan δ ; 6,9 -1,0tan δ ; -6,9	(104.5)

Tabelle 8.7. Koeffizienten der Näherungsformeln zur Berechnung der Spannungsrelaxationsfunktion aus einem Wert des Speichermoduls und aus der Frequenzabhängigkeit des Verlustmoduls, nach Gl. (106)

a	b	c	d	e	f	g	h	Grenzen für absoluten Fehler, %	Formel Nr.
			0,400					20 · G'' – 20 · G''	(106.0)
			0,566	–0,203				8 · G'' – 8 · G''	(106.1)
			0,478	–	–0,0783			8 · G'' – 8 · G''	(106.2)
			0,528	–0,112	–0,0383			8 · G'' – 8 · G''	(106.3)
		0,0825	0,369	–0,169	0,167	–0,0828		4 · G'' – 4 · G''	(106.4)
		0,123	0,179	0,186	–0,168	0,0788	–0,0317	3 · G'' – 3 · G''	(106.5)
0,00378	0,0309	–0,0677	0,564	–0,186	–0,0017	0,0677	–0,0428	1 · G'' – 1 · G''	(106.6)

Näherungen (104.1) bis (104.4) wurde getrachtet, die zu $\tan \delta$ proportionalen Schranken für den relativen Fehler so klein wie möglich zu machen. Bei diesen Formeln existiert keine, von $\tan \delta$ unabhängige untere Schranke. Näherung (104.5) ist eine unendliche Reihe. Nach dem Term mit dem Koeffizienten k folgen weitere Terme, die jeweils um einen Faktor 4 zu kürzeren Zeiten verschoben sind und deren Koeffizienten jeweils um einen Faktor 16 kleiner werden. Diese Formel besitzt außer den zu $\tan \delta$ proportionalen Schranken noch die absoluten Schranken $\pm 6,9\%$.

Die Berechnung des Speichermoduls aus dem Spannungsrelaxationsversuch ist also ein leicht lösbares Problem. Die Berechnung des Verlustmoduls hingegen ist wiederum sehr mühsam.

Die einzige Formel, für welche Grenzen für den relativen Fehler angegeben werden können, ist die zu (102.7) duale Gleichung [141]:

$$\begin{aligned}
 G''(\omega) \simeq & -0,470 \cdot [G(2t) - G(4t)] + 1,674 \cdot [G(t) - G(2t)] \\
 & + 0,198 \cdot [G(t/2) - G(t)] + 0,620 \cdot [G(t/4) - G(t/2)] \\
 & + 0,012 \cdot [G(t/8) - G(t/4)] + 0,172 \cdot [G(t/16) - G(t/8)] \\
 & + 0,0433 \cdot [G(t/64) - G(t/32)] \\
 & + 0,0108 \cdot [G(t/256) - G(t/128)] + \dots
 \end{aligned} \tag{105.7}$$

Die Schranken für den relativen Fehler dieser Näherung, die eine unendliche Reihe darstellt, sind wiederum $\pm 2,7\%$. Für die Anwendung dieser Formel

gelten die gleichen Bemerkungen im Zusammenhang mit dem Verstümmelungsproblem wie bei der Diskussion von (102.7).

Kennt man den Verlauf des Verlustmoduls als Funktion der Frequenz und den Wert des Speichermoduls bei einer Frequenz, dann ist es möglich, den Spannungsrelaxationsmodul zu berechnen. Die entsprechenden Formeln haben die Gestalt: ($\omega = 1/t$) [141]

$$G(t) \simeq G'(\omega) - a \cdot G''(\omega/16) - b \cdot G''(\omega/8) - c \cdot G''(\omega/4) - d \cdot G''(\omega/2) - e \cdot G''(\omega) - f \cdot G''(2\omega) - g \cdot G''(4\omega) - h \cdot G''(8\omega) \quad (106)$$

Die konstanten Koeffizienten a, b, ... h sind in Tabelle 8.7 aufgelistet. Die vorletzte Spalte dieser Tabelle enthält obere und untere Schranken für den absoluten Fehler, ausgedrückt in Prozenten der Größe $G''(\omega)$. Es ist auch möglich, obere Schranken für das Verhältnis $G''(\omega)/G(t)$ als Funktion von $\tan \delta$ abzuleiten. Dies führt dann zu Schranken für den relativen Fehler der Näherungen(106). Für Einzelheiten verweisen wir auf [141].

Eine Diskussion der Fehlergrenzen der Näherungen aus Tabelle 8.7 zeigt, daß die Berechnung des Relaxationsmoduls aus dem Resultat eines Schwingungsexperimentes für kleine Werte von $\tan \delta$ ein leicht lösbares Problem darstellt, für größere ($\tan \delta$) jedoch mit zunehmendem Wert von ($\tan \delta$) immer schwieriger wird. Dies zeigt sich vor allem, wenn man versucht, diese Formeln auf das

Tabelle 8.8. Schwierigkeitsgrad bei der numerischen Umrechnung visko-elastischer Funktionen

$J(t) \rightarrow J'(\omega)$	einfach; etwas komplizierter bei höherer Dämpfung. Bei sehr hoher Dämpfung: große Probleme mit der Fortpflanzung des experimentellen Fehlers Lösung: Ersetze $J(t)$ durch $J_R(t)$!
$J(t) \rightarrow J''(\omega)$	schwierig; viel Information des Kurzzeitverhaltens erforderlich. Lösung: Abschätzung der Größe des Kurzzeitteiles. Keine Probleme mit der Fortpflanzung des experimentellen Fehlers.
$J'(\omega), J''(\omega) \rightarrow J(t)$	leicht; wenig Information ist ausreichend für alle Dämpfungswerte; keine Probleme mit der Fehlerfortpflanzung.
$G(t) \rightarrow G'(\omega)$	etwas schwieriger als $J(t) \rightarrow J'(\omega)$; keine Probleme mit der Fortpflanzung des experimentellen Fehlers.
$G(t) \rightarrow G''(\omega)$	sehr schwierig; der Kurzzeitteil von $G(t)$ muß bekannt sein; Keine Schwierigkeiten mit der Fehlerfortpflanzung.
$G'(\omega), G''(\omega) \rightarrow G(t)$	leicht für niedrige Dämpfung; schwer bis undurchführbar für hohe Dämpfung. Große Schwierigkeiten mit der Fehlerfortpflanzung bei hoher Dämpfung.

Fließgebiet der Thermoplaste anzuwenden. Dort wird das Problem noch durch die Fortpflanzung des experimentellen Fehlers erschwert: Ein großer Wert von $G''(\omega)$ muß von einem großen Wert von $G'(\omega)$ abgezogen werden, um einen kleinen Wert für $G(t)$ zu berechnen.

Der Spannungsrelaxationsmodul läßt sich auch berechnen, wenn man nur über den Verlauf des Speichermoduls mit der Frequenz verfügt. Die entsprechenden Gleichungen wurden in [141] behandelt.

Eine Zusammenfassung der Problematik bei der Umrechnung visko-elastischer Funktionen ineinander gibt Tabelle 8.8. Beispiele für diese Umrechnungen werden in den Abb. 9.6 bis 9.8 gezeigt.

8.9 Das Scherverhalten von amorphen Polymeren

Der Verlauf der verschiedenen charakteristischen Funktionen amorpher, vernetzter Polymerer ist schematisch in den Abb. 8.44 und 8.45 dargestellt. Abbildung 8.44 zeigt, in doppelt-logarithmischer Auftragung die Kriechfunk-

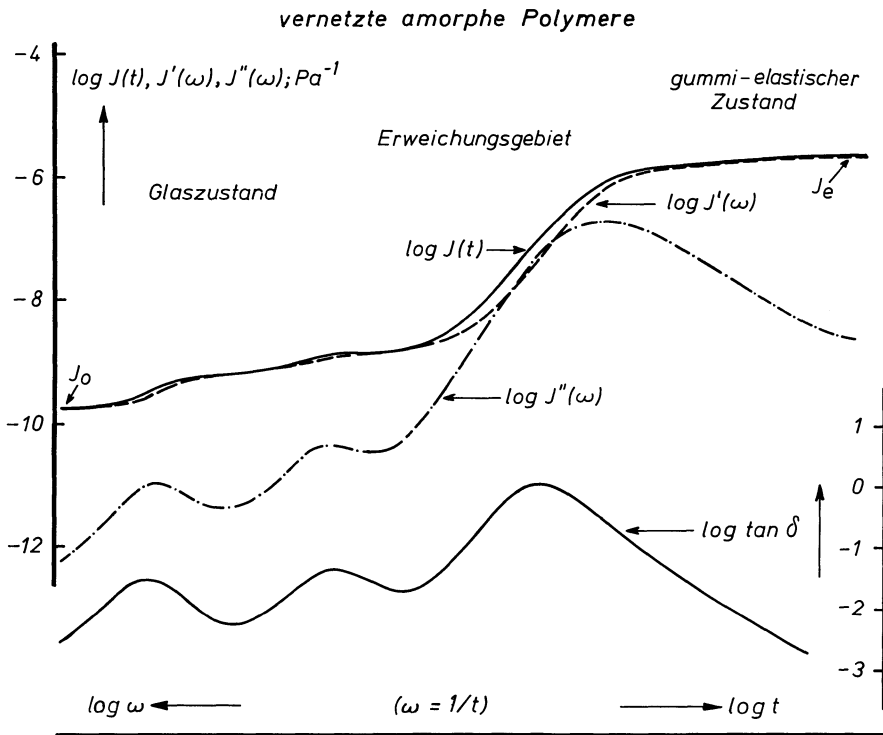


Abb. 8.44. Verlauf der Kriechfunktion, der Speicher- und Verlustkomponente der dynamischen Nachgiebigkeit und der Dämpfung als Funktion der Zeit oder Kreisfrequenz in doppelt-logarithmischer Auftragung für amorphe, vernetzte Polymere

tion als Funktion der Kriechzeit, Speicher- und Verlustkomponente der dynamischen Nachgiebigkeit und die Dämpfung als Funktion der Kreisfrequenz, bei konstanter Temperatur. Die Zuordnung zwischen Zeit t und Kreisfrequenz ω wurde dabei durch Gl. (61) definiert. Die Kriechfunktion und die Speicherkomponente der dynamischen Nachgiebigkeit zeigen einen analogen Verlauf. Jeder Dispersionsstufe in $J(t)$ entspricht eine Dispersionsstufe in $J'(\omega)$. In den Gebieten außerhalb der Dispersionsstufen fallen beide Größen praktisch zusammen, in den Dispersionsstufen liegt $J'(\omega)$ stets etwas unterhalb $J(t)$. Der Grenzwert von $J(t)$ für $t \rightarrow 0$ ist der gleiche wie der Grenzwert von $J'(\omega)$ für $\omega \rightarrow \infty$, nämlich J_0 , der Momentanwert der Nachgiebigkeit. Der Grenzwert für $J(t)$ für $t \rightarrow \infty$ ist endlich und ist der gleiche wie der Grenzwert von $J'(\omega)$ für $\omega \rightarrow 0$, nämlich J_e , das stationäre Rückstellvermögen. Der Verlauf der absoluten, dynamischen Nachgiebigkeit, $J_d(\omega)$ wurde nicht eingezeichnet. $J_d(\omega)$ würde noch näher an $J(t)$ verlaufen als $J'(\omega)$. Jeder Dispersionsstufe in $J(t)$ oder $J'(\omega)$ entspricht ein Maximum im Verlauf der Verlustkomponente der dynamischen Nachgiebigkeit, $J''(\omega)$ und der Dämpfung, $\tan \delta(\omega)$. Zuzufolge der Näherungsgleichung (107) ist der Verlauf von $\tan \delta$

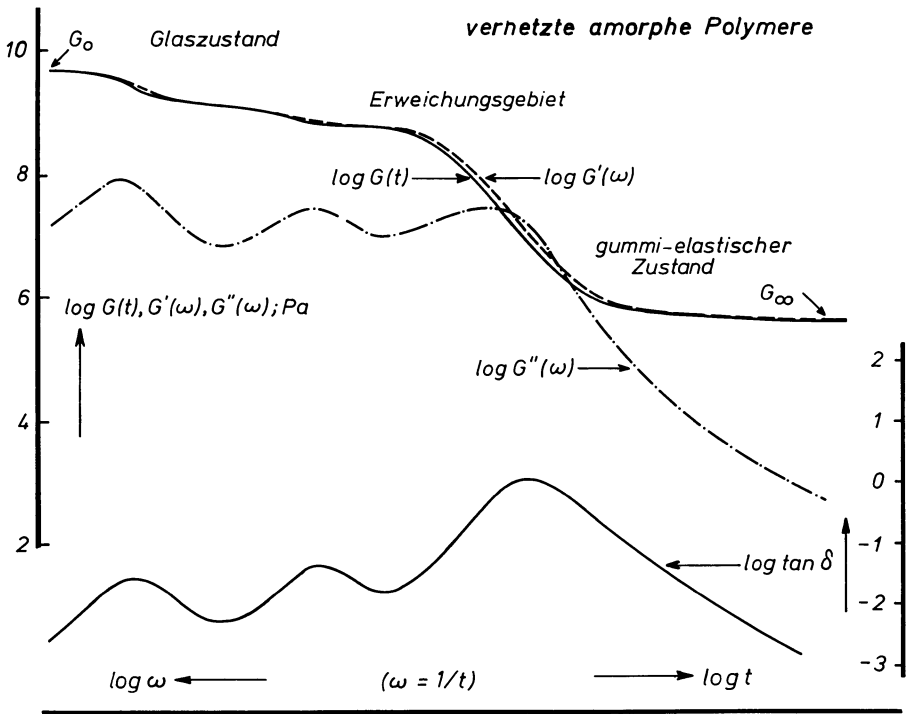


Abb. 8.45. Verlauf des Spannungsrelaxationsmoduls, des Speicher- und Verlustmoduls und der Dämpfung als Funktion der Zeit oder Kreisfrequenz in doppelt-logarithmischer Auftragung für amorphe, vernetzte Polymere

ungefähr proportional der Steigung von $J(t)$ bzw. $J'(\omega)$ in doppelt-logarithmischer Auftragung. In den Dispersionsstufen im Glaszustand unterscheiden sich $J(t)$ und $J'(\omega)$ nur um wenige Prozent, die Dämpfung zeigt dort Maxima, deren Werte meistens zwischen 0,05 und 0,1 liegen. Die Halbwertsbreite dieser Dämpfungsmaxima kann stark verschieden sein. Sie liegt zwischen 2 Zehnerpotenzen in der Frequenzachse für einen sehr scharfen Prozeß und 6 Zehnerpotenzen für einen stark verschmierten. Im Erweichungsgebiet kann $J(t)$, abhängig vom Wert der doppelt-logarithmischen Steigung zwischen 60% und mehreren Hundert Prozent höher liegen als $J'(\omega)$. Die Höhe des Dämpfungsmaximums erreicht dort Werte zwischen 1 und 6. Die Halbwertsbreite des Dämpfungsmaximums liegt zwischen 3 und 5 Zehnerpotenzen. Im gummi-elastischen Zustand verlaufen $J(t)$ und $J'(\omega)$ beinahe horizontal und $\tan \delta$ sinkt bis auf Werte der Größenordnung 0,001 herab.

Die Modulfunktionen sind zusammen mit der Dämpfung in Abb. 8.45 gezeigt. Wiederum ist der Verlauf des Spannungsrelaxationsmoduls, $G(t)$, dem des Speichermoduls, $G'(\omega)$, sehr ähnlich. Nur ist jetzt in den Dispersionsgebieten $G'(\omega)$ größer als $G(t)$. In den sekundären Dispersionsgebieten unterscheiden sich $G'(\omega)$ und $G(t)$ nur um wenige Prozent. Im Erweichungsgebiet ist der

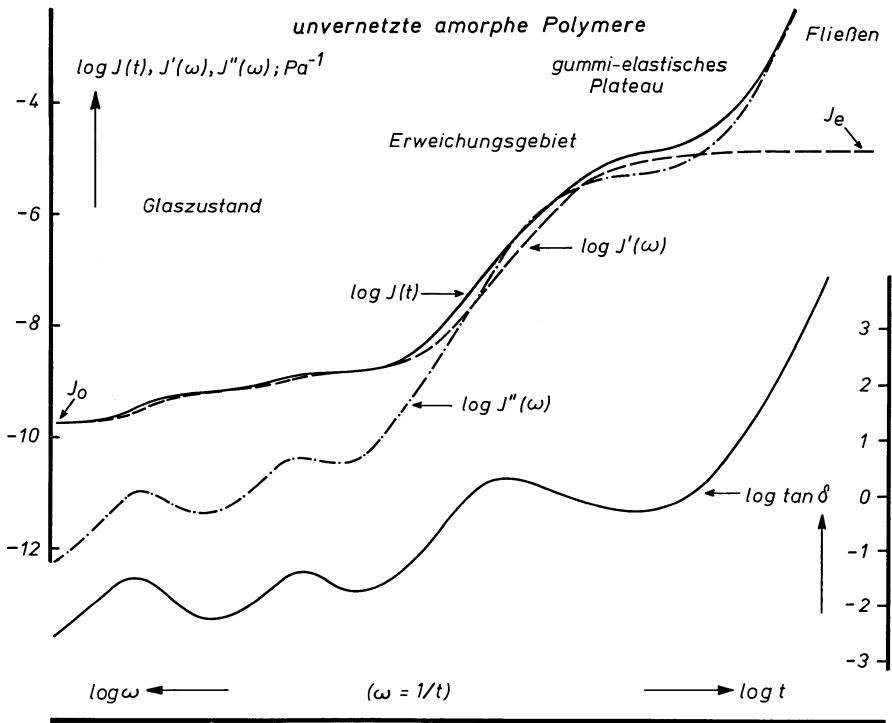


Abb. 8.46. Verlauf der Kriechfunktion, der Speicher- und Verlustkomponente der dynamischen Nachgiebigkeit und der Dämpfung als Funktion der Zeit oder Kreisfrequenz in doppelt-logarithmischer Auftragung für amorphe, unvernetzte Polymere

relative Unterschied zwischen $G'(\omega)$ und $G(t)$ wesentlich geringer als der relative Unterschied zwischen $J(t)$ und $J'(\omega)$. Der Grenzwert für $G(t)$ für $t \rightarrow 0$ ist der gleiche wie der Grenzwert von $G'(\omega)$ für $\omega \rightarrow \infty$, nämlich G_0 . $G(t)$ zeigt einen endlichen Grenzwert für $t \rightarrow \infty$ und dies ist der gleiche wie der Grenzwert von $G'(\omega)$ für $\omega \rightarrow 0$, nämlich G_∞ .

Das Scherverhalten amorpher, unvernetzter Polymerer ist in den Abb. 8.46 und 8.47 dargestellt. Es unterscheidet sich vom Verhalten vernetzter Polymerer durch eine größere Ausdehnung des Erweichungsgebietes und durch die Anwesenheit eines Fließgebietes. In der Fließzone steigt die Kriechfunktion wiederum stark an und wächst schließlich proportional mit der Kriechzeit nach Gl. (41). Die Speicherkomponente der Nachgiebigkeit, $J'(\omega)$ strebt in der Fließzone gegen ein horizontales Plateau mit dem Grenzwert J_c . Zuvor zeigt jedoch $J'(\omega)$ die Stufe des Verschlaufungsüberganges, ähnlich wie $J_R(t)$. (Vergleiche auch Abb. 8.16!). In Abb. 8.46 wurde angenommen, daß diese Stufe sehr klein ist, d.h. daß wir es mit einem engverteilten Polymer zu tun haben. Die Verlustkomponente der Nachgiebigkeit, $J''(\omega)$ verläuft vom Anfang des gummi-elastischen Plateaus an unterhalb der Kriechfunktion. In der Fließzone steigt $J''(\omega)$ stark an und nähert sich dort asymptotisch der

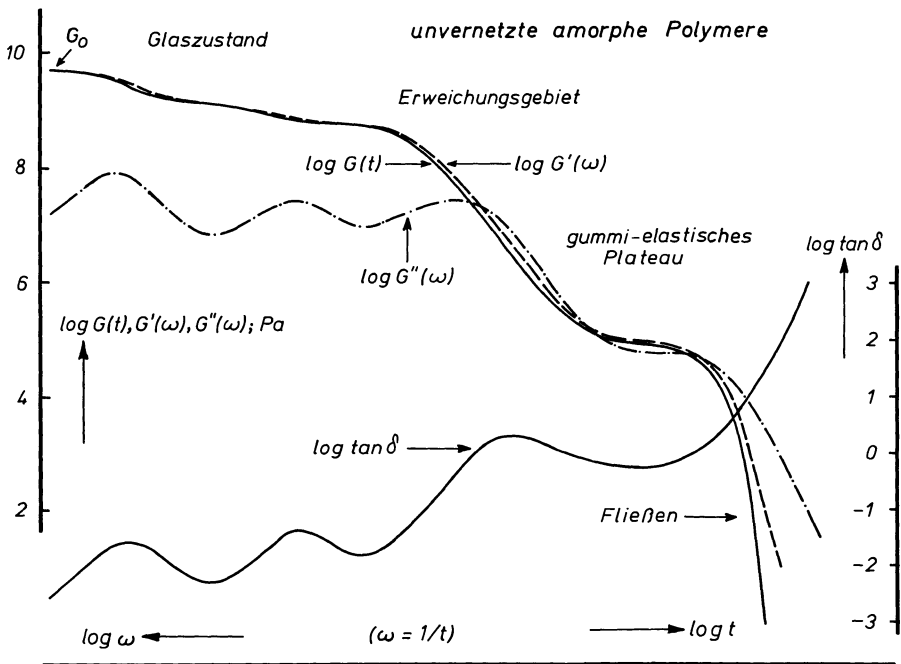


Abb. 8.47. Verlauf des Spannungsrelaxationsmoduls, des Speicher- und Verlustmoduls und der Dämpfung als Funktion der Zeit oder Kreisfrequenz in doppelt-logarithmischer Auftragung für amorphe, unvernetzte Polymere

Kriechfunktion. Im Grenzwert großer t bzw. kleiner ω wird die Differenz $J(t) - J''(\omega)$, nämlich J_e , klein im Vergleich zu $J(t)$ oder $J''(\omega)$ selbst. Die Dämpfung, $\tan \delta$, zeigt im gummi-elastischen Plateau ein Minimum, dessen tiefster Wert mit der Ausdehnung des gummi-elastischen Plateaus und daher mit dem Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung verknüpft ist. Hiernach steigt die Dämpfung zugleich mit $J(t)$ und $J''(\omega)$ an und strebt schließlich wie $1/\omega$ gegen unendlich. In der Praxis werden Werte höher als etwa 100 nicht erreicht, da dann chemische Zersetzung unter dem Einfluß hoher Temperaturen auftritt.

Der Verlauf der Modulfunktionen ist in Abb. 8.47 gezeigt. Im gummi-elastischen Plateau liegt der Verlustmodul $G''(\omega)$ unterhalb des Speichermoduls $G'(\omega)$ und des Relaxationsmoduls $G(t)$. Gegen Ende des gummi-elastischen Plateaus fallen jedoch die beiden letzteren Funktionen so stark, daß sich der Verlauf von $G''(\omega)$ mit dem von $G'(\omega)$ und dem von $G(t)$ kreuzt. Im Grenzwert großer t bzw. kleiner ω fällt schließlich der Verlustmodul proportional mit ω , der Speichermodul quadratisch mit ω , und der Relaxationsmodul fällt exponentiell mit $-t$. Hieraus folgt auch, daß im Fließgebiet $G'(\omega)/[G''(\omega)]^2$ gegen den Grenzwert J_e strebt.

Als Beispiel einer Relaxationserscheinung im Glaszustand sind in Abb. 8.48 Speicher- und Verlustmodul von Polycyclohexylmethacrylat (PCHMA) als Funktion der Frequenz in doppelt-logarithmischer Auftragung nach Heijboer

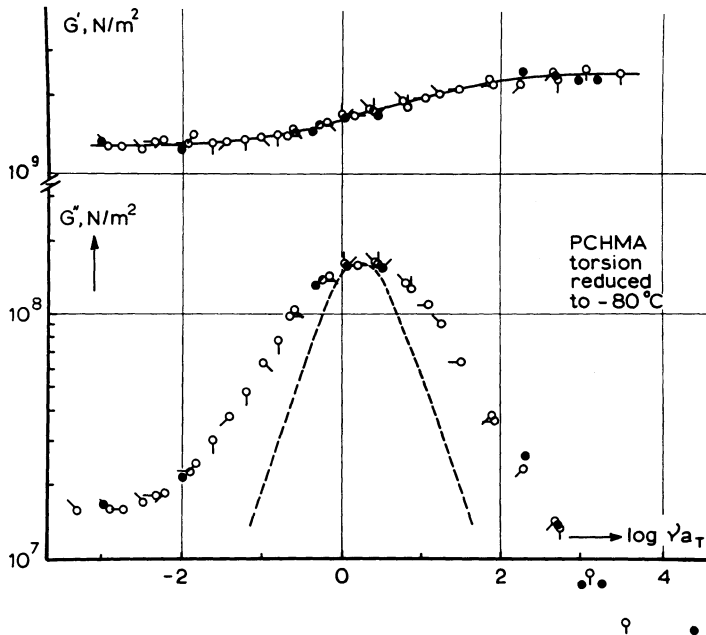


Abb. 8.48. Speicher und Verlustmodul von PCHMA als Funktion der reduzierten Frequenz bei $-80^\circ C$ nach Heijboer [142]

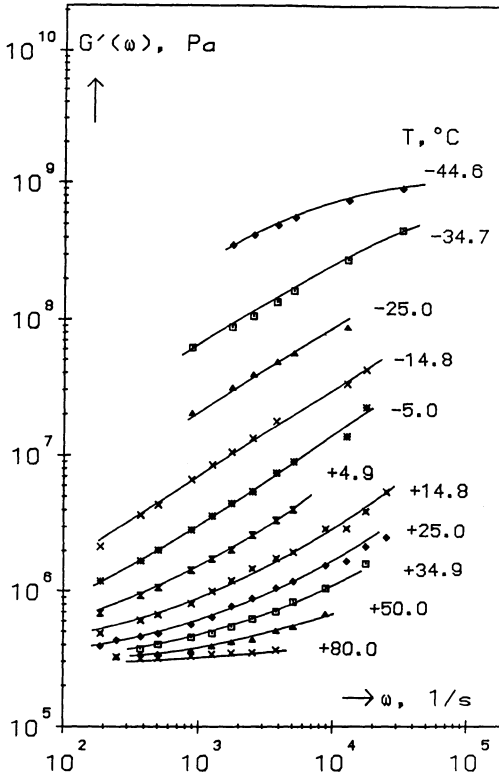


Abb. 8.49. Speichermodul als Funktion der Kreisfrequenz für PIB nach [143]

gezeigt [142]. Es handelt sich dabei um eine Dispersionsstufe, die mit dem Umklappen des Cyclohexylringes von einem Stuhlstand in den entgegengesetzten Stuhlstand verknüpft ist. Dies ist die schärfste der heute bei Polymeren bekannten Relaxationserscheinungen. Trotzdem kann sie noch nicht mit Hilfe einer einzigen Relaxationszeit beschrieben werden. Dies zeigt Abb. 8.48, in der die linierte Kurve den Verlauf des Verlustmoduls eines vollkommen scharfen Relaxationsprozesses mit einer einzigen Relaxationszeit darstellt. Die Halbwertsbreite des G'' -Maximums beträgt etwa 2 Zehnerpotenzen in der Frequenzachse. Die Stufenhöhe des Dispersionsprozesses in der G' -Kurve entspricht einem Faktor 2.

Als Beispiel einer Messung im Erweichungsbereich zeigen wir Resultate von Fitzgerald, Grandine und Ferry [143] an Polyisobutylen (PIB) in den Abb. 8.49 und 8.50. Abb. 8.49 zeigt den Speichermodul, Abb. 8.50 den Verlustmodul in doppelt-logarithmischer Auftragung gegen die Frequenz für verschiedene Temperaturen. Beim Vergleich dieser Abbildungen mit der zusammenfassenden Darstellung in Abb. 8.47 muß man bedenken, daß die Richtung der logarithmischen Frequenzachse in den beiden Bildern entgegengesetzt orientiert ist.

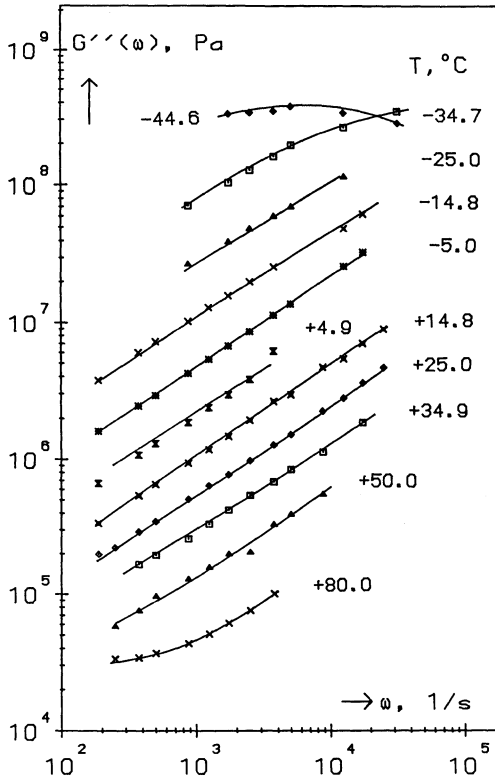


Abb. 8.50. Verlustmodul als Funktion der Kreisfrequenz für PIB nach [143]

tiert ist. Das Polyisobutylene zeigt im Glasübergang eine maximale doppelt-logarithmische Steigung von etwa 0,64 in G' und in G'' . Der Maximalwert der Dämpfung beträgt 2,00.

Als Beispiel einer Messung im gummi-elastischen Plateau und im Fließgebiet sei in den Abb. 8.51 und 8.52 das dynamische Verhalten der Schmelze des schon früher besprochenen technischen Polystyrols gezeigt. Im Grenzwert niedriger Frequenzen streben die Kurven von G'' und G' in doppelt-logarithmischer Auftragung gegen Gerade mit dem Steigungswinkel 1 bzw. 2, wie dies nach den auf Seite 180 dargestellten Näherungsgleichungen im Fließgebiet erwartet werden muß. Die in den Abb. 8.51 und 8.52 dargestellten Meßergebnisse erstrecken sich bis in die Nähe der Zersetzungsgrenze des Kunststoffes.

Aus den in Abb. 8.51 und 8.52 gezeigten Meßwerten wurde der Verlauf der Speichernachgiebigkeit berechnet und in Abb. 8.53 dargestellt. Die Speichernachgiebigkeit sollte im Grenzwert niedriger Frequenzen gegen den Sättigungswert J_e streben, der aber aus den experimentellen Daten nur schwer bestimmbar ist. Während in der Darstellung von G'' und G' der Verschlau-

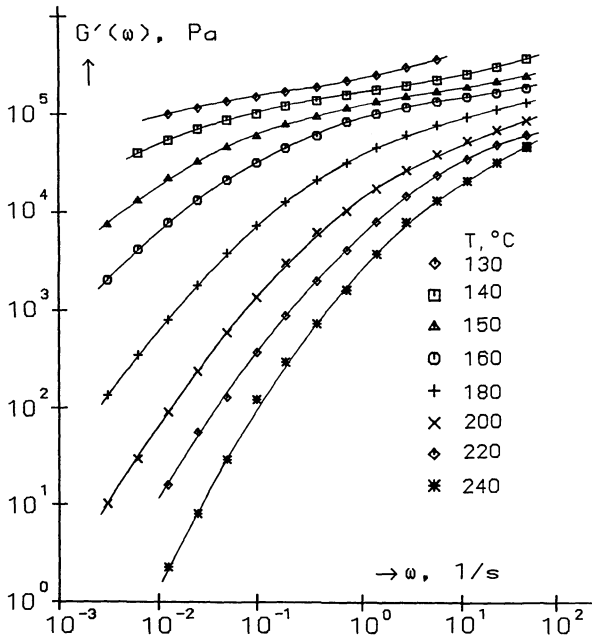


Abb. 8.51. Speichermodul als Funktion der Kreisfrequenz für PS N7000 im gummi-elastischen Plateau und im Fließgebiet nach Lampel [143 A]

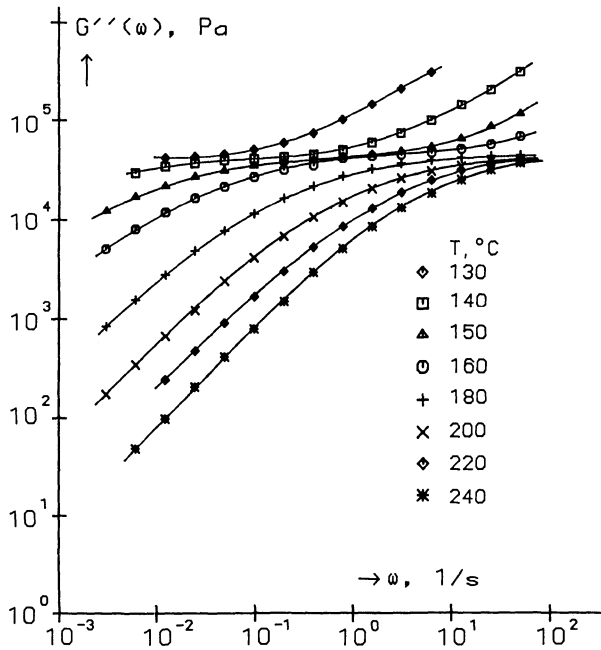


Abb. 8.52. Verlustmodul als Funktion der Kreisfrequenz für PS N7000 im gummi-elastischen Plateau und im Fließgebiet nach Lampel [143 A]

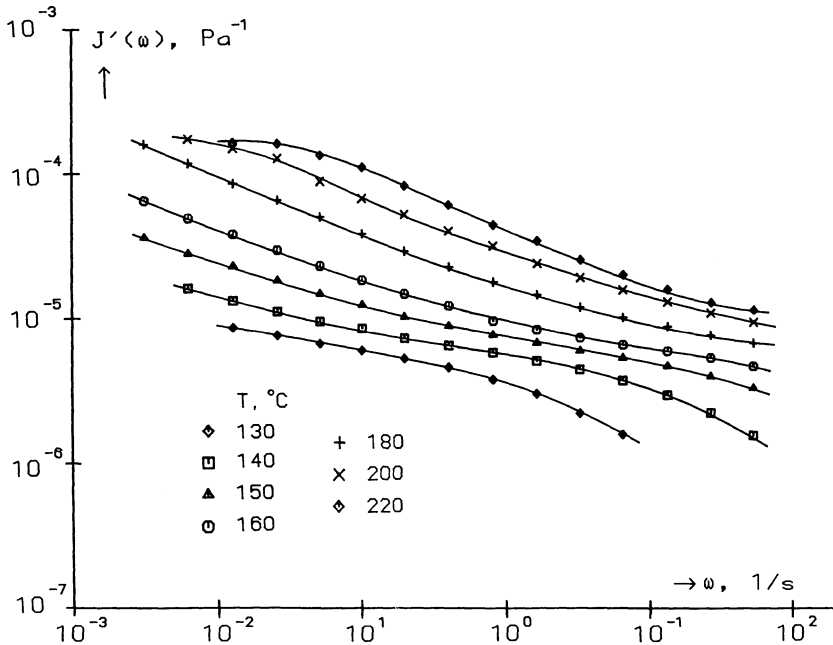


Abb. 8.53. Speichernachgiebigkeit als Funktion der Kreisfrequenz für PS N7000 im gummi-elastischen Plateau und im Fließgebiet nach Lampel [143 A]

fungübergang durch den Einfluß des Fließtermes maskiert und deshalb nicht erkennbar ist, enthält J' den Fließterm nicht (vgl. Gl. (66)!). Deshalb erscheint der Verschlaufungsübergang in Abb. 8.53 als deutlich ausgeprägte Dispersionsstufe zwischen dem Anfang des gummi-elastischen Plateaus und dem Sättigungswert bei niedrigen Frequenzen. Es handelt sich also in Abb. 8.53 um die gleiche Erscheinung, die in den Abb. 8.21 und 8.22 in der Kriecherholungsnachgiebigkeit aufgetreten ist.

8.10 Literatur

115. Boltzmann L (1874) Sitzber Kgl Akad Wiss Wien 2. Abt. 70:275
116. Yannas IV, J Macromol Sci Phys (1970) B4:603; (1971) B5:487; (1972) B6:91.
117. Ogorkiewicz RM (ed) (1970) Engineering properties of Thermoplastics, Wiley-Interscience, London.
118. Tobolsky AV, Prettyman IB, Dillon JH (1944) J Appl Phys 15:380
119. Tobolsky AV, Andrews RD (1945) J Chem Phys 13:3
120. Mooney M, Wolstenholme WE, Villars DS (1944) J Appl Phys 15:324
121. Andrews RD, Hofman-Bang N, Tobolsky AV (1948) J Polymer Sci 3:669
122. Brown GM, Tobolsky AV (1951) J Polymer Sci 6:165
123. Mercier JP, Aklonis JJ, Litt M, Tobolsky AV (1965) J Polymer Sci 9:447
124. Bernstein S (1929) Acta Mathematica 52:1
125. Bland DR (1960) The theory of linear viscoelasticity, Pergamon Press, Oxford

126. Gross B (1968) *Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity*, Hermann & Cie., Paris
127. Hartwig G (1989) *Habilitationsschrift*, Universität Erlangen-Nürnberg
128. Pfandl W (1984) *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg
129. Link G (1985) *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg
130. Leaderman H, Smith RG (1954) *J Polymer Sci* 14:47
131. Zener C (1948) *Elasticity and Anelasticity of Metals*, Univ. Press Chicago
132. Kuipers L, Timman R (1968) *Handbuch der Mathematik* S. 364–365 Walter de Gruyter, Berlin
133. Mc Loughlin JR, Tobolsky AV (1952) *J Colloid Sci* 7:555
134. Tobolsky AV, Catsiff E (1956) *J Polymer Sci* 19:111
135. Tobolsky AV, Mc Loughlin JR (1952) *J Polymer Sci* 8:543
136. Rottmann K (1960) *Mathematische Formelsammlung* S. 167, Bibliographisches Institut AG, Mannheim
137. Schwarzl FR, Struik LCE (1968) *Adv. Relax. Processes* 1:201
138. Schwarzl FR (1970) *Pure and Appl Chem* 23:219
139. Ninomiya K, Ferry JD (1959) *J Colloid Sci* 14:36
140. Schwarzl FR (1969) *Rheol Acta* 8:6
- 140A. Schwarzl FR (1970) *Rheol. Acta* 9:382
- 140B. Schwarzl FR (1971) *Rheol. Acta* 10:166
141. Schwarzl FR (1975) *Rheol. Acta* 14:581
142. Heijboer J (1972) *Dissertation*, Leiden
143. Fitzgerald ER, Grandine LD, Jr., Ferry JD (1953) *J Applied Phys* 24:650
- 143A. Lampel H (1988) *Diplomarbeit*, WWV Erlangen

9 Zeit-Temperaturverschiebung der mechanischen Eigenschaften

9.1 Das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip

Bis jetzt wurden nur Messungen bei konstanter Temperatur betrachtet. Wiederholt man eine Messung am gleichen Material bei einer anderen Temperatur, dann erscheinen die Dispersionsgebiete bei Temperaturerhöhung zu kürzeren Zeiten (höheren Frequenzen) zu verschoben. Einige Beispiele wurden in den Abb. 8.49, 8.50, 8.51, 8.52 bereits deutlich. Die Erfahrung lehrt die Gültigkeit des

Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzipes:

Durch Temperaturerhöhung verschieben sich die Lagen der Dispersionsgebiete von Polymeren zu kürzeren Zeiten bzw. höheren Frequenzen. Dabei bleibt in erster Näherung die Form der Kurve $J(t)$ vs $\log t$, bzw. $J'(\omega)$ vs. $\log \omega$, bzw. $J''(\omega)$ vs. $\log \omega$ erhalten. Es handelt sich also um eine Parallelverschiebung in Richtung der logarithmischen Zeitachse bzw. logarithmischen Frequenzachse.

Die mathematische Fassung dieses sehr wichtigen Prinzipes erläutern wir unter Hinweis auf Abb. 9.1. Diese zeigt zwei Kriechkurven bei den Temperaturen T_0 und T als Funktion des Logarithmus der Kriechzeit. Die Tatsache der Parallelverschiebung der Kurven läßt sich durch die Gleichung

$$J(t, T) = J(x, T_0)$$

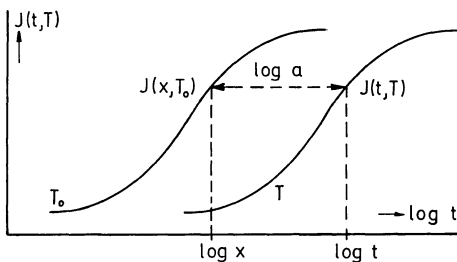


Abb. 9.1. Zur mathematischen Fassung der Zeit-Temperaturverschiebung

ausdrücken, wobei der Abstand $\log a$ zwischen den Punkten $\log t$ und $\log x$ nicht von der Wahl der Zeit t abhängen darf. Man nennt T_0 die Bezugstemperatur, $a(T, T_0)$ den *Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktor*, $\log a(T, T_0)$ die *Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion* und x die *reduzierte Zeit*. Aus Abb. 9.1 sehen wir sofort:

$$\begin{aligned} x &= t/a(T, T_0) \\ \log a(T, T_0) &= \log t - \log x \end{aligned} \tag{1}$$

Das Vorzeichen der Verschiebung in der logarithmischen Zeitachse wird durch das Vorzeichen der Temperaturdifferenz $T_0 - T$ bestimmt. Für $T > T_0$ gilt $t < x$, $a < 1$ und $\log a < 0$. Um das Verschiebungsgesetz der Schwingungsgrößen ausdrücken zu können, definieren wir analog eine *reduzierte Kreisfrequenz*

$$y = a(T, T_0) \cdot \omega \tag{2}$$

Die mathematische Fassung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzipes lautet dann:

$$\begin{aligned} J(t, T) &= J(x, T_0) = J_{T_0}(x) = J_{T_0}(t/a) & G(t, T) &= G_{T_0}(x) = G_{T_0}(t/a) \\ J'(\omega, T) &= J'_{T_0}(y) = J'_{T_0}(a \cdot \omega) & G'(\omega, T) &= G'_{T_0}(y) = G'_{T_0}(a \cdot \omega) \\ J''(\omega, T) &= J''_{T_0}(y) = J''_{T_0}(a \cdot \omega) & G''(\omega, T) &= G''_{T_0}(y) = G''_{T_0}(a \cdot \omega) \\ \tan \delta(\omega, T) &= \tan \delta_{T_0}(y) = \tan \delta_{T_0}(a \cdot \omega) \end{aligned} \tag{3}$$

Hier wurde der Verlauf der Kriechkurve bei der Bezugstemperatur mit $J_{T_0}(x)$ bezeichnet, wobei x die Kriechzeit bei der Temperatur T_0 bedeutet. Die Funktion $J_{T_0}(x)$ heißt *reduzierte Kriechfunktion*, $G_{T_0}(x)$ *reduzierter Relaxationsmodul*, $G'_{T_0}(y)$ *reduzierter Speichermodul* usw.

Mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzipes wird die Beschreibung des Scherverhaltens wesentlich vereinfacht: An Stelle einer Funktion $J(t, T)$, die von zwei unabhängigen Variablen t, T abhängt, braucht man jetzt nur noch zwei Funktionen zu bestimmen, die beide nur von einer unabhängigen Variablen abhängen, nämlich:

- die reduzierte Kriechfunktion $J_{T_0}(x)$ und
- die Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion $\log a(T, T_0)$

Wenn das Gesetz der Zeit-Temperatur-Verschiebung für irgendeine der Nachgiebigkeitsfunktionen oder Modulfunktionen aus (3) gilt, gilt es auch für alle anderen dort aufgezählten charakteristischen Funktionen. Dies folgt aus dem Superpositionsprinzip.

Das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip gilt für Polymere nur näherungsweise; diese Näherung ist jedoch für Ingenieurszwecke im allgemeinen ausreichend. Es ist jedoch zu beachten, daß für verschiedene Dispersionsprozesse unterschiedliche Verschiebungsgesetze gefunden werden. Das Prinzip darf also jeweils nur auf die Umgebung eines Dispersionsprozesses angewendet werden. Ist das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip anwendbar, so spricht man von *thermo-rheologisch einfachem Verhalten* [144].

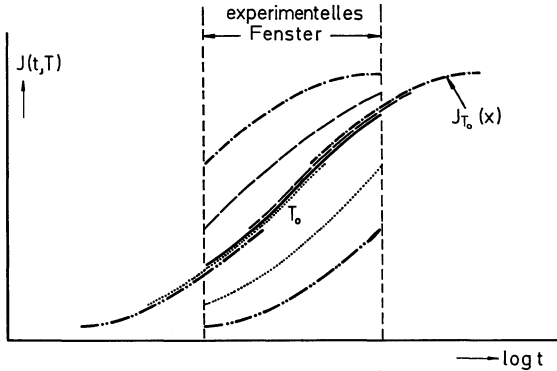


Abb. 9.2. Anwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips

Die Anwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips wurde in Abb. 9.2 angedeutet. Innerhalb des experimentellen Fensters seien Kriechkurven bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Man wählt eine der Kurven in der Mitte des Meßgebietes als Standardkurve und die zugehörige Temperatur als Bezugstemperatur T_0 . Dann verschiebt man die anderen Kurven, bis sie sich an die Standardkurve glatt anschmiegen. Aus der Verschiebung erhält man die Funktion $\log a(T, T_0)$ und aus der Form der zusammengesetzten Kurve die Gestalt der reduzierten Kriechfunktion $J_{T_0}(x)$ in einem erweiterten Zeitbereich.

Kennt man aus unabhängiger Quelle die Form der Verschiebungsfunktion, dann kann man die Meßdaten direkt über der reduzierten Zeit x auftragen und erhält $J_{T_0}(x)$.

Es kommt häufig vor, daß man die Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion eines Prozesses, bezogen auf eine Bezugstemperatur T_0 kennt, aber die Daten auf eine *andere* Bezugstemperatur \bar{T}_0 reduzieren will. Man erkennt leicht die Gültigkeit der Gleichung:

$$\log a(T, \bar{T}_0) = \log a(T, T_0) - \log a(\bar{T}_0, T_0) \quad (4)$$

9.2 Zeit-Temperatur-Verschiebung für den Glas-Kautschuk-Übergang

Der Verlauf der Kriechfunktion im Glas-Kautschuk-Übergang wurde für PS und PMMA in den Abb. 8.18 und 8.30 gezeigt. Abbildung 9.3 zeigt die entsprechenden Daten für einen vernetzten Polyurethan-Kautschuk. Der starke Einfluß von Zeit und Temperatur auf den Wert der Nachgiebigkeit ist in allen Fällen deutlich. Eine Temperaturerhöhung von 3 K erhöht die Nachgiebigkeit bei PS auf das 9-fache oder verschiebt sie um eine Zehnerpotenz zu kürzeren Zeiten. Man findet jedoch signifikante Unterschiede im Wert der maximalen doppelt-logarithmischen Steigung $m = d \log J(t) / d \log t$ oder im Wert der Stufenhöhe H des Glas-Kautschuk-Überganges zwischen verschiedenen amorphen Polymeren, wie dies in Tabelle 9.1 gezeigt ist.

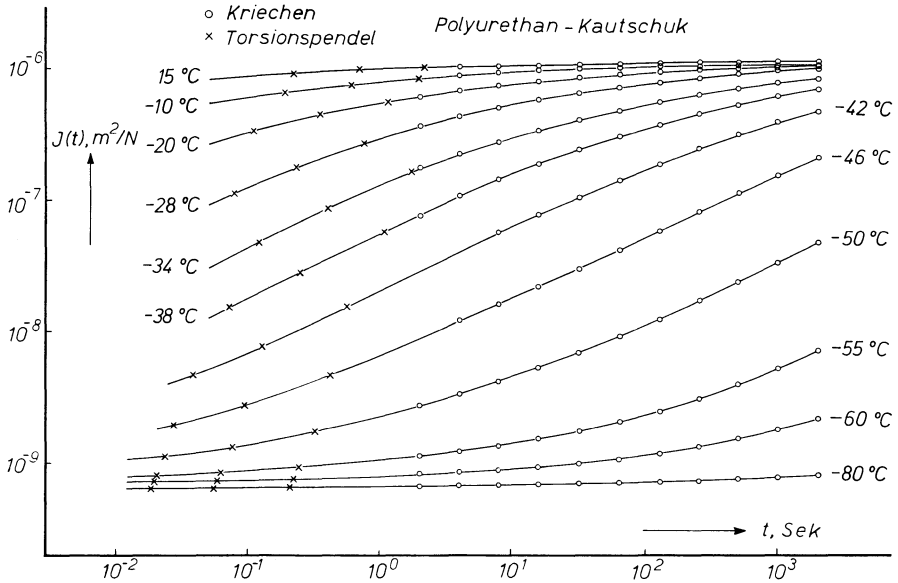


Abb. 9.3. Kriechfunktion in Scherung als Funktion der Zeit in doppelt-logarithmischer Auftragung für einen vernetzten Polyurethan-Kautschuk (PU) bei verschiedenen Temperaturen im Glas-Kautschuk-Übergang

Alle Daten gestatten eine Zeit-Temperatur-Verschiebung mit einer Verschiebungsfunktion folgender Gestalt

$$\log a(T, T_0) = - \frac{c_1 (T - T_0)}{c_2 + T - T_0} \tag{5}$$

Diese Gesetzmäßigkeit wurde erstmals von Williams, Landel und Ferry [145] erkannt und heißt deshalb *W.L.F.-Verschiebungsformel*. T_0 ist eine willkürliche Bezugstemperatur und c_1 und c_2 sind zwei materialspezifische Konstante, deren Werte jedoch noch von der Wahl der Bezugstemperatur abhängen müssen. Wählt man eine andere Bezugstemperatur \bar{T}_0 , so behält die Funktion $\log a(T, \bar{T}_0)$ die gleiche Form wie (5), jedoch mit zwei anderen Konstanten \bar{c}_1 und \bar{c}_2 , die mit c_1 und c_2 wie folgt verknüpft sind:

$$\bar{T}_0 - \bar{c}_2 = T_0 - c_2 \equiv T_\infty \tag{6}$$

$$\bar{c}_1 \cdot \bar{c}_2 = c_1 \cdot c_2 \tag{7}$$

Man nennt diese beiden Kombinationen, die von der Wahl der Bezugstemperatur unabhängig sind, die *Invarianten der W.L.F.-Gleichung*.

Wir wählen die Bezugstemperatur so, daß sie zugleich eine stoffspezifische Konstante darstellt, die die Lage des Glas-Kautschuk-Überganges des betreffenden Polymeren charakterisiert. Zu diesem Zwecke tragen wir die Nachgiebigkeit nach einer festen Kriechzeit von 16 Sekunden als Funktion der Temperatur auf (Abb. 9.4). Für alle Polymere erscheint der Glasübergang als

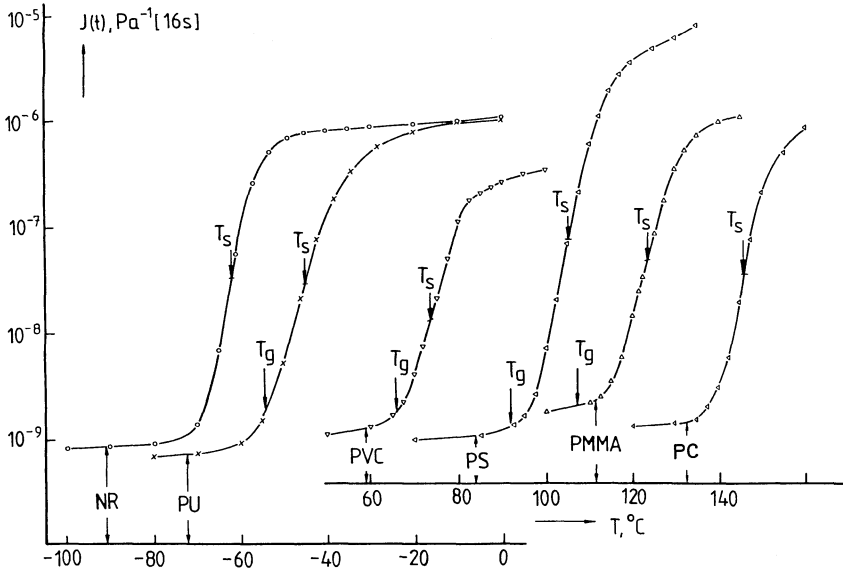


Abb. 9.4. Nachgiebigkeit nach 16 s als Funktion der Temperatur für sechs amorphe Polymere im Glasübergang

eine mehr oder weniger gut ausgebildete Stufe. Wir definieren den Mittelpunkt des Überganges durch die Temperatur T_s , bei der die Nachgiebigkeit gerade die halbe logarithmische Stufenhöhe erreicht. Die Temperatur T_s nennen wir *Erweichungstemperatur* des betreffenden Polymeren. Sie wurde in Abb. 9.4 durch Pfeile angedeutet und in Tabelle 9.1 aufgelistet. Diese Tabelle enthält auch die logarithmische Stufenhöhe des Glasüberganges, H , in Dekaden und den Maximalwert der doppelt-logarithmischen Steigung m , der Kriechkurven. Wir wählen T_s als Bezugstemperatur für die Zeit-Temperatur-Verschiebung; die Daten aller 6 Polymere lassen sich mit Hilfe der WLF-Gleichung reduzieren und die zugehörigen Konstanten c_1^s und c_2^s wurden in Tabelle 9.1 aufgelistet, wie auch die beiden Invarianten $c_1 \cdot c_2$ und T_{∞} . Für einige Polymere wurde

Tabelle 9.1. Charakteristische Eigenschaften des Glasüberganges einiger amorpher Polymere

Polymer	H	m	$T_s, ^{\circ}\text{C}$	c_1^s	c_2^s, K	$c_1 \cdot c_2$	$T_{\infty}, ^{\circ}\text{C}$	$T_g, ^{\circ}\text{C}$	Lit.
PS	3,6	0,88	105	9,8	41	403	64	94,8	[146]
PMMA	2,8	0,65	123,5	8,0	36	288	87,5	102,8	[147]
PVC	2,4	0,53	73,5	11,2	34,6	388	40	71,0	[147]
PC	2,7	0,70	146	12,7	44,5	566	101,5	140,7	[146]
PAI	2,7	0,80	210	10,3	33	340	177	—	[148]
PU	3,1	0,48	-45	12,5	42,5	531	-87,5	—	[147]
NR	3,0	0,72	-62	11,4	37,8	431	-99,8	—	[147]

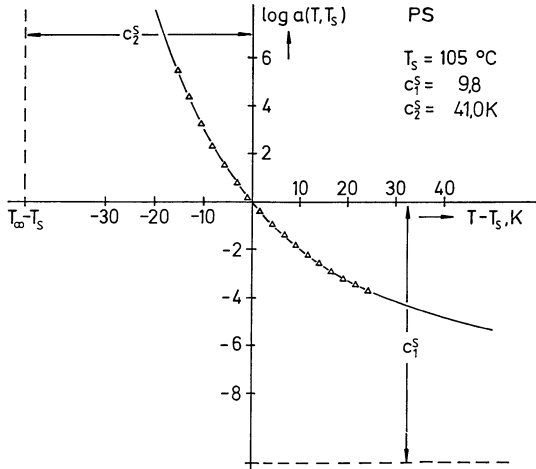


Abb. 9.5. Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion für den Glasübergang des Polystyrols

auch die dilatometrische Glastemperatur, T_g , gemessen unter einer Kühlgeschwindigkeit von 1 K/min, aufgelistet [96]. In der Tabelle finden sich auch Daten über einen der neuen temperaturbeständigen Kunststoffe, Polyamidimid (PAI).

Für die Daten des PS aus Abb. 8.18 wurde die Zeit-Temperatur-Verschiebung des Glasüberganges in Abb. 9.5 gezeigt. Experimentell ermittelte Verschiebungswerte sind durch Dreiecke angedeutet. Die durchgezogene Linie stellt die WLF-Gleichung mit den besten Parameterwerten c_1^s und c_2^s dar. Die Bestimmung von c_1^s und c_2^s gelingt, wenn $(T - T_s)/\log a(T, T_s)$ gegen $T - T_s$ aufgetragen und durch die Punkte eine Gerade gelegt wird.

Die Abbildung zeigt auch die Bedeutung der beiden Parameter der WLF-Gleichung, die eine Hyperbel darstellt. Ihre vertikale Asymptote liegt bei der Temperatur T_∞ und hat den Abstand c_2^s von der Ordinate; ihre horizontale Asymptote hat den Abstand c_1^s von der Abszisse. Die Invariante $c_1 \cdot c_2$ ist ein Maß für ihren Krümmungsradius.

Mit Hilfe von (5) läßt sich nicht nur die Verschiebung des Glasüberganges, sondern auch seine Temperaturlage beschreiben. Bezeichnen wir mit t_g die Kriechzeit, die zum logarithmischen Mittelpunkt des Glasüberganges führt, gemessen in Sekunden, dann gilt nach unserer Definition der Erweichungstemperatur T_s

$$\log t_s(T_s) = \log(16) = 1,20$$

Deshalb ist die Position des logarithmischen Mittelpunktes des Glasüberganges bei beliebiger Temperatur gegeben durch

$$\log t_g(T) = 1,20 + \log a(T, T_s) = c_0 + \frac{c_1 c_2}{T - T_\infty} \dots \text{in Sek} \quad (8)$$

$$\text{mit} \quad c_0 = 1,20 - c_1^s$$

Die Anwendung dieser sehr nützlichen Faustregel erfordert nur die Kenntnis der WLF-Konstanten. Die Gl. (8) wurde unabhängig voneinander von Vogel [149], Fulcher [150] sowie von Tammann und Hesse [151] für die Beschreibung der Viskosität niedermolekularer Flüssigkeiten vorgeschlagen und heißt deshalb auch *V.F.T.H.-Gleichung*. Die Temperatur T_∞ heißt *Vogel-Temperatur*. Die VFTH-Gleichung kann ebenfalls als Ausgangspunkt zur Bestimmung der WLF-Konstanten dienen. Man mißt den logarithmischen Mittelpunkt des Glasüberganges als Funktion der Temperatur und bestimmt die Parameter c_0 , T_∞ und $c_1 \cdot c_2$ durch eine Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Die halbe logarithmische Stufenhöhe der Nachgiebigkeit $J(t, T)$ und das Dämpfungsmaximum $\tan \delta(\omega, T)$ liegen für den Glasübergang bei der gleichen Temperatur, wenn man $\omega = 1/t$ setzt. Deshalb ergibt sich aus (8) die Lage des Dämpfungsmaximums des Glasüberganges in Hertz zu:

$$(\log v)_{\tan \delta, \max} = -2,00 - \log a(T, T_s) \quad (\text{in Hz}) \quad (9)$$

Mit Hilfe der Zeit-Temperatur-Verschiebung wurde aus den in Abb. 3.18 dargestellten Daten die reduzierte Kriechfunktion von PS im Glasübergang konstruiert und in Abb. 9.6 gezeigt. Die reduzierte Kriechfunktion wurde geglättet, und es wurden die Nachgiebigkeitswerte in logarithmisch äquidistanten Abständen ermittelt (Kreise in Abb. 9.6). Auf diese Werte wurden die in Abschn. 8.8 beschriebenen numerischen Umrechnungsverfahren angewendet und so die anderen charakteristischen Funktionen im Glasübergang bestimmt. Abbildung 9.6 zeigt den Verlauf der Nachgiebigkeitsfunktionen, Abb. 9.7 den der Modulfunktionen und Abb. 9.8 den Verlauf des „Zener“-Produktes und des Produktes $J'(\omega) \cdot G'(\omega)$.

Die Kriechfunktion zeigt den vertrauten Verlauf des Glas-Kautschuk-Überganges mit einem Maximalwert der doppelt-logarithmischen Steigung von

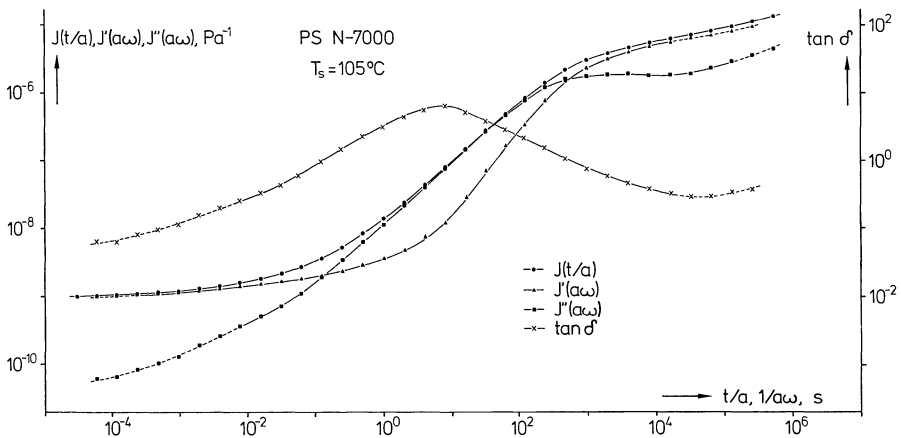


Abb. 9.6. Doppelt-logarithmische Darstellung der geglätteten reduzierten Kriechfunktion von PS im Glasübergang; berechneter Verlauf der Speichernachgiebigkeit, der Verlustnachgiebigkeit und der Dämpfung

0,88. Der Verlauf von $J'(\omega)$ gegen $\omega = 1/t$ unterscheidet sich beträchtlich von dem von $J(t)$. Der Anstieg von $J'(\omega)$ mit steigendem t setzt wesentlich später ein und ist wesentlich steiler als der von $J(t)$. $J'(\omega)$ zeigt einen Maximalwert der doppelt-logarithmischen Steigung (gegen t) von 1,28. In der Glasflanke des Überganges ist $J'(\omega)$ viel niedriger als $J(t)$. Bei $t = 10$ s finden wir z.B. $J(t) \cong 6,5 \cdot J'(\omega)$! $J''(\omega)$ schmiegt sich in der Mitte des Überganges nahe an $J(t)$ an und zeigt ein flaches Minimum im Plateaugebiet. Die Dämpfung zeigt ein Maximum von 6,2 im Glas-Kautschuk-Übergang und ein Minimum von 0,3 im Plateaugebiet. Das Maximum in $\tan \delta$ liegt dort, wo die Stufe in $J(t)$ ihre halbe logarithmische Mitte erreicht (bei $t = t_g$) und dort, wo die doppelt-logarithmische Steigung von $J(t)$ maximal ist.

Die Moduli sind in Abb. 9.7 gezeigt. Durch die Umrechnung geht Breite des experimentellen Fensters verloren; deshalb ist der logarithmische Zeitbereich, über dem die Modulfunktionen bekannt sind, wesentlich geringer als der der ursprünglichen Messung in $J(t)$. Umrechnungen, die mit Hilfe von einfachen, aber weniger verlässlichen Näherungsgleichungen durchgeführt wurden, wurden in Abb. 9.6 durch unterbrochene Linienführung angedeutet. Dieser Teil der Kurven wurde nicht zur weiteren Berechnung von Moduli verwendet. Der Verlauf von $G(t)$ unterscheidet sich von dem von $G'(\omega)$ viel weniger, als der von $J(t)$ von dem von $J'(\omega)$. Die doppelt-logarithmische Steigung gegen t erreicht für $G(t)$ einen Minimalwert von $-1,4$, für $G'(\omega)$ von $-1,3$ und für $G''(\omega)$ von $-0,90$. Der Abfall der Modulfunktionen verläuft also steiler als der Anstieg der Nachgiebigkeitsfunktionen.

In Abb. 9.8 wurde der Verlauf der Dämpfung mit dem der Produkte $J(t) \cdot G(t)$ und $J'(\omega) \cdot G'(\omega)$ verglichen. $J(t) \cdot G(t)$ durchläuft ein tiefes Minimum mit einem Wert von 0,10 in der Nähe des Maximalwertes von $\tan \delta$. Dies zeigt, daß die „elastische“ Näherung $G(t) \cong 1/J(t)$ in diesem Fall um eine Größen-

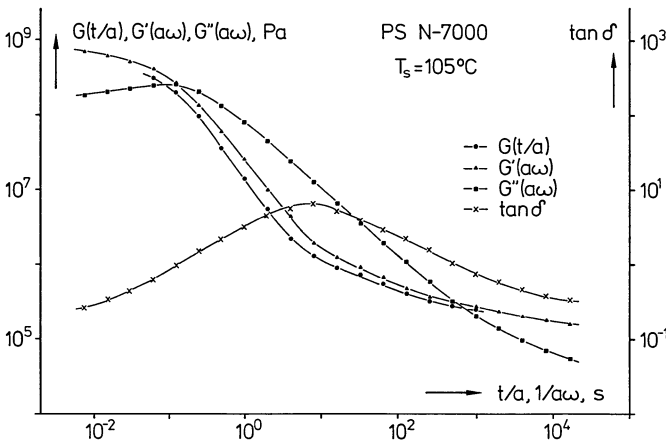


Abb. 9.7. Doppelt-logarithmische Darstellung des Relaxationsmoduls, des Speichermoduls, des Verlustmoduls und der Dämpfung für PS im Glasübergang

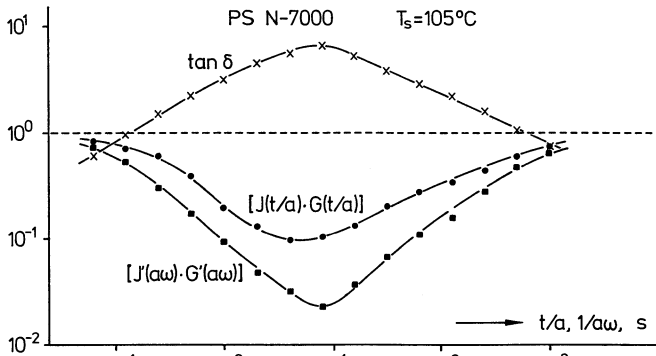
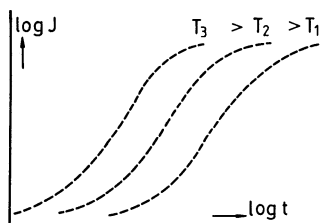
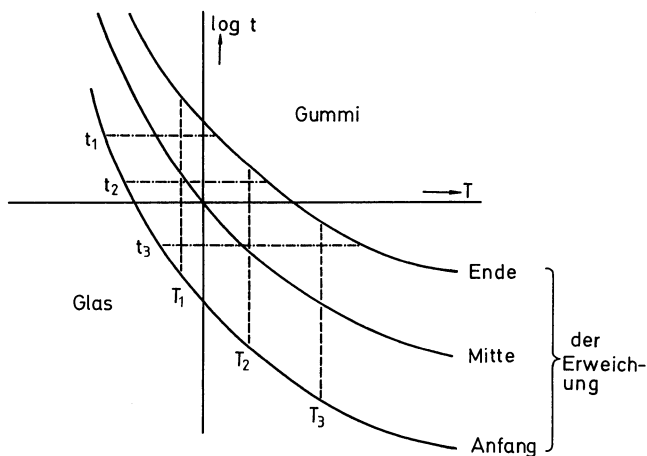
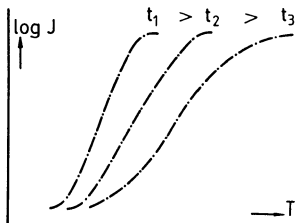


Abb. 9.8. Doppelt-logarithmische Darstellung der Produkte $J(t) \cdot G(t)$, $J'(\omega) \cdot G'(\omega)$ und der Dämpfung für PS im Glasübergang



Schnitt \parallel zur $\log t$ -Achse



Schnitt \parallel zur T -Achse

Abb. 9.9. Die Lage des Glasüberganges über der Zeit-Temperaturebene und Schnitte durch ein Höhenmodell der Kriechfunktion, parallel zur logarithmischen Zeitachse, bzw. parallel zur Temperaturachse

ordnung falsch wäre! Das Minimum in $J'(\omega) \cdot G'(\omega)$ ist noch tiefer, nämlich 0,025.

Wir haben bis jetzt die Form der charakteristischen Funktionen im Glasübergang bei konstanter Temperatur betrachtet und gesehen, daß diese Form als Funktion des Logarithmus der Zeit oder der Frequenz von der Temperatur unabhängig ist. Betrachtet man den Glasübergang als Funktion der Temperatur bei konstanter Zeit (oder konstanter Frequenz), dann kann die Form der charakteristischen Funktionen nicht unabhängig von der Wahl der Zeit (Frequenz) sein. Dies verdeutlicht Abb. 9.9.

Diese Abbildung zeigt im oberen Teil die Lage des Glasüberganges über der Zeit-Temperaturebene. Über dieser Ebene denkt man sich den Logarithmus der Kriechfunktion aufgetragen, so daß ein dreidimensionales Höhenmodell entsteht. Dann zeigt sich der Glasübergang als eine Steilstufe vom hohen gummi-elastischen Niveau (rechts oben) zum niedrigen Niveau des Glaszustandes (links unten).

Die Lage der logarithmischen Mitte des Glasüberganges wird durch die VFTH-Gleichung (8) gegeben. Für die Temperaturlagen von Anfang und Ende des Glasüberganges findet man Kurven, die durch Parallelverschiebung von (8) entlang der logarithmischen Zeitachse entstehen.

Schnitte durch den Glasübergangsbereich dieses Modelles parallel zur logarithmischen Zeitachse sind alle gleich lang und erzeugen die gleiche Form der Kurven $J(t)$ vs. $\log t$ (Zeit-Temperatur-Verschiebungsgesetz). Schnitte durch den Glasübergangsbereich parallel zur Temperaturachse sind wegen der Krümmung in der Gl. (8) nicht gleich lang. Deshalb muß der Anstieg von $J(T)$ im Glasübergang desto steiler verlaufen, je länger die gewählte Zeit (je niedriger die gewählte Frequenz) ist. Dies wurde im rechten unteren Teil von Abb 9.9 schematisch angedeutet.

9.3 Zeit-Temperatur-Verschiebung für den Fließvorgang

Die Zeit-Temperatur-Verschiebung der charakteristischen Funktionen im Fließgebiet amorpher unvernetzter Polymerer unterscheidet sich von der des Glasüberganges. Es sind nicht die Kriechfunktion $J(t)$ oder der Spannungsrelaxationsmodul $G(t)$, die sich mit Temperaturänderung in Richtung der logarithmischen Zeitachse parallel verschieben, sondern die Größen $\varrho \cdot T \cdot J(t)$ bzw. $G(t)/(\varrho \cdot T)$, wobei T die absolute Temperatur und ϱ die Dichte des Polymeren bei der Temperatur T darstellen. Anstelle des Verschiebungsgesetzes

$$J(t, T) = J(x, T_0) \quad \text{bzw.} \quad G(t, T) = G(x, T_0)$$

gilt im Fließgebiet ein Verschiebungsgesetz der Form

$$\varrho \cdot T \cdot J(t, T_0) = \varrho_0 \cdot T_0 \cdot J(x, T_0)$$

bzw.

$$G(t, T)/(\varrho \cdot T) = G(x, T_0)/(\varrho_0 \cdot T_0)$$

Als reduzierte charakteristische Größen definiert man zweckmäßig

$$\begin{aligned} J_r(t, T) &= (\varrho T / \varrho_0 T_0) \cdot J(t, T) && \text{bzw.} \\ G_r(t, T) &= (\varrho_0 T_0 / \varrho T) \cdot G(t, T) && \text{usw.} \end{aligned} \quad (10)$$

Das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip für den Fließvorgang läßt sich dann wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} J_r(t, T) &\equiv (\varrho T / \varrho_0 T_0) J(t, T) = J_{T_0}(x) = J_{T_0}(t/a) \\ J'_r(\omega, T) &\equiv (\varrho T / \varrho_0 T_0) J'(\omega, T) = J'_{T_0}(y) = J'_{T_0}(a \cdot \omega) \\ J''_r(\omega, T) &\equiv (\varrho T / \varrho_0 T_0) J''(\omega, T) = J''_{T_0}(y) = J''_{T_0}(a \cdot \omega) \\ G_r(t, T) &\equiv (\varrho_0 T_0 / \varrho T) G(t, T) = G_{T_0}(x) = G_{T_0}(t/a) \\ G'_r(\omega, T) &\equiv (\varrho_0 T_0 / \varrho T) G'(\omega, T) = G'_{T_0}(y) = G'_{T_0}(a \cdot \omega) \\ G''_r(\omega, T) &\equiv (\varrho_0 T_0 / \varrho T) G''(\omega, T) = G''_{T_0}(y) = G''_{T_0}(a \cdot \omega) \\ \tan \delta(\omega, T) &= \tan \delta_{T_0}(y) = \tan \delta_{T_0}(a \cdot \omega) \end{aligned} \quad (11)$$

Der Faktor $\varrho T / \varrho_0 T_0$, durch den sich das Verschiebungsprinzip (11) von (3) unterscheidet, ist nicht unerheblich. Für PS erstreckt sich das experimentelle Fenster, in dem die Fließeigenschaften meßbar sind, von etwa 140 °C bis 290 °C, und in diesem Temperaturgebiet ändert sich der Faktor von 0,89 auf 1,11, also um mehr als 20% ¹.

Das Verschiebungsprinzip in der Form (11) ist auch besser im Einklang mit den Forderungen der statistischen Theorie der Gummielastizität. Nach dieser Theorie sollten die Beiträge der Konfigurationsentropie der Makromoleküle zu den Moduli proportional zu ϱT und zu den Nachgiebigkeiten proportional zu $1/(\varrho T)$ sein ².

Zwischen reduzierter Zeit und Zeit gilt wieder Gl. (1). Für die Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion findet man für amorphe unvernetzte Polymere wieder die WLF-Gleichung

$$\log a(T, T_0) = - \frac{d_1(T - T_0)}{d_2 + T - T_0} = - \frac{d_1(T - T_0)}{T - T_\infty^f} \quad (12)$$

Die Parameter dieser Gleichung stimmen jedoch nicht notwendigerweise mit den Parametern der Verschiebungsgleichung für den Glasübergang (5) überein, auch nicht, wenn man in beiden Fällen die gleiche Temperatur als Bezugstemperatur wählt. Wir haben deshalb die Parameter in (12) mit anderen Buchstaben bezeichnet ($T_\infty^f = T_0 - d_2$).

Zwischen der Zeit-Temperatur-Verschiebung für den Fließübergang und der Temperaturabhängigkeit von Viskosität und stationärem Rückstellvermögen

¹ Für die Beschreibung des Glas-Kautschuk-Überganges ist dieser Faktor nicht von wesentlicher Bedeutung. Der Glas-Kautschuk-Übergang ist für das gleiche PS von 90 °C bis 120 °C meßbar. In diesem Gebiet ändert sich der Faktor von 0,97 auf 1,03, also um nur 6%.

² Vergleiche Formeln (5.4) und (5.6).

bestehen Zusammenhänge, die man findet, wenn man Gl. (8.41) in (11) einsetzt:

$$\eta_0(T)/\eta_0(T_0) = (\varrho T/\varrho_0 T_0) \cdot a(T, T_0) \tag{13}$$

und

$$J_e(T)/J_e(T_0) = (\varrho_0 T_0/\varrho T) \tag{14}$$

Man kann also die Zeit-Temperatur-Verschiebung im Fließgebiet auch aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Viskosität ableiten.

Wir betrachten als Beispiel das Kriechverhalten des technischen Polystyrols, das in Abb. 8.18 dargestellt war. Wenn wir aus diesen Daten die reduzierte Kriechfunktion im Fließgebiet berechnen, ergibt sich Abb. 9.10.

Die Daten von Abb. 9.10 lassen sich durch Parallelverschiebung entlang der logarithmischen Zeitachse zur Deckung bringen und ergeben die reduzierte Nachgiebigkeit bei der Bezugstemperatur $T_0 = 210^\circ\text{C}$ über 7 Zehnerpotenzen der reduzierten Zeit (Abb. 9.11, s.S. 215). Aus Gründen der Platzersparnis wurde die reduzierte Kurve in zwei Teilabschnitten gezeigt: links das gummi-elastische Plateau und rechts das Fließgebiet. Die im Fließgebiet vollständig zur Deckung gebrachten Kriechkurven fächern im gummi-elastischen Plateau etwas auseinander. Der Grund hierfür ist, daß im gummi-elastischen Plateau

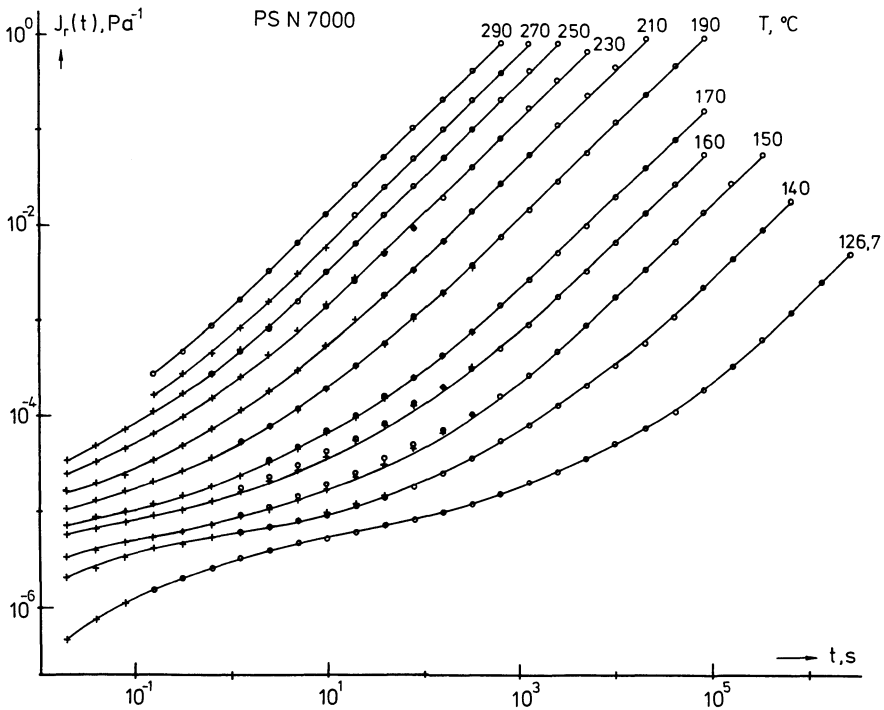


Abb. 9.10. Reduzierte Nachgiebigkeit, $J_r(t, T)$, als Funktion der Zeit, in doppelt-logarithmischer Auftragung, für PS bei verschiedenen Temperaturen im gummielastischen und im Fließgebiet, nach Pfandl [128]

Tabelle 9.2. Charakteristische Eigenschaften einiger amorpher, unvernetzter Polymerer im gummi-elastischen Plateau und im Fließgebiet

Polymer	M_n , ¹	M_w/M_n	T_0 , °C	d_1	d_2 , K	$d_1 \cdot d_2$	T_w^f , °C	η_0 , ²	J_e , ³	Lit.
techn. PS	170	2,2	210	4,5	170,3	760	39,7	—	$4,7 \cdot 10^{-4}$	[129]
anion. PS	21–616	1,1	190	5,6	142	800	48	$6,3 \cdot M^{3,4}$	$1-2 \cdot 10^{-5}$	[152]
anion. PS	40–3000	1,05	180	5,2	124,1	644	55,9	$3 \cdot 10^{-7} (M/M_g)^{3,4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	[153]
anion. PMMA	20–203	> 1,2	220	6,7	190	1270	30	$4 \cdot 10^{-3} \cdot M_w^{4,4}$	—	[154]
PIB	4–2000	2	30	—	—	—	—	$3,6 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{3,3}$	—	[155]
PIB	4–2000	2	—	—	—	—	—	$\sim M_w^{3,8}$	$4 \cdot 10^{-6}$	[156]

¹ in kg/mol² in Pas bei T_0 ³ in Pa^{-1} bei T_0

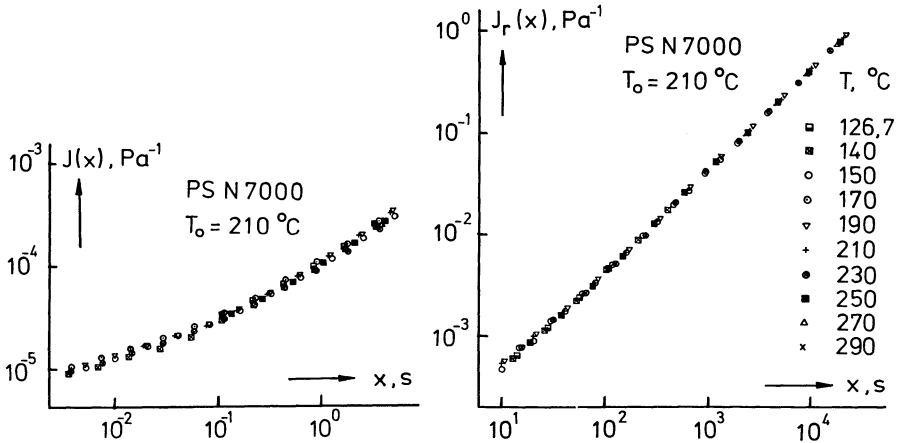


Abb. 9.11. Reduzierte Nachgiebigkeit, $J_r(x)$, von PS gegen die reduzierte Kriechzeit x , in doppelt-logarithmischer Auftragung, im gummi-elastischen Plateau (links) und im Fließgebiet (rechts), nach [128]

wegen des dort auftretenden Verschlaufungsüberganges, der eine etwas andere Temperaturverschiebung zeigt als der Fließanteil, das Verschiebungsgesetz aus dem Fließgebiet nicht mehr streng gültig ist.

Die für die Reduktion der Kurven im Fließgebiet erforderliche Parallelverschiebung $\log a(T, T_0)$ läßt sich ausgezeichnet durch eine W.L.F.-Gleichung beschreiben. Die Konstanten d_1 und d_2 sind in Tabelle 9.2 aufgelistet, zusammen mit den invarianten Kombinationen $d_1 \cdot d_2$ und $T_\infty^f = T_0 - d_2$. Sie entsprechen nicht den Werten der W.L.F.-Gleichung für den Glasübergang desselben Polymeren, wie man sich durch Vergleichen der Invarianten mit $c_1 \cdot c_2$ und T_∞ aus Tabelle 9.1 überzeugt.

In Tabelle 9.2 sind außerdem noch einige Daten aus der Literatur über die Werte der Zeit-Temperatur-Verschiebung und der charakteristischen Funktionen im Fließgebiet amorpher unvernetzter Polymerer aufgelistet. In einigen Fällen wurde auch der Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekulargewicht aufgeführt.

9.4 Zeit-Temperatur-Verschiebung sekundärer Relaxationsprozesse im Glaszustand

Auch die im Glaszustande amorpher Polymerer auftretenden Relaxationsprozesse verschieben sich mit Temperaturerhöhung zu kürzeren Zeiten. Eine quantitative Beschreibung der Zeit-Temperatur-Verschiebung der charakteristischen Funktionen gelingt jedoch hier nur näherungsweise, und zwar auf Grundlage der Gleichung (3). Bei der Zeit-Temperatur-Verschiebung dieser Prozesse bleibt die Form der Kurve $J(t)$ vs. $\log t$ nämlich nicht genau erhalten;

vielmehr werden die Dispersionsstufen bei höheren Temperaturen zu kürzeren Zeiten verschoben und werden zugleich schärfer.

Die Größe der Zeit-Temperatur-Verschiebung der Dämpfungsmaxima oder der Mittelpunkte der Dispersionsstufen läßt sich mit Hilfe einer Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion $a(T, T_0)$ beschreiben, die nicht die Gestalt der WLF-Gleichung hat.

An Stelle von Gl. (9) gilt für die Lage der Dämpfungsmaxima sekundärer Dispersionsgebiete die Gleichung

$$(\log v)_{\tan \delta, \max} = \log v_0 - 0,43 \frac{E}{RT} \dots \text{ in Hz} \quad (15)$$

Hier ist R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und E eine für den betrachteten Molekularprozeß charakteristische Konstante, die sog. „Aktivierungsenergie“ des Prozesses. v_0 ist eine Frequenz, deren Wert für alle verschiedenen sekundären Dispersionserscheinungen dieselbe Größenordnung aufweist. Man findet

$$\log v_0 = 13,5 \pm 1,0 \quad (16)$$

v_0 stellt also näherungsweise eine universelle Konstante dar. Gl. (15) ist äquivalent mit der Arrheniusgleichung für die Frequenzlage des Dämpfungsmaximums:

$$(v)_{\tan \delta, \max} = v_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (15')$$

Aus (15) ergibt sich auch die Temperaturlage des Mittelpunktes der Dispersionsstufe im Kriechverhalten

$$(\log t)_{NE} = -0,80 - \log v_0 + 0,43 \frac{E}{RT} \dots \text{ in Sek} \quad (17)$$

Die Form der Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion findet man aus (17) zu

$$\log a(T, T_0) = \frac{0,43 E}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \quad (18)$$

Gl. (15) drückt aus, daß die Lage der Dämpfungsmaxima sekundärer Relaxationserscheinungen in einem $\log v - 1/T$ Diagramm durch gerade Linien beschrieben wird. Daß dies mit großer Genauigkeit der Fall ist, wurde vor allem von Heijboer gezeigt. Die genauesten Daten hierüber liegen für Polycyclohexylmethacrylat (PCHMA) vor. Dieses Polymer zeigt im Glaszustand einen ausgeprägten sekundären Relaxationsprozeß (hier γ -Prozeß genannt), der durch Heijboer [142] ausführlich untersucht und molekular gedeutet wurde. Abbildung 9.12 zeigt den Speichermodul und die Dämpfung dieses Polymers als Funktion der Temperatur bei verschiedenen konstanten Frequenzen, von 10^{-4} Hz (Kriechversuche) bis 10^6 Hz (Ausbreitung elastischer Wellen). Man erkennt deutlich die Frequenz-Temperatur-Verschiebung der Dispersionsstufe des Moduls und des Maximums in der Dämpfung. Die Frequenzlage des Dämpfungsmaximums ist in Abb. 9.13 als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Diese Abbildung beweist die

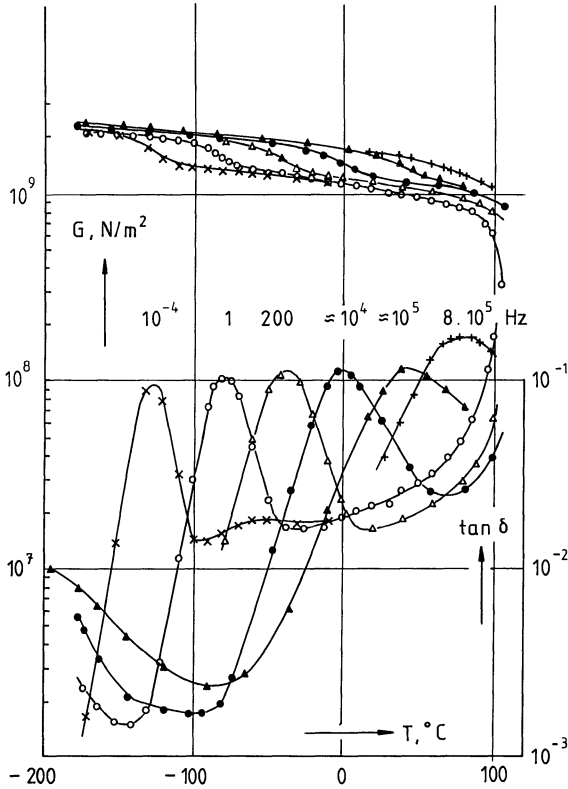


Abb. 9.12. Speichermodul und Dämpfung für PCHMA bei 6 Frequenzen als Funktion der Temperatur, nach Heijboer [142]

Gültigkeit der Verschiebungsgleichung (15) für diesen Prozeß innerhalb eines experimentellen Fensters von 10 Zehnerpotenzen der Frequenzachse! Aus der Steigung findet man eine Aktivierungsenergie von 47 kJ/mol. Der Molekularprozeß des γ -Maximus von PCHMA ist das Umklappen des Cyclohexylringes der Seitengruppe von einer Sesselform in die andere (vgl. Abb. 9.15c).

Für die anderen sekundären Relaxationserscheinungen ist die Frequenz-Temperaturlage nicht in einem so weiten experimentellen Fenster bestimmt wie für PCHMA. Trotzdem ist auch hier erwiesen, daß die Gl. (15) mit großer Genauigkeit angewendet werden kann. Abbildung 9.14 zeigt eine Übersicht nach Heijboer [157], in der die Frequenz-Temperaturlagen der wichtigsten sekundären Relaxationsprozesse amorpher Polymerer zusammengefaßt sind. Zur Nomenklatur ist zu erwähnen, daß man bei amorphen Polymeren den Glasübergang im allgemeinen als α -Prozeß bezeichnet und dann die sekundären Relaxationsprozesse eines jeden Polymeren nach dem griechischen Alphabet, gemäß ihrer Reihenfolge mit abnehmender Temperatur, numeriert. Die dick ausgezogenen Linien geben die gemessenen Werte der Frequenz-Tempe-

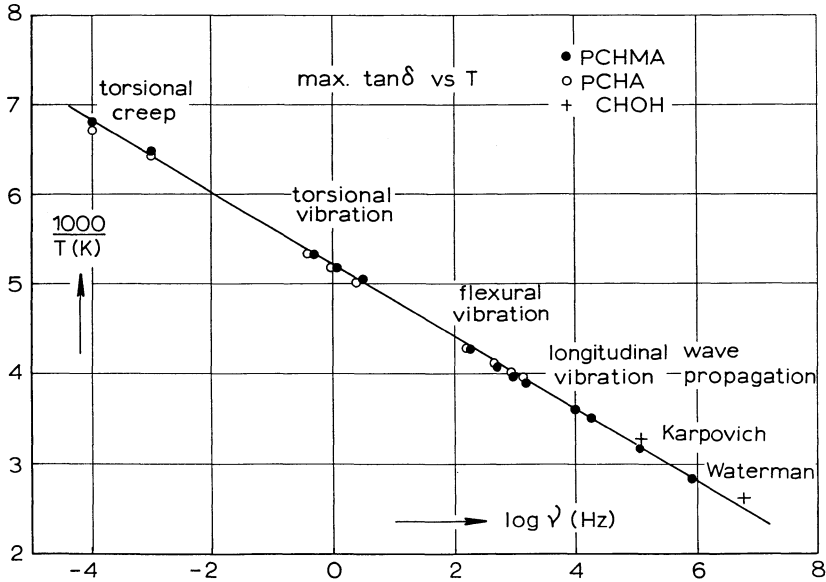


Abb. 9.13. Frequenzlage des Dämpfungsmaximums für den γ -Prozeß des PCHMA nach [142] und [157]

raturlage an, während die dünnen Linien die extrapolierten Geraden darstellen. Aus Abb. 9.14 schließen wir:

- 1) für alle gezeigten sekundären Relaxationsprozesse gilt Gl. (15);
- 2) zur Bestimmung des Wertes von ν_0 ist eine Extrapolation der Meßdaten über viele Zehnerpotenzen der Frequenz erforderlich;
- 3) Im Hinblick auf die durch 2) bewirkte Unsicherheit in der Bestimmung von ν_0 stellt Gl. (16) eine angemessene Näherung für alle sekundären Relaxationsprozesse dar.

Gehen wir davon aus, daß $\log \nu_0$ in (15) für alle sekundären Relaxationsprozesse durch den Wert 13,5 ersetzt werden darf, dann ist die Zeit-Temperatur-Lage eines sekundären Relaxationsprozesses durch eine einzige Konstante, nämlich seine Aktivierungsenergie, E , festgelegt. Insbesondere ergibt sich ein Zusammenhang zwischen E und der Temperaturlage des Dämpfungsmaximums bei einer festen Frequenz. Nennen wir $T_{1\text{Hz}}$ die (absolute) Temperaturlage des Dämpfungsmaximums eines Sekundärprozesses bei 1 Hz, dann finden wir durch Einsetzen in Gl. (15)

$$E \approx 0,26 \cdot T_{1\text{Hz}} \quad \text{in kJ/mol} \quad (19)$$

Kennt man also die Lage des Dämpfungsmaximums bei 1 Hz, so ist seine Aktivierungsenergie und damit auch seine Lage bei allen anderen Frequenzen näherungsweise bekannt. Diese wichtige Faustregel stammt ebenfalls von Heijboer [157]. Aus (19) folgt, daß die Aktivierungsenergien von Sekundärprozessen mit abnehmender Temperaturlage abnehmen müssen.

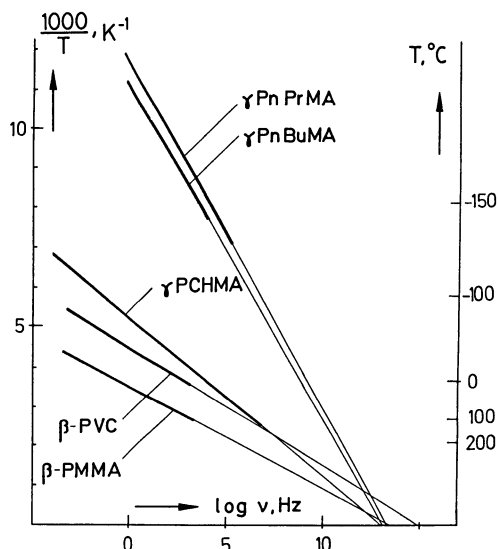


Abb. 9.14. Arrhenius Diagramm verschiedener sekundärer Relaxationsprozesse, nach Heijboer [157]

Tabelle 9.3. Beispiele sekundärer Relaxationsprozesse im Glaszustand

Prozeß	$T_{1Hz}, ^\circ C$	$(\tan \delta)_{max}$	E, kJ/mol	Lit.
β -Maximum von PMMA	40	0,09	75	[157]
β -Maximum von PVC	- 60	0,03	59	[157]
β -Maximum von PC	- 110	0,03	-	[158]
γ -Maximum von Polycyclohexylmethacrylat	- 81	0,1	47	[142]
γ -Maximum von Polynormalbutylmethacrylat	- 180	0,06	23	[159]
γ -Maximum von Polynormalpropylmethacrylat	- 188	0,06	22	[159]
β -Maximum von PS	- 233	0,007	10	[127]

In Tabelle 9.3 sind die Daten einiger sekundärer Relaxationsprozesse zusammengefaßt. Tabelliert sind die Temperaturlage des Dämpfungsmaximums bei 1 Hz, die angenäherte Höhe des Dämpfungsmaximums bei 1 Hz und die gemessene Aktivierungsenergie.

Für drei Fälle ist die Deutung der zugehörigen molekularen Bewegung in Abb. 9.15 skizziert. So handelt es sich beim β -Maximum des PMMA um eine Drehung der Methylesterseitengruppe um die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung, die die Seitengruppe mit der Hauptkette verbindet. Polynormalbutylmethacrylat (PnBuMA) zeigt außer dem β -Maximum (Drehung der ganzen Butylesterseitengruppe) noch ein γ -Maximum bei $-180^\circ C$. Dieses hängt mit

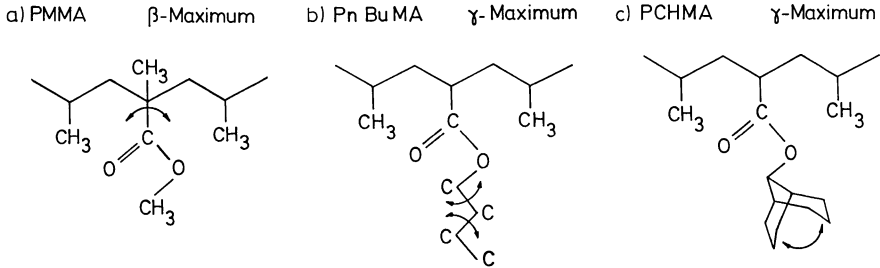


Abb. 9.15. Zur molekularen Deutung einiger sekundärer Relaxationsprozesse im Glaszustand

Drehbewegungen innerhalb des veresterten Alkylrestes zusammen. Die β -Maxima von PVC und PC müssen einer Bewegung von kurzen Stücken der Hauptkette zugeschrieben werden.

Der Verlauf der Dämpfung im Glaszustand bei etwa 1 Hz ist als Funktion der Temperatur für vier technisch wichtige amorphe, unvernetzte Polymere in Abb. 9.16 gezeigt. Im Tieftemperaturgebiet (zwischen 4 K und 200 K) wurden zur Konstruktion dieses Bildes Daten von Hartwig [127] verwendet, die bei zwischen 5 und 8 Hz verlaufender Frequenz aufgenommen wurden. Diese schließen gut bei Meßergebnissen aus unserem Institut im Bereich zwischen 200 K und 400 K an, die bei einer Frequenz von 0,64 Hz ermittelt wurden. (Im Tieftemperaturgebiet ist wegen der relativ niedrigen Aktivierungsenergien die

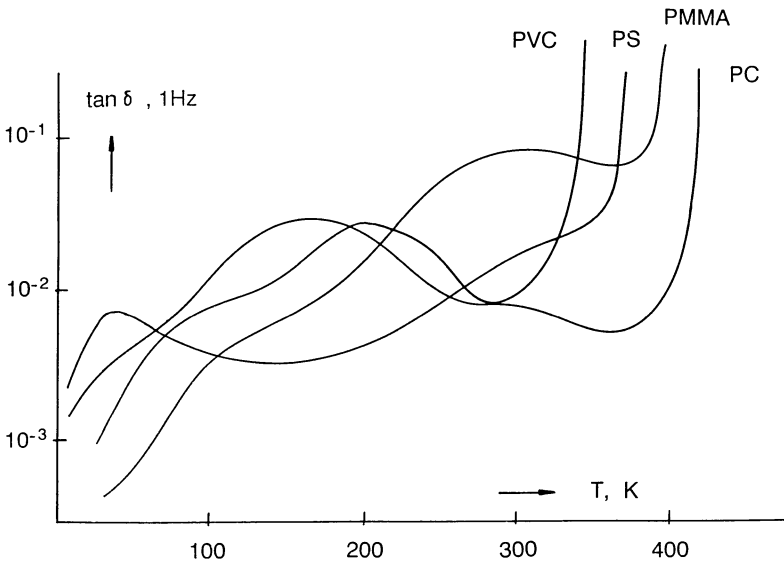


Abb. 9.16. Verlauf der Dämpfung bei etwa 1 Hz als Funktion der absoluten Temperatur für vier amorphe Polymere

Temperaturverschiebung bei einer Frequenzänderung um eine Zehnerpotenz nur gering).

PS zeigt im Glaszustand eine niedrige Dämpfung, die nur bei sehr tiefen Temperaturen ein ausgesprochenes Maximum aufweist. Dieses wird mit Bewegungen des Phenylringes in Zusammenhang gebracht. Die anderen drei Polymere zeigen alle ein sehr ausgeprägtes, breites sekundäres Dämpfungsmaximum.

Diesen sekundären Dämpfungsmaxima kommt eine interessante technische Bedeutung zu: Polymere mit sekundären Dämpfungsmaxima zeigen oft (nicht immer) gute Schlagzähigkeitseigenschaften, während Polymere ohne sekundäre Dämpfungsmaxima fast immer spröde sind (siehe auch [160]).

Abbildung 9.17 zeigt den Verlauf der Schlagzähigkeit in logarithmischer Auftragung als Funktion der Temperatur für die in Abb. 9.16 beschriebenen Polymere und für schlagzähes Polystyrol. Aufgetragen wurde die gemessene Bruchenergie genormter, ungekerbter Biegeschlagstäbe. Die Kurve für PC wurde nicht gemessen, sondern aus Daten von Heijboer [160] auf die oben verwendeten Dimensionen umgerechnet.

Die Schlagzähigkeit von unmodifiziertem Polystyrol ist im ganzen Glaszustand äußerst niedrig, was sich in der besonderen Sprödigkeit dieses Kunststoffes niederschlägt. Um die Schlagzähigkeit von Polystyrol zu verbessern, modifiziert man dieses durch Ppropfpolymerisation mit einem Butadien-Kautschuk. Man erhält dann schlagzähes Polystyrol (HIPS), das bei etwa -75°C einen scharfen Übergang vom spröden zum schlagzähem Verhalten zeigt. Die Schlagzähigkeit weist dort eine deutliche Stufe auf und steigt auf das

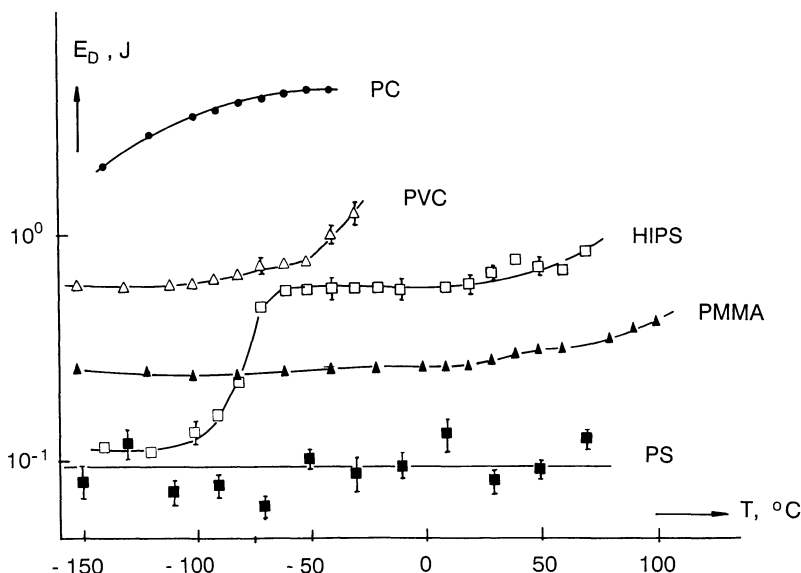


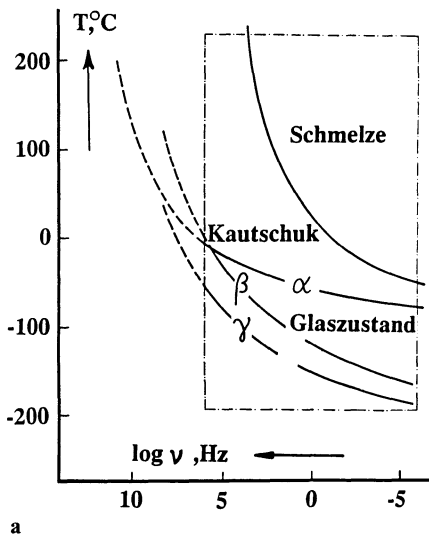
Abb. 9.17. Schlagzähigkeit von 5 amorphen Kunststoffen als Funktion der Temperatur

Fünffache. Diesem Übergang entspricht ein durch die Kautschuk-Komponente verursachtes Dämpfungsmaximum bei -90°C und 1 Hz [161]. Die anderen Kunststoffe (PMMA, PVC und PC) zeigen alle wesentlich höhere Schlagzähigkeiten als das PS, aber keine so scharf lokalisierten Übergänge wie das HIPS. Eine Korrelation mit der Temperaturlage der entsprechenden Dämpfungsmaxima im Glaszustand ist bei PMMA und PC nicht leicht erkennbar. Bei PVC ist der Anfang eines Überganges bei Temperaturen, die in der Nähe des sekundären Maximums liegen, erkennbar. Der Wert der Schlagzähigkeit steigt in der Reihenfolge PMMA, PVC, PC. Interessanterweise ist dies die umgekehrte Reihenfolge der Temperaturlagen der entsprechenden Dämpfungsmaxima.

9.5 Lage der Aggregatzustände amorpher Polymerer im Zeit-Temperatur-Diagramm

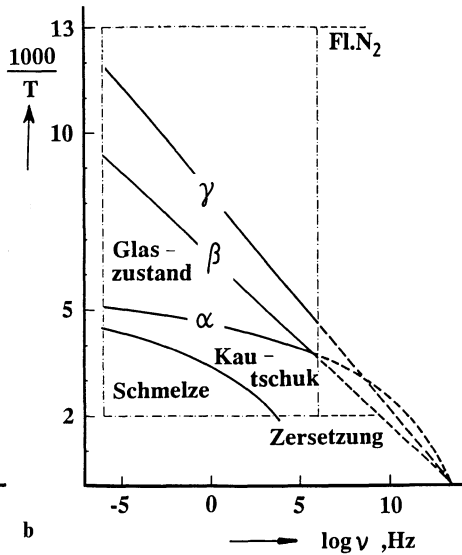
Nachdem die Dispersionsgebiete ihrer Lage nach im Zeit-Temperatur-Diagramm bzw. im Frequenz-Temperatur-Diagramm bekannt sind, können alle Aggregatzustände für amorphe Polymere als Funktion von Zeit und Temperatur beschrieben werden. Dies wurde für einen hypothetischen Fall eines amorphen unvernetzten Polymeren mit zwei sekundären Dispersionsgebieten im Glaszustand in Abb. 9.18 angedeutet.

Der rechte Teil der Abbildung stellt ein sog. Arrhenius-Diagramm dar, in dem als Abszisse der Logarithmus der Frequenz und als Ordinate die reziproke



a

Abb. 9.18a. Lage der Aggregatzustände für ein unvernetztes amorphes Polymer, in einem Zeit-Temperatur-Diagramm (Zeitachse logarithmisch)



b

Abb. 9.18b. Lage der Aggregatzustände in einem Arrheniusdiagramm

absolute Temperatur (multipliziert mit einem Faktor) aufgetragen sind. In diesem Diagramm wurde das im allgemeinen für mechanische Messungen zugängliche experimentelle Fenster durch strichpunktierte Linien angedeutet. In Richtung der logarithmischen Frequenzachse wird dieses Fenster durch die Kurzzeitgrenze von etwa 10^6 Hz und die Langzeitgrenze von etwa 10^{-6} Hz begrenzt. Das zugängliche Temperaturgebiet erstreckt sich von der Zersetzungsgrenze (die für die meisten technischen Polymeren zwischen 200 und 300°C liegt) bis zum Siedepunkt des flüssigen Stickstoffes. Sekundäre Relaxationserscheinungen (hier als β und γ angedeutet) erscheinen in diesem Bild als Gerade, die sich auf der Abszisse etwa im Punkte 13,5 schneiden. Der Glas-Kautschuk-Übergang – als α bezeichnet – wurde in der Form der WLF-Gleichung angenommen. Er stellt sich im Arrhenius-Diagramm als eine negativ gekrümmte Kurve dar, die bei sehr niedrigen Frequenzen eine horizontale Asymptote und bei sehr hohen Frequenzen (hoher Temperatur) eine vertikale Asymptote hat. Diese liegt bei $\log v_{\max} = c_1^s + 2,0$. Der Fließübergang zeigt eine dem Glasübergang ähnliche Form; seine Lage ist gegenüber dem Glasübergang zu höheren Frequenzen zu verschoben. Überträgt man dieses Bild in ein Diagramm, in dem der Logarithmus der Zeit als Abszisse, die Temperatur als Ordinate aufgetragen sind, dann erhält man Abb. 9.18 a. In dieser Darstellung zeigen die Lagen aller Relaxationserscheinungen positive Krümmung.

Bei teilkristallinen Polymeren reicht der gegenwärtige Stand der Kenntnis noch nicht aus, um ein Bild der Aggregatzustände in voller Allgemeinheit zu skizzieren.

9.6 Literatur

144. Schwarzl FR, Staverman AJ (1952) J Applied Phys 23:383
145. Williams ML, Landel RF, Ferry JD (1955) J Amer Chem Soc 77:3701
146. Link G, Schwarzl FR (1987) Rheol Acta 26:375
147. Schwarzl FR, Zahradnik F (1980) Rheol Acta 19:137
148. Zahradnik F (private Mitteilung)
149. Vogel H (1921) Phys Z 22:645
150. Fulcher GS (1925) J Am Chem Soc 8:339, 789
151. Tammann G, Hesse W (1926) Z Anorg Chem 156:245
152. Onogi S, Masuda T, Kitagawa K (1970) Macromol 3:109
153. Schausberger A, Schindlauer F, Janeschitz-Kriegl H (1985) Rheol Acta 24:220
154. Masuda T, Kitagawa K, Onogi S (1970) Polymer J 1:418
155. Fox TG, Flory PJ (1948) J Am Chem Soc 70:2384
156. Zosel A (1971) Kolloid Z 246:657
157. Heijboer J (1978) Secondary loss peaks in glassy amorphous polymers. In: Meier DJ, (eds) Molecular basis of transitions and relaxations, p 75, Gordon and Breach Science Publishers, London (Midland macromol. monographs, vol 4)
158. Struik LCE (private Mitteilung)
159. Heijboer J, Pineri M (1982) Non-metallic materials and composites at low temperatures, 2nd edn, Evans D, Hartwig G (eds) Plenum Press, New York
160. Heijboer J (1968) J Polymer Sci C 16:3755
161. Cigna G (1970) J Appl Polymer Sci 14:1781

10 Lineares visko-elastisches Verhalten isotroper Stoffe unter dreidimensionalen Spannungszuständen

10.1 Komponenten des Spannungstensors und Gleichgewichtsbedingungen

Bis jetzt wurde das linear viskoelastische Verhalten von Polymeren in einfacher Scherung betrachtet. Diese Ergebnisse sollen jetzt auf dreidimensionale Spannungszustände verallgemeinert werden. Hierzu benötigen wir die Begriffe des Spannungstensors und des Deformationstensors, die hier kurz erklärt werden sollen. Für ausführliche Ableitungen dieser Begriffe und der nachfolgenden Gleichungen verweisen wir auf Lehrbücher der technischen Mechanik [162], [163].

Die Komponenten des Spannungstensors in einem rechtwinkligen, kartesischen Koordinatensystem definieren wir unter Hinweis auf Abb. 10.1. Wir denken uns einen kleinen Würfel in dem untersuchten Material angezeichnet. Die Kanten des Würfels seien parallel zu den Achsen eines kartesischen, rechtshändigen Koordinatensystems. Im belasteten Zustand werden im Probekörper Kräfte auftreten, die von einem Teil des Probekörpers auf den benachbarten Teil wirken und die für die Formänderungen verantwortlich sind. Diese Kräfte werden jeweils über Trennflächen vom Material auf der einen Seite der Trennfläche auf das Material auf der anderen Seite der Trennfläche ausgeübt. Diese Kräfte, geteilt durch die Größe der Trennfläche, heißen *Spannungen*. Es sei nun \underline{S}_1 die Spannung, die auf die x-Fläche des infinitesimalen Würfels aus Abb. 10.1 wirkt und es seien $\sigma_{xx}, \sigma_{yx}, \sigma_{zx}$ ihre x, y, z-Komponenten. Ähnlich definieren wir die Spannungen auf die y- und z-Flächen:

	Komponenten
Spannung auf die x-Fläche \underline{S}_1	$\sigma_{xx}, \sigma_{yx}, \sigma_{zx}$
y-Fläche \underline{S}_2	$\sigma_{xy}, \sigma_{yy}, \sigma_{zy}$
z-Fläche \underline{S}_3	$\sigma_{xz}, \sigma_{yz}, \sigma_{zz}$

Die neun Größen σ_{xx}, σ_{xy} usw. heißen die kartesischen Komponenten des *Spannungstensors*. Sie werden mit σ_{ik} abgekürzt, wobei die Indizes i und k die Werte 1 bis 3 durchlaufen können (1 = x, 2 = y, 3 = z).

Sind die neun Komponenten des Spannungstensors an einer Stelle bekannt, dann läßt sich auch die Spannung auf eine beliebig orientierte Fläche im gleichen Punkt ausrechnen (Abb. 10.2). Es sei eine Fläche durch ihre Flächen-

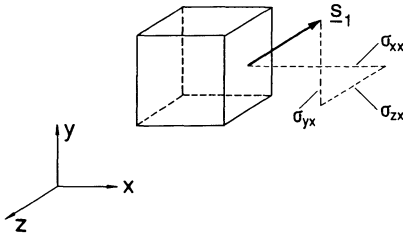


Abb. 10.1. Zur Definition der Komponenten des Spannungstensors

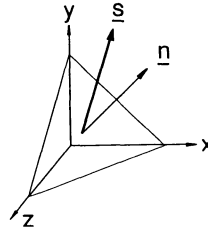


Abb. 10.2. Spannung auf eine beliebig orientierte Fläche

normale \underline{n} mit den Komponenten n_x, n_y, n_z gegeben. Die Spannung auf diese Fläche sei \underline{S} und ihre Komponenten seien S_x, S_y, S_z ; dann gilt:

$$\begin{aligned} S_x &= \sigma_{xx} n_x + \sigma_{xy} n_y + \sigma_{xz} n_z \\ S_y &= \sigma_{yx} n_x + \sigma_{yy} n_y + \sigma_{yz} n_z \\ S_z &= \sigma_{zx} n_x + \sigma_{zy} n_y + \sigma_{zz} n_z \end{aligned} \tag{1}$$

wobei $\sigma_{xx}, \sigma_{xy}, \dots$ die kartesischen Komponenten des Spannungstensors sind. Das Gleichungssystem (1) lässt sich mit Hilfe der Tensorschreibweise abkürzen:

$$S_i = \sigma_{ik} n_k \tag{1'}$$

Hier ist i ein freier Index, der wahlweise 1, 2 oder 3 gesetzt werden kann und k ein Summationsindex, über den von 1 bis 3 summiert wird¹. S_1, S_2, S_3 sind die Komponenten der Spannung \underline{S} , n_1, n_2, n_3 die der Flächennormalen \underline{n} , σ_{ik} die des Spannungstensors.

Im belasteten Zustand werden die σ_{ik} im allgemeinen Funktionen des Ortes sein $\sigma_{ik} = \sigma_{ik}(x, y, z)$; ist der Belastungszustand zeitabhängig, dann hängen die σ_{ik} von Ort und Zeit ab: $\sigma_{ik} = \sigma_{ik}(x, y, z; t)$.

Die Komponenten des Spannungstensors können jedoch nicht willkürlich von Ort und Zeit abhängen. Sie müssen den Bedingungen des Kräftegleichgewichts der Newtonschen Mechanik gehorchen. Diese drücken sich folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z} + F_x &= \rho b_x \\ \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zy}}{\partial z} + F_y &= \rho b_y \\ \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + F_z &= \rho b_z \end{aligned} \tag{2}$$

¹ Nach der Summationskonvention der Tensorrechnung wird über doppelt vorkommende Indizes stets summiert.

In diesem System partieller Differentialgleichungen bedeuten ρ die Dichte und b_x, b_y, b_z die Komponenten der Beschleunigung des materiellen Teilchens, das sich zum Zeitpunkt t gerade an der Stelle (x, y, z) befindet. F_x, F_y, F_z sind die Komponenten der Volumenkräfte auf ein Teilchen an dieser Stelle (Beispiel: Die Schwerkraft).

In dem oft vorkommenden Fall eines statischen Kräftegleichgewichtes ohne Einwirkung von Volumenkräften vereinfacht sich das System zu:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z} &= 0 \\ \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zy}}{\partial z} &= 0 \\ \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} &= 0\end{aligned}\quad (3)$$

Die Tensorschreibweise erlaubt für (2) die abgekürzte Form

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_i} + F_k = \rho b_k \quad (2')$$

wobei $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$ bedeuten, F_k die Komponenten der Volumenkräfte und b_k die Komponenten der Beschleunigung bezeichnen.

Die Bedingungen (2) bzw. (3) müssen stets erfüllt sein, welches auch die Konsistenz der betrachteten Stoffe ist: Gase, Flüssigkeiten, Festkörper, Polymere. Die Abhängigkeit von der Konsistenz kommt erst im Zusammenhang zwischen Deformation und Spannung zum Ausdruck.

Neben den Bedingungen des Kräftegleichgewichtes müssen noch die Bedingungen des Momentengleichgewichtes erfüllt sein; diese liefern für die große Mehrheit aller technisch interessanten Stoffe die Aussage, daß der Spannungstensor ein *symmetrischer* Tensor sein muß:

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} &= \sigma_{yx} \\ \sigma_{yz} &= \sigma_{zy}\end{aligned}\quad (4)$$

$$\sigma_{zx} = \sigma_{xz}$$

oder

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ki} \quad (4')$$

Die Symmetriebedingung für den Spannungstensor (4) ist für die meisten Stoffe erfüllt. Es sind jedoch Materialien denkbar (die sog. *Cosserat-Medien*) [164], für die die Bedingungen des Momentengleichgewichtes eine viel kompliziertere Gestalt annehmen. Glücklicherweise spielen die Cosserat-Medien nur eine untergeordnete Rolle, so daß wir sie hier nicht zu berücksichtigen brauchen.

In der technischen Mechanik ist es oft von Vorteil, Probleme statt in kartesischen, in krummlinigen Koordinaten zu lösen. Am häufigsten ist dabei die Verwendung eines *Zylinderkoordinatensystems* (r, ϑ, z) :

$$x = r \cos \vartheta \quad y = r \sin \vartheta \quad z = z \quad (5)$$

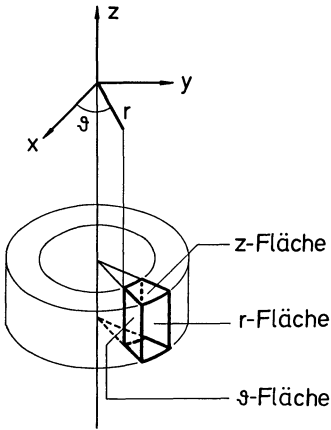


Abb. 10.3. Volumenelement in einem Zylinderkoordinatensystem

In diesem Fall wird das Volumenelement durch die r, ϑ, z -Koordinatenflächen gebildet (siehe Abb. 10.3). Auf die r -Flächen wirkt eine Spannung, deren Komponenten wir mit $\sigma_{rr}, \sigma_{\vartheta r}, \sigma_{zr}$ bezeichnen, auf die ϑ -Fläche eine Spannung mit den Komponenten $\sigma_{r\vartheta}, \sigma_{\vartheta\vartheta}, \sigma_{z\vartheta}$ und auf die z -Fläche eine Spannung mit den Komponenten $\sigma_{rz}, \sigma_{\vartheta z}, \sigma_{zz}$. Diese neun Größen definieren die Komponenten des Spannungstensors.

Die Bedingungen des Kräftegleichgewichts werden in diesem Falle durch das Differentialgleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\vartheta r}}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \sigma_{zr}}{\partial z} + \frac{1}{r} [\sigma_{rr} - \sigma_{\vartheta\vartheta}] + F_r &= \rho b_r \\ \frac{\partial \sigma_{r\vartheta}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\vartheta\vartheta}}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \sigma_{z\vartheta}}{\partial z} + \frac{2}{r} \sigma_{r\vartheta} + F_\vartheta &= \rho b_\vartheta \\ \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\vartheta z}}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{1}{r} \sigma_{rz} + F_z &= \rho b_z \end{aligned} \tag{6}$$

gebildet. b_r, b_ϑ, b_z und F_r, F_ϑ, F_z sind die entsprechenden Komponenten der Beschleunigung und der Volumenkräfte. Die Bedingungen des Momentengleichgewichtes liefern wieder die Symmetrie des Spannungstensors ($\sigma_{r\vartheta} = \sigma_{\vartheta r}$, usw.).

Im Falle eines *Polarkoordinatensystems* (r, ϑ, φ):

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi \\ z &= r \cos \vartheta \end{aligned} \tag{7}$$

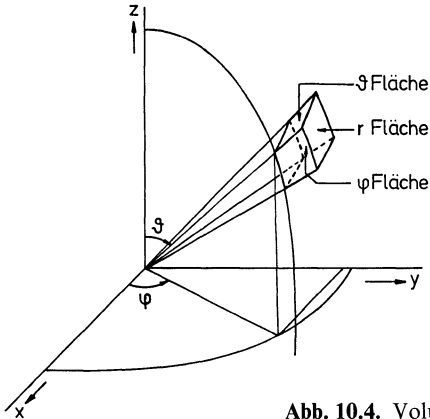


Abb. 10.4. Volumenelement in einem Polarkoordinatensystem

wird das Volumenelement durch die r , ϑ , φ -Koordinatenflächen gebildet, wie in Abb. 10.4 angedeutet. Auf die r -Fläche wirkt eine Spannung, deren Komponenten mit σ_{rr} , $\sigma_{\vartheta r}$, $\sigma_{\varphi r}$ bezeichnet werden, usw.

Die Bedingungen des Kräftegleichgewichtes lauten in diesem Falle:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\vartheta r}}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \sigma_{\varphi r}}{\partial \varphi} \\
 & \quad + \frac{1}{r} [2 \sigma_{rr} - \sigma_{\vartheta\vartheta} - \sigma_{\varphi\varphi} + \sigma_{\vartheta r} \cdot \cos \vartheta] + F_r = \varrho b_r \\
 & \frac{\partial \sigma_{r\vartheta}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\vartheta\vartheta}}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \sigma_{\varphi\vartheta}}{\partial \varphi} \\
 & \quad + \frac{1}{r} [(\sigma_{\vartheta\vartheta} - \sigma_{\varphi\varphi}) \cot \vartheta + 3 \sigma_{r\vartheta}] + F_\vartheta = \varrho b_\vartheta \\
 & \frac{\partial \sigma_{r\varphi}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\vartheta\varphi}}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \sigma_{\varphi\varphi}}{\partial \varphi} \\
 & \quad + \frac{1}{r} [3 \sigma_{r\varphi} + 2 \sigma_{\vartheta\varphi} \cdot \cot \vartheta] + F_\varphi = \varrho b_\varphi
 \end{aligned} \tag{8}$$

10.2 Der Deformationstensor (für kleine Deformationen)

Zur Beschreibung des Deformationszustandes verwendet man den Begriff des Deformationstensors, zu dem wir folgendermaßen gelangen: Es sei ein raumfestes, kartesisches Koordinatensystem gegeben, in dem wir die Lage aller Teilchen des betrachteten Probekörpers beschreiben. Ein bestimmtes Partikel des Probekörpers befindet sich zum Zeitpunkt t_0 im *undeformierten Zustande*

im Punkt $P(x_0, y_0, z_0)$ des Raumes; dieses Teilchen gelangt durch den Deformationsprozeß zum Zeitpunkt t im *deformierten Zustande* an eine andere Stelle des Raumes, nämlich nach $P'(x, y, z)$. Die neuen Koordinaten des Teilchens seien als Funktionen der ursprünglichen Koordinaten gegeben:

$$\begin{aligned} x &= f_1(x_0, y_0, z_0; t) = x_0 + u(x_0, y_0, z_0; t) \\ y &= f_2(x_0, y_0, z_0; t) = y_0 + v(x_0, y_0, z_0; t) \\ z &= f_3(x_0, y_0, z_0; t) = z_0 + w(x_0, y_0, z_0; t) \end{aligned} \tag{9}$$

Sind diese Funktionen für alle Teilchen des Körpers (d.h. für alle x_0, y_0, z_0) bekannt, dann ist die gesamte Kinematik der Bewegung als Funktion der Zeit t gegeben. u, v und w bilden die Komponenten des Verschiebungsvektors $\underline{u} = (\text{Differenz zwischen dem Ortsvektor von } P' \text{ und dem Ortsvektor von } P)$. Wir betrachten nun zwei Partikel des Körpers, P_1 und P_2 , die vor der Deformation infinitesimal benachbart sind und einen Abstand $ds_0 (= P_1 P_2)$ besitzen:

$$\begin{aligned} P_1 &= (x_0, y_0, z_0) \\ P_2 &= (x_0 + dx_0, y_0 + dy_0, z_0 + dz_0) \\ (ds_0)^2 &= (dx_0)^2 + (dy_0)^2 + (dz_0)^2 \end{aligned}$$

Wir berechnen den Abstand, ds , dieser beiden Partikel im deformierten Zustande

$$(ds)^2 = (dx)^2 + (dy)^2 + (dz)^2 \tag{10}$$

und finden nach Einsetzen von (9) in (10) und Taylorentwicklung nach dx_0, dy_0, dz_0 den Ausdruck:

$$(ds)^2 = C_{ik} dx_i^0 dx_k^0 \tag{11}$$

mit

$$C_{ik} = \frac{\partial f_m}{\partial x_i^0} \cdot \frac{\partial f_m}{\partial x_k^0} \tag{12}$$

(11) und (12) wurden in Tensorschreibweise ausgedrückt, wobei $dx_1^0 = dx_0, dx_2^0 = dy_0, dx_3^0 = dz_0$ bedeuten. In (11) muß über die beiden Indizes i und k summiert werden. In (12) sind i und k *freie Indizes* und m ist ein Summationsindex. Die Größen C_{ik} bilden die neun Komponenten eines symmetrischen Tensors, des *Cauchy-Greenschen Deformationstensors*. Da (9) als gegeben betrachtet wird, können die C_{ik} durch Differentiation sofort ausgerechnet werden. Sie werden im allgemeinen vom Ort (x_0, y_0, z_0) und von der Zeit t abhängen: $C_{ik} = C_{ik}(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t)$. Wenn die C_{ik} bekannt sind, dann sind alle Abstandsänderungen benachbarter Punkte durch den Deformationsprozeß bekannt. Da der Spannungszustand nur von diesen Abstandsänderungen abhängen sollte, nehmen wir an, daß zwischen dem Deformationstensor C_{ik} und dem Spannungstensor σ_{ik} eindeutige Zusammenhänge bestehen. Diese Zusammenhänge, die auch die Form einer Differential- oder Integralgleichung haben können, bezeichnet man als *Rheologische Zustandsgleichung*.

Wir drücken die C_{ik} noch durch die Komponenten des Verschiebungsvektors aus, wobei $u = u_1, v = u_2, w = u_3$ gesetzt werden und finden

$$C_{ik} = \delta_{ik} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k^0} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i^0} + \frac{\partial u_m}{\partial x_i^0} \cdot \frac{\partial u_m}{\partial x_k^0} \tag{13}$$

Hier ist δ_{ik} das sogenannte *Kroneckersymbol*:

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 \text{ für } i = k \\ 0 \text{ für } i \neq k \end{cases} \tag{14}$$

Wann ist eine Bewegung eines Körpers *starr*, d.h. wann ist eine Bewegung mit keinerlei Abstandsänderungen verbunden? Dies ist dann und nur dann der Fall, wenn

$$(ds)^2 = (ds_0)^2, \quad \text{für alle } dx_i^0 \quad \text{und für alle } x_i^0$$

oder wenn

$$C_{ik} = \delta_{ik} \tag{15}$$

ist. Wir definieren deshalb einen Deformationstensor e_{ik} , dessen Komponenten bei einer starren Bewegung alle verschwinden, indem wir δ_{ik} von C_{ik} abziehen:

$$C_{ik} = \delta_{ik} + 2 e_{ik} \tag{16}$$

und finden

$$e_{ik} = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_k^0} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i^0} + \frac{\partial u_m}{\partial x_i^0} \frac{\partial u_m}{\partial x_k^0} \right] \tag{17}$$

Statt (11) gilt jetzt die Gleichung

$$(ds)^2 - (ds_0)^2 = 2 e_{ik} dx_i^0 dx_k^0 \tag{18}$$

e_{ik} heißt *Deformationstensor von Green – St. Venant*.

Im Spezialfall *kleiner Deformationen*, auf den man sich in der technischen Mechanik meistens beschränkt, sind die Gradienten des Verschiebungsvektors alle klein gegen Eins:

$$\frac{\partial u}{\partial x_0} \ll 1, \quad \frac{\partial u}{\partial z_0} \ll 1 \quad \text{usw.}$$

und die quadratischen Terme in (17) dürfen vernachlässigt werden. Dann ergibt sich der in der technischen Mechanik bekannte *Deformationstensor für kleine Deformationen* zu

$$e_{ik} \simeq \varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_k^0} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i^0} \right] \tag{19}$$

oder in Komponenten ausgeschrieben:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{xx} &= \frac{\partial u}{\partial x_0} & \varepsilon_{xy} &= \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\partial u}{\partial y_0} + \frac{\partial v}{\partial x_0} \right] = \varepsilon_{yx} \\
 \varepsilon_{yy} &= \frac{\partial v}{\partial y_0} & \varepsilon_{yz} &= \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\partial v}{\partial z_0} + \frac{\partial w}{\partial y_0} \right] = \varepsilon_{zy} \\
 \varepsilon_{zz} &= \frac{\partial w}{\partial z_0} & \varepsilon_{zx} &= \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\partial w}{\partial x_0} + \frac{\partial u}{\partial z_0} \right] = \varepsilon_{xz}
 \end{aligned} \tag{19}$$

Komponenten des Deformationstensors mit zwei gleichen Indizes heißen *Dehnungen*, Komponenten mit zwei verschiedenen Indizes heißen *Scher-Deformationen*. Man beachte, daß die in Abb. 5.2 definierte Scherung γ das Doppelte der entsprechenden Tensorkomponente beträgt. Für einfache Scherung gilt nämlich

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{1}{2} \gamma \tag{20}$$

Der technischen Mechanik der Kunststoffe legen wir den Deformationstensor für kleine Deformationen (19) zugrunde. Auch hier ist es oft erforderlich, in krummlinigen Koordinaten zu arbeiten. So definieren wir im Falle von Zylinderkoordinaten die Verschiebungskomponenten in der r , ϑ und z Richtung durch

$$\begin{aligned}
 r &= r_0 + u_r(r_0, \vartheta_0, z_0; t) \\
 \vartheta &= \vartheta_0 + \frac{1}{r_0} u_\vartheta(r_0, \vartheta_0, z_0; t) \\
 z &= z_0 + u_z(r_0, \vartheta_0, z_0; t)
 \end{aligned} \tag{21}$$

wobei r_0 , ϑ_0 , z_0 die Zylinderkoordinaten eines materiellen Punktes im undeformierten Zustand und r , ϑ , z die im deformierten Zustand sind.

Die Komponenten des Deformationstensors (für kleine Deformationen) berechnen sich dann nach den Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{rr} &= \frac{\partial u_r}{\partial r_0} & 2 \varepsilon_{r\vartheta} &= \frac{\partial u_\vartheta}{\partial r_0} - \frac{u_\vartheta}{r_0} + \frac{1}{r_0} \cdot \frac{\partial u_r}{\partial \vartheta_0} \\
 \varepsilon_{\vartheta\vartheta} &= \frac{1}{r_0} \cdot \frac{\partial u_\vartheta}{\partial \vartheta_0} + \frac{u_r}{r_0} & 2 \varepsilon_{rz} &= \frac{\partial u_r}{\partial z_0} + \frac{\partial u_z}{\partial r_0} \\
 \varepsilon_{zz} &= \frac{\partial u_z}{\partial z_0} & 2 \varepsilon_{\vartheta z} &= \frac{\partial u_\vartheta}{\partial z_0} + \frac{1}{r_0} \cdot \frac{\partial u_z}{\partial \vartheta_0}
 \end{aligned} \tag{22}$$

10.3 Zustandsgleichungen für isotrope, linear elastische Stoffe bei kleinen Deformationen (Hookesche Theorie)

Die Grundlagen der technischen Mechanik klassischer Konstruktionsmaterialie (Stahl und Metalle unterhalb der Streckgrenze, Glas, Keramik, Beton, Holz)

ist die *Hookesche Elastizitätstheorie*. In ihr werden die Komponenten des Spannungstensors als lineare Funktionen der Komponenten des Deformationstensors angesetzt. Ist das Material isotrop, dann vereinfacht sich dieser Ansatz zu dem Zusammenhang (in kartesischen Koordinaten): (Siehe z.B.: [46], S. 164)

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= 2 G \varepsilon_{xx} + [K - \frac{2}{3} G] \cdot (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}), \dots \\ \sigma_{xy} &= 2 G \varepsilon_{xy}, \dots \end{aligned} \tag{23}$$

Das Gleichungssystem (23) besteht aus 6 Gleichungen, von denen nur zwei angeschrieben wurden; die weiteren 4 Gleichungen entstehen durch zyklische Vertauschung der Indizes ($x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x$).

Das Gleichungssystem enthält zwei Konstante, den *Schermodul* G und den *Kompressionsmodul* K , die für klassische Konstruktionsmaterialie auch weitgehend von der Temperatur unabhängig sind. Wir definieren die Kehrwerte dieser beiden Konstanten als

$$\begin{aligned} J &= 1/G \dots \text{Nachgiebigkeit bei Scherung} \\ B &= 1/K \dots \text{Kompressibilität} \end{aligned}$$

Unter Verwendung dieser Größen läßt sich das Gleichungssystem (23) sofort nach den Komponenten des Deformationstensors auflösen:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= \frac{1}{2} J \sigma_{xx} + \frac{1}{3} \cdot [\frac{1}{3} B - \frac{1}{2} J] \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}), \dots \\ \varepsilon_{xy} &= \frac{1}{2} J \sigma_{xy}, \dots \end{aligned} \tag{24}$$

Zur Beschreibung des Deformationsverhaltens isotroper linear elastischer Stoffe bei kleinen Deformationen genügen zwei elastische Konstante, z.B. G und K ; alle anderen Moduli müssen aus G und K auszurechnen sein. Als weitere elastische Konstante benützt man häufig den *Elastizitätsmodul* E und das *Querkontraktionsverhältnis (Poissonverhältnis)* μ ; ihr Zusammenhang mit G und K wird in Tabelle 10.1 wiedergegeben.

Tabelle 10.1. Die vier elastischen Konstanten E, G, K, μ als Funktionen von je zwei anderen elastischen Konstanten

	(G, E)	(G, K)	(E, K)	(G, μ)	(E, μ)	(K, μ)
Elastizitätsmodul E	-	$\frac{9G \cdot K}{3K + G}$	-	$2G \cdot (1 + \mu)$	-	$3K \cdot (1 - 2\mu)$
Schermodul G	-	-	$\frac{3E \cdot K}{9K - E}$	-	$\frac{E}{2(1 + \mu)}$	$\frac{3K \cdot (1 - 2\mu)}{2(1 + \mu)}$
Kompressionsmodul K	$\frac{E \cdot G}{9G - 3E}$	-	-	$G \cdot \frac{2(1 + \mu)}{3(1 - 2\mu)}$	$\frac{E}{3(1 - 2\mu)}$	-
Poisson-Verhältnis μ	$\frac{E}{2G} - 1$	$\frac{3K - 2G}{2(3K + G)}$	$\frac{1}{2} \left[1 - \frac{E}{3K} \right]$	-	-	-

10.4 Zustandsgleichung für isotrope, linear visko-elastische Stoffe bei kleinen Deformationen

Vergleicht man die zweite der Gleichungen (23) mit dem Superpositionsprinzip (8.17), dann ergibt sich sofort die Verallgemeinerung des Systems (23) für linear visko-elastische, isotrope Stoffe [165]:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx}(t) &= 2 G_0 \varepsilon_{xx}(t) + 2 \int_{-\infty}^t \dot{G}(t - \xi) \varepsilon_{xx}(\xi) d\xi \\
 &\quad + [K_0 - \frac{2}{3} G_0] \cdot [\varepsilon_{xx}(t) + \varepsilon_{yy}(t) + \varepsilon_{zz}(t)] \\
 &\quad + \int_{-\infty}^t [\dot{K}(t - \xi) - \frac{2}{3} \dot{G}(t - \xi)] \cdot [\varepsilon_{xx}(\xi) + \varepsilon_{yy}(\xi) + \varepsilon_{zz}(\xi)] \cdot d\xi \\
 \sigma_{xy}(t) &= 2 G_0 \varepsilon_{xy}(t) + 2 \int_{-\infty}^t \dot{G}(t - \xi) \varepsilon_{xy}(\xi) d\xi
 \end{aligned}$$

(25)

Auch dieses Gleichungssystem besteht aus sechs Gleichungen, von denen nur zwei angeschrieben wurden; die übrigen vier ergeben sich durch zyklische Vertauschung der Indizes. G und K sind jetzt keine Konstanten, sondern von der Zeit abhängige charakteristische Funktionen, die das visko-elastische Verhalten vollständig charakterisieren. G(t) ist der bereits definierte *zeitabhängige Schermodul*, K(t) der *zeitabhängige Kompressionsmodul*. G₀ und K₀ sind die entsprechenden Grenzwerte dieser Funktionen für t → + 0.

Zur Umkehrung des Gleichungssystems (25) definieren wir die *zeitabhängige Nachgiebigkeit bei Scherung*, J(t), und die *zeitabhängige Nachgiebigkeit unter allseitiger Kompression*, B(t); letztere heißt auch *zeitabhängige Kompressibilität*; J₀ und B₀ seien die entsprechenden Momentanwerte. Dann lautet das Umkehrsystem von Gl. (25)

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{xx}(t) &= \frac{1}{2} J_0 \sigma_{xx}(t) + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t \dot{J}(t - \xi) \sigma_{xx}(\xi) d\xi \\
 &\quad + \frac{1}{3} [\frac{1}{3} B_0 - \frac{1}{2} J_0] \cdot [\sigma_{xx}(t) + \sigma_{yy}(t) + \sigma_{zz}(t)] \\
 &\quad + \frac{1}{3} \int_{-\infty}^t [\frac{1}{3} \dot{B}(t - \xi) - \frac{1}{2} \dot{J}(t - \xi)] \cdot [\sigma_{xx}(\xi) + \sigma_{yy}(\xi) + \sigma_{zz}(\xi)] \cdot d\xi \\
 \varepsilon_{xy}(t) &= \frac{1}{2} J_0 \sigma_{xy}(t) + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t \dot{J}(t - \xi) \sigma_{xy}(\xi) d\xi
 \end{aligned}$$

(26)

Gln. (25) und (26) sind zueinander dual, d.h. aus dem einen System folgt das andere und umgekehrt. Dabei wird über den Zusammenhang der charakteristischen Funktionen J(t) und G(t) bzw. B(t) und K(t) noch zu berichten sein. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit dieses Gleichungssystems sind

- 1) Das Superpositionsprinzip in allgemeiner Fassung; d. h. es sollen sich nicht nur zwei verschiedene Scherspannungen ungestört superponieren, sondern auch eine Scherspannung und ein hydrostatischer Druck; insbesondere darf der zeitabhängige Schermodul nicht von einem zusätzlichen hydrostatischen Druck beeinflusst werden.
- 2) Die Deformationen sollen infinitesimal sein, da sonst die Verwendung des Deformationstensors (19) nicht gerechtfertigt wäre.
- 3) Das Material ist isotrop, d. h. die mechanischen Eigenschaften des Probestückes dürfen nicht davon abhängen, in welcher Richtung dieses aus dem Material herausgeschnitten wurde. Diese Bedingung wird also verletzt sein, wenn ein Kunststoff durch die Verarbeitung innere Spannungen aufweist.

Das Anwendungsgebiet der Gln. (25) und (26) ist die *technische Mechanik der Kunststoffe* im Glaszustand oder im harten Zustand, aber auch teilweise im Erweichungsbereich. Die Anwendung im gummi-elastischen Zustand und in der Schmelze ist problematisch, weil dann sicher die Bedingung 2), aber manchmal auch die Bedingung 1) nicht erfüllt ist.¹ Für Kunststoffe, die durch die Verarbeitungstechnik in anisotroper Form vorliegen, läßt sich eine Verallgemeinerung des Superpositionsprinzipes für *anisotrope, linear visko-elastische Stoffe* aufstellen; diese enthält aber dann mehr als 2 unabhängige charakteristische Funktionen. Die Anzahl der charakteristischen Funktionen hängt von den Symmetrieeigenschaften der betreffenden Stoffklasse ab. Für eine mathematische Betrachtung dieser Theorie verweisen wir auf [166], [167], [168].

Das Gleichungssystem (25) und (26) geht in dem speziellen Fall, in dem G und K von der Zeit unabhängig sind, in die Gleichungen der Hookeschen Elastizitätstheorie über.

In Tensor Schreibweise sehen die Gln. (25) und (26) folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(t) = & 2 G_0 [\varepsilon_{ij}(t) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k \varepsilon_{kk}(t)] + K_0 \delta_{ij} \sum_k \varepsilon_{kk}(t) \\ & + 2 \int_{-\infty}^t \dot{G}(t - \xi) [\varepsilon_{ij}(\xi) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k \varepsilon_{kk}(\xi)] d\xi \\ & + \delta_{ij} \int_{-\infty}^t \dot{K}(t - \xi) \sum_k \varepsilon_{kk}(\xi) d\xi \end{aligned} \quad (25')$$

bzw.:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(t) = & \frac{1}{2} J_0 [\sigma_{ij}(t) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k \sigma_{kk}(t)] + \frac{1}{9} B_0 \delta_{ij} \sum_k \sigma_{kk}(t) \\ & + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t \dot{J}(t - \xi) [\sigma_{ij}(\xi) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k \sigma_{kk}(\xi)] d\xi \\ & + \frac{1}{9} \delta_{ij} \int_{-\infty}^t \dot{B}(t - \xi) \sum_k \sigma_{kk}(\xi) d\xi \end{aligned} \quad (26')$$

¹ Eine Modifizierung der Theorie auf den Fall, daß die Deformationen nicht mehr infinitesimal, sondern endlich sind, ist möglich, aber mathematisch ziemlich aufwendig. Sie wird in Abschnitt 17.2 besprochen werden.

10.5 Einfache Scherung

Der Fall der einfachen Scherung wurde bereits in Abb. 5.2 angedeutet. Die zur y-Richtung senkrechten Flächen werden in der x-Richtung geschert. Die kartesischen Komponenten des Verschiebungsvektors sind in diesem Fall

$$u = \gamma \cdot y_0 \quad v = w = 0 \tag{27}$$

wobei γ der Tangens des Verzerrungswinkels α ist. γ kann eine willkürlich von der Zeit abhängige Funktion sein, darf jedoch nicht vom Ort abhängen. Aus (27) findet man für die Komponenten des Deformationstensors

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{1}{2} \gamma \quad \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0 \tag{28}$$

Einsetzen in Gl. (25) liefert für die Komponenten des Spannungstensors

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} &= 0 \\ \sigma_{xy}(t) = \sigma_{yx}(t) &= G_0 \gamma(t) + \int_{-\infty}^t \dot{G}(t - \xi) \gamma(\xi) d\xi \end{aligned} \tag{29}$$

Einsetzen in Gl. (26) liefert für die von Null verschiedenen Komponenten des Deformationstensors

$$2 \varepsilon_{xy}(t) = 2 \varepsilon_{yx}(t) = \gamma(t) = J_0 \sigma_{xy}(t) + \int_{-\infty}^t \dot{J}(t - \xi) \sigma_{xy}(\xi) d\xi \tag{30}$$

Die Gleichungssysteme (25) und (26) enthalten also als Spezialfall die einfache Scherung. Aus Abschn. 8.6 wissen wir, daß zur gleichzeitigen Gültigkeit von (29) und (30) der Zusammenhang (8.45) zwischen Scher-Relaxationsmodul und Scher-Kriechfunktion gelten muß.

Der Versuch der einfachen Scherung erfüllt die Gleichgewichtsbedingungen, wenn keine Volumenkräfte wirksam sind und wenn die Trägheitskräfte vernachlässigt werden dürfen. Unter diesen Bedingungen vereinfachen sich die Differentialgleichungen (2) zu

$$\frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} = 0$$

und die dritte Gleichung ist identisch erfüllt. Obige Gleichgewichtsbedingungen sind aber erfüllt, da γ ortsunabhängig angenommen wurde. Zugleich sieht man hieraus, daß (27) nur dann eine zulässige Lösung der visko-elastischen Gleichungen darstellt, wenn $\gamma(t)$ zeitlich so langsam veränderlich ist, daß die Trägheitskräfte in (2) vernachlässigt werden dürfen.

10.6 Isotrope Kompression

Wir betrachten einen Würfel der Kantenlängen a , der unter allseitigem *hydrostatischen Druck* p steht (vgl. Abb. 5.3); auf jede Fläche des Würfels wirkt

dann eine Normalkraft $-pa^2$ und die Komponenten des Spannungstensors werden

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} &= \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0 \\ \sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -p\end{aligned}\quad (31)$$

Durch den hydrostatischen Druck wird der Würfel allseitig zusammengedrückt; seine Kantenlängen werden auf das $(1 - b)$ fache verkürzt. Legen wir das Koordinatensystem in den Mittelpunkt des Würfels, dann sind die Komponenten des Verschiebungsvektors

$$u = -bx_0 \quad v = -by_0 \quad w = -bz_0 \quad (32)$$

und das Volumen des Würfels ändert sich vom ursprünglichen Wert $V_0 = a^3$ auf den Wert ($b \ll 1$)

$$V = (a - ab)^3 = V_0(1 - b)^3 \simeq V_0(1 - 3b)$$

Die *relative Volumenkontraktion* Δ wird daher

$$\Delta = -\Delta V/V_0 = 3b \quad (33)$$

und für die Komponenten des Deformationstensors finden wir

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx} &= \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = -b = -\Delta/3 \\ \varepsilon_{xy} &= \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0\end{aligned}\quad (34)$$

Das Spannungssystem (31) erfüllt die Gleichgewichtsbedingungen, da die Spannungen als vom Ort unabhängig angenommen wurden. Einsetzen in (25) und (26) liefert

$$p(t) = K_0 \Delta(t) + \int_{-\infty}^t \dot{K}(t - \xi) \Delta(\xi) d\xi \quad (35)$$

und

$$\Delta(t) = B_0 p(t) + \int_{-\infty}^t \dot{B}(t - \xi) p(\xi) d\xi \quad (36)$$

Diese Gleichungen stellen das Superpositionsprinzip für den Fall der isotropen Kompression dar und sind in allen Konsequenzen analog zu den Gleichungen (29) und (30). Alle Definitionen und Schlußfolgerungen, die für einfache Scherung abgeleitet wurden, lassen sich sofort sinngemäß auf die isotrope Kompression übertragen. An die Stelle des zeitabhängigen Schermoduls tritt der *zeitabhängige Kompressionsmodul* $K(t)$, an die Stelle der Kriechfunktion bei Scherung tritt die *Kriechfunktion bei isotroper Kompression*, $B(t)$, auch *zeitabhängige Kompressibilität* genannt. Insbesondere gilt ein der Gl. (3.45) analoger Zusammenhang zwischen diesen dualen Funktionen

$$\int_0^t K(t - \xi) B(\xi) d\xi = t \quad \text{für alle } t \geq 0 \quad (37)$$

$K(t)$ bestimmt man durch ein Spannungsrelaxationsexperiment in isotroper Kompression, $B(t)$ durch ein Kriechexperiment in isotroper Kompression.

10.7 Einachsige Dehnspannung (der Zugversuch)

Der Spannungszustand der einachsigen Dehnspannung tritt zum Beispiel im schlanken Teil des Probestabes beim Zugversuch auf (vgl. Abb. 10.5). Wir nehmen an, daß dort nur auf die „x-Flächen“ Kräfte wirken und daß diese reine Normalkräfte sind. Wenn K die – zeitabhängige – Zugkraft auf den Probestab, A_0 seine Querschnittsfläche im undeformierten Zustande ist, gilt in diesem Fall

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= K/A_0 & \sigma_{yy} &= \sigma_{zz} = 0 \\ \sigma_{xy} &= \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0 \end{aligned} \tag{38}$$

Dieses Spannungssystem gehorcht den Gleichgewichtsbedingungen (keine Ortsabhängigkeit des Spannungstensors).

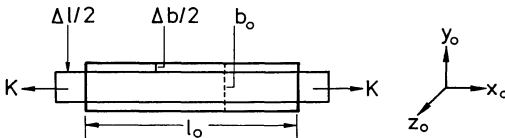


Abb. 10.5. Deformation unter einachsiger Dehnspannung

Die Zugspannung bewirkt eine Verlängerung des Probestabes in der x-Richtung und eine Verkürzung seiner Dimensionen in der y- und z-Richtung. Es sei $\Delta l/l_0$ die (relative) *longitudinale Dehnung* und $\Delta b/b_0$ die (relative) *Querkontraktion*.

Dann sind die Komponenten des Verschiebungsvektors:

$$u = \frac{\Delta l}{l_0} x_0 \quad v = -\frac{\Delta b}{b_0} y_0 \quad w = -\frac{\Delta b}{b_0} z_0 \tag{39}$$

und des Deformationstensors:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = -\frac{\Delta b}{b_0} \quad \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0 \tag{40}$$

Setzt man die Komponenten des Spannungstensors in die visko-elastischen Gln. (26) ein, und definiert man folgende Funktion

$$F(t) = \frac{1}{9} B(t) + \frac{1}{3} J(t) \tag{41}$$

dann findet man für den Zusammenhang zwischen longitudinaler Dehnung und Zugspannung folgende Gleichung

$$\varepsilon_{xx}(t) = F_0 \sigma_{xx}(t) + \int_{-\infty}^t \dot{F}(t - \xi) \sigma_{xx}(\xi) d\xi \tag{42}$$

Diese Gleichung hat wieder die Form des Superpositionsprinzipes und $F(t)$ hat infolgedessen die Bedeutung der *Kriechfunktion unter einachsiger Dehnspannung* (*Dehn-Kriechfunktion*). Aus (41) sieht man, daß diese auf einfache Weise

mit der Scher-Kriechfunktion und der zeitabhängigen Kompressibilität additiv zusammenhängt.

Die zu (42) duale Gleichung lautet natürlich

$$\sigma_{xx}(t) = E_0 \varepsilon_{xx}(t) + \int_{-\infty}^t \dot{E}(t - \xi) \varepsilon_{xx}(\xi) d\xi \quad (43)$$

wobei die Funktion $E(t)$ der *Spannungsrelaxationsmodul* unter *einachsiger Dehnspannung* (*Dehnmodul*) und E_0 sein Grenzwert für $t \rightarrow 0$ sind.

Zwischen $F(t)$ und $E(t)$ gilt wieder die zu (3.45) analoge Gleichung

$$\int_0^t E(t - \xi) F(\xi) d\xi = t \quad \text{für alle } t \geq 0 \quad (44)$$

Es existiert kein zu (41) analoger einfacher Zusammenhang zwischen den Moduli $E(t)$, $G(t)$ und $K(t)$. Der Zusammenhang, der sich mit Hilfe von (25) und (26) ableiten läßt, hat die Form einer komplizierten Integralgleichung [165].

Durch den Zugversuch wird für linear elastische Stoffe neben dem Dehnmodul auch die Querkontraktionszahl (das Poisson-Verhältnis) μ_0 definiert:

$$\varepsilon_{yy} = -\mu_0 \varepsilon_{xx}$$

Eine entsprechende Verallgemeinerung dieser Definition läßt sich für linear visko-elastische Stoffe durch Einführung einer *zeitabhängigen Querkontraktionsfunktion*, $\mu(t)$, geben. Diese wird dadurch definiert, daß unter einachsiger Dehnspannung folgender Zusammenhang zwischen Querkontraktion und Längsdilatation gefordert wird:

$$-\varepsilon_{zz}(t) = -\varepsilon_{yy}(t) = \mu_0 \varepsilon_{xx}(t) + \int_{-\infty}^t \dot{\mu}(t - \xi) \varepsilon_{xx}(\xi) d\xi \quad (45)$$

Die physikalische Bedeutung der Funktion $E(t)$ und $\mu(t)$ ergibt sich durch Betrachtung eines Relaxationsexperimentes unter einachsiger Dehnspannung. Für dieses Experiment gilt

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx}(t) &= 0 & \text{für } t < 0 \\ &= \varepsilon_0 & \text{für } t > 0 \end{aligned}$$

und

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$$

Aus (42) und (45) findet man

$$\sigma_{xx}(t) = \varepsilon_0 E(t) \quad (46)$$

und

$$-\varepsilon_{yy}(t) = \varepsilon_0 \mu(t)$$

Die Querkontraktionsfunktion bestimmt man also durch das Verhältnis von Querkontraktion zu Längsdehnung in einem Spannungsrelaxationsexperiment unter einachsiger Zugspannung.

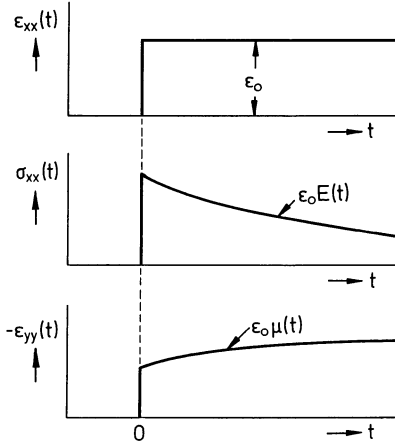


Abb. 10.6. Zur Definition von $E(t)$ und $\mu(t)$

Über die Zeitabhängigkeit von $\mu(t)$ lassen sich keine theoretischen Aussagen machen; aus der bescheidenen experimentellen Erfahrung, die heute zur Verfügung steht, ist es wahrscheinlich, daß $\mu(t)$ die Untergrenze Null und die Obergrenze $1/2$ besitzt und eine monoton steigende Funktion der Zeit ist:¹

$$0 < \mu(t) \leq 1/2; \quad \dot{\mu}(t) \geq 0 \tag{47}$$

Zusammenfassend stellen wir fest: Das Deformationsverhalten eines isotropen, linear visko-elastischen Stoffes bei kleinen Deformationen ist vollständig bestimmt, wenn zwei unabhängige charakteristische Funktionen, wie z. B. der Scher-Relaxationsmodul $G(t)$ und der Kompressionsmodul $K(t)$ bekannt sind. Alle anderen charakteristischen Funktionen lassen sich dann im Prinzip berechnen, wenn auch nicht immer auf einfache Weise.

Tabelle 10.2 gibt eine Übersicht über die verschiedenen charakteristischen Funktionen, die sich dadurch definieren lassen, daß man die für einfache Scherung durchgeführten Betrachtungen sinngemäß auf die Fälle von isotroper Kompression und einachsiger Dehnspannung überträgt. Die Verbindungsgleichungen zwischen den Größen der ersten Spalte wurden ausführlich besprochen und in der Abb. 8.42 oder in den Tabellen 8.2 bis 8.8 zusammengefaßt. Die Verbindungsgleichungen zwischen den Größen einer anderen Spalte findet man, indem man dieselben Gleichungen verwendet und nur sinngemäß die Symbole ändert. Dazu ist zu bemerken, daß $\mu(t)$ weder eine Modulgröße noch eine Nachgiebigkeitsgröße darstellt [$\mu(t)$ ist dimensionslos]. Wegen der Annahme $\dot{\mu}(t) \geq 0$ wurden die Definitionsgleichungen von μ' , μ'' und μ^* analog zu denen der Nachgiebigkeitsgrößen aufgestellt. Man darf dann erwarten, daß z. B. $\mu''(\omega)$ eine positive Funktion ist.

¹ Aussagen über totale Monotonie, wie sie für die Moduli $G(t)$, $E(t)$ und $K(t)$ und die Kriechgeschwindigkeiten $\dot{J}(t)$, $\dot{F}(t)$ und $\dot{B}(t)$ möglich sind, können für $\dot{\mu}(t)$ nicht gemacht werden.

Tabelle 10.2. Charakteristische Funktionen für visko-elastische, isotrope Stoffe

Experiment	Scherung	Isotrope Kompression	Zugversuch	
Relaxationsmodul	$G(t)$	$K(t)$	$E(t)$	–
Kriechnachgiebigkeit	$J(t)$	$B(t)$	$F(t)$	$\mu(t)$
Speichermodul	$G'(\omega)$	$K'(\omega)$	$E'(\omega)$	–
Verlustmodul	$G''(\omega)$	$K''(\omega)$	$E''(\omega)$	–
Dämpfung	$(\tan \delta)_s$	$(\tan \delta)_k$	$(\tan \delta)_e$	$(\tan \delta)_\mu$
Speichernachgiebigkeit	$J'(\omega)$	$B'(\omega)$	$F'(\omega)$	$\mu'(\omega)$
Verlustnachgiebigkeit	$J''(\omega)$	$B''(\omega)$	$F''(\omega)$	$\mu''(\omega)$
komplexer Modul	$G^* = G' + iG''$	$K^* = K' + iK''$	$E^* = E' + iE''$	–
komplexe Nachgiebigkeit	$J^* = J' - iJ''$	$B^* = B' - iB''$	$F^* = F' - iF''$	$\mu^* = \mu' - i\mu''$

Die Zusammenhänge zwischen Größen in verschiedenen Spalten der Tabelle 10.2 sind im allgemeinen viel komplizierter. Der einfachste Zusammenhang dieser Art ist die Gl. (41) zwischen den Kriechfunktionen $J(t)$, $B(t)$ und $F(t)$. Ein entsprechender Zusammenhang gilt natürlich auch für $J'(\omega)$, $B'(\omega)$ und $F'(\omega)$, für $J''(\omega)$, $B''(\omega)$ und $F''(\omega)$, sowie für $J^*(\omega)$, $B^*(\omega)$ und $F^*(\omega)$. Die anderen Zusammenhänge sind im allgemeinen Integralgleichungen zwischen den verschiedenen charakteristischen Funktionen und sollen hier nicht besprochen werden [165].

Es gibt jedoch eine einfache Methode, um die charakteristischen Funktionen verschiedener Spalten zueinander in Beziehung zu setzen. Für die in Tabelle 10.2 definierten komplexen Moduli G^* , K^* , E^* und das komplexe Poissonverhältnis μ^* gelten dieselben Gleichungen, wie für die entsprechenden elastischen Konstanten für elastische, isotrope Stoffe. Die Zusammenhänge aus Tabelle 10.1 lassen sich also sofort auf visko-elastische Stoffe übertragen, wenn man die entsprechenden Größen mit einem Stern versieht. Jede solche Beziehung liefert dann zwei reelle Gleichungen. Wir finden z. B. aus

$$E^* = 2 \cdot G^* (1 + \mu^*)$$

nach Trennung in Real- und Imaginärteil

$$E' = 2 [G'(1 + \mu') + G'' \mu''] = 2 G' (1 + \mu') \left[1 + \frac{\mu''}{1 + \mu'} (\tan \delta)_\mu \cdot (\tan \delta)_s \right] \quad (48)$$

$$E'' = 2 [G''(1 + \mu') - G' \mu''] = 2 G'' (1 + \mu') \left[1 - \frac{\mu''}{1 + \mu'} \cdot \frac{(\tan \delta)_\mu}{(\tan \delta)_s} \right] \quad (49)$$

woraus wir ableiten

$$(\tan \delta)_e = \left[(\tan \delta)_s - \frac{\mu''}{1 + \mu'} \right] / \left[1 + \frac{\mu''}{1 + \mu'} \cdot \frac{(\tan \delta)_\mu}{(\tan \delta)_s} \right] \quad (50)$$

Da μ'' positiv ist, folgt hieraus die Ungleichung

$$(\tan \delta)_e \leq (\tan \delta)_s. \quad (51)$$

Wegen $\mu'' \ll 1$ ist im allgemeinen der Unterschied zwischen $(\tan \delta)_e$ und $(\tan \delta)_s$ sehr gering. Darüber hinaus gilt in allen Gebieten, in denen die Dämpfung bei Scherung klein gegen eins ist:

$$E' \cong 2 G' (1 + \mu') \quad \text{wenn} \quad (\tan \delta)_s \ll 1 \quad (52)$$

Dies ist der für elastische Materiale gültige Zusammenhang zwischen E, G und μ .

10.8 Verlauf der visko-elastischen Funktionen für amorphe, unvernetzte Polymere

Man findet im allgemeinen, daß K(t) [$K'(\omega)$, $(\tan \delta)_k$] und G(t) [$G'(\omega)$, $(\tan \delta)_s$] in den gleichen Zeit- und Temperaturgebieten Dispersionserscheinungen zeigen. Dies ist verständlich, da die gleiche Molekularbewegung einmal einen Beitrag zur Formänderung und einmal einen Beitrag zur Volumenänderung liefern kann. Die Dispersionsstufen in K(t) bzw. $K'(\omega)$ sind jedoch stets viel weniger ausgeprägt als die Dispersionsstufen in G(t) bzw. $G'(\omega)$; dementsprechend sind die Dämpfungsmaxima in $(\tan \delta)_k$ niedriger als die entsprechenden Dämpfungsmaxima in $(\tan \delta)_s$. Ein Fließen unter hydrostatischem Druck tritt nicht auf. Im Gegensatz zu E und G zeigen K(t) und $K'(\omega)$ keinen Steilabfall mit der Temperatur in der Schmelze, sondern bleiben dort näherungsweise konstant.

Der Verlauf der visko-elastischen Funktionen bei konstanter Frequenz mit der Temperatur wurde in Abb. 10.7 für ein unvernetztes amorphes Polymer angedeutet. Der oberste Teil der Abb. zeigt den Verlauf der drei Moduli G' , E' , K' . Im Glaszustand ist das Verhältnis E'/G' etwa 2,6 bis 2,7. Mit G' zeigt auch E' die Dispersionsstufen der sekundären Relaxationserscheinungen. Bei der Glastemperatur steigt das Verhältnis E'/G' plötzlich auf 3,0 und bleibt bei weiterer Temperaturerhöhung konstant. Das Verhältnis E'/K' ist im Glaszustand zwischen 0,9 und 1,2 und sinkt bei jeder Relaxationserscheinung, da die Dispersionsstufen in E' ausgeprägter sind als die in K' . Im Glas-Kautschuk-Übergangsbereich zeigen G' und E' sehr stark ausgeprägte Dispersionsstufen (3 oder mehr Zehnerpotenzen), während die Dispersionsstufe in K' nur etwa einen Faktor 2 bis 3 beträgt. Dementsprechend sinkt das Verhältnis E'/K' bei der Glastemperatur sehr plötzlich auf sehr niedrige Werte.

Der Verlauf der Dämpfungen $(\tan \delta)_s$ und $(\tan \delta)_e$ ist sehr ähnlich; die Dämpfungsmaxima in $(\tan \delta)_k$, die bei etwa denselben Temperaturen auftreten, sind jedoch viel niedriger. In der Schmelze steigen die Dämpfungen $(\tan \delta)_e$ und $(\tan \delta)_s$ mit zunehmender Temperatur stark an, die Dämpfung $(\tan \delta)_k$ bleibt jedoch niedrig.

Das Poisson-Verhältnis μ' (oder auch $\mu(t)$) hat im Glaszustand der meisten Polymere Werte zwischen 0,30 und 0,35. Es steigt mit steigender Temperatur schwach an, um bei der Glastemperatur sehr plötzlich den Wert 0,50 zu erreichen.

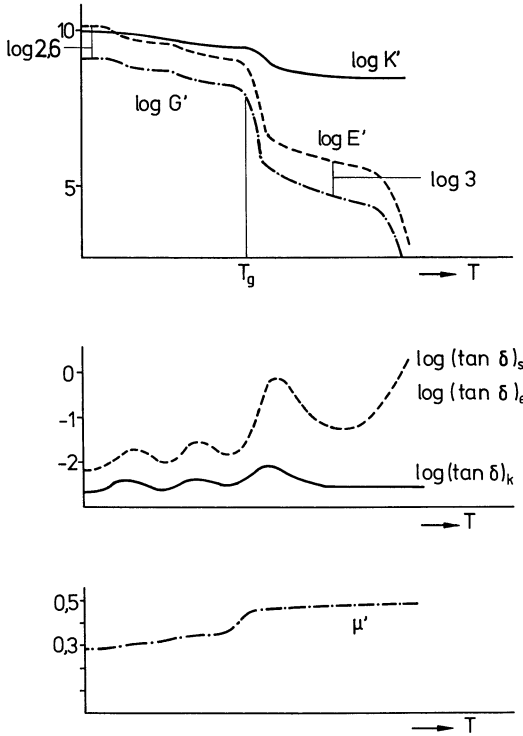


Abb. 10.7. Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Funktionen für ein amorphes, unvernetztes Polymer

Die Gl. (41) gilt für alle Aggregatzustände. Wendet man diese Gleichung auf die Schmelze an, dann werden die Hauptbeiträge zu den Nachgiebigkeiten durch die Fließsterme bestimmt. Es muß also gelten

$$\frac{1}{\eta_e} = \frac{1}{9} \frac{1}{\eta_k} + \frac{1}{3} \frac{1}{\eta_s} \tag{53}$$

wobei η_s die Scherviskosität, η_e die Dehnviskosität und η_k die Volumenviskosität bedeuten. Da es jedoch erfahrungsgemäß in isotroper Kompression kein Fließen gibt, muß

$$\eta_k = \infty \quad \text{und damit} \quad \eta_e = 3 \eta_s \tag{54}$$

sein.

10.9 Literatur

162. Love AEH (1944) A treatise on the mathematical theory of elasticity, 4th edn, Dover Publications New York
163. Timoshenko SP, Goodier JN (1970) Theory of elasticity, 3rd edn, McGraw Hill, New York
164. Cosserat E, Cosserat F (1909) Théorie des Corps Déformables, p. 953. In: Chwolson OD (ed) Traité de Physique, 2nd edn, trans. Daveaux E, Paris
165. Schwarzl F (1956) Kolloid Z. 148:47
166. Biot MA (1954) J. Applied Phys 25:1385
167. Falk G, Meixner J (1956) Z f Naturf. 11a:782
168. Buggish H, Mazilu P, Weber H (1988) Rheol Acta 27:363

11 Die Torsion von Stäben

Als einfaches Beispiel eines Problems der technischen Mechanik der Kunststoffe besprechen wir die Torsion von Stäben. Andere Probleme der technischen Mechanik werden durch analoge Überlegungen gelöst. Man findet eine ausführliche Darstellung in [112]. Wir behandeln zuerst das entsprechende Problem für linear elastische Stoffe, um die Beziehung zwischen elastischen und visko-elastischen Problemstellungen zu durchleuchten.

11.1 Elastischer, kreiszylindrischer Stab

Wir betrachten einen zylindrischen Stab aus linear elastischem Material, dessen Querschnittsfläche ein Kreis vom Halbmesser R ist und der zwischen einer festen unteren und einer beweglichen oberen Klemme im Abstand l eingeklemmt ist (Abb. 11.1). Auf die obere Klemme wirkt ein mechanisches Drehmoment M , das eine Winkelverdrehung φ der oberen Klemme zur Folge hat. Wir fragen nach dem Zusammenhang zwischen M und φ .

Bei der Torsion eines kreiszylindrischen Stabes bleiben die Querschnittsflächen eben, werden jedoch gegeneinander um die Zentralachse verdreht (vgl.

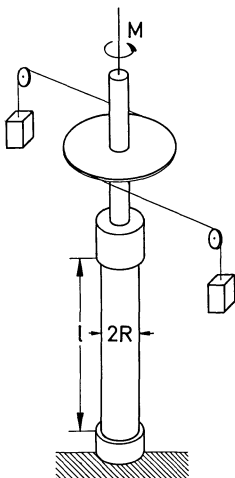


Abb. 11.1. Das Torsionsexperiment

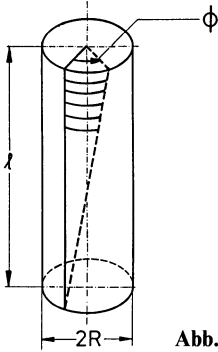


Abb. 11.2. Torsion

Abb. 11.2). Diese Verdrehung ist proportional ihrem Abstand z_0 vom Rand der unteren Klemme. Wir beschreiben die Deformation in einem Zylinderkoordinatensystem (r, ϑ, z) , dessen z -Achse mit der Zentralachse zusammenfällt, wobei $z_0 = 0$ den Rand der unteren Klemme und $z_0 = 1$ den Rand der oberen Klemme darstellen. Die Deformation wird dann durch (5.22) beschrieben, wobei die Verschiebungskomponenten folgende Form haben

$$u_r = 0 \quad u_z = 0 \quad u_\vartheta = \alpha \cdot z_0 \cdot r_0 \tag{1}$$

Die Winkelverdrehung an der unteren Klemme ist somit 0, die an der oberen Klemme ist $\alpha \cdot 1$; hieraus ergibt sich die Größe der *Verdrillung* (Winkelverdrehung pro Längeneinheit des tordierten Stabes):

$$\alpha = \varphi/l \tag{3}$$

Durch Einsetzen in (10.22) findet man für die Komponenten des Deformationstensors in Zylinderkoordinaten:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rr} = \varepsilon_{\vartheta\vartheta} = \varepsilon_{zz} &= 0 \\ \varepsilon_{rz} = \varepsilon_{r\vartheta} &= 0 \\ \varepsilon_{\vartheta z} &= \frac{1}{2} \alpha r_0 \end{aligned} \tag{3}$$

Der Zusammenhang zwischen den Komponenten des Deformationstensors und den Komponenten des Spannungstensors für linear elastische Stoffe hat in Zylinderkoordinaten genau die Form (10.23), wobei die Indizes x, y, z durch r, ϑ, z zu ersetzen sind. Infolgedessen finden wir

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} = \sigma_{\vartheta\vartheta} = \sigma_{zz} = \sigma_{rz} = \sigma_{r\vartheta} &= 0 \\ \sigma_{\vartheta z} = 2 G \varepsilon_{\vartheta z} = \alpha \cdot G \cdot r_0 = \alpha G r & \end{aligned} \tag{4}$$

Dieses Spannungssystem gehorcht den Gleichgewichtsbedingungen in Zylinderkoordinaten (10.6), die sich für diesen Fall folgendermaßen vereinfachen:

$$0 = 0 \quad \frac{\partial \sigma_{\vartheta z}}{\partial z} = 0 \quad \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \sigma_{\vartheta z}}{\partial \vartheta} = 0$$

Die freien Oberflächen des Zylinders müssen spannungsfrei sein, was durch

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta r} = \sigma_{zr} = 0$$

gewährleistet ist. Die Stirnflächen sind nicht spannungsfrei, da über sie das Drehmoment M übertragen wird.

Auf die Stirnflächen (z -Flächen) wirken Kräfte in der θ -Richtung, die pro Flächeninhalt durch $\sigma_{\theta z}$ gegeben sind. Das gesamte auf die Stirnfläche übertragene Drehmoment M wird somit

$$M = \int_0^R \sigma_{\theta z} (2\pi r dr) \cdot r = 2\pi \alpha G \int_0^R r^3 dr \quad \text{oder} \quad M = g \cdot G \cdot \alpha \quad (5)$$

wobei g ein von der Querschnittsform des tordierten Zylinders abhängiger geometrischer Faktor ist. Für kreiszylindrische Stäbe gilt

$$g = \frac{1}{2} \cdot \pi R^4 \quad (6)$$

Schreiben wir noch:

$$M/g = \beta \quad (7)$$

dann wird der gesuchte Zusammenhang zwischen Drehmoment und Winkelverdrehung:

$$\beta = G \cdot \alpha \quad (8)$$

Diese Gleichung hat die Form des elastischen Gesetzes; sie verbindet die „Spannungsgröße“ β von der Dimension Kraft/Oberfläche mit der dimensionslosen „Deformationsgröße“ α über den Schermodul. In dieser Form läßt sich das Ergebnis sofort auf visko-elastische Stoffe übertragen. Man braucht nur die Gl. (8) durch das Superpositionsprinzip zwischen β und α zu ersetzen.

11.2 Visko-elastischer, kreiszylindrischer Stab

Zum Beweis obiger Behauptung betrachten wir die Torsion eines visko-elastischen Stabes. Die Deformation ist die gleiche wie im elastischen Fall, so daß hier die Gl. (1), (2) und (3) gültig bleiben. Der Drehwinkel φ bzw. die Verdrehung α können zeitabhängig sein. An Stelle der Gl. (10.23) gelten jetzt die visko-elastischen Spannungs-Dehnungsbeziehungen (10.25), aus denen wir folgende Spannungen finden:

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = \sigma_{rz} = \sigma_{r\theta} = 0 \\ \sigma_{\theta z}(t) = 2G_0 \varepsilon_{\theta z}(t) + 2 \int_{-\infty}^t \dot{G}(t-\xi) \varepsilon_{\theta z}(\xi) d\xi = \\ = r[G_0 \alpha(t) + \int_{-\infty}^t \dot{G}(t-\xi) \alpha(\xi) d\xi] \end{aligned} \quad (9)$$

Auch dieses Spannungssystem gehorcht den Gleichgewichtsbedingungen, da seine Ortsabhängigkeit die gleiche ist wie im elastischen Fall (keine Trägheitsef-

fekte!). Die freien Oberflächen sind spannungsfrei und das Drehmoment auf die Stirnfläche ergibt sich zu

$$M(t) = g \cdot [G_0 \alpha(t) + \int_{-\infty}^t \dot{G}(t - \zeta) \alpha(\zeta) d\zeta]$$

was gleichbedeutend ist mit unserer Behauptung:

$$\beta(t) = G_0 \alpha(t) + \int_{-\infty}^t \dot{G}(t - \zeta) \alpha(\zeta) d\zeta \tag{10}$$

11.3 Torsion von rechteckigen Stäben

Die Berechnung der Torsion von rechteckigen, elastischen Stäben erfolgt ähnlich wie unter 11.1, wird jedoch in kartesischen Koordinaten ausgeführt und ist etwas komplizierter¹. Die Querschnitte bleiben hier nicht eben, sondern werden verwölbt, wie in Abb. 11.3 angedeutet.

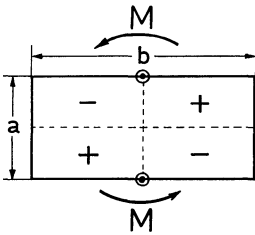


Abb. 11.3. Querschnittsverwölbung eines rechteckigen Stabes unter Torsion
 + Verwölbung nach oben; - Verwölbung nach unten; ⊙ Stelle der maximalen Scherspannung

Das Resultat der Berechnung ist wiederum Gl. (5) für elastische und Gl. (10) für visko-elastische Stäbe. Lediglich der geometrische Faktor hat jetzt eine andere Form. Bezeichnen wir mit b die größere und mit a die kleinere Rechteckseite, so daß stets $b \geq a$ gilt, dann ist der geometrische Faktor

$$g = a^3 b \cdot f(b/a) \tag{11}$$

wobei $f(b/a)$ eine von der Rechteckform abhängige Funktion ist, die in Tabelle 11.1 aufgelistet wurde. Die Stelle, an der die Scherspannung maximal ist, wurde in Abb. 11.3 angedeutet; ihr Wert ist:

$$(\sigma_{xy})_{\max} = \frac{M}{a^2 b f_1(b/a)} \tag{12}$$

¹ siehe z. B. [163], Seite 309.

Tabelle 11.1. Die Funktionen f und f₁

b/a	1,0	1,2	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	∞
f(b/a)	0,1406	0,166	0,196	0,229	0,249	0,263	0,291	0,333
f ₁ (b/a)	0,208	0,219	0,231	0,246	0,258	0,267	0,291	0,333

Fassen wir zusammen, dann ergibt sich für die Torsion von elastischen bzw. visko-elastischen Stäben das Gleichungssystem:

$\varphi(t) = 1 \cdot \alpha(t)$	$M(t) = g \cdot \beta(t)$
elastischer Fall:	visko-elastischer Fall:
$\beta = G \alpha$	$\beta(t) = G_0 \alpha(t) + \int_{-\infty}^t \dot{G}(t - \xi) \alpha(\xi) d\xi \quad (13)$
$\alpha = \frac{1}{G} \beta$	$\alpha(t) = J_0 \beta(t) + \int_{-\infty}^t \dot{J}(t - \xi) \beta(\xi) d\xi \quad (14)$
Querschnitt:	kreisförmig rechteckig
	$g = \frac{1}{2} \cdot \pi R^4$ $g = a^3 b f(b/a)$

Auf ähnliche Weise kann man auch andere Probleme der technischen Mechanik lösen. Man löst zuerst das elastische Problem und schreibt das Resultat als eine Gleichung zwischen einer Spannungsgröße und einer Deformationsgröße, die beide durch einen Modul in Zusammenhang gebracht werden können; dann ersetzt man die Gleichung durch ein entsprechendes Superpositionsprinzip. Dies ist immer dann möglich, wenn die Ortsabhängigkeit des Spannungstensors und Deformationstensors im elastischen und visko-elastischen Fall die gleiche ist und die beiden Fälle sich nur durch die Zeitabhängigkeit voneinander unterscheiden. Notwendigerweise müssen sich dann die Orts- und Zeitabhängigkeit der Tensorkomponenten faktorisieren lassen, d.h.

$$\sigma_{ik}(x, y, z; t) = A_{ik}(x, y, z) \cdot B(t)$$

In Fällen, in denen sich die elastische Lösung nicht durch einen Modul ausdrücken läßt, sondern die Verwendung zweier Moduli erfordert, z.B. E und μ , ist Vorsicht geboten. Dann ist diese einfache Lösungsmethode nicht mehr zulässig und das visko-elastische Problem muß als solches gelöst werden. Das führt dann meistens zu sehr komplizierten mathematischen Formeln. Fälle, für die der einfache Lösungsweg gelingt, sind die Torsion von prismatischen Stäben, die Biegung von Balken, die Deformation von Rohren und Kugelschalen unter innerem Druck.

11.4 Das Torsions-Kriech-Experiment

Eine wichtige meßtechnische Anwendung von Gl. (14) bildet das mit Hilfe des Torsionspendels durchgeführte Torsions-Kriech-Experiment [169] (siehe Abb. 11.4). Eine rechteckige Probe wird zwischen einer festen unteren und einer beweglichen oberen Klemme eingeklemmt. Die obere Klemme wird über eine Seilrolle durch ein Gewicht auf Torsion belastet. Der Torsionswinkel wird durch ein elektromagnetisches Winkelmeßsystem bestimmt. Letzteres ist im Wesen ein mit einer Trägerfrequenz von 1000 Hz betriebener Transformator, dessen Übertragungsverhältnis seiner Winkelstellung proportional ist. Dieses System erlaubt die Bestimmung von Winkeln bis zu 45° und hat eine Empfindlichkeit von 0,01 Grad oder besser.

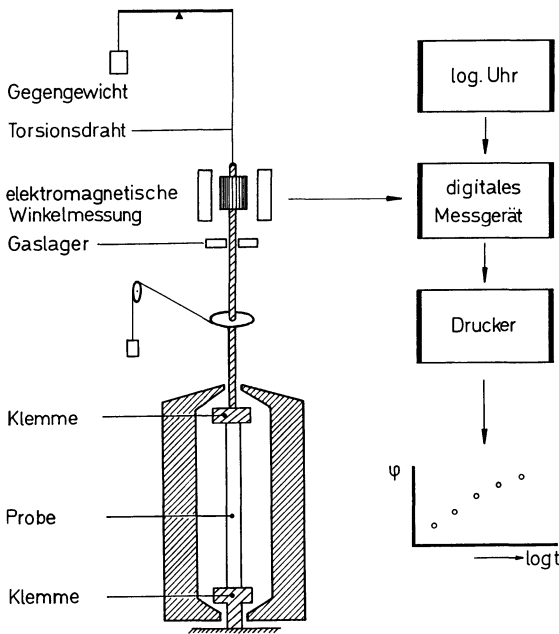


Abb. 11.4. Torsions-Kriechapparat nach [169]

Obere Klemme und Winkelmeßsystem sind an einem dünnen Torsionsdraht an einem Waagebalken aufgehängt, wodurch das Gewicht dieser Teile des Apparates durch ein Gegengewicht ausgeglichen werden kann. Dies ist wichtig, um die Probe frei von Zug oder Druckspannungen zu halten und um die freie thermische Ausdehnung der Probe zu ermöglichen.

Das elektrische Signal aus dem Winkelmeßsystem wird nach Gleichrichten zu vorprogrammierten Kriechzeiten gedruckt und/oder in einem Transientenrecorder gespeichert. Das Ausdrucken der Winkelstellung erfolgt 1, 2, 4, 8, 16, ... 2^k Sekunden nach Aufbringen der Belastung, wodurch direkt die Werte der Kriechkurve erhalten werden, die zur weiteren Umrechnung der charakte-

ristischen Funktionen (Tabelle 8.2 bis 8.7) erforderlich sind. Den Anfang der Kriechkurve bestimmt man mit Vorteil mit Hilfe des Transientenrecorders, wodurch das Kriechverhalten im Bereich kurzer Zeiten genauer festgelegt und die Bestimmung des Zeitpunktes der Belastung der Probe ($t = 0!$) ermöglicht wird. Bei Anbringen eines konstanten Drehmomentes M_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ wird nach Gl. (14) der Torsionswinkel

$$\varphi(t) = \frac{M_0 l}{g} \cdot J(t) \quad (15)$$

Die Thermostatisierung der Probe erfolgt mit Hilfe eines Gasthermostaten [170], dessen Prinzip in Abb. 11.5 dargestellt ist. Aus einem großen Vorratsgefäß wird flüssiger Stickstoff in ein kleineres Gefäß gepumpt. Das Niveau an flüssigem Stickstoff wird dort näherungsweise durch ein Regelsystem konstant gehalten. Mit Hilfe einer Verdampferspirale wird ein konstanter Strom von gasförmigem Stickstoff erzeugt, der durch ein anderes Heizelement auf die erforderliche Temperatur gebracht und dann in den Thermostatraum geleitet wird. Dort wird mit Hilfe eines Platinwiderstandes die Temperatur des Gases gemessen und mit der digital eingestellten Solltemperatur in einer Wheatstonebrücke verglichen. Das Differenzsignal der Brücke wird nach Verstärkung zur Regelung des Heizstromes des Heizelementes verwendet. Dieser Gasthermostat arbeitet sehr genau, reproduzierbar und erlaubt überdies ein schnelles Kühlen (Einfrieren von Spannungen) oder die Aufprägung einer programmierten Temperaturvorgeschichte. Er wird deshalb bei vielen unserer physikalischen Meßmethoden eingesetzt. Sein Nachteil ist ein großer Verbrauch an flüssigem Stickstoff.

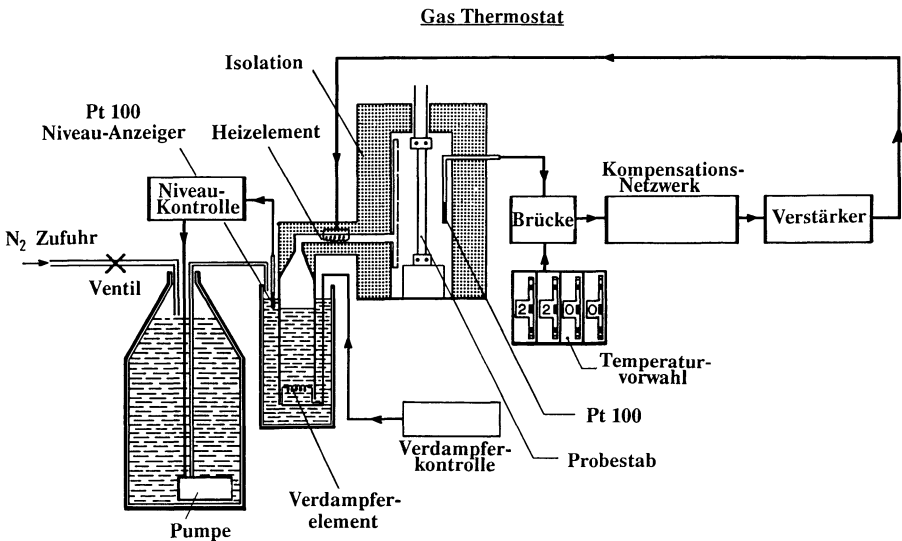


Abb. 11.5. Schema des Durchlauf-Gasthermostaten nach [170]

Aus diesem Grunde wurde später ein Gasthermostat entwickelt [171], der als Rundlaufthermostat einen viel geringeren Verbrauch an flüssigem Stickstoff aufweist. Er ist schematisch in Abb. 11.6 dargestellt. Das verdampfte Stickstoffgas wird durch ein Radialgebläse angesaugt und durch das Zuflußrohr über eine Heizwendel in die Thermostatkammer gedrückt, wo sich der PT 100 zur Steuerung der Heizungsregelung befindet. Der Rückfluß des Gases aus der möglichst gut isolierten Kammer kann durch eine Drosselklappe behindert werden, wodurch ein Teil des Gases durch das Dewargefäß zurückgeleitet, dort bis in die Nähe des Stickstoffsiedepunktes abgekühlt und schließlich wieder dem Thermostatisierkreislauf zugeführt wird.

Dieser Gasthermostat ist ebenso genau und stabil wie der in Abb. 11.5 beschriebene Durchlaufthermostat; er ist jedoch weniger geeignet, um schnelle Abkühlvorgänge durchzuführen oder langfristig bei sehr tiefen Temperaturen zu arbeiten. Das Temperaturgebiet, in dem die Stickstoffgasthermostaten zufriedenstellend arbeiten, liegt zwischen $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$, ihre Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität in der Größenordnung von $0,1\text{ K}$. Die Temperaturverteilung in der Thermostatkammer hängt jedoch wesentlich von der Konstruktion der Kammer und von den thermischen Eigenschaften des sich darin befindlichen Meßgerätes ab.

Die in den Abb. 8.18, 8.30 und 8.31 gezeigten Resultate für die Scher-Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ im Bereich zwischen 10^{-10} Pa^{-1} und 10^{-5} Pa^{-1} wurden mit Hilfe des Torsionskriechapparates in Kombination mit einem Gasthermostaten ermittelt.

Sind die Schernachgiebigkeiten des zu untersuchenden Materials höher als 10^{-5} Pa^{-1} (die Moduli niedriger als 10^5 Pa), dann können Probestäbe keine Verwendung finden, da diese unter dem Einfluß der Schwerkraft ihre Form ändern würden. Für diese Fälle verwendet man Viskosimeter-ähnliche Anordnungen. Ein Kriechapparat von herausragender Qualität wurde von Plazek

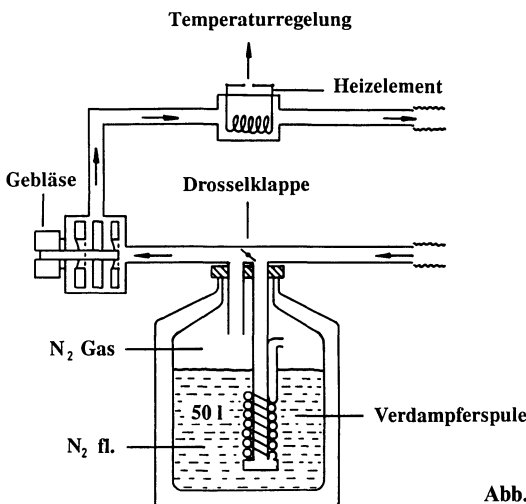


Abb. 11.6. Rundlauf-Gasthermostat [171]

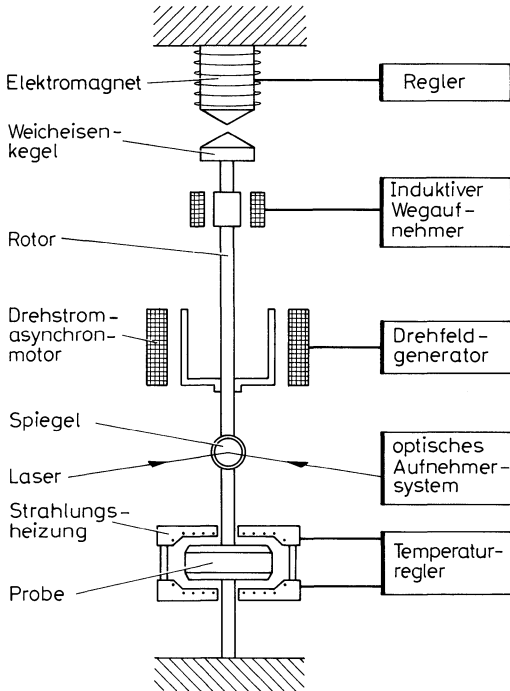


Abb. 11.7. Magnetisch gelagerter Torsionskriechapparat nach [129]

entwickelt und beschrieben [172]. Ein Gerät, das nach dem gleichen Prinzip arbeitet, wurde an unserem Laboratorium gebaut [129], [173], [174] und ist in Abb. 11.7 schematisch dargestellt.

Die zylindrische Probe (Durchmesser etwa 10 mm, Höhe etwa 2 mm) befindet sich zwischen zwei parallelen Platten, von denen die untere fest, die obere beweglich ist. Die obere Platte ist ein Teil des Rotors, der durch ein magnetisches Lager berührungslos in der Schwebe gehalten wird. Die radiale Zentrierung des Rotors ist durch die Feldgeometrie gewährleistet. Die axiale Position des Rotors unterhalb des Elektromagneten wird über einen induktiven Wegaufnehmer und eine Hilfsspule des Elektromagneten geregelt; die Spaltbreite beträgt etwa 1 bis 2 mm. Durch diese Lagerung kann sich der Rotor beinahe reibungsfrei bewegen. Das Drehmoment wird durch einen Drehstromasynchronmotor übertragen, dessen Aluminiumläufer einen Teil des Rotors bildet. Die Verdrehung der Probe wird mit Hilfe eines in den Rotor integrierten Spiegels, eines Laser-Strahls und eines elektro-optischen Aufnehmersystems registriert. Hiermit läßt sich die relative Winkelposition der oberen Platte bis auf $0,0005^\circ$ genau ablesen. Gleichzeitig können jedoch auch große Verdrehungen gemessen werden. Die Thermostatisierung der Probe erfolgt mittels Strahlungsheizung. Mit diesem Gerät wurden die in Abb. 8.21, 8.22, 8.27 und 8.28 gezeigten Resultate erhalten.

11.5 Freie gedämpfte Torsionsschwingung (Torsionspendel)

Der Torsionskriechapparat läßt sich zu einem Torsionspendel umrüsten, in dem die freie gedämpfte Torsionsschwingung der Probe gemessen werden kann [175], [176], [177]. Zu diesem Zweck ersetzt man die Seilrolle durch einen Trägheitsarm, der verschiedene Gewichte tragen kann (Abb. 11.8). Wechsel dieser Gewichte ermöglicht es, den Probenstab mit verschiedenen Rotationsträgheitsmomenten zu koppeln. Man gibt dem System zum Zeitpunkt $t = 0$ eine Auslenkung aus der Ruhelage und registriert die periodisch gedämpfte Rückschwingung.

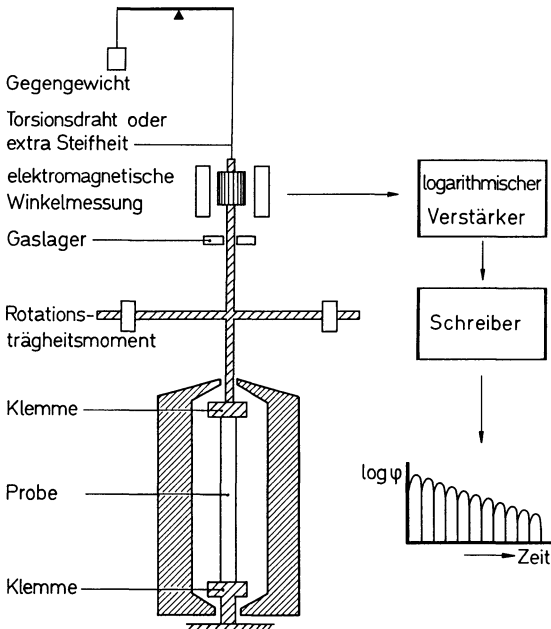


Abb. 11.8. Torsionspendel nach [176]

Die Bewegungsgleichung des Systems finden wir, wenn wir zu dem Drehmoment, das die visko-elastischen Kräfte der Probe auf die obere Klemme ausüben

$$M_1(t) = g \cdot \beta(t) = \frac{g}{1} \cdot [G_0 \varphi(t) + \int_{-\infty}^t \dot{G}(t - \xi) \varphi(\xi) d\xi]$$

das Drehmoment addieren, das durch das Massenträgheitsmoment ausgeübt wird. Bezeichnen wir den Wert des Massenträgheitsmomentes mit I , dann gilt also im kräftefreien Fall:

$$I \ddot{\varphi}(t) + \frac{g}{1} \cdot [G_0 \varphi(t) + \int_{-\infty}^t \dot{G}(t - \xi) \varphi(\xi) d\xi] = 0 \tag{15}$$

Diese Bewegungsgleichung des Torsionspendels wurde von Struik [178] untersucht und gelöst. Seine Ergebnisse sind im Wesentlichen folgende: Die freie gedämpfte Schwingung während des Rückschwingungsvorganges ($t > 0$) besteht aus zwei Komponenten

$$\varphi(t) = \varphi'(t) + \varphi''(t) \tag{16}$$

Die erste Komponente ist eine exponentiell gedämpfte harmonische Schwingung mit der *Eigenfrequenz* ν und dem *logarithmischen Dekrement* $\Lambda(\omega = 2\pi\nu)$:

$$\varphi'(t) = \varphi_0 e^{-\Lambda\nu(t-t_0)} \cos[\omega(t-t_0)] \tag{17}$$

Λ und ν hängen von dem Massenträgheitsmoment und den visko-elastischen Eigenschaften der Probe ab, nicht aber von den Einzelheiten des Vorganges der Auslenkung der Probe aus der Ruhelage. Die zweite Komponente $\varphi''(t)$ ist eine Summe von zeitlich abklingenden Exponentialfunktionen und hängt außer von den Eigenschaften der Probe und dem Trägheitsmoment noch davon ab, wie die Auslenkung der Probe zustande gebracht wurde (d.h. vom Verhalten des Systems für $t < 0$).

Das Experiment läßt sich nur dann mit Erfolg auswerten, wenn der Term $\varphi'(t)$ soweit überwiegt, daß die darin vorkommenden Konstanten Λ und ν bestimmt werden können. Dies ist meistens dann der Fall, wenn die Dämpfung des Systems nicht allzu groß ist.

Abbildung 11.9 zeigt eine experimentell aufgenommene Rückschwingungskurve, die sich mit ausreichender Genauigkeit durch die Gl. (17) beschreiben läßt. Aus den Abständen der Extremwerte der gedämpft harmonischen Komponente φ' findet man die Eigenfrequenz, aus dem Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Schwingungsamplituden das logarithmische Dekrement:

$$e^{-\Lambda} = \varphi_1/\varphi_0 = \varphi_2/\varphi_1 = \dots$$

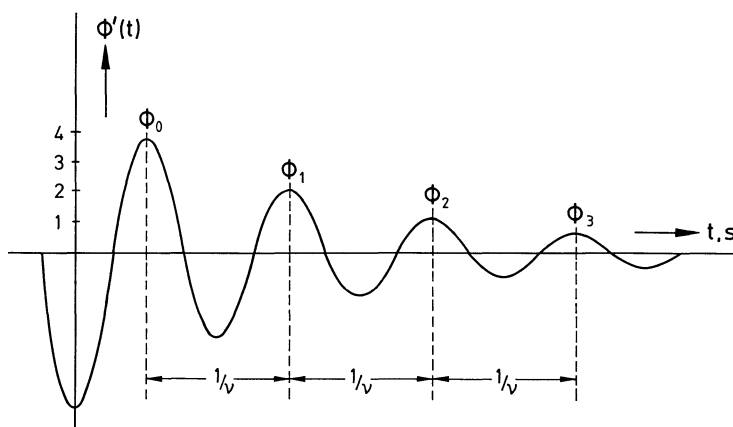


Abb. 11.9. Rückschwingungskurve und Definition des logarithmischen Dekrements und der Eigenfrequenz

Den Zusammenhang zwischen den Meßgrößen A und ν und den viskoelastischen Eigenschaften der Probe findet man dadurch, daß die Komponente $\varphi'(t)$ der Gl. (15) genügen muß. Wir schreiben die Schwingung in komplexer Form

$$\hat{\varphi} = \varphi_0 e^{p(t-t_0)} \tag{18}$$

mit $p = p_1 + ip_2 \quad p_1 = -A\nu \quad p_2 = \omega$

und stellen fest, daß $\varphi'(t)$ der Realteil von $\hat{\varphi}$ ist. Wenn $\hat{\varphi}$ der Gl. (15) gehorcht, gilt dies auch für $\varphi'(t)$. Wir setzen (18) in (15) ein und finden als Lösungsbedingung:

$$p^2 I + \frac{g}{l} \left[G_0 + \int_0^\infty \dot{G}(\xi) e^{-p\xi} d\xi \right] = 0$$

Der Ausdruck in eckigen Klammern ist eine komplexe Funktion der komplexen Variablen p und heißt *Relaxanzfunktion*:

$$\hat{G}(p) = G_0 + \int_0^\infty \dot{G}(\xi) e^{-p\xi} d\xi \tag{19}$$

Die Relaxanzfunktion ist bekannt, wenn $G(t)$ bekannt ist. Sie ist analytisch über der ganzen p -Ebene mit Ausnahme von Teilen der negativen reellen Achse. Die Lösungsbedingung lautet also:

$$p^2 I + \frac{g}{l} \cdot \hat{G}(p) = 0 \tag{20}$$

Dies ist eine komplexe Gleichung, aus der wir zwei reelle Gleichungen ableiten können. Es seien $G_1(p)$ und $G_2(p)$ Real- und Imaginärteil der Relaxanzfunktion

$$\hat{G}(p) = G_1(p) + i G_2(p) \tag{21}$$

mit

$$G_1(p) = G_1(p_1, p_2) = G_0 + \int_0^\infty \dot{G}(\xi) e^{-p_1 \xi} \cos(p_2 \xi) d\xi \tag{22}$$

$$G_2(p) = G_2(p_1, p_2) = - \int_0^\infty \dot{G}(\xi) e^{-p_1 \xi} \sin(p_2 \xi) d\xi \tag{23}$$

Hieraus sieht man, daß die Relaxanzfunktion entlang der positiven imaginären Achse mit dem komplexen Schermodul identisch ist:

$$G_1(0, \omega) = G'(\omega) \quad G_2(0, \omega) = G''(\omega) \tag{24}$$

Die Lösungsbedingung wird, wenn wir noch die Werte von p_1 und p_2 einsetzen

$$(4\pi^2 - A^2) I \nu^2 = \frac{g}{l} G_1(-A\nu, \omega) \tag{25}$$

$$4\pi \nu^2 I A = \frac{g}{l} G_2(-A\nu, \omega)$$

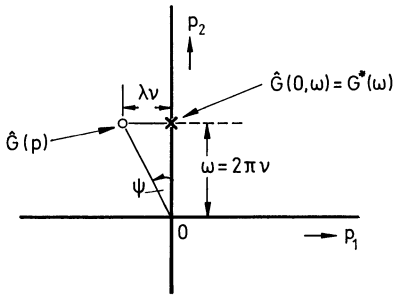


Abb. 11.10. Die komplexe Ebene und die Lage des Meßpunktes der Relaxanzfunktion

Aus der gemessenen Eigenfrequenz und dem logarithmischen Dekrement folgen die Werte des Real- und Imaginärteiles der Relaxanzfunktion in *einem* Punkt der komplexen Ebene. Die Lage dieses Punktes ist in Abb 11.10 angedeutet. Er liegt links von der imaginären Achse und hat die Koordinaten $(-A\nu, \omega)$. Der Tangens des Winkels ψ , den sein Verbindungsvektor vom Nullpunkt mit der imaginären Achse einschließt, ist gleich $-A\nu/\omega = -A/2\pi$. Der Punkt, an dem wir die Relaxanzfunktion gern erhalten würden, wurde mit einem Kreuz angedeutet; dort wäre der Wert der Relaxanzfunktion gleich $\hat{G}(0, \omega) = G^*(\omega)$.

Auswertung des Schwingungsexperimentes bei kleiner Dämpfung $A \ll 2\pi$

Wenn die Dämpfung des Systems gering ist, d. h. wenn $A \ll 2\pi$ ist, dann wird die Auswertung des Schwingungsexperimentes besonders einfach. In diesem Fall ist der Winkel ψ klein und der Punkt (p_1, p_2) liegt nahe bei der imaginären Achse. Dann darf $\hat{G}(p_1, p_2)$ durch $\hat{G}(0, \omega)$ ersetzt werden und wir erhalten, wenn wir in (25) noch A^2 gegen $4\pi^2$ vernachlässigen:

$$G'(\omega) \simeq \frac{1}{g} I \omega^2 \tag{26}$$

$$G''(\omega) \simeq \frac{1}{g} I \omega^2 \frac{A}{\pi} \tag{27}$$

$$\tan \delta \simeq A/\pi \tag{28}$$

Aus der Eigenfrequenz und dem Trägheitsmoment ergibt sich der Speichermodul, aus dem logarithmischen Dekrement die Dämpfung. Da der Schermodul temperaturabhängig ist, ändert sich die Resonanzfrequenz mit der Temperatur, wenn man die Probengeometrie und das Trägheitsmoment unverändert läßt. Will man G' und $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur bei einer festen Frequenz bestimmen, dann mißt man bei jeder Temperatur mit vier

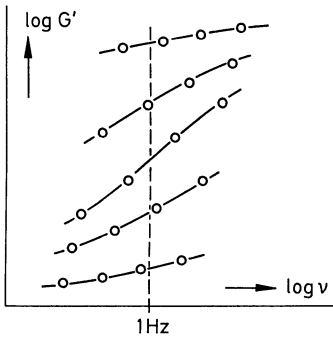


Abb. 11.11. Torsionspendelmessung bei vier Trägheitsmomenten

verschiedenen Trägheitsmomenten I_1, I_2, I_3 und I_4 . Man erhält dann pro Temperatur vier Messungen mit den Resultaten

$$\begin{aligned} A_1, \nu_1 &\rightarrow G'(\omega_1), \tan \delta(\omega_1) \\ A_2, \nu_2 &\rightarrow G'(\omega_2), \tan \delta(\omega_2) \\ A_3, \nu_3 &\rightarrow G'(\omega_3), \tan \delta(\omega_3) \\ A_4, \nu_4 &\rightarrow G'(\omega_4), \tan \delta(\omega_4) \end{aligned}$$

Man trägt z.B. den Logarithmus von G' (oder $\log \tan \delta$) gegen den $\log \nu$ bei verschiedenen konstanten Temperaturen auf, verbindet die vier Meßpunkte durch glatte Kurven und bestimmt den Wert von G' bei z.B. 1 Hz durch Interpolation. Dies wurde schematisch in Abb. 11.11 angedeutet. Im übrigen sollte man bei der Auswertung nach (26) und (27) die Änderung des geometrischen Faktors g/l durch thermische Ausdehnung berücksichtigen.

Durchführung des Schwingungsexperimentes bei hoher Dämpfung

Die oben beschriebene Methode liefert gute Resultate, solange die Dämpfung des Probenmaterials den Wert $(\tan \delta) \simeq 0,1$ nicht überschreitet. Für Werte von $(\tan \delta) > 0,3$ wird die Rückbewegung des Systems nach einer Auslenkung im allgemeinen aperiodisch, d.h. es tritt überhaupt keine Schwingung mehr auf. Man kann in diesen Fällen das System jedoch durch einen Kunstgriff wieder schwingungsfähig machen. Man ersetzt hierzu den weichen Torsionsdraht, der die obere Klemme mit dem Waagebalken verbindet, durch einen dicken Torsionsdraht von bekannter Torsions-Steifheit S . Dann muß der Beitrag des Torsionsdrahtes zum Momentengleichgewicht berücksichtigt werden, und wir erhalten an Stelle von Gl. (15) als Bewegungsgleichung des Torsionspendels mit Zusatzsteifheit S :

$$I \ddot{\varphi}(t) + S \varphi(t) + \frac{g}{l} \cdot [G_0 \varphi(t) + \int_{-\infty}^t \dot{G}(t - \xi) \varphi(\xi) d\xi] = 0 \quad (29)$$

Die Auswertung verläuft genau wie oben, wobei man nur $G_1(p_1, p_2)$ durch $G_1(p_1, p_2) + 1S/g$ zu ersetzen hat. Aus Eigenfrequenz und logarithmischem Dekrement erhält man wieder Real- und Imaginärteil der Relaxanzfunktion:

$$\begin{aligned} (4\pi^2 - A^2)v^2 I &= S + \frac{g}{I} G_1(-Av, \omega) \\ 4\pi v^2 A I &= \frac{g}{I} G_2(-Av, \omega) \end{aligned} \quad (30)$$

Bei geeigneter Wahl von S kann es vorkommen, daß trotz hohen Wertes der Dämpfung der Probe ($\tan \delta$) die Dämpfung des Gesamtsystemes gering ist, d. h., daß $A \ll 2\pi$ ist. In diesem Fall wird die Auswertung von (30) wieder einfach und man erhält an Stelle von (26) bis (28):

$$G'(\omega) \simeq \frac{1}{g} \cdot [I\omega^2 - S] \quad (31)$$

$$G''(\omega) \simeq \frac{1}{g} \cdot I\omega^2 \cdot \frac{A}{\pi} \quad (32)$$

$$\tan \delta(\omega) \simeq \frac{A}{\pi} \cdot \frac{1}{1 - S/I\omega^2} \quad (33)$$

Man überlegt sich leicht, daß durch Verwendung einer Zusatzsteifheit das System zwar schwingungsfähig gemacht werden kann, die Genauigkeit der Bestimmung von G' jedoch erheblich vermindert wird.

In dem Fall, in dem A gegen 2π nicht vernachlässigt werden kann, gelten die Gln. (30). Man muß dann versuchen, aus den Größen $G_1(-Av, \omega)$ und $G_2(-Av, \omega)$ die Werte von $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ zu berechnen. Dies gelingt durch eine Taylorentwicklung der Funktion $\hat{G}(p)$ in der Umgebung des Punktes $p = 0 + i\omega$ und Verwendung der Cauchy-Riemann'schen Differentialgleichungen für die in obigem Punkte analytische Funktion $\hat{G}(p)$. Man erhält folgende Näherungsgleichungen:

$$G_1(-Av, \omega) \simeq G'(\omega) - \frac{A}{2\pi} \cdot m'' G''(\omega)$$

$$G_2(-Av, \omega) \simeq G''(\omega) + \frac{A}{2\pi} \cdot m' G'(\omega)$$

m' und m'' sind die doppelt logarithmischen Steigungen von Speicher- und Verlustmodul

$$m' = \frac{\partial \log G'(\omega)}{\partial \log \omega} \quad m'' = \frac{\partial \log G''(\omega)}{\partial \log \omega}$$

Aus obigem System erhält man

$$\begin{aligned}
 G'(\omega) &\cong \left[G_1(-Av, \omega) + \frac{A}{2\pi} m'' \cdot G_2(-Av, \omega) \right] / A \\
 G''(\omega) &\cong \left[G_2(-Av, \omega) - \frac{A}{2\pi} m' \cdot G_1(-Av, \omega) \right] / A \quad (34) \\
 A &= 1 + m' m'' (A/2\pi)^2
 \end{aligned}$$

Zur Berechnung von G' und G'' benötigt man also noch die Steigungen m' und m'' , die noch nicht bekannt sind. Man setzt Schätzwerte für m' und m'' in (34) ein, berechnet dann G' und G'' für verschiedene Werte von ω (verschiedene Trägheitsmomente) und erhält daraus eine verbesserte Schätzung von m' und m'' . Dann wird das Verfahren iteriert.

Abschließend kann man sagen, daß die experimentelle Bestimmung und die Auswertung der freien gedämpften Schwingung für Materiale mit hoher innerer Dämpfung sehr mühsam sind. Eine viel bessere Methode zur Bestimmung von G' und G'' liefert in diesen Fällen die erzwungene Schwingung (vgl. Abschn. 8.7).

11.6 Literatur

169. Van der Wal CW, Drent RHJWA (1968) *Rheol Acta* 7:265
170. Schwippert GW, van der Wal CW (1966) TNO Internal Communication P 71/21 Delft
171. Brather A, Link G, Luchsneider R (1980) *Coll and Polymer Sci* 258:1307
172. Plazek DJ (1968) *J Polymer Sci A2*:621
173. Link G, Schwarzl FR (1985) *Rheol Acta* 24:211
174. Kaschta J (1985) Diplomarbeit WWV Erlangen
175. Schmieder K, Wolf K (1952) *Kolloid Z* 127:65
176. Nederveen CJ, van der Wal CW (1967) *Rheol Acta* 6:316
177. DIN Norm 53445 DIN-Taschenbuch 18 (1984) Beuth, Berlin, S. 146
178. Struik LCE (1967) *Rheol Acta* 6:119

Teil III

Thermische Eigenschaften von Polymeren

12 Spezifisches Volumen von Polymeren

12.1 Druck- und Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens

Das Ausdehnungsverhalten von makromolekularen Stoffen unter atmosphärischem Druck wurde bereits in Kapitel 6 behandelt. Dort wurden auch die Meßmethoden beschrieben. Hier sollen einige Ergänzungen und das Verhalten unter erhöhtem Druck besprochen werden. Die Messung des spezifischen Volumens unter erhöhtem Druck erfordert viel meßtechnischen Aufwand. Wir verzichten hier auf eine Beschreibung der Apparaturen und verweisen auf die Originalliteratur [179], [180], [181], [182].

Um maßhaltig fertigen zu können, muß man beim Urformen die Formen unter Überdruck füllen, um die Schwindung durch Abkühlung bzw. Kristallisation auszugleichen. Dies erfordert die Kenntnis des spezifischen Volumens des Polymeren als Funktion von Druck und Temperatur $v = v(T, p)$.

Abbildung 12.1 und 12.2 zeigen den schematischen Verlauf des spezifischen Volumens eines amorphen und eines teilkristallinen Polymeren als Funktion der Temperatur T unter verschiedenen hydrostatischen Drucken p . Man sieht aus Abb. 12.1, daß die Volumen-Temperaturkurven unter erhöhtem Druck eine ähnliche Form aufweisen, wie die v - T -Kurven unter atmosphärischem Druck. Jedoch verschiebt sich die Glastemperatur T_g mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen. Es gilt z. B. für PS:

$$dT_g/dp \cong 3 \cdot 10^{-2} \text{ K/bar} \quad (1)$$

Der Ausdehnungskoeffizient im Glaszustand ist näherungsweise unabhängig vom Druck, der Ausdehnungskoeffizient im gummi-elastischen Zustand (bzw. in der Schmelze) nimmt mit steigendem Druck ab. Bei Temperaturen oberhalb $T_g(p)$ ist das spezifische Volumen v eine eindeutige Funktion des Momentanwertes von Druck und Temperatur (Das Polymer befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht). Bei Temperaturen unterhalb T_g ist dies nicht der Fall: Der Wert des spezifischen Volumens hängt wesentlich von der Druck- und Temperaturvorgeschichte des Polymeren ab. Das Bild von Abb. 12.1 erhält man, wenn man – ausgehend von einem Gleichgewichtszustand in der Schmelze – das Polymer mit konstanter Kühlgeschwindigkeit und unter konstant gehaltenem hydrostatischen Druck abkühlt. Dabei hängt, wie bekannt, die Glastemperatur auch noch von der gewählten Kühlgeschwindig-

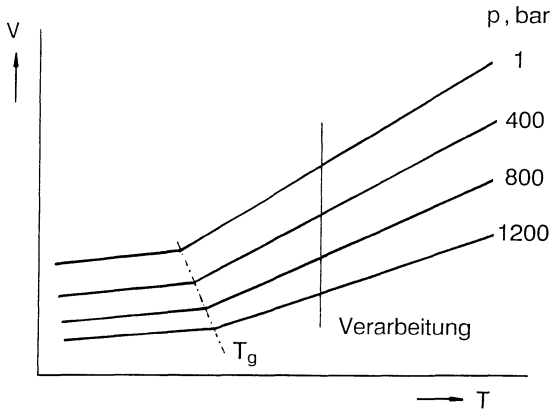


Abb. 12.1. Spezifisches Volumen eines amorphen Polymeren als Funktion von Druck und Temperatur (schematisch)

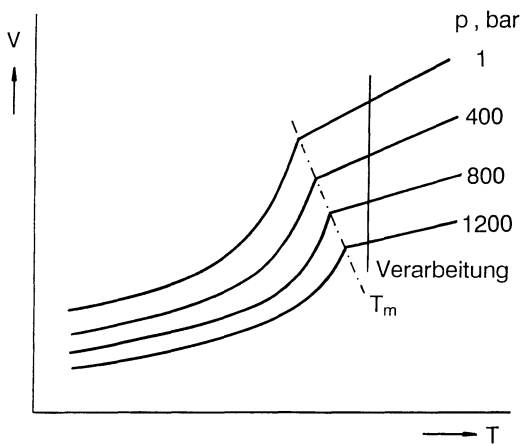


Abb. 12.2. Spezifisches Volumen eines teilkristallinen Polymeren als Funktion von Druck und Temperatur (schematisch)

keit ab (vgl. Gl. (6.2)). Meßresultate wie in 12.1 abgebildet findet man z. B. für PS bei [181], [182] und [183], woraus wir Abb. 12.3 entnehmen.

Die in Abb. 12.2 gezeigten Volumen-Temperaturkurven verlaufen ähnlich wie die v - T Diagramme eines teilkristallinen Polymeren unter atmosphärischem Druck. Für teilkristalline Polymere ist das spezifische Volumen nur bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur T_m eine eindeutige Funktion des Druckes und der Temperatur. Unterhalb T_m hängt das spezifische Volumen von der Druck- und Temperatur-Vorgeschichte ab. Das Bild von Abb. 12.2 bezieht sich auf Experimente unter konstanter Heizgeschwindigkeit und

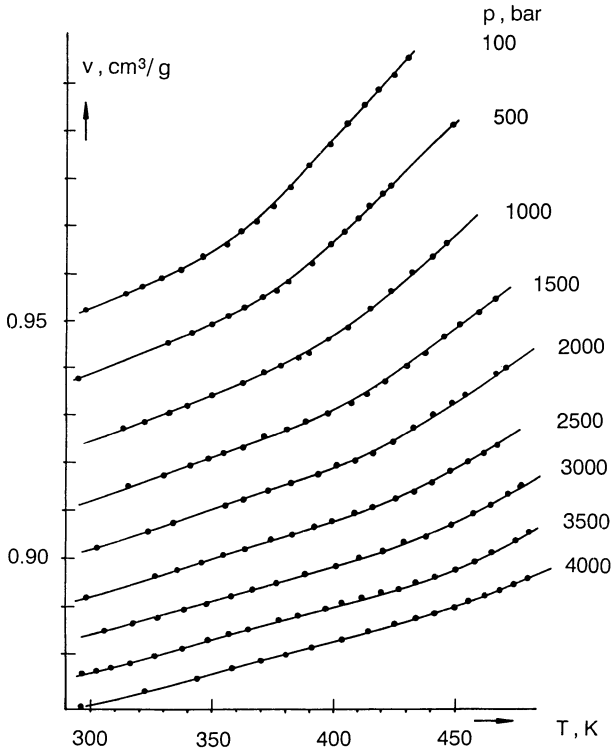


Abb. 12.3. Spez. Volumen von anionischem PS. $M = 20$ kg/mol unter verschiedenen Drücken nach [182]

konstantem Druck. In diesem Fall mißt man beim Schnabelpunkt die Schmelztemperatur, die vom Druck abhängig ist. Es gilt z.B. für HDPE:

$$dT_m/dp \cong 2 \cdot 10^{-2} \text{ K/bar} \quad (2)$$

Der Ausdehnungskoeffizient in der Schmelze nimmt wieder mit steigendem Druck ab. Mißt man unter konstanter Kühlgeschwindigkeit und konstantem Druck, dann ergibt sich ein ähnliches Bild wie in Abb. 12.2. Die Schnabelpunkte treten dann jedoch bei den Kristallisationstemperaturen T_k auf, die ebenfalls vom Druck abhängen, aber bei wesentlich tieferen Temperaturen liegen [184], [185].

Tabellen der Werte des spezifischen Volumens als Funktion von Druck und Temperatur findet man für eine Reihe technischer amorpher und teilkristalliner Kunststoffe in [186].

Im Temperaturbereich oberhalb T_g bzw. T_m ist das spezifische Volumen eine eindeutige Funktion von p und T . Dort hat sich folgende empirische Gleichung (die sog. *Tait-Gleichung*) bewährt [181]:

$$v(T, p) = v(T) \cdot \left\{ 1 - C \cdot \ln \left[1 + \frac{p}{b_1} e^{T/b_2} \right] \right\} \quad (3)$$

Tabelle 12.1. Werte der Konstanten der Tait-Gleichung für einige Polymere; (T in °C)

Polymer	C, in 10^{-2}	b'_1 , in 10^3 bar	b_2 , in °C	Lit.
LDPE	9,70	1,99	196	[187]
LDPE	8,94	1,93	213	[188]
PP	8,94	1,52	239	[189]
PET	8,94	3,77	241	[190]
PIB	8,71	1,91	241	[187]
PS	8,94	2,44	242	[191]
PVC	8,94	3,52	177	[191]
PMMA	8,94	3,85	149	[191]
PC	8,94	3,16	245	[192]
PVAC	10,5	2,23	292	[193]
PDMS	10,1	1,04	171	[187]

In dieser Gleichung ist p der hydrostatische Überdruck ($p = 0$ ist der atmosphärische Druck), T die absolute Temperatur, $v(T, p)$ das spezifische Volumen bei Druck p und Temperatur T und $v(T)$ das spezifische Volumen bei atmosphärischem Druck. C , b_1 und b_2 sind materialspezifische, von Druck und Temperatur unabhängige Konstante. Setzt man, wie manchmal üblich, die Temperatur in °C ein, dann gilt dieselbe Gleichung, jedoch mit der Konstanten

$$b'_1 = b_1 \exp(-273/b_2) \quad (4)$$

Die Werte der Konstanten wurden für einige Polymere in Tabelle 12.1 zusammengefaßt, die aus [5] übernommen und mit weiteren Literaturdaten ergänzt wurde.

Aus der Tait-Gleichung lassen sich Ausdrücke für den Volumenausdehnungskoeffizienten bei konstantem Druck p

$$\alpha(T, p) = \frac{1}{v(T, p)} \cdot \left(\frac{\partial v(T, p)}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

und für die Kompressibilität

$$\kappa(T, p) = \frac{-1}{v(T, p)} \cdot \left(\frac{\partial v(T, p)}{\partial p} \right)_T \quad (6)$$

der Schmelze herleiten. Wir finden durch Differentiation von (3) nach T und teilen durch $v(T, p)$

$$\alpha(T) - \alpha(T, p) = \frac{C}{b_2} \cdot \frac{p}{b_1} \cdot e^{T/b_2} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{p}{b_1} e^{T/b_2} \right] \cdot \left\{ 1 - C \cdot \ln \left[1 + \frac{p}{b_1} e^{T/b_2} \right] \right\}} \quad (7)$$

wobei $\alpha(T)$ der Volumenausdehnungskoeffizient unter atmosphärischem Druck ist; durch Differentiation von (3) nach p und teilen durch $v(T, p)$ finden wir:

$$\kappa(T, p) = \frac{\frac{C}{b_1} \cdot e^{T/b_2}}{\left[1 + \frac{p}{b_1} e^{T/b_2}\right]} \cdot \frac{1}{\left\{1 - C \cdot \ln \left[1 + \frac{p}{b_1} e^{T/b_2}\right]\right\}} \quad (8)$$

Die Ausdrücke in den geschweiften Klammern haben in der Praxis Werte zwischen 1 und 0,8 und können für grobe Abschätzungen durch 1 ersetzt werden. Ein Vergleich von (7) mit (8) liefert einen Zusammenhang zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität

$$\alpha(T) - \alpha(T, p) = \frac{p}{b_2} \kappa(T, p) \quad (9)$$

Die Kompressibilität unter atmosphärischem Druck wird

$$\kappa(T) = \frac{C}{b_1} \cdot e^{T/b_2} \quad (10)$$

Aus der Druckabhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität folgt nach (9) die Konstante b_2 . Aus der Kompressibilität findet man die Kombination C/b_1 . Und aus dem Verhältnis der spezifischen Volumina $v(T, p)/v(T)$ bei einer Temperatur und einem Druck ergibt sich die Konstante C .

Die Tait-Gleichung bestimmt nur das Verhältnis der spezifischen Volumina $v(T, p)/v(T)$, sagt jedoch nichts über den Verlauf des spezifischen Volumens unter atmosphärischem Druck mit der Temperatur.

Simha und Mitarbeiter haben in einer Reihe theoretischer [194], [195], [196], [197] und experimenteller [198], [199], [200] Arbeiten das Ausdehnungsverhalten von Polymeren im thermodynamischen Gleichgewicht untersucht. Sie finden aus einer statistischen Überlegung unter Einbeziehung des freien Volumens eine Zustandsgleichung, die für das spezifische Volumen unter konstantem atmosphärischem Druck folgende einfache Näherung gestattet:

$$\ln [v(T)/v_0] = b T^{3/2} \quad (11)$$

wobei v_0 und b zwei materialspezifische Konstante darstellen. Daraus ergibt sich folgender, von der Temperatur abhängige, Volumenausdehnungskoeffizient:

$$\alpha(T) = \frac{3}{2} b T^{1/2} = \alpha_1(T_g) \cdot (T/T_g)^{1/2} \quad (12)$$

Der Ausdruck $\alpha_1(T_g)$ steht für den Volumenausdehnungskoeffizienten im Gleichgewicht bei der Glastemperatur T_g .

Der in (12) dargestellte Volumenausdehnungskoeffizient sollte mit dem Ausdehnungskoeffizienten der amorphen Polymere im gummi-elastischen Zustand und dem Ausdehnungskoeffizienten der Schmelze von teilkristallinen Polymeren übereinstimmen. Wir haben diese in Kap. 6 mit α_1 bezeichnet und ihre Temperaturabhängigkeit vernachlässigt.

Der Temperaturbereich, in dem man α_1 bestimmen kann, (zwischen T_g und der Zersetzungstemperatur T_z für amorphe Polymere und zwischen T_m und T_z für teilkristalline) ist im allgemeinen nicht sehr groß; deshalb bildet die Annahme

$$\alpha_1 \cong \text{konstant} \tag{13}$$

oft eine zulässige Näherung.

Bei genauer Messung über einen weiten Temperaturbereich beschreibt jedoch der Ausdruck (12) die Daten signifikant besser als die Näherung (13). Dies haben vor allem Simha und Havlik [200] an PE, PS und PDMS experimentell bewiesen.

Die Gleichungen (11) und (12) können schließlich auch dazu benützt werden [201], [202], das freie Volumen eines amorphen Polymeren im Gleichgewichtszustand (für $T > T_g$) zu definieren, wie auch den Gleichgewichtswert des freien Volumens im Temperaturbereich unterhalb der Glas temperatur.

12.2 Eigenspannungen in Polymeren

Wir kennen zwei Arten von Eigenspannungen, *Abkühlungseigenspannungen* und *Orientierungseigenspannungen*. Erstere entstehen durch inhomogenes Kühlen, letztere durch Kühlen im deformierten Zustande.

Abkühlungseigenspannungen: Für diese Art der Eigenspannungen gibt es eine wichtige Faustregel:

Die zuletzt abgekühlte Zone hat Zugeigenspannungen

Dies kann man sich anhand des ersten Beispiels folgendermaßen klarmachen:

Von außen symmetrisch gekühlte extrudierte Platte:

Man denke an die Extrusion einer Platte, die von außen nach innen von beiden Seiten gleichmäßig gekühlt wird (siehe Abb. 12.4). Im stationären Zustand wird die Temperatur an jeder Stelle zeitlich konstant sein. Sie wird von außen nach innen bis zur Mitte zunehmen und von links nach rechts abnehmen. Die Grenze, bei der Erstarrung eintritt, $T = T_k$, wird etwa so verlaufen wie in Abb. 12.4 angedeutet. Beim Erstarren und weiteren Abkühlen zieht sich das Extrudat in Längsrichtung zusammen. Während die Außenhaut erstarrt, werden Druckspannungen auf den Kern im Inneren ausgeübt. Das Material im

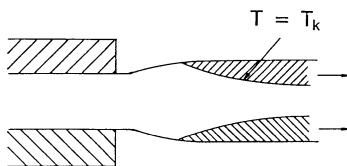
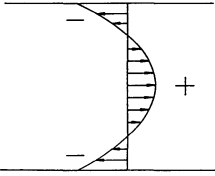
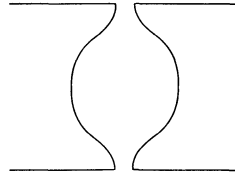


Abb. 12.4. Extrusion einer Platte bei gleichmäßiger Kühlung von außen



a

Abb. 12.5a. Verteilung der Normalspannungen in einer von außen gekühlten, extrudierten Platte



b

Abb. 12.5b. Formänderung der Schnittfläche nach Aufschneiden des Querschnittes

Inneren kann jedoch nachgeben, da es noch flüssig ist; es bleiben keine Restspannungen zurück. Erstarrt jedoch der innere Kern, dann wird er Druckspannungen auf die Außenhaut ausüben, die schon erstarrt ist und daher diese Spannungen elastisch speichert. Nach Erstarren des Kerns bleiben dann Druckspannungen in der Außenhaut und Zugspannungen im Kern übrig. Die Zugspannungsverteilung über dem Querschnitt könnte dann, stark vereinfacht, so aussehen, wie in Abb. 12.5a angedeutet. Druckeigenspannungen sind mit einem $-$ Zeichen, Zugeigenspannungen mit einem $+$ Zeichen angedeutet. Schneidet man den Querschnitt auf, dann bewirken die inneren Spannungen eine Verformung der Schnittflächen, wie aus Abb. 12.5b ersichtlich. Wollte man diese beiden Hälften wieder verleimen, dann müssten die Stirnflächen erst durch Anwendung des Systemes der inneren Spannungen eben gemacht werden.

Einseitig gekühlte Platte:

Erfolgt die Kühlung nach der Extrusion nur von einer Seite, dann wird diese Seite nach Erstarren Druckspannungen, die gegenüberliegende Seite Zugspannungen tragen. Diese Spannungen halten sich nicht im Gleichgewicht, sondern führen zu einer Biegung der Platte in die nicht gekühlte Richtung.

Von innen bzw. von außen gekühltes Rohr:

In einem von innen gekühlten Rohr werden außen Zug- und innen Druckspannungen in der Umfangsrichtung eingefroren (Abb. 12.6). Schneidet man dieses Rohr in Längsrichtung auf, dann wird es aufspringen. In einem von außen gekühlten Rohr findet man außen Druck- und innen Zugspannungen. Bei Aufschneiden wird dieses Rohr in sich zusammenschnappen.

Eigenspannungen bei GFK:

Bei glasfaserverstärkten Kunststoffen treten *Einbettungseigenspannungen* und *thermische Spannungen* auf. Die Kunststoffmatrix kontrahiert beim Aushärten, während sie am Glas haftet; obendrein ist der Ausdehnungskoeffizient des Kunststoffes größer als der des Glases, was beim Abkühlen zu einem zusätzlichen Effekt führt. Beide Effekte bewirken ein System von Zugeigenspannungen im Kunststoff und Druckeigenspannungen in der Glasfaser in axialer Richtung, wie in Abb. 12.7 angedeutet. Außerdem treten radiale, tangential und Schub-Eigenspannungen auf.

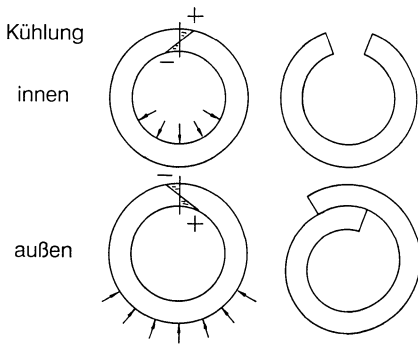


Abb. 12.6. Eingefrorene Spannungen in einem von innen bzw. von außen gekühlten Rohr und Verhalten nach Aufschneiden in Längsrichtung

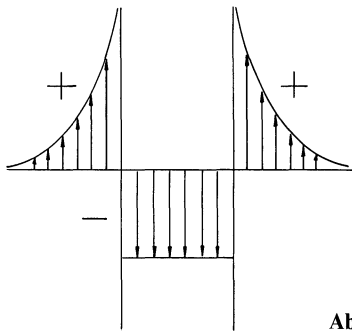


Abb. 12.7. Axiale Eigenspannungen in GFK

Orientierungseigenspannungen:

Beim Verarbeitungsprozeß werden die Makromoleküle durch die Strömung der Kunststoffschmelze in Strömungsrichtung orientiert. Ein Teil dieser Orientierung wird bei Abkühlung auf $T < T_g$ (bzw. $T < T_m$) eingefroren. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je höher die Deformationsgeschwindigkeiten oder Strömungsgradienten der Strömung sind und je schneller die Abkühlung erfolgt. Es ist deshalb die eingefrorene Orientierung bei Spritzguß größer als bei Extrusion, bei Extrusion größer als beim Pressen. Es ist sehr schwer makromolekulare Proben herzustellen, die überhaupt keine Orientierungseigenspannungen aufweisen. Am ehesten gelingt dies durch Aufschmelzen von Granulat unter Vakuum.

Der Unterschied im molekularen Bild zwischen orientiertem und nicht-orientiertem Zustand eines amorphen Polymeren wurde bereits in Abb.(5.5) angedeutet. Die Orientierung der Makromoleküle verursacht *Orientierungseigenspannungen*. Im Glaszustand machen sich diese kaum bemerkbar; sie sind jedoch im polarisierten Licht durch die von ihnen erzeugte Doppelbrechung nachzuweisen oder durch ihren Einfluß auf verschiedene physikalische Eigenschaften (vgl. nächste Seite). Bei Erhitzen über T_g werden die Moleküle

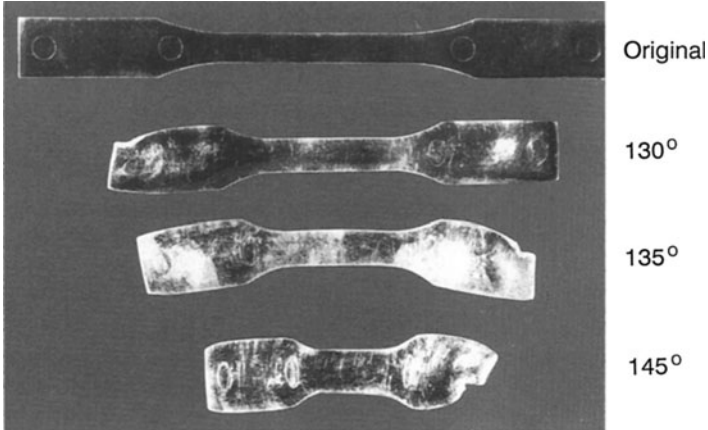


Abb. 12.8. Der Effekt von Tempern auf die Form eines PS-Spritzlings

durch die Mikrobrown'sche Bewegung in ihren isotropen Zustand zurückgetrieben. Im Falle der extrudierten Platte bewirkt dies eine Verkürzung in der Extrusionsrichtung und eine Verdickung senkrecht zur Extrusionsrichtung. Die starken eingefrorenen Orientierungseigenspannungen beim Spritzguß möge Abb. 12.8 illustrieren, wo ein gespritzter Probekörper im ursprünglichen Zustand und nach 10 Minuten Tempern auf verschiedenen Temperaturen oberhalb der Glastemperatur gezeigt ist.

Durch die eingefrorenen Orientierungseigenspannungen werden viele physikalische Eigenschaften der Polymere beeinflusst; manche physikalische Größen nehmen durch Orientierung zu, andere ab:

Zunahme durch Orientierung:

Abnahme durch Orientierung:

Zugfestigkeit

Bruchdehnung

Elastizitätsmodul (Dehnmodul)

linearer Wärmeausdehnungskoeffizient

Wärmeleitfähigkeit

Elektrische Leitfähigkeit

So nimmt z. B. die thermische Ausdehnung stark mit eingefrorener Orientierung ab. Wenn β_1 der lineare Ausdehnungskoeffizient in Richtung der Orientierung, β_t der lineare Ausdehnungskoeffizient senkrecht auf die Richtung der Orientierung und α der Volumenausdehnungskoeffizient des nicht-orientierten Materials sind, dann gilt:

$$\beta_1 \leq \frac{1}{3} \alpha; \quad \beta_t \geq \frac{1}{3} \alpha \quad \text{und} \quad \beta_1 + 2 \beta_t \simeq \alpha \quad (14)$$

Dabei sind die Unterschiede zwischen $\beta_t - \alpha/3$ und $\alpha/3 - \beta_1$ umso größer, je stärker der Grad der Orientierung ist. Es ist sogar möglich, durch sehr starke

Orientierung makromolekulare Proben mit negativem linearen Ausdehnungskoeffizienten herzustellen [203].

Der lineare Ausdehnungskoeffizient in einer Richtung, die gegen die Orientierungsrichtung willkürlich geneigt ist, läßt sich berechnen indem man β als Tensor zweiter Stufe auffaßt. Dieser Ausdehnungskoeffizient ist dann durch die Werte von β_l und β_t bestimmt.

Die oben beschriebene Orientierung spielt sich bei Temperaturen über der Glasstemperatur ab und wird durch schnelles Kühlen teilweise eingefroren (*Warmver Streckung*). Einen ähnlichen Endzustand kann man auch erreichen, wenn man im Temperaturgebiet $T_g - 30 < T < T_g$ die Probe durch Anwendung von erhöhten Zugspannungen orientiert (*Kaltver Streckung*). Eine kaltverstreckte Probe zieht sich ebenfalls bei Temperaturen über T_g wieder zusammen (*Thermorückfederung*).

Auch bei teilkristallinen Polymeren treten Orientierungseigen spannungen auf. Die Verhältnisse liegen hier jedoch komplizierter, da hierbei verschiedene molekulare Vorgänge eine Rolle spielen:

- 1) Orientierung der Kristallite
- 2) Umkristallisation der Kristallite
- 3) Orientierung der Fadenmoleküle in den amorphen Gebieten

12.3 Literatur

179. Hellwege KH, Knappe W, Lehmann P (1962) Kolloid Z. 183:110
180. Heydemann P, Guicking HD (1963) Kolloid Z. 193:16
181. Quach A, Simha R (1971) J Applied Phys 42:4592
182. Oels HJ, Rehage G (1977) Macromol 10:1036
183. Oels HJ (1977) Dissertation, Clausthal
184. Karl VH (1978) Kunststoffe 68:247
185. Dollhopf W (1979) Dissertation, Ulm
186. Kenndaten für die Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe, Teil I (Thermodynamik) (1979), Hrs. Verein Deutscher Maschinenbau Anstalten, Carl Hanser, München
187. Beret S, Prausnitz JM (1975) Macromol 8:536
188. Zoller P (1979) J. Appl Pol Sci 23:1051
189. Zoller P (1979) J. Appl. Pol Sci 23:1057
190. Zoller P, Bolli P (1980) J. Macromol. Sci B 18:55
191. Simha R, Wilson PS, Olabisi O (1973) Kolloid Z 251:402
192. Zoller P (1982) J. Pol Sci 20:1453
193. Mc Kinney JE, Simha R (1974) Macromol 7:894; (1976) Macromol 9:430
194. Nanda VS, Simha R (1964) J Phys Chem 68:3158
195. Nanda VS, Simha R, Somcynsky T (1966) J Pol Sci C 12:277
196. Simha R, Somcynsky T (1969) Macromol 2:342
197. Simha R (1977) Macromol 10:1025
198. Wilson PS, Simha R (1973) Macromol 6:902
199. Simha R, Wilson PS (1973) Macromol 6:908
200. Simha R, Havlik AJ (1964) J Amer Chem Soc 86:197
201. Simha R (1979) Makromol Chem Suppl 2:143
202. Curro JG, Lagasse RR, Simha R (1981) J. Applied Phys 52:8592
203. Struik LCE (1978) Polymer Eng and Sci 18:799

13 Spezifische Wärme

13.1 Spezifische Wärme von Polymeren

Es sei $W(T, T_0)$ die Wärmeenergie, die zum Aufheizen eines Polymeren der Masse m von der Temperatur T_0 auf die Temperatur T unter konstantem Druck erforderlich ist, und es sei

$$W(T, T_0) = m \int_{T_0}^T c_p(T) dT = m H(T, T_0) \quad (\text{bei } p = \text{konstant}) \quad (1)$$

dann heißt $c_p(T)$ die *spezifische Wärme unter konstantem Druck*; wählt man als untere Integrationsgrenze den absoluten Nullpunkt ($T_0 = 0 \text{ K}$), dann heißt die Funktion $H(T, 0) = \hat{h}(T)$ die *spezifische Enthalpie* oder der *Wärmeinhalt* des Polymeren, pro Masseneinheit. Hält man während der Erwärmung das Volumen konstant, dann ergibt eine entsprechende Gleichung

$$W(T, T_0) = m \int_{T_0}^T c_v(T) dT = m U(T, T_0) \quad (\text{bei } V = \text{konstant}) \quad (2)$$

als Definition die Größe $c_v(T)$, die *spezifische Wärme unter konstantem Volumen*. Die Funktion $U(T, 0) = \hat{u}(T)$ heißt dann die *spezifische innere Energie*.

Es gilt stets $c_p \geq c_v$. Für Gase ist der Unterschied zwischen den beiden spezifischen Wärmen beträchtlich. Für Festkörper und Flüssigkeiten ist diese Differenz im allgemeinen um eine Größenordnung kleiner als die spezifische Wärme selbst. Es gilt nämlich nach den Gesetzen der Thermodynamik folgender Zusammenhang [204]:

$$c_p - c_v = T \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa) \quad (3)$$

wobei T die absolute Temperatur, α der Volumenausdehnungskoeffizient, ρ die spezifische Masse und κ die Kompressibilität, alle bei atmosphärischem Druck, bedeuten. Setzen wir für PS die Werte in SI-Einheiten ein: $T = 300 \text{ K}$, $\alpha \simeq 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\rho \simeq 10^3 \text{ kg/m}^3$ und $\kappa \simeq 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$, dann ergibt sich für $c_p - c_v \simeq 120 \text{ J/kgK}$, während c_p für PS bei Raumtemperatur etwa 1200 J/kgK beträgt:

$$(c_p - c_v) / c_p \simeq 0,10 \quad (4)$$

Für Abschätzungen brauchen wir zwischen c_p und c_v nicht zu unterscheiden. Die spezifische Wärme einiger Werkstoffe bei Raumtemperatur ist in Tabel-

le 14.1 zusammengefaßt (siehe Seite 280). Neben der Größe c_p , die den Wärmeinhalt pro Masseneinheit bestimmt, sind in der Tabelle auch die Werte des Produktes $\rho \cdot c_p$ aufgeführt, das den Wärmeinhalt pro Volumen bestimmt. Man sieht, daß die spezifische Wärme für Kunststoffe und für Metalle von derselben Größenordnung ist.

Die Kenntnis der spezifischen Wärme benötigt man z. B. zur Berechnung der Zeit, die erforderlich ist, ein Werkzeug vom kalten Zustand bis auf eine Arbeitstemperatur aufzuheizen. Wir nehmen an, daß m die Masse des Werkzeuges, c_p seine spezifische Wärme und F die Oberfläche ist, durch die es mit der Umgebung im Wärmeaustausch steht. Dieser Wärmeaustausch wird durch einen *Wärmeübertragungskoeffizienten* h charakterisiert, der durch die Gleichung

$$Q = F \cdot h (T - T_u) \quad (5)$$

definiert ist. In dieser Gleichung ist Q die vom Werkzeug pro Zeiteinheit an die Umgebung abgegebene thermische Energie, T die Temperatur des Werkzeuges und T_u die der Umgebung ($T \geq T_u$). Der Wert des Wärmeübertragungskoeffizienten für stillstehende Luft ist etwa $5,2 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. Der Aufheizvorgang des Werkzeuges wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$mc_p \frac{dT}{dt} + Fh(T - T_u) = L \quad (6)$$

L ist die (konstante) Heizleistung, mit der das Werkzeug bestückt ist. Die gleiche Differentialgleichung beschreibt auch den Abkühlvorgang des Werkzeuges für den Fall $L = 0$.

Diese Differentialgleichung dient auch zur Berechnung der Zeit, die erforderlich ist, um eine Probe in einer Versuchseinrichtung mit Hilfe eines wärmeübertragenden Mediums zu thermostatisieren. Dabei ist in (6) L gleich Null zu setzen, $T_u = T_\infty$ ist die Temperatur des thermostatisierenden Mediums, die gleich der gewünschten Endtemperatur der Probe sein soll. Die Lösung der Gl. (6) mit $L = 0$ hat die Form

$$T = T_0 + (T_\infty - T_0) \cdot (1 - e^{-t/\tau}) \quad (7)$$

mit

$$\tau = \frac{mc_p}{Fh} \quad (8)$$

τ ist die charakteristische Zeit für die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes durch Wärmeübertragung. Nach der Zeit $t = \tau, 2\tau, 3\tau, 5\tau$ beträgt die Abweichung der Proben temperatur von ihrer Endtemperatur noch 37%, 13,6%, 5%, 0,7% der Abweichung zu Anfang des Thermostatisierungsvorganges. Ist das Wärmeübertragungsmedium langsam strömendes Öl (laminare Strömung mit der Geschwindigkeit von $0,06 \text{ m/s}$), dann ist $h = 130 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ einzusetzen, ist das Wärmeübertragungsmedium Stickstoffgas, das in turbulenter Strömung mit $4,8 \text{ m/s}$ rundgepumpt wird, gilt $h = 22 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. Die charakteristische Zeit für die Wärmeübertragung ergibt sich für das Torsionspendel (vgl. Abschn. 11.5) bei Thermostatisieren mit Stickstoffgas für PS zu etwa 65 s , für das dynamische Viskosimeter (vgl. Abschn. 18.2) bei Thermosta-

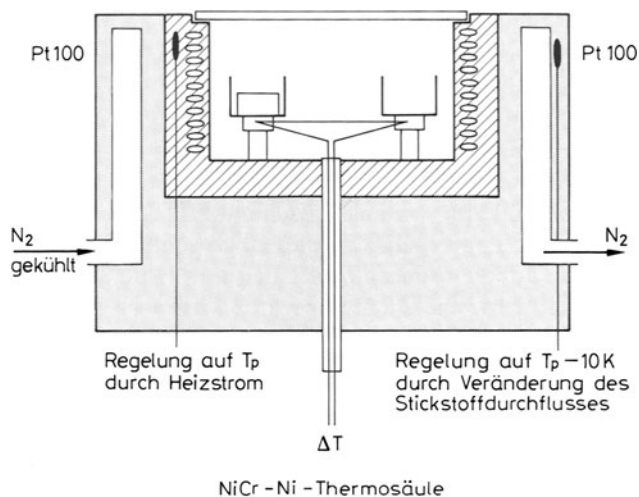


Abb. 13.1 Schematische Darstellung eines DTA-Analysegerätes ¹

tisieren mit zyklischgepumptem Öl zu etwa 36 s, und bei der Quecksilber-Dilatometrie (vgl. Abschn. 6.1) (Wärmeübertragungskoeffizient für den kombinierten Übergang: stillstehendes Öl → Glas → Quecksilber → Probe; $h = 40 \text{ W/m}^2 \text{ K}$) zu 52 s.

Kühlt man das Ölbad mit konstanter Kühlgeschwindigkeit a , dann wird die Temperatur der sich darin befindlichen Probe nach längerer Zeit ebenfalls mit der Geschwindigkeit a abnehmen. Wegen des Verzögerungseffektes von Wärmekapazität und Wärmeübergang wird jedoch die Proben­temperatur T_{Pr} hinter der Thermostat-Temperatur T_{Th} um einen konstanten Wert zurückbleiben, der sich nach Gl. (6) mit $L = 0$, $T_u = T_0 - at$ wie folgt ergibt:

$$\Delta T = T_{Pr} - T_{Th} = a\tau \quad (9)$$

Für Quecksilberdilatometrie an PS-Proben bedeutet dies, daß bei einer Kühlgeschwindigkeit von $0,1 \text{ K/s}$ ein Temperaturunterschied von 5 K auftritt! Die spezifische Wärme wird mit Hilfe von absoluten Kalorimetern genau bestimmt. Wir gehen auf diese – komplizierteren – Geräte nicht ein, sondern verweisen auf die Originalliteratur [204], [205]. Eine Methode, die häufig zur angenäherten Bestimmung der Wärmekapazität verwendet wird, ist die *differential thermische Analyse* (DTA). Das Prinzip dieser Methode ist in Abb. 13.1 dargestellt. Man heizt zwei identische Tiegel im gleichen Ofen auf; ein Tiegel enthält die Probe, der andere ist leer. Beim Aufheizen mit konstanter Heizgeschwindigkeit stellt sich ein Temperaturunterschied zwischen den beiden Tiegeln ein, der der Masse der Probe und ihrer spezifischen Wärme proportional ist. Die beiden Tiegel müssen sich natürlich in genau symmetri-

¹ Mettler DTA 2000 mit geänderter Probenhalterung.

scher Position zur Ofenmitte befinden; sie werden in dieser Position durch eine Konstruktion festgehalten, die für guten thermischen Kontakt zwischen Tiegel und Unterlage sorgt und zugleich die beiden Tiegel thermisch voneinander trennt. Unterhalb der Tiegel sind in die Unterlage je vier NiCr-Ni-Thermopaare als Thermokette eingelassen, die die Temperaturdifferenz messen.

Ein Silberofen, in dem sich die Tiegel befinden, und der mit Stickstoff-Gas durchspült oder evakuiert werden kann, wird elektrisch mit Hilfe eines Platinwiderstandes auf die Temperatur T_p geregelt. Um dies zu erleichtern, befindet sich der Innenofen in einem äußeren Thermostat, der mit Hilfe von N_2 -Kühlgas auf $T_p - 10\text{ K}$ geregelt wird. Die Ofentemperatur wird programmiert und während der Aufheizperiode mit konstanter Heizgeschwindigkeit dT_p/dt wird die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_r - T_s$ gemessen (T_s : Temperatur des Proben Tiegels, T_r : Temperatur des Referenz Tiegels). Diese ist dann

$$\Delta T = m c_p \frac{dT_p}{dt} \cdot R \quad (10)$$

wobei m und c_p Masse und spezifische Wärme der Probe sind. R ist eine Apparatkonstante der Einheit $[R] = \text{K/W}$, die durch Eichmessung bestimmt werden muß; sie hängt mit dem Wärmeübergangswiderstand Ofen \rightarrow Tiegel zusammen und ist temperaturabhängig. Es sollte beachtet werden, daß auch die Empfindlichkeit der NiCr-Ni-Thermopaare temperaturabhängig ist und geeicht werden muß.

Der Verlauf der spezifischen Wärme mit der Temperatur ist für amorphe Polymere in Abb. 13.2 schematisch dargestellt. Der linke Teil dieser Abbildung zeigt das Verhalten bei tiefen Temperaturen in doppelt-logarithmischer Darstellung. Im Tieftemperaturgebiet fällt c_p sehr steil (etwa mit T^3) mit fallender Temperatur ab. Dies läßt sich im Rahmen der Debye'schen Theorie der spezifischen Wärme verstehen [114], [127], [204]. Bei tiefen Temperaturen werden Schwingungen der Molekülteile im Van der Waals-Potential der Zwischenkettenwechselwirkung angeregt, bei höheren Temperaturen Schwingungen der Molekülteile im kovalenten Bindungspotential der intramolekula-

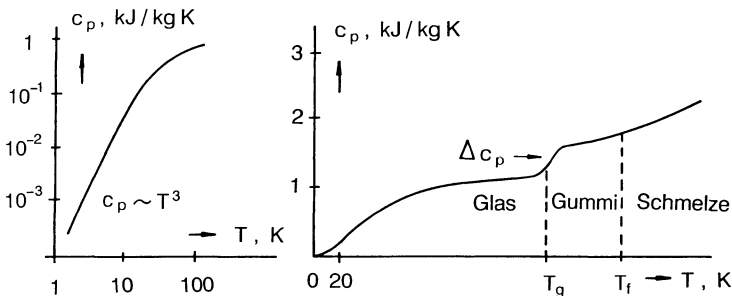


Abb. 13.2. Spezifische Wärme amorpher Polymerer, schematisch; links Tieftemperaturabschnitt in doppelt-logarithmischer Darstellung; rechts Gesamtübersicht in doppelt-linearer Darstellung

ren Wechselwirkung. Der rechte Teil der Abbildung zeigt c_p als Funktion der absoluten Temperatur in linearer Darstellung. Oberhalb etwa 40 K steigt c_p mit steigender Temperatur im Glaszustand nur noch allmählich an, um bei der Glasstemperatur T_g einen Sprung aufzuweisen, der bei allen amorphen Polymeren etwa $\Delta c_p \approx 0,4 \text{ kJ/kgK}$ beträgt. Die molekulare Bedeutung dieses zusätzlichen Beitrages Δc_p ergibt sich aus der Leerstellentheorie: Für Temperaturen $T < T_g$ ist die Anzahl der Leerstellen etwa konstant (eingefroren), während für $T > T_g$ die Anzahl der Leerstellen mit der Temperatur wächst. Diese Zunahme ergibt einen zusätzlichen Beitrag zu c_p , weil jede neue Leerstelle zusätzliche Oberflächenenergie erfordert. Außerdem tauen bei T_g die Rotationsfreiheitsgrade um die C–C-Bindungen der Hauptkette auf, die ebenfalls einen zusätzlichen Beitrag zu c_p geben müssen. Einen Knick der c_p -Kurve beim Übergang vom gummi-elastischen Plateau in die Schmelze zeigen nicht alle amorphen Polymere.

Bei sehr hohen Temperaturen sollten für alle kondensierten Stoffe (Festkörper und Flüssigkeiten) nach dem *Boltzmann'schen Gleichverteilungssatz* alle Freiheitsgrade einen gleichen, temperaturunabhängigen Beitrag $k/2$ zur spezifischen Wärme c_v geben. c_v und voraussichtlich auch c_p sollte dann einen temperaturunabhängigen oberen Grenzwert erreichen (*Gesetz von Dulong-Petit*). Wie man aus den Abb. 13.2, 13.3 und 13.7 ersieht, wird dieser Grenzwert auch bei Temperaturen, bei denen thermische Zersetzung der Schmelze droht, bei Polymeren noch nicht erreicht.

Beispiele für den Verlauf von c_p mit der Temperatur für einige amorphe Polymere zeigt Abb. 13.3, in der Meßresultate aus [204] mit solchen von [206] kombiniert wurden. Man erkennt deutlich die Stufe in c_p bei den Glasstemperaturen der vier Kunststoffe und der zwei Kautschuke.

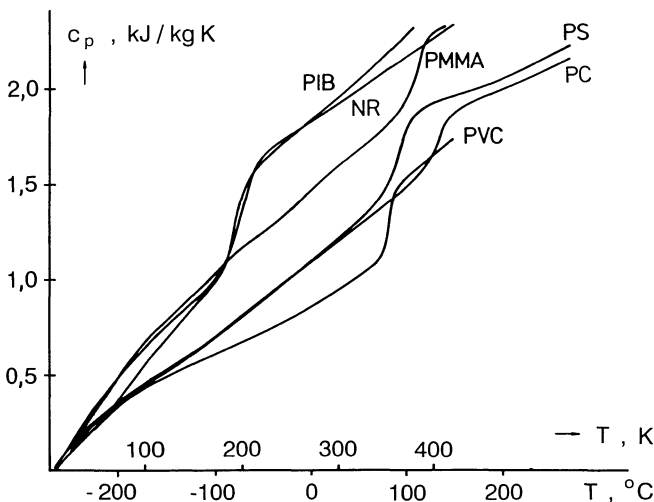


Abb. 13.3. Spezifische Wärme als Funktion der Temperatur für amorphe Polymere nach [204] und [206]

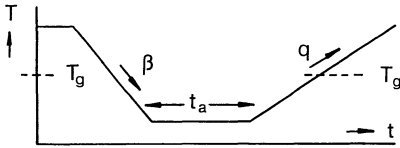


Abb. 13.4. Einflußgrößen bei der Bestimmung der spezifischen Wärme

Das Verhalten in der Umgebung der Glasübergangstemperatur ist, wie zu erwarten, von der thermischen Vorgeschichte abhängig. Die einfache Stufe von Abb. 13.2 findet man nur, wenn man c_p bei konstanter Kühlgeschwindigkeit mißt. Die verschiedenen Parameter, die den Verlauf von c_p in der Umgebung von T_g bestimmen, wurden in Abb. 13.4 angedeutet. Die Probe werde zuerst aus dem Gleichgewichtszustand der Schmelze ($T > T_g$) mit konstanter Kühlgeschwindigkeit β in den Glaszustand abgekühlt, dort eine Zeit, t_a , auf konstanter Temperatur gehalten und schließlich wieder mit konstanter Heizgeschwindigkeit q erwärmt. Abbildung 13.5 zeigt den Unterschied des Verlaufes von c_p bei Messen in der Kühl- und Heizphase. Mißt man kühlend, dann findet man eine einfache Stufe, deren Temperaturlage jedoch von der Kühlgeschwindigkeit abhängt. Der Zusammenhang zwischen T_g und der Kühlgeschwindigkeit β ist ähnlich wie für das Ausdehnungsverhalten (vgl. Gl. (6.2)).

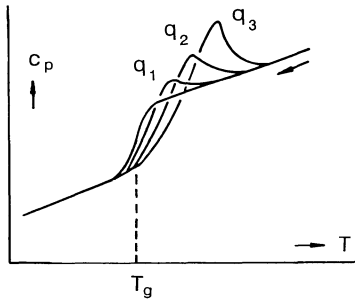


Abb. 13.5. Unterschied im Verlauf von c_p bei Kühlen und Heizen; Einfluß der Heizgeschwindigkeit q ($q_1 < q_2 < q_3$) auf das Überschwingverhalten [206]

Mißt man während der Heizphase, dann findet man an Stelle einer Stufe ein Überschwingen, das sich als Maximum in c_p darstellt. Die Temperaturlage dieses Maximums und seine Höhe wachsen mit zunehmender Heizgeschwindigkeit.

Der Einfluß der Kühlgeschwindigkeit auf das Überschwingverhalten beim Messen während der Heizperiode ist in Abb. 13.6 dargestellt. Mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit in den Glaszustand wird das Maximum in c_p niedriger, ändert jedoch seine Temperaturlage nicht. Den gleichen Einfluß wie eine Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit hat eine Verkürzung der Alterungszeit t_a . Beide Effekte lassen sich durch die Volumenrelaxation erklären. Durch schnelleres Abkühlen (Verkürzung der Alterungszeit) wird der eingefrorene Anteil an freiem Volumen im Glaszustand größer und daher der Unterschied

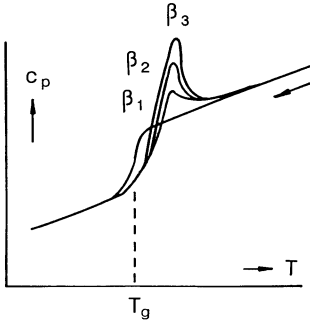


Abb. 13.6. Einfluß von Kühlgeschwindigkeit β ($\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$) oder Alterungszeit t_a auf das Übergangsverhalten [206, 207]

im freien Volumen zwischen Glaszustand und Schmelze geringer, was zu einer Verringerung des thermischen Effektes führen muß.

Die DTA wird oft als einfache Bestimmungsmethode der Glasübergangstemperatur verwendet. Wegen obiger Einflußgrößen muß man hierbei Vorsicht walten lassen. Es sei erwähnt, daß der Einfluß der Parameter Kühlgeschwindigkeit, Haltezeit und Heizgeschwindigkeit auf das thermische Ausdehnungsverhalten in der Umgebung der Glasübergangstemperatur ein ganz ähnlicher ist, wie auf die spezifische Wärme. Die Abb. 13.5 und 13.6 bleiben qualitativ richtig, wenn man an den Ordinatenachsen c_p durch den Volumenausdehnungskoeffizienten α ersetzt [208].

Der Verlauf der spezifischen Wärme mit der Temperatur ist für teilkristalline Polymere schematisch in Abb. 13.7 dargestellt. Wie bei amorphen Polymeren fällt auch hier c_p im Tieftemperaturgebiet steil ab (etwa mit T^3). Die Werte von c_p liegen dort jedoch für teilkristalline Polymere 2 bis 3-mal niedriger als für amorphe [127]. Bei der Glasübergangstemperatur der amorphen Phase ergibt sich nur eine geringe, vom Kristallisationsgrad abhängige Stufe. Mißt man heizend, dann findet man ein scharfes, hohes Maximum bei der Schmelztemperatur T_m ; mißt man kühlend, dann erhält man ein entsprechendes Maximum, das der Kristallisationswärme entspricht und bei tieferen Temperaturen liegt. Seine Temperaturlage hängt von der Kühlgeschwindigkeit ab.

Abbildung 13.8 zeigt die Enthalpie (das Oberflächenintegral unter c_p). Charakteristisch ist der sprunghafte Anstieg bei T_m , dessen Höhe ΔH_m der Schmelzwärme (oder Schmelzenthalpie) der teilkristallinen Probe entspricht

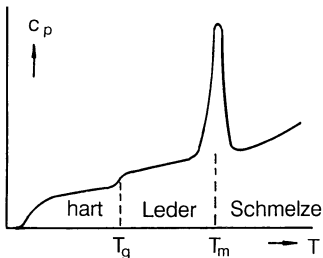


Abb. 13.7. Spezifische Wärme teilkristalliner Polymerer (heizend gemessen)

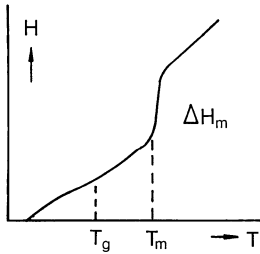


Abb. 13.8. Enthalpie teilkristalliner Polymerer

und ein Maß für den Kristallinitätsgrad des Polymeren bildet. Um den *kalorimetrischen Kristallinitätsgrad* zu ermitteln, vergleicht man den gemessenen Sprung ΔH_m mit dem Wert, der für die 100% kristalline Substanz durch Extrapolation ermittelt wurde. Diese Werte wurden in Tabelle 5.8 aufgeführt. Man erhält auf diese Weise einen kalorimetrischen Kristallisationsgrad, der mit dem volumetrischen und dem röntgenographischen näherungsweise übereinstimmt.

13.2 Literatur

204. Wunderlich B, Baur H (1970) Adv Polymer Sci 7:151
205. Sturtevant JM (1959) In: Weissberger A (Ed.) Technique of organic chemistry, 3rd edn, vol 1, Chapter X, Interscience, New York
206. Pfandl W (1977) Diplomarb. Erlangen WW V
207. Stoffel A (1982) Diplomarb. Erlangen WW V
208. Greiner R, Schwarzl FR (1989) Coll Pol Sci 267:39

14 Wärmeleitung

14.1 Wärmeleitfähigkeit von Polymeren

Wir betrachten einen kleinen Quader der Abmessungen d , b , l (Abb. 14.1); seine beiden von d und b begrenzten Seitenflächen werden auf den Temperaturen T und $T + \Delta T$ gehalten, während die anderen vier Flächen gut wärmeisoliert sind. Dann fließt pro Zeiteinheit eine Wärmemenge Q von rechts nach links, die der (kleinen) Temperaturdifferenz ΔT und der Querschnittsfläche $b \cdot d$ proportional und dem Abstand l der beiden Flächen umgekehrt proportional ist:

$$Q = \lambda \cdot \frac{db}{l} \Delta T \tag{1}$$

Der Proportionalitätsfaktor λ ist eine (eventuell temperaturabhängige) Materialgröße, die *Wärmeleitfähigkeit*. Ihre Einheit ist W/mK .

Ein Gerät, das es gestattet, die Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen zu bestimmen, ist in Abb. 14.2 schematisch dargestellt. Die zylindersymmetrische Apparatur ist auch in axialer Richtung symmetrisch aufgebaut. In der Mitte befindet sich die vom Heizdraht durchzogene Heizplatte aus Kupfer, konzentrisch umgeben von einem ebenfalls heizbaren Schutzring; dieser wird so geheizt, daß zwischen Heizplatte und Schutzring keine Temperaturdifferenz besteht, um radiale Wärmeverluste zu vermeiden. Ober- und unterhalb der Heizplatte befinden sich zwei identische zylindrische Probenplatten, die wiederum von zwei Kühlplatten begrenzt werden. Die Kühlplatten aus Kupfer werden mit Öl gekühlt und auf die Temperatur $T = T_4$ geregelt. Die ganze Apparatur ist nach außen hin thermisch gut isoliert. Man regelt die Heizung so, daß die Temperatur der Heizplatte 5 bis 10 K über T_4 liegt. Die hierzu erforderliche elektrische Energie liefert, zusammen mit der Probengeometrie, die Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials. Die gesamte Apparatur wird

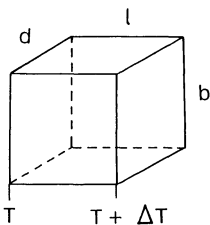


Abb. 14.1. Zur Definition der Wärmeleitfähigkeit

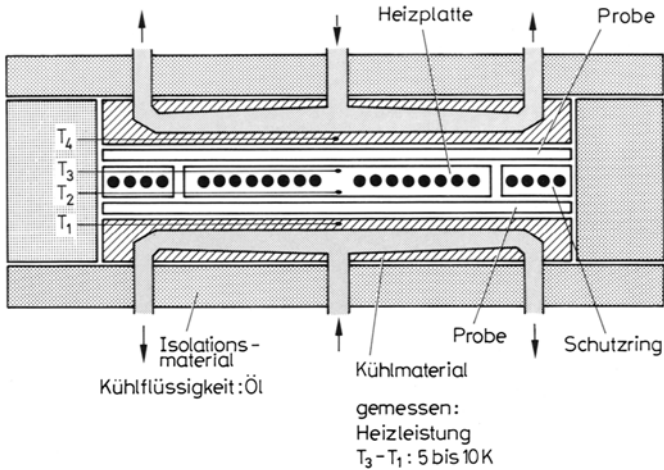


Abb. 14.2. Schematische Darstellung eines Gerätes zur Messung der Wärmeleitfähigkeit nach [209]

durch Federspannung zusammengehalten, d.h. die Kühlplatten werden mit Federn fest gegen Probe und Heizplatten angedrückt, um Wärmeübergangswiderstände auszuschalten. Diese Apparatur eignet sich gut zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von nicht geschmolzenen Polymeren, in einem Temperaturbereich, der mit Hilfe des Ölthermostaten überstrichen werden kann.

Die Wärmeleitfähigkeit einiger Werkstoffe bei Raumtemperatur wurde, geordnet nach ihrer Größe, in Tabelle 14.1 zusammengefaßt. Die gleiche Tabelle enthält auch die Werte der Dichte, der spezifischen Wärme und der in Gl. (7) definierten Temperaturleitfähigkeit a .

Tabelle 14.1. Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärme bei konstantem Druck, Dichte und Temperaturleitfähigkeit einiger Werkstoffe bei 20 °C nach [5] und [210].

Werkstoff	λ , W/mK	ρ , 10^3 kg/m^3	c_p , kJ/kgK	ρc_p , MJ/m ³ K	a , $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
Ag	418	10,5	0,23	2,5	1670
Cu	350	8,9	0,38	3,4	1029
Stahl	52	7,8	0,461	3,6	145
V 2 A-Stahl	15	7,8	0,461	3,6	42
Glas	0,72	2,5	0,84	2,1	3,4
H ₂ O	0,55	1,0	4,19	4,19	1,3
HDPE	0,55	0,95	1,5	1,43	3,86
PMMA	0,19	1,17	1,5	1,77	1,08
PS	0,14	1,05	1,17	1,23	1,14
Styropor (Hostyren FM)	0,035	0,02			
stillstehende Luft	0,026				
Glaswolle-Luft-Gemisch	0,04				

Angeführt wird die Tabelle von den sehr gut leitenden Metallen Silber und Kupfer, gefolgt von Stahl. Bei Konstruktionen, bei denen etwas bessere Wärmeisolation erforderlich ist, verwendet man oft V 2 A-Stahl, dessen Wärmeleitfähigkeit etwa einen Faktor 3,5 niedriger ist als die von gewöhnlichem Stahl. Unter den Kunststoffen sind verständlicherweise die teilkristallinen die besseren Wärmeleiter, da die Wärmeleitung vorzugsweise über die Kristallite stattfindet. Die Wärmeleitfähigkeit von amorphen Kunststoffen (und Kunststoffschmelzen) liegt zwischen 0,10 und 0,20, ist also etwa 200- bis 400-mal niedriger als die von Stahl:

$$\lambda_{\text{Stahl}} \cong 200\text{- bis } 400\text{-mal } \lambda_{\text{Kunststoffe}}$$

Dies hat große Konsequenzen für die Temperaturverteilung und Temperaturmessung in Kunststoffschmelzen in Verarbeitungsmaschinen. In der Nähe von Metallteilen dominiert stets die Temperatur der Metallkonstruktion. Auch bei gut geregelten Temperaturverhältnissen in den Metallteilen der Maschine können in der Kunststoffschmelze große Temperaturgradienten auftreten, ohne daß dies deutlich wird. Die Schmelztemperatur kann sehr inhomogen sein und stark von der Maschinentemperatur abweichen.

Will man noch bessere Wärme-Isolation erreichen, dann bietet sich ein Kunststoffschaum an, der 4 mal besser isoliert als kompaktes PS und zugleich ein viel niedrigeres spezifisches Gewicht hat. Stillstehende Luft (Luftspalt kleiner als etwa 9 mm, um Zirkulation zu unterdrücken) isoliert noch etwas besser. Häufig verwendet man auch ein Gemisch von Glaswolle und Luft zur Isolation von Thermostatkammern. Die Glaswolle dient hauptsächlich dazu, Zirkulationsströmungen in der Luft zu unterdrücken.

Die Wärmedurchlässigkeit einer Wandkonstruktion wird durch den sog. *K-Wert* festgelegt. Dieser ist definiert als der Energieverlust durch die Wand pro Sek, m² und K Temperaturdifferenz; seine Einheit ist W/m² K. Für ein homogenes Wandmaterial der Dicke d gilt:

$$K = \lambda/d \quad (2)$$

Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit amorpher Polymerer ist in Abb. 14.3 schematisch dargestellt. Der linke Teil der Abbildung bezieht sich auf das Tieftemperaturverhalten. Dort fällt λ mit fallender Temperatur etwa mit T^2 ab, so daß das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit zu spezifischer Wärme dort etwa wie T^{-1} verläuft. Auch dies ist aus der Gittertheorie der Festkörper zu begründen [127]. Der rechte Teil der Abbildung zeigt λ als Funktion der Temperatur in linearer Darstellung. Die Wärmeleitfähigkeit zeigt ein flaches Maximum in der Nähe der Glastemperatur und sinkt in der Schmelze mit zunehmender Temperatur etwas ab.

Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit teilkristalliner Polymerer ist in Abb. 14.4 schematisch gezeigt. Bei tiefen Temperaturen steigt λ ebenfalls proportional mit T^2 , liegt jedoch niedriger, als die Wärmeleitfähigkeit amorpher Polymerer im gleichen Gebiet. Der Grund liegt in dem zusätzlichen Wärmewiderstand der

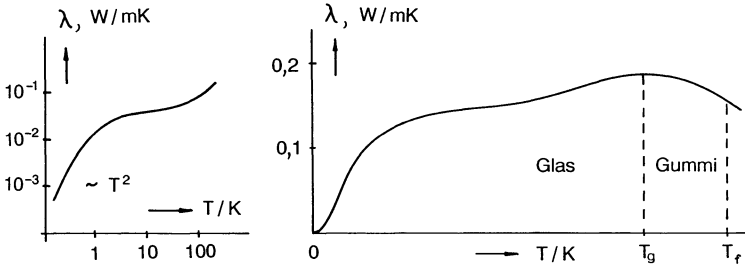


Abb. 14.3. Wärmeleitfähigkeit amorpher Polymerer, schematisch: Links Tieftemperaturabschnitt in doppelt-logarithmischer Darstellung; rechts Gesamtübersicht in doppelt-linearer Darstellung

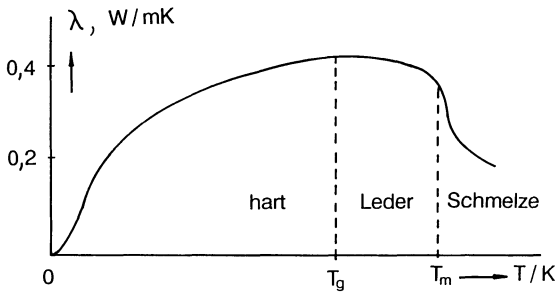


Abb. 14.4. Wärmeleitfähigkeit teilkristalliner Polymerer in doppelt-linearer Darstellung

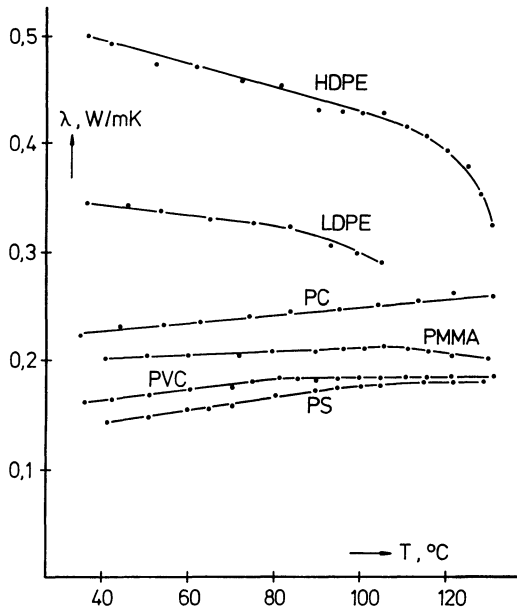


Abb. 14.5. Wärmeleitfähigkeit einiger Kunststoffe, nach Puta [211]

Grenzflächen zwischen Kristalliten und amorphen Gebieten, der bei tiefen Temperaturen überwiegt. Bei höheren Temperaturen ist die Wärmeleitfähigkeit teilkristalliner Polymerer höher als die der amorphen. Ein flaches Maximum bei T_g wird von einem Abfall bei T_m gefolgt.

Abbildung 14.5 zeigt die Wärmeleitfähigkeit einiger Kunststoffe im Temperaturgebiet zwischen Raumtemperatur und 120 °C [211]. Die Wärmeleitfähigkeit des HDPE ist etwa doppelt so hoch, wie die der amorphen Kunststoffe. Die Wärmeleitfähigkeit des LDPE liegt etwa in der Mitte zwischen HDPE und den amorphen Kunststoffen. Während die Leitfähigkeit der teilkristallinen Polymere mit zunehmender Temperatur abnimmt, nimmt die der amorphen Polymere schwach zu.

14.2 Wärmeleitung im ruhenden Medium

Zur Ableitung der Differentialgleichung der Wärmeleitung definiert man ein *Temperaturfeld* $T = T(x, y, z; t)$, das die Temperatur am Ort (x, y, z) zum Zeitpunkt t beschreibt. Ist die Temperatur nicht überall gleich, dann fließt ein Wärmestrom, der nach Richtung und Größe durch das Produkt von Wärmeleitfähigkeit und negativem Gradienten des Temperaturfeldes gegeben ist. Grenzen wir in einem ruhenden Medium ein Volumen V ab, dann beträgt die diesem Volumen pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge nach Gl. (13.2)

$$\frac{dW}{dt} = \int_V \rho c \frac{\partial T}{\partial t} d\tau, \tag{3}$$

wobei c die spezifische Wärme bei konstantem Volumen darstellt, und das Integral über das Volumen V zu erstrecken ist; $d\tau$ ist das Volumenelement. Die Zufuhr dieser Wärmemenge soll durch Wärmeleitung bewirkt werden, also durch die durch die Oberfläche hindurchtretende Wärmestromdichte $-\lambda$ (grad T):

$$\frac{dW}{dt} = \oint_O \lambda (\text{grad } T) \cdot \underline{df} = \int_V \text{div} (\lambda \text{ grad } T) d\tau, \tag{4}$$

wobei das erste Integral über die Oberfläche O des betrachteten Volumens zu erstrecken ist und \underline{df} das Oberflächenelement darstellt. Der Punkt \cdot deutet die skalare Multiplikation der beiden Vektoren (grad T) und \underline{df} an. Die rechte Hälfte dieser Gleichung erhält man durch Anwendung des Satzes von Gauß¹. Gleichsetzen der beiden Ausdrücke (3) und (4) ergibt eine Bilanz, die für

¹ Der Satz von Gauß erlaubt es, ein Oberflächenintegral in ein Volumenintegral zu verwandeln. Es sei $\underline{A} = \underline{A}(x, y, z)$ ein beliebiges Vektorfeld, V ein festes Volumen, welches von der Oberfläche O begrenzt wird; dann gilt:

$$\oint_O (\underline{A} \cdot \underline{df}) = \int_V \text{div} (\underline{A}) d\tau$$

Beweis z. B. in [46] S. 19.

beliebige Volumina gelten muß. Deshalb müssen auch die Integranden der beiden Volumenintegrale in (3) und (4) gleich sein:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} T) \quad (5)$$

Die Dichte ρ , die spezifische Wärme c und die Wärmeleitfähigkeit λ sind im Prinzip temperaturabhängig und können deshalb über die lokale Temperatur auch vom Ort (x, y, z) und der Zeit t abhängen. Wenn wir diese Abhängigkeiten als unerheblich vernachlässigen (d.h. ρ , c und λ als Konstante behandeln), erhalten wir die *Wärmeleitungsgleichung im ruhenden Medium* in ihrer üblichen, einfachen Form:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \operatorname{div} (\operatorname{grad} T), \quad (6)$$

wobei die Konstante a eine Abkürzung für

$$a = \frac{\lambda}{\rho c} \quad (7)$$

ist. Die Größe a heißt *Temperaturleitfähigkeit*; ihre Einheit ist m^2/s ; Werte von a für verschiedene Werkstoffe bei Raumtemperatur wurden in Tabelle 14.1 aufgelistet.

Die rechte Seite der Differentialgleichung (6) lautet in verschiedenen Koordinatensystemen ausgeschrieben:

kartesische Koordinaten:

$$\operatorname{div} (\operatorname{grad} T) = \Delta = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (8)$$

Zylinderkoordinaten:

$$\operatorname{div} (\operatorname{grad} T) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (9)$$

räumliche Polarkoordinaten:

$$\operatorname{div} (\operatorname{grad} T) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\sin \vartheta}{r} \frac{\partial T}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{(r \sin \vartheta)^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} \quad (10)$$

Gl. (6) verwendet man zur Berechnung von Temperaturverteilungen im Inneren eines homogenen, ruhenden Körpers. Dabei sind außerdem die Randbedingungen zu erfüllen (entweder die Temperaturverteilung am Rand oder der Wärmestrom über den Rand müssen vorgeschrieben werden), und es muß die Anfangsbedingung bekannt sein.

Handelt es sich um ein inhomogenes Medium, dann muß in jeder der getrennten Phasen die Differentialgleichung (6) mit dem entsprechenden Wert

von a erfüllt sein, wie auch Rand- und Anfangsbedingungen. Außerdem muß der Wärmestrom über die Phasengrenzen stetig verlaufen, wie auch die Temperatur selbst:

$$(\lambda_1 \text{ grad } T)_1 = (\lambda_2 \text{ grad } T)_2 \quad \text{und} \quad (T)_1 = (T)_2 \quad (11)$$

Der Index außerhalb der Klammern deutet auf die entsprechende Größe an der Stelle des Randes von Phase 1 bzw. 2.

Probleme in der Verarbeitungstechnik der Kunststoffe, die mit Hilfe der Wärmeleitungsgleichung behandelt werden können, sind z.B.:

- 1) Temperaturverteilungen in Maschinenteilen.
- 2) Temperaturverteilungen in Gießharzen beim Gießprozeß.
- 3) Temperaturverteilungen während der Massenpolymerisation.

Die Lösung vieler Wärmeleitungsprobleme findet man in einem Lehrbuch von Carslaw und Jaeger [212]. Wir wollen uns hier auf die Besprechung eines ganz einfachen Problems beschränken, um die Lösungsmethode zu verdeutlichen. Allerdings ist dieses Problem von großer Bedeutung in der Experimentiertechnik.

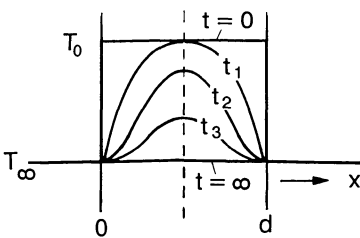


Abb. 14.6. Zur Berechnung der Temperaturverteilung in einer zweifach unendlich ausgedehnten Platte

Wir betrachten die Temperaturverteilung in einer zweifach unendlich ausgedehnten Platte der Dicke d , die zu Anfang eine von der Umgebung verschiedene Temperatur besitzt und dann im Laufe der Zeit durch Wärmeleitung die Umgebungstemperatur annimmt. Abbildung 14.6 zeigt einen Schnitt durch diese Platte und die Temperaturverteilungen zu Anfang ($t = 0$) und zu verschiedenen Zeiten $t_1 < t_2 < t_3$ im Laufe des Experimentes. Die Anfangstemperatur der Probe sei T_0 , die Temperatur der Umgebung sei T_∞ ; die Umgebung sei mit einem so großen Thermostaten verbunden, daß sich ihre Temperatur durch Eintauchen der Probe nicht mehr ändert. Da die Platte in zwei Richtungen unendlich ausgedehnt ist, ist keine Abhängigkeit von den y - und z -Koordinaten zu erwarten und die Wärmeleitungsgleichung lautet:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

mit der Anfangsbedingung

$$T(x; 0) = T_0 \quad \text{in} \quad 0 < x < d$$

und den Randbedingungen

$$T(0; t) = T(d; t) = T_\infty$$

Die Trennung der Variablen gelingt durch den Lösungsansatz

$$T(x; t) = T_\infty + e^{-ac^2t} \sin(cx),$$

wobei c eine beliebige Konstante darstellt; aus der Randbedingung folgt

$$c = n\pi/d \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

und die allgemeine Lösung des Problemes hat die Gestalt:

$$T(x; t) = T_\infty + \sum_{n=1}^{\infty} k_n e^{-n^2 t/\tau} \sin\left(\frac{n\pi}{d} x\right) \quad (12)$$

mit

$$\tau = \frac{d^2}{a\pi^2} \quad (13)$$

wobei die Konstanten k_n noch beliebig gewählt werden können. Die Temperaturverteilung (12) stellt die Lösung für eine beliebige Anfangsbedingung dar. Es sei $T(x; 0) = T_\infty + F(x)$ eine beliebige Anfangsbedingung, dann folgt aus dem Satz von Fourier, daß (12) mit

$$k_n = \frac{2}{d} \int_0^d F(x) \sin\left(\frac{n\pi}{d} x\right) dx \quad (14)$$

die Anfangsbedingung erfüllt. In unserem speziellen Fall ist $F(x) = T_0 - T_\infty$ und deshalb

$$k_n = \frac{2(T_0 - T_\infty)}{n\pi} (1 - \cos(n\pi)) = 0 \quad \text{für } n \text{ gerade und} \\ = \frac{4(T_0 - T_\infty)}{n\pi} \quad \text{für } n \text{ ungerade.} \quad (15)$$

Die Temperatur in der Mitte der Platte ($x = d/2$) wird als Funktion der Zeit:

$$T(d/2; t) = T_\infty + \frac{4(T_0 - T_\infty)}{\pi} (e^{-t/\tau} - \frac{1}{3} e^{-9t/\tau} + \frac{1}{5} e^{-25t/\tau} - \dots) \quad (16)$$

Die in Gl. (13) definierte Zeit τ ist die *charakteristische Zeit für die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes in einem Material durch Wärmeleitung*. Diese Zeit wächst quadratisch mit der kleinsten Abmessung der Probe. Nach der Zeit $t = \tau, 2\tau, 3\tau, 5\tau$ und 7τ beträgt die Abweichung der Probestemperatur in der Mitte noch 47%, 17%, 6%, 0,86% und 0,1% der Abweichung zu Anfang des Thermostiervorganges. Zur Berechnung von $T(d/2; t)$ für Zeiten $t > \tau$ gibt bereits der zweite Term in der unendlichen Reihe keinen signifikanten Beitrag mehr.

Ist die Probe nicht eine unendlich ausgedehnte Platte, sondern ein Probestab großer Länge mit rechteckigem Querschnitt der Breite b und der Dicke d , dann ergibt eine ganz ähnliche Rechnung für die charakteristische Zeit τ den Wert:

$$\tau = \frac{1}{a\pi^2} \left[\frac{1}{d^2} + \frac{1}{b^2} \right]^{-1} \tag{17}$$

Die charakteristische Zeit für die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes eines Probestabes aus PS im Torsionspendel (mit $b = 10$ mm und $d = 7$ mm) beträgt $\tau = 30$ s. Man sieht, daß diese Zeit von der gleichen Größenordnung ist, wie die charakteristische Zeit für die Wärmeübertragung im gleichen Fall (vgl. Gl. (13.8)).

14.3 Wärmeleitung und Wärmetransport im strömenden Medium

Zur Berechnung von Temperaturverteilungen im ruhenden Medium haben wir Gl. (6) abgeleitet. Zur Berechnung von Temperaturverteilungen im strömenden Medium dient eine ähnliche Differentialgleichung. Man muß lediglich in (6) den Term $\partial T/\partial t$, der die lokale zeitliche Änderung des Temperaturfeldes darstellt, durch die *konvektive zeitliche Ableitung* DT/Dt ersetzen, die die zeitliche Änderung der Temperatur des materiellen Teilchens des strömenden Mediums beschreibt, das sich zum Zeitpunkt t gerade an der Stelle (x, y, z) befindet. Wir werden später (in Abschn. 15.1) zeigen, daß die konvektive und die lokale Zeitableitung folgendermaßen zusammenhängen:

$$\begin{aligned} \frac{DT}{Dt} &= \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} \\ &= \frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \end{aligned} \tag{18}$$

Dabei ist \underline{v} das Geschwindigkeitsfeld des strömenden Mediums. Die Differentialgleichung für Wärmeleitung und Wärmetransport im strömenden Medium erhält daher die Gestalt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = - (\underline{v} \cdot \text{grad } T) + a \text{ div } (\text{grad } T) \tag{19}$$

Der Term $(\underline{v} \cdot \text{grad } T)$ wird in den verschiedenen Koordinatensystemen:

kartesische Koordinaten:

$$\underline{v} \cdot \text{grad } T = v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \tag{20}$$

Zylinderkoordinaten:

$$\underline{v} \cdot \text{grad } T = v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\vartheta}{r} \frac{\partial T}{\partial \vartheta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \tag{21}$$

Räumliche Polarkoordinaten:

$$\underline{v} \cdot \text{grad } T = v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\vartheta}{r} \frac{\partial T}{\partial \vartheta} + \frac{v_\varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial T}{\partial \varphi} \quad (22)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von (19) beschreibt den Wärmetransport durch die Strömung, der zweite Term die Temperaturänderung durch Wärmeleitung. Dabei wurde angenommen, daß die Wärmeleitfähigkeit durch die Strömung nicht beeinflußt wird (daß die Wärmeleitfähigkeit parallel zur Strömungsrichtung die gleiche ist, wie senkrecht zur Strömungsrichtung).

Die Größe a bestimmt den relativen Einfluß von Wärmeleitung zu Wärmetransport. Ist a groß, dann überwiegt die Wärmeleitung auch bei großen Strömungsgeschwindigkeiten. Dies ist z.B. bei geschmolzenen Metallen der Fall. Ist a hingegen klein, wie bei Polymerschmelzen, dann überwiegt der Wärmetransport in Richtung der Strömung. Senkrecht zur Strömungsrichtung findet der Temperaturausgleich nur durch Wärmeleitung statt.

Gleichung (19) wendet man z. B. an zur Berechnung von

- 1) Temperaturverteilungen in der strömenden Schmelze in Kanälen und in der Schnecke.
- 2) Abkühlvorgängen während des Spritzgusses.
- 3) der Temperaturerhöhung der strömenden Schmelze durch die innere Reibung.

14.4 Literatur

209. Wolfrum R (1982) Diplomarbeit WWV Erlangen
210. Dubbel (1974) Taschenbuch für den Maschinenbau, Bd 1, Springer, Berlin Heidelberg New York
211. Puta R, (1984) Diplomarbeit WWV Erlangen
212. Carslaw HS, Jaeger JC (1973) Conduction of heat in solids, Clarendon, Oxford

Teil IV

Das Verhalten der Elastomere und der Polymerschmelzen bei großen Deformationen

Im vierten Teil dieses Buches werden die Theorien des Deformationsverhaltens der Elastomere sowie die Rheologie der Polymerschmelzen besprochen. Wieder wird für eine tiefergehende Behandlung auf die im folgenden zitierte Literatur verwiesen.

Mit der Diskussion der thermischen Eigenschaften der Polymere und der Rheologie der Kunststoffschmelzen sind die Grundlagen für eine Behandlung der theoretischen Aspekte der Kunststoffverarbeitung bereits gegeben. Trotzdem wurde auf eine Darstellung dieses Gebietes verzichtet, da diese den vorgegebenen Rahmen des Buches sprengen würde. Es wird jedoch im folgenden eine kurze Literaturlauswahl für das Gebiet der Kunststoffverarbeitung gegeben.

Literatur zur Kunststoffverarbeitung:

213. Ebeling FW (1974) Extrudieren von Kunststoffen, Vogel, Würzburg
214. Salhofer (1974) Kunststoffverarbeitung, Vogel, Würzburg
215. Domininghaus H (1973), Kunststoffe III Spritzgießen, Extrudieren, Blasformen, VDI Verlag, Düsseldorf
216. Lüpke G (1974) Spritzgießen von Kunststoffen, Vogel, Würzburg
217. Menges G (1975) Einführung in die Kunststoffverarbeitung, Hanser, München
218. Mink W (1973) Grundzüge der Extrudertechnik, Zechner & Hüthig, Speyer
219. Jacobi HR (1960) Grundlagen der Extrudertechnik, Hanser, München
220. Schenkel G (1963) Kunststoff Extruder Technik, Hanser, München¹
221. Menges G, Mohren P (1974) Anleitung für den Bau von Spritzgießwerkzeugen, Hanser, München
222. McKelvey JM (1962) Polymer Processing, John Wiley, New York¹
223. Knappe W und Reimer V, (1975) Kunststoffverarbeitung in Kunststoff-Handbuch I, Viehweg R und Braun D, Hrs., Hanser, München
224. Pearson JRA, Richardson SM, (1983) Computational Analysis of Polymer Processing, Applied Science Publ., London¹
225. Manzione LT (1987) Applications of computer aided engineering in injection molding, Hanser, München

Literatur zur Rheologie der Kunststoffschmelzen:

226. Lodge AS (1964) Elastic liquids, Academic, New York
227. Lodge AS (1974) Body tensor fields in continuum mechanics, Academic, New York¹

¹ schwerer, für weiterführendes Studium.

228. Janeschitz-Kriegl H (1983) Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence, Springer, Berlin Heidelberg New York
229. Doi M, Edwards SF (1986) The Theory of Polymer Dynamics, Clarendon, Oxford
230. Bird RB, Armstrong RC, Hassager O (1987) Dynamics of Polymeric Liquids vol. 1 (Fluid Mechanics), 2nd edn, John Wiley, New York
231. Bird RB, Hassager O, Armstrong RC, Curtiss CF (1987) Dynamics of Polymeric Liquids, vol 2, (Kinetic Theory), 2nd edn, John Wiley, New York¹
232. Walters K (1975) Rheometry, John Wiley, New York

¹ schwerer, für weiterführendes Studium.

15 Die Grundlagen der Theorie der großen Deformationen

15.1 Kinematik der großen Deformationen

In der Verarbeitungstechnik treffen wir die makromolekularen Stoffe meistens in geschmolzener Form an ($T > T_g$ bzw. $T > T_m$). Die dabei auftretenden Deformationen und Deformationsgeschwindigkeiten sind im allgemeinen groß. Ebenso können gummi-elastische Substanzen große Deformationen aufweisen, bevor Bruch auftritt. Deshalb muß für die Beschreibung des Deformationsverhaltens der Polymerschmelzen und der vernetzten Kautschuke die Kinematik der großen Deformationen behandelt werden.

Wir betrachten die Bewegung der materiellen Punkte eines Körpers in einem *raumfesten*, kartesischen Koordinatensystem¹ mit dem Ursprung 0. Ein bestimmter Punkt (Teilchen) befinde sich zum Zeitpunkt t_0 am Ort \underline{x}^0 mit den kartesischen Koordinaten x_1^0, x_2^0, x_3^0 ². t_0 sei z. B. der Anfangszeitpunkt des Experimentes und \underline{x}^0 die Lage des materiellen Teilchens im undeformierten Zustand. Das gleiche Teilchen sei zu einem späteren Zeitpunkt t (im deformierten Zustand) an einem Ort angelangt, den wir mit \underline{x} , und dessen kartesischen Koordinaten x_1, x_2, x_3 ². t_0 sei z. B. der Anfangszeitpunkt des Teilchens zu allen Zeiten $t \geq t_0$ an, d.h. die Funktionen $x_i = f_i(t)$ mit $i = 1, 2, 3$, dann liegt hiermit die Bahn des Teilchens als Funktion der Zeit fest. (Siehe Abb. 15.1).

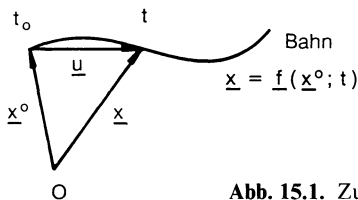


Abb. 15.1. Zur Definition der Bahngleichungen

- ¹ Eine sehr elegante Einführung in die Kinematik der großen Deformationen in krummlinigen Koordinatensystemen findet man in [233].
- ² Wir werden im folgenden Skalare, Vektoren und Tensoren zweiter Stufe kennzeichnen, indem wir diese nicht, einmal, bzw. zweimal unterstreichen. Die kartesischen Komponenten eines (Orts-) Vektors \underline{x} bezeichnen wir mit x_i ($i = 1, 2, 3$), die kartesischen Komponenten eines Tensors zweiter Stufe $\underline{\underline{F}}$ mit F_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$).

Das Teilchen selbst bezeichnen wir als „Teilchen \underline{x}^0 “, d.h. wir verwenden seine Position zum Referenzzeitpunkt t_0 als Name. $\underline{x} = \underline{f}(\underline{x}^0; t)$ ist dann die Bahn des Teilchens \underline{x}^0 als Funktion der Zeit. Geben wir die Bahnen von *allen* Teilchen des Körpers als Funktion der Zeit an, d.h. die drei Funktionen der vier unabhängigen Variablen x_1^0, x_2^0, x_3^0 und t :

$$x_i = f_i(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t) = x_i(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t) \quad \text{für } i = 1, 2, 3, \quad (1)$$

dann ist hiermit die gesamte Kinematik der Strömung bekannt. Das Gleichungssystem (1) werden wir als die *Bahngleichungen* bezeichnen und als gegeben betrachten. Wenn keine Gefahr einer Verwechslung besteht, bezeichnet man die Funktionen f_i oft mit demselben Zeichen, wie die Funktionswerte x_i , wie dies im zweiten Teil von Gl. (1) angedeutet wurde.

Wir nennen den Vektor

$$\underline{u} = \underline{x} - \underline{x}^0 \quad (2)$$

den *Verschiebungsvektor*. Seine Komponenten sind:

$$u_i = f_i(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t) - x_i^0 \quad (3)$$

Das Gleichungssystem (1) muß in den Ortskoordinaten *eindeutig* sein. Wenn dies nicht der Fall wäre, würden einem Punkt \underline{x}^0 zu irgend einer Zeit zwei verschiedene Orte \underline{x} zugeordnet sein, d.h. das materielle Teilchen würde sich zu einem späteren Zeitpunkt an zwei verschiedenen Orten zugleich befinden. Das würde aber das Auftreten von Bruchflächen voraussetzen, ein Fall, den wir hier ausschließen wollen.

Das Gleichungssystem (1) läßt sich bei einem *festen* Wert von t umkehren; die Umkehrgleichungen seien:

$$x_i^0 = g_i(x_1, x_2, x_3; t) = x_i^0(x_1, x_2, x_3; t) \quad \text{für } i = 1, 2, 3 \quad (4)$$

Die Funktionen g_i geben den Ort an, an dem sich das Teilchen zum Referenzzeitpunkt t_0 befunden hat, welches sich zum Zeitpunkt t gerade in \underline{x} befindet. Auch dieses Gleichungssystem muß eindeutig sein; andernfalls würde sich ein Teilchen im deformierten Zustande an zwei verschiedenen Orten im undeformierten Zustande befunden haben. Dies könnte nur der Fall sein, wenn man während des Deformationsprozesses Bruchflächen zusammengeleimt hätte. Wir nennen die Gln. (4) die Umkehrgleichungen der Bahngleichungen oder die Gleichungen für die Lagrange-Koordinaten.

Die Koordinaten x_1, x_2, x_3 heißen *Euler-Koordinaten* oder *ortsfeste Koordinaten* (auf englisch: *space coordinates*). Die Größen x_1^0, x_2^0, x_3^0 bezeichnet man als *Lagrange-Koordinaten* oder *körperfeste Koordinaten* (englisch: *body coordinates*). Hält man die Euler-Koordinaten fest, dann betrachtet man einen festen Ort, der im Laufe der Zeit von verschiedenen materiellen Teilchen durchlaufen wird. Hält man die Lagrange-Koordinaten fest, dann betrachtet man ein bestimmtes Teilchen, das sich im Laufe der Zeit an verschiedenen Orten befindet. Die Lagrange-Koordinaten sind die Koordinaten in einem, auf den Körper gezeichneten Koordinatennetz, das sich mit dem Körper bewegt und

deformiert. Dieses Koordinatennetz verändert seine Metrik während der Deformation.

Ein Beispiel aus dem täglichen Leben ist eine Autobahn, auf der sich eine Reihe Fahrzeuge bewegt. Die Euler-Koordinaten sind die Kilometersteine am Straßenrand, die Lagrange-Koordinaten sind die Nummernschilder der Fahrzeuge.

Die Geschwindigkeit des Teilchens \underline{x}^0 , das sich zum Zeitpunkt t in \underline{x} befindet, ist zu diesem Zeitpunkt gegeben durch

$$\underline{\varphi} = \left(\frac{\partial \underline{x}}{\partial t} \right)_{\underline{x}^0}$$

und seine Beschleunigung durch

$$\underline{\beta} = \left(\frac{\partial \underline{\varphi}}{\partial t} \right)_{\underline{x}^0} = \left(\frac{\partial^2 \underline{x}}{\partial t^2} \right)_{\underline{x}^0},$$

wobei bei der Differentiation nach t die Lagrange-Koordinaten x_1^0, x_2^0, x_3^0 konstant zu halten sind. Man erhält also aus (1) durch einmalige, bzw. zweimalige partielle Differentiation nach der Zeit

$$\varphi_i(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t) = \frac{\partial f_i(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t)}{\partial t} \tag{5}$$

$$\beta_i(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t) = \frac{\partial^2 f_i(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t)}{\partial t^2} \tag{6}$$

das *Geschwindigkeitsfeld in der Darstellung von Lagrange*, bzw. das *Beschleunigungsfeld in der Darstellung von Lagrange*. $\underline{\varphi}(\underline{x}^0; t)$ gibt die Geschwindigkeit des Teilchens \underline{x}^0 zu verschiedenen Zeiten; dieses Teilchen befindet sich zu verschiedenen Zeitpunkten an verschiedenen Stellen.

Man kann auch nach der Geschwindigkeit (Beschleunigung) des Teilchens fragen, das sich zu einem gegebenen Zeitpunkt gerade an einer festen Stelle \underline{x} befindet. Zu diesem Zweck setzt man die Umkehrgleichung (4) in die Argumente von (5) und (6) ein und erhält nach Umordnen nach den neuen unabhängigen Variablen $x_1, x_2, x_3; t$ zwei neue Funktionen, die wir mit v_i und b_i bezeichnen:

$$v_i(x_1, x_2, x_3; t) \equiv \varphi_i[g_1(x_1, x_2, x_3; t), g_2(x_1, x_2, x_3; t), g_3(x_1, x_2, x_3; t); t] \tag{7}$$

$$b_i(x_1, x_2, x_3; t) \equiv \beta_i[g_1(x_1, x_2, x_3; t), g_2(x_1, x_2, x_3; t), g_3(x_1, x_2, x_3; t); t] \tag{8}$$

$\underline{v} = \underline{v}(\underline{x}; t)$ und $\underline{b} = \underline{b}(\underline{x}; t)$ heißen *Geschwindigkeits- und Beschleunigungsfeld in der Darstellung von Euler*.

Das Geschwindigkeitsfeld in der Darstellung nach Euler ist in Abb. 15.2 erläutert. Wir betrachten einen festen Punkt des Raumes \underline{x} . Zu drei aufeinander-

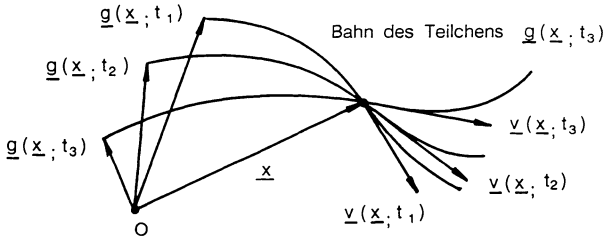


Abb. 15.2. Illustration des Geschwindigkeitsfeldes in der Euler-Darstellung

derfolgenden Zeiten $t_1 < t_2 < t_3$ durchlaufen diesen Punkt drei materielle Teilchen (im allgemeinen auf verschiedenen Bahnen). Die Ausgangslagen dieser Teilchen zum Referenzzeitpunkt t_0 waren $\underline{g}(\underline{x}; t_1)$, $\underline{g}(\underline{x}; t_2)$, $\underline{g}(\underline{x}; t_3)$. Die Geschwindigkeitsvektoren $\underline{v}(\underline{x}; t_1)$, $\underline{v}(\underline{x}; t_2)$, $\underline{v}(\underline{x}; t_3)$ sind parallel den Tangenten an die drei Bahnkurven am Ort \underline{x} .

Um auf das Beispiel der Autobahn zurückzukommen: Das Geschwindigkeitsfeld in der Lagrange-Darstellung sind die an den Tachometern der Fahrzeuge abgelesenen Geschwindigkeiten. Das Geschwindigkeitsfeld in der Euler-Darstellung mißt die Polizei am Straßenrand mittels einer Radarfalle an den vorbeikommenden Fahrzeugen.

Ist das Geschwindigkeitsfeld in der Darstellung von Euler gegeben, dann erhält man durch Einsetzen der Bahngleichungen das Geschwindigkeitsfeld in der Lagrange-Darstellung, durch Differenzieren und Einsetzen der Umkehrgleichungen schließlich das Beschleunigungsfeld in der Euler-Darstellung. Es erhebt sich die Frage, ob man nicht direkt aus dem Geschwindigkeitsfeld in der Euler-Darstellung das Beschleunigungsfeld in der Euler-Darstellung ableiten kann.

Dies gelingt, indem man in Gl. (7) die Lagrange-Koordinaten als unabhängige Variable einführt:

$$\begin{aligned} \varphi_i(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t) \\ = v_i[f_1(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t), f_2(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t), f_3(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t); t], \end{aligned}$$

diese Gleichung nach t bei festgehaltenen x_1^0, x_2^0, x_3^0 differenziert und die Kettenregel anwendet:

$$b_i = \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} \right)_{x^0} = \frac{\partial v_i}{\partial x_1} \left(\frac{\partial f_1(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t)}{\partial t} \right) + \dots + \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} \right)_x$$

oder wegen (5)

$$b_i(x_1, x_2, x_3; t) = \frac{\partial v_i(x_1, x_2, x_3; t)}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 v_k(x_1, x_2, x_3; t) \frac{\partial v_i(x_1, x_2, x_3; t)}{\partial x_k}$$

Machen wir noch von der *Summationskonvention* der Tensorrechnung Gebrauch, nach der über einen doppelt vorkommenden Index summiert wird,

dann lautet diese Gleichung

$$b_i(\underline{x}; t) = \frac{\partial v_i(\underline{x}; t)}{\partial t} + v_k(\underline{x}; t) \frac{\partial v_i(\underline{x}; t)}{\partial x_k} \tag{9}$$

Ähnlich findet man den Zusammenhang zwischen der lokalen und der konvektiven Zeitableitung des Temperaturfeldes eines strömenden Mediums. Es sei $\Theta = \Theta(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t) = \Theta(\underline{x}^0; t)$ die Temperatur des Teilchens \underline{x}^0 zum Zeitpunkt t (das *Temperaturfeld in der Lagrange-Darstellung*) und $T = T(x_1, x_2, x_3, t) = T(\underline{x}; t)$ die Temperatur des Teilchens, das sich zum Zeitpunkt t gerade in \underline{x} befindet (das *Temperaturfeld in der Euler-Darstellung*). Dann gilt:

$$T(x_1, x_2, x_3; t) \equiv \Theta(x_1^0, x_2^0, x_3^0; t) \tag{10}$$

und

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial \Theta(\underline{x}^0; t)}{\partial t} = \frac{\partial T(\underline{x}; t)}{\partial t} + v_k(\underline{x}; t) \frac{\partial T(\underline{x}; t)}{\partial x_k} = \frac{\partial T}{\partial t} + \underline{v} \cdot (\text{grad } T) \tag{11}$$

wobei die Gradientenbildung durch Differentiation nach den Euler-Koordinaten erfolgt. Diese Gleichung hatten wir bereits im Vorgriff bei der Ableitung von Gl. (14.19) benutzt.

Gleichung (9) drückt die Beschleunigungskomponenten in kartesischen Euler-Koordinaten durch das Geschwindigkeitsfeld in kartesischen Euler-Koordinaten aus. Ohne Beweis geben wir noch die entsprechenden Gleichungen für Zylinder und Polarkoordinaten [230]:

$$\begin{aligned} b_r &= \frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\vartheta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \vartheta} - \frac{v_\vartheta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \\ b_\vartheta &= \frac{\partial v_\vartheta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\vartheta}{\partial r} + \frac{v_\vartheta}{r} \frac{\partial v_\vartheta}{\partial \vartheta} + \frac{v_r v_\vartheta}{r} + v_z \frac{\partial v_\vartheta}{\partial z} \\ b_z &= \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\vartheta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \vartheta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned} b_r &= \frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\vartheta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \vartheta} + \frac{v_\varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} - \frac{v_\vartheta^2 + v_\varphi^2}{r} \\ b_\vartheta &= \frac{\partial v_\vartheta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\vartheta}{\partial r} + \frac{v_\vartheta}{r} \frac{\partial v_\vartheta}{\partial \vartheta} + \frac{v_\varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial v_\vartheta}{\partial \varphi} + \frac{v_r v_\vartheta}{r} - \frac{v_\varphi^2 \cot \vartheta}{r} \\ b_\varphi &= \frac{\partial v_\varphi}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} + \frac{v_\vartheta}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \vartheta} + \frac{v_\varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{v_\varphi v_r}{r} + \frac{v_\vartheta v_\varphi}{r} \cot \vartheta \end{aligned} \tag{13}$$

15.2 Deformationsgradient und Deformationstensoren

Wir betrachten die Bahnen zweier Teilchen, die zum Zeitpunkt t_0 infinitesimal benachbart waren, und deshalb auch zum Zeitpunkt t noch infinitesimal

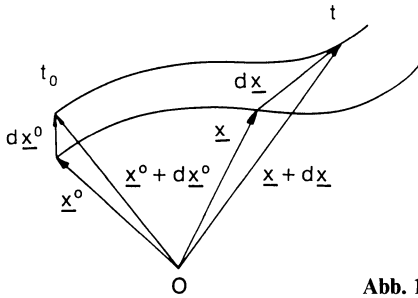


Abb. 15.3. Zur Einführung der Deformationstensoren

benachbart sind. (Siehe Abb. 15.3). Ihr Abstandsvektor sei $d\underline{x}^0$ (dx_1^0, dx_2^0, dx_3^0) zum Zeitpunkt t_0 und $d\underline{x}$ (dx_1, dx_2, dx_3) zum Zeitpunkt t . Wir erhalten durch Differenzieren von (1)

$$dx_i = F_{ik} dx_k^0 \quad (14)$$

mit

$$F_{ik}(\underline{x}^0; t) = \frac{\partial f_i(\underline{x}^0; t)}{\partial x_k^0} \quad (15)$$

und durch Differenzieren von (4)

$$dx_i^0 = F_{ik}^{-1} dx_k \quad (16)$$

mit

$$F_{ik}^{-1}(\underline{x}; t) = \frac{\partial g_i(\underline{x}; t)}{\partial x_k} \quad (17)$$

F_{ik} sind die Komponenten eines Tensors zweiter Stufe, den wir mit $\underline{\underline{F}}$ bezeichnen; er heißt *Deformationsgradient*. F_{ik}^{-1} sind die Komponenten eines Tensors, der zu $\underline{\underline{F}}$ invers ist. Dieser Tensor wird mit $\underline{\underline{F}}^{-1}$ bezeichnet und heißt *inverser Deformationsgradient*.

In koordinatenfreier Schreibweise lauten die Gln. (14) und (16)

$$d\underline{x} = \underline{\underline{F}} \cdot d\underline{x}^0 \quad (14')$$

und

$$d\underline{x}^0 = \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot d\underline{x} \quad (16')$$

und

$$\underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1} = \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{F}} = \underline{\underline{E}} \quad (18)$$

wobei $\underline{\underline{E}}$ der Einheitsensor mit den Komponenten

$$E_{ik} = \delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = k \\ 0 & \text{für } i \neq k \end{cases} \quad (19)$$

ist. Die Größen δ_{ik} bezeichnet man als *Kroneckersymbol*. In den Gln. (14') und (16') bedeutet der Punkt die einfache Verjüngung des Tensors mit dem nachfolgenden Vektor. Die Komponentendarstellung erhält man, indem man

$d\underline{x}$ und $d\underline{x}^0$ als Spaltenvektoren und \underline{F} als Matrix auffaßt und die Regeln der Matrixmultiplikation anwendet.

Der Abstand der beiden benachbarten Punkte sei ds_0 im undeforinierten Zustand und ds im defomierten Zustand. Dann gilt:

$$(ds_0)^2 = d\underline{x}^0 \cdot d\underline{x}^0 = dx_k^0 dx_k^0 = \delta_{ik} dx_i^0 dx_k^0$$

und

$$(ds)^2 = d\underline{x} \cdot d\underline{x} = (\underline{F} \cdot d\underline{x}^0) \cdot (\underline{F} \cdot d\underline{x}^0) = d\underline{x}^0 \cdot \tilde{\underline{F}} \cdot \underline{F} \cdot d\underline{x}^0$$

wobei $d\underline{x}^0$ vor dem Tensor $\tilde{\underline{F}}$ als Zeilenvektor mit den Komponenten dx_i^0 aufzufassen ist und die Tilde über dem Buchstaben \underline{F} den transponierten Tensor andeutet. Wir erhalten somit folgende Darstellung für $(ds)^2$:

$$(ds)^2 = d\underline{x}^0 \cdot \underline{C} \cdot d\underline{x}^0 = C_{ik} dx_i^0 dx_k^0 \tag{20}$$

C_{ik} sind die Komponenten eines symmetrischen Tensors

$$\underline{C} = \tilde{\underline{F}} \cdot \underline{F} \quad \text{oder} \quad C_{ik} = F_{mi} F_{mk} = \frac{\partial f_m}{\partial x_i^0} \frac{\partial f_m}{\partial x_k^0} \tag{21}$$

\underline{C} heißt der *Cauchy'sche Deformationstensor*. Mit seiner Hilfe drückt man das Abstandsquadrat zweier benachbarter Punkte im deformierten Zustand durch die Lagrangekoordinaten dieser Punkte aus. Für die Differenz $(ds)^2 - (ds_0)^2$ findet man die Darstellung:

$$(ds)^2 - (ds_0)^2 = d\underline{x}^0 \cdot [\underline{C} - \underline{E}] \cdot d\underline{x}^0 = [C_{ik} - \delta_{ik}] dx_i^0 dx_k^0 \tag{22}$$

Umgekehrt läßt sich $(ds_0)^2$ durch den Abstandsvektor im deformierten Zustand und durch die Euler-Koordinaten ausdrücken:

$$(ds_0)^2 = d\underline{x}^0 \cdot d\underline{x}^0 = (\underline{F}^{-1} \cdot d\underline{x}) \cdot (\underline{F}^{-1} \cdot d\underline{x}) = d\underline{x} \cdot \tilde{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{F}^{-1} \cdot d\underline{x}$$

oder

$$(ds_0)^2 = d\underline{x} \cdot \underline{A} \cdot d\underline{x} = A_{ik} dx_i dx_k \tag{23}$$

wobei A_{ik} die Komponenten eines symmetrischen Tensors, des *Deformationstensors von Piola*, sind:

$$\underline{A} = \tilde{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{F}^{-1} \quad \text{oder} \quad \boxed{A_{ik} = F_{mi}^{-1} F_{mk}^{-1} = \frac{\partial g_m}{\partial x_i} \frac{\partial g_m}{\partial x_k}} \tag{24}$$

Der Deformationstensor von Piola beschreibt das Abstandsquadrat zweier benachbarter Punkte im undeforinierten Zustand durch die Euler-Koordinaten dieser Punkte. Für die Differenz $(ds)^2 - (ds_0)^2$ ergibt sich jetzt:

$$(ds)^2 - (ds_0)^2 = d\underline{x} \cdot [\underline{E} - \underline{A}] \cdot d\underline{x} = [\delta_{ik} - A_{ik}] dx_i dx_k \tag{25}$$

Neben den Deformationstensenoren von Cauchy und Piola werden noch zwei weitere verwendet, die zu $\underline{\underline{A}}$ und $\underline{\underline{C}}$ inversen Tensoren:

$$\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{A}}^{-1} = \underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{\tilde{F}}} \quad \text{oder} \quad \boxed{B_{ik} = F_{im} F_{km} = \frac{\partial f_i}{\partial x_m^0} \frac{\partial f_k}{\partial x_m^0}} \quad (26)$$

und

$$\underline{\underline{H}} = \underline{\underline{C}}^{-1} = \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{\tilde{F}}}^{-1} \quad \text{oder} \quad H_{ik} = F_{im}^{-1} F_{km}^{-1} = \frac{\partial g_i}{\partial x_m} \frac{\partial g_k}{\partial x_m} \quad (27)$$

$\underline{\underline{B}}$ ist der *Deformationstensor von Green*, $\underline{\underline{H}}$ der *Deformationstensor von Finger*. In einem *elastischen Festkörper* wird der Spannungszustand von den momentanen Abständen benachbarter Teilchen bestimmt. Da diese durch die Deformationstensenoren festgelegt sind, erwarten wir einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Spannungstensor und dem Deformationstensor. Je nachdem, ob man den Spannungstensor in Lagrange-Koordinaten oder in Euler-Koordinaten darstellt, stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

In einem elastischen Festkörper ist der Spannungstensor in Lagrange-Koordinaten eine eindeutige Funktion des Tensors $\underline{\underline{C}}$ oder des Tensors $\underline{\underline{H}}$. In einem elastischen Festkörper ist der Spannungstensor in Euler-Koordinaten eine eindeutige Funktion des Tensors $\underline{\underline{A}}$ oder des Tensors $\underline{\underline{B}}$.

Da später die Euler-Koordinaten das bevorzugte Koordinatensystem bilden werden, in dem wir die elastischen (und visko-elastischen) Probleme formulieren werden, wird vorzugsweise zur Beschreibung der rheologischen Zustandsgleichung elastischer Festkörper der Deformationstensor von Green $\underline{\underline{B}}$ oder der von Piola $\underline{\underline{A}}$ herangezogen. (Ob man den Tensor $\underline{\underline{A}}$ oder $\underline{\underline{B}}$ verwendet, ist natürlich gleichgültig.)

Die Gln. (14) und (16) beschreiben die Änderung des *Linielementes* durch die Deformation. Als Nächstes wollen wir die Änderung von Volumenelementen und von Flächenelementen besprechen.

Wir betrachten die Volumenänderung eines materiellen infinitesimalen Quaders, dessen Seiten im undeformierten Zustand parallel zu den x -, y -, z -

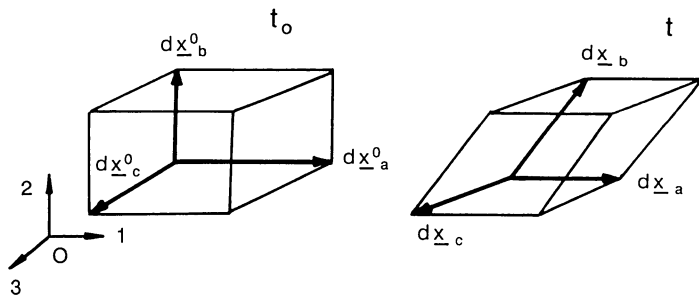


Abb. 15.4. Zur Transformation von Volumenelementen

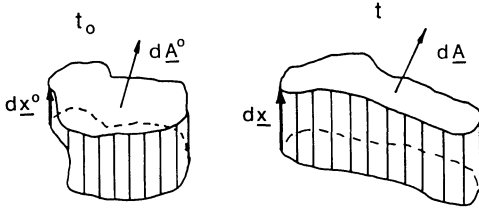


Abb. 15.5. Zur Transformation von Flächenelementen

Richtungen sind und die Längen ds_a, ds_b, ds_c besitzen. (Siehe Abb. 15.4). Er wird von den folgenden Linienelementen $d\underline{x}_a^0, d\underline{x}_b^0, d\underline{x}_c^0$ gebildet:

$$d\underline{x}_a^0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ds_a \quad d\underline{x}_b^0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} ds_b \quad d\underline{x}_c^0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} ds_c$$

Sein Volumen ist $dV_0 = ds_a ds_b ds_c$. Im deformierten Zustand geht der Quader in ein infinitesimales Parallelepiped über, das von den Linienelementen $d\underline{x}_a, d\underline{x}_b, d\underline{x}_c$ gebildet wird. Es gilt:

$$d\underline{x}_a = \underline{F} \cdot d\underline{x}_a^0 = \begin{pmatrix} F_{11} \\ F_{21} \\ F_{31} \end{pmatrix} ds_a, \quad \text{usw.}$$

Das Volumen des Parallelepipeds im deformierten Zustand ist gleich dem Spatprodukt¹ der Vektoren $d\underline{x}_a, d\underline{x}_b, d\underline{x}_c$, d.h.

$$dV = (d\underline{x}_a \times d\underline{x}_b) \cdot d\underline{x}_c = \begin{vmatrix} F_{11} & F_{21} & F_{31} \\ F_{12} & F_{22} & F_{32} \\ F_{13} & F_{23} & F_{33} \end{vmatrix} ds_a ds_b ds_c = |\tilde{\underline{F}}| dV_0 = |\underline{F}| dV_0$$

Die Änderung eines Volumenelementes durch die Deformation ist also

$$dV = \det(\underline{F}) dV_0 = \sqrt{\det(\underline{B})} dV_0 = \sqrt{\det(\underline{C})} dV_0 \quad (28)$$

Hieraus folgt, daß $\det(\underline{F})$ immer positiv sein muß. Für die Dichte gilt $\varrho dV = dm$, und da stets $dm = dm_0$ sein muß,

$$\varrho = \varrho_0 / \det(\underline{F}) \quad (29)$$

Wir wenden uns nun der Änderung von Flächenelementen durch die Deformation zu. Zu diesem Zweck betrachten wir das infinitesimale Volumen eines schiefen Zylinders, der aus einer infinitesimalen Grundfläche und einem Linienelement gebildet wird (siehe Abb. 15.5). Im undeformierten Zustand sei

¹ mit $\underline{a} \times \underline{b}$ wird das Vektorprodukt der beiden Vektoren \underline{a} und \underline{b} angedeutet; mit $|A|$ oder $\det(A)$ bzw. $\det(\underline{A})$ bezeichnen wir die Determinante der Matrix A bzw. des Tensors \underline{A} .

die Grundfläche durch ihren Flächenvektor $d\mathbf{\underline{A}}^0$ und das Linienelement $d\mathbf{\underline{x}}^0$ bestimmt, im deformierten Zustand durch $d\mathbf{\underline{A}}$ und $d\mathbf{\underline{x}}$. Das Volumen des Zylinders im undeformierten Zustand:

$dV_0 = d\mathbf{\underline{A}}^0 \cdot d\mathbf{\underline{x}}^0$ geht über in:

$$dV = d\mathbf{\underline{A}} \cdot d\mathbf{\underline{x}} = \det(\mathbf{\underline{F}}) dV_0 = \det(\mathbf{\underline{F}}) d\mathbf{\underline{A}}^0 \cdot d\mathbf{\underline{x}}^0 = \det(\mathbf{\underline{F}}) d\mathbf{\underline{A}}^0 \cdot \mathbf{\underline{F}}^{-1} \cdot d\mathbf{\underline{x}}$$

woraus folgt:

$$d\mathbf{\underline{A}} = \det(\mathbf{\underline{F}}) \mathbf{\underline{\tilde{F}}}^{-1} \cdot d\mathbf{\underline{A}}^0 \tag{30}$$

15.3 Deformationsgeschwindigkeitstensoren

Der Spannungszustand in einer rein *viskosen* (*nicht elastischen*) Flüssigkeit hängt nicht von den Abständen benachbarter Punkte, sondern von den Unterschieden ihrer Geschwindigkeiten ab. Wir betrachten deshalb zur Beschreibung viskoser Flüssigkeiten die Geschwindigkeit, mit der sich der Abstand zweier benachbarter Teilchen ändert. Ein Maß für diese Größe erhalten wir durch Differentiation von $(ds)^2$ nach der Zeit bei festgehaltenen Lagrange-Koordinaten, die sog. konvektive Zeitableitung von $(ds)^2$. Diese wird:

$$\frac{D(ds)^2}{Dt} \equiv \left(\frac{\partial(ds)^2}{\partial t} \right)_{\mathbf{x}^0} = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial x_m}{\partial x_i^0} \frac{\partial x_m}{\partial x_k^0} dx_i^0 dx_k^0 \right\} = \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial x_m}{\partial x_i^0} \frac{\partial x_m}{\partial x_k^0} \right] \right\} dx_i^0 dx_k^0$$

wegen

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial x_m}{\partial x_i^0} \right)_{\mathbf{x}^0} = \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(\frac{\partial x_m}{\partial t} \right)_{\mathbf{x}^0} = \frac{\partial \varphi_m}{\partial x_i^0}$$

läßt sich dieser Ausdruck umformen zu

$$\frac{D(ds)^2}{Dt} = 2\Delta_{ik} dx_i^0 dx_k^0 = 2d\mathbf{\underline{x}}^0 \cdot \mathbf{\underline{\Delta}} \cdot d\mathbf{\underline{x}}^0 \tag{31}$$

mit

$$\Delta_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi_m}{\partial x_i^0} \frac{\partial x_m}{\partial x_k^0} + \frac{\partial \varphi_m}{\partial x_k^0} \frac{\partial x_m}{\partial x_i^0} \right) \tag{32}$$

Durch (31) wird die konvektive Zeitableitung von $(ds)^2$ durch die Lagrange-Koordinaten des Linienelementes ausgedrückt. Die Δ_{ik} bilden die Komponenten eines symmetrischen Tensors $\mathbf{\underline{\Delta}}$, des *Deformationsgeschwindigkeitstensors in Lagrange-Darstellung*. Dieser Tensor findet im allgemeinen keine Verwendung.

Wir wollen jedoch jetzt die konvektive Zeitableitung von $(ds)^2$ in Euler-Koordinaten ausdrücken, indem wir mit Hilfe der Kettenregel

$$dx_i^0 = \frac{\partial x_i^0}{\partial x_r} dx_r \quad dx_k^0 = \frac{\partial x_k^0}{\partial x_s} dx_s$$

die Differentiale in Euler-Koordinaten einführen und finden wegen

$$\begin{aligned} \frac{D(ds)^2}{Dt} &= 2\Delta_{ik} \frac{\partial x_i^0}{\partial x_r} \frac{\partial x_k^0}{\partial x_s} dx_r dx_s \\ &= \left(\frac{\partial \varphi_m}{\partial x_i^0} \frac{\partial x_i^0}{\partial x_r} \frac{\partial x_m}{\partial x_k^0} \frac{\partial x_k^0}{\partial x_s} + \frac{\partial \varphi_m}{\partial x_k^0} \frac{\partial x_k^0}{\partial x_s} \frac{\partial x_m}{\partial x_i^0} \frac{\partial x_i^0}{\partial x_r} \right) dx_r dx_s \\ &= \left(\frac{\partial v_m}{\partial x_r} \delta_{ms} + \frac{\partial v_m}{\partial x_s} \delta_{mr} \right) dx_r dx_s = \left(\frac{\partial v_s}{\partial x_r} + \frac{\partial v_r}{\partial x_s} \right) dx_r dx_s \end{aligned}$$

die bekannte Darstellung

$$\frac{D(ds)^2}{Dt} = 2d_{ik} dx_i dx_k = 2d\underline{x} \cdot \underline{D} \cdot d\underline{x} \tag{33}$$

mit

$$d_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) \tag{34}$$

Die d_{ik} bilden die Komponenten eines symmetrischen Tensors \underline{D} , des *Deformationsgeschwindigkeitstensors in Euler-Koordinaten*.

In einer rein viskosen Flüssigkeit ist der Spannungstensor in Euler-Koordinaten eine eindeutige Funktion des Tensors \underline{D} .

Der Deformationsgeschwindigkeitstensor in Euler-Koordinaten hat in einem Zylinderkoordinatensystem die Form ([234]):

$$\begin{aligned} d_{rr} &= \frac{\partial v_r}{\partial r} & 2d_{r\vartheta} &= \frac{\partial v_\vartheta}{\partial r} - \frac{v_\vartheta}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \vartheta} & 2d_{rz} &= \frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \\ d_{\vartheta\vartheta} &= \frac{1}{r} \frac{\partial v_\vartheta}{\partial \vartheta} + \frac{v_r}{r} & 2d_{\vartheta z} &= \frac{\partial v_\vartheta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \vartheta} & d_{zz} &= \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{aligned} \tag{35}$$

und in einem Polarkoordinatensystem:

$$\begin{aligned} d_{rr} &= \frac{\partial v_r}{\partial r} & 2d_{r\vartheta} &= \frac{\partial v_\vartheta}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \vartheta} - \frac{v_\vartheta}{r} \\ 2d_{r\varphi} &= \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} - \frac{v_\varphi}{r} & d_{\vartheta\vartheta} &= \frac{1}{r} \frac{\partial v_\vartheta}{\partial \vartheta} + \frac{v_r}{r} \\ 2d_{\vartheta\varphi} &= \frac{1}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial v_\vartheta}{\partial \varphi} - \frac{\cot \vartheta}{r} v_\varphi \\ d_{\varphi\varphi} &= \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{v_r}{r} + \frac{\cot \vartheta}{r} v_\vartheta \end{aligned} \tag{36}$$

15.4 Einfache Deformations- und Strömungstypen

Einige wichtige einfache Beispiele häufig verwendeter Deformationstypen seien kurz genannt:

Zeitabhängige einfache Scherung:

Im Falle der zeitabhängigen einfachen Scherung werden ebene, zur x-Richtung senkrecht stehende Schichten des Materials geradlinig in der x-Richtung bewegt; die Größe der Verschiebung ist proportional der y-Koordinate. Die Bahngleichungen lauten:

$$x_1 = x_1^0 + x_2^0 \gamma(t) \quad x_2 = x_2^0 \quad x_3 = x_3^0 \quad (37)$$

$\gamma(t)$ darf eine beliebige stückweise differenzierbare Funktion der Zeit sein, die der Bedingung gehorcht, daß

$$\gamma(t) = 0 \quad \text{für } t \leq t_0$$

sein muß. γ heißt die *zeitabhängige Scherung*. Aus (37) findet man für das Geschwindigkeitsfeld und das Beschleunigungsfeld

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= x_2^0 \dot{\gamma}(t) & v_1 &= x_2 \dot{\gamma}(t) & \beta_1 &= x_2^0 \ddot{\gamma}(t) & b_1 &= x_2 \ddot{\gamma}(t) \\ \varphi_2 &= \varphi_3 = v_2 = v_3 = 0 & \beta_2 &= \beta_3 = b_2 = b_3 = 0 \end{aligned}$$

Deformationsgradient und Deformationstensoren werden:

$$\begin{aligned} F_{ik} &= \begin{pmatrix} 1 & \gamma(t) & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & F_{ik}^{-1} &= \begin{pmatrix} 1 & -\gamma(t) & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & C_{ik} &= \begin{pmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ \gamma & 1+\gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ A_{ik} &= \begin{pmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ -\gamma & 1+\gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & B_{ik} &= \begin{pmatrix} 1+\gamma^2 & \gamma & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & H_{ik} &= \begin{pmatrix} 1+\gamma^2 & -\gamma & 0 \\ -\gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Die Deformationsgeschwindigkeitstensoren haben die Form:

$$d_{ik} = D_{ik} = \frac{1}{2} \dot{\gamma}(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \Delta_{ik} = \frac{1}{2} \dot{\gamma}(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 2\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Wenn speziell $\gamma(t)$ eine linear mit der Zeit wachsende Funktion ist

$$\gamma(t) = q(t - t_0) \quad \text{für } t \geq t_0 \quad (38)$$

ist die Deformation beschleunigungsfrei ($\beta_1 = b_1 = 0$). Diesen Spezialfall bezeichnet man als die *einfache, nicht beschleunigte Scherströmung*. q heißt dann der *Strömungsgradient*.

Einfache lineare inkompressible Dehnung:

Bei dieser Deformation, die z. B. beim Zugversuch mit großen Deformationen realisiert ist, wird das Material homogen in der x-Richtung gedehnt und in den

dazu senkrechten Richtungen so gestaucht, daß keine Volumenänderung erfolgt. Die Bahngleichungen lauten:

$$x_1 = \lambda(t) x_1^0 \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{\lambda(t)}} x_2^0 \quad x_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda(t)}} x_3^0 \quad (39)$$

$\lambda(t)$ darf eine beliebige, stückweise differenzierbare Funktion der Zeit sein, wobei

$$\lambda(t) = 1 \quad \text{für } t \leq t_0$$

sein muß. λ heißt *Dehnverhältnis*,

$$\varepsilon(t) = \lambda(t) - 1 \quad (40)$$

heißt die *Dehnung* und

$$\varepsilon_H(t) = \ln \lambda(t) \quad (41)$$

heißt das *Hencky'sche Dehnmaß* (*die Hencky-Dehnung*).

Der Deformationsgradient und die Deformationstensoren werden:

$$F_{ik} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-1/2} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-1/2} \end{pmatrix} \quad F_{ik}^{-1} = \begin{pmatrix} \lambda^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{1/2} \end{pmatrix}$$

$$C_{ik} = \begin{pmatrix} \lambda^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-1} \end{pmatrix} = B_{ik} \quad A_{ik} = \begin{pmatrix} \lambda^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{pmatrix} = H_{ik}$$

Geschwindigkeitsfeld und Beschleunigungsfeld werden:

$$\varphi_1 = x_1^0 \dot{\lambda}(t) \quad \varphi_2 = -\frac{1}{2} x_2^0 \dot{\lambda}(t) / \lambda^{3/2} \quad \varphi_3 = -\frac{1}{2} x_3^0 \dot{\lambda}(t) / \lambda^{3/2}$$

$$v_1 = x_1 \dot{\lambda}(t) / \lambda = x_1 \dot{\varepsilon}_H(t) \quad v_2 = -\frac{1}{2} x_2 \dot{\lambda}(t) / \lambda = -\frac{1}{2} x_2 \dot{\varepsilon}_H(t)$$

$$\beta_1 = x_1^0 \ddot{\lambda}(t) \quad \beta_2 = -\frac{1}{2} x_2^0 [\ddot{\lambda}(t) - \frac{3}{2} \dot{\lambda}^2(t) / \lambda(t)] / \lambda^{3/2} \dots$$

$$b_1 = x_1 \ddot{\lambda}(t) / \lambda(t) \quad b_2 = -\frac{1}{2} x_2 [\ddot{\lambda}(t) - \frac{3}{2} \dot{\lambda}^2(t) / \lambda(t)] / \lambda(t) \dots$$

die Deformationsgeschwindigkeitstensoren werden:

$$d_{ik} = D_{ik} = \dot{\varepsilon}_H(t) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \quad \Delta_{ik} = \frac{\dot{\lambda}(t)}{\lambda^2(t)} \begin{pmatrix} \lambda^3 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}$$

Lineare homogene Deformation:

Ein Würfel, dessen Kanten parallel den Koordinatenachsen orientiert sind, wird in den drei Koordinatenrichtungen gedehnt oder gestaucht. Die Bahngleichungen lauten:

$$x_1 = \lambda_1(t) x_1^0 \quad x_2 = \lambda_2(t) x_2^0 \quad x_3 = \lambda_3(t) x_3^0 \quad (42)$$

die $\lambda_i(t)$ dürfen beliebige, stückweise differenzierbare Funktionen der Zeit sein, die der Bedingung

$$\lambda_1(t) = \lambda_2(t) = \lambda_3(t) = 1 \quad \text{für } t \leq t_0$$

gehörchen. Die λ_i heißen *Dehnverhältnisse*. Geschwindigkeits- und Beschleunigungsfeld werden

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \dot{\lambda}_1(t) x_1^0 & \varphi_2 &= \dot{\lambda}_2(t) x_2^0 & \varphi_3 &= \dot{\lambda}_3(t) x_3^0 \\ v_1 &= x_1 \dot{\lambda}_1(t) / \lambda_1(t) & v_2 &= x_2 \dot{\lambda}_2(t) / \lambda_2(t) & v_3 &= x_3 \dot{\lambda}_3(t) / \lambda_3(t) \\ \beta_1 &= \ddot{\lambda}_1(t) x_1^0 & \beta_2 &= \ddot{\lambda}_2(t) x_2^0 & \beta_3 &= \ddot{\lambda}_3(t) x_3^0 \\ b_1 &= \ddot{\lambda}_1(t) / \lambda_1(t) & b_2 &= \ddot{\lambda}_2(t) / \lambda_2(t) & b_3 &= \ddot{\lambda}_3(t) / \lambda_3(t) \end{aligned}$$

Deformationsgradient und Deformationstensoren sind

$$\begin{aligned} F_{ik} &= \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} & F_{ik}^{-1} &= \begin{pmatrix} \lambda_1^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^{-1} \end{pmatrix} \\ C_{ik} &= \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^2 \end{pmatrix} = B_{ik} & A_{ik} &= \begin{pmatrix} \lambda_1^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^{-2} \end{pmatrix} = H_{ik} \end{aligned}$$

und die Deformationsgeschwindigkeitstensoren:

$$d_{ik} = D_{ik} = \begin{pmatrix} \dot{\lambda}_1 / \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\lambda}_2 / \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\lambda}_3 / \lambda_3 \end{pmatrix} \quad \Delta_{ik} = \begin{pmatrix} \dot{\lambda}_1 \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\lambda}_2 \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\lambda}_3 \lambda_3 \end{pmatrix}$$

15.5 Dynamik deformierbarer Medien; die Erhaltungssätze

Die hiernach zu besprechenden Gesetze (die Grundgesetze der Dynamik deformierbarer Medien) gelten für alle deformierbaren Stoffe unabhängig von ihrer Konsistenz (also für Flüssigkeiten, Gase, Festkörper, polymere Substanzen im festen und geschmolzenen Zustand). Es handelt sich bei diesen Gesetzen um die Erhaltungssätze von Masse, Impuls, Drehimpuls, Energie usw. Eine sehr elegante Darstellung dieser Materie, in der alle Erhaltungssätze abgeleitet werden, findet der Leser in [235]. Wir folgen dieser Darstellung, allerdings in sehr verkürzter Form.

Wir betrachten ein Zustandsfeld $a(x; t)$, das eine Dichte einer extensiven Größe A darstellt. Dann gilt für die Menge A dieser extensiven Größe in einem raumfesten Volumen V

$$A = \int_V a(x; t) d\tau$$

wobei $d\tau$ das Volumenelement (in Euler-Koordinaten) ist. Die Änderung von A pro Zeiteinheit setzt sich aus der Menge $d_e A/dt$, die über den Rand von V pro Zeiteinheit ausgetauscht wird, und der pro Zeiteinheit in V erzeugten (oder vernichteten) Menge $d_i A/dt$ zusammen. Es sei $q_a(\underline{x}; t)$ die lokale Quellstärke von A , dann gilt:

$$\frac{d_i A}{dt} = \int_V q_a(\underline{x}; t) d\tau$$

Es sei weiter $\underline{j}_a(\underline{x}; t)$ die Stromdichte der Größe A , definiert durch die Bedingung, daß

$$\underline{j}_a(\underline{x}; t) \cdot d\underline{f}$$

die Menge von A ist, die pro Zeiteinheit durch das Flächenelement $d\underline{f}$ von innen nach außen hindurchtritt. Dann gilt

$$\frac{d_e A}{dt} = \oint_O \underline{j}_a(\underline{x}; t) \cdot d\underline{f},$$

wobei das Integral über die Oberfläche O des Volumens V zu erstrecken ist. Wir setzen

$$\frac{dA}{dt} = - \frac{d_e A}{dt} + \frac{d_i A}{dt}$$

Das Minuszeichen im ersten Term rechts sorgt dafür, daß der Term positiv ist, wenn \underline{j}_a antiparallel zu $d\underline{f}$ ist, d.h. wenn die Quantität A in V hineinströmt. Anwendung des Gauß'schen Satzes und Übergang zu beliebig kleinen Volumina ergibt schließlich den *Erhaltungssatz für A*:

$$\frac{\partial a(\underline{x}; t)}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{j}_a(\underline{x}; t) = q_a(\underline{x}; t) \tag{43}$$

∇ ist der Nabla-Operator. Gl. (43) ist der Erhaltungssatz für die volumenspezifische Dichte $a(\underline{x}; t)$ der extensiven Größe A .

Man kann auch eine auf die Masseneinheit bezogene Dichte der extensiven Größe A definieren durch die Gleichung

$$\hat{a}(\underline{x}; t) = a(\underline{x}; t)/\varrho(\underline{x}; t), \tag{44}$$

wobei $\varrho(\underline{x}; t)$ die Dichte des Mediums darstellt, das sich zum Zeitpunkt t gerade in \underline{x} befindet. Um einen Erhaltungssatz für die massenspezifische Dichte von A abzuleiten, führt man zuerst die *substantielle Ableitung von A* ein:

$$\frac{Da(\underline{x}; t)}{Dt} = \frac{\partial a(\underline{x}; t)}{\partial t} + \underline{v}(\underline{x}; t) \cdot \nabla a(\underline{x}; t) \tag{45}$$

Die substantielle Ableitung von a (auch *konvektive Ableitung von A*) gibt die Änderung von a , wenn man die Entwicklung von a für das zur Zeit t am Ort \underline{x} beobachtete Massenelement studiert (d. h. die Zeitableitung von a bei konstant gehaltenen Lagrange-Koordinaten bildet). Zwei Beispiele solcher substantiellen Ableitungen haben wir in den Gln. (14.18) und (15.9) bzw. (15.11) bereits kennengelernt.

Unter Verwendung der substantiellen Ableitung erhält man [235], die Bilanzgleichung der massenspezifischen Dichte \hat{a} :

$$\rho \frac{D\hat{a}(\underline{x}; t)}{Dt} + \nabla \cdot [\underline{j}_a(\underline{x}; t) - a(\underline{x}; t) \underline{v}(\underline{x}; t)] = q_a(\underline{x}; t) \tag{46}$$

Der zweite Ausdruck auf der linken Seite ist die Divergenz der *konduktiven Stromdichte von A*

$$\underline{J}_a = \underline{j}_a - a \underline{v} \tag{47}$$

d.h. der Stromdichte von A relativ zu \underline{v} , also die Menge von A, die pro Zeiteinheit durch eine mitbewegte Fläche, senkrecht zu \underline{J}_a , hindurchtritt. Wir werden nun die Bilanzgleichungen (43) oder (46) auf verschiedene extensive Größen anwenden. Dabei werden wir uns auf den Fall beschränken, daß das strömende Medium nur eine einzige Stoffkomponente enthält.

Die Kontinuitätsgleichung (Erhaltung der Masse):

Es sei $a(\underline{x}; t)$ die Massendichte $\rho(\underline{x}; t)$. Dann ist die zugehörige extensive Größe die gesamte Masse M, die Stromdichte $\underline{j}_a = \rho \underline{v}$ und die lokale Quellstärke ist Null. Gl. (43) ergibt die *Kontinuitätsgleichung*.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v}) = 0 \tag{48}$$

oder, unter Verwendung von (45), in der Form der substantiellen Dichteänderung

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \operatorname{div}(\underline{v}) = 0 \tag{49}$$

Führt man das spezifische Volumen

$$v = 1/\rho \tag{50}$$

ein, dann wird die substantielle Änderung des spezifischen Volumens

$$\frac{1}{v} \frac{Dv}{Dt} = \operatorname{div}(\underline{v}), \tag{51}$$

woraus man ersieht, daß die Divergenz des Geschwindigkeitsfeldes die relative substantielle zeitliche Änderung des spezifischen Volumens beschreibt.

Für uns ist besonders der Spezialfall interessant, daß das Medium *inkompressibel ist* ($\rho = \text{konstant}$). Dann wird die Kontinuitätsgleichung

$$\operatorname{div}(\underline{v}) = 0 \tag{52}$$

Diese Gleichung lautet für ein kartesisches Koordinatensystem:

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \tag{53}$$

für ein Zylinderkoordinatensystem:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial (rv_r)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\vartheta}{\partial \vartheta} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \tag{54}$$

und für ein räumliches Polarkoordinatensystem:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 v_r) + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (v_\vartheta \sin \vartheta) + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} = 0 \tag{55}$$

Die Bewegungsgleichungen (Erhaltung des Impulses):

Es sei a ($\underline{x}; t$) die i -te Komponente der Impulsdichte des Massenelementes, d. h. $a = \varrho v_i$. Die konduktive Stromdichte der i -ten Impulskomponente habe die drei Komponenten $-\sigma_{i1}, -\sigma_{i2}, -\sigma_{i3}$, d. h. es sei:

$$\underline{j}_i = -(\sigma_{i1}, \sigma_{i2}, \sigma_{i3}) \quad \text{und} \quad \underline{j}_{a,i} = \underline{j}_i + \varrho v_i \underline{v}$$

Den Quellterm von A bezeichnen wir mit F_i . Dann erhalten wir aus der Bilanzgleichung in der Form (46) die Beziehung

$$\varrho \frac{Dv_i}{Dt} - \nabla_k \sigma_{ik} = F_i$$

Eine analoge Gleichung gilt auch für die beiden anderen Komponenten der Impulsdichte, so daß man alle drei Gleichungen vektoriell zusammenfassen kann:

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{\tilde{\Sigma}} + \underline{F} = \varrho \frac{D\underline{v}}{Dt} = \varrho \underline{b} \tag{56}$$

Dies sind die *Bewegungsgleichungen* in Euler-Koordinaten in invarianter Form. Sie sind der Ausdruck der Erhaltung des Impulses. Die σ_{ik} bilden die kartesischen Komponenten eines Tensors $\underline{\tilde{\Sigma}}$, den man als *Spannungstensor* bezeichnet¹. \underline{F} ist das Vektorfeld der an der Materie direkt angreifenden Volumenkräfte. Ein Beispiel wäre die Schwerkraft oder die Zentrifugalkraft in einem rotierenden System. $D\underline{v}/Dt$ bzw. \underline{b} sind die in (9) dargestellten Beschleunigungen. In kartesischen Koordinaten lauten die Bewegungsgleichungen

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} + F_i = \varrho b_i \quad ; \tag{57}$$

die Darstellung der Bewegungsgleichungen in Zylinderkoordinaten und in Polarkoordinaten wurde bereits in Gl. (10.6) und (10.8) gegeben.

¹ Der in [235] eingeführte Spannungstensor $\underline{\tau}$ ist mit dem transponierten Tensor $\underline{\tilde{\Sigma}}$ identisch. Wir haben die Definition des Spannungstensors so gewählt, daß die Transformationsgleichung für die Spannungen möglichst einfach wird (Gl. (58)).

Die Größe σ_{ik} gibt den Fluß der i -ten Impulskomponente pro Zeiteinheit und pro Flächeneinheit durch eine Fläche normal zur k -Richtung an. Dies ist aber gerade die i -te Komponente der Kraft pro Flächeneinheit (d. h. der Spannung) auf eine Fläche normal zur k -Richtung. Die Spannung \underline{s} auf eine Fläche mit dem Normalenvektor \underline{n} ist dann gegeben durch:

$$\underline{s} = \underline{S} \cdot \underline{n} \quad \text{oder in Komponenten} \quad s_i = \sigma_{ik} n_k \quad (58)$$

wobei n_i die Komponenten des Normalenvektors \underline{n} sind.

Symmetrie des Spannungstensors (Erhaltung des Drehimpulses):

Es sei $a(\underline{x}; t)$ die i -te Komponente der Drehimpulsdichte des Massenelementes d. h.¹

$$a(\underline{x}; t) = l_i = \varrho (\underline{x} \times \underline{v})_i = \varrho \varepsilon_{ijk} x_j v_k$$

Die konduktive Stromdichte von l_i ist dann ein Vektor mit den Komponenten (m_{i1}, m_{i2}, m_{i3}) mit

$$m_{ik} = -\varepsilon_{irs} x_r \sigma_{sk}$$

Der Quellterm sei M_i ; dann findet man für die Erhaltungsgleichung von l_i aus Gl. (46):

$$\varepsilon_{ijk} \sigma_{kj} + \varepsilon_{ijk} x_j \frac{\partial \sigma_{ks}}{\partial x_s} + M_i = \varrho \varepsilon_{ijk} x_j \frac{Dv_k}{Dt} = \varrho \varepsilon_{ijk} x_j b_k \quad (59)$$

Dies ist die i -te Komponente einer invarianten Gleichung, die die Erhaltung des Drehimpulses ausdrückt. \underline{M} ist dabei das Vektorfeld des an der Materie direkt angreifenden Drehimpulses. In dieser Form wird das Erhaltungsgesetz jedoch fast nie angewendet, da man für die größte Zahl aller Stoffe annehmen darf, daß der Spannungstensor symmetrisch ist.

Wenn die Massenelemente keinen inneren Drehimpuls tragen können, d. h. wenn Momente nicht über große Abstände durch das Material übertragen werden können, muß das Moment der Kräfte, die auf ein einzelnes Volumenelement wirken, verschwinden, d. h. es muß der *Spannungstensor symmetrisch* sein:

$\sigma_{ik} = \sigma_{ki} \quad \text{für alle } i, k$

(60)

Diese Bedingung gilt auch für die gemischten Komponenten des Spannungstensors in krummlinigen Koordinatensystemen. Diese Gleichung tritt dann an die Stelle von (59) für die Erhaltung des Drehimpulses. In diesem Fall wird das Vektorfeld des an der Materie angreifenden Drehimpulses nur vom Vektorfeld der an der Materie direkt angreifenden Volumenkräfte erzeugt.

¹ Diese Schreibweise ist eine Abkürzung für das Vektorprodukt der beiden Vektoren \underline{x} und \underline{v} mit Hilfe des Tensors ε_{ijk} , dessen kartesische Komponenten folgendermaßen definiert sind: $\varepsilon_{ijk} = +1 (-1)$, wenn ijk eine gerade (ungerade) Permutation von 123 ist, und $\varepsilon_{ijk} = 0$, wenn zwei Indizes gleich sind.

Dies sieht man, wenn man Gl. (57) mit $\varepsilon_{ijk} x_j$ multipliziert und das Resultat von Gl. (59) abzieht. Es folgt:

$$\varepsilon_{ijk} \sigma_{kj} = \varepsilon_{ijk} x_j F_k - M_i$$

Wenn der Spannungstensor symmetrisch ist, verschwindet die linke Seite dieser Gleichung und es gilt $\underline{M} = (\underline{x} \times \underline{F})$.

Wir werden im allgemeinen annehmen, daß der Spannungstensor für die von uns betrachteten Polymerschmelzen und polymeren Netzwerke symmetrisch ist und Gl. (60) zugrunde legen.

Stoffe, für die Gl. (60) nicht gilt, heißen *Cosserath-Medien*. Für diese muß Gl. (59) als Drehimpulsbilanz verwendet werden. Cosserath-Medien sind z. B. mit langen, dünnen Nadeln gefüllte Komposit-Stoffe oder Materiale, die starke Dipole aufweisen und unter dem Einfluß von äußeren Feldern orientiert werden (Ferrofluide).

Die Energiebilanz (Der erste Hauptsatz der Thermodynamik):

Die *Energiedichte* des Systems sei $e(\underline{x}; t)$; sie enthält einen Anteil der kinetischen Energie der Teilchen, der durch $\rho v^2/2$ gegeben ist und die *innere Energiedichte* $u(\underline{x}; t)$:

$$e(\underline{x}; t) = \frac{1}{2} \rho v^2 + u(\underline{x}; t) \tag{61}$$

Die Quelldichte für die Energie wird durch die direkt angreifenden äußeren Kräfte hervorgerufen; diese leisten pro Zeiteinheit die Arbeit

$$q_e = \underline{v} \cdot \underline{F}$$

Bezeichnen wir die konduktive Stromdichte der Energie mit \underline{J}_e , dann wird die Energiebilanz für die massenspezifische Energiedichte

$$\rho \frac{D\hat{e}}{Dt} + \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_e = \underline{v} \cdot \underline{F} \tag{62}$$

und es gilt nach (61)

$$\rho \frac{D\hat{u}}{Dt} = \rho \frac{D\hat{e}}{Dt} - \rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} v^2 \right)$$

Man erhält für den zweiten Term auf der rechten Seite unter Verwendung der Bewegungsgleichungen (56) und der Symmetriebedingung für den Spannungstensor (60):

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) = \underline{\nabla} \cdot (\underline{v} \cdot \underline{S}) + \underline{v} \cdot \underline{F} - \underline{S} : \underline{D} \tag{63}$$

wobei $\underline{S} : \underline{D}$ das doppelt-verjüngte Produkt des Spannungstensors mit dem Deformationsgeschwindigkeitstensor darstellt:

$$\underline{S} : \underline{D} = \sigma_{ik} d_{ki} \tag{64}$$

(63) ist die Bilanzgleichung der kinetischen Energiedichte. Dabei ist $\underline{v} \cdot \underline{F} - \underline{S} : \underline{D}$ die Quelldichte und $-\underline{v} \cdot \underline{S}$ die Stromdichte für die kinetische Energie.

Für die massenspezifische innere Energie erhalten wir durch Kombination von (62) und (63) die Bilanzgleichung:

$$\rho \frac{D\hat{u}}{Dt} + \underline{\nabla} \cdot \underline{Q} = \underline{S} : \underline{D} \tag{65}$$

wobei

$$\underline{Q} = \underline{J}_e + \underline{v} \cdot \underline{S} \tag{66}$$

die konduktive Stromdichte der inneren Energie darstellt. Die konduktive Stromdichte der Gesamtenergie \underline{J}_e setzt sich additiv aus \underline{Q} und der konduktiven Stromdichte der kinetischen Energie $-\underline{v} \cdot \underline{S}$ zusammen.

Die konduktive Stromdichte der inneren Energie setzt man proportional dem Gradienten des Temperaturfeldes an

$$\underline{Q} = -\lambda \underline{\nabla} T \tag{67}$$

und erhält somit für die Bilanzgleichung der inneren Energie

$$\boxed{\rho \frac{D\hat{u}}{Dt} - \underline{\nabla} \cdot (\lambda \underline{\nabla} T) = \underline{S} : \underline{D}} \tag{68}$$

Diese Bilanzgleichung entspricht dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (die Zunahme der inneren Energie ist die Summe aus zugeführter Wärmemenge und der am System von den äußeren Kräften geleisteten Arbeit).

Aus Gl. (13.2) erhält man den Zusammenhang zwischen der zeitlichen Änderung der spezifischen inneren Energie und der Temperatur bei konstantem Volumen zu

$$\frac{D\hat{u}}{Dt} = c_v \frac{DT}{Dt}$$

und deshalb läßt sich (68) auch schreiben als

$$\boxed{\rho c_v \frac{DT}{Dt} - \underline{\nabla} \cdot (\lambda \underline{\nabla} T) = \underline{S} : \underline{D}} \tag{69}$$

In dieser Form wird die Energiebilanz angewendet, wenn man die Temperaturverteilung in einer strömenden Flüssigkeit als Folge der inneren Reibung berechnen will.

Die rheologische Zustandsgleichung

Die bisher behandelten Erhaltungssätze reichen allein noch nicht aus, um Probleme der Deformation und des Fließens visko-elastischer Stoffe unter dem

Einfluß von äußeren Kräften zu behandeln. Dies sieht man, wenn man die Anzahl der unbekanntes Feldfunktionen mit der Anzahl unabhängiger Gleichungen vergleicht. Die zu bestimmenden Feldfunktionen sind im allgemeinen Fall:

Die Komponenten des Spannungstensors $\sigma_{ik}(\underline{x}; t)$	Anzahl	9
die Lagrangekoordinaten $g_i(\underline{x}; t)$ oder		
das Geschwindigkeitsfeld $v_i(\underline{x}; t)$		3
das Temperaturfeld $T(\underline{x}; t)$		1
das spezifische Volumen $v(\underline{x}; t)$		1
	zusammen	14

Wir haben also 14 unbekanntes Feldfunktionen. Zu deren Berechnung stehen folgende Differentialgleichungen zur Verfügung:

die Bewegungsgleichungen (56)	Anzahl unabhängiger Gleichungen	3
die Drehimpulserhaltung (60)		3
die Kontinuitätsgleichung (48)		1
die Energiebilanz (69)		1
	zusammen	8

Es fehlen deshalb zur vollständigen Bestimmung des Problemes 6 Gleichungen. Dies sind die Zusammenhänge zwischen den Komponenten des – symmetrischen – Spannungstensors und den Komponenten des Green’schen Deformationstensors B_{ik} oder den Komponenten des Deformationsgeschwindigkeitstensors d_{ik} . Diese Zusammenhänge können die Form von Differentialgleichungen oder von Integralgleichungen haben. Wir deuten sie vorläufig symbolisch folgendermaßen an:

$$\boxed{\sigma_{ik}(\underline{x}; t) \leftrightarrow B_{ik}(\underline{x}; t) \quad \text{oder} \quad d_{ik}(\underline{x}; t)} \quad (70)$$

Während die Erhaltungsgleichungen für alle Stoffe die gleiche Form haben, kommt die Konsistenz des betrachteten Stoffes in dem Gleichungssystem (70) zum Ausdruck, das deshalb auch *die rheologische Zustandsgleichung* genannt wird. In der Form der rheologischen Zustandsgleichung unterscheiden sich also elastische von viskosen oder visko-elastischen Stoffen, Festkörper von Flüssigkeiten oder Gasen usw.

Nicht in allen Fällen ist es notwendig, alle 14 Gleichungen zur Berechnung heranzuziehen. Ein häufig vorkommender Spezialfall ist der des inkompressiblen Mediums, bei dem die Volumenänderung gegen die Formänderungen vernachlässigt werden darf. In diesem Fall ist das spezifische Volumen zeitlich

und örtlich konstant, und die Kontinuitätsgleichung entartet zur Gl. (52), die die Menge der zulässigen Strömungsformen auf die inkompressiblen Strömungen beschränkt.

Eine weitere Vereinfachung kann sich dadurch ergeben, daß die Temperatur überall konstant ist, und durch die innere Reibung keine signifikante Temperaturerhöhung hervorgerufen wird. In diesem Fall entfällt die Temperatur als abhängige Variable, und die Energiebilanz (69) ist identisch erfüllt.

15.6 Hauptachsentransformation des Spannungstensors

Bevor wir die Gestalt der rheologischen Zustandsgleichung diskutieren können, müssen wir die Hauptachsentransformation symmetrischer Tensoren und ihre Invarianten besprechen. Dies soll am Beispiel des Spannungstensors erläutert werden.

Kennt man die kartesischen Komponenten des Spannungstensors in einem Punkt \underline{x} , dann kann man den Spannungsvektor \underline{s} auf eine willkürliche Fläche mit der Flächennormalen \underline{n} durch diesen Punkt berechnen (Gl. (58)). Es erhebt sich nun die Frage: Gibt es Richtungen \underline{n} , so daß die Spannung $\underline{s}(\underline{n})$ parallel der Flächennormalen ist? Anders ausgedrückt: Gibt es Flächen, an denen nur Normalspannungen, aber keine Scherspannungen angreifen, und welche Richtungen haben diese Flächen? Dies ist das Problem der *Hauptachsentransformation des Spannungstensors*.

Sind die Vektoren \underline{s} und \underline{n} parallel, dann gilt

$$\underline{s} = \lambda \underline{n} \quad \text{oder} \quad s_i = \lambda n_i \quad (71)$$

wobei λ ein beliebiger Skalar ist. Setzt man Gl. (58) in (71) ein, dann ergibt sich folgendes Gleichungssystem für die drei Richtungskosinusse des Normalenvektors \underline{n} :

$$\begin{aligned} (\sigma_{11} - \lambda) n_1 + \sigma_{12} n_2 + \sigma_{13} n_3 &= 0 \\ \sigma_{21} n_1 + (\sigma_{22} - \lambda) n_2 + \sigma_{23} n_3 &= 0 \\ \sigma_{31} n_1 + \sigma_{32} n_2 + (\sigma_{33} - \lambda) n_3 &= 0 \end{aligned} \quad (72)$$

(72) stellt ein lineares, homogenes Gleichungssystem für die gesuchte Flächennormale dar. n_1, n_2, n_3 sind die Unbekannten, die σ_{ik} sind als gegeben zu betrachten und der Parameter λ darf frei gewählt werden. (72) hat dann und nur dann eine nicht-triviale Lösung, wenn die Determinante des Gleichungssystems verschwindet, d.h. wenn

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} - \lambda & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} - \lambda & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (73)$$

ist. Dies ist eine Gleichung dritten Grades für λ . Entwicklung der Determinante nach Potenzen von λ führt zur sog. *Säkulargleichung*:

$$-\lambda^3 + I_\sigma \lambda^2 - II_\sigma \lambda + III_\sigma = 0 \quad (74)$$

Die Größen I_σ , II_σ , III_σ sind Abkürzungen für die Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
 I_\sigma &= \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} \\
 II_\sigma &= \sigma_{11}\sigma_{22} - \sigma_{12}\sigma_{21} + \sigma_{22}\sigma_{33} - \sigma_{23}\sigma_{32} + \sigma_{33}\sigma_{11} - \sigma_{31}\sigma_{13} \\
 III_\sigma &= \det(\underline{\underline{S}}) = \sigma_{11}\sigma_{22}\sigma_{33} + \sigma_{12}\sigma_{23}\sigma_{31} + \sigma_{13}\sigma_{32}\sigma_{21} \\
 &\quad - \sigma_{11}\sigma_{23}\sigma_{32} - \sigma_{22}\sigma_{13}\sigma_{31} - \sigma_{33}\sigma_{12}\sigma_{21}
 \end{aligned} \tag{75}$$

und heißen die drei *Invarianten des Spannungstensors*. Wenn die Komponenten des Spannungstensors bekannt sind, können die Invarianten berechnet werden, und die Säkulargleichung liefert drei Wurzeln für λ . Wenn der Tensor $\underline{\underline{S}}$ symmetrisch ist, sind alle drei Wurzeln reell.

Wir bezeichnen diese Wurzeln mit

$$\lambda = \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3;$$

sie heißen *Hauptspannungen* oder *die Eigenwerte des Spannungstensors*. Zu jeder dieser drei Wurzeln gibt es dann eine (nicht-triviale) Lösung des Gleichungssystems (72):

Für:	Lösung für den Normalenvektor:	Gleichungssystem:
$\lambda = \sigma_1:$	$\underline{n} = \underline{n}^{(1)} = (n_1^{(1)}, n_2^{(1)}, n_3^{(1)})$	$\sigma_{ik} n_k^{(1)} = \sigma_1 n_i^{(1)}$
$\lambda = \sigma_2:$	$\underline{n} = \underline{n}^{(2)} = (n_1^{(2)}, n_2^{(2)}, n_3^{(2)})$	$\sigma_{ik} n_k^{(2)} = \sigma_2 n_i^{(2)}$
$\lambda = \sigma_3:$	$\underline{n} = \underline{n}^{(3)} = (n_1^{(3)}, n_2^{(3)}, n_3^{(3)})$	$\sigma_{ik} n_k^{(3)} = \sigma_3 n_i^{(3)}$

(76)

Die drei Einheitsvektoren $\underline{n}^{(1)}$, $\underline{n}^{(2)}$, $\underline{n}^{(3)}$ heißen *Hauptspannungsrichtungen*. Wenn die drei Hauptspannungen voneinander verschieden sind, stehen alle drei Hauptspannungsrichtungen aufeinander senkrecht. Man zeigt leicht, daß aus der Annahme $\sigma_1 \neq \sigma_2$ folgt, daß das Skalarprodukt der beiden Einheitsvektoren $\underline{n}^{(1)}$ und $\underline{n}^{(2)}$ verschwindet. Zu diesem Zwecke multipliziert man die erste der Gleichungen des Gleichungssystems (76) mit $n_i^{(2)}$, die zweite Gleichung mit $n_i^{(1)}$, summiert jeweils über den Index i und zieht die beiden Gleichungen voneinander ab. Wegen der Symmetrie des Spannungstensors resultiert dann:

$$\begin{aligned}
 (\sigma_1 - \sigma_2) \cdot n_i^{(1)} n_i^{(2)} &= 0 && \text{oder wegen} && \sigma_1 \neq \sigma_2 \\
 \text{auch} & n_i^{(1)} n_i^{(2)} = 0 && \text{q.e.d.} &&
 \end{aligned}$$

Man kann dann $\underline{n}^{(1)}$, $\underline{n}^{(2)}$, $\underline{n}^{(3)}$ als Basisvektoren eines neuen Koordinatensystemes wählen, des *Hauptachsensystemes des Spannungstensors*. Im Hauptachsensystem haben die Komponenten des Spannungstensors die Werte

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \tag{77}$$

und seine Matrix ist auf Diagonalform.

Wenn $\sigma_1 = \sigma_2 \neq \sigma_3$ ist, dann ist jede zu $\underline{n}^{(3)}$ senkrechte Richtung eine Hauptachsenrichtung, und jedes kartesische Koordinatensystem mit einer Achsenrichtung parallel zu $\underline{n}^{(3)}$ ist ein Hauptachsensystem. Wenn $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ ist, dann ist jede Richtung eine Hauptachsenrichtung und jedes kartesische Koordinatensystem ein Hauptachsensystem.

Der Name Invariante für die drei Ausdrücke (75) deutet ihre Unabhängigkeit von der Wahl des Koordinatensystems an. Wir betrachten außer dem ursprünglichen kartesischen Koordinatensystem mit den Grundvektoren $\underline{e}_1, \underline{e}_2, \underline{e}_3$ noch ein hierzu gedrehtes kartesisches Koordinatensystem (das „gestrichene“ Koordinatensystem) mit den Grundvektoren $\underline{e}'_1, \underline{e}'_2, \underline{e}'_3$. Seien die Komponenten eines Vektors \underline{x} im ursprünglichen Koordinatensystem x_1, x_2, x_3 und im gestrichenen System x'_1, x'_2, x'_3 , so gelten die Gleichungen

$$x'_i = a_{ij} x_j \tag{78}$$

wobei $a_{ij} = (\underline{e}'_i \cdot \underline{e}_j)$ der Kosinus des Winkels zwischen der neuen i-Richtung und der alten j-Richtung ist. Für die Komponenten eines Tensors gilt entsprechend die Transformationsregel:

$$\sigma'_{ik} = a_{ij} a_{kl} \sigma_{jl} \tag{79}$$

oder, wenn man die Matrix mit den Koeffizienten a_{ik} mit A und die Matrices mit den Koeffizienten σ_{ik} bzw. σ'_{ik} mit S und S' bezeichnet, als Matrixgleichung geschrieben:

$$S' = A \cdot S \cdot \tilde{A} \tag{79'}$$

wobei \tilde{A} die zu A transponierte Matrix bedeutet. Da es sich um eine Drehung handelt, ist die Matrix A orthogonal, d. h. sie gehorcht den Bedingungen:

$$\begin{aligned} A \cdot \tilde{A} = E & \quad \text{und} \quad \tilde{A} \cdot A = E & \quad \text{oder} & \tag{80} \\ a_{ik} a_{il} = \delta_{kl} & \quad \text{und} \quad a_{ik} a_{il} = \delta_{kl} \end{aligned}$$

Obwohl jede einzelne Tensorkomponente sich bei der Drehung nach Gl. (79) transformiert, bleiben doch die Kombinationen $I_\sigma, II_\sigma, III_\sigma$ unverändert, d. h. es gelten die Gleichungen:

$$I'_\sigma = I_\sigma \quad II'_\sigma = II_\sigma \quad III'_\sigma = III_\sigma \tag{81}$$

Die Gültigkeit dieser Gleichungen läßt sich beweisen, indem man (79) in (75) einsetzt und von der Orthogonalität der Matrix A Gebrauch macht. Dies gelingt leicht für die erste und die dritte Invariante:

$$\begin{aligned} I'_\sigma &= \sigma'_{11} + \sigma'_{22} + \sigma'_{33} = \sigma'_{ii} = a_{ik} a_{il} \sigma_{kl} = \delta_{kl} \sigma_{kl} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = I_\sigma \\ III'_\sigma &= \det(A \cdot S \cdot \tilde{A}) = \det(A) \det(S) \det(\tilde{A}) = \det(A \cdot \tilde{A}) \det(S) \\ &= \det(S) = III_\sigma \end{aligned}$$

Der Beweis für die zweite Invariante ist etwas langwieriger. Ein viel eleganterer Beweis der Gl. (81) folgt aus der Säkulargleichung. Diese Gleichung bestimmt die Werte der Hauptspannungen $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$; die Hauptspannungen können jedoch nicht von der Orientierung des Ausgangskordinatensystems abhän-

gen, sondern müssen gegenüber Drehungen dieses Koordinatensystems invariant sein (sie sind ja invariante Eigenschaften des Tensors \underline{S} an der Stelle \underline{x}). Deshalb können auch die Koeffizienten von Gl. (74) nicht von der Wahl des Koordinatensystems abhängen; und diese Koeffizienten sind ja gerade die Invarianten.

Da die Gl. (74) die Nullstellen $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ besitzt, gilt

$$-\lambda^3 + I_\sigma \lambda^2 - II_\sigma \lambda + III_\sigma = -(\lambda - \sigma_1)(\lambda - \sigma_2)(\lambda - \sigma_3)$$

Koeffizientenvergleich nach Potenzen von λ liefert:

$$\begin{aligned} I_\sigma &= \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \\ II_\sigma &= \sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_3 \sigma_1 \\ III_\sigma &= \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \end{aligned} \tag{82}$$

woraus ebenfalls die Invarianz von $I_\sigma, II_\sigma, III_\sigma$ folgt.

Schließlich leiten wir aus der Säkulargleichung noch eine Gleichung für den Tensor \underline{S} selbst ab. Diese Gleichung heißt *Caley-Hamilton Gleichung* und lautet:

$$-\underline{S}^3 + I_\sigma \underline{S}^2 - II_\sigma \underline{S} + III_\sigma \underline{E} = \underline{0} \tag{83}$$

Der Tensor \underline{S} und die Matrix seiner Komponenten gehorchen derselben Gleichung wie die Eigenwerte. Allerdings ist \underline{E} jetzt der Einheitstensor und $\underline{0}$ der Nulltensor. Der Beweis der Gleichung von Caley-Hamilton ist einfach. Wenn die Gleichung im Hauptachsensystem gilt, dann gilt sie auch in jedem beliebigen Koordinatensystem. Es genügt daher, sie für das Hauptachsensystem zu beweisen. Wir stellen fest, daß zugleich mit dem Tensor \underline{S} auch der Tensor \underline{S}^2 und der Tensor \underline{S}^3 auf Hauptachsen sind. Im Hauptachsensystem lautet die Gl. (83):

$$\begin{aligned} - \begin{pmatrix} \sigma_1^3 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2^3 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3^3 \end{pmatrix} + I_\sigma \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3^2 \end{pmatrix} - II_\sigma \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \\ + III_\sigma \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Für die Nicht-Diagonalelemente lautet diese Gleichung einfach $0 = 0$; für die Diagonalelemente lautet sie

$$-\sigma_i^3 + I_\sigma \sigma_i^2 - II_\sigma \sigma_i + III_\sigma = 0 \quad \text{für } i = 1, 2, 3$$

und diese Gleichung ist für alle i erfüllt, da die σ_i ja Lösungen der Säkulargleichung sind.

Die Gleichung von Caley-Hamilton ist besonders wichtig. Man kann mit ihrer Hilfe jede Potenz des Spannungstensors durch eine Linearkombination von \underline{E} ,

$\underline{\underline{S}}$ und $\underline{\underline{S}}^2$ ausdrücken, wobei die Koeffizienten skalare Funktionen der Invarianten sind. Beispiele sind:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{S}}^3 &= \text{III}_\sigma \underline{\underline{E}} - \text{II}_\sigma \underline{\underline{S}} + \text{I}_\sigma \underline{\underline{S}}^2 \\ \underline{\underline{S}}^4 &= \text{III}_\sigma \underline{\underline{S}} - \text{II}_\sigma \underline{\underline{S}}^2 + \text{I}_\sigma \underline{\underline{S}}^3 = \text{I}_\sigma \text{III}_\sigma \underline{\underline{E}} + (\text{III}_\sigma - \text{I}_\sigma \text{II}_\sigma) \underline{\underline{S}} + (\text{I}_\sigma^2 - \text{II}_\sigma) \underline{\underline{S}}^2 \\ \underline{\underline{S}}^{-1} &= \frac{\text{II}_\sigma}{\text{III}_\sigma} \underline{\underline{E}} - \frac{\text{I}_\sigma}{\text{III}_\sigma} \underline{\underline{S}} + \frac{1}{\text{III}_\sigma} \underline{\underline{S}}^2 \end{aligned}$$

Allgemein gilt für jede ganzzahlige Potenz:

$$\underline{\underline{S}}^k = F_0(\text{I}_\sigma, \text{II}_\sigma, \text{III}_\sigma) \underline{\underline{E}} + F_1(\text{I}_\sigma, \text{II}_\sigma, \text{III}_\sigma) \underline{\underline{S}} + F_2(\text{I}_\sigma, \text{II}_\sigma, \text{III}_\sigma) \underline{\underline{S}}^2$$

(84)

wobei F_0, F_1, F_2 drei skalare Funktionen der Invarianten des Tensors sind.

Beispiel: *Hauptachsentransformation im zweidimensionalen Spannungszustand:*

Wir betrachten einen zweidimensionalen Spannungszustand, d. h. wir nehmen an, daß die z-Flächen spannungsfrei sind; dann gilt $\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{33} = 0$ und die Matrix der Komponenten des Spannungstensors hat die Gestalt:

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Dann ist natürlich $\underline{\underline{e}}_3$ eine Hauptspannungsrichtung mit dem Eigenwert 0. Die beiden anderen Hauptspannungsrichtungen müssen in der 1–2 Ebene liegen; $\underline{\underline{e}}_1$ und $\underline{\underline{e}}_2$ seien die ursprünglichen x_1 und x_2 -Richtungen, $\underline{\underline{e}}_1$ und $\underline{\underline{e}}_{II}$ seien die gesuchten Hauptspannungsrichtungen (siehe Abb. 15.6). Ein Punkt P habe in der 1–2 Ebene im ursprünglichen Koordinatensystem die Koordinaten x_1 und x_2 , im Hauptachsensystem die Koordinaten x'_1 und x'_2 . Wenn χ der Winkel zwischen der $\underline{\underline{e}}_1$ - und $\underline{\underline{e}}_{II}$ -Richtung ist, läßt sich die Transformation der Komponenten des Ortsvektors vom Hauptspannungssystem in das ursprüngliche Koordinatensystem sofort aus Abb. 15.6 ablesen:

$$\begin{aligned} x_1 &= x'_1 \cos \chi - x'_2 \sin \chi \\ x_2 &= x'_1 \sin \chi + x'_2 \cos \chi \\ x_3 &= x'_3 \end{aligned} \tag{85}$$

Die Transformation vom gestrichenen in das ungestrichene Koordinatensystem wird also durch folgende Drehmatrix vermittelt:

$$x_i = b_{ik} x'_k \quad \text{mit} \quad b_{ik} = \begin{pmatrix} \cos \chi & -\sin \chi & 0 \\ \sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

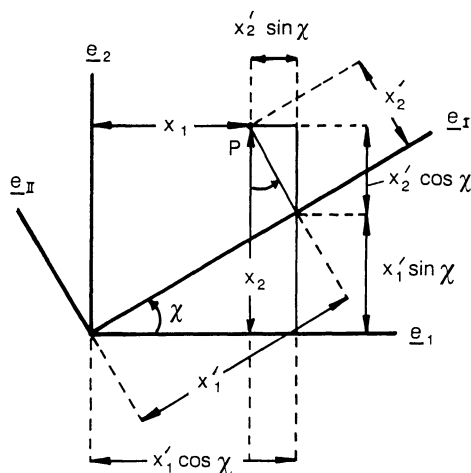


Abb. 15.6. Zur Hauptachsentransformation im zweidimensionalen Spannungszustand

Wenden wir die gleiche Matrix auf die Transformation der Komponenten des Spannungstensors an, dann finden wir wegen

$$\sigma_{ik} = b_{il} b_{km} \sigma'_{lm}$$

und wegen

$$\sigma'_{11} = \sigma_1 \quad \sigma'_{22} = \sigma_2 \quad \sigma'_{12} = \sigma'_{21} = 0$$

folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= \sigma_1 \cos^2 \chi + \sigma_2 \sin^2 \chi \\ \sigma_{22} &= \sigma_1 \sin^2 \chi + \sigma_2 \cos^2 \chi \\ \sigma_{12} &= (\sigma_1 - \sigma_2) \sin \chi \cos \chi \end{aligned} \quad (86)$$

Zur Umkehrung dieses Gleichungssystems schreiben wir es zuerst in der Form:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} - \sigma_{22} &= (\sigma_1 - \sigma_2) \cos 2\chi \\ 2\sigma_{12} &= (\sigma_1 - \sigma_2) \sin 2\chi \\ \sigma_{11} + \sigma_{22} &= \sigma_1 + \sigma_2 \end{aligned}$$

Quadrieren der beiden ersten Gleichungen und addieren ergibt $(\sigma_1 - \sigma_2)^2$ und teilen der zweiten Gleichung durch die erste ergibt $\tan 2\chi$:

$$\begin{aligned} \sigma_1 - \sigma_2 &= \sqrt{(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + 4\sigma_{12}^2} \\ \tan 2\chi &= 2\sigma_{12}/(\sigma_{11} - \sigma_{22}) \\ \sigma_1 + \sigma_2 &= \sigma_{11} + \sigma_{22} \end{aligned} \quad (87)$$

Dieses Gleichungssystem löst das Problem der Hauptachsentransformation des ebenen Spannungszustandes. Die zweite Gleichung gibt die Lage des

Hauptachsensystems (den Winkel χ), die erste Gleichung zusammen mit der dritten die beiden Hauptspannungen.

Die Gln. (87) lassen die folgende geometrische Deutung zu (*Mohr'scher Spannungskreis*): Ein Kreis, dessen Mittelpunkt auf der Abszisse an der Stelle $((\sigma_1 + \sigma_2)/2; 0)$ liegt, und der den Halbmesser $(\sigma_1 - \sigma_2)/2$ hat, bestimmt die möglichen Kombinationen von Normalspannungen und Schubspannungen in Koordinatensystemen, die gegen das Hauptachsensystem um einen beliebigen Winkel χ gedreht sind (s. Abb. 15.7). Eine Diagonale, die den Winkel 2χ mit der

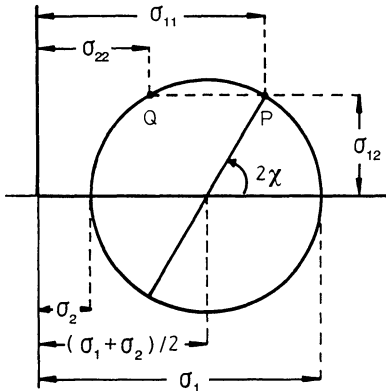


Abb. 15.7. Der Mohr'sche Spannungskreis

Abszisse bildet, schneidet den Kreis im Punkt P. Die Koordinaten dieses Punktes liefern die Normalspannung σ_{11} und die Scherspannung σ_{12} . Eine Parallele zur Abszisse schneidet den Kreis im Punkt Q. Die Koordinaten von Q liefern die zweite Normalspannung σ_{22} . Bei der Konstruktion wurde angenommen, daß σ_1 die größere der beiden Normalspannungen ist. Derselbe Mohr'sche Kreis kann auch dazu dienen, das Problem der Hauptachsentransformation grafisch zu lösen. Man zieht einen Kreis mit Mittelpunkt auf der Abszisse durch die Punkte P und Q.

15.7 Hauptachsentransformation der Deformationstensors und des Deformationsgeschwindigkeitstensors

Bei der Ableitung der Gleichungen für die Hauptachsentransformation im letzten Abschnitt wurde kein Gebrauch von der Tatsache gemacht, daß $\underline{\underline{S}}$ der Spannungstensor ist. Es wurde lediglich vorausgesetzt, daß $\underline{\underline{S}}$ ein symmetrischer Tensor mit reellen Komponenten ist. Deshalb gelten die Gleichungen und Schlußfolgerungen des letzten Abschnittes für jeden reellen symmetrischen Tensor zweiter Stufe:

Jeder reelle, symmetrische Tensor zweiter Stufe gestattet eine Hauptachsentransformation, durch die er auf Diagonalf orm gebracht wird. Die Diagonalelemente, die die Lösungen der Säkulargleichung sind, heißen *Eigenwerte des*

Tensors. Die zueinander orthogonalen Hauptachsenrichtungen bilden die *Hauptachsenrichtungen des Tensors*. Es gelten die Gln. (74), (75) und (82) für die *Invarianten des Tensors* und (83) für die Gleichung von *Caley-Hamilton* entsprechend.

Die Deformationstensoren \underline{C} , \underline{H} , \underline{A} und \underline{B} sind symmetrisch und gestatten eine Hauptachsentransformation. Das Hauptachsensystem aller vier Tensoren ist das gleiche. Die Eigenwerte von \underline{B} und \underline{C} sind gleich, und die Eigenwerte von \underline{A} und \underline{H} sind gleich. Wir nennen die Eigenwerte von \underline{B} oder \underline{C} b_1, b_2, b_3 und ihre Invarianten I_B, II_B, III_B ; die Eigenwerte von \underline{A} oder \underline{H} a_1, a_2, a_3 und ihre Invarianten I_A, II_A, III_A . Dann gelten folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 I_B = I_C &= B_{11} + B_{22} + B_{33} = C_{11} + C_{22} + C_{33} = b_1 + b_2 + b_3 \\
 II_B = II_C &= B_{11}B_{22} - B_{12}B_{21} + B_{22}B_{33} - B_{23}B_{32} + B_{33}B_{11} - B_{31}B_{13} \\
 &= C_{11}C_{22} - C_{12}C_{21} + C_{22}C_{33} - C_{23}C_{32} + C_{33}C_{11} - C_{31}C_{13} \\
 &= b_1 b_2 + b_2 b_3 + b_3 b_1 \\
 III_B = III_C &= \det(\underline{B}) = \det(\underline{C}) = \begin{vmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} \end{vmatrix} = b_1 b_2 b_3 = \left(\frac{dV}{dV_0} \right)^2
 \end{aligned} \tag{89}$$

und

$$\begin{aligned}
 I_A = I_H &= A_{11} + A_{22} + A_{33} = H_{11} + H_{22} + H_{33} = a_1 + a_2 + a_3 \\
 II_A = II_H &= A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21} + A_{22}A_{33} - A_{23}A_{32} + A_{33}A_{11} - A_{31}A_{13} \\
 &= H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21} + H_{22}H_{33} - H_{23}H_{32} + H_{33}H_{11} - H_{31}H_{13} \\
 &= a_1 a_2 + a_2 a_3 + a_3 a_1 \\
 III_A = III_H &= \det(\underline{A}) = \det(\underline{H}) = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{vmatrix} = a_1 a_2 a_3 = \left(\frac{dV_0}{dV} \right)^2
 \end{aligned} \tag{90}$$

Um die Bedeutung der Eigenwerte b_1, b_2, b_3 der Tensoren \underline{B} oder \underline{C} zu erklären, erinnern wir uns der Gl. (20). Im Hauptachsensystem lautet diese Gleichung folgendermaßen:

$$(ds)^2 = b_1 (dx_1^0)^2 + b_2 (dx_2^0)^2 + b_3 (dx_3^0)^2$$

Ein Linienelement, das ursprünglich parallel der x_1^0 -Richtung orientiert war ($dx_2^0 = dx_3^0 = 0$), geht im deformierten Zustand über in ein Linienelement der Länge ds mit

$$(ds)^2 = b_1 (dx_1^0)^2 = \lambda_1^2 (dx_1^0)^2$$

Linienelemente, die in den drei Hauptachsenrichtungen der Deformationstensoren liegen, werden also um das λ_1 -fache, λ_2 -fache, λ_3 -fache gedehnt.

$$\lambda_1 = \sqrt{b_1}, \quad \lambda_2 = \sqrt{b_2}, \quad \lambda_3 = \sqrt{b_3} \tag{91}$$

heißen deshalb *Hauptdehnverhältnisse*. Man kann auch zeigen, daß die Basisvektoren des Hauptachsensystems durch die Deformation in Linienelemente übergehen, die wieder aufeinander senkrecht stehen. Ein Quader mit den Kantenlängen dx_1^0, dx_2^0, dx_3^0 , dessen Kanten parallel dem Hauptachsensystem orientiert sind, wird zwar durch die Deformation gedreht, geht aber wieder in einen Quader über, dessen Kanten die Länge $\lambda_1 dx_1^0, \lambda_2 dx_2^0, \lambda_3 dx_3^0$ haben. Wegen $\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{B}}^{-1}$ folgt ein entsprechender Zusammenhang für die Eigenwerte

$$a_1 = \frac{1}{b_1} = \lambda_1^{-2}; \quad a_2 = \frac{1}{b_2} = \lambda_2^{-2}; \quad a_3 = \frac{1}{b_3} = \lambda_3^{-2} \quad (92)$$

Einsetzen dieser Gleichung in Gl. (90) ergibt folgende Beziehungen zwischen den Invarianten:

$$\begin{aligned} I_A &= II_B / III_B & II_A &= I_B / III_B & III_A &= 1 / III_B \\ I_B &= II_A / III_A & II_B &= I_A / III_A & III_B &= 1 / III_A \end{aligned} \quad (93)$$

Schließlich läßt sich mit Hilfe der Caley-Hamilton Gleichung und der Gleichung $\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{B}}^{-1}$ und $\underline{\underline{H}} = \underline{\underline{C}}^{-1}$ zeigen, daß folgende Zusammenhänge zwischen den vier Deformationstensoren bestehen:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{A}} &= I_A \underline{\underline{E}} - II_A \underline{\underline{B}} + III_A \underline{\underline{B}}^2; & \underline{\underline{H}} &= I_H \underline{\underline{E}} - II_H \underline{\underline{C}} + III_H \underline{\underline{C}}^2 \\ \underline{\underline{B}} &= I_B \underline{\underline{E}} - II_B \underline{\underline{A}} + III_B \underline{\underline{A}}^2; & \underline{\underline{C}} &= I_C \underline{\underline{E}} - II_C \underline{\underline{H}} + III_C \underline{\underline{H}}^2 \end{aligned} \quad (94)$$

Eine ähnliche Betrachtung läßt sich für die Deformationsgeschwindigkeitstensoren durchführen. Man beachte jedoch, daß das Hauptachsensystem des Deformationsgeschwindigkeitstensors $\underline{\underline{D}}$ nicht notwendigerweise mit dem Hauptachsensystem der Deformationstensoren zusammenfallen muß. Nur in Spezialfällen werden die Tensoren $\underline{\underline{B}}$ und $\underline{\underline{D}}$ gleichzeitig auf Hauptachsen sein. Es seien d_1, d_2, d_3 die Eigenwerte und I_D, II_D, III_D die Invarianten des Deformationsgeschwindigkeitstensors; dann findet man die Gleichungen:

$$\begin{aligned} I_D &= d_{11} + d_{22} + d_{33} = d_1 + d_2 + d_3 = \operatorname{div}(\underline{\underline{v}}) \\ II_D &= d_{11}d_{22} - d_{12}d_{21} + d_{22}d_{33} - d_{23}d_{32} + d_{33}d_{11} - d_{31}d_{13} \\ &= d_1d_2 + d_2d_3 + d_3d_1 \\ III_D &= \det(\underline{\underline{D}}) = \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{vmatrix} = d_1d_2d_3 \end{aligned} \quad (95)$$

Beispiel: *Hauptachsentransformation der Tensoren $\underline{\underline{B}}$ und $\underline{\underline{D}}$ im ebenen Deformationszustand:*

Bei einem ebenen Deformationszustand vollzieht sich die Bewegung aller Teilchen innerhalb der 1-2 Ebene, d.h. ihre x_3 -Koordinate bleibt konstant. Die Bahngleichungen haben die Form:

$$x_1 = f_1(x_1^0, x_2^0; t); \quad x_2 = f_2(x_1^0, x_2^0; t); \quad x_3 = x_3^0 \quad (96)$$

Das Geschwindigkeitsfeld in Eulerkoordinaten hat dann die Gestalt:

$$v_1 = v_1(x_1, x_2; t); \quad v_2 = v_2(x_1, x_2; t); \quad v_3 = 0 \quad (97)$$

Die Matrices der Komponenten der Tensoren \underline{B} und \underline{D}

$$B_{ik} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & 0 \\ B_{21} & B_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad d_{ik} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & 0 \\ d_{21} & d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

haben eine analoge Gestalt wie die des Spannungstensors im ebenen Spannungszustand. Für beide Tensoren ist die x_3 -Richtung Hauptachsenrichtung mit den Eigenwerten $b_3 = 1$ bzw. $d_3 = 0$. Die Hauptachsentransformation kann daher formal genauso ausgeführt werden, wie beim ebenen Spannungszustand. Wir beziehen uns auf die in Abb. 15.6 angedeutete Lage des Koordinatensystems und erhalten für die Hauptachsentransformation des Deformationstensors:

$$\begin{aligned} b_1 - b_2 &= \sqrt{(B_{11} - B_{22})^2 + 4B_{12}^2} \\ \tan 2\chi &= 2B_{12}/(B_{11} - B_{22}) \\ b_1 + b_2 &= B_{11} + B_{22} \end{aligned} \quad (98)$$

und für die des Deformationsgeschwindigkeitstensors:

$$\begin{aligned} d_1 - d_2 &= \sqrt{(d_{11} - d_{22})^2 + 4d_{12}^2} \\ \tan 2\chi &= 2d_{12}/(d_{11} - d_{22}) \\ d_1 + d_2 &= d_{11} + d_{22} \end{aligned} \quad (99)$$

Die Konstruktion des Mohr'schen Spannungskreises kann also auch hier sinngemäß angewendet werden.

Hauptachsentransformation der Tensoren \underline{B} und \underline{D} in einfacher Scherung:

Die zeitabhängige einfache Scherung ist ein Spezialfall des ebenen Deformationszustandes, in dem

$$B_{11} = 1 + \gamma^2 \quad B_{12} = B_{21} = \gamma \quad B_{22} = B_{33} = 1$$

und

$$d_{11} = d_{22} = d_{33} = 0 \quad d_{12} = d_{21} = \dot{\gamma}(t)$$

sind. Wir finden deshalb für die Hauptachsentransformation von \underline{B} die Gleichungen:

$$\begin{aligned} b_1 &= 1 + \gamma^2/2 + \gamma\sqrt{1 + \gamma^2/4}; & b_2 &= 1 + \gamma^2/2 - \gamma\sqrt{1 + \gamma^2/4}; \\ \tan 2\chi &= 2/\gamma \end{aligned} \quad (100)$$

Definiert man λ durch die Gleichung:

$$\gamma = \lambda - 1/\lambda \quad (101)$$

dann findet man durch Einsetzen für b_1 und b_2 :

$$b_1 = \lambda^2; \quad b_2 = 1/\lambda^2 \quad (102)$$

Im Hauptachsensystem werden die Längen in der 1-Richtung um das λ -fache gedehnt, in der 2-Richtung um das λ -fache gestaucht, in der 3-Richtung unverändert gelassen. Dieser Deformationszustand heißt *reine Scherung*.

Für \underline{D} finden wir für das Hauptachsensystem:

$$d_1 = -d_2 = \dot{\gamma}(t); \quad \tan 2\chi = \infty; \quad \chi = 45^\circ \quad (103)$$

Die Hauptachsenrichtung des Deformationstensors hängt also von der Größe der Scherung ab. Für kleine Scherungen ist sie um 45° gegen die Bewegungsrichtung gedreht; mit wachsender Scherung wird dieser Winkel kleiner. Die Hauptachsenrichtung des Deformationsgeschwindigkeitstensors ist, unabhängig vom Wert des Strömungsgradienten, stets um 45° gegen die Strömungsrichtung geneigt.

15.8 Literatur

233. Green AE, Zerna W (1954) Theoretical elasticity, Clarendon, Oxford
234. Happel J, Brenner H (1965) Low Reynolds number hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ
235. Honerkamp J, Römer H (1986) Grundlagen der klassischen theoretischen Physik, Springer, Berlin Heidelberg New York

16 Große Deformationen elastischer Stoffe

16.1 Rheologische Zustandsgleichung für isotrope, rein elastische Stoffe

Für einen rein elastischen Stoff muß der Spannungstensor eine eindeutige Funktion des Deformationstensors zum gleichen Zeitpunkt sein. Handelt es sich um ein isotropes Material, dann muß der Spannungstensor \underline{S} eine isotrope Tensorfunktion des Tensors \underline{A} oder des Tensors \underline{B} sein. Wir bevorzugen aus Gründen, die später deutlich werden, die Darstellung in \underline{B} . \underline{S} wird also als Potenzreihe des Tensors \underline{B} angesetzt. Wegen der Gl. (15.84) läßt sich diese auf folgende Gestalt für die rheologische Zustandsgleichung bringen:

$$\underline{S} = F_0(I_B, II_B, III_B) \underline{E} + F_1(I_B, II_B, III_B) \underline{B} + F_2(I_B, II_B, III_B) \underline{B}^2 \quad (1)$$

wobei F_0, F_1, F_2 drei skalare Funktionen sind, die von den drei Invarianten des Tensors \underline{B} abhängen können. Die Gestalt dieser drei Funktionen charakterisiert die elastischen Eigenschaften und muß experimentell bestimmt werden. Die Funktionen F_0, F_1 und F_2 sind nicht unabhängig voneinander, da sie durch die Deformationsenergie miteinander verknüpft sind. Eine zu (1) äquivalente Darstellung findet man, wenn man mit Hilfe von Gl. (15.94) den Tensor \underline{B} durch den Tensor \underline{A} ersetzt. Die skalaren Funktionen werden dann natürlich andere.

Große elastische Deformationen treten meistens bei vernetzten Kautschuken auf. Diese zeigen die Eigenschaft der *Inkompressibilität*, d. h. ihr Schubmodul ist um viele Größenordnungen geringer als ihr Kompressionsmodul. Unter Spannungszuständen, die nicht ausschließlich aus allseitigem Druck bestehen, werden deshalb die auftretenden Volumenänderungen vernachlässigbar klein gegen die großen Formänderungen sein. Wegen Gln. (15.28), (15.89) und (15.91) gilt dann

$$\frac{dV}{dV_0} = \sqrt{\det(\underline{B})} = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \quad \text{oder} \quad III_B = 1 \quad (2)$$

Es sind nur *isochore Deformationen* zugelassen, die die Bedingung (2) erfüllen. Deshalb kann die dritte Invariante nicht als unabhängige Variable in der rheologischen Zustandsgleichung auftreten. Gleichzeitig kann dem Spannungszustand stets ein willkürlicher hydrostatischer Druck überlagert werden, ohne daß sich dadurch der Deformationszustand ändert. Deshalb ist der Spannungstensor nur bis auf eine willkürliche hydrostatische Komponente bestimmt. Den ersten Term auf der rechten Seite von Gl. (1) kann man in diese

unbestimmte hydrostatische Komponente aufnehmen und erhält so für die *rheologische Zustandsgleichung eines rein elastischen, isotropen, inkompressiblen Stoffes* den Ausdruck:

$$\underline{\underline{S}} = - p \underline{\underline{E}} + F_1(I_B, II_B) \underline{\underline{B}} + F_2(I_B, II_B) \underline{\underline{B}}^2 \quad (3)$$

p ist die unbestimmte hydrostatische Druckkomponente des Spannungstensors, F_1 und F_2 sind zwei skalare Funktionen, die jetzt nur von zwei unabhängigen Variablen, den Invarianten I_B und II_B , abhängen.

Die beiden Funktionen F_1 und F_2 hängen mit der elastischen Deformationsenergie zusammen. Wir betrachten Gl. (3) im Hauptachsensystem des Green'schen Deformationstensors; dann ist zugleich auch der Spannungstensor auf Hauptachsen und wir finden:

$$\sigma_i = - p + F_1(I_B, II_B) \lambda_i^2 + F_2(I_B, II_B) \lambda_i^4 \quad \text{für } i = 1, 2, 3 \quad (4)$$

σ_1 ist die erste Hauptspannung, das ist die Spannung auf die 1-Fläche, bezogen auf die Fläche im deformierten Zustand. Die Spannung auf die 1-Fläche, bezogen auf die Fläche im undeformierten Zustand sei f_1 ; diese kann wegen der Bedingung (2) auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$f_1 = \lambda_2 \lambda_3 \sigma_1 = \sigma_1 / \lambda_1 ; \dots \quad (5)$$

Die Deformationsenergie pro Volumeneinheit, die erforderlich ist, um einen kleinen Würfel, dessen Kanten parallel zu den Hauptachsenrichtungen orientiert sind, auf das λ_1 -fache, λ_2 -fache, λ_3 -fache zu dehnen, bezeichnen wir mit w . Diese *Deformationsenergiedichte* kann für ein elastisches, isotropes, inkompressibles Material nur von den beiden Invarianten I_B und II_B abhängen:

$$w = w(I_B, II_B) \quad (6)$$

Ändert man die Hauptdehnverhältnisse infinitesimal von $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ auf $\lambda_1 + d\lambda_1, \lambda_2 + d\lambda_2, \lambda_3 + d\lambda_3$, wobei wegen der Inkompressibilitätsbedingung (2) folgende Nebenbedingung zu beachten ist:

$$d\lambda_1/\lambda_1 + d\lambda_2/\lambda_2 + d\lambda_3/\lambda_3 = 0, \quad (7)$$

dann ändert sich die Deformationsenergiedichte um den Betrag:

$$dw = f_1 d\lambda_1 + f_2 d\lambda_2 + f_3 d\lambda_3 \quad (8)$$

Die gleiche Änderung läßt sich durch Differentiation von (6) ausdrücken:

$$dw = \frac{\partial w}{\partial I_B} \frac{\partial I_B}{\partial \lambda_i} d\lambda_i + \frac{\partial w}{\partial II_B} \frac{\partial II_B}{\partial \lambda_i} d\lambda_i \quad (9)$$

was wegen

$$I_B = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad \text{und} \quad II_B = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \quad (10)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_B}{\partial \lambda_i} &= 2 \lambda_i; & \frac{\partial II_B}{\partial \lambda_i} &= 2 \lambda_i (\lambda_2^2 + \lambda_3^2) = 2 \lambda_i (I_B - \lambda_1^2); \\ & & \frac{\partial II_B}{\partial \lambda_i} &= 2 \lambda_i I_B - 2 \lambda_i^3 \end{aligned} \tag{11}$$

folgende Gleichung liefert

$$dw = 2 \left[\frac{\partial w}{\partial I_B} + I_B \frac{\partial w}{\partial II_B} \right] \lambda_i d\lambda_i - 2 \frac{\partial w}{\partial II_B} \lambda_i^3 d\lambda_i \tag{12}$$

Bevor man die beiden Gln. (8) und (12) einander gleichsetzt, muß man die Variation $d\lambda_3$ aus beiden Gleichungen mit Hilfe der Nebenbedingung (7) eliminieren. Nachdem dies geschehen ist, sind die beiden Variationen $d\lambda_1$ und $d\lambda_2$ voneinander unabhängig und Gleichsetzen von (8) und (12) liefert zwei Gleichungen, von denen eine lautet:

$$\lambda_1 f_1 - \lambda_3 f_3 = 2 \left[\frac{\partial w}{\partial I_B} + I_B \frac{\partial w}{\partial II_B} \right] (\lambda_1^2 - \lambda_3^2) - 2 \frac{\partial w}{\partial II_B} (\lambda_1^4 - \lambda_3^4) \tag{13}$$

Aus (4) erhält man

$$\lambda_1 f_1 - \lambda_3 f_3 = \sigma_1 - \sigma_3 = F_1 (I_B, II_B) (\lambda_1^2 - \lambda_3^2) + F_2 (I_B, II_B) (\lambda_1^4 - \lambda_3^4) \tag{14}$$

Ein Vergleich von (13) und (14) ergibt die gesuchten Zusammenhänge [236]:

$$F_1 (I_B, II_B) = 2 \left[\frac{\partial w}{\partial I_B} + I_B \frac{\partial w}{\partial II_B} \right]; \quad F_2 (I_B, II_B) = - 2 \frac{\partial w}{\partial II_B} \tag{15}$$

Ein rein elastisches, isotropes, inkompressibles Material ist also durch Angabe einer *einzigen* Funktion von zwei unabhängigen Variablen, der Deformationsenergiedichte, vollständig charakterisiert. Die Existenz einer eindeutigen Funktion $w(I_B, II_B)$ ist zumindest in zwei Fällen thermodynamisch gesichert: Für isotherme, elastische Deformation ist w die freie Energiedichte, für adiabatische, elastische Deformation ist w die innere Energiedichte.

Unter Verwendung der Gleichung von Caley-Hamilton läßt sich $\underline{\mathbf{B}}^2$ in (3) durch eine Linearkombination von $\underline{\mathbf{B}}$ und $\underline{\mathbf{B}}^{-1}$ ersetzen und man erhält die noch einfachere Form für die rheologische Zustandsgleichung:

$$\underline{\mathbf{S}} = - p \underline{\mathbf{E}} + 2 \frac{\partial w}{\partial I_B} \underline{\mathbf{B}} - 2 \frac{\partial w}{\partial II_B} \underline{\mathbf{B}}^{-1} \tag{16}$$

Viele Beispiele für die Berechnung großer Deformationen inkompressibler elastischer Materiale auf der Grundlage der Gln. (3) oder (16) findet man in [110] und [233]. Treloar [110] hat Messungen an vernetzten Kautschuken mit den theoretischen Voraussagen verglichen und die Ergebnisse im Lichte der statistischen Theorie der Makromoleküle diskutiert. Zusammenfassend läßt

sich sagen, daß das Deformationsverhalten gut vernetzter Kautschuke mit Hilfe der Gln. (3) oder (16) befriedigend beschrieben werden kann. Allerdings enthalten diese Gleichungen keinerlei Möglichkeit, die Energiedissipation während der Deformation zu erfassen. Die geringen Effekte der Spannungsrelaxation oder des Kriechens, bzw. die niedrigen, aber endlichen Dämpfungen, die bei vernetzten Kautschuken auftreten, sind mit dieser Theorie nicht zu beschreiben¹.

Als einziges Beispiel sei der Fall der *einfachen Scherung* besprochen. Für diesen Fall erhält man aus (15.37) nach Einsetzen der Matrices B_{ik} und A_{ik} in (16) folgende Spannungen:

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= G \gamma \\ \sigma_{11} - \sigma_{22} &= G \gamma^2 \\ \sigma_{22} - \sigma_{33} &= -2 \gamma^2 \frac{\partial w}{\partial II_B} \end{aligned} \quad \text{mit} \quad G = 2 \left[\frac{\partial w}{\partial I_B} + I_B \frac{\partial w}{\partial II_B} \right] \quad (17)$$

Hieraus sieht man: Um einfache Scherung zu erhalten, sind neben der Scherspannung auch Normalspannungen erforderlich, im allgemeinen Fall eine *erste Normalspannungsdifferenz* $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ und eine *zweite Normalspannungsdifferenz* $\sigma_{22} - \sigma_{33}$. G ist der Schermodul – das Verhältnis von Schubspannung zu Scherung – und kann von der Größe der Scherung abhängen. Nur in dem Fall, in dem die Deformationsenergie linear von den beiden Invarianten abhängt, ist der Schermodul eine Konstante. Die erste Normalspannungsdifferenz ist stets positiv. Das Verhältnis der ersten Normalspannungsdifferenz zum Quadrat der Scherung, der sog. *erste Normalspannungskoeffizient*, ist identisch mit dem Schermodul. Die zweite Normalspannungsdifferenz kann positiv oder negativ sein. Sie ist nur dann von Null verschieden, wenn die Deformationsenergie von der zweiten Invarianten abhängt.

Das Experiment der einfachen Scherung allein erlaubt noch nicht die vollständige Bestimmung der Form der Deformationsenergie. Dies ist schon deshalb nicht möglich, weil für den Fall der einfachen Scherung die beiden Invarianten identisch werden:

$$I_B = II_B = 3 + \gamma^2 \quad (18)$$

Um die Form von $w(I_B, II_B)$ vollständig zu bestimmen, müssen Experimente herangezogen werden, bei denen sich die Werte der beiden Invarianten unabhängig voneinander innerhalb möglichst weiter Grenzen variieren lassen.

16.2 Die rheologische Zustandsgleichung für den idealen Kautschuk

Ein „idealer“ Kautschuk ist ein rein elastisches, isotropes, inkompressibles Material, dessen rheologische Zustandsgleichung die besonders einfache Form

$$\underline{\underline{S}} = -p \underline{\underline{E}} + G \underline{\underline{B}} \quad (19)$$

¹ Vergleiche jedoch die Ausführungen in Abschn. 17.2.

annimmt. Die entsprechende Form der Deformationsenergiedichte

$$w(I_B, II_B) = \frac{1}{2} G (I_B - 3) \tag{20}$$

läßt sich für ein einfaches Modell aus der Gauß'schen Kettenstatistik der Makromoleküle ableiten (vgl. Abschn. (16.3)). G ist dabei eine von den Invarianten unabhängige Konstante, der *Schermodul* (*Schubmodul*). Die Gültigkeit der Kettenstatistik von Gauß ist auf solche Fälle beschränkt, bei denen die Makromoleküle nicht so weit orientiert werden, daß ihre endlich gestreckte Länge eine Rolle zu spielen beginnt. Man muß deshalb erwarten, daß die Gültigkeit der rheologischen Zustandsgleichung (19) auf Deformationen beschränkt bleibt, die nicht allzu groß sind. In der Praxis erweist sich (19) als eine leidliche Näherung für das Verhalten von Kautschuken bei Scherungen kleiner als etwa 1 oder bei Dehnungen mit Dehnverhältnissen kleiner als etwa 2.

Gl. (19) enthält nur eine Materialkonstante G und stellt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Spannungstensor und dem Deformationstensor dar. Man bezeichnet deshalb das rheologische Gesetz (19) auch als *Neohooke'sches Gesetz*. Bei Verwendung des Deformationstensors $\underline{\underline{A}}$ wäre dieser einfache Zusammenhang nicht gefunden worden. Dies ist der Grund, warum wir bei der Darstellung der rheologischen Zustandsgleichung dem Green'schen Deformationstensor den Vorzug gegeben haben.

Die lineare Gl. (19) läßt sich sofort umkehren in

$$\underline{\underline{B}} = J(p\underline{\underline{E}} + \underline{\underline{S}}) \tag{21}$$

wobei

$$J = 1/G \tag{22}$$

die *Nachgiebigkeit bei Scherung* (*Scherkomplianz*) darstellt. Der Term $Jp \delta_{ik}$ in Gl. (21) ist unbestimmt, da p in Gl. (19) nicht bekannt ist. Bei der Umkehrgleichung kann jedoch die Größe p aus der Nebenbedingung ermittelt werden, da nur isochore Deformationen als Lösungen von (21) in Frage kommen.

Wir fordern deshalb

$$III_B = 1 \tag{2}$$

oder wegen

$$B_{ik} = J(\sigma_{ik} + p \delta_{ik})$$

auch

$$\det(B_{ik}) = J^3 \begin{vmatrix} \sigma_{11} + p & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} + p & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} + p \end{vmatrix} = 1$$

Entwickelt man die Determinante, dann erhält man gerade die linke Seite der Säkulargleichung (15.74) mit $p = -\lambda$ und deshalb lautet die Bedingung (2)

$$p^3 + I_B p^2 + II_B p + III_B = 1/J^3 = G \tag{23}$$

Diese Gleichung hat mindestens eine reelle Lösung p , die man in (21) einsetzt, wodurch der Deformationstensor eindeutig bestimmt ist.

Wir können also folgende Fälle unterscheiden:

- a) Die Deformationen sind gegeben; es folgt der Spannungszustand nur bis auf einen zusätzlichen hydrostatischen Druck, der unbestimmt bleibt.
- b) Die Spannungen sind gegeben; es folgt der Deformationszustand bis auf die Komponente $J_p \delta_{ik}$, die jedoch aus Gl. (23) bestimmt werden kann.

Zu gegebenem Spannungszustand gibt es daher nur einen Deformationszustand, zu gegebenem Deformationszustand gibt es unendlich viele Spannungszustände, die sich durch ihre hydrostatische Komponente unterscheiden.

Einfache Scherung:

Für den Fall der einfachen Scherung erhält man durch Einsetzen von (20) in (17):

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= G \gamma \\ \sigma_{11} - \sigma_{22} &= G \gamma^2 \\ \sigma_{22} - \sigma_{33} &= 0 \end{aligned} \tag{24}$$

Der Schermodul ist konstant; die erste Normalspannungsdifferenz ist positiv; die zweite Normalspannungsdifferenz verschwindet.

Abbildung 16.1 zeigt das Scherverhalten eines vulkanisierten Kautschuks (gemessen in reiner Scherung) nach Treloar [237], [238] und den Vergleich mit der Theorie. Bis zu Werten $\gamma = 1$ stimmen Theorie und Experiment genau überein. Bei höheren Scherungen ist die gemessene Scherspannung etwas niedriger, als die Theorie voraussagt.

Lineare Dehnung:

Für die lineare Dehnung (15.39) erhält man nach Einsetzen in (19) folgende Hauptspannungen:

$$\sigma_1 = -p + G \lambda^2 ; \quad \sigma_2 = \sigma_3 = -p + G/\lambda$$

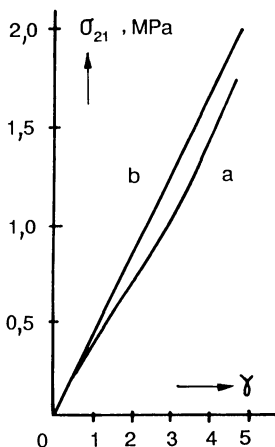


Abb. 16.1. Scherspannung gegen Scherung für Kautschuk nach [238]. **a** experimentell; **b** Gl. (24)

Die Seitenflächen der Probe sind spannungsfrei ($\sigma_2 = \sigma_3 = 0$); auf die Stirnflächen wirkt eine Kraft, die geteilt durch den Querschnitt im undefor- mierten Zustand mit f bezeichnet werde; dann ist:

$$\sigma_1 = \lambda f$$

und nach Eliminieren von p erhalten wir:

$$f = G [\lambda - 1/\lambda^2] \tag{25}$$

Das Zug-Dehnungsdiagramm eines idealen Kautschuks nach Gl. (25) ist in den Abb. 16.2 und 16.3 mit Messungen an einem vulkanisierten Naturkautschuk verglichen [238]. Abbildung 16.2 zeigt die gute Übereinstimmung im Gebiet von Dehnverhältnissen $\lambda < 1,4$ zwischen der Neohooke'schen Theorie und dem Experiment. Im Gebiet zwischen $\lambda = 1,4$ und $\lambda = 5,6$ liegt die Voraussage der Neohooke'schen Theorie über den gemessenen Werten der technologischen Zugspannung f .

Bei noch höheren Dehnverhältnissen wächst die technologische Zugspannung viel stärker als durch Gl. (25) vorausgesagt. Das hängt damit zusammen, daß in diesem Gebiet die Makromoleküle bereits so stark orientiert werden, daß die Gauß'sche Kettenstatistik ihre Gültigkeit verliert. Durch Einführung einer Kettenstatistik, in der die endliche Kettenlänge berücksichtigt wird, konnte Treloar [238] die s-förmige Kurve von Abb. 16.2 erklären.

Das Verhalten des gleichen Kautschuks in der Nähe kleiner Dehnungen und im Gebiet $\lambda < 1$ (bei Kompression) zeigt Abb. 16.3. Man sieht hieraus, daß bei Kompression die Neohooke'sche Theorie eine ausgezeichnete Beschreibung des Verhaltens gewährleistet. Das Bild zeigt auch, daß das Zug-Dehnungs-

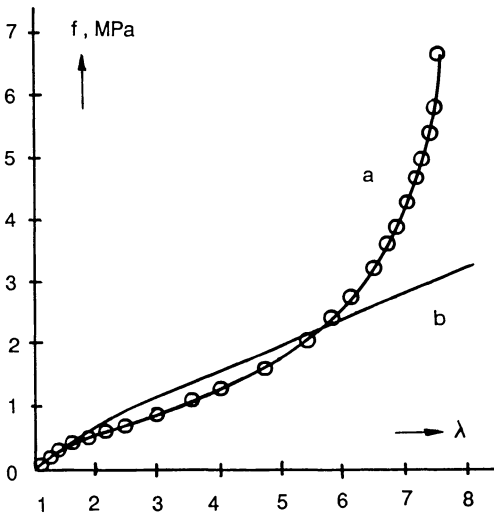


Abb. 16.2. Zug-Dehnungskurve von vulkanisiertem Kautschuk in einfacher Dehnung nach [238]. **a** experimentell; **b** Gl. (25)

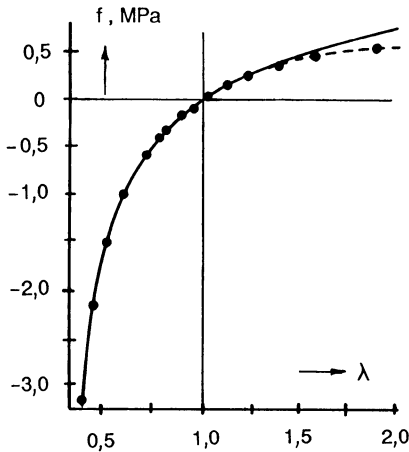


Abb. 16.3. Druck-Stauchungskurve von vulkanisiertem Kautschuk nach [238]
 ● experimentell, — Gl. (25)

Diagramm des Kautschuks auch in der Nähe des undeformierten Zustandes (bei $\lambda = 1$) nicht durch eine Gerade angenähert werden kann. Man kann lediglich einen Elastizitätsmodul E als die Steigung der Tangente an die Kurve bei $\lambda = 1$ definieren und erhält dann

$$E = 3 G \tag{26}$$

Streng genommen gibt also die Neohooke'sche Theorie auch bei mittleren und kleineren Werten der Deformation keine sehr gute Beschreibung der Experimente. Eine wesentlich bessere Beschreibung in diesem Gebiet liefert eine von Mooney [239] vorgeschlagene erweiterte lineare Darstellung der Deformationsenergiedichte der Form

$$w = C_1 (I_B - 3) + C_2 (II_B - 3) \tag{27}$$

aus der das folgende rheologische Gesetz folgt:

$$\underline{S} = - p \underline{E} + 2 C_1 \underline{B} - 2 C_2 \underline{B}^{-1} \tag{28}$$

C_1 und C_2 sind dabei zwei positive Konstante. $2(C_1 + C_2)$ stellt den konstanten Schermodul dar, C_2 gibt Anlaß zu einer negativen zweiten Normalspannungsdifferenz. Da C_2 etwa 10% von C_1 beträgt, ist die zweite Normalspannungsdifferenz absolut viel kleiner als die erste. Allerdings läßt sich der Mooney'sche Ansatz (27) bis heute noch nicht aus einer molekularstatistischen Betrachtung begründen.

Für das Zug-Dehnungs-Diagramm findet man aus (28) an Stelle von (25):

$$f = G (\lambda - 1/\lambda^2) + 2 C_2 (1 - \lambda) (1 - 1/\lambda^3) \tag{29}$$

mit

$$G = 2(C_1 + C_2) \tag{30}$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes läßt sich das Zug-Dehnungs-Diagramm im Gebiet mittlerer Dehnungen weit besser beschreiben als mit Hilfe von (25). Besonders signifikant wird der Term mit der zweiten Invarianten bei Experimenten unter zwei-dimensionalen Spannungszuständen ($\sigma_1 \neq 0; \sigma_2 \neq 0; \sigma_1 \neq \sigma_2$).

16.3 Statistische Theorie der Kautschuk-Elastizität

Die statistischen Betrachtungen der Konformationen einzelner Makromoleküle, die in Kap. 4 beschrieben wurden, wurden vielfach dazu verwendet, die elastischen Eigenschaften von Netzwerken vorauszusagen, deren Ketten aus Makromolekülen bestehen. Hier soll ein relativ einfaches Modell besprochen werden, das von Flory und Rehner beschrieben wurde [240].

Als Elementarzelle des vernetzten Kautschukes wird ein gleichseitiges Tetraeder gewählt, das vier Ketten und einen vierfunktionalen Vernetzungspunkt P enthält (siehe Abb. 16.4). An den Eckpunkten des Tetraeders A, B, C, D

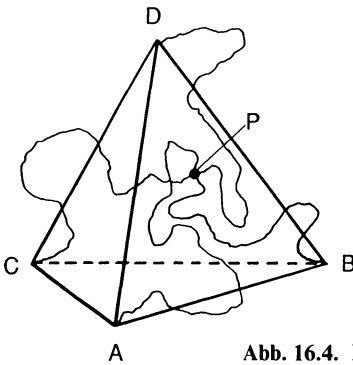


Abb. 16.4. Elementarzelle des Kautschuks nach [240]

werden die vier Ketten festgehalten. Ihr anderes Ende befindet sich gemeinsam in einem Punkt P, der sich frei bewegen kann. Die Wahrscheinlichkeit dieser Konfiguration wird berechnet; hieraus folgt die Entropie und die freie Energie. Dann wird eine lineare, homogene Deformation ausgeübt, die durch die Hauptdehnverhältnisse $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ charakterisiert ist, und der die Punkte A, B, C, D folgen müssen; hierdurch ändert sich die Wahrscheinlichkeit der Konfiguration, damit die Entropie und damit die freie Energie. Letztere wird dann als Funktion der Hauptdehnverhältnisse dargestellt.

Der erste Schritt ist die mathematische Beschreibung des Tetraeders. Zu diesem Zweck beziehen wir uns auf Abb. 16.5. Den Mittelpunkt des Tetraeders O legen wir in den Ursprung des Koordinatensystems; der Punkt D liege im Abstand h_0 auf der z-Achse; die Punkte A, B, C liegen dann in einer Ebene parallel der x, y-Ebene; wir nehmen an, daß A in der x, z-Ebene liegt; dann sind

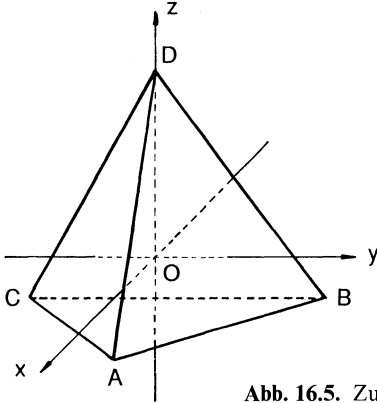


Abb. 16.5. Zur Beschreibung der Elementarzelle

B und C symmetrisch zur x, z -Ebene angeordnet. Damit werden die Koordinaten der Eckpunkte des Tetraeders:

$$D: (0, 0, h_0); \quad A: (x_1, 0, z_1); \quad B: (x_2, y_2, z_1); \quad C: (x_2, -y_2, z_1)$$

Die Berechnung der restlichen Koordinaten erfolgt mit Hilfe folgender Bedingungen:

- 1) Die Abstände OA, OB, OC, OD müssen alle gleich h_0 sein. Die Quadratsummen der Koordinaten aller Punkte ergeben h_0^2 .
- 2) Die Winkel zwischen den Vektoren $\underline{OA}, \underline{OB}, \underline{OC}, \underline{OD}$ sind die Tetraederwinkel, d.h. ihr Skalarprodukt ist

$$(\underline{OA} \cdot \underline{OB}) = x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2 = h_0^2 \cos \vartheta = -\frac{1}{3} h_0^2$$

Diese Bedingungen genügen, um alle Koordinaten in Vielfachen des Abstandes h_0 zu bestimmen. Wir erhalten:

$$\begin{aligned} D & [0, 0, 1] h_0 \\ A & \left[\frac{1}{3} \sqrt{8}, 0, -\frac{1}{3} \right] h_0 \\ B & \left[-\frac{\sqrt{2}}{3}, \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{3} \right] h_0 \\ C & \left[-\frac{\sqrt{2}}{3}, -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{3} \right] h_0 \end{aligned}$$

Jetzt wird die lineare, homogene Deformation ausgeübt; durch diese gehen die Koordinaten x, y, z über in Koordinaten x', y', z' mit $x' = \lambda_1 x, y' = \lambda_2 y, z' = \lambda_3 z$. Der Nullpunkt O bleibt an der gleichen Stelle. Das gleichseitige

Tetraeder geht in ein Tetraeder über, das nicht mehr gleichseitig ist. Es hat die Eckpunkte A', B', C', D' mit folgenden Koordinaten:

$$\begin{aligned}
 &D [0, 0, \lambda_3] h_0 \\
 &A \left[\frac{1}{3} \sqrt{8} \lambda_1, 0, -\frac{1}{3} \lambda_3 \right] h_0 \\
 &B \left[-\frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_1, \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \lambda_2, -\frac{1}{3} \lambda_3 \right] h_0 \\
 &C \left[-\frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_1, -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \lambda_2, -\frac{1}{3} \lambda_3 \right] h_0
 \end{aligned} \tag{31}$$

Wir nennen die neuen Vektoren $\underline{OA'}, \underline{OB'}, \underline{OC'}, \underline{OD'}$ bzw. $\underline{R}_1, \underline{R}_2, \underline{R}_3, \underline{R}_4$. Von diesen vier Vektoren brauchen wir nur zwei Eigenschaften; erstens, daß ihre Vektorsumme verschwindet:

$$\underline{R}_1 + \underline{R}_2 + \underline{R}_3 + \underline{R}_4 = \underline{0} \tag{32}$$

Dies ist sofort aus Gl. (31) abzulesen.

Zweitens benötigen wir den Ausdruck für die Summe der Quadrate ihrer Längen. Hierfür finden wir, ebenfalls aus (31):

$$R_1^2 + R_2^2 + R_3^2 + R_4^2 = h_0^2 \left\{ \frac{4}{3} [\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2] \right\} \tag{33}$$

Für die Berechnung der Entropie betrachten wir den Tetraeder gleich im deformierten Zustand. Der Vernetzungspunkt der vier Ketten liege im Punkt P ; dies braucht nicht der Ursprung zu sein. Wir bezeichnen den Vektor \underline{OP} mit \underline{s} . Dann ist die Wahrscheinlichkeit der Konfiguration bei festgehaltenem Punkt P (Vektor \underline{s}) das Produkt von vier Wahrscheinlichkeiten:

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3; P) = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \cdot W_4 \tag{34}$$

wobei W_1 die Wahrscheinlichkeit ist, daß der Endpunkt der Kette 1 in P liegt, wenn ihr Anfangspunkt in A' liegt, W_2 die Wahrscheinlichkeit, daß der Endpunkt der Kette 2 in P liegt, wenn ihr Anfangspunkt in B' liegt, usw. Gl. (4.10) gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x, y, z)$ für die Endpunktlage einer statistisch äquivalenten Irrflugkette, deren Anfangspunkt in O und deren Endpunkt in (x, y, z) ist:

$$w(x, y, z) = w(|\underline{r}|) = \left[\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle} \right]^{3/2} e^{-3r^2/2 \langle r^2 \rangle}$$

wobei $\langle r^2 \rangle$ der Erwartungswert des Quadrates des Endpunktabstandes der Kette im freien Zustand ist. Sinngemäß erhält man für die Wahrscheinlichkeit W_1 :

$$W_1 = w(|\underline{s} - \underline{R}_1|) = \left[\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle} \right]^{3/2} e^{-3(\underline{s} - \underline{R}_1)^2/2 \langle r^2 \rangle} \tag{35}$$

und ähnliche Ausdrücke für W_2 , W_3 und W_4 . Deshalb wird die Wahrscheinlichkeit der Konfiguration bei festgehaltenem Ort des Vernetzungspunktes P:

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3; P) = \left[\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle} \right]^6 e^{-3[(\underline{s} - \underline{R}_1)^2 + (\underline{s} - \underline{R}_2)^2 + (\underline{s} - \underline{R}_3)^2 + (\underline{s} - \underline{R}_4)^2]/2 \langle r^2 \rangle} \quad (36)$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer im Exponenten der Gl. (36) läßt sich, mit Hilfe von (32) und (33) weiter vereinfachen zu:

$$\begin{aligned} [(\underline{s} - \underline{R}_1)^2 + (\underline{s} - \underline{R}_2)^2 + (\underline{s} - \underline{R}_3)^2 + (\underline{s} - \underline{R}_4)^2] &= s^2 - 2(\underline{s} \cdot \underline{R}_1) + R_1^2 + \dots \\ &= 4s^2 + (R_1^2 + R_2^2 + R_3^2 + R_4^2) - 2\underline{s} \cdot (\underline{R}_1 + \underline{R}_2 + \underline{R}_3 + \underline{R}_4) \\ &= 4s^2 + 4h_0^2 (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)/3 \end{aligned}$$

Deshalb wird die Wahrscheinlichkeit $W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3; P)$:

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3; P) = \left[\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle} \right]^6 e^{-6s^2/\langle r^2 \rangle} e^{-2(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)h_0^2/\langle r^2 \rangle} \quad (37)$$

Die Punkte A', B', C', D' werden festgehalten, der Vernetzungspunkt P darf überall im Raum liegen. Um die Wahrscheinlichkeit $W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ dieser Konfiguration des Tetraeders zu erhalten, muß deshalb (37) noch über alle räumlichen Lagen von P integriert werden:

$$\begin{aligned} W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) &= \int_0^\infty 4\pi s^2 W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3; P) ds \\ &= \left[\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle} \right]^6 e^{-2(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)h_0^2/\langle r^2 \rangle} \int_0^\infty 4\pi s^2 e^{-6s^2/\langle r^2 \rangle} ds \end{aligned}$$

Das Integral hängt nicht von $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ab und braucht nicht ausgerechnet zu werden, da ein konstanter Faktor keine Rolle spielt. Das Resultat ist:

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \text{Const} \cdot e^{-2(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)h_0^2/\langle r^2 \rangle} \quad (38)$$

Nach der Boltzmann'schen Gleichung

$$S = k \ln W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \quad (39)$$

ergibt die Wahrscheinlichkeit (38) einen Entropiebeitrag

$$S = \text{Const} - 2k \frac{h_0^2}{\langle r^2 \rangle} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)$$

Für den undeformierten Zustand gilt eine entsprechende Gleichung mit $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$. Deshalb wird die Entropieänderung einer Zelle durch die Deformation:

$$S - S_0 = -2k \frac{h_0^2}{\langle r^2 \rangle} [(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) - 3] \quad (40)$$

Das eigentliche Problem ergibt sich bei der Frage, wie man aus der Entropieänderung einer Zelle auf die des vernetzten Kautschuks zu schließen hat. In der

einfachsten Version nimmt man an, daß pro Volumeneinheit n_k Ketten zwischen je 2 Vernetzungspunkten vorhanden sind, und daß diese auf $n_k/4$ Tetraeder aufgeteilt werden. Dann wäre Gl. (40) mit einem Faktor $n_k/4$ zu multiplizieren, um die Entropieänderung pro Volumeneinheit, die *spezifische Deformationsentropie* $s(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ zu erhalten:

$$s(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = -\frac{G}{2T} [(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) - 3] = -\frac{G}{2T} [I_B - 3] \quad (41)$$

wobei T die absolute Temperatur bedeutet und G eine Abkürzung für folgenden Ausdruck wäre:

$$G = n_k kT \frac{h_0^2}{\langle r^2 \rangle} \quad (42)$$

Bei isothermer Deformation ist die *freie Energiedichte* für die Deformation bestimmend:

$$w = u - Ts \quad (43)$$

Nimmt man weiter an, daß sich die innere Energie des Systems durch die Deformation *nicht* ändert, dann erhält man für die Deformationsenergiedichte den Ausdruck

$$w(I_B, II_B) = \frac{1}{2} G [I_B - 3] \quad (44)$$

Dies ist identisch mit Gl. (20), der Grundgleichung für die ideale Kautschukelastizität. Der Schubmodul ist nach (42) proportional der absoluten Temperatur und der Anzahl der Polymerketten pro Volumeneinheit. Die Annahmen, daß

- 1) die Deformation keine Änderung der inneren Energie bewirkt,
- 2) die Kettenstücke zwischen zwei angrenzenden Vernetzungspunkten alle gleich lang sind und sich so verhalten, als ob sie sich im θ -Zustand befinden würden,
- 3) die Kettenstücke lang genug sind, um durch die Gauß'sche Kettenstatistik beschrieben werden zu können,
- 4) die Deformationen so beschränkt bleiben, daß die endliche gestreckte Länge der Kettenstücke noch keinen Einfluß auf die rüctreibenden Kräfte hat, führen dazu, daß das Netzwerk der einfachen Neohooke'schen Theorie gehorcht.

Der Ausdruck für den Schubmodul (42) überschätzt allerdings die rüctreibenden Kräfte des Netzwerkes im deformierten Zustand. Durch die Annahme, daß die n_k Ketten auf $n_k/4$ Tetraeder verteilt werden, wurde stillschweigend angenommen, daß auch im Inneren des Materials Netzwerkpunkte (die Punkte A, B, C, D der Tetraeder) affin mit der vorgeschriebenen Deformation mittransformieren müssen. In Wirklichkeit haben diese Netzwerkpunkte mehr Freiheitsgrade: sie können sich frei bewegen, wobei allerdings die Bewegung der Enden der Kettenstücke, die in diesen Netzwerkpunkten zusammenkommen, gemeinsam erfolgen muß. Nur die Kettenenden, die sich an

der Oberfläche der Probe befinden, müssen affin mit der Deformation transformieren.

Unter diesen Annahmen haben Duiser und Staverman [241], [242] eine verfeinerte Berechnung des Schubmoduls eines Netzwerkes ausgeführt. Wenn n_k die Anzahl der Kettenstücke zwischen zwei Vernetzungspunkten pro Volumeneinheit ist, f die Funktionalität der Vernetzungspunkte und n die Anzahl der Vernetzungspunkte pro Volumeneinheit, dann gilt (weil jedes Kettenstück an genau zwei Vernetzungspunkten beteiligt ist).

$$n = 2 n_k / f \quad (45)$$

Für den Schubmodul findet man an Stelle von (42) den Ausdruck:

$$G = (n_k - n) kT \frac{h_0^2}{\langle r^2 \rangle} = n \left(\frac{f}{2} - 1 \right) kT \frac{h_0^2}{\langle r^2 \rangle} \quad (46)$$

h_0 ist der mittlere Abstand zweier Vernetzungspunkte, $\langle r^2 \rangle$ der Erwartungswert des Quadrates des Endpunktabstandes des Kettenstückes im freien Zustand. Wenn die Vernetzung im undeformierten Zustand erfolgt, darf man daher erwarten, daß

$$h_0^2 = \langle r^2 \rangle \quad (47)$$

und somit der Faktor $h_0^2 / \langle r^2 \rangle$ keine Rolle spielt. Für dreifunktionale Vernetzungspunkte findet man

$$f = 3; \quad G = \frac{1}{2} n kT = \frac{1}{3} n_k kT \quad (48)$$

und für vierfunktionale Vernetzungspunkte:

$$f = 4; \quad G = n kT = \frac{1}{2} n_k kT \quad (49)$$

Gl. (49) ist identisch mit Gl. (5.6) für den Schermodul eines vernetzten Polymeren im gummi-elastischen Zustand. Sie ist auch identisch mit Gl. (5.4) für den Schermodul eines unernetzten Polymeren im gummi-elastischen Plateau, wobei $n = n_e$ die Anzahl der Verschlaufungen pro Volumeneinheit bedeutet. Die Verschlaufung wurde dabei als ein temporärer, vier-funktionaler Vernetzungspunkt angesehen. Die Gl. (49) wird auch den Ausgangspunkt für die Beschreibung der rheologischen Eigenschaften der Polymerschmelzen bilden.

Für den Schermodul eines unernetzten Polymeren im gummi-elastischen Plateau gilt also

$$G = n_e \cdot kT = N_e \cdot \varrho kT = \frac{\varrho RT}{2 M_e} \quad (50)$$

wobei n_e die Anzahl der Verschlaufungen pro Volumeneinheit, N_e die Anzahl der Verschlaufungen pro Masseneinheit und M_e das mittlere Molekularge-

wicht zwischen zwei aufeinanderfolgenden Verschlaufungen ist. Man beachte, daß die Masse aller Ketten pro Volumen durch die Dichte gegeben ist:

$$\rho = M_e \cdot n_k / N_L; \text{ für 4-funktionale Verschlaufungspunkte folgt dann } n_e = \rho N_L / 2 M_e.$$

16.4 Literatur

236. Rivlin RS (1948) Philos Trans Roy Soc London A240:459, 491; A241:379
237. Treloar LRG (1944) Trans Faraday Soc 40:59
238. Treloar LRG (1956) The structure and mechanical properties of rubberlike materials in Stuart HA ed. Die Physik der Hochpolymeren Bd. IV, Springer, Berlin Heidelberg New York
239. Mooney M (1940) J Applied Phys 11:582
240. Flory PJ, Rehner J Jr (1943) J Chem Phys 11:512
241. Duiser JA (1965) Dissertation Leiden
242. Duiser JA, Staverman AJ (1964) in Prins JA Ed. Physics of noncrystalline solids, North Holland, Amsterdam, S. 376

17 Das rheologische Verhalten der Polymerschmelzen

17.1 Rheologische Zustandsgleichung für isotrope, rein viskose Flüssigkeiten

Wir wenden uns der Beschreibung der Polymerschmelzen zu. Nach den Erfolgen der Theorie der großen elastischen Deformationen bei der Beschreibung des Deformationsverhaltens der Kautschuke liegt es auf der Hand, die Beschreibung der Polymerschmelzen mit Hilfe der Zustandsgleichung für rein viskose Flüssigkeiten zu versuchen.

Für eine rein viskose und isotrope Flüssigkeit wird der Spannungstensor \underline{S} eine eindeutige Funktion des Deformationsgeschwindigkeitstensors \underline{D} zum gleichen Zeitpunkt sein. Die gleiche Schlußweise wie in 16.1 führt zu der rheologischen Zustandsgleichung für isotrope, rein viskose Flüssigkeiten:

$$\underline{S} = F_0(I_D, II_D, III_D) \underline{E} + F_1(I_D, II_D, III_D) \underline{D} + F_2(I_D, II_D, III_D) \underline{D}^2 \quad (1)$$

wobei F_0, F_1, F_2 drei skalare Funktionen der Invarianten des Tensors \underline{D} sind. Selbstverständlich handelt es sich hier nicht um die gleichen Funktionen wie in Gl. (16.1).

Wir führen als nächstes die zusätzliche Eigenschaft der Inkompressibilität der Flüssigkeit ein. Die Inkompressibilitätsbedingung für die Strömung lautet nach (15.52)

$$\operatorname{div}(\underline{v}) = 0$$

oder wegen (15.95)

$$I_D = 0 \quad (2)$$

d.h. die erste Invariante kann nicht als unabhängige Variable in Gl. (1) auftreten. Gleichzeitig kann dem Spannungszustand ein willkürlicher hydrostatischer Druck überlagert werden, ohne daß sich dadurch das Strömungsfeld ändert. Die *rheologische Zustandsgleichung einer rein viskosen, isotropen, inkompressiblen Flüssigkeit* lautet deshalb:

$$\underline{S} = -p \underline{E} + F_1(II_D, III_D) \underline{D} + F_2(II_D, III_D) \underline{D}^2 \quad (3)$$

Diese Gleichung wurde von Reiner [243] und Rivlin [244] für die Beschreibung des rheologischen Verhaltens der Polymerschmelzen vorgeschlagen. Allerdings war diesem Vorschlag nicht der gleiche Erfolg beschieden, wie der Gl. (16.3) zur Beschreibung des elastischen Verhaltens. Hierfür sind zwei Gründe ausschlaggebend. Erstens kann Gl. (3) nur viskose und keinerlei elastische Eigenschaften beschreiben, während bekannt ist, daß bei Polymerschmelzen

die visko-elastischen Eigenschaften eine wesentliche Rolle spielen. Zweitens versagt die Gl. (3), weil sie nicht das richtige Normalspannungsverhalten voraussagt.

Um letzteres zu zeigen, betrachten wir den Fall der *einfachen, nicht beschleunigten Scherströmung* (15.37), (15.38). Einsetzen von \underline{D} in (3) liefert:

$$I_D = 0; \quad II_D = -\frac{1}{4}q^2; \quad III_D = 0 \quad (4)$$

und
$$\sigma_{12} = \eta(q) \cdot q^2 \quad (5)$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = 0 \quad (6)$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = n_2(q^2) \cdot q^2$$

wobei
$$\eta(q) = \frac{1}{2} F_1 \left(-\frac{1}{4}q^2, 0\right) \quad (7)$$

die *Nicht-Newton'sche Viskosität* darstellt, und

$$n_2(q) = \frac{1}{4} F_2 \left(-\frac{1}{4}q^2, 0\right) \quad (8)$$

der zweite Normalspannungskoeffizient der Flüssigkeit ist. Man sieht aus Gl. (6), daß die rheologische Zustandsgleichung (3) voraussagt, daß der erste Normalspannungskoeffizient verschwindet, während der zweite Normalspannungskoeffizient signifikante Werte hat (wenn $F_2 \neq 0$ ist). Dies steht aber in eklatantem Widerspruch zu dem bei Polymerschmelzen gefundenen Normalspannungsverhalten.

Man findet für Polymerschmelzen (Polymerlösungen) bei einfacher, nichtbeschleunigter Scherströmung:

$\begin{aligned} \sigma_{11} - \sigma_{22} &= n_1(q) \cdot q^2 \quad \text{mit } n_1(q) > 0 \\ \sigma_{22} - \sigma_{33} &= n_2(q) \cdot q^2 \quad \text{wobei } n_2(q) \simeq 0,1 \cdot n_1(q) \text{ ist.} \end{aligned}$	(9)
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Der erste Normalspannungskoeffizient $n_1(q)$ ist positiv; der zweite Normalspannungskoeffizient ist – absolut genommen – etwa ein Zehntel des ersten Normalspannungskoeffizienten. Das Vorzeichen von n_2 ist noch etwas strittig; voraussichtlich ist jedoch n_2 negativ. Sicherlich ist experimentell die zweite Normalspannung viel weniger bedeutend als die erste. Dies stimmt qualitativ mit dem experimentell bei Kautschuken gefundenen Normalspannungsverhalten überein. Die Theorie von Reiner und Rivlin ist deshalb zur Beschreibung des Normalspannungsverhaltens von Polymerschmelzen nicht geeignet.

Wir werden jedoch zur Beschreibung des Nicht-Newton'schen Fließverhaltens von der Gl. (5) Gebrauch machen.

17.2 Rheologische Zustandsgleichung der elastischen Flüssigkeit nach Lodge

Ein Modell, das sich für die Beschreibung des rheologischen Verhaltens der Polymerschmelzen als besonders brauchbar erwiesen hat, ist die *elastische*

Flüssigkeit nach Lodge [245]. Dieses Modell beruht auf der Annahme, daß in einer polymeren Schmelze, durch die Wirkung der Brown'schen Temperaturstöße, ununterbrochen bestehende Verschlaufungspunkte gelöst werden und neue entstehen. Die Polymerschmelze wird also als ein *temporäres Verschlaufungsnetzwerk* angesehen, dessen Verschlaufungen eine endliche Lebensdauer besitzen, die von der Temperatur abhängt. Entsteht ein Teil des Verschlaufungsnetzwerkes zu einem gewissen Zeitpunkt der Vergangenheit t' , dann wird dieses während des nachfolgenden Fließvorganges deformiert und gibt einen Beitrag zum Spannungstensor zum Beobachtungszeitpunkt t , der nach den Gesetzen der idealen Kautschukelastizität berechnet wird.

Der Beitrag zum Spannungstensor eines Netzwerkes mit Verschlaufungsdichte n (Verschlaufungsdichte = Anzahl Verschlaufungen pro Volumeneinheit), das vom undeformierten Zustand zum Zeitpunkt t_0 bis zum deformierten Zustand zum Zeitpunkt t existiert hat und deformiert worden ist, ist nach den Gln. (16.19) und (16.49) gegeben durch

$$\sigma_{ik} + p \delta_{ik} = G B_{ik} \quad (16.19)$$

mit

$$G = nkT \quad (16.49)$$

wobei B_{ik} die Komponenten des Green'schen Tensors sind, die den Deformationszustand zum Zeitpunkt t relativ zum undeformierten Zustand zum Zeitpunkt t_0 beschreiben:

$$B_{ik} = \frac{\partial f_i}{\partial x_m^0} \frac{\partial f_k}{\partial x_m^0} = \frac{\partial x_i}{\partial x_m^0} \frac{\partial x_k}{\partial x_m^0} \quad (15.26)$$

Wir betrachten nun ein Netzwerk, das zu einem Zeitpunkt t' entstanden ist, der zwischen dem undeformierten Zustand zur Zeit t_0 und dem Beobachtungszeitpunkt t liegt. Wenn dieses Netzwerk zum Zeitpunkt t noch existiert, so ist sein Beitrag zum Spannungstensor zum Beobachtungszeitpunkt t gegeben durch Gln. (16.19) und (16.49), wobei allerdings der Green'sche Deformationstensor B_{ik} zu ersetzen ist durch einen *relativen Green'schen Deformationstensor* $B_{ik}(\underline{x}; t; t')$, der den Deformationszustand zum Zeitpunkt t relativ zum "undeformierten Zustand" zum Zeitpunkt t' mißt. Dieser relative Deformationstensor läßt sich formal schreiben als:

$$B_{ik}(\underline{x}; t; t') = \frac{\partial x_i}{\partial x'_m} \frac{\partial x_k}{\partial x'_m} = \frac{\partial h_i}{\partial x'_m} \frac{\partial h_k}{\partial x'_m} \quad (10)$$

Zur genauen Definition von (10) greifen wir auf die Bahngleichungen

$$x_i = f_i(\underline{x}^0; t) \quad (15.1)$$

und ihre Umkehrgleichungen

$$x_i^0 = g_i(\underline{x}; t) \quad (15.4)$$

zurück. Wir drücken die Koordinaten x_i^0 als Funktionen der Koordinaten x_i' aus, indem wir in (15.4) $\underline{x} = \underline{x}'$ und $t = t'$ setzen:

$$x_i^0 = g_i(\underline{x}'; t') \tag{11}$$

Diese Werte setzen wir in (15.1) ein und erhalten so nach Umordnen nach den neuen unabhängigen Variablen x'_1, x'_2, x'_3, t und t' neue Funktionen, die wir mit h_i bezeichnen:

$$x_i = f_i [g_1(\underline{x}'; t'), g_2(\underline{x}'; t'), g_3(\underline{x}'; t'); t] \equiv h_i(\underline{x}'; t; t') \tag{12}$$

Die Umkehrgleichungen der Gl. (12) seien:

$$x'_i = p_i(\underline{x}; t; t') \tag{13}$$

Man differenziert die h_i nach den Koordinaten x'_m bei konstantem t und t' und bildet den Ausdruck (10), wobei im nachhinein noch die x_i als unabhängige Variable mit Hilfe der Umkehrgleichungen (13) einzuführen sind. Der so entstandene Ausdruck $B_{ik}(\underline{x}; t; t')$ ist ein Maß für die Deformation des Zustandes zum Zeitpunkt t , wobei der Zustand zum Zeitpunkt t' als Referenzzustand betrachtet wird. Der Ausdruck (10) läßt sich stets berechnen, wenn die Bahngleichungen (15.1) gegeben sind.

Speziell gilt natürlich:

$$B_{ik}(\underline{x}; t; t) = \delta_{ik} \tag{14}$$

und

$$B_{ik}(\underline{x}; t; t') = B_{ik}(\underline{x}; t) = \frac{\partial x_i}{\partial x_m^0} \frac{\partial x_k}{\partial x_m^0} \quad \text{für} \quad t' \leq t_0 \tag{15}$$

da angenommen wurde, daß vor dem Zeitpunkt t_0 keine Deformation erfolgt ist.

Die Anzahl der Netzwerkpunkte pro Volumen, die im Zeitintervall zwischen t' und $t' + dt'$ entstanden sind, und zum Zeitpunkt t noch nicht gelöst sind, wird nur von der Zeitdifferenz $t - t'$ abhängen; wir nennen diese Anzahl:

$$n(t - t') dt' \tag{16}$$

Der Beitrag dieser Vernetzungspunkte zum Spannungstensor zum Beobachtungszeitpunkt t ist gegeben durch

$$m(t - t') B_{ik}(\underline{x}; t; t') dt' \tag{17}$$

wobei

$$m(t - t') = n(t - t') kT \tag{18}$$

ist. Summation über die Beiträge aller Verschlaufungen, die vor dem Beobachtungszeitpunkt t entstanden sind, liefert dann:

$$(\sigma_{ik} + p \delta_{ik})_t = \int_{-\infty}^t m(t - t') B_{ik}(\underline{x}; t; t') dt' \tag{19}$$

In diesem Ausdruck sind auch die Beiträge der Verschlaufungen enthalten, die vor dem Zeitpunkt des Beginnes der Deformation, t_0 , gebildet wurden. Für diese Verschlaufungen ist die Gl. (15) zu beachten.

Die Funktion $m(t-t') = m(\tau)$ heißt die *Gedächtnisfunktion* (englisch: *memory function*). Es wird sich zeigen, daß sie mit der negativen Zeitableitung des Schermoduls identisch ist. Es gelten folgende Gleichungen:

$$m(\tau) = - \frac{dG(\tau)}{d\tau} \quad (20)$$

$$\int_0^{\infty} m(\tau) d\tau = G_0 - G_{\infty} \quad (21)$$

$$G(t) = G_{\infty} + \int_t^{\infty} m(\tau) d\tau = G_0 - \int_t^{\infty} m(\tau) d\tau, \quad (22)$$

wobei wie üblich, G_0 und G_{∞} die Grenzwerte des zeitabhängigen Schermoduls für $t \rightarrow +0$ und für $t \rightarrow \infty$ bedeuten.

Gl. (19) ist die *rheologische Zustandsgleichung der elastischen Flüssigkeit nach Lodge*. Für eine Flüssigkeit muß zusätzlich gelten, daß

$$G_{\infty} = 0 \quad (23)$$

d.h. nach genügend langer Zeit wird die Vorgeschichte „vergessen“.

Wir wollen vorläufig diese Bedingung noch nicht verwenden, sondern die Gl. (19) in allgemeinerer Form diskutieren. Wir schließen die Möglichkeit ein, daß neben dem temporären Netzwerk noch ein permanentes Netzwerk vorhanden ist, dessen Beitrag zum Spannungstensor mit

$$G_{\infty} B_{ik}(\underline{x}; t)$$

angesetzt wird. Dann erhält man die folgende rheologische Zustandsgleichung:

$$\sigma_{ik}(t) = -p \delta_{ik} + G_{\infty} B_{ik}(\underline{x}; t) + \int_{-\infty}^t m(t-t') B_{ik}(\underline{x}; t; t') dt'$$

(24)

Eine zweite gleichwertige Form dieser rheologischen Zustandsgleichung erhält man, wenn man zur rechten Seite von (24) folgenden Ausdruck addiert und wieder abzieht:

$$\int_{-\infty}^t m(t-t') B_{ik}(\underline{x}; t) dt' = B_{ik}(\underline{x}; t) \int_{-\infty}^t m(\tau) d\tau = B_{ik}(\underline{x}; t) [G_0 - G_{\infty}]$$

$$\sigma_{ik}(t) = -p \delta_{ik} + G_0 B_{ik}(\underline{x}; t) + \int_{-\infty}^t m(t-t') [B_{ik}(\underline{x}; t; t') - B_{ik}(\underline{x}; t)] dt'$$

(25)

Die Gln. (24) oder (25) beschreiben einen inkompressiblen, visko-elastischen Festkörper bei großen Deformationen, dessen rheologische Zustandsgleichung eine sehr einfache Bauart hat. Sie ist eine lineare Gleichung bzw. lineare Integraltransformation zwischen dem Green'schen Deformationstensor und

dem Spannungstensor. Der Kern der Integraltransformation, die Gedächtnisfunktion $m(t - t')$ hängt nur vom Alter der Verschlaufungen $t - t'$ ab, nicht aber von der Höhe des Strömungsgradienten, dem sie ausgesetzt sind oder der Größe der bereits erreichten Deformationen.

Diese Gleichungen enthalten eine Anzahl wichtiger Spezialfälle:

- 1) Die elastische Flüssigkeit nach Lodge für $G_\infty = 0$. Hierauf wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.
- 2) Das rheologische Gesetz der idealen Kautschukelastizität für $G_0 = G_\infty = G$ und $m = 0$.
- 3) In der allgemeinen Form (24) kann die Gleichung dazu dienen, Relaxationserscheinungen in Kautschuken zu beschreiben, wozu die Neohooke'sche Theorie nicht geeignet ist.
- 4) Im Grenzfall kleiner Deformationen gehen die Gl. (24) oder (25) in die Gleichungen für das lineare visko-elastische Verhalten inkompressibler Substanzen über.

Bevor wir uns mit den Konsequenzen der rheologischen Zustandsgleichung der elastischen Flüssigkeit beschäftigen, wollen wir noch einige ergänzende Bemerkungen zum Begriff der *Lebensdauer der Verschlaufungen* machen.

Wir definieren

$$\tilde{n}(t_1, t_2) dt_1 dt_2$$

als die Anzahl der Verschlaufungen (pro Volumeneinheit), die zwischen t_1 und $t_1 + dt_1$ gebildet wurden und zwischen t_2 und $t_2 + dt_2$ gelöst werden ($t_2 > t_1$). Dann ist $\tau = t_2 - t_1$ die *Lebensdauer der Verschlaufung*. Die Verschlaufungsdichte \tilde{n} kann nicht von t_1 und t_2 separat abhängen, sondern nur von ihrer Lebensdauer τ . Wenn wir die Verschlaufungsdichte über einer Ebene mit Abszisse t_1 und Ordinate t_2 auftragen (Abb. 17.1), dann ist \tilde{n} über der Linie $t_2 - t_1 = \text{konstant}$ eine Konstante, die vom Wert τ abhängen wird:

$$\tilde{n}(t_1, t_2) = \tilde{n}(t_2 - t_1) = \tilde{n}(\tau)$$

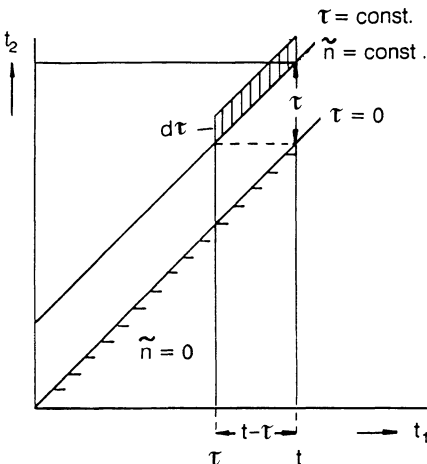


Abb. 17.1. Zur Definition der Verschlaufungsdichte

Wir wissen, daß $n(t - t') dt'$ die Dichte der Verschlaufungen ist, die zwischen t' und $t' + dt'$ entstanden sind und zum Zeitpunkt t noch nicht gelöst sind, d. h.

$$n(t - t') dt' = \left(\int_t^\infty \tilde{n}(t', t_2) dt_2 \right) dt'$$

Kürzen durch dt' und Differenzieren nach t gibt:

$$\frac{dn(t - t')}{dt} = -\tilde{n}(t', t) = -\tilde{n}(t - t')$$

Also folgt mit (18) der Zusammenhang zwischen der Gedächtnisfunktion und der Dichte \tilde{n} :

$$kT \tilde{n}(t_2, t_1) = kT \tilde{n}(\tau) = -\frac{dm(\tau)}{d\tau} = \frac{d^2 G(\tau)}{d\tau^2} \Big|_{\tau=t_2-t_1} \quad (26)$$

Eine andere Frage ist die nach der Anzahl Verschlaufungen pro Volumeneinheit, die zu einem festen willkürlichen Zeitpunkt t vorhanden sind und die eine Lebensdauer zwischen τ und $\tau + d\tau$ besitzen. Nennen wir diese Anzahl $N(\tau) d\tau$, dann ist $N(\tau) d\tau$ die Anzahl der Verschlaufungen mit der Lebensdauer τ , die zwischen t und $t - \tau$ entstanden sind. Diese Anzahl ist aber gleich dem Produkt von $\tilde{n}(\tau)$ mit der schraffierten Oberfläche in Abb. 17.1, also gleich $\tilde{n}(\tau) \tau d\tau$. Es gilt daher für die *Verschlaufungsdichte mit Lebensdauer τ* :

$$N(\tau) = \tau \tilde{n}(\tau) = -\frac{1}{kT} \tau \frac{dm(\tau)}{d\tau} = \frac{1}{kT} \tau \frac{d^2 G(\tau)}{d\tau^2} \quad (27)$$

Aus dieser Gleichung ist auch die Gestalt der Funktion $N(\tau)$ ersichtlich. Der Scher-Relaxationsmodul, die Gedächtnisfunktion und die Dichte $\tilde{n}(\tau)$ sind positive, total monoton abnehmende Funktionen der Zeit; $N(\tau)$ zeigt deshalb ein Maximum, das bei der wahrscheinlichsten Lebensdauer der Verschlaufungen liegt. Dies wurde in Abb. 17.2 angedeutet.

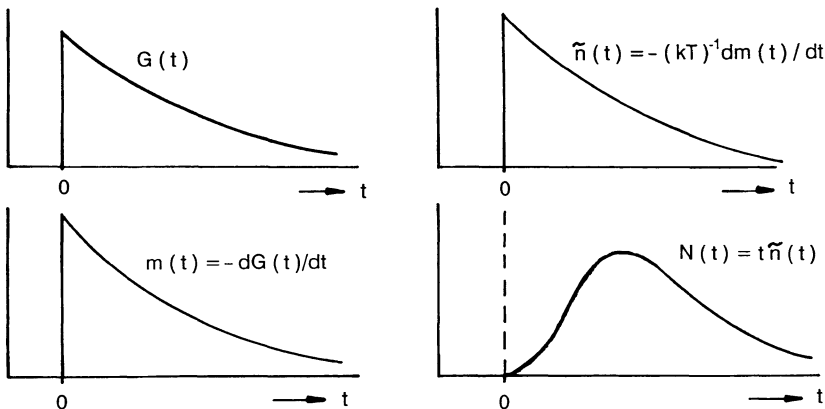


Abb. 17.2. Zeitabhängigkeit von Scher-Relaxationsmodul $G(t)$, Gedächtnisfunktion $m(t)$, Dichtefunktion $\tilde{n}(t)$ und Verschlaufungsdichte mit Lebensdauer t , $N(t)$

17.3 Die zeitabhängige, einfache Scherung der Lodge-Flüssigkeit

Wir betrachten den Fall der zeitabhängigen, einfachen Scherung (15.37). Dann erhält Gl. (12) folgende Form:

$$x_1 = x'_1 + x'_2 [\gamma(t) - \gamma(t')]; \quad x_2 = x'_2; \quad x_3 = x'_3 \quad (28)$$

gültig für

$$t_0 \leq t' \leq t$$

und mit

$$\gamma(t') = 0 \quad \text{für} \quad t' \leq t_0 \quad (29)$$

Man erhält für die Komponenten des relativen Green-Tensors und des absoluten Green-Tensors die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} B_{11}(\underline{x}; t; t') &= 1 + [\gamma(t) - \gamma(t')]^2 & B_{11}(\underline{x}; t) &= 1 + \gamma^2(t) \\ B_{12}(\underline{x}; t; t') &= \gamma(t) - \gamma(t') & B_{12}(\underline{x}; t) &= \gamma(t) \\ B_{22}(\underline{x}; t; t') &= B_{33}(\underline{x}; t; t') = 1 & B_{22}(\underline{x}; t) &= B_{33}(\underline{x}; t) = 1 \end{aligned} \quad (30)$$

Einsetzen in (24) und Verwendung von (20) und (21) ergibt:

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t) &= G_0 \gamma(t) + \int_{-\infty}^t \dot{G}(t-t') \gamma(t') dt' \\ \sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t) &= G_\infty \gamma^2(t) - \int_{-\infty}^t \dot{G}(t-t') [\gamma(t) - \gamma(t')]^2 dt' \geq 0 \\ \sigma_{22}(t) - \sigma_{33}(t) &= 0 \end{aligned}$$

(31)

Für die Scherung und die Scherspannung gilt das Superpositionsprinzip in der üblichen Form, aber jetzt für beliebig große Werte der Scherung $\gamma(t)$. [Vergleiche Gl. (8.17)]. Hieraus folgt auch, daß die in Gl. (20) definierte charakteristische Funktion mit dem in der linear visko-elastischen Theorie eingeführten Scher-Relaxationsmodul identisch ist. Im Gegensatz zur linearen visko-elastischen Theorie bei kleinen Deformationen, ist eine Scherspannung allein nicht ausreichend, um eine Scherdeformation zu erhalten. Zusätzlich müssen Normalspannungen ausgeübt werden, die wegen der Inkompressibilität nur bis auf eine willkürliche Konstante bestimmt sind. Die erste Normalspannungsdifferenz, die erforderlich ist, ist stets positiv, da $\dot{G}(t-t')$ eine nicht-positive Funktion des Argumentes ist. Die zweite Normalspannungsdifferenz verschwindet.

Damit ist das Normalspannungsverhalten der Polymerschmelzen durch die Gln. (31) zumindest in großen Zügen qualitativ richtig beschrieben [vgl. Gl. (9)]. Ebenso können die Gln. (31) das visko-elastische Verhalten der Polymerschmelzen richtig wiedergeben. Sie versagen jedoch bei der Beschreibung des Nicht-Newton'schen Fließverhaltens.

Um dies zu zeigen, formen wir das Gleichungssystem (31) durch partielle Integration um; wir erhalten

$$\sigma_{12}(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (32)$$

$$\sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t) = 2 \int_{-\infty}^t G(t-t') [\gamma(t) - \gamma(t')] \dot{\gamma}(t') dt' \geq 0$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichungen ist allerdings, daß die Deformationsgeschwindigkeit eine stückweise stetige Funktion der Zeit ist. (Für die Beschreibung eines Spannungsrelaxationsexperimentes kann (32) nicht verwendet werden, (31) jedoch schon.)

Der Spannversuch (die Viskositätsmessung) mit der Lodge-Flüssigkeit.

Als erstes Beispiel betrachten wir den *Spannversuch* in einfacher Scherung mit der Lodge-Flüssigkeit. Neben der Gl. (32) fordern wir noch die Zusatzbedingung (23), da der Spannversuch nur mit einer wahren Flüssigkeit ohne bleibendes Gedächtnis durchgeführt werden kann.

Das Experiment beginne bei $t = 0$, wonach $\gamma(t)$ linear mit der Zeit zunehmen soll. Die hierfür erforderlichen Spannungen σ_{12} und $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ werden gemessen.

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= 0 & \text{für} & \quad t < 0 \\ \gamma(t) &= qt & \text{für} & \quad t \geq 0 \end{aligned} \quad (33)$$

q ist die *Schergeschwindigkeit*, die in diesem Fall als konstant angenommen wird. Die Deformationsgeschichte ist stückweise differenzierbar und kann sofort in Gl. (32) eingesetzt werden. Dies ergibt:

$$\sigma_{12}(t) = \eta(t) \cdot q \quad (34)$$

$$\sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t) = n_1(t) \cdot q^2 \quad (35)$$

Hier sind $\eta(t)$ und $n_1(t)$ zwei von der Zeit t , aber nicht von der Größe der Schergeschwindigkeit q , abhängige Funktionen, die *zeitabhängige (Scher)-Viskosität* und der *zeitabhängige erste Normalspannungskoeffizient*. Sie sind definiert durch die Gleichungen:

$$\eta(t) = \int_0^t G(\tau) d\tau \quad (36)$$

$$n_1(t) = 2 \int_0^t \tau G(\tau) d\tau \quad (37)$$

Viskosität und Normalspannungskoeffizient sind monoton mit der Zeit t zunehmende Funktionen (weil $G(t) > 0$ ist), die wegen der Voraussetzung (23) nach langer Zeit einem oberen Grenzwert zustreben. Wenn diese Grenzwerte mit ausreichender Genauigkeit angenähert sind, sagt man, daß sich der

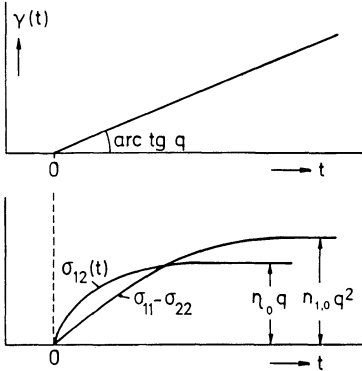


Abb. 17.3. Die Lodge-Flüssigkeit im Spannungsversuch: Scherung (oben), Scherspannung und erste Normalspannungsdifferenz (unten)

stationäre (*Fließ*)-Zustand eingestellt hat. Die Werte von $\eta(t)$ und $n_1(t)$ im stationären Zustand sind:¹

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(\tau) d\tau \quad (38)$$

$$n_{1,0} = 2 \int_0^{\infty} \tau G(\tau) d\tau \quad (39)$$

Der Verlauf von Scherung, Scherspannung und erster Normalspannungsdifferenz wurde für die Lodge-Flüssigkeit in Abb. 17.3 schematisch dargestellt. Aus der Abbildung ist zu sehen, daß n_1 seinen stationären Zustand später erreicht als η , da in n_1 die längeren Relaxationszeiten ein höheres Gewicht haben (siehe unten). Da die stationären Werte von η und n_1 nicht von der Schergeschwindigkeit abhängen, zeigt die Lodge-Flüssigkeit im stationären Zustand eine Scherspannung, die proportional zur Schergeschwindigkeit ist, also eine *Newton'sche Viskosität* und *Newton'sches Fließverhalten* und eine erste Normalspannungsdifferenz, die quadratisch mit der Schergeschwindigkeit wächst. Hieraus wird auch verständlich, daß die Normalspannungseffekte umso signifikanter werden, je höher die Schergeschwindigkeiten sind.

Das Verhalten von Polymerschmelzen im Spannungsversuch in einfacher Scherung läßt sich nur bei kleinen Werten des Strömungsgradienten durch die Lodge-Theorie richtig beschreiben. Dies ist in Abb. 17.4 verdeutlicht, in der Messungen von Meissner [246] an LDPE gezeigt sind. Die Abbildung zeigt die Scherspannung, geteilt durch die Größe der konstanten Schergeschwindigkeit q , als Funktion der Zeit. Würde die Gl. (34) erfüllt sein, dann müßten in dieser Darstellung alle zu verschiedenen q -Werten gehörige Kurven in eine monoton

¹ Der Index 0 bei η_0 und $n_{1,0}$ hat nichts mit dem Grenzübergang $t \rightarrow \infty$ zu tun, sondern soll andeuten, daß es sich hierbei um den Newton'schen Grenzwert der stationären Viskosität und des stationären Normalspannungskoeffizienten bei $q \rightarrow 0$ handelt (vgl. Abschn. 17.4!).

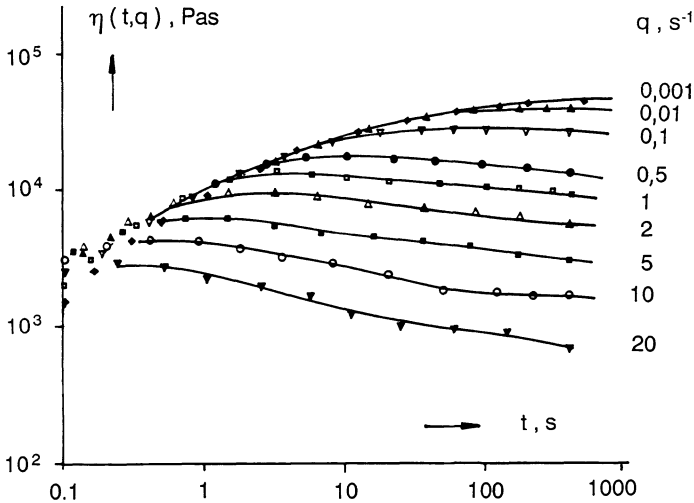


Abb. 17.4. Scher-Viskosität als Funktion von t und q für LPDE bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach [246]

mit der Zeit steigende Funktion zusammenfallen. Wie man sieht, ist dies nur bei den niedrigsten Werten von q der Fall. Selbst die Kurven für $q = 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ und 10^{-2} s^{-1} fallen nicht im ganzen Zeitbereich zusammen, sondern nur für Zeiten $t < 100\text{ s}$. Je höher die Schergeschwindigkeit, desto eher weicht die Viskositätskurve von der gemeinsamen Hüllkurve ab. Bei hohen Schergeschwindigkeiten durchlaufen die Viskositätskurven als Funktion der Zeit ein Maximum, um dann wieder auf einen niedrigeren Sättigungswert abzufallen. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu den Voraussagen der Lodge-Theorie. Es kann jedoch im Rahmen der in Abschn. 17.5 zu besprechenden Theorie von Wagner beschrieben und erklärt werden. Ähnliches gilt auch für den Vergleich der gemessenen Normalspannungsdifferenzen mit den Voraussagen der Lodge-Theorie nach Gl. (35) [247].

Die Hüllkurven der zeitabhängigen Viskosität und des zeitabhängigen ersten Normalspannungskoeffizienten können mit der Spektraldarstellung des Spannungsrelaxationsmoduls als Integraltransformationen des Relaxationsspektrums dargestellt werden. Man setzt die Spektraldarstellung des Moduls mit $G_{\infty} = 0$ [vgl. Gl. (8.24)]

$$G(t) = \int_0^{\infty} g(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \quad (8.24)$$

in (36) und (37) ein und vertauscht die Reihenfolge der Integrationen. Dann läßt sich das innere Integral auswerten und man erhält:

$$\eta(t) = \int_0^{\infty} g(\tau) \tau [1 - e^{-t/\tau}] d\tau \quad (40)$$

$$n_1(t) = 2 \int_0^{\infty} g(\tau) \tau^2 \left[1 - e^{-t/\tau} - \frac{t}{\tau} e^{-t/\tau} \right] d\tau \quad (41)$$

und speziell im stationären Zustand:

$$\eta_0 = \int_0^\infty g(\tau) d\tau \tag{42}$$

$$n_{1,0} = 2 \int_0^\infty g(\tau) \tau^2 d\tau \tag{43}$$

Die Darstellungen (40) und (41) erlauben die Ableitung von numerischen, fehlerbegrenzten Näherungsformeln, wie dies in Abschn. 8.8 beschrieben wurde. Ein Vergleich mit der entsprechenden Darstellung von Speicher- und Verlustmodul [Gln. (8.97) und (8.98)] gestattet die Ableitung folgender Näherungsgleichungen für $\eta(t)$ und $n_1(t)$:

$$\eta(t)/t \simeq [G'(\omega) + 0,27 G''(2\omega) + 0,115 G''(4\omega)]_{\omega = 1/t} \tag{44}$$

mit einer Schranke für den relativen Fehler von $\pm 12\%$. Meissner [246] hat die Gültigkeit dieser Näherungsformel experimentell an Schmelzen von LDPE nachgeprüft.

Genauere Näherungsgleichungen wurden von Gortemaker u.a. [248] abgeleitet und an PS-Schmelzen nachgeprüft. Diese lauten (jeweils für $\omega = 1/t$):

	Schranken für den rel. Fehler:	
$\eta(t)/t \simeq [G'(\omega) - 0,322 G''(\omega/2) + 0,580 G''(2\omega)]$	$\pm 5,5\%$	(45)

	Schranken für den rel. Fehler:	
$\eta(t)/t \simeq [G'(\omega) - 1,142 G''(\omega) + 1,428 G''(3\omega/2)]$	$\pm 7,0\%$	(46)

	Schranken für den rel. Fehler:	
$\eta(t)/t \simeq [G'(\omega) - 0,540 G''(3\omega/2) + 0,906 G''(2\omega)]$	$\pm 9,4\%$	(47)

und für den ersten Normalspannungskoeffizienten:

	Schranken für den rel. Fehler:	
$n_1(t)/t^2 \simeq [0,939 G'(\omega/2) - 2,41 G'(\omega) + 2,47 G'(1,30\omega)]$	$\pm 4,8\%$	(48)

	Schranken für den rel. Fehler:	
$n_1(t)/t^2 \simeq [1,683 G'(0,6\omega) - 5,406 G'(\omega) + 4,721 G'(1,20\omega)]$	$\pm 4,8\%$	(49)

	Schranken für den rel. Fehler:	
$n_1(t)/t^2 \simeq [0,500 G'(\omega) + 0,415 G'(2\omega) - 0,01009 G'(4\omega)]$	$\pm 9,8\%$	(50)

Soweit die Lodge-Theorie angewendet werden darf, sind diese Näherungsgleichungen von großem Nutzen. Sie verbinden das zeitabhängige Viskositäts- und Normalspannungsverhalten mit dem Schwingungsverhalten der Schmelzen.

Kriechversuch und Viskositätsversuch mit Rückfederung.

Als Nächstes vergleichen wir den Spannversuch und den Kriechversuch in einfacher Scherung, jeweils mit Rückfederung für eine Lodge-Flüssigkeit. Der Kriechversuch in einfacher Scherung wird dabei folgendermaßen definiert: Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird die Scherspannung σ_{12} von Null plötzlich auf σ_0 gebracht und dann konstant gehalten. Gleichzeitig wird die erste Normalspannungsdifferenz $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ so eingestellt, daß die Deformation eine reine Scherung bleibt.

Die erste der Gln. (31) ist das Superpositionsprinzip zwischen der Scherspannung $\sigma_{12}(t)$ und der Scherung $\gamma(t)$. Aus Abschn. 8.2 wissen wir, daß die Umkehrgleichung zu dieser Gleichung folgendermaßen lautet:

$$\gamma(t) = J_0 \sigma_{12}(t) + \int_{-\infty}^t \dot{J}(t-t') \sigma_{12}(t') dt' \quad (8.15)$$

wobei $J(t)$ die Scherkriechnachgiebigkeit ist, die mit dem Schermodul durch die Integralgleichung

$$\int_0^t G(t-t') J(t') dt' = t \quad \text{für alle} \quad t \geq 0 \quad (8.45)$$

zusammenhängt. Im Falle des Kriechexperimentes gilt

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t) &= 0 & \text{für} & \quad t < 0 \\ &= \sigma_0 & \text{für} & \quad t \geq 0 \end{aligned} \quad (51)$$

und

$$\gamma(t) = \sigma_0 J(t) \quad \text{für} \quad t \geq 0 \quad (52)$$

Die erste Normalspannungsdifferenz, die aufgebracht werden muß, folgt durch Einsetzen von (52) in die zweite der Gln. (31).

In Abb. 17.5 ist der Spannversuch (unterbrochene Linie) mit dem Kriechversuch (durchgezogene Linie) für eine Lodge-Flüssigkeit verglichen. Im oberen Teil der Abbildung ist der Verlauf der Scherung $\gamma(t)$ geteilt durch die konstante Spannung, σ_0 , dargestellt; im unteren Teil der Abbildung der Verlauf der Scherspannung.

Im Spannversuch beginnt die Scherspannung zum Zeitpunkt $t = 0$ mit Null und nimmt dann monoton zu, um schließlich den Sättigungswert $\eta_0 \cdot q$ zu erreichen. Wir wählen q so, daß dieser Sättigungswert mit dem Wert σ_0 der Spannung im Kriechversuch übereinstimmt; dann gilt

$$\eta_0 q = \sigma_0 \quad \text{und} \quad qt = \frac{\sigma_0}{\eta_0} t$$

und die Scherspannung ist im stationären Zustand in beiden Experimenten gleich hoch.

Im Kriechversuch gilt für die Deformation nach (8.27) folgende Zerlegung:

$$\frac{\gamma(t)}{\sigma_0} = J_0 + \Psi(t) + \frac{t}{\eta_0}$$

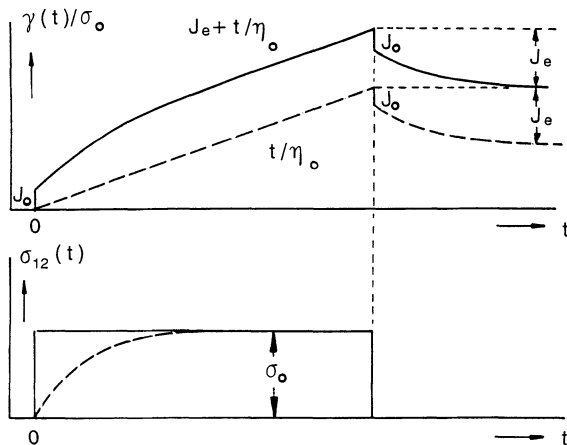


Abb. 17.5. Kriechversuch — und Spannversuch ----, mit anschließendem Erholungsexperiment, für eine Lodge-Flüssigkeit; oben Scherung/ σ_0 , unten Scherspannung

und im stationären Zustand:

$$\frac{\gamma(t)}{\sigma_0} = J_e + \frac{t}{\eta_0}$$

Im Spannversuch gilt für die Deformation:

$$\frac{\gamma(t)}{\sigma_0} = \frac{q}{\sigma_0} t = \frac{t}{\eta_0}$$

Deshalb ist die Scherung im Spannversuch identisch mit der Fließkomponente der Scherung im Kriechversuch. Im stationären Zustand unterscheiden sich die beiden Experimente nur durch eine konstante zusätzliche Komponente $J_e \cdot \sigma_0$ in der Deformation. Der molekulare Zustand der Flüssigkeit ist in beiden Fällen derselbe (die additive Komponente wird „vergessen“).

Zum Zeitpunkt $t = t_0$ wird die Probe von der Scherspannung entlastet, die erste Normalspannungsdifferenz aber weiterhin so eingestellt, daß auch im Erholungsexperiment die Deformation eine reine Scherung bleibt. Beginnt das Erholungsexperiment nach Erreichen des stationären Zustandes, so wird es für beide Experimente identisch verlaufen. Der Verlauf der Deformation im Erholungsexperiment nach dem Kriechversuch ist jedoch aus Abschn. 8.4 bekannt und wurde in Abb. 17.5 eingezeichnet. Das Erholungsexperiment nach dem Spannversuch verläuft parallel. In beiden Fällen ist die gesamte, nach langer Zeit erreichbare Rückfederung:

$$\gamma_e = \sigma_0 J_e = \eta_0 q J_e = \frac{n_{1,0}}{2 \eta_0} q \tag{53}$$

wobei J_e das *stationäre Rückstellvermögen* ist. Für dieses hatten wir jedoch in Abschn. 8.6 folgenden Ausdruck abgeleitet:

$$J_e = \frac{1}{\eta_0^2} \int_0^\infty \tau^2 g(\tau) d\tau = \frac{1}{\eta_0^2} \int_0^\infty G(\tau) \tau d\tau \quad (8.60)$$

Ein Vergleich mit (39) oder (43) ergibt folgenden Zusammenhang zwischen dem Normalspannungskoeffizienten $n_{1,0}$ und dem stationären Rückstellvermögen J_e :

$$n_{1,0} = 2 \eta_0^2 J_e \quad (54)$$

Harmonische Schwingung in einfacher Scherung.

Schließlich betrachten wir die harmonische Schwingung in einfacher Scherung und beziehen uns dabei auf das Einschwingungsexperiment unter aufgeprägter harmonischer Deformation (Abschn. 8.7). Wir setzen die Bedingung

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= 0 && \text{für } t < 0 \\ \gamma(t) &= \gamma_0 \sin(\omega t) && \text{für } t \geq 0 \end{aligned} \quad (55)$$

in (31) ein und erhalten für die Scherspannung im eingeschwungenen Zustand genau wie in Abschn. 8.7:

$$\sigma_{12}(t) = \gamma_0 \cdot [G'(\omega) \cdot \sin(\omega t) + G''(\omega) \cdot \cos(\omega t)] \quad (56)$$

$G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ sind die in (8.79) und (8.80) definierten Ausdrücke für den Speicher- und Verlustmodul. Die Scherspannung verläuft also für die Lodge-Flüssigkeit genauso wie im linear visko-elastischen Fall, wobei jetzt jedoch die Schwingungsamplitude γ_0 beliebig große Werte annehmen darf (natürlich nur innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Lodge-Theorie). Im Gegensatz zum linear visko-elastischen Fall ist jetzt aber neben der Scherspannung auch eine erste Normalspannungsdifferenz erforderlich, die man erhält, wenn man (55) in die zweite der Gln. (31) einsetzt und den Grenzübergang zum eingeschwungenen Zustand durchführt. Man erhält nach einigem Rechnen:

$$\begin{aligned} \sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t) &= \frac{1}{2} \gamma_0^2 \{ 2 G'(\omega) - \cos(2\omega t) [2 G'(\omega) - G'(2\omega)] \\ &\quad + \sin(2\omega t) [2 G''(\omega) - G''(2\omega)] \} \end{aligned} \quad (57)$$

Die erforderlichen Normalspannungen sind also auch periodisch, aber genau mit der doppelten Frequenz.

Drückt man G' und G'' als Integraltransformationen des Spektrums aus, und berücksichtigt man die Annahme (23), dann erhält man aus (8.100) und (8.98):

$$G'(\omega) = \int_0^\infty g(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (58)$$

und

$$G''(\omega) = \int_0^\infty g(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (59)$$

Hieraus sieht man, daß $G'(\omega)$ für kleine ω proportional mit ω^2 und $G''(\omega)$ für kleine ω proportional mit ω wächst; also gilt:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} [G'(\omega)/\omega^2] = \int_0^{\infty} \tau^2 g(\tau) d\tau \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} [G''(\omega)/\omega] = \int_0^{\infty} \tau g(\tau) d\tau$$

Ebenso erhält man für den Fall des Viskositätsexperimentes aus den Gln. (34), (35), (38) und (39) die Grenzwerte:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t)}{2q^2} \right] = \int_0^{\infty} \tau^2 g(\tau) d\tau \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\sigma_{12}(t)}{q} \right] = \int_0^{\infty} \tau g(\tau) d\tau$$

Mit (42) und (43) erhalten wir schließlich folgendes Gleichungssystem, das die charakteristischen Funktionen eines Experimentes in harmonischer Schwingung mit denen einer Viskositätsmessung verbindet:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t)}{2q^2} \right] = \frac{1}{2} n_{1,0} = \eta_0^2 J_e \quad (60)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\sigma_{12}(t)}{q} \right] = \eta_0 \quad (61)$$

Diese Gleichungen gelten nach der Theorie von Lodge. Sie sind jedoch Teil einer Analogie, die für polymere Schmelzen experimentell beobachtet wird und einen größeren Gültigkeitsbereich besitzt, der sog. *Analogie von Cox und Merz* [249] bzw. die *Spiegelrelationen von Gleissle* [250]. Diese Analogien verbinden die charakteristischen Größen einer oszillatorischen Scherströmung im Grenzfall kleiner Schwingungsamplituden mit denen einer stationären Scherströmung im Grenzfall kleiner Schergeschwindigkeiten. Sie lautet folgendermaßen:

$G'(\omega)$ als Funktion von ω hat einen ähnlichen Verlauf wie $(\sigma_{11} - \sigma_{22})/2$ im stationären Zustand als Funktion von q , wenn man $\omega = q$ setzt. $G''(\omega)$ als Funktion von ω hat einen ähnlichen Verlauf wie σ_{12} im stationären Zustand als Funktion von q , wenn man $\omega = q$ setzt.

Im Grenzfall kleiner ω (q) sind die jeweiligen Kurven identisch; für größere Werte von ω (q) liegen die Werte von $(\sigma_{11} - \sigma_{22})/2$ und σ_{12} über denen von G' bzw. G'' .

In Abb. 17.6 wird dies illustriert. Der linke Teil dieser Abbildung zeigt in doppelt-logarithmischer Darstellung die Funktionen $G'(\omega)$ und $[(\sigma_{11}(q) - \sigma_{22}(q))/2]$ gegen $\omega = q$, der rechte Teil die Funktionen $G''(\omega)$ und $\sigma_{12}(q)$. Für kleine Werte von $\omega = q$ sind die Kurven Gerade mit den Steigungen 2 bzw. 1 und fallen exakt zusammen. Dort kann man nach (60) aus der Geraden für $G'(\omega)$ den Wert von $n_{1,0}/2$, nach (61) aus der Geraden für $G''(\omega)$ den Wert von η_0 ablesen. Für größere Werte von $\omega = q$ biegen alle Kurven in horizontaler Richtung ab. Im Falle von $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ bedeutet

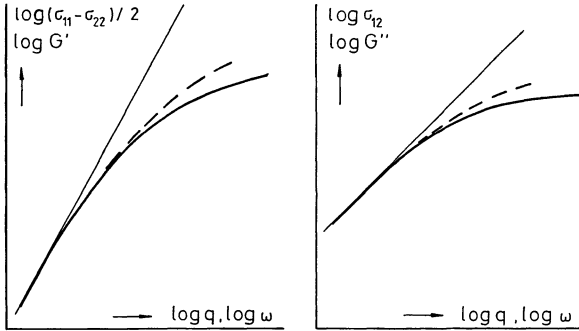


Abb. 17.6. Doppelt-logarithmische Darstellung der halben ersten Normalspannungsdifferenz (----) und des Speichermoduls (—) als Funktion von q bzw. ω (links); der Scherspannung (----) und des Verlustmoduls (—) als Funktion von q bzw. ω (rechts)

dies den Übergang vom stationären Fließgebiet in das gummi-elastische Plateau, im Falle von $(\sigma_{11} - \sigma_{22})/2$ und σ_{12} den Übergang vom Newton'schen in das Nicht-Newton'sche Fließverhalten. Trotzdem ist der Verlauf der Kurvenpaare auch dort noch ähnlich, wobei die Größen, die das stationäre Fließverhalten beschreiben, stets etwas über den Größen liegen, die das Schwingungsverhalten beschreiben. Die Übereinstimmung im rechten Teil des Bildes läßt sich noch erheblich verbessern, wenn man nicht $G''(\omega)$, sondern $G_d(\omega) = [G'^2 + G''^2]^{1/2}$ mit σ_{12} vergleicht. Diese spezielle Analogie heißt die Analogie von Cox und Merz.

Die Theorie der Lodge-Flüssigkeit ist geeignet, um die Krümmung der Kurven für $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ bei höheren ω -Werten zu beschreiben. Dieselbe Theorie sagt jedoch eine Newton'sche Viskosität und einen konstanten ersten Normalspannungskoeffizienten voraus. Nach der Lodge-Theorie würde daher der Verlauf von $(\sigma_{11} - \sigma_{22})/2$ und σ_{12} durch die dünnen ausgezogenen Geraden in Abb. 17.6 gegeben sein, was dem Experiment widerspricht.

Die Analogie von Cox und Merz, d.h. der Vergleich der Größe $G_d(\omega)$ mit $\sigma_{12}(q)$ ist gleichwertig einem Vergleich der Größe $\eta_d(\omega) = G_d(\omega)/\omega$ mit $\eta(q) = \sigma_{12}(q)/q$. $\eta_d(\omega)$ heißt die *absolute dynamische Viskosität*. Die Analogie von Cox und Merz und die Spiegelrelationen von Gleissle haben erhebliche praktische Bedeutung in der Technologie der Kunststoffe. Die Messung von $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ bzw. $\eta_d(\omega)$ ist im dynamischen Viskosimeter (siehe Abschn. 18.2) oft schon an kleinen Mengen einer Polymerschmelze möglich; dadurch erspart man sich die Bestimmung von $\eta(q)$ bzw. $n_1(q)$, die oft sehr zeitraubend ist und große Mengen der Kunststoffe erfordert (z. B. mit Hilfe des Schlitz-Viskosimeters am Extruder).

17.4 Das Viskositätsverhalten der Polymerschmelzen

Der Verlauf der Viskosität im stationären Zustand ($t \rightarrow \infty$) für Polymerschmelzen ist in Abb. 17.7 schematisch in doppelt-logarithmischer Darstellung

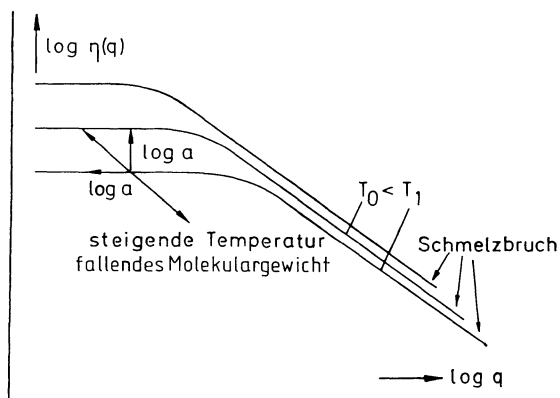


Abb. 17.7. Nicht-Newton'sche Viskosität von Polymerschmelzen

gezeigt. Die Viskosität hängt wesentlich von der Höhe des Strömungsgradienten (der Schergeschwindigkeit) q ab: $\eta = \eta(q)$. Man spricht bei der in Abb. 17.7 gezeigten Abhängigkeit von *strukturviskosem Verhalten*. Bei kleinen Werten des Strömungsgradienten ist die Viskosität unabhängig von q und hat ihren maximalen Wert. Man nennt diesen Grenzwert

$$\eta_0 = \lim_{q \rightarrow 0} \eta(q) \quad (62)$$

die *Newton'sche Viskosität*. Bei hohen Werten des Gradienten sinkt die Viskosität mit zunehmendem Wert von q , um schließlich in doppelt-logarithmischer Darstellung näherungsweise einer Geradengleichung zu folgen¹

$$\log \eta(q) \simeq -k \log q + \text{konst.} \quad (63)$$

Man nennt das Gebiet, in dem die Viskosität näherungsweise konstant ist und durch (62) angenähert werden kann, das *Newton'sche Gebiet*; das Gebiet, in dem die Viskosität nach (63) abnimmt, das *strukturviskose Gebiet*.

Die Viskositätskurven werden zu hohen Gradienten hin durch *Schmelzbruch* begrenzt. Unter Schmelzbruch versteht man das Auftreten einer Fließinstabilität, die bei hohen Schergeschwindigkeiten plötzlich zu unregelmäßigen Extrudat-Oberflächen führt und von Druckschwankungen vor und innerhalb des Verarbeitungswerkzeuges begleitet ist. Einwandfreie Kunststoffverarbeitung ist nur unterhalb dieser Grenze möglich. Dem Vermeiden oder Aufschieben der Erscheinung des Schmelzbruchs wurde deshalb schon viel Aufmerksamkeit gewidmet, allerdings ohne allzu viel Erfolg. Nach einem Vorschlag von Gleissle [251] soll Schmelzbruch dann auftreten, wenn die erste Normalspannungsdifferenz ein charakteristisches Vielfaches der Scherspannung erreicht, d. h. wenn

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} \geq 4,5 \sigma_{12} \quad (64)$$

¹ k ist hier eine positive Zahl, die natürlich nicht mit der Boltzmann-Konstanten verwechselt werden darf.

wird. Dies tritt für Polymerschmelzen bei Scherspannungen zwischen $1,6$ und $7,9 \cdot 10^5$ Pa auf. Im allgemeinen verhindert das Auftreten des Schmelzbruches eine weitere Bestimmung der Viskosität, da mit den Druckschwankungen auch Schwankungen im Ausstoß des Extrudates einhergehen. Bei einzelnen Polymeren kann die Viskositätsmessung noch etwas über diese Grenze hinaus durchgeführt werden (vgl. Abb. 17.8).

Der Einfluß von Temperatur und Molekulargewicht auf den Verlauf der Viskositätskurven wurde ebenfalls in Abb. 17.7 angedeutet. Durch eine Temperaturänderung wird die Viskositätskurve in der doppelt-logarithmischen Darstellung parallel verschoben, und zwar in 45° -Richtung, vorausgesetzt, daß die Größe der Dekaden in den beiden Achsen von Abb. 17.7 übereinstimmt. Bei Temperaturerhöhung erfolgt diese Verschiebung in der Richtung niedrigerer Viskositätswerte und höherer Werte des Geschwindigkeitsgradienten, jeweils um den Betrag $\log a$. $\log a$ ist die für die Schmelze gültige *Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion* (vgl. Abschn. 9.3).

Diese Zeit-Temperatur-Verschiebungsregel läßt sich mathematisch folgendermaßen ausdrücken:

$$\eta(q, T) = a(T, T_0) \cdot \eta(aq, T_0) \quad (65)$$

Speziell gilt für die Newton'sche Viskosität (da dort ja keine Abhängigkeit von q mehr existiert):

$$\eta_0(T) = a(T, T_0) \cdot \eta_0(T_0) \quad (66)$$

Nach den Gln. (65) und (66) erhält man eine reduzierte Kurve, wenn man $\eta(q, T)/\eta_0(T)$ als Funktion von $\eta_0(T)$ q aufträgt; dann sollten alle zu verschiedenen Temperaturen gehörigen Viskositätskurven in eine einzige Kurve (*Master-Kurve*) zusammenfallen. Dies ist z. B. in Abb. 17.10 gezeigt.

Gln. (65) und (66) sind empirische Gleichungen. Manchmal fordert man an Stelle dieser Gleichungen folgende Zeit-Temperatur-Verschiebungsgesetze, die mit verschiedenen molekularen Theorien besser im Einklang stehen:

$$\eta(q, T) = \frac{\varrho T}{\varrho_0 T_0} a(T, T_0) \cdot \eta(aq, T_0) \quad (67)$$

wobei ϱ die Dichte und T die absolute Temperatur bedeuten. ϱ_0 ist die Dichte bei der Bezugstemperatur T_0 . Ebenso fordert man dann für die Newton'sche Viskosität

$$\eta_0(T) = \frac{\varrho T}{\varrho_0 T_0} a(T, T_0) \cdot \eta_0(T_0) \quad (68)$$

im Einklang mit Gl. (9.13).

Die Ansätze (66) und (68) sind nicht signifikant verschieden, da man ja den Faktor $\varrho T/\varrho_0 T_0$ in die Funktion $a(T, T_0)$ mit aufnehmen kann. Dies ist jedoch bei den Gln. (65) und (67) nicht mehr möglich, so daß diese wirklich unterschiedliche Verschiebungsgesetze darstellen. Beide Gesetzmäßigkeiten werden zur Reduktion verwendet. Die Entscheidung, welche der beiden Ansätze zu einer besseren Beschreibung der experimentellen Ergebnisse führt, steht noch aus.

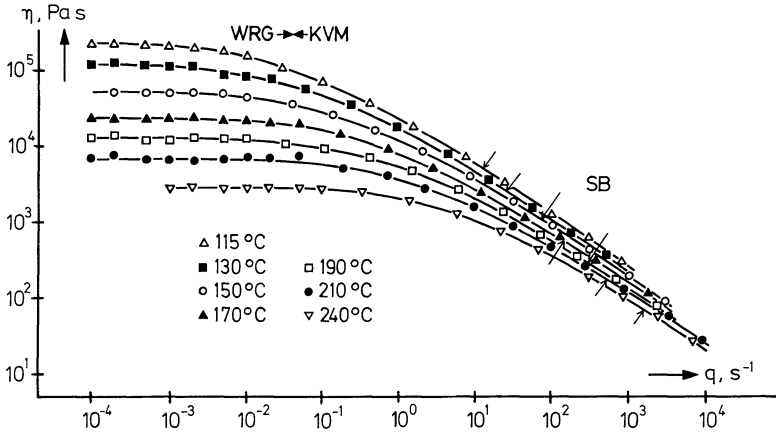


Abb. 17.8 Schmelzviskosität von LDPE als Funktion von q und T nach Meißner [252]

Abbildung 17.8 zeigt die Viskosität von Polyethylen niedriger Dichte als Funktion des Gradienten bei verschiedenen Temperaturen nach Meißner [252]. Unter Verwendung verschiedener experimenteller Methoden (Weissenberg-Rheogoniometer, Kapillarviskosimeter) konnte die Viskosität über 8 Zehnerpotenzen des Geschwindigkeitsgradienten gemessen werden. Das Auftreten von Schmelzbruch wurde durch Pfeile angedeutet. Man sieht, daß in diesem Fall die Messungen über den Schmelzbruch hinaus durchgeführt werden konnten.

Als Beispiel für eine Schmelze eines amorphen Kunststoffes ist in Abb. 17.9 die Viskosität eines Polystyrols als Funktion von Gradient und Temperatur

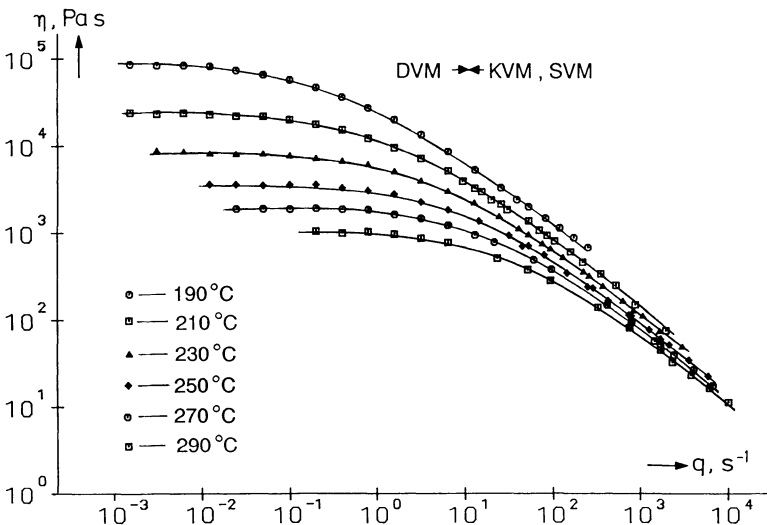


Abb. 17.9. Schmelzviskosität von PS N7000 als Funktion von q und T nach Pfandl [128]

gezeigt. Diese Messungen wurden mit Kapillar- und Schlitzviskosimeter am Extruder durchgeführt [128]. Die Werte bei kleinen Gradienten wurden unter Verwendung der Analogie von Cox und Merz aus Messungen der dynamischen Viskosität ermittelt. Nach der Analogie von Cox und Merz verläuft $G_d(\omega)$ als Funktion von ω genauso wie $\sigma_{1,2}(q)$ als Funktion von q ; dementsprechend verläuft die *absolute dynamische Viskosität* $\eta_d(\omega) = G_d(\omega)/\omega$ als Funktion von ω genauso wie die stationäre Scherviskosität $\eta(q) = \sigma_{1,2}(q)/q$ als Funktion von q .

Ein Vergleich der Abb. 17.8 und 17.9 zeigt, daß das Viskositätsverhalten von Schmelzen teilkristalliner und amorpher Polymerer ziemlich ähnlich ist. In beiden Fällen nimmt die Newton'sche Viskosität – je nach Temperatur – Werte zwischen 10^3 und 10^5 Pa s an, während die Viskosität im strukturviskosen Bereich bis auf 10 Pa s absinkt. Unterschiede zeigen sich in der Form der Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion, wie später dargelegt werden wird.

Schließlich ist in den Abb. 17.10 und 17.11 noch die Schmelzviskosität eines Polyamids dargestellt, einmal als Funktion von Gradient und Temperatur und einmal als Funktion von Gradient und Molekulargewicht [253]. Abbildung 17.10 zeigt die Viskosität einer Schmelze von PA-6 mit dem Molekulargewicht $M_n \approx 18$ kg/mol als Funktion von Gradient und Temperatur. Ein Vergleich mit Abb. 17.8 zeigt, daß die PA-Schmelze wesentlich dünnflüssiger ist als die PE-Schmelze. Die Viskosität der PA-Schmelze wird nicht höher als 10^3 Pa s. Dies hängt wohl mit dem bedeutend niedrigeren Molekulargewicht der PA-Schmelze zusammen.

In derselben Abbildung ist auch die Reduktion nach Gl. (65) und (66) dargestellt: η/η_0 aufgetragen als Funktion von $\eta_0 q$ ergibt eine von der Temperatur unabhängige Master-Kurve.

Abbildung 17.11 zeigt das strukturviskose Verhalten einer Reihe von Polyamidschmelzen mit verschiedenen Molekulargewichten, alle bei der gleichen Temperatur 250°C . Die Kurvenschar ist ähnlich der von Abb. 17.10. Man ersieht hieraus, daß eine Änderung des Molekulargewichtes einen ähnlichen Effekt auf die Viskositätskurven hat, wie eine Änderung der Temperatur, nämlich eine Parallelverschiebung in der 45° -Richtung. Auch in diesem Fall ist es möglich, durch die Auftragung von η/η_0 gegen $\eta_0 q$ eine reduzierte Kurve zu erhalten. Dafür ist allerdings Voraussetzung, daß die Polymere zwar verschiedenen Molekulargewicht, aber eine – bezogen auf die logarithmische Molekulargewichtachse – ähnliche Molekulargewichtsverteilung besitzen. Die Kurvenform des strukturviskosen Verhaltens ist nämlich von der Form und Breite der Molekulargewichtsverteilung abhängig. Je enger diese Verteilung, desto schärfer ist der Übergang vom Newton'schen Gebiet in das Gebiet, in dem die Näherung (63) gilt, und desto höher ist der Wert von k . Je breiter die Molekulargewichtsverteilung, desto allmählicher erfolgt der oben erwähnte Übergang, und desto kleiner ist der Wert von k .

Der Einfluß von Temperatur und Molekulargewicht äußert sich am stärksten auf die Newton'sche Viskosität. Für diese hat man für sehr viele Polymerschmelzen die in Abb. 17.12 dargestellte Abhängigkeit gefunden: Für niedrige Werte des Molekulargewichtes nimmt η_0 wie die erste Potenz des Molekularge-

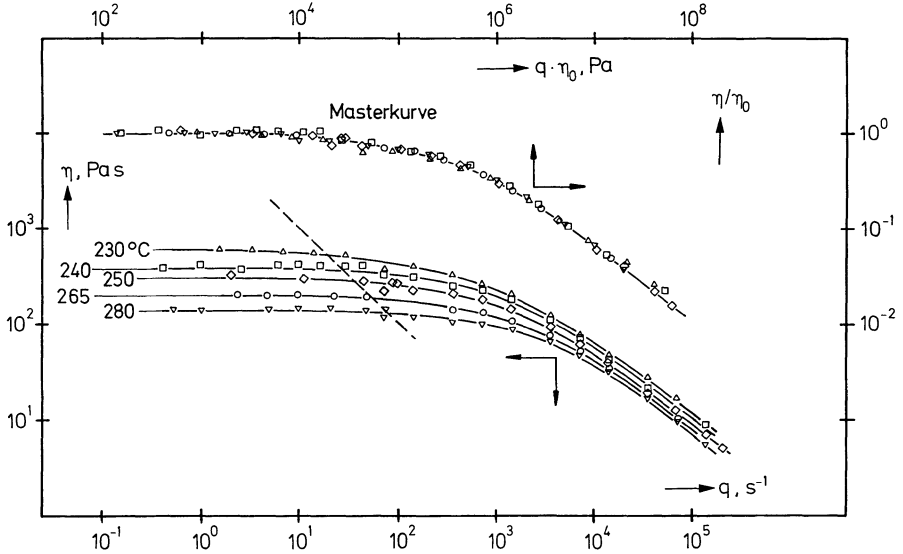


Abb. 17.10. Schmelzviskosität von PA-6 mit $M_n \approx 18$ kg/mol als Funktion von q und T nach Laun [253]. Rechts oben η/η_0 als Funktion von $\eta_0 \cdot q$, die Master-Kurve

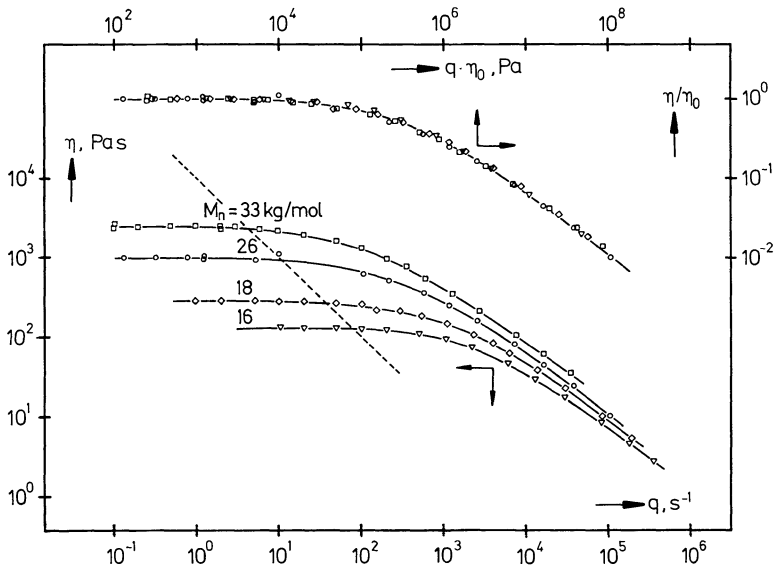


Abb. 17.11. Schmelzviskosität von PA-6 mit verschiedenen Molekulargewichten bei $T = 250^\circ\text{C}$ als Funktion von q nach Laun [253]. Rechts oben η/η_0 als Funktion von $\eta_0 q$, die Master-Kurve

wichtiges zu, für hohe Werte des Molekulargewichtes, wie $M^{3,4}$, so daß sich in doppelt-logarithmischer Darstellung zwei Gerade ergeben, die sich bei einem Molekulargewichtswert M_c schneiden, der etwa das Doppelte des Molekulargewichtes zwischen zwei Verschlaufungen, M_e , beträgt:

$$M_c \simeq 2 M_e .$$

Eine Zusammenstellung von Daten dieser Art wurde bereits von Fox [254] veröffentlicht. Für eine neuere Übersicht verweisen wir auf Odani, Nemoto und Kurata [255] sowie auf Laun [256]. Das in Abb. 17.12 dargestellte Verhalten wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der Reibungswiderstand der Polymermoleküle beträchtlich stärker zunehmen muß, sobald sich ein Verschlaufungsnetzwerk ausbilden kann. Und dies ist erst für Molekulargewichte $M \geq M_c$ der Fall.

Für das in Abb. 17.12 dargestellte Verhalten schreiben wir:

$$\begin{aligned} \log \eta_0 &= \log M + \text{Const.} && \text{wenn } M \leq M_c \\ \log \eta_0 &= 3,4 \log M + \text{Const.}' && \text{wenn } M \geq M_c \end{aligned} \quad (69)$$

Es gilt in erster Linie für monodisperse oder nahezu monodisperse Polymere. In dem Zusammenhang wollen wir darauf hinweisen, daß die experimentelle Bestimmung der Abhängigkeit der Viskosität vom Molekulargewicht ein äußerst schwieriges experimentelles Problem darstellt: 1) Zur Bestimmung der Viskosität muß zuerst der stationäre Fließzustand abgewartet werden (der Grenzwert $t \rightarrow \infty$ muß mit genügender Genauigkeit erreicht sein); 2) Da es sich um die Newton'sche Viskosität handelt, müssen die Schergeschwindigkeiten (oder Spannungen) niedrig genug sein, um Unabhängigkeit von der Größe des Gradienten zu gewährleisten; 3) Trotz der relativ hohen Temperaturen darf vor oder während der Messung keine Veränderung der Molekulargewichtsverteilung stattfinden; 4) Schließlich sollte es sich noch um möglichst eng verteilte Polymere mit gut bekannten Molekulargewichten handeln. Die Anwesenheit

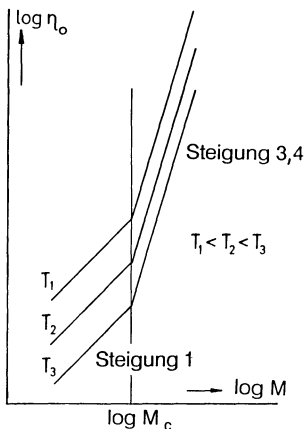


Abb. 17.12. Newton'sche Viskosität gegen Molekulargewicht, schematisch

von geringen Mengen hochmolekularer Zusätze, die sich möglicherweise der Molekulargewichtskontrolle entziehen, hat einen äußerst störenden Einfluß auf die resultierende Viskosität.

Wenn man all diese erschwerenden Umstände in Betracht zieht, wird man verstehen, daß trotz sehr ausführlicher und oft wiederholter Untersuchungen der Vorfaktor in Gl. (69) für $M \geq M_c$ für die verschiedenen Polymere mit großer Unsicherheit behaftet ist.

Für die Temperaturabhängigkeit von η_0 findet man für Schmelzen von amorphen Polymeren eine andere Form des Zeit-Temperatur Verschiebungsgesetzes, als für Schmelzen von teilkristallinen Polymeren.

Für Schmelzen *amorpher Polymerer* gilt die sog. V. F. T. H.-Gleichung:

$$\log \eta_0(T) = \log A + \frac{d_1 d_2}{T - T_\infty^f} \quad (70)$$

woraus sich als Zeit-Temperaturverschiebungsfunktion die W. L. F.-Gleichung ergibt (vgl. auch Gl. (9.12)):

$$\log a(T, T_0) = -\frac{d_1(T - T_0)}{d_2 + T - T_0} = -\frac{d_1(T - T_0)}{T - T_\infty^f} \quad (71)$$

Die in diesen Gleichungen auftretenden Konstanten d_1 , d_2 und T_∞^f sind die gleichen, die in Abschn. 9.3 definiert und besprochen wurden und in Tabelle 9.2 aufgelistet sind.

Für Schmelzen von *teilkristallinen Polymeren* gilt die *Arrhenius-Gleichung*:

$$\log \eta_0(T) = \log A + \frac{E}{2,3 RT} \quad (72)$$

hieraus folgt als Zeit-Temperatur-Verschiebungsgesetz:

$$\log a(T, T_0) = \frac{E}{2,3 R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \quad (73)$$

E ist die Aktivierungsenergie des Fließprozesses.

Die Unterschiede zwischen den beiden Verschiebungsgesetzen (70) und (72) sind in den Abb. 17.13 und 17.14 verdeutlicht. Abbildung 17.13 zeigt schematisch die Newton'sche Viskosität in logarithmischer Auftragung als Funktion der Temperatur für amorphe und teilkristalline Polymere. Für erstere strebt die Viskosität bei Erreichen einer endlichen Temperatur $- T_\infty^f$ gegen unendlich; für letztere ist dies erst beim absoluten Nullpunkt der Fall. Eine noch deutlichere Unterscheidung zwischen beiden Fällen findet man in dem sog. *Arrhenius-Diagramm*, das in Abb. 17.14 dargestellt ist. Der Logarithmus der Newton'schen Viskosität ist, gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen, für teilkristalline Polymere eine Gerade, für amorphe Polymere eine positiv gekrümmte Funktion. Analoges gilt für die Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion $\log a(T, T_0)$.

Abbildung 17.15 gibt das Arrhenius-Diagramm der Newton'schen Viskositäten von 5 Schmelzen von PA-6 mit verschiedenen Molekulargewichten nach

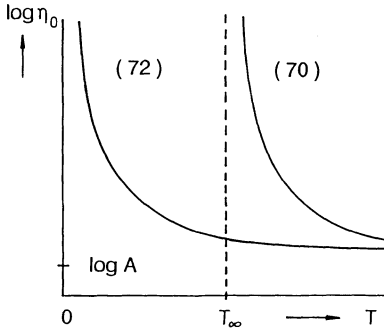


Abb. 17.13. Logarithmus der Viskosität als Funktion von T nach Gln. (70) und (72)

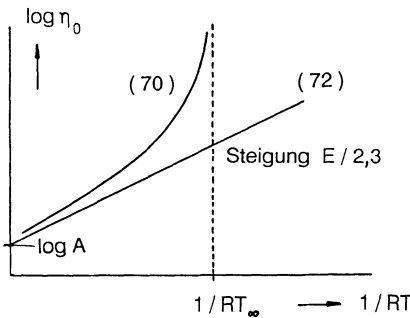


Abb. 17.14. Logarithmus der Viskosität als Funktion von $1/(RT)$ nach Gln. (70) und (72)

Laun [253]. Die Abkürzungen beziehen sich auf die Meßmethode: KV = Kapillar-Viskosimeter, DV = Dynamisches Viskosimeter, PPV = Platten-Viskosimeter, KPV = Kegel-Platte-Viskosimeter. Alle Polymere lassen sich durch Gl. (72) vorzüglich beschreiben, wobei die Aktivierungsenergie ($E \approx 60 \text{ kJ/mol}$) nicht vom Molekulargewicht abhängt.

Um den Unterschied zwischen den Schmelzen teilkristalliner und amorpher Polymerer zu illustrieren, wurde in Abb. 17.16 das Arrhenius-Diagramm für die Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion zweier amorpher Polystyrole und zweier Polyethylene miteinander verglichen. Man sieht, daß die Temperaturlagen der Funktion $\log a(T, T_0)$ für LDPE und HDPE innerhalb des Meßgebietes durch zwei Gerade beschrieben werden können ($E \approx 40 \text{ kJ/mol}$ und $E \approx 26,3 \text{ kJ/mol}$), während für die beiden Polystyrolschmelzen deutlich positiv gekrümmte Kurvenzüge ersichtlich sind. Diese können mit Hilfe der W. L. F.-Gl. (71) dargestellt werden.

Schließlich wurden in Tabelle 17.1 für eine Anzahl Schmelzen teilkristalliner Polymerer die Aktivierungsenergien der Schmelzviskositäten aufgelistet.

Zur Beschreibung des strukturviskosen Verhaltens hat sich manchmal eine Näherungsgleichung als nützlich erwiesen, die sog. Gleichung von Carreau [261]. Diese hat folgende Gestalt:

$$\eta(q) \approx \eta_0/[1 + (q/q_1)^2]^{k/2} \tag{74}$$

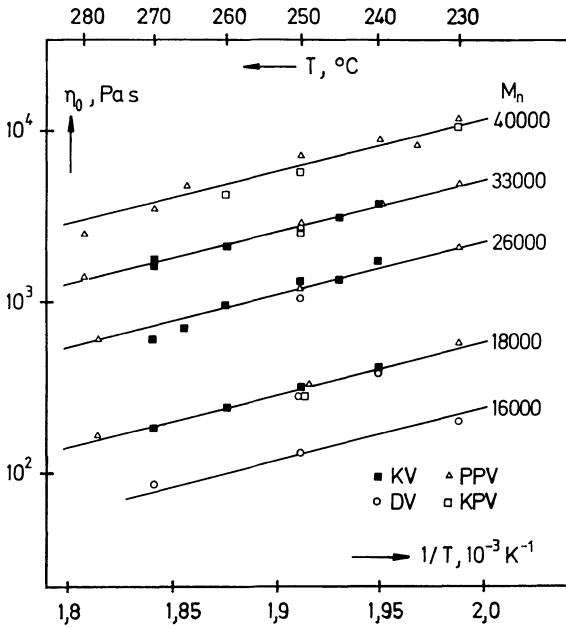


Abb. 17.15. Arrhenius-Diagramm der Newton'schen Viskositäten von 5 PA-6 Schmelzen nach Laun, [253]

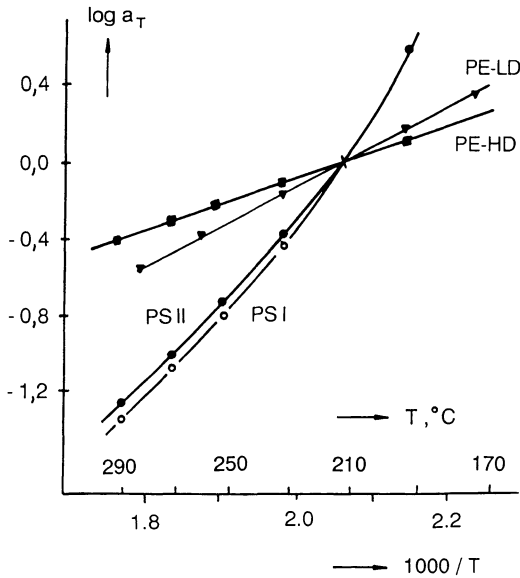


Abb. 17.16. Arrhenius-Diagramm der Zeit-Temperatur Verschiebungsfunktion der Viskositäten für PSI (N 7000 Hoechst), PSII (168N BASF), LDPE (F 2024 Hoechst) und HDPE (6021 DX BASF) nach Schwarz, [257]

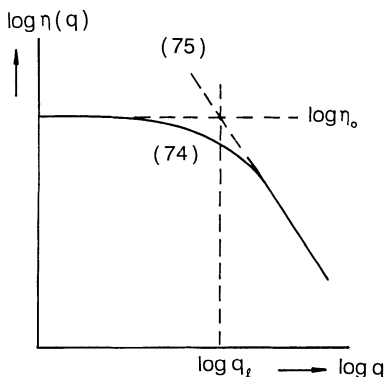
Tabelle 17.1. Aktivierungsenergie der Schmelzviskositäten einer Anzahl teilkristalliner Polymerer

Polymer	E, kJ/mol	M-Bereich, kg/mol	Lit.
LPDE IUPAC Schmelze I	54	$M_w = 482$	$M_w/M_n \approx 28$ [258]
LDPE	46	$M_w = 470$	$M_w/M_n \approx 22$ [259]
HDPE	28	$M_w = 93-409$	$M_w/M_n \approx 4-22$ [256]
PP	38-46	$M_w = 170-780$	$M_w/M_n \approx 3,4-9,5$ [260]
PA-6	60	$M_n = 16-40$	$M_w/M_n \approx 2$ [253]

Diese Gleichung ergibt für kleine Werte des Gradienten, $q \ll q_1$ den Newton'schen Grenzwert η_0 und für große Werte des Gradienten, $q \gg q_1$, die Näherung (63). Die Konstante q_1 kann daher als „Linearitätsgrenze des Strömungsgradienten“ bezeichnet werden. Für $q = q_1$ ist der Wert der Viskosität auf das $1/\sqrt{2^k}$ -fache des Newton'schen Grenzwertes abgesunken. Die Gl. (74) hat drei Parameter zur Anpassung: Den Newton'schen Grenzwert η_0 , die doppelt-logarithmische Steigung im strukturviskosen Bereich, k und die Linearitätsgrenze q_1 . Eine andere Konstruktion der Linearitätsgrenze ist in Abb. 17.17 dargestellt. Verlängert man die Gerade aus dem struktur-viskosen Gebiet, dann schneidet diese das Niveau $\log \eta = \log \eta_0$ bei der Abszisse $q = q_1$. Manchmal begnügt man sich mit einer noch einfacheren Näherung, die mathematisch überaus bequem ist und im Gebiet der Kunststoffverarbeitung oft ausreichende Genauigkeit bietet: Im struktur-viskosen Gebiet darf die Viskosität oft durch das Potenzgesetz von *Ostwald-de Waele*

$$\eta(q) \approx C \cdot q^{-k} \quad \text{mit} \quad C = \eta_0 q_1^k \quad (75)$$

angenähert werden. Allerdings ist zu bedenken, daß diese Näherung für die Grenzwerte $q \rightarrow 0$ und $q \rightarrow \infty$ zu physikalisch widersinnigen Resultaten führt. Sie darf dann angewendet werden, wenn bei Integrationen über die Variable q

**Abb. 17.17.** Zur Näherung von Carreau für die Strukturviskosität

nur der struktur-viskose Teil einen signifikanten Beitrag liefert (siehe Abschn. 18.1).

Mit Hilfe von (75) lassen sich die Viskosität $\eta(q)$ oder die Fluidität $\varphi(\sigma)$, die durch die Gleichungen

$$\sigma_{12} = \eta(q) q \tag{76}$$

und

$$q = \varphi(\sigma_{12}) \sigma_{12} \tag{77}$$

definiert sind, für die Ostwald-de-Waele-Flüssigkeit folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} \eta(q) &\simeq C q^{-k} & \sigma(q) &\simeq C q^{1-k} \\ q(\sigma) &\simeq D \sigma^n & \varphi(\sigma) &\simeq D \sigma^{n-1} \end{aligned} \tag{78}$$

wobei

$$n = (1 - k)^{-1} \tag{79}$$

und

$$D = C^{-n} \tag{80}$$

sind.

Für Polymerschmelzen findet man Werte für n , die zwischen 2 und 4 liegen; entsprechend variiert k zwischen 0,5 und 0,75. Für eine Newton'sche Flüssigkeit gilt natürlich $n = 1$ und $k = 0$.

Der *erste Normalspannungskoeffizient* ist durch die erste Normalspannungsdifferenz im stationären Zustand in einfacher Scherströmung durch die Gleichung

$$\sigma_{11}(q) - \sigma_{22}(q) = n_1(q) \cdot q^2 \tag{81}$$

definiert. Der erste Normalspannungskoeffizient ist experimentell nicht so ausführlich untersucht wie die Nicht-Newton'sche Viskosität. Er zeigt jedoch, als Funktion des Gradienten, ein qualitativ ähnliches Bild (siehe Abb. 17.18). Bei niedrigen Werten von q strebt er gegen einen von q unabhängigen Grenzwert:

$$n_{1,0} = \lim_{q \rightarrow 0} n_1(q) \tag{82}$$

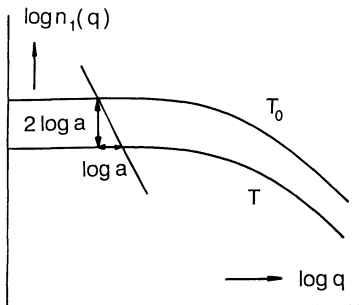


Abb. 17.18. Erster Normalspannungskoeffizient als Funktion von q und T

Bei hohen Werten des Gradienten sinkt der Normalspannungskoeffizient mit zunehmendem Wert von q . Der Abfall von n_1 mit q verläuft wesentlich steiler als der von η mit q .

Der Einfluß von Temperatur und Molekulargewicht auf den Verlauf des Normalspannungskoeffizienten wurde ebenfalls in Abb. 17.18 angedeutet. Durch eine Temperaturänderung wird der Normalspannungskoeffizient in der doppelt-logarithmischen Darstellung parallel verschoben, aber jetzt in einer 63° -Richtung [um $2 \log a(T, T_0)$ nach unten und um $\log a(T, T_0)$ nach rechts]. Diese Zeit-Temperatur-Verschiebungsregel läßt sich mathematisch folgendermaßen ausdrücken:

$$n_1(q, T) = [a(T, T_0)]^2 n_1(aq, T_0) \quad (83)$$

Speziell gilt für den Grenzwert im Newton'schen Gebiet:

$$n_{1,0}(T) = [a(T, T_0)]^2 n_{1,0}(T_0) \quad (84)$$

$\log a(T, T_0)$ ist die gleiche Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion wie in den Gln. (65) oder (66).

Der Newton'sche Grenzwert des ersten Normalspannungskoeffizienten $n_{1,0}$ hängt mit der Newton'schen Viskosität über die Gl. (54) zusammen

$$n_{1,0} = 2 \eta_0^2 J_e \quad (85)$$

wobei J_e das stationäre Rückstellvermögen im linear-visko-elastischen Bereich ist. Für J_e gilt folgende Molekulargewichtsabhängigkeit

$$\begin{aligned} \log J_e &= \log M + \text{konst} && \text{für } M \leq M_c \\ &= \text{konst}' && \text{für } M \geq M_c \end{aligned} \quad (86)$$

Aus den Gln. (69), (85) und (86) ergibt sich dann folgende Molekulargewichtsabhängigkeit von $n_{1,0}$:

$$\begin{aligned} \log n_{1,0} &= 3 \log M + \text{konst} && \text{für } M \leq M_c \\ \log n_{1,0} &= 6,8 \log M + \text{konst}' && \text{für } M \geq M_c \end{aligned} \quad (87)$$

17.5 Rheologische Zustandsgleichung der visko-elastischen Flüssigkeit nach Wagner

Vergleicht man das experimentelle Verhalten der Polymerschmelzen, wie dies im letzten Abschnitt beschrieben wurde, mit den Voraussagen der Theorie von Lodge für die elastische Flüssigkeit, dann sieht man, daß letztere imstande ist, viele Züge des Verhaltens der Polymerschmelzen zu beschreiben; sie versagt jedoch speziell im Fall der Beschreibung des Nicht-Newton'schen Fließverhaltens, da sie eine Newton'sche Viskosität und einen vom Gradienten unabhängigen ersten Normalspannungskoeffizienten voraussagt. Auch vermag sie nicht, das experimentell beobachtete Maximum in der Scherspannung und der Normalspannungsdifferenz im zeitlichen Verlauf des Spannversuches zu erklären.

Wagner [262] hat, aufbauend auf der Theorie der Lodge-Flüssigkeit, diese so verallgemeinert, daß die erweiterte Fassung alle wesentlichen Züge der Rheologie der Polymerschmelzen wiederzugeben imstande ist. Man geht von der rheologischen Zustandsgleichung der Lodge-Flüssigkeit mit $G_\infty = 0$ aus:

$$\sigma_{ik}(t) = -p \delta_{ik} + \int_{-\infty}^t m(t-t') B_{ik}(\underline{x}; t; t') dt' \tag{24}$$

Die Linearität dieser Gleichung beruht darauf, daß die Gedächtnisfunktion $m(t-t')$ nur von der Zeitdifferenz $t-t'$ abhängt, aber nicht von der Höhe der während dieser Zeit erreichten Deformationen oder der Größe der Deformationsgeschwindigkeiten. Molekular bedeutet dies, daß die Überlebenswahrscheinlichkeit des Verschlaufungsnetzwerkes nur eine Funktion seines Alters $t-t'$ ist, aber nicht von Deformationen oder Deformationsgeschwindigkeiten abhängt. Dies ist auch vom molekularen Standpunkt aus unwahrscheinlich. Ein Verschlaufungsnetzwerk wird nicht nur durch die Brown'schen Stöße der Temperaturbewegung gelöst werden, sondern auch durch übermäßige Dehnung des Netzwerkes. Es ist also zu erwarten, daß die Überlebenswahrscheinlichkeit des Netzwerkes mit von der Größe der Deformationen abhängt, die von seiner Entstehung an, während der Vorgeschichte auf dieses ausgeübt wurde. Da es sich bei der Funktion m um einen Skalar handelt, kann dieser von der Größe der Deformationen nur über die Invarianten des relativen Deformationstensors $B_{ik}(\underline{x}; t; t')$ abhängen.

Diese Überlegung führte Wagner [262] zu dem Ansatz:

$$\sigma_{ik}(t) = -p \delta_{ik} + \int_{-\infty}^t m(t-t'; I_B, II_B) B_{ik}(\underline{x}; t; t') dt' \tag{88}$$

Hier sind $I_B = I_B(\underline{x}; t; t')$ und $II_B = II_B(\underline{x}; t; t')$ erste und zweite Invariante des Tensors $B_{ik}(\underline{x}; t; t')$. Die dritte Invariante kann wegen der Inkompressibilität der Flüssigkeit keine Rolle spielen. Die Kernfunktion m hat dabei sinngemäß folgende Bedeutung:

$$\frac{1}{kT} m(t-t'; I_B; II_B) dt'$$

ist die Anzahl der Verschlaufungspunkte pro Volumeneinheit, die zwischen t' und $t'+dt'$ entstanden sind, und zur Zeit t nach der inzwischen durchlaufenen Deformationsgeschichte, die durch I_B und II_B gekennzeichnet ist, noch vorhanden sind.

Wagner hat weiter angenommen, daß die Kernfunktion m in zwei Faktoren zerlegt werden kann, von denen einer nur von der Zeitdifferenz $t-t'$ (und der Temperatur), der andere nur von dem Deformationszustand des Netzwerkes abhängt:

$$m(t-t'; I_B; II_B) = m(t-t') \cdot h(I_B, II_B) \tag{89}$$

$m(t-t')$ ist die bereits in der Lodge-Theorie eingeführte Gedächtnisfunktion und beschreibt die Überlebenswahrscheinlichkeit des Verschlaufungsnetzwerkes unter der ausschließlichen Wirkung der Brown'schen Bewegung. Die

Funktion $h(I_B, II_B)$ wird *Dämpfungsfunktion* genannt; sie variiert zwischen 1 (bei mäßig großen Deformationen im Gültigkeitsbereich der Lodge-Theorie) und Null für sehr große Deformationen. Ihre Bedeutung ist die einer Überlebenswahrscheinlichkeit des Netzwerkes unter der durch I_B und II_B gekennzeichneten Deformationsgeschichte. Der Produktansatz besagt dann, daß die Prozesse des Lösens der Verschlaufungen unter der Einwirkung der Brown'schen Stöße und unter der Einwirkung der Deformation des Netzwerkes als voneinander unabhängig angesehen werden.

Für kleine Deformationen wird der Dämpfungsfaktor 1, und Gl. (88) wird identisch mit der Lodge-Theorie. Deshalb gelten für den Faktor $m(t-t')$ in (89) die Gln. (20), (21) und (22), vorausgesetzt, daß $G(t)$ der *zeitabhängige Schermodul der Flüssigkeit im linear-visko-elastischen Bereich* ist.

Kombiniert man die Gl. (88) mit (89) und (20), dann findet man die *rheologische Zustandsgleichung der Wagner-Flüssigkeit*:

(90)

$$\sigma_{ik}(t) = -p \delta_{ik} - \int_{-\infty}^t \dot{G}(t-t') h[I_B(\underline{x}; t'), II_B(\underline{x}; t')] B_{ik}(\underline{x}; t') dt'$$

Eine Umformung analog, wie sie für die Lodge-Flüssigkeit durchgeführt wurde [Gl. (24) in (25)], führt auf eine zweite Darstellungsform dieser Gleichung:

$$\begin{aligned} \sigma_{ik}(t) = & -p \delta_{ik} + G_0 B_{ik}(\underline{x}; t) \\ & - \int_{-\infty}^t \dot{G}(t-t') \cdot [h(I_B, II_B) B_{ik}(\underline{x}; t') - B_{ik}(\underline{x}; t)] dt' \end{aligned} \quad (91)$$

Schließlich kann man eine dritte Form durch partielle Integration des Integrals in (90) oder (91) erhalten, vorausgesetzt, daß die nötigen Differenzierbarkeitsbedingungen erfüllt sind:

$$\sigma_{ik}(t) = -p \delta_{ik} - \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d}{dt'} [h(I_B, II_B) B_{ik}(\underline{x}; t')] dt' \quad (92)$$

Bei der Ableitung der Gln. (91) und (92) wurde die Bedingung $G_\infty = 0$ verwendet. Für $h = 1$ gehen diese Gleichungen in die entsprechenden Gleichungen der Lodge-Theorie (24) und (25) über.

Wir betrachten zuerst den Fall der *einfachen, zeitabhängigen Scherung* (28). Durch Einsetzen der Gl. (30) in Gl. (15.89) erhält man für die beiden Invarianten den gleichen Ausdruck

$$I_B(\underline{x}; t; t') = II_B(\underline{x}; t; t') = 3 + [\gamma(t) - \gamma(t')]^2 \quad (93)$$

so daß die Dämpfungsfunktion nur vom Absolutbetrag der Differenz $\gamma(t) - \gamma(t')$ abhängen kann:

$$h(I_B, II_B) = h_s(|\gamma(t) - \gamma(t')|) \quad (94)$$

Die Funktion h_s , die nur von einem Argument abhängt, heißt *Dämpfungsfunktion in einfacher Scherung*. Einsetzen von (94) und (93) in (90) ergibt: (95)

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t) &= - \int_{-\infty}^t \dot{G}(t-t') \cdot h_s(|\gamma(t) - \gamma(t')|) \cdot [\gamma(t) - \gamma(t')] dt' \\ \sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t) &= - \int_{-\infty}^t \dot{G}(t-t') \cdot h_s(|\gamma(t) - \gamma(t')|) \cdot [\gamma(t) - \gamma(t')]^2 dt' \\ \sigma_{22}(t) - \sigma_{33}(t) &= 0 \end{aligned}$$

Diese Gleichungen beschreiben das Verhalten der Wagner-Flüssigkeit in einfacher Scherung. Für Scherung und Scherspannung gilt jetzt nicht mehr das Superpositionsprinzip, da die Integraltransformation wegen der Anwesenheit des Dämpfungsfaktors nicht-linear ist. Die erste Normalspannungsdifferenz ist wieder positiv, da h_s eine Funktion zwischen 0 und 1 sein muß und $-\dot{G}(t-t')$ nicht negativ sein kann. Die zweite Normalspannungsdifferenz verschwindet.

Für manche Fälle ist es zweckmäßig, die Gleichungen in der Form zu verwenden, die man durch partielle Integration erhält:

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t) &= - \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d}{dt'} \{h_s(|\gamma(t) - \gamma(t')|) \cdot [\gamma(t) - \gamma(t')]\} dt' \\ \sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t) &= - \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d}{dt'} \{h_s(|\gamma(t) - \gamma(t')|) \cdot [\gamma(t) - \gamma(t')]^2\} dt' \end{aligned} \tag{96}$$

Der einfachste Fall ist der der *Spannungsrelaxation in einfacher Scherung*. Wir setzen

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= 0 && \text{für } t < 0 \\ \gamma(t) &= \gamma_0 && \text{für } t > 0 \end{aligned} \tag{97}$$

in (95) ein. Die Integrale lassen sich spalten in eines mit den Grenzen $-\infty$ und 0 und in eines mit den Grenzen 0 und t ; letztere geben keinen Beitrag, da in diesem Integrationsgebiet $\gamma(t) = \gamma(t')$ ist; für erstere erhalten wir z.B.:

$$\sigma_{12}(t) = - \gamma_0 \int_{-\infty}^0 \dot{G}(t-t') h_s(|\gamma_0|) dt' = - \gamma_0 h_s(|\gamma_0|) \int_{-\infty}^0 \dot{G}(t-t') dt'$$

und finden schließlich:

$$\sigma_{12}(t) = \gamma_0 \cdot G(t; \gamma_0) \tag{98}$$

und

$$\sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t) = \gamma_0^2 \cdot G(t; \gamma_0) \tag{99}$$

mit

$$G(t; \gamma_0) = G(t) \cdot h_s(\gamma_0) \tag{100}$$

Der *nicht-lineare Spannungsrelaxationsmodul in einfacher Scherung* $G(t; \gamma_0)$ läßt sich als Produkt der von der Scherung abhängigen Dämpfungsfunktion und dem von der Zeit abhängigen linearen Relaxationsmodul schreiben. Den nicht-linearen Spannungsrelaxationsmodul erhält man entweder als Quotient der Scherspannung und der Scherung oder als Quotient der ersten Normalspannungsdifferenz und dem Quadrat der Scherung.

Die Gültigkeit der Gln. (98) bis (100) wurde von Laun [263] an einer LDPE-Schmelze durch Messung der Scher- und Normalspannungen im Relaxationsversuch bewiesen. Es handelt sich dabei um die IUPAC-Schmelze I, deren Molekulargewichtsdaten von Meissner [264] beschrieben wurden und deren dynamische Moduli $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ von Zosel bestimmt wurden [siehe [263]]. Die Ergebnisse von Laun sind in den Abb. 17.19 und 17.20 wiedergegeben. Abbildung 17.19 zeigt den zeitabhängigen, nicht-linearen Relaxationsmodul in doppelt-logarithmischer Auftragung für verschiedene Werte der Scherung γ_0 , und zwar einmal berechnet mit Hilfe von Gl. (98) aus der gemessenen Scherspannung und einmal berechnet mit Hilfe von Gl. (99) aus der gemessenen ersten Normalspannungsdifferenz. Die Abbildung beweist, daß die so ermittelten Werte von $G(t; \gamma_0)$ identisch sind. Sie zeigt ferner, daß die

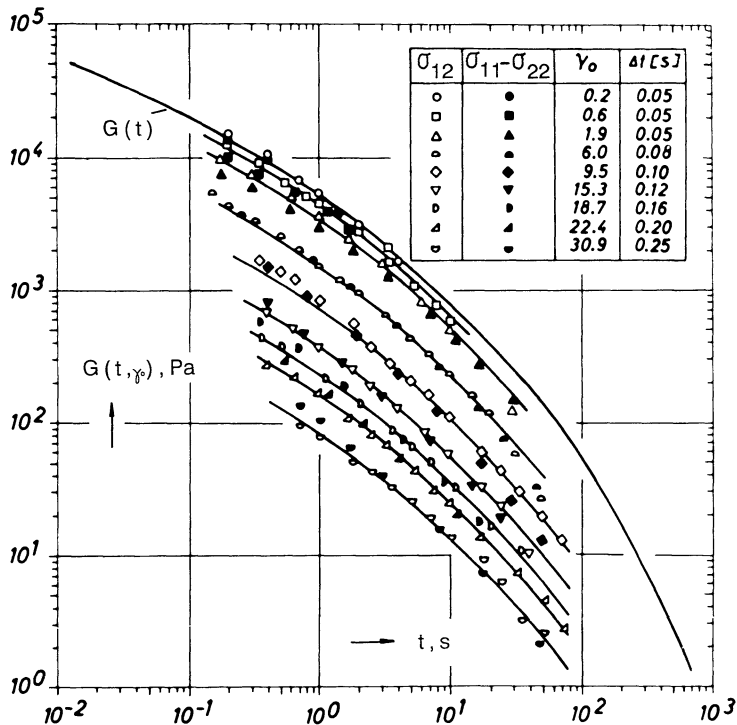


Abb. 17.19. Zeitabhängiger, nicht-linearer Spannungsrelaxationsmodul von IUPAC Schmelze I bei 150 °C nach Laun [263], $M_w = 482 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n \approx 28$

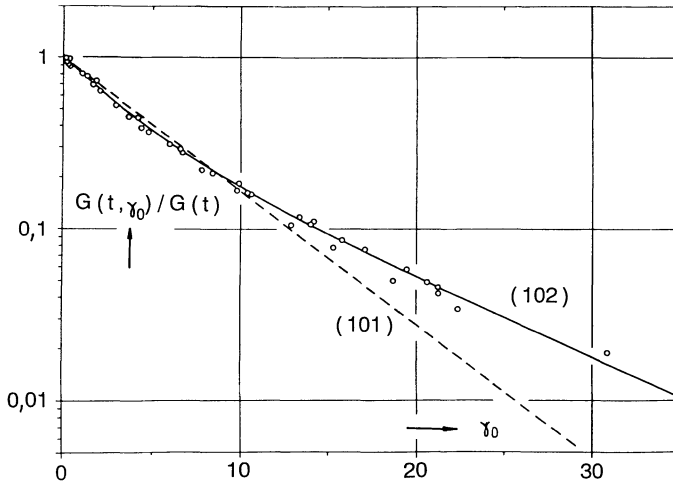


Abb. 17.20. Dämpfungsfunktion in Scherung von IUPAC-Schmelze I bei 150 °C nach Laun [263]

Produktdarstellung (100) gerechtfertigt ist, da die Kurven in doppelt-logarithmischer Darstellung durch Parallelverschiebung in Richtung der Ordinate zur Deckung gebracht werden können. Die durchgezogene, mit $G(t)$ bezeichnete Linie ist der aus den dynamischen Daten von Zosel durch Laun berechnete Verlauf des linearen Spannungsrelaxationsmoduls.

Aus der vertikalen Parallelverschiebung der Kurven erhält man die Dämpfungsfunktion in Scherung $h_s(\gamma_0)$, die in Abb. 17.20 in einfach-logarithmischer Darstellung gezeigt ist. Laun hat die Dämpfungsfunktion einmal durch eine Exponentialfunktion und einmal durch die Summe von zwei Exponentialfunktionen angenähert

$$h_s(\gamma_0) \simeq e^{-\mu\gamma_0} \tag{101}$$

$$h_s(\gamma_0) \simeq f_1 e^{-\mu_1\gamma_0} + f_2 e^{-\mu_2\gamma_0} \tag{102}$$

wobei natürlich $f_1 + f_2 = 1$ sein muß. Die Näherung (101) [mit $\mu = 0,18$] ist in der Abbildung durch die gestrichelte Gerade angedeutet. Sie beschreibt den Verlauf der Dämpfungsfunktion im Bereich zwischen $h = 1$ und $h = 0,1$ mit ausreichender Genauigkeit. Für kleinere Werte von h (größere Werte von γ_0) ist diese Näherung unzureichend. Eine gute Näherung ergibt sich im ganzen Bereich durch die Summe (102) [mit $f_1 = 0,57$, $\mu_1 = 0,31$, $f_2 = 0,43$, $\mu_2 = 0,106$], die durch die durchgezogene Linie dargestellt ist.

Als nächstes soll das *Viskositätsexperiment in einfacher Scherung* besprochen werden. Das Viskositätsexperiment (der Spannungsversuch) ist durch Gl. (33) definiert, die wir in (96) einsetzen; man erhält:

$$\sigma_{12}(t) = \eta(t; q) \cdot q \tag{103}$$

$$\sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t) = n_1(t; q) \cdot q^2 \tag{104}$$

Im Gegensatz zu den für die Lodge-Flüssigkeit gültigen Gln. (34) und (35) sind jetzt $\eta(t; q)$ und $n_1(t; q)$ zwei von der Zeit und der Schergeschwindigkeit abhängige Funktionen, die *zeitabhängige, Nicht-Newton'sche Scher-Viskosität*, und der *zeitabhängige, Nicht-Newton'sche erste Normalspannungskoeffizient*, definiert durch die Gleichungen:

$$\eta(t; q) = \int_0^t G(\tau) \frac{d}{d\tau} [\tau h_s(q\tau)] d\tau \quad (105)$$

und

$$n_1(t; q) = \int_0^t G(\tau) \frac{d}{d\tau} [\tau^2 h_s(q\tau)] d\tau \quad (106)$$

Es ist sofort einzusehen, daß beide Größen als Funktion der Zeit, bei konstantem Strömungsgradienten ein Maximum aufweisen müssen. Der Integrand in den Gln. (105) und (106) hat das Vorzeichen der Ableitungen $d[\tau h_s(q\tau)]/d\tau$ bzw. $d[\tau^2 h_s(q\tau)]/d\tau$; die beiden Funktionen in den eckigen Klammern verschwinden bei kleinen und bei großen Werten von τ und sind positiv; sie haben also (mindestens) 1 Maximum im Zwischenbereich. An gleicher Stelle liegt auch das Maximum des entsprechenden Integrals.

Die Maxima von $\sigma_{12}(t; q)$ und $\sigma_{11}(t; q) - \sigma_{22}(t; q)$ liegen dort, wo $[(q\tau) h_s(q\tau)]$ und $[(q\tau)^2 h_s(q\tau)]$ ein Maximum haben; diese Maxima liegen also stets bei dem gleichen Wert der Scherung, unabhängig vom Wert des Strömungsgradienten. Dies ist auch experimentell beobachtet worden. Das Maximum von $n_1(t; q)$ liegt bei etwas längeren Zeiten, als das von $\eta(t; q)$.

Beide Funktionen streben für $t \rightarrow \infty$ einem endlichen Grenzwert zu, der *stationären Nicht-Newton'schen Viskosität* und dem *stationären Nicht-Newton'schen ersten Normalspannungskoeffizienten*. Zur Darstellung dieser Größen formt man (105) und (106) durch partielle Integration um und erhält:

$$\eta(t; q) = \tau h_s(q\tau) G(t) - \int_0^t \dot{G}(\tau) \tau h_s(q\tau) d\tau \quad (107)$$

und

$$n_1(t; q) = \tau^2 h_s(q\tau) G(t) - \int_0^t \dot{G}(\tau) \tau^2 h_s(q\tau) d\tau \quad (108)$$

Die ersten Terme dieser Gleichungen verschwinden im Grenzwert $t \rightarrow \infty$ wegen $G_\infty = 0$ und man erhält:

$$\eta(q) = \lim_{t \rightarrow \infty} \eta(t; q) = - \int_0^\infty \dot{G}(\tau) \tau h_s(q\tau) d\tau \quad (109)$$

und

$$n_1(q) = \lim_{t \rightarrow \infty} n_1(t; q) = - \int_0^\infty \dot{G}(\tau) \tau^2 h_s(q\tau) d\tau \quad (110)$$

Kennt man den linearen Relaxationsmodul und die Dämpfungsfunktion, dann lassen sich alle charakteristischen Größen für das Viskositätsexperiment sofort

numerisch ausrechnen. Wählt man für $G(t)$ die Darstellung durch ein diskretes Relaxationsspektrum

$$G(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-t/\tau_i} \tag{8.23}$$

und für die Dämpfungsfunktion eine der Exponentialdarstellungen (101) oder (102), dann sind alle Integrale analytisch ausführbar. Nimmt man speziell für $h_s(\gamma_0)$ Gl. (101), dann werden die stationären Werte von Viskosität und Normalspannungskoeffizient:

$$\eta(q) = \sum_{i=1}^n a_i \frac{\tau_i}{(1 + \mu q \tau_i)^2} \tag{111}$$

$$n_1(q) = 2 \sum_{i=1}^n a_i \frac{\tau_i^2}{(1 + \mu q \tau_i)^3} \tag{112}$$

Laun [263] hat mit Hilfe dieser Gleichungen aus den in Abb. 17.19 und 17.20 gezeigten Daten den Verlauf der Viskosität und des ersten Normalspannungskoeffizienten der IUPAC-Schmelze I als Funktion von Zeit und Schergeschwindigkeit berechnet, mit Messungen von Meissner verglichen und sehr gute Übereinstimmung erhalten. So zeigt Abb. 17.21 als Beispiel den Verlauf der stationären Viskosität und des stationären Normalspannungskoeffizienten, reduziert auf die Temperatur von 150 °C, als Funktion des reduzierten

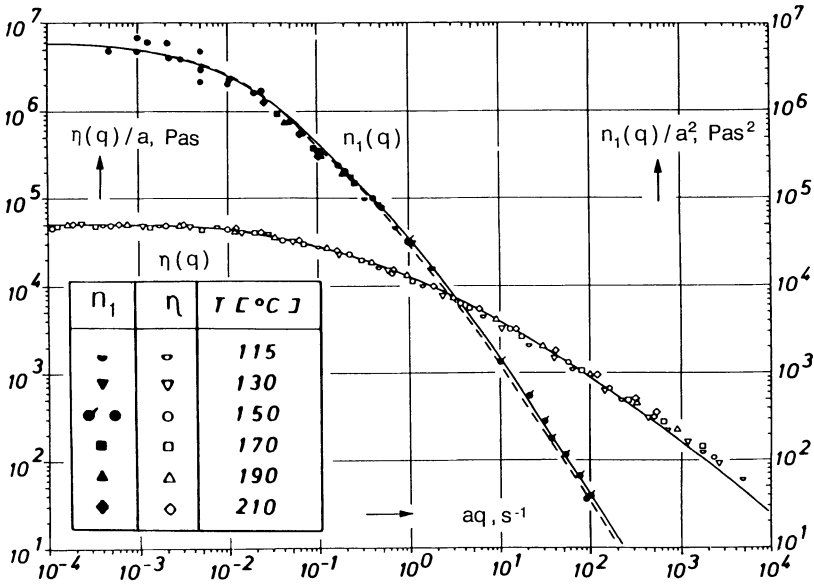


Abb. 17.21. Temperatur-invariante Darstellung der stationären Viskosität und des stationären ersten Normalspannungskoeffizienten als Funktion der reduzierten Schergeschwindigkeit für IUPAC-Schmelze I bei 150 °C nach Laun [263]

Schergradienten (a ist der für diese Schmelze gültige Zeit-Temperatur Verschiebungsfaktor).

Die durchgezogenen Linien geben den unter Verwendung von Gl. (102) berechneten theoretischen Verlauf, die gestrichelte Linie wurde unter Verwendung von Gl. (101) berechnet. Man sieht in beiden Fällen ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Experiment, was als großer Erfolg der Wagner-Theorie zu werten ist.

Setzt man (8.23) in (8.79) und (8.80) ein, dann erhält man folgende Darstellung für Verlust- und Speichermodul:

$$\frac{G''(\omega)}{\omega} = \sum_{i=1}^n a_i \frac{\tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (113)$$

$$\frac{G'(\omega)}{\omega^2} = \sum_{i=1}^n a_i \frac{\tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (114)$$

Ein Vergleich von (111) mit (113) und (112) mit (114) liefert die Erklärung für die qualitative Ähnlichkeit des Verlaufes der Größen $G''(\omega)/\omega$ und $\eta(q)$ bzw. $G'(\omega)/\omega^2$ und $n_1(q)/2$, (eine Erklärung für die Spiegelrelationen nach Gleissle). Die Grenzwerte von (111) für $q \rightarrow 0$ und von (113) für $\omega \rightarrow 0$ sind identisch; $\eta(q)$ fällt mit steigendem q und $G''(\omega)/\omega$ fällt mit steigendem ω , wobei der Verlauf der beiden Funktionen nicht mathematisch identisch, sondern nur ähnlich ist. Analoges gilt für $n_1(q)/2$ und $G'(\omega)/\omega^2$.

Am Beispiel der LPDE-Schmelze IUPAC I ist in den Abb. 17.22 und 17.23 gezeigt, wie weit diese Ähnlichkeit geht. Abbildung 17.22 zeigt $n_1(q)$ gegen q (übernommen aus Abb. 17.21) zusammen mit $2G'(\omega)/\omega^2$ gegen ω aus den Messungen von Zosel. Abbildung 17.23 zeigt $\eta(q)$ gegen q (übernommen aus Abb. 17.21) zusammen mit $G''(\omega)/\omega$ gegen ω aus den Messungen von Zosel. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung nicht besonders gut. Es sei erwähnt, daß die Abb. 17.6 aus den Daten der Abb. 17.22 und 17.23 konstruiert wurde. Die Analogie kann wesentlich verbessert werden, wenn man nicht $G''(\omega)/\omega$ mit $\eta(q)$ vergleicht, sondern die absolute dynamische Viskosität

$$\eta_d(\omega) \equiv G_d(\omega)/\omega = \sqrt{[G'^2(\omega) + G''^2(\omega)]}/\omega \quad \text{mit} \quad \eta(q).$$

Dies zeigt die aus einer Arbeit von Wagner [265] entnommene Abb. 17.24. Die Übereinstimmung läßt nichts zu wünschen übrig.

Schließlich benutzen wir den Verlauf der Größe $\eta(q)$ der IUPAC-Schmelze I um zu zeigen, inwieweit die Näherung von Carreau zur Beschreibung des strukturviskosen Verhaltens dieser Schmelze geeignet ist. Abbildung 17.25 zeigt den gemessenen Verlauf von $\eta(q)$ gegen q zusammen mit der besten Anpassung der Gl. (74). Der Verlauf der Gleichung von Carreau ist viel zu scharf, um das Verhalten der breit-verteilten LPDE-Schmelze annähernd richtig beschreiben zu können. Gleichzeitig ist zu sehen, daß das Ostwald-de Waele-Gesetz in diesem Fall auch nur eine äußerst unbefriedigende Beschreibung des strukturviskosen Verhaltens liefert.

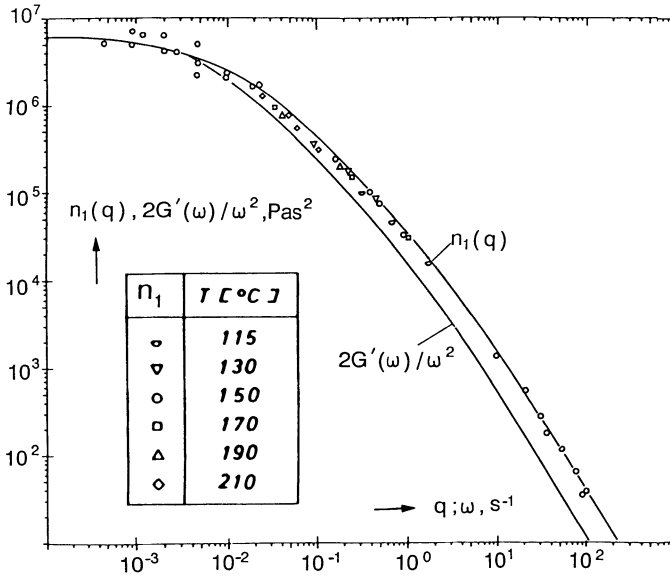


Abb. 17.22. Doppelt-logarithmische, temperaturinvariante Darstellung des ersten Normalspannungskoeffizienten (Meßpunkte) und des doppelten Speichermodus geteilt durch ω^2 (—) als Funktion von q bzw. ω . Daten für LPDE-Schmelze IUPACI bei 150°C nach Laun, Meissner, Zosel (siehe [263])

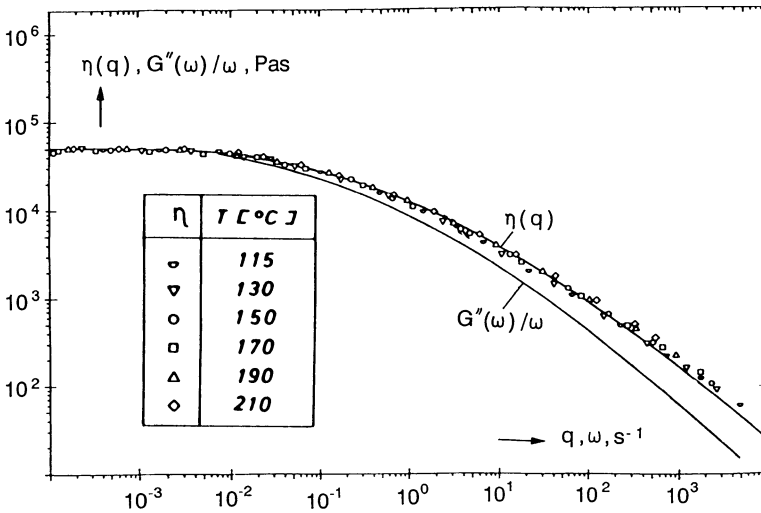


Abb.17.23. Doppelt-logarithmische, temperaturinvariante Darstellung der Scherviskosität (Meßpunkte) und des Verlustmodus geteilt durch ω (—) als Funktion von q bzw. ω . Daten wie Abb. 17.22

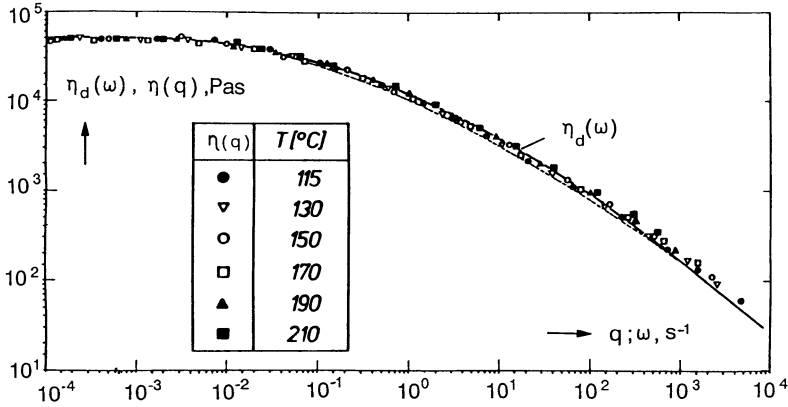


Abb. 17.24. Scherviskosität als Funktion von q und absolute dynamische Viskosität $\eta_d(\omega) = G_d(\omega)/\omega$ als Funktion von ω für LDPE-Schmelze I bei 150 °C nach Wagner [265]

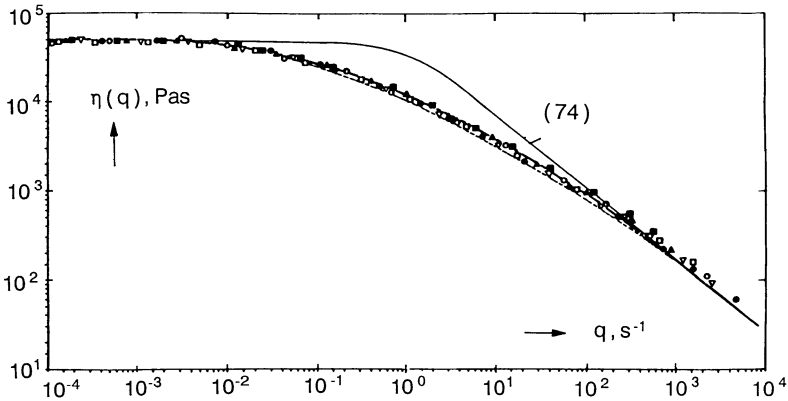


Abb. 17.25. Scherviskosität als Funktion von q für IUPAC-Schmelze I bei 150 °C und die Gleichung von Carreau in optimaler Anpassung

Weitere Probleme, wie nicht-lineares Kriechverhalten in Scherung und das Erholungsexperiment, können numerisch gelöst werden [266].

Ein weiteres Experiment, das relativ einfach beschrieben werden kann, ist das der *einfachen, linearen inkompressiblen Dehnung*. Es sei $\lambda(t)$ das Dehnverhältnis und $\epsilon_H(t) = \ln \lambda(t)$ die Hencky-Dehnung; dann gilt:

$$x_1 = [\lambda(t)/\lambda(t')] x'_1 ; \quad x_2 = [\lambda(t')/\lambda(t)]^{1/2} x'_2 ; \quad x_3 = [\lambda(t')/\lambda(t)]^{1/2} x'_3 \quad (115)$$

und deshalb

$$\begin{aligned} B_{11}(x; t, t') &= e^{2[\epsilon_H(t) - \epsilon_H(t')]} = \lambda^2(t)/\lambda^2(t') \\ B_{22}(x; t, t') &= B_{33}(x; t, t') = e^{-[\epsilon_H(t) - \epsilon_H(t')]} = \lambda(t')/\lambda(t) \end{aligned} \quad (116)$$

Die beiden Invarianten werden:

$$\begin{aligned} I_B &= e^{2[\varepsilon_H(t) - \varepsilon_H(t')]} + 2 e^{-[\varepsilon_H(t) - \varepsilon_H(t')]} \\ II_B &= 2 e^{[\varepsilon_H(t) - \varepsilon_H(t')]} + e^{-2[\varepsilon_H(t) - \varepsilon_H(t')]} \end{aligned} \quad (117)$$

so daß die Dämpfungsfunktion nur von der Differenz $\varepsilon_H(t) - \varepsilon_H(t')$ abhängen kann. Wir nehmen als Argument den Absolutbetrag dieser Differenz und setzen:

$$h(I_B, II_B) = h_e(|\varepsilon_H(t) - \varepsilon_H(t')|) \quad (118)$$

Die Funktion h_e heißt *Dämpfungsfunktion in Dehnung*. Einsetzen von (116) und (118) in (90) ergibt (beachte, daß $\sigma_{22}(t) = 0$ ist):

$$\begin{aligned} \sigma(t) = \sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t) &= - \int_{-\infty}^t \dot{G}(t-t') \cdot h_e(|\varepsilon_H(t) - \varepsilon_H(t')|) \\ &\cdot \{e^{2[\varepsilon_H(t) - \varepsilon_H(t')]} - e^{-[\varepsilon_H(t) - \varepsilon_H(t')]} \} dt' \end{aligned} \quad (119)$$

Diese Gleichungen beschreiben das Verhalten der Wagner-Flüssigkeit in linearer Dehnung.

Auch hier ist der einfachste Fall der der *Spannungsrelaxation in einfacher Dehnung*. Wir setzen:

$$\begin{aligned} \varepsilon_H(t) &= 0 && \text{für } t < 0 \\ \varepsilon_H(t) &= \varepsilon_0 = \ln \lambda_0 && \text{für } t > 0 \end{aligned} \quad (120)$$

und finden:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \cdot E(t; \varepsilon_0) \quad (121)$$

mit

$$E(t; \varepsilon_0) = G(t) \cdot h_e(\varepsilon_0) [e^{2\varepsilon_0} - e^{-\varepsilon_0}] = G(t) \cdot h_e(\varepsilon_0) \left[\lambda_0^2 - \frac{1}{\lambda_0} \right] \quad (121)$$

Der *nicht-lineare Spannungsrelaxationsmodul in einfacher Dehnung* $E(t; \varepsilon_0)$ läßt sich als Produkt einer nur von der Dehnung abhängigen Funktion und dem von der Zeit abhängigen linearen Schermodul schreiben. Aus dem Quotienten von $E(t; \varepsilon_0)$ und $G(t)$ läßt sich die Dämpfungsfunktion in Dehnung ableiten. Diese Methode hat sich für die Beschreibung des Relaxationsverhaltens vernetzter Kautschuke als nützlich erwiesen; sie ist jedoch von geringem Nutzen für polymere Schmelzen, da sich für diese Stoffe der Spannungsrelaxationsversuch in Dehnung nicht durchführen läßt.

Ein Experiment, das an polymeren Schmelzen durchgeführt werden kann [264], ist das der *Dehnung mit konstanter Hencky-Dehngeschwindigkeit*; dieses Experiment ist definiert durch die Bedingung:

$$\begin{aligned} \varepsilon_H(t) &= 0 && \text{für } t < 0 \\ \varepsilon_H(t) &= \dot{\varepsilon}_0 \cdot t && \text{für } t > 0 \end{aligned} \quad (122)$$

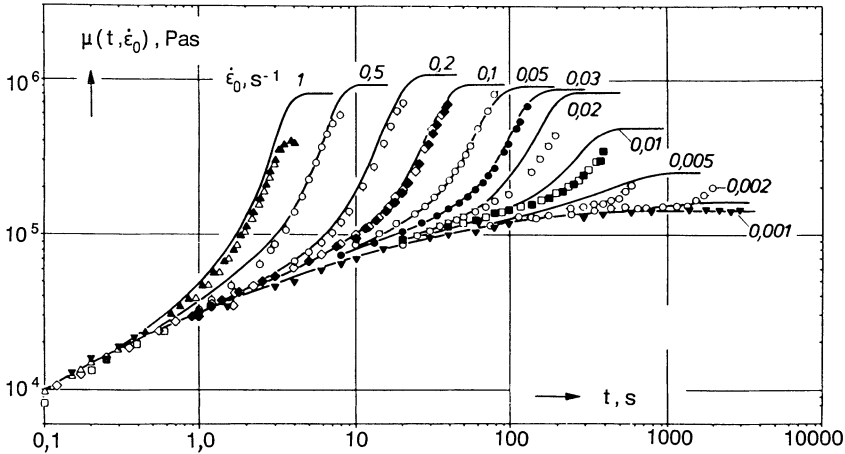


Abb. 17.26. Dehn-Viskosität $\mu(t, \dot{\epsilon}_0)$ als Funktion von t für verschiedene konstante Dehngeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_0$ für Schmelze I bei 150°C nach Meissner [264] und berechnete Kurven nach Wagner [267]

wobei $\dot{\epsilon}_0$ der konstante Wert der Hencky-Dehngeschwindigkeit ist. Man findet für die Zugspannung den Ausdruck:

$$\sigma(t) = \int_0^t G(\tau) \frac{d}{d\tau} \{h_e(\dot{\epsilon}_0 \tau) [e^{2\dot{\epsilon}_0 \tau} - e^{-\dot{\epsilon}_0 \tau}]\} d\tau \quad (123)$$

Wagner hat gezeigt [267], wie man aus dieser Gleichung die Dämpfungsfunktion in Dehnung ableiten kann, wenn die Zugspannung gemessen wurde, und der lineare Spannungsrelaxationsmodul in Scherung bekannt ist. Er analysierte experimentelle Resultate an LDPE-IUPAC-Schmelze I, die unter verschiedenen konstanten Hencky-Dehngeschwindigkeiten von Meissner [264] durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 17.26 wiedergegeben, in der die Dehn-Viskosität

$$\mu(t; \dot{\epsilon}_0) = \sigma(t)/\dot{\epsilon}_0 \quad (124)$$

als Funktion der Zeit für verschiedene Dehngeschwindigkeiten in doppelt-logarithmischer Auftragung gezeigt ist.

Die Abhängigkeit der Dämpfungsfunktion von der Hencky-Dehnung ist in Abb. 17.27 dargestellt. Diese Abhängigkeit konnte durch folgenden mathematischen Ausdruck beschrieben werden:

$$h_e(\epsilon) = [a e^{2\epsilon} + (1 - a) e^{m\epsilon}]^{-1} \quad (125)$$

wobei $a = \exp(-2\epsilon_0)$ und m zwei zur Anpassung freie Konstante sind. Die durchgezogene Linie in Abb. 17.27 stellt Gl. (125) mit den Parameterwerten $\epsilon_0 = 3,0$ und $m = 0,30$ dar. ϵ_0 ist der Wert der Hencky-Dehnung, bei der die Kurve ihre Steigung stark ändert. Man sieht, daß $h_e(0) = 1$ ist und daß h_e mit steigendem ϵ sehr schnell verschwindet. Man beachte, daß in Abb. 17.27 h_e logarithmisch aufgetragen ist. Die Daten erstrecken sich bis zu sehr hohen

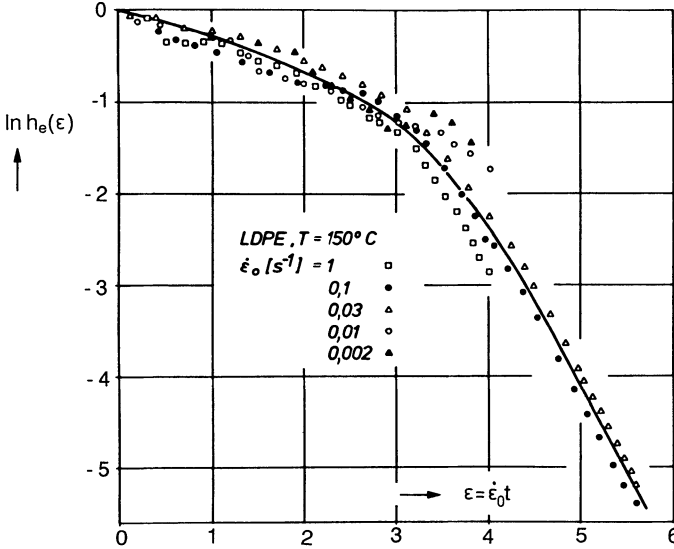


Abb. 17.27. Dämpfungsfunktion in uniaxialer Dehnung, berechnet aus den Daten von Abb. 17.26 durch Wagner [267]

Werten der Dehnung: $\epsilon_H = 5,5$ bedeutet ein Dehnverhältnis von $\lambda = \exp(5,5) \approx 245!$

Im Gegensatz zum Fall der Scherung, stellt Gl. (125) keine lineare Exponentialfunktion dar; deshalb ist das in Gl. (123) auftretende Integral nicht mehr analytisch auszuwerten, sondern muß numerisch gelöst werden.

Die theoretischen Voraussagen für die Dehnviskosität wurden als durchgezogene Linien in Abb. 17.26 eingezeichnet. Für ganz niedrige Werte der Dehngeschwindigkeit ($\dot{\epsilon}_0 = 0,001 \text{ s}^{-1}$) ist $\mu(t; \dot{\epsilon}_0)$ die Einhüllende der Kurvenschar und durch den Ausdruck gegeben, den man durch den Grenzübergang $\dot{\epsilon}_0 \rightarrow 0$ in Gl. (124) findet:

$$\mu(t; 0) = 3 \int_0^t G(\tau) d\tau = 3 \lim_{q \rightarrow 0} \eta(t; q) \tag{126}$$

Dies ist genau dreimal so hoch, wie die Einhüllende der Scherviskositätskurve für den Grenzfall $q \rightarrow 0$ (vgl. auch Abb. 17.4!).

Für höhere Werte der Dehngeschwindigkeit weicht die Dehnviskosität umso eher von der Einhüllenden ab, je höher die Dehngeschwindigkeit ist, um dann wieder einen stationären Wert zu erreichen.

Im Gegensatz zur Scher-Viskosität hat die Dehn-Viskosität nach Gl. (123) und (125) als Funktion der Zeit kein Maximum (der Ausdruck in der geschweiften Klammer in (123) hat kein Maximum). Ihr Maximalwert wird im stationären Zustand erreicht und ergibt sich als:

$$\mu(\dot{\epsilon}_0) = \lim_{t \rightarrow \infty} \mu(t; \dot{\epsilon}_0) = - \int_0^{\infty} \dot{G}(\tau) h_e(\dot{\epsilon}_0 \tau) [e^{2\dot{\epsilon}_0 \tau} - e^{-\dot{\epsilon}_0 \tau}] d\tau \tag{127}$$

Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist, bei Berücksichtigung der großen experimentellen Schwierigkeiten dieser Messung, als befriedigend anzusehen.

Mit Hilfe von Gl. (119) läßt sich auch das Dehn-Kriechexperiment unter konstanter Spannung [268], unter konstanter Belastung [269], [270] und das Erholungsexperiment [271] beschreiben.

Im Zusammenhang mit der Beschreibung von Erholungsexperimenten ist folgende Bemerkung von Bedeutung: Die Dämpfungsfunktion in (89) darf nur in solchen Zeitabschnitten als eindeutige Funktion der Invarianten I_B , II_B angesehen werden, in denen die Deformation zunimmt, bzw. in denen h abnimmt. In Perioden, in denen die Deformation abnimmt (wie bei Erholungsexperimenten), muß h als *Funktional* der Vorgeschichte der Invarianten aufgefaßt werden. Verschlaufungen können durch zunehmende Deformation gebrochen werden, werden jedoch in Perioden abnehmender Deformation nicht mehr geheilt. Deshalb werden gebrochene Verschlaufungen während der Erholungsexperimente gelöst bleiben.

Nach einem Vorschlag von Wagner soll die Dämpfungsfunktion immer gleich dem Minimalwert sein, den sie während ihrer Vorgeschichte erreicht hatte:

$$h = H(I_B, II_B) = \min_{\tau=t}^{\tau=t'} \{h[I_B(\tau, t'), II_B(\tau, t')]\} \quad (128)$$

Da die meisten Berechnungen sowieso numerisch durchgeführt werden müssen, gibt diese Bedingung keine weitere Beschränkung in der Anwendungsmöglichkeit der Theorie. Sie führt jedoch zu einer beträchtlichen Verbesserung der Resultate von Berechnungen bei Erholungsexperimenten.

Obwohl bis jetzt nur experimentelle Resultate für LDPE-Schmelzen quantitativ erklärt werden konnten, und Ergebnisse für Schmelzen anderer Polymerer noch ausstehen, darf doch die vorläufige Schlußfolgerung gezogen werden: Die Wagner-Theorie der visko-elastischen Flüssigkeit beschreibt die meisten charakteristischen Züge der Rheologie der polymeren Schmelzen bei großen Deformationen durchaus befriedigend. Insbesondere erklärt sie quantitativ:

- 1) Die Nicht-Newton'sche zeitabhängige Viskosität in Scherung und Dehnung.
- 2) Den positiven ersten Normalspannungskoeffizienten in Abhängigkeit von Scherrate und Zeit.
- 3) Visko-elastische Effekte und visko-elastische Erholung.

Die einzige experimentelle Tatsache, die nicht korrekt beschrieben wird, ist die zweite Normalspannungsdifferenz $\sigma_{22} - \sigma_{33}$, für die die Wagner-Theorie einen Wert Null voraussagt. In Wirklichkeit ist diese Differenz nicht Null, sondern etwa eine Größenordnung kleiner, als die erste Normalspannungsdifferenz, und negativ.

Es wurden noch allgemeinere rheologische Gesetzmäßigkeiten aufgestellt, wie die Gleichungen von Coleman, Noll und Markovitz [272] und [273], die ähnliche Resultate ergeben wie Gl. (90), aber außerdem noch eine von Null verschiedene zweite Normalspannungsdifferenz voraussagen. Innerhalb der

sog. B. K. Z.-Theorie [274] läßt sich die Gl. (88) verallgemeinern zu folgendem rheologischen Gesetz

$$\begin{aligned} \sigma_{ik}(t) + p(t) \cdot \delta_{ik} = & \int_{-\infty}^t m_1(t-t'; I_B, II_B) \cdot B_{ik}(x_1, x_2, x_3; t, t') dt' \\ & + \int_{-\infty}^t m_{-1}(t-t'; I_B, II_B) \cdot B_{ik}^{-1}(x_1, x_2, x_3; t, t') dt' \end{aligned} \quad (129)$$

in dem die charakteristische Funktion $m_1(t-t'; I_B, II_B)$ dem m in (88) entspricht und $m_{-1}(t-t'; I_B, II_B)$ eine weitere charakteristische Funktion ist. B^{-1} ist der zu B inverse Tensor. Die numerische Behandlung der Gl. (129) würde natürlich entsprechend komplizierter ausfallen, als die von Gl. (88). Immerhin gibt es einen vielversprechenden Ansatz zur quantitativ richtigen, phänomenologischen Beschreibung der Rheologie der polymeren Schmelzen. Diese Theorie hat außerdem eine sehr einleuchtende molekulare Basis, da sie auf dem Konzept des temporären Verschlaufungsnetzwerkes beruht.

17.6 Literatur

243. Reiner M (1945) *Amer J Mathem* 67:350
244. Rivlin RS (1948) *Proc Roy Soc A* 193:260
245. Lodge AS (1954) In: Harrison VGW (ed), *Proc Sec Int Congr. Rheology Oxford*, Butterworth Scientific, London, p 229
246. Meissner J (1972) *J Applied Polymer Sci* 16:2877
247. Wagner MH, Meissner J (1980) *Makromol Chemie* 181:1533
248. Gortemaker FH, Hansen MG, de Cindio B, Laun MH, Janeschitz-Kriegl J (1976) *Rheol Acta* 15:256
249. Cox WP, Merz EH (1958) *J Polymer Sci* 28:619
250. Gleissle W (1980) In: Astarita G, Marrucci G, Nicolais L eds. *Rheology II*, Plenum, New York, p. 457
251. Gleissle W (1982) *Rheol Acta* 21:484
252. Meissner J (1971) *Kunststoffe* 61:576
253. Laun HM (1979) *Rheol Acta* 18:478
254. Fox TG (1965) *J Polymer Sci C* 9:35
255. Odani H, Nemoto N, Kurata M (1972) *Bull Inst Chem Res Kyoto Univ* 50:117
256. Laun HM (1987) *Progr Colloid and Pol Sci* 75:111
257. Schwarz M (1979) Diplomarbeit WWV, Universität Erlangen-Nürnberg
258. Meissner J (1972) In: Schreyer G (ed) *Konstruieren mit Kunststoffen*, Carl Hanser, München
259. Laun HM (1983) *Rheol Acta* 22:171
260. Ottani S, Pezzin G, Castellari C (1988) *Rheol Acta* 27:137
261. Carreau PJ (1968) PhD Thesis University of Wisconsin
262. Wagner MH (1976) *Rheol Acta* 15:133, 136; (1977) *Rheol Acta* 16:43
263. Laun HM (1978) *Rheol Acta* 17:1
264. Meissner J (1971) *Rheol Acta* 10:230
265. Wagner MH (1979) *Rheol Acta* 18:33
266. Wagner MH, Laun HM (1978) *Rheol Acta* 17:138
267. Wagner MH (1978) *J Non-Newtonian Fluid Mechanics* 4:39
268. Münstedt, H, Laun HM (1979) *Rheol Acta* 18:492
269. Wagner MH (1979) *Rheol Acta* 18:681

270. Raible T, Stephenson SE, Meissner J, Wagner MH (1982) *J Non-Newtonian Fluid Mechanics* 11:239
271. Wagner MH, Stephenson SE (1979) *J Rheology* 23:489
272. Coleman BD, Noll W (1959) *Arch Ratl Mech and Anal* 4:97
273. Coleman BD, Markovitz H (1964) *J Applied Phys* 35:1
274. Bernstein B, Kearsley EA, Zapas LJ (1963) *Trans Soc Rheology* 7:391; *J Res Natl Bur Stds* 68B:103

18 Viskosimetrie

Zum Abschluß sollen einige Geräte zur Bestimmung der Viskosität besprochen werden. In den meisten stellt sich die Hauptströmung als sog. *viskosimetrische Strömungsform* ein. Dies ist eine stationäre Strömung, bei der nur eine Komponente des Deformationsgeschwindigkeitstensors \underline{D} , und zwar eine Scherkomponente von Null verschiedene Werte annimmt.

18.1 Das Couette-Viskosimeter

Abbildung 18.1 zeigt schematisch das *Couette-Viskosimeter (konzentrisches Zylinder-Viskosimeter)*. Zwei konzentrische koaxiale Zylinder mit den Radien r_i (Innenzylinder) und r_a (Außenzylinder) schließen die zu messende Schmelze ein. l sei die Höhe, über die die Schmelze die Zylinder benetzt. Dementsprechend ist die Spaltbreite:

$$d = r_a - r_i \tag{1}$$

Man dreht den Außenzylinder mit der Winkelgeschwindigkeit $\Omega = \Omega_a$ und mißt das von der Flüssigkeit auf den ruhenden Innenzylinder übertragene Drehmoment M . In diesem Fall wird die Winkelgeschwindigkeit des Innenzylinders $\Omega_i = 0$ angenommen.

Eine andere Möglichkeit ist die, auf den Innenzylinder ein Drehmoment M auszuüben und seine Winkelgeschwindigkeit zu messen, während der Außen-

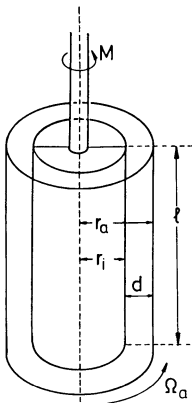


Abb. 18.1. Das Couette-Viskosimeter

zylinder festgehalten wird. Die beiden Fälle unterscheiden sich nur in der eventuellen Auswirkung von Trägheitskräften auf die Strömung. Trägheitseffekte sollen jedoch hier nicht berücksichtigt werden, da sie bei den relativ langsam strömenden, hochviskosen Schmelzen keine Rolle spielen.

Für die Berechnung führt man ein Zylinderkoordinatensystem r, ϑ, z ein, wobei die z -Achse die Symmetrieachse des Viskosimeters bildet. Es seien v_r, v_ϑ, v_z die Lineargeschwindigkeiten der Schmelze in der r -, ϑ - und z -Richtung. Dann sind die Komponenten des Deformationsgeschwindigkeitstensors durch die Gl. (15.35) gegeben.

Wir betrachten speziell folgende Strömungsform

$$v_r = 0; \quad v_z = 0; \quad v_\vartheta = v_\vartheta(r) = r \cdot h(r) \quad (2)$$

wobei nur die Lineargeschwindigkeit in der ϑ -Richtung von Null verschieden sein soll und nur von der r -Koordinate abhängen soll. Gleichung (2) sagt aus, daß die Flüssigkeitsschicht im Abstand r von der Symmetrieachse eine starre Rotation um diese mit der Winkelgeschwindigkeit $h(r)$ ausführt.

Durch Einsetzen von (2) in (15.35) findet man die Komponenten des Deformationsgeschwindigkeitstensors

$$d_{rr} = d_{rz} = d_{\vartheta\vartheta} = d_{\vartheta z} = d_{zz} = 0 \quad (3)$$

und

$$2d_{r\vartheta} = \frac{d}{dr} (r \cdot h(r)) - h(r) = r \cdot h'(r) = q(r) \quad (4)$$

Hier haben wir, ähnlich wie in Abschn. 15.4, Gl. (15.38), den doppelten Wert der Schergeschwindigkeitskomponente mit q bezeichnet. Es ist also nur eine Komponente des Deformationsgeschwindigkeitstensors in Zylinderkoordinaten von Null verschieden. Die r -Flächen werden in der ϑ -Richtung geschert. Es handelt sich deshalb um eine viskosimetrische Strömung, wobei die ϑ -Richtung (1-Richtung) die Richtung der Strömungsgeschwindigkeit, die r -Richtung (2-Richtung) die Richtung des Gradienten und die z -Richtung (3-Richtung) die neutrale Richtung darstellen.

Als nächstes betrachtet man die Bewegungsgleichungen in Zylinderkoordinaten (10.6), wobei angenommen wird, daß keine Volumenkräfte wirken ($F_r = F_\vartheta = F_z = 0$), und die Bewegung so langsam stattfindet, daß die Trägheitskräfte vernachlässigt werden dürfen ($b_r = b_\vartheta = b_z = 0$). Man bezeichnet eine solche Strömung als *schleichende Strömung*.

Wegen $d_{rz} = 0$ und $d_{\vartheta z} = 0$ müssen auch die entsprechenden Spannungstensor-komponenten verschwinden $\sigma_{rz} = 0$ und $\sigma_{\vartheta z} = 0$. Aus Symmetriegründen darf der Spannungszustand nicht von der ϑ -Koordinate abhängen, und wegen der Unabhängigkeit der Strömungsform von der z -Richtung nimmt man an, daß auch der Spannungszustand von der z -Richtung unabhängig ist. Man setzt deshalb in (10.6) alle Ableitungen $\partial/\partial\vartheta$ und $\partial/\partial z = 0$ und erhält:

$$\frac{\partial\sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\vartheta\vartheta}}{r} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial \sigma_{\vartheta r}}{\partial r} + \frac{2}{r} \sigma_{\vartheta r} = 0 \quad (6)$$

und $0 = 0$.

Gleichung (5) kann als Ausgangsgleichung zur Behandlung von Normalspannungen dienen. Mit ihrer Hilfe läßt sich die Normalspannungsverteilung bestimmen, die zur Aufrechterhaltung des Geschwindigkeitsfeldes (2) erforderlich ist.

Hier soll nur die Gl. (6) betrachtet werden, um die Scherspannungsverteilung zu berechnen. Unter Verwendung der Abkürzung $\sigma_{\vartheta r} \equiv \sigma$ läßt sich Gl. (6) folgendermaßen schreiben:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \sigma) = 0 \quad (6')$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist $r^2 \sigma = \text{konstant} = A$ oder

$$\sigma_{r\vartheta}(r) = \sigma(r) = \frac{A}{r^2} \quad (7)$$

Die Scherspannungsverteilung wird durch die Bewegungsgleichungen und die Symmetrie bereits festgelegt; sie ist unabhängig vom rheologischen Gesetz. Zur Berechnung des Strömungsprofils ist jedoch die rheologische Zustandsgleichung erforderlich.

Zur Deutung der Integrationskonstanten A berechnet man das auf den Innenzylinder wirkende Drehmoment M :

$$M = \int_0^{2\pi} r d\vartheta \int_0^1 dz \cdot r \cdot \sigma_{r\vartheta} = \int_0^{2\pi} \int_0^1 d\vartheta dz A = 2\pi l A$$

oder

$$A = \frac{M}{2\pi l} \quad (8)$$

Zur Berechnung des Strömungsprofils führt man nach Gl. (17.77) die Fluidität $\varphi(\sigma)$ ein; dann folgt aus Gl. (4)

$$h'(r) = q(r)/r = \sigma \varphi(\sigma)/r$$

und nach Integration dieser Gleichung

$$h(r) = \int_{r_1}^r \frac{\sigma}{r} \varphi(\sigma) dr + h(r_1)$$

Die Integrationskonstante verschwindet, weil der Innenzylinder als ruhend angenommen wurde. Einführung von $\sigma = A/r^2$ als neue Integrationsvariable ergibt schließlich:

$$v_{\vartheta}(r) = rh(r) = \frac{1}{2} r \int_{A/r^2}^{A/r_1^2} \varphi(\sigma) d\sigma \quad (9)$$

Speziell gilt für $r = r_a$ $h(r_a) = \Omega$ und deshalb:

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{A/r_a^2}^{A/r_i^2} \varphi(\sigma) d\sigma \quad (10)$$

Gl. (10) und (8) geben den Zusammenhang zwischen dem Drehmoment M und der Winkelgeschwindigkeit Ω . Eine weitere Auswertung ist erst möglich, wenn man $\varphi(\sigma)$ explizit kennt.

Hier sollen einige einfache Spezialfälle betrachtet werden.

a) Die *Newton'sche Flüssigkeit*. Für die Newton'sche Flüssigkeit ist die Fluidität eine Konstante $\varphi(\sigma) = 1/\eta_0$ und das Integral in (10) kann sofort ausgeführt werden. Das Resultat ist:

$$h(r) = \frac{M}{4\pi l \eta_0} \left[\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r^2} \right] \quad (11)$$

Der Zusammenhang zwischen Drehmoment und Winkelgeschwindigkeit ergibt sich zu

$$M = \eta_0 D_2 \Omega \quad (12)$$

wobei D_2 eine Apparatkonstante ist:

$$D_2 = 4\pi l \left[\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_a^2} \right]^{-1} \quad (13)$$

Schergradient und Scherspannung sind gegeben durch

$$q = rh'(r) = \frac{M}{2\pi l \eta_0} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (14)$$

und

$$\sigma = \eta_0 q = \frac{M}{2\pi l} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (15)$$

Der Verlauf der Winkelgeschwindigkeit, des Strömungsgradienten und der Schubspannung von der Koordinate r ist für eine Newton'sche Flüssigkeit in Abb. 18.2 angedeutet. In dieser Abbildung wurden als Funktion von r die Größen $1/r^2$ und $-1/r^2$ aufgetragen und die Radien r_i und r_a von Innen- und Außenzylinder eingezeichnet. σ und q sind proportional zu $1/r^2$, die Proportionalitätsfaktoren wurden in der Abbildung angedeutet. Die horizontale Gerade durch den Punkt $-1/r_i^2$ bildet die Basislinie für den Verlauf der Winkelgeschwindigkeit.

b) Die *Ostwald-de Waele-Flüssigkeit*. Für die Ostwald-de Waele-Flüssigkeit gilt nach (17.78) $\varphi(\sigma) = D\sigma^{n-1}$, wobei D und n Konstante sind; das Integral in (10) kann wiederum geschlossen ausgewertet werden und man findet:

$$\Omega = \frac{D}{2n(2\pi l)^n} \left[\frac{1}{r_i^{2n}} - \frac{1}{r_a^{2n}} \right] \cdot M^n \quad (16)$$

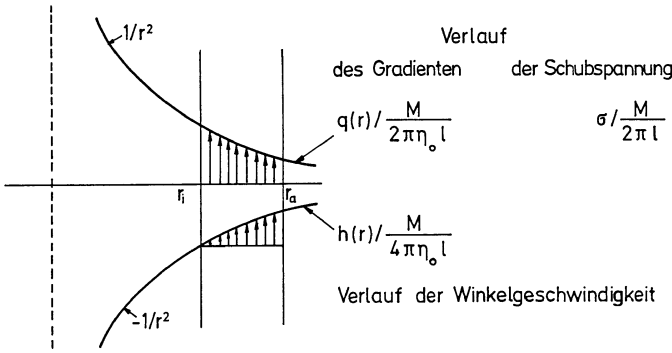


Abb. 18.2. Verlauf von Winkelgeschwindigkeit, Schubspannung und Gradienten für eine Newton'sche Flüssigkeit im Couette-Viskosimeter

Die Winkelgeschwindigkeit wächst mit der n-ten Potenz des Drehmomentes, d.h. die Beziehung zwischen Winkelgeschwindigkeit und Drehmoment ist, abgesehen von der Konstanten, die gleiche wie die zwischen Strömungsgradient und Scherspannung. Dies ist eine Eigenart des Potenzgesetzes. Selbstverständlich ergibt sich für den Spezialfall $n = 1$; $D = 1/\eta_0$ Gl. (12) für die Newton'sche Flüssigkeit.

c) *Beliebiges rheologisches Gesetz, aber Spaltbreite klein gegen Zylinderradius.* Dieser Fall ist mathematisch durch die Bedingung

$$d \ll r_i \tag{17}$$

gekennzeichnet. In der Praxis genügt bereits ein Verhältnis $d \leq 0,1 \cdot r_i$, um diese Näherung zu rechtfertigen. Da die Scherspannung umgekehrt proportional mit dem Quadrat des Abstandes von der Symmetrieachse abnimmt, wird in diesem Fall die Scherspannung im Spalt um weniger als ein Prozent variieren, und man darf σ und auch $\varphi(\sigma)$ bei der Integration in (10) als von r unabhängig annehmen:

$$\sigma \cong \sigma_i = \frac{A}{r_i^2} = \frac{M}{2\pi l r_i^2} \tag{18}$$

Integration von Gl. (10) ergibt

$$\Omega \cong \varphi(\sigma_i) D_2 M \tag{19}$$

oder

$$M \cong \eta(q_i) D_2 \Omega \tag{20}$$

Gleichung (20) hat die gleiche Form wie die entsprechende Gl. (12) für die Newton'sche Flüssigkeit. Dies bedeutet jedoch nicht, daß in (19) oder (20) M und Ω zueinander proportional sind; η bzw. φ hängen über q_i bzw. σ_i noch von M oder Ω ab.

Den Wert des Strömungsgradienten am Innenzylinder findet man am einfachsten, indem man σ_i durch die Viskosität $\eta(\sigma_i)$ teilt, die man aus (20) einsetzt:

$$q \cong q_i = \frac{\sigma_i}{\eta(\sigma_i)} \cong \frac{2\Omega r_a^2}{(r_a - r_i)(r_a + r_i)} \cong \Omega \frac{r_i}{d} \tag{21}$$

Zur Auswertung des Experimentes trägt man direkt $\Omega r_i/d$ gegen $M/(2\pi l r_i^2)$ auf und erhält so die *Fließkurve*, d.h. q als Funktion von σ .

Das Couette-Viskosimeter liefert im allgemeinen Viskositäten im niedrigen Bereich des Strömungsgradienten. So folgt z.B. bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von $\Omega \cong 10$ Umdrehungen pro Minute und $d/r_i \cong 0,1$ für $q \cong 10 \text{ s}^{-1}$.

Als Vorteile des Couette-Viskosimeters sind zu nennen, daß es (bei engem Spalt) gut zur Bestimmung der Nicht-Newton'schen Viskosität geeignet ist. Die Schmelze bleibt lange im Viskosimeter, so daß die Einstellung des stationären Strömungszustandes, die ja eine Voraussetzung für die Berechnung war, abgewartet werden kann. Andererseits kann die lange Verweilzeit der Schmelze auch ein Nachteil sein, da durch die Reibungswärme in Kombination mit der Verweilzeit die Temperatureinstellung empfindlich gestört werden kann. Obendrein führen lange Verweilzeiten bei hohen Meßtemperaturen oft zur chemischen Zersetzung der Schmelze. Molekulargewichtsänderungen während der Messung sollten jedoch ausgeschlossen werden, da man ja den Einfluß der Molekulargewichtsverteilung auf den Wert der Viskosität zu bestimmen sucht.

18.2 Das dynamische Viskosimeter

Ein sehr wichtiger Spezialfall des Zylinderviskosimeters ist das *dynamische Viskosimeter* [275], [241], [276], [277]. Abbildung 18.3 zeigt ein schematisches Bild des dynamischen Viskosimeters. Zwischen einem festen Außenzylinder, der durch einen Thermostaten umschlossen wird, und einem drehbar aufgehängten Innenzylinder befindet sich die Schmelze. Der Innenzylinder wird über den oberen Torsionsdraht mit bekannter Torsionssteifheit D_1 über einen Exzenter zu einer harmonischen Torsionsschwingung angetrieben. Der untere Torsionsdraht dient nur zur Zentrierung des Innenzylinders und muß so dünn sein, daß er keinen Einfluß auf die Schwingung des Systems ausübt. Oft wird

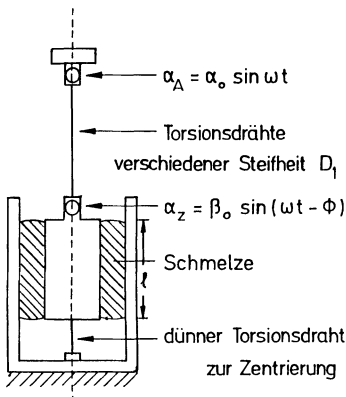


Abb. 18.3. Das dynamische Viskosimeter

auch an Stelle des unteren Torsionsdrahtes das Viskosimeter vollständig mit Schmelze gefüllt. In diesem Fall ist das System selbstzentrierend. Allerdings übt dann der Teil der Schmelze, der sich unter dem Innenzylinder befindet, noch eine zusätzliche Reibungskraft auf die Bewegung des Innenzylinders aus. Diese sollte klein gegen die Reibungskraft sein, die die Schmelze im Spalt auf den Innenzylinder überträgt.

Die Schwingung der oberen Klemme des steiferen Torsionsdrahtes wird mittels eines Spiegels und eines Laserstrahls registriert. Sie hat die Form:

$$\alpha_A = \alpha_0 \sin(\omega t) \tag{22}$$

wobei Kreisfrequenz ω und Amplitude α_0 der Torsionsschwingung einstellbar sind. Gleichzeitig wird die Schwingung des Innenzylinders mit Spiegel und Laserstrahl registriert. Diese hat eine kleinere Schwingungsamplitude β_0 und bleibt hinter der aufgeprägten Schwingung um einen Phasenwinkel Φ zurück:

$$\alpha_z = \beta_0 \sin(\omega t - \Phi) \tag{23}$$

Man mißt das Amplitudenverhältnis $\beta_0/\alpha_0 (<1)$ und den Phasenwinkel $\Phi (>0)$. Die Auswertung des Experimentes liefert den Speichermodul $G'(\omega)$ und den Verlustmodul $G''(\omega)$ der Schmelze mittels der Gleichungen:

$$G'(\omega) = \frac{D_1}{D_2} \left[\frac{\alpha_0}{\beta_0} \cos(\Phi) - 1 \right] + \frac{I_z}{D_2} \omega^2 \tag{24}$$

$$G''(\omega) = \frac{D_1}{D_2} \frac{\alpha_0}{\beta_0} \sin(\Phi) \tag{25}$$

D_1 ist die Torsionssteifheit des oberen Drahtes, D_2 die in Gl. (13) definierte Geometriekonstante, I_z das Rotationsträgheitsmoment von (Innenzylinder + Spiegelhalterung + Spiegel). Die Verhältnisse D_1/D_2 und I_z/D_2 könnten aus der Geometrie und den Materialeigenschaften der Anordnung berechnet werden. In der Praxis bestimmt man sie jedoch durch zwei Eichmessungen:

1) Bestimmung von D_1/D_2 : Man verwendet eine Newton'sche Flüssigkeit bekannter Viskosität η_0 und erhält

$$G' = 0 \quad \text{und} \quad G'' = \omega \eta_0 = \frac{D_1}{D_2} \frac{\alpha_0}{\beta_0} \sin(\Phi)$$

oder

$$\frac{D_1}{D_2} = \omega \eta_0 \frac{\beta_0}{\alpha_0 \sin \Phi} \tag{26}$$

Während der Messung müssen die Torsionsdrähte mehrmals gewechselt werden, da die Torsionssteifheit D_1 den geänderten visko-elastischen Daten der zu messenden Flüssigkeit angepaßt werden muß. (Das Verhältnis β_0/α_0 darf nicht zu dicht bei Null und nicht zu dicht bei eins liegen, um eine genaue Messung zu gewährleisten.)

2) Bestimmung von I_z/D_1 : Man läßt das ungefüllte Viskosimeter schwingen und bestimmt die Eigenfrequenz $\omega_0/2\pi$ des schwingenden Innenzylinders; dann gilt:

$$\frac{I_z}{D_1} = \frac{1}{\omega_0^2} \quad (27)$$

Der Term $I_z\omega^2/D_2$ korrigiert für den Einfluß der Rotationsträgheit des Innenzylinders und spielt nur bei hohen Frequenzen eine signifikante Rolle, wenn die aufgeprägte Kreisfrequenz größenordnungsmäßig die Resonanzkreisfrequenz ω_0 erreicht. In vielen Fällen kann dieser Term vernachlässigt werden.

Ableitung der Gln. (24) und (25).

Die Gln. (24) und (25) lassen sich unter der Voraussetzung ableiten, daß das rheologische Verhalten der Schmelze mit der Theorie der elastischen Flüssigkeit nach Lodge beschrieben werden kann. Bei der Deformation im Ringspalt handelt es sich um eine Scherung der r-Flächen in der ϑ -Richtung, für die wir ansetzen:

$$r = r_0; \quad z = z_0; \quad \vartheta = \vartheta_0 + f(r) \sin(\omega t) \quad (28)$$

r, ϑ, z sind die Zylinderkoordinaten des materiellen Teilchens zum Zeitpunkt t , das im undeformierten Zustand an der Stelle r_0, z_0, ϑ_0 war. Alle Partikel bewegen sich auf Kreisbahnen um die Zentralachse; ihre Winkelposition ist eine harmonische Funktion der Zeit mit einer von r abhängigen Amplitude. Wegen der Randbedingungen gilt

$$f(r_a) = 0; \quad f(r_i) = \beta_0 \quad (29)$$

Die Scherung errechnet sich aus Gl. (10.22) zu

$$\gamma(r, \vartheta) = 2\varepsilon_{r\vartheta}(r, t) = r \frac{\partial \vartheta}{\partial r} = rf'(r) \sin(\omega t - \Phi) \quad (30)$$

Durch Einsetzen in die Gleichung von Lodge (17.31) erhält man für die Scherspannung im eingeschwungenen Zustand:

$$\sigma = \sigma_{r\vartheta} = rf'(r) (G'(\omega) \sin(\omega t - \Phi) + G''(\omega) \cos(\omega t - \Phi)) \quad (31)$$

Aus den Bewegungsgleichungen folgt wieder, daß $r^2\sigma = A$ im Hinblick auf r eine Konstante sein muß, und diese Bedingung ermöglicht die Integration und die Bestimmung der Funktion $f(r)$ unter Verwendung der Randbedingungen (29):

$$f(r) = \beta_0 \left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_a^2} \right] / \left[\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_a^2} \right] \quad (32)$$

Das von der Schmelze auf den Innenzylinder ausgeübte Drehmoment ist

$$M_z = 2\pi lA = -D_2\beta_0 (G'(\omega) \sin(\omega t - \Phi) + G''(\omega) \cos(\omega t - \Phi)) \quad (33)$$

Vom oberen Torsionsdraht wird folgendes Moment auf den Innenzylinder ausgeübt

$$M_1 = D_1 (\alpha_A - \alpha_Z) = D_1 (\alpha_0 \sin(\omega t) - \beta_0 \sin(\omega t - \Phi)) \quad (34)$$

Das Momentengleichgewicht am Innenzylinder ergibt die Bedingung

$$M_1 + M_Z - I_Z \ddot{\alpha}_Z = 0 \quad (35)$$

Nach Einsetzen von Gln. (23), (33) und (34) in (35) ergibt sich eine Bedingung, die für die zu $\sin(\omega t)$ und $\cos(\omega t)$ proportionalen Terme gesondert erfüllt sein muß. Hieraus folgen die beiden Gln. (24) und (25).

Das dynamische Viskosimeter hat in Technik und Forschung weite Verbreitung gefunden. Sein Hauptvorteil ist der, daß bereits kleine Materialmengen eine Bestimmung rheologisch relevanter Daten gestatten (unter Zuhilfenahme der Analogie von Cox und Merz). Es wird dazu verwendet, die rheologischen Eigenschaften von Kunststoffen in der Produktion zu kontrollieren und die von neu entwickelten Polymeren an kleinen Mengen zu untersuchen bzw. einzustellen. In der Forschung dient es vielfach dazu, die Zusammenhänge zwischen Molekulargewichtsverteilungen und rheologischem Verhalten aufzuklären.

Hier soll als Beispiel das dynamische Scherverhalten einer Anzahl anionischer Polystyrole nach Schausberger, Schindlauer und Janeschitz-Kriegl [153], [278] gezeigt werden. Abbildung 18.4 zeigt den Speichermodul, Abb. 18.5 den Verlustmodul, reduziert auf die Temperatur von 180 °C, als Funktion der Frequenz in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die beigeschriebenen Zahlen geben die Molekulargewichte in kg/mol an (die Uneinheitlichkeiten waren alle $\leq 7\%$).

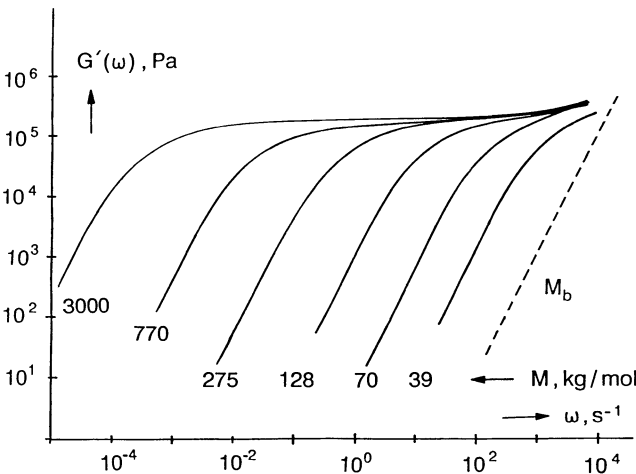


Abb. 18.4. Speichermodul $G'(\omega)$, reduziert auf $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, gegen ω für eine Reihe anionischer Polystyrole nach [153]

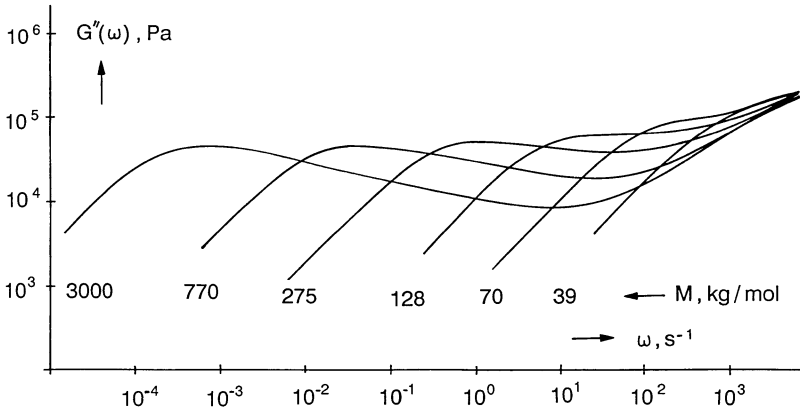


Abb. 18.5. Verlustmodul $G''(\omega)$, reduziert auf $T = 180^\circ\text{C}$, gegen ω , für eine Reihe anionischer Polystyrole nach [153]

Die Abbildungen zeigen das für eng verteilte, lineare, unvernetzte Polymere charakteristische Verhalten im gummi-elastischen Plateau und im stationären Fließgebiet; am rechten Rand der Abbildungen ist gerade noch der Anstieg zum Glas-Kautschuk Übergang erkennbar. Das Plateau in $G'(\omega)$ ist sehr gut ausgeprägt und zeigt – in doppelt-logarithmischer Auftragung – einen beinahe horizontalen Verlauf. Der Übergang vom Plateau in das Fließgebiet ist sehr scharf. Die Verlustmodule zeigen für die höheren Molekulargewichte ein ausgeprägtes Maximum am linken Ende und ein Minimum am rechten Ende des gummi-elastischen Plateaus.

Die Breite des gummi-elastischen Plateaus hängt stark vom Molekulargewicht ab. Für Molekulargewichte kleiner als ein kritischer Wert, den wir mit M_b bezeichnen wollen, würde keine Andeutung eines Plateaus mehr gefunden werden. Eine genaue Abschätzung dieses Wertes für M_b ist nicht leicht, da man den Verlauf des Moduls G' in Abwesenheit des Plateaus nicht kennt. Eine Konstruktion wurde in Abb. 18.4 durch die gestrichelte Kurve versucht. Wenn man die Molekulargewichtsabhängigkeit des Plateaus bis zu diesem Molekulargewicht als gültig annimmt, gehört die unterbrochen gezeichnete Kurve zu einem Wert von $M_b \cong 19 \text{ kg/mol}$. Mit zunehmendem Molekulargewicht nimmt die Breite B des Plateaus (in Zehnerpotenzen der Frequenz) nach der Gleichung

$$B = 3,4 \log(M/M_b) \quad (36)$$

zu.

M_b hängt natürlich mit dem Molekulargewicht zwischen zwei aufeinanderfolgenden Verschlaufungen, M_e zusammen. Der Wert von M_e lässt sich mit Hilfe von Gl. (16.50) aus dem Wert des Schermoduls im gummi-elastischen Plateau abschätzen. Schausberger et al. [153] geben für G etwa $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ an, woraus sich für $M_e \cong 9,2 \text{ kg/mol}$ ergibt. Dies ist also etwa die Hälfte des Wertes von M_b , was nicht unlogisch erscheint.

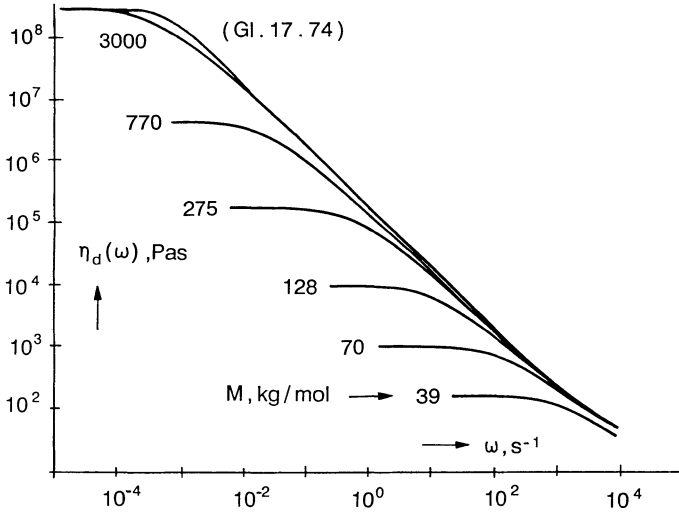


Abb. 18.6. Absolute dynamische Viskosität, $\eta_d(\omega)$, reduziert auf $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, gegen ω , für anionische Polystyrole nach [153]

Schließlich ist in Abb. 18.6 der Verlauf der absoluten dynamischen Viskosität der anionischen Polystyrole gezeigt. Nach der Analogie von Cox und Merz entspricht der Verlauf von $\eta_d(\omega)$ mit ω etwa dem Verlauf der Nicht-Newton'schen stationären Scherviskosität $\eta(q)$ mit dem Gradienten q . Am Beispiel der Kurve für das Molekulargewicht $M \cong 3000\text{ kg/mol}$ ist gezeigt, daß die experimentellen Resultate sich in diesem Fall näherungsweise durch die Gleichung von Carreau beschreiben lassen (Gl. 17.74).

Die Grenzwerte der Kurven für kleine ω ergeben die Newton'schen Viskositäten, für die die Autoren [153] den Zusammenhang

$$\eta_0 = \frac{\pi^2}{12} aG_e \cdot (M/M_g)^{3,4} \tag{37}$$

fanden. Dabei ist M_g das Molekulargewicht des Grundmoleküls. Die Konstanten a und G_e werden weiter unten erklärt. Die Kurven aus Abb. 18.6 lassen sich durch eine Parallelverschiebung in der 45° -Richtung zur Deckung bringen. (vgl. auch Abb. 17.7).

Schausberger et al. [153] haben die in den Abb. 18.4 und 18.5 gezeigten Moduli mit der Theorie von Doi und Edwards verglichen. Einer Idee von De Gennes [279] folgend, haben Doi und Edwards [280], [229], [281] das Fließverhalten der Polymerschmelzen durch die Diffusion einzelner Polymermoleküle entlang einer Röhre beschrieben, die durch die Anwesenheit der Nachbarmoleküle begrenzt wird. Die Bewegung eines Polymermoleküls ähnelt der einer Schlange, die sich ihren Weg durch einen dichten Bambuswald bahnen muß; sie kann nur am Kopfende ihre Richtung frei verändern. Die Behandlung dieses

eindimensionalen Diffusionsproblems ergibt folgende Ausdrücke für Speicher- und Verlustmodul eines monodispersen Polymeren:

$$G'(\omega) = \frac{8}{\pi^2} G_e \sum_{p=1,3,5} \frac{1}{p^2} \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (38)$$

$$G''(\omega) = \frac{8}{\pi^2} G_e \sum_{p=1,3,5} \frac{1}{p^2} \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (39)$$

Die Summation ist nur über die ungeraden, positiven Werte von p zu erstrecken. Der Vorfaktor $8/\pi^2$ sorgt dafür, daß der Grenzwert von $G'(\omega)$ für $\omega \rightarrow \infty$ mit G_e , dem Schubmodul im gummi-elastischen Plateau, identisch wird. Die p -te Relaxationszeit ist umgekehrt proportional zu p^2 :

$$\tau_p = \tau_e/p^2 \quad (40)$$

τ_e ist die längste Relaxationszeit und ist proportional einer Potenz des Molekulargewichtes

$$\tau_e = a(M/M_g)^{3+b} \quad (41)$$

b ist eine Konstante, die im Falle von Polystyrol, und für viele andere Polymere, den Wert 0,4 hat.

Aus (17.61) und (17.60) erhält man für die Newton'sche Viskosität und für den Grenzwert des ersten Normalspannungskoeffizienten bei kleinen Gradienten

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} = \frac{8}{\pi^2} G_e \tau_e \sum \frac{1}{p^4} = \frac{\pi^2}{12} G_e \tau_e \quad (42)$$

$$\frac{1}{2} n_{1,0} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2} = \frac{8}{\pi^2} G_e \tau_e^2 \sum \frac{1}{p^6} = \frac{\pi^4}{120} G_e \tau_e^2 \quad (43)$$

Schausberger, Schindlauer und Janeschitz-Kriegl [153] haben für die anionischen Polystyrole die Gültigkeit der Gln. (41) bis (43) bestätigen können, wobei sie die Werte $a = 1,62 \cdot 10^{-12}$ s, $G_e = 1,79 \cdot 10^5$ Pa und $b = 0,4$ erhielten. Die in den Abb. 18.4 und 18.5 gezeigte Form von Speicher- und Verlustmodul werden jedoch durch die Gln. (38) und (39) nur unzulänglich beschrieben. Im stationären Fließzustand und am Anfang des gummi-elastischen Plateaus ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment sehr gut. Aber bereits vor Erreichen des Maximums in $G''(\omega)$ weichen die Doi-Edwards-Gleichungen von dem gemessenen Verhalten signifikant ab. Die gemessenen Kurven zeigen ein wesentlich weniger scharfes Maximum in $G''(\omega)$ als aus (39) folgen würde; während nach (39) $G''(\omega)$ im gummi-elastischen Plateau nach dem Maximum mit steigendem ω stetig abnehmen sollte, zeigen die gemessenen Kurven nach einem flachen Minimum einen Wiederanstieg (zum Glas-Kautschuk-Übergang). Entsprechende Unterschiede finden sich im Verlauf von $G'(\omega)$. Diese Diskrepanzen lassen sich auch dadurch nicht beseitigen, daß man die endliche Verteilungsbreite der Molekulargewichte der anionischen Polystyrole berücksichtigt [278].

Die Erklärung ist wohl die, daß bereits im gummi-elastischen Plateau molekulare Prozesse des Glas-Kautschuk-Überganges zum Tragen kommen; und diese Prozesse werden im molekularen Bild, das den Gln. (38) und (39) zugrunde liegt, nicht berücksichtigt.

Noch schwerer ist es, für polydisperse Polymere den Zusammenhang zwischen Molekulargewicht(s-Verteilung) und dem rheologischen Verhalten anzugeben. Man weiß noch nicht, auf welche Weise Polymermoleküle verschiedener Länge in Bezug auf die Fließeigenschaften zusammenwirken. Nach einer geeigneten „Mischungsregel“ für die Beiträge von Polymermolekülen unterschiedlicher Länge zu den dynamischen Moduli wird vielerorts gesucht.

18.3 Das Kapillar-Viskosimeter

Abbildung 18.7 zeigt schematisch ein Kapillar-Viskosimeter. Aus einem Vorratsraum wird die Schmelze über einen Einlaufstutzen, der verschiedene Form haben kann, in eine viel engere kreisrunde Kapillare mit Länge l und Halbmesser R gepreßt. Dies geschieht entweder durch einen Kolben im Vorratsraum, der an eine Zugprüfmaschine oder einen Gasdruckbehälter angeschlossen wird, oder dadurch, daß der Vorratsraum mit dem Ausgang eines Extruders verbunden ist, der für stetige Materialanfuhr sorgt. Der Druck p_1 vor Eintritt in die Kapillare wird gemessen, wie auch der Volumendurchsatz Q (die pro Zeiteinheit durch die Kapillare ausströmende Menge der Schmelze). Bestimmt man letztere durch Wiegen des Extrudates, dann muß man die Volumenänderung während des Abkühlvorganges berücksichtigen.

In Abb. 18.7 ist auch angedeutet, daß der Schmelzezstrang im Falle eines Polymeren nach Verlassen der Kapillare einen größeren Durchmesser annimmt, als dem Kapillardurchmesser entsprechen würde. Diese sog. *Strangaufweitung* ist typisch für das visko-elastische Verhalten von polymeren Schmelzen und muß auch bei der Dimensionierung von Extrusionswerkzeugen für die Kunststoffverarbeitung berücksichtigt werden. Kurz vor und kurz nach dem Übergang vom Vorratsgefäß in die Kapillare wird das Strömungsbild der Schmelze kompliziert sein. Ist die Kapillare jedoch ausreichend lang, dann wird sich im hinteren Teil der Kapillare schließlich ein stationärer Strömungszustand einstellen, der nicht mehr von der axialen Position in der Kapillare abhängen wird. Dieser soll zunächst berechnet werden.

Für die Berechnung führt man wieder ein Zylinderkoordinatensystem r, ϑ, z ein, wobei die z -Achse die Symmetrieachse der Kapillare darstellt und die

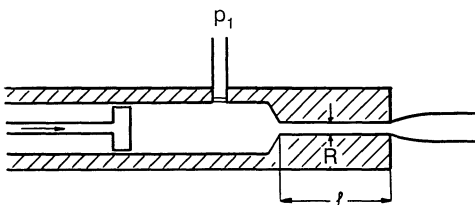


Abb. 18.7. Das Kapillarviskosimeter

Punkte $z = 0$ und $z = 1$ den Eintrittsort bzw. den Austrittsort der Schmelze bezeichnen. Als Strömungsform nimmt man an:

$$v_r = 0; \quad v_\vartheta = 0; \quad v_z = f(r) \quad (44)$$

Weiter wird angenommen, daß

- 1) die Schmelze an der Wand haftet,
- 2) die Viskosität druckunabhängig ist,
- 3) der Fließvorgang isotherm verläuft.

Letztere Bedingung kann – auch bei guter Thermostatisierung – nur dann realisiert werden, wenn die Strömung so langsam ist, daß die dissipative Erwärmung durch die Strömungsgradienten keine signifikante Rolle spielt. (Mit Hilfe von Gl. (15.69) kann dies nachgeprüft werden).

Durch Einsetzen von (44) in (15.35) findet man die Komponenten des Deformationsgeschwindigkeitstensors

$$d_{rr} = d_{r\vartheta} = d_{\vartheta\vartheta} = d_{\vartheta z} = d_{zz} = 0 \quad (45)$$

und

$$2d_{rz} = f'(r) = q(r) \quad (46)$$

Wieder handelt es sich um eine viskosimetrische Strömung. Die r -Flächen werden in der z -Richtung teleskop-artig geschert. Die z -Richtung (1-Richtung) ist die Strömungsrichtung, die r -Richtung (2-Richtung) die Richtung des Gradienten und die ϑ -Richtung (3-Richtung) die neutrale Richtung.

Wegen $d_{r\vartheta} = 0$ und $d_{\vartheta z} = 0$ müssen auch $\sigma_{r\vartheta} = 0$ und $\sigma_{\vartheta z} = 0$ sein; aus Symmetriegründen darf der Spannungszustand nicht von der ϑ -Koordinate abhängen. Man findet deshalb mit $\partial/\partial\vartheta = 0$ aus den Bewegungsgleichungen (10.6) für die schleichende Strömung ohne Volumenkräfte die drei Bedingungen:

$$\frac{\partial\sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\vartheta\vartheta}}{r} = 0 \quad (47)$$

$$\frac{\partial\sigma_{rz}}{\partial r} + \frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{1}{r}\sigma_{rz} = 0 \quad (48)$$

und $0 = 0$.

Gleichung (47) kann wieder zur Ableitung der Normalspannungsverteilung dienen. Wir beschränken uns auf die Diskussion von Gl. (48), die auch folgendermaßen geschrieben werden kann

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\sigma_{rz}) = - \frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial z} \quad (49)$$

Die linke Seite dieser Gleichung hängt nicht von z ab (da d_{rz} und damit σ_{rz} nicht von z abhängen). Deshalb darf auch die rechte Seite nicht von z abhängen und kann sofort integriert werden:

$$\sigma_{zz} = A(r)z + B$$

Als Randbedingungen nehmen wir an: $\sigma_{zz} = -p_1$ für $z = 0$ und $\sigma_{zz} = -p_2$ für $z = l$, unabhängig von r . Dann wird mit $\Delta p \equiv p_1 - p_2$

$$\sigma_{zz} = Az - p_1 \quad (50)$$

wobei

$$A = \frac{p_1 - p_2}{l} \equiv \frac{\Delta p}{l} > 0 \quad (51)$$

eine positive Konstante ist. Der Gradient des Druckes in axialer Richtung ist konstant.

Bevor wir die Messung des Druckgradienten diskutieren, berechnen wir die Schubspannungsverteilung durch Einsetzen von (50) in die rechte Seite von (49) und Integration nach r . Man erhält:

$$\sigma_{rz} = -\frac{1}{2} Ar + \frac{b}{r}$$

Weil $r = 0$ zum Integrationsbereich gehört, darf dort die Schubspannung nicht unendlich groß werden; deshalb muß die Integrationskonstante b verschwinden:

$$\sigma_{rz} = -Ar/2 \quad (52)$$

Die Schubspannung an der Wand ($r = R$) wird:

$$\sigma_w \equiv (\sigma_{rz})_{\text{wand}} = -AR/2 = -\frac{R \Delta p}{2l} \quad (53)$$

Zur Berechnung des Strömungsprofils integriert man die Gleichung

$$f'(r) = q(r) = \sigma \varphi(\sigma)$$

und findet:

$$v_z(r) = f(r) = \int_R^r q(r) dr + v_z(R) = \int_R^r \sigma \varphi(\sigma) dr$$

da $v_z(R)$ wegen der Bedingung 1) verschwinden muß. Man formt das Integral noch um, indem man $\sigma \equiv \sigma_{rz}$ als neue Integrationsvariable einführt und erhält:

$$v_z(r) = \frac{2}{A} \int_{\sigma}^{\sigma_w} \sigma \varphi(\sigma) d\sigma \quad (54)$$

Zu einer weiteren Auswertung des Strömungsprofils braucht man die Form des rheologischen Gesetzes ($\varphi(\sigma)$).

Auch für den Durchsatz Q läßt sich eine Integraldarstellung ableiten. Man findet den Durchsatz durch Integration des Strömungsprofils über den Querschnitt

$$Q = \int_0^R 2\pi r v_z(r) dr \quad (55)$$

Dieses Integral kann durch partielle Integration unter Verwendung von (46) und Einführung von σ als neuer Integrationsvariabler umgeformt werden:

$$Q/\pi = [r^2 v_z(r)]_0^R - \int_0^R r^2 q(r) dr = \left(\frac{2}{A}\right)^3 \int_0^{\sigma_w} \sigma^3 \varphi(\sigma) d\sigma \quad (56)$$

Man erhält speziell für eine Newton'sche Flüssigkeit durch Einsetzen von $\varphi(\sigma) = 1/\eta_0$ in (54) und (56):

$$v_z(r) = \frac{A}{4\eta_0} [R^2 - r^2] \quad (57)$$

$$Q = \frac{\pi R^4}{8l} \frac{\Delta p}{\eta_0} \quad (58)$$

Für eine Newton'sche Flüssigkeit ist das Strömungsprofil parabolisch mit einem Maximum in der Mitte der Kapillare. Für den Durchsatz erhält man das Gesetz von *Hagen-Poiseuille* (vgl. Gl. 3.36).

In Abb. 18.8 ist die Verteilung von Scherspannung, Strömungsgradient und axialer Geschwindigkeit über dem Querschnitt der Kapillare für eine Newton'sche Flüssigkeit (gestrichelt) und für eine strukturviskose Flüssigkeit (durchgezogen) dargestellt. Die Scherspannung ist in beiden Fällen linear über den Querschnitt verteilt, mit dem Extremum am Rand. Sie ist überall negativ.

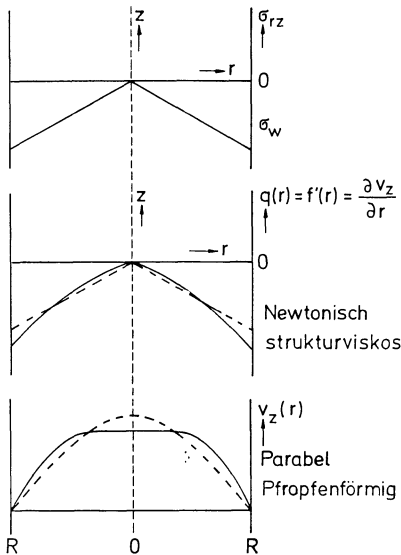


Abb. 18.8. Verteilung von Schubspannung (oben), Strömungsgradient (Mitte) und Strömungsgeschwindigkeit (unten)

Der Gradient ist für eine Newton'sche Flüssigkeit ebenfalls linear verteilt; für eine strukturviskose Flüssigkeit ist er jedoch negativ gekrümmt, da der Gradient mit einer höheren als ersten Potenz von σ zunimmt. In der Mitte der Kapillare zeigt q stets eine Spitze. Das Strömungsprofil erhält man durch Integration von $q(r)$ nach r . Für eine Newton'sche Flüssigkeit ergibt sich ein parabolisches Profil, für eine strukturviskose Flüssigkeit ein pfropfenförmiges Profil. Nahe der Mitte ist dieses wegen der Existenz eines hohen, Newton'schen Grenzwertes für die Viskosität, immer noch parabolisch, aber sehr flach. Man mißt den Durchsatz Q als Funktion der *Wandscherspannung* $\sigma_w = -AR/2$. Hieraus läßt sich die Fließkurve, d.h. q als Funktion von σ , ableiten. Man führt zuerst folgende Abkürzung, den *scheinbaren Strömungsgradienten an der Wand*

$$D_c = \frac{4Q}{\pi R^3} \tag{59}$$

ein. Der Index c deutet auf Kapillare. Für eine Newton'sche Flüssigkeit ist D_c identisch mit dem *wahren Strömungsgradienten an der Wand*, q_w . Für eine Nicht-Newton'sche Flüssigkeit kann man q_w aus D_c und der Abhängigkeit $D_c = D_c(\sigma_w)$ berechnen. Man multipliziert Gl. (56) mit $4\sigma_w^2/R^3$ und erhält wegen (53)

$$D_c \sigma_w^3 = -4 \int_0^{\sigma_w} \sigma^3 \varphi(\sigma) d\sigma \tag{60}$$

Man differenziert diese Gleichung nach σ_w , wobei auch die Abhängigkeit $D_c = D_c(\sigma_w)$ zu berücksichtigen ist, und teilt das Ergebnis durch $4\sigma_w^2$:

$$\frac{3}{4} D_c + \frac{1}{4} \sigma_w \frac{dD_c}{d\sigma_w} = -\sigma_w \varphi(\sigma_w) \tag{61}$$

Rechts steht der negative Wert des Strömungsgradienten an der Wand, $-q_w$; die linke Seite formt man durch Einführung der doppelt-logarithmischen Ableitung

$$(\sigma_w/D_c) dD_c/d\sigma_w = d \ln D_c / d \ln (-\sigma_w) = d \log D_c / d \log (-\sigma_w)$$

um und erhält schließlich:

$$-q_w = D_c \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \log D_c}{d \log (-\sigma_w)} \right] \tag{62}$$

Dies ist die Korrekturgleichung von Weissenberg-Rabinowitsch [282] zur Berechnung des wahren Strömungsgradienten aus dem Verlauf des scheinbaren Strömungsgradienten. Man beachte, daß q_w und σ_w negative Größen sind und deshalb in Gl. (62) nur positive Größen stehen. Die Größe

$$\tilde{n} = \frac{d \log D_c}{d \log (-\sigma_w)} \tag{63}$$

ist die doppelt-logarithmische Ableitung der Darstellung des scheinbaren Strömungsgradienten an der Wand als Funktion des Absolutwertes der

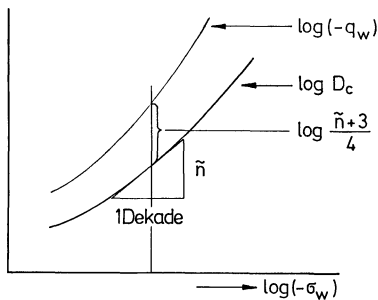


Abb. 18.9. Zur Konstruktion des wahren Strömungsgradienten

Scherspannung an der Wand. Die Gleichung von Weissenberg-Rabinowitch läßt sich dann auch schreiben:

$$\log(-q_w) = \log D_c + \log \left[\frac{3 + \tilde{n}}{4} \right] \tag{64}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich die grafische Konstruktion der Fließkurve aus der gemessenen Kurve von D_c gegen $-\sigma_w$, wie dies in Abb. 18.9 angedeutet ist. Man legt in einem Punkt der Kurve $\log D_c$ gegen $\log(-\sigma_w)$ die Tangente und bestimmt deren Steigung \tilde{n} . Dann addiert man zum Ordinatenwert den Wert von $\log[(\tilde{n} + 3)/4]$ und erhält so einen Punkt der Kurve $\log(-q_w)$. Wenn $\tilde{n} > 1$ ist, dann liegt dieser Punkt über dem Punkt $\log D_c$.

Für eine Newton'sche Flüssigkeit ist $\tilde{n} = 1$ und deshalb $-q_w = D_c$; für eine struktur-viskose Flüssigkeit ist $\tilde{n} > 1$ und deshalb $-q_w > D_c$. Für den Fall der Ostwald-de Waele-Flüssigkeit ist $\tilde{n} = n$ und deshalb $-q_w = (3 + n) D_c/4$.

Bis jetzt wurde noch nicht besprochen, wie die in Gl. (53) definierte Wand-schubspannung $\sigma_w = AR/2$ gemessen werden kann. Wenn es möglich wäre, den Abfall der axialen Druckspannung $-\sigma_{zz}$ im hinteren Teil der Kapillare, wo sich der stationäre Strömungszustand eingestellt hat, zu bestimmen, wäre A als Gradient dieses Druckes der Messung zugänglich. Da Druckgeber nicht in Strömungsrichtung angebracht werden können, sondern senkrecht auf die Wand der Kapillare stehen, werden bei Druckmessungen nicht die Axialdrucke $-\sigma_{zz}$, sondern die Radialdrucke $-\sigma_{rr}$ erfaßt.

Wegen der auftretenden Normalspannungsdifferenzen muß erwartet werden, daß $\sigma_{rr} \neq \sigma_{zz}$ ist. Aus Gl. (17.81) folgt, daß die erste Normalspannungsdifferenz positiv ist, d. h. daß $(\sigma_{11} - \sigma_{22}) = (\sigma_{zz} - \sigma_{rr}) > 0$ und deshalb

$$-\sigma_{rr} > -\sigma_{zz}$$

ist. Die radialen Druckspannungen werden daher höher sein als die axialen. Man darf erwarten, daß im „stationären Teil“ der Kapillare diese Differenz konstant ist, und deshalb auch der Gradient des Radialdruckes in axialer Richtung durch $2\sigma_w/R$ gegeben ist. Diese Verhältnisse sind in Abb. 18.10 schematisch angedeutet, wo der axiale Verlauf der beiden Druckspannungen über die Länge der Kapillare skizziert ist.

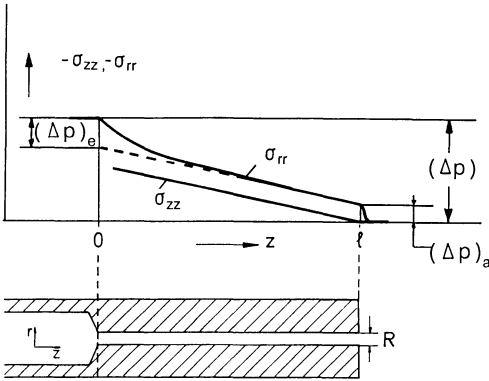


Abb. 18.10. Axialer Verlauf von Radialdruck $-\sigma_{rr}$ und Axialdruck $-\sigma_{zz}$ vor, in und nach der Kapillare, schematisch

Am Ausgang der Kapillare wird $-\sigma_{rr}$ nicht verschwinden, sondern einen Sprung $(\Delta p)_a$ zum atmosphärischen Druck aufweisen. Das plötzliche Wegfallen dieses Überdruckes ist die Ursache für die Aufweitung des Schmelzestranges beim Austritt aus der Kapillare. Die Größe der Strangaufweitung wird also ein Maß für den *Auslaufdruckverlust* $(\Delta p)_a$ sein.

Beim Eingang zur Kapillare muß die Differenz $(-\sigma_{rr} + \sigma_{zz})$ noch wesentlich größer sein als beim Ausgang. Der Druckunterschied muß bewirken, daß die elastische Schmelze aus dem großen Querschnitt des Vorraumes in den engen Querschnitt der Kapillare gepreßt wird. Dies erfordert einen relativ großen Druckabfall von $-\sigma_{rr}$ zwischen den Positionen vor und nach dem Kapillareingang. Ein zusätzlicher Druckabfall entsteht im Anfangsteil der Kapillare, in dem die Strömung noch nicht stationär ist und noch elastische Spannungen ausrelaxieren. Beide Effekte werden im *Einlaufdruckverlust* $(\Delta p)_e$ zusammengefaßt.

Nach Abb. 18.10 kann man den gesamten Druckverlust Δp des Radialdruckes zwischen dem Vorraum und dem atmosphärischen Außendruck in drei Summanden zerlegt denken.

$$\Delta p = (\Delta p)_e - 2\sigma_w \frac{l}{R} + (\Delta p)_a \tag{65}$$

Diese Gleichung tritt an Stelle von Gl. (53). Dabei sind Einlaufdruckverlust $(\Delta p)_e$, Auslaufdruckverlust $(\Delta p)_a$ und Wandschubspannung σ_w von dem Strömungsgradienten an der Wand q_w bzw. dem scheinbaren Strömungsgradienten an der Wand D_c abhängig. Bei konstantem q_w (D_c) hängt nur der mittlere Term von der Länge der Kapillare l ab.

Gleichung (65) ist die Grundlage für die sog. *Einlaufkorrektur von Bagley* [283]. Man mißt den Zusammenhang zwischen Durchsatz und Druck Δp mit Kapillaren verschiedener Länge und gleichem Radius (siehe Abb. 18.11, linker Teil). Aus dieser Kurvenschar ermittelt man durch horizontale Schnittlinien

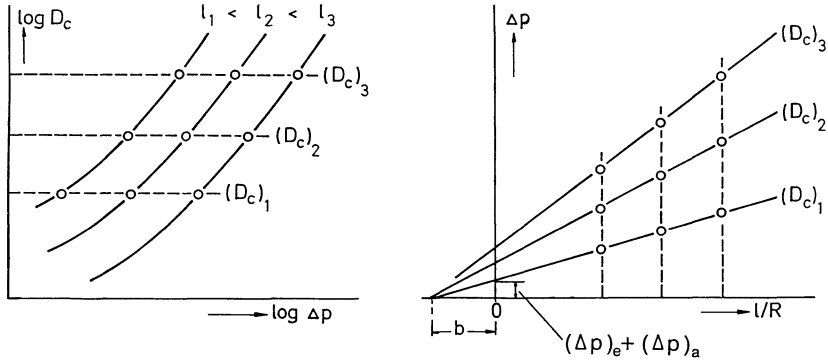


Abb. 18.11. Zur Ausführung der Bagley-Korrektur

den Zusammenhang zwischen Druck Δp und Kapillarlänge l bei verschiedenen konstanten Werten des scheinbaren Strömungsgradienten D_c . Die Auftragung von Δp gegen l/R bei konstantem Parameter D_c ergibt Geraden, deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse den entsprechenden Wert von $(\Delta p)_e + (\Delta p)_a$ abschneidet (Abb. 18.11 rechter Teil). Die Steigung der Geraden ergibt den zu dem betreffenden Wert von D_c zugehörigen Wert von $-2\sigma_w$. Verlängert man die Geraden bis zu ihrem Schnittpunkt mit der Abszisse, dann schneiden sie einen Wert b auf der negativen Abszissenachse ab, der durch Umschreiben der Gl. (65) gefunden wird:

$$\Delta p = -2\sigma_w \left[\frac{l}{R} + b \right] \tag{66}$$

mit

$$b = -[(\Delta p)_a + (\Delta p)_e]/2\sigma_w \tag{67}$$

Den Druckabfall bei Eintritt in und Austritt aus der Kapillare kann man also auch so beschreiben, als ob der Druckabfall nicht vorhanden wäre, aber statt dessen die Kapillare scheinbar um ein Stück $b \cdot l$ länger wäre. Diese zusätzliche Kapillarlänge braucht nicht unabhängig von D_c zu sein. Das wäre nur dann der Fall, wenn die Abhängigkeit von $(\Delta p)_e$ und $(\Delta p)_a$ von q_w die gleiche wäre, wie die von σ_w . Dies ist jedoch nicht zu erwarten, da nach Beobachtungen von Gleißle [284] $(\Delta p)_a + (\Delta p)_e$ proportional der ersten Normalspannungsdifferenz ist, während σ_w die Scherspannung darstellt.

18.4 Das Schlitz-Viskosimeter

Ein Nachteil des Kapillar-Viskosimeters besteht darin, daß es schwierig und aufwendig ist, die Einlaufkorrektur vom Druckabfall in der Kapillare zu trennen. Dies führt zu der Frage, ob es nicht möglich ist, den Druckabfall in der Kapillare selbst zu bestimmen. Druckgeber sind jedoch in der runden Kapillarwand schwierig einzuarbeiten. Deshalb wurde von Janeschitz-Kriegl

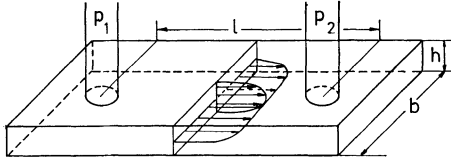


Abb. 18.12. Strömungsbild im Schlitz-Viskosimeter

und Mitarbeitern [285], [286] die Konstruktion einer Rechteckdüse vorgeschlagen und durchgeführt, in der der Druckabfall auf eine zum Gradienten senkrechte Fläche direkt gemessen werden kann.

Das Kernstück des sog. *Schlitz-Viskosimeters* ist die Düse mit einem rechteckigen Querschnitt mit Breite b und Höhe h (siehe Abb. 18.12). Um die Analyse des Strömungsbildes einfach zu gestalten, sollte die Höhe ein Zehntel der Breite nicht übertreffen:

$$h \leq 0,1 b .$$

Bei Anwesenheit eines Druckgradienten in der negativen x -Richtung wird sich dann ein Strömungsprofil einstellen, wie dies in Abb. 18.12 angedeutet ist. Dieses Strömungsprofil hat Pfropfenform in der y -Richtung und ist im größten Teil des Querschnittes unabhängig von der z -Koordinate. Nur nahe den Seitenwänden der Düse wird dieses Strömungsprofil durch die Randeffekte gestört. Abgesehen von den Randeffekten gilt dann für das Strömungsprofil:

$$v_x = v_x(y); v_y = v_z = 0 \tag{68}$$

Diese Annahme führt zu Resultaten, die unter der Voraussetzung $h \leq b$ bis auf einen relativen Fehler der Größenordnung $(h/b)^2$ Gültigkeit besitzen.

Die Druckgeber sind in die Fläche $y = h/2$ an verschiedenen Stellen der x -Koordinate eingelassen und vermitteln den Normaldruck $-\sigma_{yy}$. Einsetzen von (68) in (15.34) gibt:

$$d_{xx} = d_{yy} = d_{zz} = d_{xz} = d_{yz} = 0 \tag{69}$$

$$2 d_{xy} = v'_x(y) = q(y) \tag{70}$$

Es handelt sich also um eine viskosimetrische Strömung, bei der die y -Flächen in der x -Richtung gesichert werden. Die x -Richtung ist die Strömungsrichtung (1-Richtung), die y -Richtung die des Gradienten (2-Richtung) und die z -Richtung die neutrale (3-Richtung).

Die Analyse des Spannungszustandes erfolgt analog wie beim Kapillarviskosimeter, jedoch in kartesischen Koordinaten. Aus den Bewegungsgleichungen (15.57) folgt, daß die Schubspannung σ_{xy} eine lineare Funktion von y und die Normalspannung σ_{xx} eine lineare Funktion von x sein muß:

$$\sigma_{xy} = Ay \tag{71}$$

und

$$\sigma_{xx} = Ax - p_1 \tag{72}$$

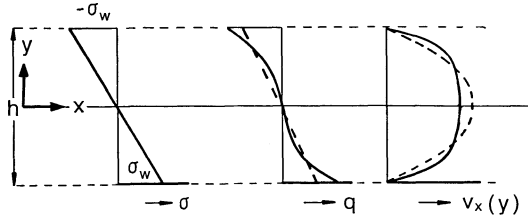


Abb. 18.13. Verteilung von σ , q und v_x über dem Querschnitt der Schlitzdüse

wobei

$$A = \frac{p_1 - p_2}{l} = \frac{\Delta p}{l} \tag{73}$$

p_1 und p_2 sind die Ablesungen der beiden Druckgeber, die sich im Abstand l voneinander befinden. Dabei wurde wieder angenommen, daß zugleich mit dem Normaldruck $-\sigma_{xx}$ auch der Druck $-\sigma_{yy}$ linear und mit gleichem Gradienten mit x abfällt.

Die maximale Scherspannung tritt an den Wänden auf und ist an der oberen Wand negativ und an der unteren Wand positiv (siehe Abb. 18.13).

$$\sigma_{xy} (+h/2) = -\sigma_w = -Ah/2 \tag{74}$$

$$\sigma_{xy} (-h/2) = \sigma_w = Ah/2 \tag{75}$$

Das Strömungsprofil findet man durch Integration von (70) und Einführen der Integrationsvariablen $\sigma_{xy} \equiv \sigma$ zu

$$v_x(y) = -\frac{1}{A} \int_{\sigma_w}^{\sigma(y)} \sigma \varphi(\sigma) d\sigma \tag{76}$$

Für den Durchsatz findet man nach partieller Integration

$$Q = 2b \int_0^{h/2} v_x(y) dy = \frac{2b}{A^2} \int_0^{\sigma_w} \sigma^2 \varphi(\sigma) d\sigma \tag{77}$$

In Abb. 18.13 ist die Verteilung von Scherspannung, Strömungsgradient und Strömungsgeschwindigkeit über dem Querschnitt der Rechteckdüse für eine Newton'sche Flüssigkeit (gestrichelt) und für eine struktur-viskose Flüssigkeit (durchgezogen) dargestellt. Die Schubspannung ist in beiden Fällen linear über den Querschnitt verteilt. Der Gradient ist für eine Newton'sche Flüssigkeit ebenfalls linear verteilt, für eine struktur-viskose Flüssigkeit hat er eine gespiegelte S-förmige Gestalt. Die Strömungsgeschwindigkeit ist parabolisch für eine Newton'sche und pfropfenförmig für eine struktur-viskose Flüssigkeit.

Wieder definiert man einen *scheinbaren Strömungsgradienten an der Wand* durch die Gleichung:

$$D_s = \frac{6Q}{bh^2} \quad (78)$$

wobei der Index s jetzt auf Schlitz deutet und schreibt das Integral (77) in der Form

$$D_s = \frac{3}{\sigma_w^2} \int_0^{\sigma_w} \sigma^2 \varphi(\sigma) d\sigma \quad (79)$$

Durch Differenzieren von $(\sigma_w^2 D_s)$ nach σ_w findet man wieder eine Korrekturgleichung zur Berechnung *des wahren Strömungsgradienten an der Wand*, q_w :

$$q_w = \sigma_w \varphi(\sigma_w) = D_s \left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \frac{d \log D_c}{d \log \sigma_w} \right] \quad (80)$$

Diese Gleichung ist ähnlich gebaut, wie die von Weissenberg-Rabinowitsch. Die anderen numerischen Faktoren entsprechen dem Unterschied in der Symmetrie zwischen Kapillare und Schlitz.

Vorteile des Schlitz-Viskosimeters sind die relativ einfache Bestimmungsmöglichkeit der Wandschubspannung σ_w aus einer einzelnen Messung, die Möglichkeit durch Anbringen von mehreren Druckgebern die Linearität des Druckabfalles in dem Schlitz direkt zu prüfen (die Einstellung des stationären Zustandes zu prüfen) und schließlich eine direkte Messung des Eingangsdruckverlustes $(\Delta p)_e$, wenn vor dem Schlitz ein weiterer Druckgeber eingesetzt wird. Ein weiterer Vorteil des Schlitz-Viskosimeters besteht darin, daß man in einer Rechteckdüse das Strömungsprofil auch optisch bestimmen kann. Eine Lichtquelle und ein Mikroskop in der Richtung der neutralen Achse, sowie zwei optische Fenster in der Seitenwand des Schlitzes können dazu dienen, das Strömungsprofil direkt zu messen (in der Schmelze befinden sich meistens genügend optische Inhomogenitäten, deren Bewegung in der Strömung beobachtet werden kann). Auf diese Weise ist es auch möglich, die Annahme zu prüfen, daß die Schmelze an der Wand haftet [287], [288].

Abbildung 18.14 zeigt die Konstruktionszeichnung eines Schlitz-Viskosimeters, das an einen Extruder angeschlossen werden kann. Aus dem Kopfende des Extruders wird die Schmelze über ein geheiztes Kopplungsstück in das Schlitz-Viskosimeter gepreßt. Am entgegengesetzten Ende befindet sich ein regelbarer „Bypass“, mit dessen Hilfe ein gewünschter Druck vor der Schlitzdüse eingestellt werden kann (Druckgeber P5), ohne die Drehzahl des Extruders und damit Mischungsverhältnisse oder Temperatureinstellung verändern zu müssen. Im Viskosimeter wird der restliche Schmelzestrom nach unten umgeleitet und durch die Schlitzdüse (1×10 mm) gepreßt. Eingelassen in die Wand der Schlitzdüse befinden sich auf einer Seite 4 Druckgeber (P6 bis P9), auf der gegenüberliegenden Seite 4 Temperaturfühler (T6 bis T9). Einen Schnitt durch das Viskosimeter auf der Höhe des Druckgebers P8 zeigt der Ausschnitt rechts unten.

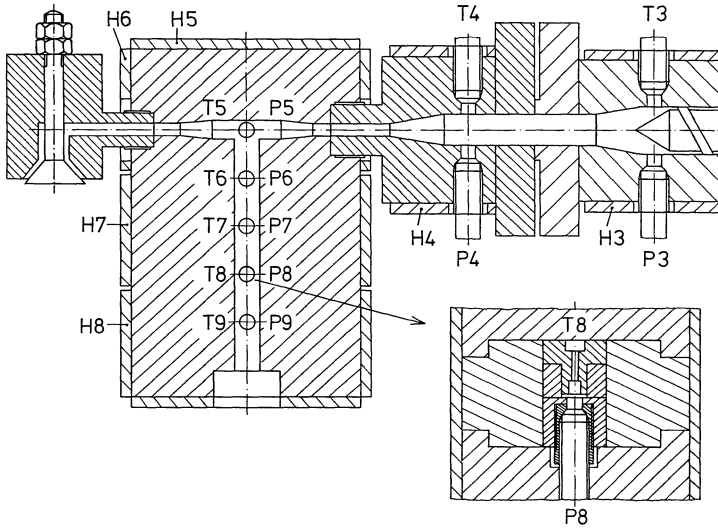


Abb. 18.14. Vereinfachte Konstruktionszeichnung eines Schlitz-Viskosimeters zum Anschluß an einen Meßextruder

18.5 Das Platten-Viskosimeter (Mooney-Viskosimeter)

Abbildung 18.15 zeigt schematisch das *Platten-Viskosimeter (Mooney-Viskosimeter)*. Zwischen zwei parallelen kreisrunden Platten im Abstände D befindet sich die Schmelze, die die Platten zylinderförmig mit einem Radius R benetzt. Die untere Platte ruht, während die obere Platte durch ein Drehmoment M angetrieben wird und im stationären Zustand eine konstante Winkelgeschwindigkeit Ω erreicht. Mit diesem Instrument können auch Normalspannungen gemessen werden. Zu diesem Zweck dreht man die untere Platte mit konstanter Winkelgeschwindigkeit Ω und mißt an der oberen Platte das auf sie übertragene Drehmoment M und die nach oben gerichtete Normalkraft N .

Für die Berechnung führt man ein Zylinderkoordinatensystem r, ϑ, z ein, wobei die z -Achse die Symmetrieachse des Viskosimeters bildet. Für die Strömungs-

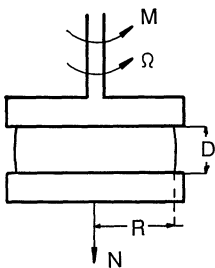


Abb. 18.15. Das Platten-Viskosimeter

form im stationären Zustand nimmt man an, daß alle Flüssigkeitsteilchen, die sich auf einer Höhe ($z = \text{konstant}$) befinden, eine starre Rotation um die Symmetrieachse ausführen. Ihre Winkelgeschwindigkeit sei $\omega(z)$. Dann gilt für die Lineargeschwindigkeiten:

$$v_r = v_z = 0 \quad v_\vartheta = r\omega(z) \tag{81}$$

Aus Gl. (15.35) folgen die Komponenten des Deformationsgeschwindigkeits-tensors

$$d_{rr} = d_{zz} = d_{\vartheta\vartheta} = d_{r\vartheta} = d_{rz} = 0 \tag{82}$$

$$2d_{\vartheta z} = r\omega'(z) = q(z) \tag{83}$$

Es handelt sich also um eine viskosimetrische Strömung, wobei z -Flächen in ϑ -Richtung gesichert werden. Die ϑ -Richtung ist die Strömungsrichtung (1-Richtung), die z -Richtung die des Gradienten (2-Richtung) und die r -Richtung die neutrale (3-Richtung).

Aus Symmetriegründen kann der Spannungszustand nicht von der ϑ -Koordinate abhängen und die Spannungskomponenten $\sigma_{r\vartheta}$ und σ_{rz} müssen wegen (82) verschwinden. Mit diesen Bedingungen erhält man aus den Bewegungsgleichungen (10.6) bei schleichender Strömung und ohne Volumenkräfte:

$$\frac{\partial\sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\vartheta\vartheta}}{r} = 0 \tag{84}$$

$$\frac{\partial\sigma_{\vartheta z}}{\partial z} = 0 \tag{85}$$

$$\frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial z} = 0 \tag{86}$$

Da $\sigma_{\vartheta z}$ nur von $d_{\vartheta z}$ abhängt, folgt aus (85) auch das Verschwinden der Ableitung $\partial d_{\vartheta z} / \partial z$ und deshalb $\omega''(z) = 0$. Integriert man diese Differentialgleichung unter Verwendung der Randbedingungen $\omega(0) = 0$ und $\omega(D) = \Omega$, dann findet man:

$$\omega(z) = \frac{\Omega}{D} z \tag{87}$$

und

$$q = \frac{\Omega}{D} r \tag{88}$$

Der Strömungsgradient hängt linear von r ab; er verschwindet in der Symmetrieachse und ist maximal am Rand ($r = R$). Dort ist sein Wert:

$$q_R = q(R) = \Omega R/D \tag{89}$$

Im Gegensatz zu den in den Abschnitten 18.1 bis 18.4 besprochenen Viskosimetern ist jetzt durch die Symmetrie der Anordnung und durch die Bewegungsgleichungen die räumliche Verteilung des Strömungsgradienten bereits festgelegt und deshalb unabhängig vom rheologischen Gesetz. Das

rheologische Gesetz bestimmt hingegen die Verteilung der Schubspannung und die Größe des Drehmoments.

Für das Drehmoment auf die obere Platte findet man

$$M = \int r \sigma_{\vartheta z} r dr d\vartheta = 2\pi \int_0^R r^2 \sigma_{\vartheta z} dr \quad (90)$$

Verwendet man die Abkürzung $\sigma_{\vartheta z} \equiv \sigma$ und führt man $q = \Omega r/D$ als neue Integrationsvariable in das Integral in (90) ein, dann wird das Drehmoment:

$$M = 2\pi (D/\Omega)^3 \int_0^{q_R} q^2 \sigma(q) dq \quad (91)$$

Eine weitere Berechnung erfordert die Kenntnis des rheologischen Gesetzes. So findet man z. B. für eine Newton'sche Flüssigkeit.

$$M = \frac{\pi}{2} \frac{R^4}{D} \eta_0 \Omega = \frac{\pi}{2} R^3 \eta_0 q_R \quad (92)$$

Man kann jedoch auch hier aus dem gemessenen Zusammenhang zwischen M und Ω direkt das rheologische Gesetz ableiten. Zu diesem Zweck definiert man eine *scheinbare Scherspannung S am Rand* durch die Gleichung:

$$S = \frac{2M}{\pi R^3} \quad (93)$$

Für eine Newton'sche Flüssigkeit gilt $S = \sigma_R$, wie man durch Vergleich mit (92) sofort sieht. Für eine struktur-viskose Flüssigkeit setzt man (91) in (93) ein und erhält:

$$S = \frac{4}{q_R^3} \int_0^{q_R} q^2 \sigma(q) dq \quad (94)$$

Differentiation des Produktes ($q_R^3 S$) nach q_R ergibt die gesuchte Korrekturgleichung:

$$\sigma_R = \sigma(q_R) = S \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \log(S)}{d \log(q_R)} \right] \quad (95)$$

Diese Gleichung hat eine ähnliche Form wie die Gleichung von Weissenberg-Rabinowitsch, gilt aber jetzt für die Spannung. Der Wert der wahren Schubspannung am Rand σ_R kann für eine struktur-viskose Flüssigkeit nicht stark von S abweichen, da die doppelt-logarithmische Ableitung in (95) stets zwischen 0 und 1 sein muß; deshalb gilt:

$$\frac{3}{4} S \leq \sigma_R \leq S \quad (96)$$

Die Verteilungen von Strömungsgradient q , Scherspannung σ , vertikalem Normaldruck $-\sigma_{zz}$ und radialem Normaldruck $-\sigma_{rr}$ über der r -Koordinate sind in Abb. 18.16 dargestellt. Das Verhalten einer Newton'schen Flüssigkeit mit konstantem Normalspannungskoeffizienten ist gestrichelt angedeutet, das

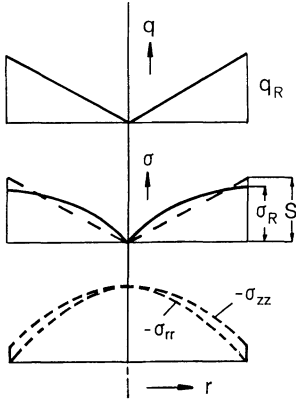


Abb. 18.16. Radiale Verteilung von q , σ , $-\sigma_{zz}$ und $-\sigma_{rr}$ für eine Newton'sche (----) und eine struktur-viskose (—) Flüssigkeit

Verhalten einer struktur-viskosen Flüssigkeit mit von q abhängigem Normalspannungskoeffizienten ist durch die durchgezogenen Linien angedeutet. Der Strömungsgradient ist in beiden Fällen linear verteilt. Für eine Newton'sche Flüssigkeit ist auch die Schubspannung linear verteilt, für eine struktur-viskose Flüssigkeit wächst die Schubspannung schwächer als linear mit dem Abstand von der Symmetrieachse. Die Verteilung der Normalspannungen kann ebenfalls berechnet werden. Man differenziert die Identität

$$\sigma_{zz} = \sigma_{rr} + (\sigma_{zz} - \sigma_{rr})$$

nach r , multipliziert mit r und verwendet Gl. (84). Dann erhält man:

$$r \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial r} = (\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{rr}) + r \frac{\partial}{\partial r} (\sigma_{zz} - \sigma_{rr})$$

oder

$$r \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial r} = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) + (\sigma_{22} - \sigma_{33}) + r \frac{\partial}{\partial r} (\sigma_{22} - \sigma_{33}) \tag{97}$$

Für die erste und zweite Normalspannungsdifferenz setzt man die Gl. (17.9) ein, beachtet den Zusammenhang $r\partial/\partial r = q\partial/\partial q$ und erhält eine Gleichung

$$\frac{d\sigma_{zz}}{dq} = n_1(q) \cdot q + n_2(q) \cdot q + \frac{d}{dq} [n_2(q) \cdot q^2] \tag{98}$$

die sich sofort integrieren läßt.

Speziell für den Fall kleiner Gradienten, in dem die beiden Normalspannungskoeffizienten näherungsweise konstant sind [$n_1(q) \simeq n_{1,0}$, $n_2(q) \simeq n_{2,0}$], ergibt sich für die Verteilung des axialen Normaldruckes folgender Ausdruck:

$$-\sigma_{zz}(r) = \frac{1}{2}(n_{1,0} + 3n_{2,0}) A^2 (R^2 - r^2) - \sigma_{zz}(R) \tag{99}$$

mit $A = \Omega/D$. Als Randbedingung ($r = R$) nehmen wir an, daß die radiale Druckspannung am Rand verschwindet

$$-\sigma_{rr}(R) = 0 \tag{100}$$

was wegen $\sigma_{zz} - \sigma_{rr} = n_{2,0} q_R^2$ mit der Bedingung

$$-\sigma_{zz}(R) = -n_{2,0} q_R^2 \tag{101}$$

identisch ist. Für den radialen Normaldruck findet man aus (17.9)

$$-\sigma_{rr}(r) = \frac{1}{2}(n_{1,0} + n_{2,0}) A^2 (R^2 - r^2) \tag{102}$$

Der axiale Normaldruck ist also parabolisch verteilt, wobei der Druck am Rand schwach positiv ist ($n_{2,0} < 0$). Der radiale Normaldruck ist in der Mitte gleich hoch wie der axiale, verläuft aber sonst unterhalb des Axialdruckes. Dies wurde in Abb. 18.16 angedeutet.

Schließlich kann man durch Integration von (99) über den Plattenquerschnitt, die axiale Normalkraft auf die obere Platte berechnen. Man erhält in linearer Näherung:

$$N = -2\pi \int_0^R \sigma_{zz}(r) r \, dr = \frac{\pi}{4} (n_{1,0} - n_{2,0}) \frac{R^2}{D^2} \Omega^2 \tag{103}$$

Durch Messung der Normalkraft kann also der erste Normalspannungskoeffizient, allerdings in Kombination mit dem zweiten, bestimmt werden. Man beachte, daß die Normalkraft in linearer Näherung mit Ω^2 zunimmt, während das Drehmoment in linearer Näherung nach (92) proportional zu Ω ist.

18.6 Das Kegel-Platte-Viskosimeter

Abbildung 18.17 zeigt schematisch das *Kegel-Platte-Viskosimeter* (*Weissenberg-Rheogoniometer*). Die Schmelze befindet sich in der Öffnung zwischen einer unteren, festen Platte und einem oberen Kegel, dessen Spitze auf der Platte aufliegt und der einen kleinen Öffnungswinkel β besitzt ($\beta < 5^\circ$). Der Vorteil dieser Anordnung ist, daß bei kleinem Öffnungswinkel der Gradient überall in der Schmelze nahezu konstant ist. Die Schmelze benetzt die untere Platte bis zu einem Radius R und besitzt näherungsweise die Form eines

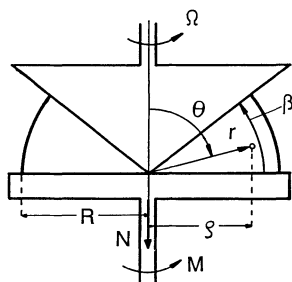


Abb. 18.17. Das Kegel-Platte-Viskosimeter

Kugelausschnittes. Der Kegel wird mit konstanter Winkelgeschwindigkeit Ω gedreht, und es werden das auf die Platte übertragene Drehmoment M und die vertikale, auf die Platte wirkende, Normalkraft N gemessen. Meissner [289] beschreibt technische Einzelheiten des Apparates.

Für die Berechnung führt man ein Polarkoordinatensystem r, ϑ, φ ein, dessen Mittelpunkt in die Kegelspitze gelegt wird und dessen Nordpol in der Symmetrieachse des Gerätes liegt. ϑ ist der Polarwinkel, φ der Azimuthwinkel und r der Abstand eines materiellen Punktes vom Mittelpunkt.

Es wird angenommen, daß im stationären Zustand der materielle Kegelmantel mit dem Polarwinkel ϑ eine starre Drehung mit konstanter Winkelgeschwindigkeit $\omega(\vartheta)$ um die Symmetrieachse ausführt. Nennt man ϱ die Projektion des Abstandes r des materiellen Punktes auf die Äquatorebene, wie in Abb. 18.17 angedeutet, so erhält man folgende Lineargeschwindigkeiten:

$$v_r = v_\vartheta = 0 \quad v_\varphi = \varrho \omega(\vartheta) = r \sin \vartheta \omega(\vartheta) \quad (104)$$

Es läßt sich zeigen [290], daß die im Gleichungssystem (104) ausgedrückte Strömungsform nur dann mit den Bewegungsgleichungen verträglich ist, wenn $\vartheta \rightarrow \pi/2$, d. h. wenn $\beta \rightarrow 0$ geht. Dies ist auch die Erklärung für das Auftreten von Sekundärströmungen, die bei größeren Gradienten und nach längeren Meßzeiten die Messung stören.

Einsetzen von (104) in den Ausdruck für den Deformationsgeschwindigkeits-tensor in Polarkoordinaten (15.36) ergibt

$$d_{rr} = d_{\varphi\varphi} = d_{\vartheta\vartheta} = d_{r\vartheta} = d_{r\varphi} = 0 \quad (105)$$

$$2d_{\vartheta\varphi} = \frac{1}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \vartheta} - \frac{\cot \vartheta}{r} v_\varphi = \sin \vartheta \omega'(\vartheta) = q(\vartheta) \quad (106)$$

Die Annahme entspricht einer viskosimetrischen Strömung, bei der die ϑ -Flächen (materielle Kegelmäntel) in φ -Richtung gesichert werden. Die φ -Richtung ist die Strömungsrichtung (1-Richtung), die ϑ -Richtung die Gradientenrichtung (2-Richtung) und die r -Richtung die neutrale (3-Richtung).

Aus Symmetriegründen können die Komponenten des Spannungstensors nicht von der φ -Koordinate abhängen, und die beiden Schubspannungen $\sigma_{r\vartheta}$ und $\sigma_{r\varphi}$ müssen verschwinden. Damit wird das Gleichungssystem der Bewegungsgleichungen (10.8) bei schleichender Strömung und ohne Volumenkräfte:

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{2\sigma_{rr} - \sigma_{\vartheta\vartheta} - \sigma_{\varphi\varphi}}{r} = 0 \quad (107)$$

$$\frac{\partial \sigma_{\vartheta\vartheta}}{\partial \vartheta} + (\sigma_{\vartheta\vartheta} - \sigma_{\varphi\varphi}) \cot \vartheta = 0 \quad (108)$$

$$\frac{\partial \sigma_{\vartheta\varphi}}{\partial \vartheta} + 2\sigma_{\vartheta\varphi} \cot \vartheta = 0 \quad (109)$$

Wir betrachten zunächst die Gl. (109), die die Schubspannungsverteilung bestimmt. Setzen wir $\sigma_{\vartheta\varphi} \equiv \sigma$, dann ist eine Lösung von Gl. (109) gegeben durch

$$\sigma = C/\sin^2 \vartheta \quad (110)$$

wobei C konstant ist, wie man sich durch Einsetzen in (109) sofort überzeugt. Da ϑ nicht von r abhängt, kann σ nicht von r abhängen und ist C unabhängig von r und natürlich auch von φ .

Bezeichnet man die Scherspannung an der unteren Platte ($\vartheta = \pi/2$) mit σ_w , dann gilt $\sigma(\pi/2) = C = \sigma_w$ und die Scherspannung wird:

$$\sigma_{\vartheta\varphi} \equiv \sigma = \frac{\sigma_w}{\sin^2 \vartheta} \quad (111)$$

Für das Drehmoment auf die untere Platte findet man ¹

$$M = -2\pi \int_0^R r \sigma_w r \, dr = -\frac{2\pi}{3} \sigma_w R^3 \quad (112)$$

oder

$$\sigma_w = -\frac{3M}{2\pi R^3} \quad (113)$$

Die Schubspannung muß negativ sein, weil der Gradient wegen $\omega'(\vartheta) < 0$ negativ ist. Dies zeigt, daß das Vorzeichen in (112) richtig gewählt wurde. Der Absolutwert der Schubspannung ist an der Platte minimal und am Kegel maximal; dort ist sie

$$\sigma\left(\vartheta = \frac{\pi}{2} - \beta\right) = \sigma_w/\sin^2\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) \cong \sigma_w \{1 + \beta^2 + 0[\beta^4]\} \quad (114)$$

wie man sich durch Reihenentwicklung des Sinusfaktors überzeugt. Bei kleinem Kegelwinkel ist also die Scherspannung im Spalt beinahe konstant. Beträgt der Kegelwinkel $\beta = 6^\circ$ (im Bogenmaß 0,1), dann variiert die Spannung im Spalt nur um etwa 1%. Dann ist auch q beinahe konstant und, weil $\sin \vartheta$ nur sehr schwach variiert, auch $\omega'(\vartheta)$ beinahe konstant. Man darf also ansetzen

$$\omega'(\vartheta) \cong A = \text{konstant}$$

Nach Integration dieser Gleichung und Verwendung der Randbedingungen $\omega(\vartheta) = 0$ für $\vartheta = \pi/2$ und $\omega(\vartheta) = \Omega$ für $\vartheta = (\pi/2) - \beta$ findet man

$$\omega(\vartheta) \cong \frac{\Omega}{\beta} \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right) \quad (115)$$

und

$$q \cong \sin \vartheta \omega'(\vartheta) \cong -\frac{\Omega}{\beta} \quad (116)$$

¹ Das Minuszeichen ergibt sich wegen der Drehrichtung.

Trägt man (116) gegen (113) auf, dann erhält man, auch für Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten, direkt die Fließkurven. Die Nicht-Newton'sche Viskosität ergibt sich durch Teilen von (113) durch (116) zu

$$\eta(q) \cong \frac{3\beta}{2\pi R^3} \frac{M}{\Omega} \tag{117}$$

wobei q durch (116) gegeben ist.

Die Analyse der Normalspannungsverteilung geht von den beiden Gln. (107) und (108) aus, die wir folgendermaßen schreiben ($\varphi = 1$ -Koordinate, $\vartheta = 2$ -Koordinate, $r = 3$ -Koordinate):

$$r \left(\frac{\partial \sigma_{33}}{\partial r} \right) + (2\sigma_{33} - \sigma_{11} - \sigma_{22}) = 0 \tag{107'}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_{22}}{\partial \vartheta} \right) + (\sigma_{22} - \sigma_{33}) \cot \vartheta = 0 \tag{108'}$$

q ist an der unteren Platte unabhängig von r; deshalb sind dort auch die Differenzen ($\sigma_{11} - \sigma_{22}$) und ($\sigma_{22} - \sigma_{33}$) unabhängig von r; weiter folgt für die untere Platte ($\cot \vartheta = 0$) aus (108'), daß $\partial \sigma_{22} / \partial \vartheta = 0$ ist. Deshalb ist σ_{22} eine Funktion von r allein; diese Größe ist als Normaldruck auf die untere Platte meßbar. $\sigma_{22} - \sigma_{33}$ ist unabhängig von r; deshalb gilt nach (107'):

$$\frac{\partial \sigma_{22}}{\partial r} = \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial r} = [\sigma_{11} + \sigma_{22} - 2\sigma_{33}] / r \tag{118}$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer ist unabhängig von r; deshalb kann die Gl. (118) sofort über r integriert werden und liefert als Resultat:

$$-\sigma_{22}(r) = -[(\sigma_{11} - \sigma_{22}) + 2(\sigma_{22} - \sigma_{33})] \ln(r/R) - \sigma_{22}(R) \tag{119}$$

Diese Gleichung gibt die Verteilung des Normaldruckes auf die untere Platte. Der Normaldruck am Rand ist schwach positiv: $-\sigma_{22}(R) > 0$. Am Rand muß der Druck in radialer Richtung verschwinden, $\sigma_{33}(R) = 0$ und deshalb folgt

$$\sigma_{22}(R) = \sigma_{22}(R) - \sigma_{33}(R) = n_2(q) \cdot q^2 \tag{120}$$

und diese Größe ist wegen $n_2 < 0$ negativ.

Die Druckverteilung auf die untere Platte ist in Abb. 18.18 schematisch angedeutet. Der Normaldruck auf die untere Platte zeigt in der Mitte eine logarithmische Singularität und ist am Rand schwach positiv. Der Radialdruck $-\sigma_{33}(r)$ verläuft parallel zu $-\sigma_{22}(r)$ und verschwindet am Rand. Die Normalspannung in Umfangsrichtung $\sigma_{11}(r) = \sigma_{\varphi\varphi}(r)$ ist größtenteils eine Zugspannung. $-\sigma_{11}(r)$ verläuft ebenfalls parallel zu $-\sigma_{22}(r)$ und hat am Rand den Wert $-[n_1(q) + n_2(q)]q^2$.

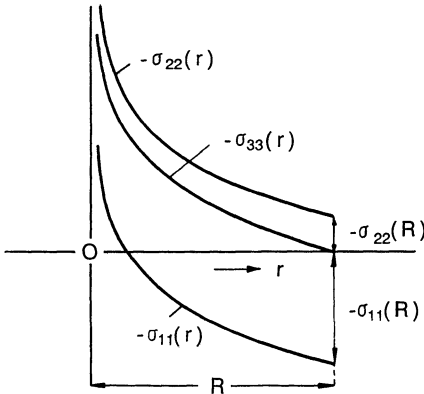


Abb. 18.18. Verteilung der Normalspannungen über der unteren Platte des Kegel-Platte-Viskosimeters

Zur Berechnung der Normalkraft N auf die untere Platte integriert man den Druck (119) über die benetzte Oberfläche der Platte (d. h. von 0 bis R):

$$\begin{aligned} N &= - \int_0^R \sigma_{22}(r) 2\pi r dr \\ &= -2\pi \sigma_{22}(R) \int_0^R r dr - [(\sigma_{11} - \sigma_{22}) + 2(\sigma_{22} - \sigma_{33})] \int_0^R r \ln(r/R) dr \end{aligned}$$

Das zweite Integral läßt sich nach partieller Integration auswerten und man erhält:

$$N = -\pi \sigma_{22}(R) R^2 + \frac{\pi}{2} [(\sigma_{11} - \sigma_{22}) + 2(\sigma_{22} - \sigma_{33})] R^2 \quad (121)$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer ist unabhängig von r ; wir nehmen seinen Wert an der Stelle $r = R$ und können dann die beiden Terme in (121) zusammenfassen. Das Resultat ist:

$$N = \frac{\pi R^2}{2} (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad (122)$$

Man erhält also aus der Normalkraft sofort den Wert der ersten Normalspannungsdifferenz bei der entsprechenden Schergeschwindigkeit und damit den ersten Normalspannungskoeffizienten als Funktion der Schergeschwindigkeit. Zur Bestimmung des zweiten Normalspannungskoeffizienten kann man das Resultat einer Messung mit dem Platte-Platte-Viskosimeter mit dem Ergebnis einer Messung mit dem Kegel-Platte-Viskosimeter kombinieren. Gelingt es, in beiden Fällen die radiale Druckverteilung auf die untere Platte zu bestimmen,

so erhält man aus der Radialabhängigkeit des Druckes beim Mooney-Viskosimeter nach (97):

$$\left[r \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial r} \right]_{PP} = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) + (\sigma_{22} - \sigma_{33}) + q \frac{d}{dq} (\sigma_{22} - \sigma_{33}) \quad (123)$$

und beim Weissenberg-Rheogoniometer aus (118):

$$\left[r \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial r} \right]_{KP} = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) + 2 (\sigma_{22} - \sigma_{33}) \quad (124)$$

Vergleicht man die beiden Größen beim gleichen Wert des Gradienten [$q = r\Omega/D$ bei (123) und $q = \Omega/\beta$ bei (124)!], dann erhält man durch Subtrahieren einen Ausdruck für den zweiten Normalspannungskoeffizienten:

$$\left[r \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial r} \right]_{PP} - \left[r \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial r} \right]_{KP} = q \frac{d}{dq} (\sigma_{22} - \sigma_{33}) = \left[n_2(q) + \frac{d \log(n_2)}{d \log(q)} \right] q^2 \quad (125)$$

Diese Bestimmungsgleichung (125) ist natürlich experimentell sehr schwierig anzuwenden. Zwei verschiedene Geräte, in beiden gleiche Temperatur und gleicher Schergradient und dann noch die Bestimmung einer Ableitung der gemessenen Größe, gefolgt durch eine Differenzbildung! Das ist der Grund, warum so lange Zeit über Größenordnung und selbst das Vorzeichen von n_2 Unklarheit geherrscht hat.

Jüngst haben Meissner und Mitarbeiter [291] vorgeschlagen, aus Messungen mit dem Weissenberg-Rheogoniometer beide Normalspannungskoeffizienten zu bestimmen. Zu diesem Zweck sollte man nicht die Normalkraft auf die ganze untere Platte messen, sondern lediglich über einer konzentrischen Kreisoberfläche vom Radius $R_1 < R$, indem man die untere Platte in einen inneren Teil mit Druckaufnehmer und einen äußeren Teil, der fest ist, teilt. Integriert man (119) bis zum Radius R_1 , dann findet man an Stelle von (122) die Gleichung:

$$\begin{aligned} N_1 &= - \int_0^{R_1} \sigma_{22}(r) 2\pi r dr \\ &= \frac{\pi R_1^2}{2} (\sigma_{11} - \sigma_{22}) + \pi R_1^2 [(\sigma_{11} - \sigma_{22}) + 2(\sigma_{22} - \sigma_{33})] \ln(R/R_1) \quad (126) \end{aligned}$$

Variiert man bei festem R_1 den Benetzungsradius R der Schmelze, dann lassen sich die beiden Normalspannungsdifferenzen gesondert bestimmen.

Als Vorteile des Kegel-Platte-Viskosimeters sind zu nennen, daß Strömungsgradient, Scherspannung und Normalspannungsdifferenzen in der Probe weitgehend räumlich konstant sind. Deshalb eignet sich dieses Viskosimeter besonders gut zur Bestimmung der Abhängigkeit dieser Größen von der Schergeschwindigkeit. Allerdings muß gesagt werden, daß die auftretenden Gradienten meistens klein sind, so daß das Newton'sche Gebiet der Messung am ehesten zugänglich ist.

Nachteilig ist die Tatsache, daß nach längerer Zeit eine Störung des Strömungsbildes durch Auftreten von Sekundärströmungen eintritt, die durch Normalspannungen hervorgerufen werden. Dies begrenzt, neben der Gefahr der Zersetzung der Schmelze bei hohen Temperaturen, die Meßdauer.

Die Sekundärströmungen in diesem und anderen Viskosimetern wurden eingehend von Giesekus [292], [293], [294], [295] untersucht.

18.7 Literatur

275. Morrison TE, Zapas LJ, De Witt TW (1955) *Rev Sci Instr* 26:357
276. Pfandl W, Link G, Schwarzl FR (1984) *Rheol Acta* 23:277
277. Knochlinger G, Schausberger A (private Mitteilung)
278. Schindlauer G, Schausberger A, Janeschitz-Kriegl H (1985) *Rheol Acta* 24:228
279. De Gennes PG (1971) *J Chem Phys* 55:572
280. Doi M (1981) *J Polym Sci, Polym Letters* 19:265
281. Doi M, Edwards SF (1978) *J Chem Soc Faraday II* 74:560
282. Weissenberg K (1929) In: Rabinowitsch B, (ed) *Z Phys Chemie A* 145:1
283. Bagley EB (1957) *J Applied Phys* 28:624
284. Gleißle W (1989) (private Mitteilung)
285. Eswaran R, Janeschitz-Kriegl H, Schijf J (1963) *Rheol Acta* 3:83
286. Wales JLS, den Otter JL, Janeschitz-Kriegl H (1965) *Rheol Acta* 4:146
287. den Otter JL, Schijf J, Wales JLS, Schwarzl FR (1974) *Rheol Acta* 13:209
288. den Otter JL (1975) *Rheol Acta* 14:329
289. Meissner J (1972) *J Applied Pol Sci* 16:2877
290. Janeschitz-Kriegl H (private Mitteilung)
291. Meissner J, Garbella RW, Hostettler J (1989) *J Rheology* 33:843
292. Giesekus H (1965) *Rheol Acta* 4:85
293. Giesekus H (1967) *Rheol Acta* 6:339
294. Giesekus H (1966) *Rheol Acta* 5:239
295. Giesekus H (1968) *Rheol Acta* 7:127

Nachweis übernommener Abbildungen

Der Abdruck nachfolgender Abbildungen erfolgte mit freundlicher Genehmigung von:

- Abb. 1.3 Kunststoff-Verlag Giesel, Isernhagen
Quelle: Menges G, Dalhoff W (1971) Kunststoff Rundschau 18:1, Abb. 4
- Abb. 2.2 Dipl. Ing. M. Wolf, Erlangen
Quelle: Wolf M (1986) Diplomarbeit, WWV Erlangen, Daten aus Tab. 190
- Abb. 3.5 Mack Publishing Comp., Northhampton
Quelle: Flory PJ (1943) J Amer Chem Soc 65:372, Abb. 2
- Abb. 3.8 American Chemical Soc., Washington DC
Quelle: Schulz GV, Baumann H, Darskus R (1966) J Phys Chem 70:3647, Abb. 2
- Abb. 3.9 Akademische Verlagsges. Geest & Portig KG, Leipzig
Quelle: Schulz GV, Inagaki H, Kirste R (1960) Z phys Chemie 24:390, Abb. 2
- Abb. 3.10 Akademische Verlagsges. Geest & Portig KG, Leipzig
Quelle: Schulz GV, Inagaki H, Kirste R (1960) Z phys Chemie 24:390, Abb. 3
- Abb. 3.11 Akademische Verlagsges. Geest & Portig KG, Leipzig
Quelle: Schulz GV, Haug A, Kirste R (1963) Z phys Chemie 38:1, Abb. 7
- Abb. 3.15 Steinkopff Verlag, Darmstadt
Quelle: Kulicke WM, Kniewske R (1984) Rheol Acta 23:75, Abb. 1
- Abb. 3.16 Steinkopff Verlag, Darmstadt
Quelle: Kulicke WM, Kniewske R (1984) Rheol Acta 23:75, Abb. 2
- Abb. 3.19 Springer Verlag, Heidelberg
Quelle: Meyerhoff G (1961) Fortschr Hochpolym Forsch 3:59, Abb. IV, 1
- Abb. 3.25 Dipl. Ing. W. Jolk, Ettlingen
Quelle: Jolk W (1982) Diplomarbeit, WWV Erlangen, Abb. 9
- Abb. 3.26 Dipl. Ing. W. Jolk, Ettlingen
Quelle: Jolk W (1982) Diplomarbeit, WWV Erlangen, Abb. 12
- Abb. 3.27 Dipl. Ing. M. Wolf, Erlangen
Quelle: Wolf M (1986) Diplomarbeit, WWV Erlangen, Abb. 16
- Abb. 3.28 Dipl. Ing. M. Wolf, Erlangen
Quelle: Wolf M (1986) Diplomarbeit, WWV Erlangen, Abb. 26
- Abb. 5.23 Carl Hanser Verlag, München
Quelle: Hendus H, Schnell G (1961) Kunststoffe 51:69, Abb. 2
- Abb. 6.5 Steinkopff Verlag, Darmstadt
Quelle: Greiner R, Schwarzl FR (1989) Rheol Acta 23:378, Abb. 13
- Abb. 6.6 Steinkopff Verlag, Darmstadt
Quelle: Greiner R, Schwarzl FR (1989) Rheol Acta 23:378, Abb. 15
- Abb. 6.9 Dr. R. Greiner, Bayreuth
Quelle: Greiner R (1987) Diss Erlangen, Abb. 17
- Abb. 6.15 Dipl. Ing. P. Blauburger, München
Quelle: Blauburger P (1985) Diplomarbeit, WWV Erlangen, Abb. 41
- Abb. 6.16 Dipl. Ing. P. Blauburger, München
Quelle: Blauburger P (1985) Diplomarbeit, WWV Erlangen, Abb. 48
- Abb. 8.7 Marcel Dekker Inc., New York
Quelle: Yannas IV J Macromol Sci Phys B6:91, Abb. 5, 6
- Abb. 8.20 Dr. W. Pfandl, Herzogenaurach
Quelle: Pfandl W (1984) Diss Erlangen, Abb. 33
- Abb. 8.22 Dr. G. Link, Furth
Quelle: Link G (1985) Diss Erlangen, Abb. 68
- Abb. 8.34 Academic Press, Florida
Quelle: Mc Loughlin JR, Tobolsky AV (1952) J Colloid Sci 7:555, Abb. 5

- Abb. 8.35 John Wiley & Sons, New York
Quelle: Tobolsky AV, Catsiff E (1956) J Polymer Sci 19:111, Abb. 1
- Abb. 8.36 John Wiley & Sons, New York
Quelle: Tobolsky AV, Mc Loughlin JR (1952) J Polymer Sci 8:543, Abb. 1
- Abb. 8.48 Dr. J. Heijboer, Delft
Quelle: Heijboer J (1972) Diss Leiden, Abb. 8.4
- Abb. 8.49 American Institute of Physics, New York
Quelle: Fitzgerald ER, Grandine LD Jr, Ferry JD (1953) J Appl Phys 24:650, Abb. 4
- Abb. 8.50 Prof. Dr. J. D. Ferry, Wisconsin
Quelle: Fitzgerald ER, Grandine LD Jr, Ferry JD (1953) J Appl Phys 24:650, Table 2
- Abb. 8.51 Dipl. Ing. H. Lampel, Regensburg
Quelle: Lampel H (1988) Diplomarbeit, WWV Erlangen, Abb. 6.3.1
- Abb. 8.52 Dipl. Ing. H. Lampel, Regensburg
Quelle: Lampel H (1988) Diplomarbeit, WWV Erlangen, Abb. 6.3.2
- Abb. 8.53 Dipl. Ing. H. Lampel, Regensburg
Quelle: Lampel H (1988) Diplomarbeit, WWV Erlangen, Daten aus Tab. A43–A 54
- Abb. 9.10 Dr. W. Pfandl, Herzogenaurach
Quelle: Pfandl W (1984) Diss Erlangen, Abb. 33
- Abb. 9.11 Dr. W. Pfandl, Herzogenaurach
Quelle: Pfandl W (1984) Diss Erlangen, Abb. 36, 37
- Abb. 9.12 Dr. J. Heijboer, Delft
Quelle: Heijboer J (1972) Diss Leiden, Abb. 5.3
- Abb. 9.13 Dr. J. Heijboer, Delft
Quelle: Heijboer J (1972) Diss Leiden, Abb. 5.5
- Abb. 9.14 Gordon and Breach Science Publ. Inc, Montreux
Quelle: Heijboer J (1978) in: Meier DJ (eds) Molecular basis of Transitions and Relaxations, S. 75, Abb. 17
- Abb. 11.6 Steinkopff Verlag, Darmstadt
Quelle: Brather A, Link G, Luchscheider R, Coll. & Polymer Sci 258:1311, Abb. 2
- Abb. 11.7 Dr. G. Link, Furth
Quelle: Link G (1985) Diss Erlangen, Abb. 1
- Abb. 12.3 American Chemical Society, Washington DC
Quelle: Oels HJ, Rehage G, Macromol 10:1039, Abb. 6
- Abb. 13.3 Dr. W. Pfandl, Herzogenaurach
Quelle: Pfandl W (1977) Diplomarbeit, WWV Erlangen, Abb. 12, 13, 14
- Abb. 14.2 Dipl. Ing. R. Kreuzer, Oberding
Quelle: Wolfrum R, Diplomarbeit, WWV Erlangen, Abb. 5
- Abb. 14.5 Dipl. Ing. R. Puta, Obertshausen
Quelle: Puta R (1984) Diplomarbeit, WWV Erlangen, Daten aus Tab. 4.4
- Abb. 16.1 Springer Verlag, Heidelberg
Quelle: Treloar LRG, The structure and mechanical properties of rubberlike materials, in: Stuart HA (Hrsg) Die Physik der Hochpolymeren IV, Springer Berlin, Abb. V, 19
- Abb. 16.2 Springer Verlag, Heidelberg
Quelle: Treloar LRG, The structure and mechanical properties of rubberlike materials, in: Stuart HA (Hrsg) Die Physik der Hochpolymeren IV, Springer Berlin, Abb. V, 17
- Abb. 16.3 Springer Verlag, Heidelberg
Quelle: Treloar LRG, The structure and mechanical properties of rubberlike materials, in: Stuart HA (Hrsg) Die Physik der Hochpolymeren IV, Springer Berlin, Abb. V, 18

- Abb. 17.4 John Wiley & Sons, New York
Quelle: Meissner J (1972) J Applied Polymer Sci 16:2897, Abb. 15
- Abb. 17.8 Carl Hanser Verlag, München
Quelle: Meissner J (1971) Kunststoffe 61:579, Abb. 6
- Abb. 17.9 Dr. W. Pfandl, Herzogenaurach
Quelle: Pfandl W (1984) Diss. Erlangen, Abb. 51
- Abb. 17.10 Steinkopff Verlag, Darmstadt
Quelle: Laun HM (1979) Rheol Acta 18:478, Abb. 6
- Abb. 17.11 Steinkopff Verlag, Darmstadt
Quelle: Laun HM (1979) Rheol Acta 18:478, Abb. 4
- Abb. 17.15 Steinkopff Verlag, Darmstadt
Quelle: Laun HM (1979) Rheol Acta 18:478, Abb. 7
- Abb. 17.16 Dipl. Ing. M. Schwarz, Kösching
Quelle: Schwarz M (1979) Diplomarbeit, WWV Erlangen
- Abb. 17.19 Dr. H. M. Laun, Ludwigshafen
Quelle: Laun HM (1978) Rheol Acta 17:1, Abb. 5
- Abb. 17.20 Dr. H. M. Laun, Ludwigshafen
Quelle: Laun HM (1978) Rheol Acta 17:1, Abb. 6
- Abb. 17.21 Dr. H. M. Laun, Ludwigshafen
Quelle: Laun HM (1978) Rheol Acta 17:1, Abb. 7
- Abb. 17.24 Prof. Dr. M. H. Wagner, Kühlenthal
Quelle: Wagner MH (1979) Rheol Acta 18:33, Abb. 4
- Abb. 17.26 Elsevier Science Publ., Amsterdam
Quelle: Wagner MH (1978) J Non-Newtonian Fluid Mechanics 4:39, Abb. 1
- Abb. 17.27 Elsevier Science Publ., Amsterdam
Quelle: Wagner MH (1978) J Non-Newtonian Fluid Mechanics 4:39, Abb. 4
- Abb. 18.4 Doz. Dr. A. Schausberger, Dr. G. Schindlauer, Prof. Dr. H. Janeschitz-Kriegl, Linz
Quelle: Schausberger A, Schindlauer G, Janeschitz-Kriegl H (1985) Rheol Acta 24:220, Abb. 2
- Abb. 18.5 Doz. Dr. A. Schausberger, Dr. G. Schindlauer, Prof. Dr. H. Janeschitz-Kriegl, Linz
Quelle: Schausberger A, Schindlauer G, Janeschitz-Kriegl H (1985) Rheol Acta 24:220, Abb. 3

Sachverzeichnis

- Abkühlungseigenstressungen 266
- Ableitung, konvektive siehe, substantielle
 - , lokale 295
 - , substantielle 305
- Aggregatzustände 75 ff
- , amorpher Polymerer 86
- , im Zeit-Temperatur-Diagramm 222
- , teilkristalliner Polymerer 101
- Aktivierungsenergie 216, 361, 364
- Alterung, physikalische 114
- Arrhenius-Gesetz 216, 361
- ataktisch 24
- Ausdehnungskoeffizient, linearer 269
- Ausdehnungskoeffizient (Volumen) 110 ff, 264
- Auslaufdruckverlust 401
- Avogadro'sche Zahl 13

- Bagley, Einlaufkorrektur von 401
- Bahngleichungen 292
- Bernstein, Theorem von 144
- Bernstein-Kearsley-Zapas, Theorie der Flüssigkeiten 381
- Beschleunigungsfeld 293, 295
- Bewegungsgleichungen 225, 307
 - , Polarkoordinaten 228
 - , Zylinderkoordinaten 227
- Boltzmann, Gleichverteilungssatz 275
- Boltzmann Konstante 33
 - , Superpositionsprinzip von 136
- Bruchdehnung 125, 269
- Bruchspannung 125, 269

- Caley-Hamilton-Gleichung 315, 319
- Carreau, Gleichung von 362, 376, 393
- charakteristische Funktionen 181, 240
- chemisches Potential, des Gelösten 28
 - , des Lösungsmittels 28
- Cosserath-Media 226, 309
- Couette-Viskosimeter siehe konzentrisches-Zylinder-Viskosimeter
- Cox und Merz, Analogie von 353, 358, 376

- Dämpfung 83, 91, 94, 102, 175, 179,
183, 192, 208, 220, 256, 258
 - , bei einachsiger Dehnspannung 240
 - , bei isotroper Kompression 240
- Dämpfungsfunktion 368, 380
 - , in Dehnung 377
 - , in einfacher Scherung 369
- Deformation 228 ff
 - , isochore 323
 - , lineare homogene 303
- Deformationsentropie 335
- Deformationsenergiegedichte 324, 335
- Deformationsgeschwindigkeitstensor 300
- Deformationsgradient 296
- Deformationstensor 295 ff
 - , Cauchy'scher 229, 297
 - , Finger 298
 - , Green 298
 - , Green – St. Venant 230
 - , kleine Deformationen 230
 - , Piola 297
 - , relativer Green'scher 340
- Deformationsverhalten, elastisches 132
 - , Hooke'sches 132
 - , linear visko-elastisches 130, 133, 141
 - , Polymere 129
 - , visko-elastisches 133, 171
 - , viskoses 133
- Dehnkriechfunktion siehe Kriechfunktion unter einachsiger Dehnspannung
- Dehnmodul siehe Elastizitätsmodul
- Dehnspannung, einachsig 237
- Dehnung 123, 237, 240, 302, 328, 376
- Dehnverhältnis 123, 303, 304, 376
- Dehnviskosität 242, 378
- Dekrement, logarithmisches 173, 254
- Dichte 110
- Differentielle thermische Analyse 273
- Dilatometer, Festkörper- 109
 - , Laser 115
 - , Quecksilber 108
- Dilatometrie 108
- Dispersionsgebiete
 - , sekundäre 87, 151, 166, 215 ff

- Dispersionsstufe 150 ff
 –, der Modulfunktionen 179, 192
 –, der Nachgiebigkeitsfunktionen 179, 192
 –, des Schermoduls 87, 167
 Doi-Edwards Theorie der Polymerschmelzen 393
 Drehmoment 244, 385, 390, 408, 412
 Druck, hydrostatischer 235, 323, 338
 Dualität 137, 188
 Dulong-Petit'sches Gesetz 275
 Durchsatz 397, 404
 Duroplaste 75, 81, 92
 Dynamik deformierbarer Media siehe Erhaltungssätze
- Eigenfrequenz 173, 254, 390
 Eigenspannung 266 ff
 Eigenwerte
 –, der Deformationstensoren 320
 –, des Spannungstensors 313
 Einfriergebiet 88
 Einheiten 10 ff
 Einlaufdruckverlust 401
 Einlaufkorrektur 401
 Einschwingungsvorgang 174, 176
 elastisch 83, 129, 132
 elastische Konstante 91, 232
 Elastizitätsmodul 90, 125, 128, 232, 269, 330
 –, Absolutwert des dynamischen 240
 –, Imaginärteil des dynamischen 240
 –, komplexer 240
 –, Realteil des dynamischen 240
 –, zeitabhängiger 238
 –, –, nicht-linearer Wagner Fl. 377
 Elastizitätstheorie, Hooke'sche 130, 231
 Elastomere 75, 80, 94, 323 ff
 Elutionsvolumen 57
 Energie, innere
 –, spezifische 271, 310
 Energiebilanz 309
 Energiedichte 309
 Enthalpie
 –, spezifische 271
 Erhaltungssätze 304 ff
 –, des Drehimpulses 308
 –, der Energie 309
 –, des Impulses 307
 –, der Masse 306
 Erholungsversuch 131, 147 ff, 350
 Erholungszeit 147
 Erwartungswert des Quadrates des Endpunktabstandes
 –, der Irrflugkette 65
 –, der Valenzwinkelkette mit freier Drehbarkeit 67
 –, der Valenzwinkelkette mit gehinderter Drehbarkeit 68
 –, in Thetalösung 69
 Erwartungswert des Quadrates des Trägheitsradius 71
 Erweichungsgebiet 88, 151, 166
 Erweichungstemperatur 206
 Euler-Koordinaten 292
- Fällungsmittel 32
 Fenster, experimentelles 150, 153
 Festkörper, elastischer 298
 Flächenelement, Transformation 299
 Fließen 89, 145, 152
 Fließgebiet 152, 166, 180, 213
 Fließkurve 388
 Fließtemperatur 86, 89
 Fließverhalten, Newton'sches 133, 347, 355
 –, strukturviskoses 43, 355
 –, viskoses 133
 Fließzustand, stationärer 347
 Flüssigkeit, Newton'sche 42, 386, 398, 404, 408
 –, Nicht-Newton'sche 42, 387, 399, 404, 408
 –, Ostwald-de Waele 386, 400
 –, viskose 300
 Flory-Huggins-Parameter 30, 37
 Flory-Rehner Modell des vernetzten Kautschukes 331
 Fluidität 133, 141, 156, 365, 385, 397, 404
 Fox und Flory, Gleichung von 72
 freie Energiedichte 335
 freie Enthalpie, des Lösungsvorganges 27
 –, –, nach Flory-Huggins 30
 freie Lösungsenthalpie 28
 freie Verdünnungsenthalpie 28, 36
 Frequenz 172
- Gas Konstante 33
 Gauß, Satz von 283
 Gauß'sche Kettenstatistik 63
 Gauß-Verteilung 20
 Gedächtnisfunktion 344, 367
 Gel-Permeations-Chromatographie 21, 26, 56 ff
 Gel-Permeations-Chromatogramm 60
 Geschwindigkeitsfeld 293
 Glas-Kautschuk-Übergang 86, 151, 204 ff
 Glastemperatur 88, 111, 261, 275

- Glaszustand 86, 150
 Gleichgewichtsbedingungen 226
 Gleissle, Spiegelrelationen von 353, 375
 Grenz molekulargewicht siehe kritische Molekularmasse
 gummi-elastischer Zustand 86, 88, 151
 gummi-elastisches Plateau 88, 151
- Hagen-Poiseuille'sches Gesetz 42, 398
 Härtung 75
 Hauptachsensystem
 –, Deformationstensoren 319
 –, Spannungstensor 313
 Hauptachsentransformation
 –, Deformationsgeschwindigkeitstensoren 320
 –, Deformationstensoren 318 ff
 –, ebener Deformationszustand 320
 –, ebener Spannungszustand 316
 –, einfache Scherung 321
 –, Spannungstensor 312 ff
 Hauptdehnverhältnisse 320
 Hauptspannungen 313
 Hauptspannungsrichtungen 313
 Hencky'sches Dehnmaß 303, 377
 Hooke'sche Elastizitätstheorie siehe Elastizitätstheorie
- Inkompressibilität 90, 306, 323, 338
 Invarianten 314
 –, der W.L.F.-Gleichung 205
 –, der Deformationstensoren 319
 –, des Spannungstensors 313
 Irrflugkette 62 ff
 –, Abstandsverteilung der Kettenendpunkte 64
 –, Endpunktslage 63
 –, statistisch äquivalente 69
 –, Trägheitsradius 66
 –, wahrscheinlichste Kettenlänge 64
 Irrflugmodell 62
 isotaktisch 24
 Isotropie 82, 84
- Kalorimeter 273
 Kaltver Streckung 126, 270
 Kautschuk siehe Elastomer
 Kautschukelastizität 152
 –, statistische Theorie 331 ff
 Kelvinmodell 146
 Knäuelgestalt 23, 84
 Knäuelhalbmesser 55
 Komplianz siehe Nachgiebigkeit
 Kompressibilität 232, 264
 –, zeitabhängige 233, 236
 Kompression, isotrope 235, 240
 Kompressionsmodul 83, 90, 232
 –, Absolutwert des dynamischen 240
 –, Imaginärteil des dynamischen 240
 –, komplexer 240
 –, Realteil des dynamischen 240
 –, zeitabhängiger 233, 236
 Konformation 22
 –, vollständig gestreckte 23, 62
 Kontinuitätsgleichung 306
 Koordinaten
 –, körperfeste 292
 –, Polar- 228, 284, 288, 295, 301, 307, 411
 –, raumfeste 292
 –, Zylinder- 227, 231, 245, 284, 287, 295, 301, 307, 384, 390, 396, 407
 Kreisfrequenz 172
 –, reduzierte 203
 Kriechen 133
 Kriecherholung 147, 350
 Kriecherholungsnachgiebigkeit 149, 157
 Kriechfunktion 133, 143, 164, 208
 –, bei isotroper Kompression 236
 –, für amorphe Polymere 149 ff
 –, für teilkristalline Polymere 162
 –, reduzierte 203, 212
 –, unter einachsiger Dehnspannung 237
 Kriechversuch 131, 350
 Kristallinitätsgrad 99, 118
 –, kalorimetrischer 278
 –, röntgenographischer 99
 –, volumetrischer 99
 Kristallisation 106
 Kristallisationsgeschwindigkeit 101
 Kristallite 96
 –, Falten- 96
 –, Fransen- 96
 –, Mäander- 98
 Kronecker-Symbol 230, 296
 Kuhn'sche statistische Segmentlänge 70
 Kunststoffe, technische Mechanik 234
 Kunststoffverarbeitung 289
 Kurzzeichen 3
 K-Wert 281
- Lagrange-Koordinaten 292
 Leaderman-Technik 157
 Leerstellentheorie 112
 Leitfähigkeit, elektrische 269
 Lichtstreuung 26, 51 ff
 Linearitätsgrenzen 131, 138
 Linienelement, Transformation 298
 Linienspektrum 144
 Lodge-Theorie der Polymerschmelzen 339 ff
 Loschmidt'sche Zahl siehe Avogadro'sche Zahl

- Lösungen, verdünnte 26, 38
 Lösungsmittel 32
 –, Qualität 28, 30, 38
 Lösungsvorgang, athermischer 28
 –, endothermer 28
 –, exothermer 28

 Makromoleküle, räumliche Gestalt 22
 –, statistische Gestalt 62 ff
 –, statistische Gestalt im Glaszustand 73
 –, statistische Gestalt im gummielastischen Zustand 73
 –, statistische Gestalt in der Schmelze 73
 –, statistische Gestalt in θ -Lösung 67
 –, statistische Gestalt in guten Lösungen 73
 Makromolekulare Stoffe 2
 –, Aggregatzustände 75
 Mark-Houwink-Gleichung 46, 47
 Maxwellmodell 145
 mikrobrown'sche Bewegung 22, 23, 86
 Mischungsenergie 27
 Mischungsentropie 27
 Mittelwert 18
 mittlere Dichte des Makromoleküls im Knäuel 26, 51
 mittlere molare freie Mischungsenthalpie 29
 Mizellen siehe Kristallite
 Modelle, linear visko-elastische 145
 Mohr'scher Spannungskreis 318
 Molekulargewicht siehe Molekularmasse
 Molekularmasse 13 ff
 –, Einfluß auf gummielastisches Plateau 92, 391
 –, Einfluß auf visko-elast. Verhalten von Schmelzen 152, 358, 360, 391
 –, Gewichtsmittelwert 16, 53, 59
 –, Häufigkeitsverteilungsdichte 15, 60
 –, Häufigkeitsverteilungsfunktion 14
 –, kritische 88, 93, 336
 –, Massenverteilungsdichte 15, 60
 –, Massenverteilungsfunktion 15
 –, Massenverteilungsfunktion, kumulative 16, 20, 59
 –, Viskositätsmittelwert 17, 50, 59
 –, Zahlenmittelwert 16, 26, 59
 –, z-Mittelwert 16, 59
 Molekülmodelle, Buechi 22
 –, Stuart 22
 Molmassenverteilung 19, 20
 Monotonie, totale 143
 Mooney-Theorie der Gummielastizität 330
 Mooney-Viskosimeter siehe Platten-Viskosimeter

 Nachgiebigkeit, Absolutwert der dynamischen 175
 –, komplexe 175
 –, Momentanwert 134, 145
 –, Speicherkomponente der dynamischen 175, 184, 192
 –, Verlustkomponente der dynamischen 175, 185, 192
 –, verzögert-elastische 145
 –, zeitabhängige 133, 145, 154, 188, 192, 208
 –, –, einachsige Dehnspannung 237
 –, –, isotrope Kompression 233
 –, –, Scherung 233
 Neo-Hooke'sches Gesetz siehe rheologische Zustandsgleichung idealer Kautschuk
 Newton'sche Flüssigkeit siehe Flüssigkeit, Newton'sche
 Nicht-Newton'sche Flüssigkeit siehe Flüssigkeit, Nicht-Newton'sche
 Normalkraft 410, 414, 415
 Normalspannungsdifferenz, erste 326, 339, 402
 –, zweite 326, 339
 Normalspannungskoeffizient, erster 326, 339, 365, 372, 394, 410, 413
 –, –, zeitabhängiger 346, 348
 –, –, –, Nicht-Newton'scher 372
 –, zweiter 326, 339, 410, 413
 Normalverteilung, logarithmische 20

 Ökologische Bedeutung 7
 Ökonomische Bedeutung 4
 Orientierung 84, 268
 Orientierungseigenstressungen 268
 Osmotischer Druck 26, 33
 Osmometrie 33 ff
 Ostwald-de Waele, Potenzgesetz 364

 Poisson-Verhältnis 90, 232
 –, Imaginärteil des komplexen 240
 –, komplexes 240
 –, Realteil des komplexen 240
 –, zeitabhängiges 238
 Polyaddition 3
 Polyaddukte 3
 Polykondensate 3
 Polykondensation 3
 Polymere 2
 –, amorphe, unvernetzte 84, 86, 91, 150, 192, 241, 264, 275, 282, 361
 –, –, vernetzte 85, 94, 151, 192
 –, monodisperse 17
 –, polydisperse 17

- , stereospezifische 25
- , teilkristalline 96ff, 264, 277, 282, 361
- Polymerisate 3
- Polymerisation 3
- Polymerisationsgrad 13
- , mittlerer 16
- Polystyrole, anionische 21
 - , schlagfeste 79

- Quellstärke 305
- Querkontraktion 237
- Querkontraktionszahl siehe Poisson-Verhältnis
- Querkontraktionsfunktion siehe zeitabhängiges Poisson-Verhältnis

- Rayleigh-Verhältnis 52
- Reiner-Rivlin Theorie der viskosen Flüssigkeiten 338
- Relaxanzfunktion 255
- Relaxationsfunktion 135, 143, 164, 209
 - , für amorphe Polymere 167
 - , reduzierte 203, 212
- Relaxationsspektrum 144, 171, 181
- Relaxationsstärke 144
- Relaxationszeit 144
- Resonanz 173
- Resonanzfrequenz 173
- Restdeformation 147
- Retardationsspektrum 144, 171, 181
- Retardationsstärke 145
- Retardationszeit 144
- Rheologie, der Kunststoffschmelzen 289, 354ff
- Rheologische Zustandsgleichung 229, 310
 - , idealer Kautschuk 326
 - , isotrope, linear elastische Stoffe 231
 - , –, visko-elastische Stoffe 233ff
 - , isotrope, viskose Flüssigkeiten 338
 - , isotrope, viskose, inkompressible Flüssigkeiten 338
 - , –, rein elastische Stoffe 323
 - , –, –, inkompressible Stoffe 324
 - , visko-elastische Flüssigkeit nach Lodge 342
 - , –, nach Wagner 368
- Rückfederung 147, 350
- Rückstellvermögen, stationäres 149, 171, 352, 366

- Säkulargleichung 312
- Schergeschwindigkeit 346
- Scherkomplianz siehe Schernachgiebigkeit
- Schermodul 82, 88, 93, 102, 132, 232, 327, 336
 - , Absolutwert des dynamischen 176
 - , Gleichgewichtswert 142
 - , Imaginärteil des dynamischen 176, 190, 193, 256, 258, 389, 394
 - , komplexer 177, 255
 - , Momentanwert 136
 - , Realteil des dynamischen 176, 188, 193, 256, 258, 389, 394
 - , zeitabhängiger 135, 167, 191, 193, 233, 342, 344, 368
 - , –, nicht-linearer 370
- Schernachgiebigkeit 132, 232, 327
- Scherspannung 41, 82, 131
 - , scheinbare, am Rand 408
 - , wahre, am Rand 408
- Scherströmung 302, 339
- Scherung 82, 131, 235
 - , einfache 235, 240, 302, 326, 328
 - , –, Lodge Flüssigkeit 345
 - , –, Wagner Flüssigkeit 368
 - , reine 322
- Scherviskosität 242
 - , zeitabhängige, Lodge Flüssigkeit 346
 - , –, Nicht-Newton'sche, Wagner Fl. 372
- Schlagzähigkeit 221
- Schmelzbruch 355
- Schmelze 86, 90, 152, 354
- Schmelzenthalpie siehe Schmelzwärme
- Schmelzentropie 107
- Schmelztemperatur 101, 263
- Schmelzvolumen 107
- Schmelzwärme 107, 278
- Schubmodul siehe Schermodul
- Schwingungen 172
 - , erzwungene 172, 174ff, 352
 - , freie 172, 254
 - , Resonanz von 172
- Sekundärströmungen 416
- Spannung 224
 - , eingefrorene 84, 266ff
 - , thermische 111, 266
- Spannungsrelaxationsversuch 135
 - , einfache Scherung, Wagner Fl. 369
 - , lineare Dehnung, Wagner Fl. 377
- Spannungstensor 224, 307
- , Symmetrie 226, 308
- Spannungszustand, ebener 316
- Spannungsversuch
 - , Lodge Flüssigkeit 346, 350
 - , Wagner Flüssigkeit 371
- Speichermodul 176, 209, 389, 394
 - , reduzierter 203, 212
- Speichernachgiebigkeit 175, 208
 - , reduzierte 203, 212
- Spektren 141
- Standardabweichung 18

- Staudinger-Index 45, 47, 72
 stochastische Größe 18
 Strangaufweitung 395, 401
 Streckgrenze 126
 Streckspannung 126
 Strömung, schleichende 384
 Strömungsgradient 41, 302
 –, scheinbarer an der Wand 399, 405
 –, wahrer 399, 405
 Stromdichte 305
 –, konduktive 306
 Strukturviskosität, Polymerlösungen 43
 –, Polymerschmelzen 355, 362
 Superpositionsprinzip 129, 131, 136, 233
 syndiotaktisch 24
- Tait-Gleichung 263
 Taktizität 24
 Tangentialspannung siehe Scherspannung
 Technische Mechanik 121 ff
 Temperaturfeld 283, 295
 Temperaturgleichgewicht 286
 Temperaturleitfähigkeit 280, 284
 Temperaturverteilung 285, 288
 Theorie, Struktur der linearen visko-elastischen 181
 thermodynamische Größe, extensive 27
 –, intensive 28
 Thermohärter siehe Duroplaste
 Thermoplaste 75, 94
 –, amorphe 75, 78
 –, teilkristalline 75, 76
 thermo-rheologisch-einfaches Verhalten 203
 Thermorückfederung 127, 270
 Thermostat 250, 251, 272
 Thetalösung 31, 32, 35, 41, 46, 70, 74
 Thetatemperatur 36, 40
 Torsion 244
 Torsions-Kriech-Apparat 249, 252
 Torsions-Kriech-Experiment 249
 Torsionspendel 253
 Torsionsschwingungen 253 ff
 Trägheitsradius 66, 71
- Umrechnung charakteristischer Funktionen, numerische 182 ff, 349
 Uneinheitlichkeit 18
- Valenzwinkelkette mit freier Drehbarkeit 67
 –, gehinderter Drehbarkeit 68
 Van't Hoff'sches Gesetz 34
 Varianz 18
 Variationskoeffizient 18
 Verdrillung 245, 248
- Verlustmodul 176, 209, 389, 394
 –, reduzierter 203, 212
 Verlustnachgiebigkeit 175, 208
 –, reduzierte 203, 212
 Vernetzungsgrad 92
 Vernetzungspunkt 86, 336
 Verschiebungsvektor 230, 292
 Verschlaufungsdichte 344
 Verschlaufungsnetzwerk 340
 Verschlaufungspunkt 86, 88, 89, 92, 336
 –, Lebensdauer 89, 343, 367
 Verschlaufungsübergang 152, 157, 200
 Verwölbung 247
 Vinylpolymere 24
 Virialkoeffizient, zweiter 34, 37, 39, 40, 53
 visko-elastisch 83, 89, 132
 viskos 132
 Viskosimeter, dynamisches 388 ff
 –, Kapillar- 395 ff
 –, Kegel-Platte- 410 ff
 –, konzentrisches Zylinder- 383 ff
 –, Platten- 406 ff
 –, Schlitz- 402 ff
 –, Ubbelohde 42
 Viskosimetrie, Polymerschmelzen 383 ff
 –, verdünnter Polymerlösungen 26, 41
 Viskosität 41, 89, 133, 141, 156, 171
 –, absolute dynamische 354, 358
 –, kinematische 43
 –, Newton'sche 42, 347, 355, 393
 –, Nicht-Newton'sche 42, 339, 347, 355, 365, 372
 –, Polymerlösungen 43 ff
 –, Polymerschmelzen 89, 354 ff
 –, relative 45
 –, spezifische 45
 –, zeitabhängige 348
 Viskositätszahl siehe Staudinger-Index
 Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse-Gleichung 208, 361
 Vogel-Temperatur 208
 Volumen, ausgeschlossenes 34
 –, freies 88, 112
 –, spezifisches 110, 261
 Volumenelement, Transformation 298
 Volumenkontraktion, relative 236
 Volumenrelaxation 114
 Volumenviskosität 242
 Vulkanisation 75
- Wagner-Theorie der Polymerschmelzen 366 ff
 Wärme, spezifische 271 ff
 –, –, unter konstantem Druck 271
 –, –, unter konstantem Volumen 271

- Wärmehalt siehe Enthalpie
 Wärmeleitfähigkeit 269, 279 ff
 Wärmeleitung, im bewegten Medium 287
 –, im ruhenden Medium 283
 Wärmeleitungsgleichung 284
 Wärmetransport 287
 Wärmeübertragungskoeffizient 272
 Wahrscheinlichkeitsdichte 18
 –, der Endpunktlage 63, 65
 –, des Endpunktabstandes 64, 65
 wahrscheinlichste Kettenlänge 64
 Warmver Streckung 270
 Weichmacher 9
 Weissenberg-Rabinowitsch Korrektur 399, 405
 Weissenberg-Rheogoniometer siehe Kegel-Platte-Viskosimeter
 Wellenausbreitung 172
 Wesslau-Verteilung 20
 –, Momente 21
 Williams-Landel-Ferry-Verschiebungsfunktion 205, 212, 361
 Zeigerdiagramm, komplexes 178
 Zeit, reduzierte 203
 Zeit-Temperatur-Verschiebung 153, 202 ff
 –, Fließvorgang 211 ff, 356 ff
 –, Glas-Kautschuk-Übergang 204 ff
 –, sekundärer Dispersionsgebiete 215 ff
 Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktor 203
 Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion 203
 Zener-Produkt 167, 210
 Zener, Ungleichung von 165
 Zimm-Diagramm 53
 Zug-Dehnungs-Diagramm, Kautschuk 329
 –, Stahl 124
 –, Polymere 125
 Zugfestigkeit 125, 269
 Zugspannung, technologische 123
 –, wahre 123
 Zugversuch 123, 237, 240
 Zusatzsteifheit 257
 Zustand, eingeschwungener 174

D. Eisele, Leverkusen

Introduction to Polymer Physics

Translated from the German by S. D. Pask

1990. Approx. 165 pp. 146 figs. 11 tabs. Hardcover DM 58,-
ISBN 3-540-50777-9

Contents: Mechanical relaxation in polymers. - Simple phenomenological models. - Molecular models of relaxation behaviour. - Glass transition. - Flow and rubber elasticity in polymer melts. - Crystallization behaviour. - Melting behaviour. - Mechanism of deformation of thermoplastics and multicomponent systems. - Rubber elasticity of covalent elastomers. - Tear formation and propagation in elastomers. - Deformation behaviour of thermoplastic elastomers.

*The ultimate presentation
of a rigid theory of materials*

N. W. Tschoegl, Pasadena, CA

The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior

An Introduction

Cover illustrations: C. A. Tschoegl

1989. XXV, 769 pp. 227 figs. 25 tabs. Hardcover DM 148,-
ISBN 3-540-19173-9

Contents: Introductory Concepts. - Linear Viscoelastic Response. - Representation of Linear Viscoelastic Behavior by Series-Parallel Models. - Representation of Linear Viscoelastic Behavior by Spectral Response Functions. - Representation of Linear Viscoelastic Behavior by Ladder Models. - Representation of Linear Viscoelastic Behavior by Mathematical Models. - Response to Non-Standard Excitations. - Interconversion of the Linear Viscoelastic Functions. - Energy Storage and Dissipation in a Linear Viscoelastic Material. - The Modelling of Multimodal Distributions of Resondance Times. - Linear Viscoelastic Behavior in Different Modes of Deformation. - Appendix: Transformation Calculus. - Solutions to Problems. - Epilogue. - Notes on Quotation. - List of Symbols. - Author Index. - Subject Index.

Springer-Verlag Berlin
Heidelberg New York London
Paris Tokyo Hong Kong



H.-G. Elias, Midland, MI

Große Moleküle – Plaudereien über synthetische und natürliche Polymere

1985. XII, 204 S. 54 Abb. 34 Tab. Brosch. DM 29,80
ISBN 3-540-15599-6

„Was Sie schon immer über Kunststoffe wissen wollten...“
Professor Hans-Georg Elias (Midland, MI) erklärt es Ihnen
in seinem Buch **Große Moleküle – Plaudereien über
synthetische und natürliche Polymere**.

Er zeigt Ihnen in leicht verständlicher Darstellung auf,
wieso die Natur ohne Makromoleküle nicht auskommt und
wie sich unsere wissenschaftliche Vorstellung über den
Aufbau dieser Polymeren entwickelte – nicht ohne Irrrun-
gen und Wirrungen. Heute können wir aus dem molekula-
ren Aufbau der großen Moleküle ihre Eigenschaften ablei-
ten und Kunststoffe gezielt so herstellen, daß sie den an sie
gestellten Anforderungen, z. B. bei Autoreifen oder
Motorenölen, voll gerecht werden.

Mit anschaulichen Beispielen aus dem täglichen Leben
wird der Bezug zwischen molekularem Aufbau und Eigen-
schaften der Makromoleküle hergestellt:

- Warum wird Brot im Kühlschrank schneller altbacken als
bei Raumtemperatur?
- Was bedeutet „bügelfeucht“ und warum wird ein Anzug
gedämpft?
- Welche Bedeutung hat der Rasierschaum für die glatte
Rasur und was geht bei der Dauerwelle chemisch vor?
- Soll ein Anfänger sein Tenniseracket mit Darm- oder mit
Kunststoffsaiten bespannen?

Dieses Buch will kein Lehrbuch sein – es wendet sich an
Schüler und Lehrer. Aber jeder, der mit Kunststoffartikeln
umgeht und sich dafür interessiert, wieviel wissenschaft-
liche Erkenntnisse in unsere Gebrauchsgegenstände
einfließen, wird hier eine unterhaltsame Lektüre finden.

Chemiestudenten und (Molekül-) Chemiker schließlich
werden viele Anstöße zum Nachdenken und Nachlesen
finden: Das Buch ist kein Lehrbuch, aber es enthält alle
Informationen über Makromoleküle, die in einem Spezial-
lehrbuch zu finden sind – nur nicht so trocken geschrieben.

Springer-Verlag Berlin
Heidelberg New York London
Paris Tokyo Hong Kong

Springer

