

BAM-BERICHT Nr. 39 DER BUNDESANSTALT FÜR
MATERIALPRÜFUNG (BAM)
BERLIN

**Untersuchung der viskoelastischen
Eigenschaften von Flüssigkeiten
(mit nicht-Newton'schem Fließverhalten)
insbesondere bei höherer
Scherbeanspruchung**

von Prof. Dr.-Ing. K. Kirschke
und Dipl.-Phys. G. Kempf

55 Seiten mit 3 Abbildungen, 24 Kurvenblättern und 1 Tabelle

Herausgegeben von der
Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 1 Berlin 45
Telefon (030) 8104-1
Telex 01-83 261 bamb d

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Entwicklung der Forschung bis zum gegenwärtigen Stand (Literatur-Recherche)	1
2.1 Theoretische Arbeiten	1
2.11 Molekularstruktur-Theorien	1
2.12 Kontinuum-mechanische Theorien	2
2.13 Einfluß des Molekulargewichts	3
2.14 Normalspannungen	3
2.2 Experimentalarbeiten	4
2.21 Meßmethoden und -geräte	4
2.211 Kapillarviskosimetrische Messungen	4
2.212 Anlaufeffekte	4
2.213 Dynamische Messungen	5
2.214 Normalspannungsmessungen	6
2.22 Untersuchungen an Polymeren	6
2.221 Viskositätsmessungen	6
2.222 Messung von linear-viskoelastischen Größen	7
2.223 Messung von nichtlinear-viskoelastischen Größen	8
3. Experimentelle Untersuchungen	9
3.1 Meßgeräte	9
3.11 Weissenberg-Rheogoniometer	9
3.12 Balance-Rheometer	9
3.13 Rotationsviskosimeter	9
3.2 Substanzen	9
3.3 Meßergebnisse	10
4. Theoretische Betrachtungen über das Verhalten von viskoelasti- schen Substanzen im Balance-Rheometer	36
4.1 Lineare Substanzen	36
4.11 Berechnung der Verformung	36
4.12 Berechnung der Drehmomente	40
4.2 Nichtlineare Substanzen	42
5. Zusammenfassung	44
6. Literatur-Verzeichnis	45

1. Einleitung

Die Kenntnis des rheologischen Verhaltens fließfähiger Substanzen ist sowohl für viele Zweige der Industrie als auch für wissenschaftliche Untersuchungen von großer Bedeutung. Als Beispiel sollen für den industriellen Bereich die Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffen und die Schmierstofftechnik erwähnt werden. Die Erfassung der gerade bei festen und flüssigen Kunststoffen stark ausgeprägten Nichtlinearitäten ist auch für die rheologische Meßtechnik eine wesentliche Entwicklungsaufgabe. Auf wissenschaftlichem Gebiet ist die Bestimmung des Fließverhaltens eine wichtige Methode, um über molekulare Strukturen von z. B. Polymerlösungen Aussagen machen zu können ("Struktur-rheologie").

Die bisher erschienenen Veröffentlichungen über Messungen der Viskoelastizität von Flüssigkeiten betreffen vorwiegend den linearen Bereich, in dem die Spannungs- den entsprechenden Verformungsgrößen proportional sind, bzw. wurde für die Auswertung diese Linearität vorausgesetzt. Gerade bei den häufig verwendeten Polymerlösungen treten jedoch schon bei niedrigen Werten der Beanspruchungsparameter deutliche Nichtlinearitäten auf, deren Bestimmung allerdings meßtechnische und mathematische Schwierigkeiten bringen kann. In den wenigen Experimentalarbeiten, bei denen auch die nichtlinearen Effekte berücksichtigt sind, werden anhand meist weniger Proben Meßverfahren demonstriert oder die Meßergebnisse mit speziellen theoretischen Ansätzen verglichen. Die Abhängigkeit der viskoelastischen Module von Substanzparametern ist offenbar für den nichtlinearen Fall noch nicht untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit werden darum die Amplitudenabhängigkeiten der Module G' und G'' von Polyisobutylene-Lösungen für jeweils mehrere Werte des Molekulargewichts, der Lösungskonzentration und der Verformungsfrequenz ermittelt. Als Beitrag zur Entwicklung der Meßtechnik wird eine mathematische Analyse der Verformungsvorgänge in einem für die Bestimmung der linearen Viskoelastizität ausgelegten kommerziellen Meßgerät durchgeführt, um die Relevanz der Meßwerte bei den nichtlinear-viskoelastischen Proben abschätzen zu können.

2. Entwicklung der Forschung bis zum gegenwärtigen Stand (Literatur-Recherche)

2.1 Theoretische Arbeiten

2.11 Molekularstruktur-Theorien

Das rheologische Verhalten von Flüssigkeiten ist von deren molekularer Struktur abhängig. Die fadenförmigen glatten oder verzweigten Polymermoleküle überschneiden sich gegenseitig, bilden Knotenpunkte und bilden schließlich bei genügend hoher Lösungskonzentration ein zusammenhängendes "Netzwerk". Eine grundlegende Theorie, die auf dieser Netzwerkstruktur basiert, ist 1952 von Bueche /14/ aufgestellt worden. Danach läßt sich für Polymer-Schmelzen und konzentrierte Lösungen die Viskosität η aus dem Molekulargewicht errechnen. Im Viskosität-Molekulargewicht-Diagramm bezeichnet ein Knick das "kritische Molekulargewicht", oberhalb dessen sich ein vollständiges Netzwerk ausgebildet hat.

Im Bereich niedriger Lösungskonzentrationen spielen die Eigenschaften der einzelnen Moleküle die wesentliche Rolle. Rouse /68/ hat eine Theorie ent-

wickelt, in der ein Molekül als eine Kette von Kugeln, die durch elastische Federn miteinander verbunden sind, dargestellt wird. Diese Theorie ist von Zimm /111/ erweitert worden. Die Rouse-Zimm-Theorie ist neben der Bueche-Theorie eine der Grundlagen der Strukturrheologie. Ferry, Landel und Williams /25/ haben die Rouse-Theorie durch Hinzunahme der Verhakungseffekte der Bueche'schen Netzwerk-betrachtungen so modifiziert, daß auch für Polymerschmelzen und stärker konzentrierte Lösungen Voraussagen gemacht werden können. Lodge /49/ hat gezeigt, daß das Rouse-Zimm-Modell und sein eigenes Netzwerk-Modell /48/ Gleichungen derselben Form ergeben, die sich nur durch die Interpretation ihrer Konstanten unterscheiden. Das Lodge-Modell /48/ diente anderen Autoren als Basis für eigene Weiterentwicklungen. So hat Meister /55/ daraus eine rheologische Gleichung mit einer empirischen Konstanten - bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten kommt eine zweite dazu - abgeleitet, die nach seinen Angaben mit experimentellen Daten besser übereinstimmt als andere Gleichungen mit mehr Konstanten. Carreau /15/ hat die Lodge-Theorie so erweitert, daß die Abhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit von den Materialfunktionen bestimmt werden kann. Er hat 2 Modelle entwickelt, wobei das Modell A mathematisch einfacher ist, das Modell B aber die genaueren Ergebnisse liefert.

Mehrere Autoren haben sich ebenfalls bemüht, rheologische Gleichungen aus bestimmten Annahmen bezüglich der Strukturverhältnisse von Polymer-Lösungen und -Schmelzen abzuleiten. Diese Theorien unterscheiden sich durch verschiedene mathematische Methoden und verschiedene Ansätze für die Struktur der Knotenpunkte in den Netzwerken oder die mechanischen Modelle für die Einzelmoleküle. Das führt entweder zu linearen Theorien bei Beschränkung auf kleine Schergefälle oder allgemeiner zu nicht linearem rheologischen Verhalten des zugrunde gelegten Modells. Eine quasi-lineare Theorie der Viskoelastizität für physikalisch nicht-lineare Körper haben Il'yushin und Ogibalov /34/ aufgestellt. Yamamoto und Mitarbeiter unterscheiden bei konzentrierten Polymerlösungen zwei Bereiche im Relaxationsspektrum, die durch verschiedene Modelle beschrieben werden /93/, für bestimmte Netzwerkmodelle werden Berechnungen durchgeführt /90/, /104/. Mehrere Arbeiten, die sich mit einer umfassenden Strukturtheorie für polymere Flüssigkeiten beschäftigen, liegen von Takserman-Krozer und Ziabicki vor /91/, /92/, /109/, /110/. Die Autoren bemühen sich um große Allgemeinheit der Aussagen, wegen der damit verbundenen Schwierigkeiten ist die Theorie aber noch nicht vollständig ausgearbeitet.

In letzter Zeit tritt die theoretische Behandlung der nichtlinearen Viskoelastizität stärker in den Vordergrund. Yamamoto /103/, /105/, /106/, /107/ hat, auf dem Lodge-Modell basierend, konstitutive Gleichungen aufgestellt. Von Yamamotos Theorie ausgehend hat Takano /88/, /89/ Berechnungen für konzentrierte Polymer-Systeme durchgeführt. Eine Testmöglichkeit für die Yamamoto-Gleichungen mit Hilfe von experimentellen Daten geben van Es und Christensen /24/ an. Weitere Autoren, die die nichtlineare Viskoelastizität theoretisch untersuchen, sind Chen und Hsiao /18/ und Huet /32/.

2.12 Kontinuum-mechanische Theorien

Im Gegensatz zu den bisher erwähnten molekularphysikalischen Betrachtungsweisen stehen die kontinuum-mechanischen Methoden der theoretischen Rheologie, bei denen in den rheologischen Zustandsgleichungen meist mehrere Materialkonstanten stehen, die im allgemeinen empirisch bestimmt werden müs-

sen. Oldroyd /60/ hat 1950 durch Entwicklung eines solchen Kontinuumsmechanischen Systems von Zustandsgleichungen der Rheologie eine theoretische Grundlage gegeben. In einer Arbeit von Rivlin /67/ wird ein Überblick über die Bearbeitung des Problems der Viskoelastizität nach der Oldroyd'schen Methode bis etwa zum Jahre 1968 gegeben. Die unbekannt Materialkonstanten in den Zustandsgleichungen vom Oldroyd-Typ sind ein Nachteil der Kontinuumsmechanischen Theorien. James /35/ berechnet diese Materialkonstanten aus der molekularen Theorie von Rouse und verbindet somit die strukturrheologischen mit den Kontinuumsmechanischen Untersuchungsmethoden. Die so erhaltene Beziehung beschreibt nach seinen Angaben qualitativ das Verhalten einer Polyisobutyl-Lösung bei kleinen Verformungsgeschwindigkeiten. Die errechneten Zahlenwerte liegen aber um eine Größenordnung zu hoch.

2.13 Einfluß des Molekulargewichts

Ein besonderes Problem ist noch immer die Korrelation zwischen den rheologischen Parametern und dem Molekulargewicht bzw. der Molekulargewichtsverteilung. Cross /20/ stellt, von Bueches Theorie ausgehend, die auf die Verformungsgeschwindigkeit Null extrapolierte Viskosität η_0 als Potenzreihe des mittleren Molekulargewichts M_w dar. Eine gute Näherung bei nicht zu hohen Molekulargewichten sei die Gleichung $\eta_0 = K_1 M_w + K_2 M_w^{3,4}$.

Die von Menefee und Peticolas /57/ entwickelte Theorie zur Abschätzung der Molekulargewichtsverteilung von Polymerschmelzen durch Messung der Relaxationsspannung bei stationärem Fließen wurde von Ajroldi und Pezzin /1/ an theoretischen Beispielen und experimentellen Daten geprüft. Es zeigte sich, daß die erste Näherungsgleichung zu breite Molekulargewichtsverteilungen ergibt, man aber bessere Ergebnisse mit den Näherungsgleichungen höherer Ordnung erhält. Hayashi und Takano /29/ geben eine andere, aus einem Netzwerkmodell ermittelte Beziehung zwischen der Molekulargewichtsverteilung und dem Relaxationsspektrum an. Wie unsicher die Bestimmung der Molekulargewichtsparameter noch ist, wird durch eine Veröffentlichung von Sutter und Kuppel /87/ demonstriert, in der der Einfluß der Molekulargewichtsverteilung auf die Beziehungen zwischen dem mittleren Molekulargewicht und den rheologischen Größen neu berechnet wurde und erheblich andere Werte als die bisher angenommenen ergab.

2.14 Normalspannungen

Eine charakteristische Erscheinung viskoelastischer Flüssigkeiten ist der Weissenberg-Effekt, das Auftreten von senkrecht zur eingepprägten Tangentialspannung gerichteten Normalspannungen. Dieser Effekt ist in vielen Arbeiten behandelt worden. Von denen der letzten Jahre ist eine Veröffentlichung von Popov /65/ erwähnenswert, der durch Auswertung von experimentellen Daten verschiedener Autoren nachgewiesen hat, daß die Weissenberg-Relation, nach der die Normalspannungsdifferenzen der Tangentialspannung proportional sind, korrigiert werden muß. Er leitet eine neue Beziehung ab, in der aber keine durch das Relaxationsspektrum bestimmten Parameter enthalten sind. Im Gegensatz dazu haben Malkin /52/ und Hassager und Bird /28/ durch verschiedene Ansätze, aber jeweils auf der Grundlage des Relaxationsverhaltens der betreffenden Substanz, theoretische Aussagen über den Zusammenhang zwischen Normal- und Tangentialspannungen erhalten. Eine mathematische Methode, nichtlineare viskoelastische Größen aus der ersten Normalspannungsdifferenz zu berechnen geben Hlaváček und Mitarbeiter an /31/.

2.2 Experimentalarbeiten
2.21 Meßmethoden und -geräte
2.211 Kapillarviskosimetrische Messungen

Wegen der Beziehung

$$(1) \quad \sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

zwischen der Schubspannung σ , der Viskosität η und der Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ werden reine Viskositätsmessungen meist bei stationären Strömungen vorgenommen ($\dot{\gamma} = \text{const.}$). Elastische Effekte beeinflussen das Meßergebnis nicht, wenn die stationären Verhältnisse im Augenblick der Messung schon während einer Zeitdauer bestanden haben, die groß gegen die mittlere Relaxationszeit der Substanz ist. Diese Bedingung ist nicht immer erfüllt bei Kapillarströmungen bei hohen Geschwindigkeitsgradienten $\dot{\gamma}$ und kurzen Kapillaren. So hat Kirschke /41/ an Polyisobutylenlösungen (in Mineralöl) bei Messungen mit einem Hochdruck-Kapillarviskosimeter deutliche Abhängigkeiten der scheinbaren Viskosität von der Kapillarlänge, dem den Geschwindigkeitsgradienten bestimmenden angewandten Druck und dem Molekulargewicht des Polymers gefunden. Ähnliche Untersuchungen an einem Polyisobutylen bestimmten Molekulargewichts haben Sulzhenko und Kuvsinskij /86/ durchgeführt. Statt der scheinbaren Viskositätserrhöhung kann auch die als Folge des Weissenberg-Effekts auftretende Strangaufweitung, die Vergrößerung des Durchmessers des Flüssigkeitsstranges nach dem Austritt aus der Kapillare, als Maß für die Viskoelastizität dienen, wie sie Kiselev und Mitarbeiter /42/ als schnelle Methode zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Polymer-schmelzen benutzen. Für die quantitative Ermittlung der elastischen Kenngrößen eines Stoffes sind kapillarviskosimetrische Messungen aber wenig geeignet, weil auch andere Effekte wie Ein- und Auslaufverhalten, Thixotropie usw. abhängig von der Kapillarlänge und dem Geschwindigkeitsgradienten sind. Ein Versuch, den Gesamtdruckverlust in einer Kapillarströmung näherungsweise in die einzelnen Komponenten aufzugliedern wurde von Brenschede und Klein /12/ unternommen.

2.212 Anlaufeffekte

Eine von Schurz und Mitarbeitern /44/, /45/, /75/, /78/, /79/ angewandte Technik zur Messung elastischer Größen ist die Auswertung der prästationären Anlaufkurven bei Verwendung eines Couette-Rotationsviskosimeters. Die mathematische Behandlung dieses Problems ist recht aufwendig, weil - anders als im stationären Fall - das Trägheitsmoment des rotierenden und der Verdrehungswinkel des an den Drehmoment-Aufnehmer angeschlossenen "festen" Zylinders mit in die Berechnung eingehen. Da sich die Anlaufvorgänge bei den verwendeten Polymer-Lösungen im Millisekundenbereich abspielen, mußten die Meßgrößen oszillographisch aufgenommen werden. Kürzlich haben Müller und Schurz /58/ aus dem "Rückfedern" durch plötzlichen Abbruch einer stationären Scherung in einem Rotationsviskosimeter den (Gesamt-) Schubmodul G von Polyisobutylenlösungen bestimmt. Diese Methode ist gewissermaßen die Umkehrung von Anlaufmessungen. (Messungen mit dem gleichen Gerät im Rahmen unserer eigenen Untersuchungen führten allerdings zu keinen verwertbaren Ergebnissen, da die Relaxationszeiten der untersuchten Substanzen zu klein gegenüber der Zeitkonstanten des Meßgeräts waren.) Mehrere Sekunden dauernde Anlaufvorgänge von Normal- und Tangentialspannung registrierten Chen und Bogue /17/ an Polymer-Schmelzen bei kleinen Verformungsgeschwin-

digkeiten. Die Ergebnisse weisen auf Nichtlinearitäten im viskoelastischen Verhalten hin. Trapeznikow /95/ hat Anlaufmessungen an Polyisobutylen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Er konnte aber wegen der komplexen Struktur des Polymersystems keine Korrelation zwischen den einzelnen Meßgrößen finden.

2.213 Dynamische Messungen

Die am meisten angewandte Methode, die viskoelastischen Eigenschaften eines Stoffes zu bestimmen, ist die dynamische Messung. Dabei wird die Probe einer oszillatorischen Verformung

$$(2) \quad \gamma = \gamma_0 \sin \omega t$$

unterworfen. Nach dem Abklingen der Anlaufeffekte stellt sich ein Spannungsverlauf

$$(3) \quad \sigma = \gamma_0 (G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t)$$

ein. G' wird Speicher-, G'' Verlustmodul genannt.

Beide faßt man als komplexen Modul

$$(4) \quad G^* = G' + i G''$$

zusammen. G' und G'' lassen sich nach Gleichung (3) als auf die Verformungsamplitude bezogene Spannung $\frac{\sigma}{\gamma_0}$ bei $\omega t = 0$ bzw. $\omega t = \frac{\pi}{2}$ ermitteln. Diese Beziehungen gelten allerdings in dieser einfachen Form nur für linear viskoelastische Substanzen.

Das bekannteste und für lange Zeit wohl das einzige kommerzielle Gerät für dynamische Viskoelastizitätsmessungen ist das Weissenberg-Rhegoniometer (WRG). Viele der in 2.22 zitierten Arbeiten sind mit diesem Gerät durchgeführt worden. Wegen seiner aus einem provisorischen Labor-Aufbau hervorgegangenen Konstruktion ist das WRG umständlich und zeitraubend zu handhaben und mechanisch nicht sehr stabil. In den Veröffentlichungen der Anwender wird darauf nur in wenigen Fällen hingewiesen. So erwähnen Lewis und Brodsky /47/, daß das Getriebe des Antriebs Störungen auf das Meßsystem überträgt, und Davis /21/ beschreibt in einer speziellen Arbeit die notwendigen umfangreichen Eichungen als Vorbereitung für die eigentliche Messung. Andere Autoren verwenden am WRG Zusatzeinrichtungen, um einerseits Mängel des Gerätes zu kompensieren und andererseits seine Anwendungsmöglichkeiten zu erweitern /46/, /54/.

In den letzten Jahren sind einige neue Geräte auf den Markt gekommen, von denen besonders das Balance-Rheometer und das Orthogonal-Rheometer erwähnenswert sind. Die Meßsysteme beider Geräte rotieren mit konstanter Drehzahl; die oszillierende Beanspruchung der Meßsubstanz wird durch die Geometrie der Meßeinrichtungen erreicht. Bis jetzt sind offensichtlich noch keine systematischen Untersuchungen von viskoelastischen Substanzen mit diesen Geräten veröffentlicht worden. Für das Balance-Rheometer haben Yamamoto, Jones und Walters /102/, /98/, /36/ eine Theorie ausgearbeitet. Goldstein und Schowalter /27/ haben die Vorgänge im Orthogonal-Rheometer speziell für nichtlinear viskoelastische Meßsubstanzen mathematisch analysiert.

Wegen des beschränkten Angebots an kommerziellen Apparaturen für dynamische Messungen sind von einigen Rheologen spezielle Geräte entwickelt worden. Manche, wie die von Trapeznikow und Pylaeva /96/ und von Raha /66/ basieren wie das WRG auf dem Prinzip des Platte-Kegel-Rotationsviskosime-

ters, unterscheiden sich aber von diesem durch die Art des Antriebs und der Meßwertanzeige. Ein Schwingungsviskosimeter mit konzentrischen Zylindern hat den Otter /61/ beschrieben. Die Messung des Spannungs- und Verformungsverlaufs wird optisch über Spiegel an den Einspannungen eines Torsionsdrahtes vorgenommen. Die Apparate von Breiner und Schurz /11/ und von Schrag und Johnson /74/ beruhen auf dem von Birnboim /9/ angegebenen Resonatorprinzip und sind für Verformungsfrequenzen um 1 kHz geeignet. Für den höheren Kilohertz-Bereich haben Nakajima und Wada /59/ eine Methode angegeben, bei der die Dämpfung und Phasenverzögerung von Torsionswellen zur Berechnung der viskoelastischen Parameter verwendet werden. Von Hunston und Mitarbeitern /33/ ist ein Meßsystem entwickelt worden, bei dem durch einen Piezoelektrischen Geber und Aufnehmer Untersuchungen von viskoelastischen Eigenschaften bis zu einer Frequenz von 7 MHz vorgenommen werden können.

2.214 Normalspannungsmessungen

Eine übliche Methode, die Normalspannungsverteilung über den Radius in einem Platte-Kegel-System zu messen, ist die Bestimmung der Steighöhe der Meßflüssigkeit in Bohrungen, die in verschiedenen Abständen von der Rotationsachse im oberen Teil des Meßsystems angebracht sind. Lodge /50/ weist darauf hin, daß dabei eine Reihe von Fehlern auftritt, die bei der Auswertung der Meßergebnisse berücksichtigt werden müssen. Einen Teil dieser Schwierigkeiten vermeiden Christiansen und Miller /19/ dadurch, daß sie die Normalspannung über in die Platte eingebaute Druckübertrager bestimmen. Zur Messung der in der Couette-Strömung erzeugten Drucke konstruierten Broadbent und Lodge /13/ einen Apparat mit konzentrischen Zylindern. Von den Zylinderoberflächen führen Kanäle zu den Druckgebern. Die Autoren vermuten, daß diese Bohrungen aber die Druckverteilung in der Meßflüssigkeit stark beeinflussen. Einen ganz anderen Weg zur Ermittlung der Normalspannungskoeffizienten beschreiten Hayes und Hutton /30/, indem sie diese aus den Stromlinien in einem gekrümmten Rohr mit Hilfe eines rheologischen Flüssigkeitsmodells berechnen.

2.22 Untersuchungen an Polymeren

Über Experimentalarbeiten an Polymer-Schmelzen und -Lösungen ist eine große Anzahl von Veröffentlichungen erschienen, von denen hier nur einige als charakteristische Beispiele zitiert werden können.

2.221 Viskositätsmessungen

Zunächst dienten Viskositätsmessungen ohne Berücksichtigung der elastischen Parameter als Grundlage für strukturrheologische Schlüsse. So schätzen Schurz, Schmidt und Müller /77/ aus den Fließkurven von Polyisobutylendösungen verschiedener Konzentration die Netzwerk-Maschenweite ab. An Lösungen von Copolymeren leiten Braun und Quesada Lucas /10/ aus Viskositätsmessungen den Vernetzungsgrad ab und schließen daraus auf die bei Copolymeren oft komplizierte Molekülstruktur. Die Abhängigkeit der Viskosität von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung haben Lederer und Schurz /45/ an Polymethylmetacrylat-Lösungen in Toluol und Shih /81/ an Polymer-schmelzen untersucht. Lederer und Schurz konnten ihre Meßergebnisse in gute Korrelation zur Theorie von Bueche bringen, bei Shih ergaben sich dagegen große Diskrepanzen.

Umfangreiche Viskositätsmessungen hat Fuchs /26/ an Lösungen von Polysty-

rol und Polyvinylacetat durchgeführt. Variiert wurden dabei Konzentration, Molekulargewicht, Temperatur, Schubspannung und die Art des Lösungsmittels. Es gelang ihm, die Resultate auf molekularphysikalischer Grundlage qualitativ zu deuten. Zu erwähnen sind noch die Arbeiten von Bartenev /4/, /5/, der an verschiedenen Polymer-Schmelzen einfache Beziehungen zwischen Viskosität und Schubspannung bzw. Temperatur nachgewiesen hat.

2.22 Messung von linear-viskoelastischen Größen

Der nächste Schritt bei den Polymer-Untersuchungen war die Bestimmung auch der viskoelastischen Parameter, wobei man sich zunächst - hauptsächlich aus meßtechnischen Gründen - auf den linearen Fall beschränken mußte.

An Polyäthylenschmelzen verschiedenen Molekulargewichts haben Shida und Shroff /80/, /82/, /83/, /84/ Viskosität, Speicher- und Verlustmodul gemessen und gute Übereinstimmung mit den nach eigenen theoretischen Ansätzen berechneten Werten gefunden. Zwei Polyäthylenschmelzen mit verschieden breiter Molekulargewichtsverteilung untersuchten Weeks und Reid /100/. Der Verlauf von Speicher- und Verlustmodul stimmte gut mit den Theorien von Barlow-Lamb /3/ und Rouse überein. Fraktionen mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung wurden aber besser durch das einfache Maxwell-Modell beschrieben. Die gemessenen elastischen Module von einer 10%igen Polyisobutylen-Lösung verglichen Zapas und Philipps /108/ mit einer von Bernstein, Kearsley und Zapas /7/ aufgestellten Zustandsgleichung ("BKZ-Flüssigkeit"). Eine spezialisierte Form dieser Gleichung brachte gute Korrelation. Mit vier verschiedenen viskoelastischen Modellen vergleichen Arnold und Street /2/ ihre Messungen von Viskosität und den elastischen Parametern einschließlich der Normalspannung an Polystyrol- und Polypropylenschmelzen und diskutieren den Anwendungsbereich der einzelnen Modelle. Eine Reihe weiterer Autoren vergleicht gemessene mit entsprechenden sich aus verschiedenen Theorien ergebenden Werten. Zu nennen sind die Untersuchungen von Bergen und Morris /6/ an Schmelzen von Copolymeren, den Otter /61/ an Polyäthylen- und Polystyrol-Schmelzen sowie Polyisobutylen-Mischungen, Endo und Nagasawa /23/, Stratton und Butcher /85/ und Wang und Zimm /99/ an unterschiedlichen Polystyrol-Lösungen, Sakanishi und Tanaka /71/, /72/, /73/ an verdünnten Lösungen von speziellen Copolymeren, Bilgen /8/ an Polyäthylenoxyd-Lösungen und Ueda und Kataoka /97/ an Polyisobutylen-Lösungen. Den Schwerpunkt auf den Einfluß des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung legte Zosel bei seinen Untersuchungen an Schmelzen von Polyisobutylen /113/, Polystyrol /112/ und kautschukhaltigen Copolymeren /114/. Er fand starke Diskrepanzen zwischen seinen Meßergebnissen und den Aussagen der Theorien von Bueche und Rouse-Ferry. Seine Feststellung, daß bei hohen Molekulargewichten das viskoelastische Verhalten vom mittleren Molekulargewicht unabhängig, aber stark beeinflußt von der Molekulargewichtsverteilung wird, ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Malkin und Mitarbeitern an Polyisobutylen- und Polystyrol-Lösungen /53/ und Petraglia und Coen an Polypropylen /62/. West /101/ fand eine Beziehung zwischen der molekularen Struktur und dem elastischen Verhalten von Flüssigkeiten, betonte aber, daß zur Zeit keine Theorie existiere, die sie durch die molekularen Parameter interpretieren könne.

Der Einfluß von Molekülverzweigungen auf das viskoelastische Verhalten von Polyäthylen haben Chartoff und Maxwell /16/ und Mendelson, Bowles und Finger /56/ untersucht. Chartoff und Maxwell fanden heraus, daß die Kurven von Speicher- und Verlustmodul von vergleichbaren linearen und verzweigten Poly-

äthylenen längs der Frequenzachse gegeneinander verschoben sind. Richtung und Größe der Verschiebung hängen von der Form der Verzweigungen ab. Ein Vergleich beider Arbeiten wäre durch die verschiedene Darstellung der Ergebnisse erst nach zeitraubenden Umrechnungen möglich. Über die Abhängigkeit des Fließverhaltens der Polymerlösungen von der Art des Lösungsmittels haben Klein und Woernle /43/ Untersuchungen angestellt. Im Gegensatz zur Viskosität ist der Elastizitätsmodul vom Lösungsmittel weitgehend unabhängig, wie es auch von Malkin und Mitarbeitern /53/, /22/ festgestellt wurde. Kataoka, Ueda und Kurihara /37/ fanden bei Polyisobutylendösungen, daß die bekannte Beziehung für das Temperaturverhalten der Viskosität in entsprechender Form auch für Speicher- und Verlustmodul gilt. Die Druckabhängigkeit der Elastizität bis zu 1000 kp/cm^2 haben Tokiura und Mitarbeiter /94/ an Polymerschmelzen bestimmt. Die zunächst nur als Demonstration für das neuentwickelte Schwingungsviskosimeter vorgesehenen Messungen von Breiner und Schurz /11/ an Polyvinylacetat-Lösungen führten zu einer interessanten Deutung ihrer Amplitudenabhängigkeit als Übergang von der Netzwerk-Verformung zur -Zerreißung. Normalspannungsmessungen an Polyäthylen-Schmelzen sind von Sakamoto und Porter /70/ durchgeführt worden. Die Meßergebnisse am System Kegel-Platte stimmen gut mit denen am Parallelplatten-System überein. Die entsprechenden Messungen von Broadbent und Lodge /13/ an Siliconölen und Polyisobutylengemischen in einer Couette-Strömung sind wegen des Einflusses der Wandbohrungen mit Fehlern behaftet.

2. 223 Messung von nichtlinear-viskoelastischen Größen

Bisher sind erst wenige experimentelle Untersuchungen über die nichtlineare Viskoelastizität bekannt geworden. Zwar hat schon 1966 Philipphoff /64/ mit einem eigens für diesen Zweck konstruiertem Gerät die Amplitudenabhängigkeit der viskoelastischen Module von einigen Polymerlösungen gemessen, jedoch sind diese Messungen anscheinend später nicht fortgesetzt worden. Später haben McDonald, Marsh und Ashare /51/ das nichtlineare Verhalten von Polystyrol-Lösungen untersucht. Nicht durch Sinusverformung, sondern durch Relaxationsmessungen nach stationärer Scherung an Polystyrolen haben Sakai, Fukaya und Nagasawa /69/ nichtlineare Abhängigkeit vom vorausgegangenen Schergefälle $\dot{\gamma}$ festgestellt. Umfangreiche Untersuchungen der Rheologie von Polyisobutylendösungen haben Kataoka und Mitarbeiter /38/, /39/, /40/ gemacht. Die viskoelastischen Parameter wurden durch Überlagerung von unterschiedlicher stationärer Scherung mit einer Schwingung kleiner Amplitude bestimmt. Die sich bei genügend kleiner Schwingungsamplitude ergebende Abhängigkeit des Speicher- und Verlustmoduls von der stationären Scherung kann man als eine differentielle Darstellung der Nichtlinearität ansehen.

Eine Arbeit von Parker und Hibberd /62/ betrifft die mathematische Charakterisierung der nicht-linearen Viskoelastizität mit Hilfe von empirischen Konstanten. Die Autoren haben allerdings keine Polymere, sondern Weizenmehlteig untersucht. Das Verhalten der Teige scheint aber demjenigen von Polymeren sehr ähnlich zu sein, so daß sich das vorgeschlagene mathematische Verfahren auch auf die letzteren anwenden läßt.

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1 Meßgeräte

Für die rheologischen Messungen standen ein Weissenberg-Rheogoniometer, mehrere Rotationsviskosimeter und in der zweiten Hälfte der Laufzeit dieser Forschungsarbeit ein Balance-Rheometer zur Verfügung.

3.11 Weissenberg-Rheogoniometer

Das vorhandene Weissenberg-Rheogoniometer ist das inzwischen veraltete Modell R 12. Bei den ersten Messungen mit diesem Gerät zeigte es sich, daß seine mechanische Stabilität für die erforderliche Genauigkeit der Ergebnisse nicht ausreichte. Alle mechanischen Störungen, wie Gebäudeschwingungen und die Bewegungen der Thermostatpumpe, wurden in so starkem Maße auf das Meßsystem übertragen, daß nur eine Meßgenauigkeit von im Mittel etwa 30 % angenommen werden konnte. Außerdem ließen sich die erforderlichen Einstellungen zum Teil nicht präzise genug und nur mit großem Zeitaufwand durchführen. Dieses Gerät wurde darum für die auszuwertenden Messungen nicht benutzt.

3.12 Balance-Rheometer

Wegen der Nachteile des Weissenberg-Rheogoniometers wurden die viskoelastischen Kenngrößen mit dem Balance-Rheometer bestimmt. Durch seine Konstruktion und (weiter unten beschriebenen) Funktionsweise ist es relativ unempfindlich gegen äußere Störeinflüsse und seine Meßgenauigkeit ist nicht von labilen Einstellelementen abhängig. Bei Substanzen mit einer Viskosität unter 1 Pa s tritt allerdings ein merklicher Schlupf zwischen den beiden Teilen des Meßsystems auf, so daß die Meßergebnisse mit fallender Viskosität ungenauer werden. Bei den hier untersuchten Polymerlösungen traten solche niedrigen Viskositäten aber nicht auf.

3.13 Rotationsviskosimeter

Die reinviskose Komponente η der Viskoelastizität (Viskosität bei konstantem Schergefälle) wurde mit Rotationsviskosimetern vom Typ "Rotovisko" gemessen. Als Meßsysteme wurden konzentrische Zylinder mit der jeweiligen Viskosität angepaßten Abmessungen verwendet. Der Schergefällebereich wurde mit ca. $1 \dots 400 \text{ s}^{-1}$ den im Balance-Rheometer auftretenden Verformungsgeschwindigkeiten angepaßt.

Die reinelastische Komponente G (Schubmodul) sollte mit dem Elastizitätsmeßzusatz zum "Rotovisko" bestimmt werden. Leider stellte sich heraus, daß die mittlere Relaxationszeit der zuerst untersuchten Polyisobutylene lösungen niedriger und mittlerer Konzentration kleiner als die Zeitkonstante des Meßgeräts war und somit keine relevanten Meßergebnisse zu erhalten waren. Es wurde darum generell auf die Messung von G verzichtet. Wie bereits weiter oben erwähnt, haben Müller und Schurz /58/ mit der gleichen Apparatur bei allerdings hochkonzentrierten Lösungen offenbar einigermaßen zuverlässige Werte für den Schubmodul G ermittelt.

3.2 Substanzen

Für die Untersuchungen wurden Polyisobutylene verschiedenen Polymerisationsgrades von der Firma BASF, Ludwigshafen, mit den Bezeichnungen Oppanol B 3, B 15, B 50, B 100 und B 200 verwendet. Als Lösungsmittel wurde Dekalin be-

nutzt, weil durch dessen hohen Siedepunkt garantiert war, daß während der Messung keine merkliche Konzentrationsänderung durch Verdunstung des Lösungsmittels eintreten konnte. Die Lösungen wurden folgendermaßen hergestellt: In einen Glaskolben wurde das Lösungsmittel eingefüllt, seine Masse durch Wiegen des leeren und des gefüllten Kolbens festgestellt und daraus die zur Herstellung einer bestimmten Konzentration benötigte Menge von Oppanol berechnet. Das Oppanol wurde mechanisch zerkleinert und unter Schwenken des Kolbens maschinell weiter geschwenkt, bis die Lösung homogen war, was je nach Konzentration der Lösung einige Tage oder Wochen dauerte. Die Konzentration ist wie üblich als Gramm gelöste Substanz pro Kubikzentimeter Lösung angegeben. Der Umweg über die Massenbestimmung statt der direkten Volumenmessung beim Ansetzen der Lösung wurde deshalb gewählt, weil ein bis zum Eichstrich gefüllter Meßkolben kein Schwenken der Lösung zuließe und das Umfüllen eines abgemessenen Volumens zu größeren Fehlern geführt hätte.

Eine Zuordnung der Molekulargewichte zu den Bezeichnungen B 3 bis B 200 der Oppanole ist recht unsicher. Die Angaben in den Datenblättern der BASF, Ausgaben 1970 und 1971, weichen z. T. erheblich von den von Zosel, Meß- und Prüflaboratorium der BASF /113/ oder von Schurz und Mitarbeitern /76/ ermittelten Werten ab.

Mittleres Molekulargewicht

Oppanol	nach BASF-Datenblättern	nach Zosel	nach Schurz
B 3	820	4 000	
B 15	13000 bzw. 95000 ^{*)}	112 000	
B 50	380 000	393 000	330 000
B 100	1 300 000	1 300 000	1 100 000
B 200	4 700 000	2 000 000	3 800 000

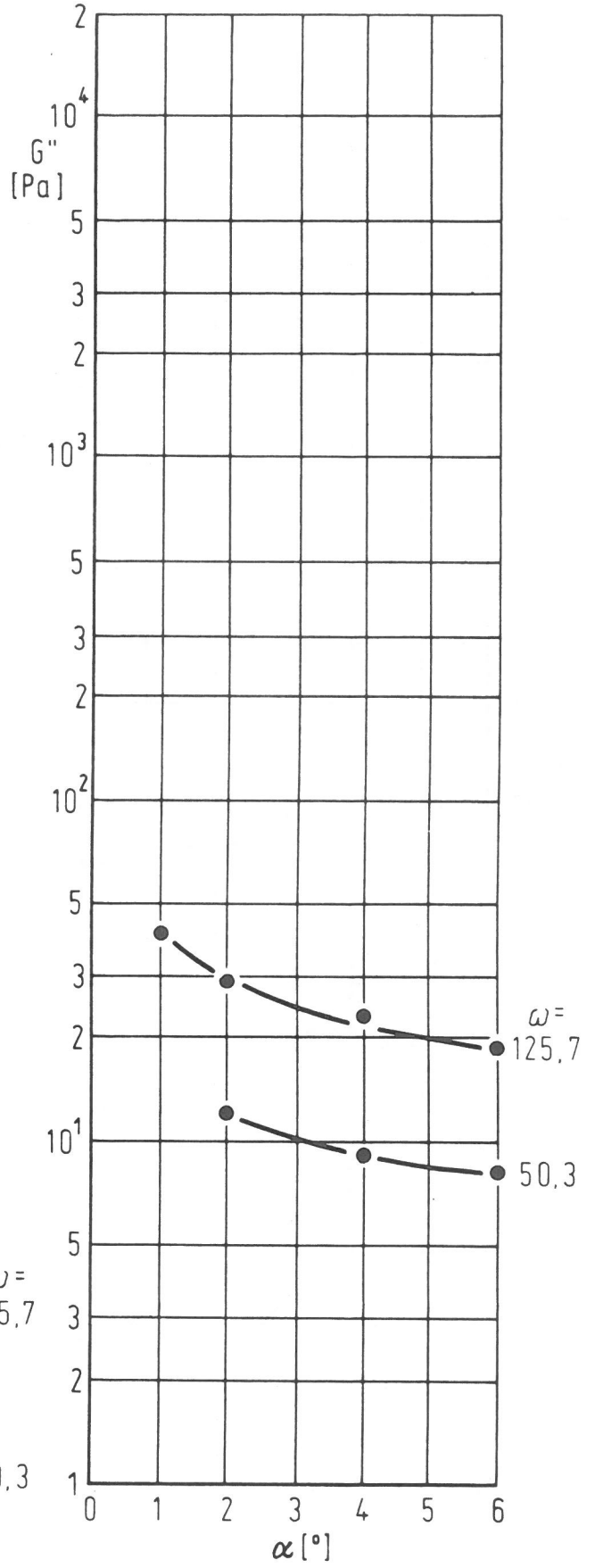
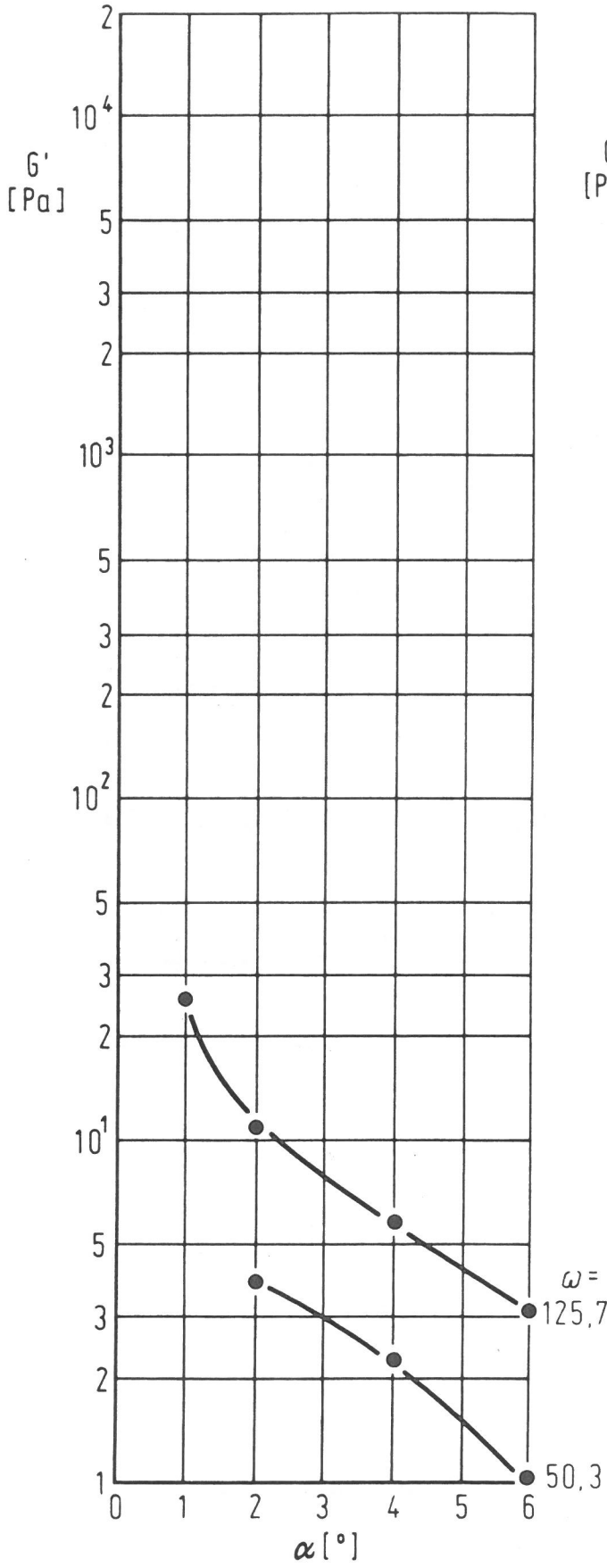
^{*)} zwei verschiedene Bestimmungsmethoden

Tabelle 1

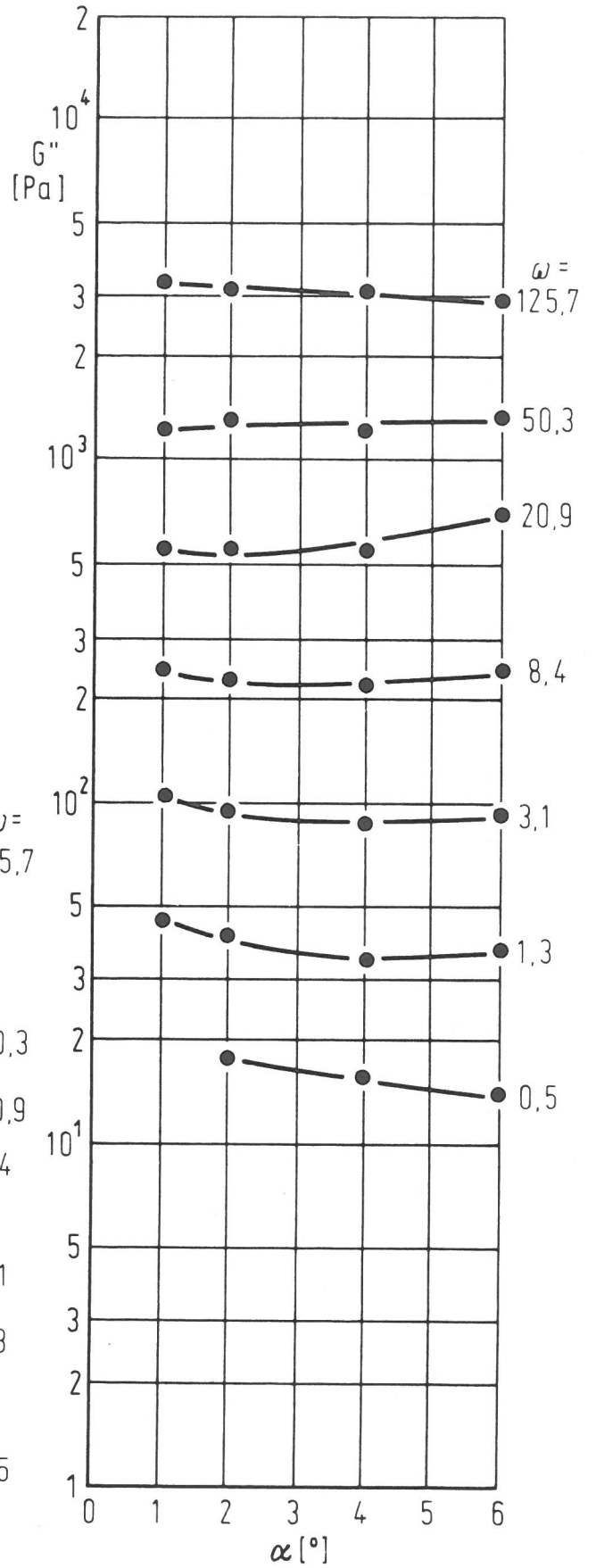
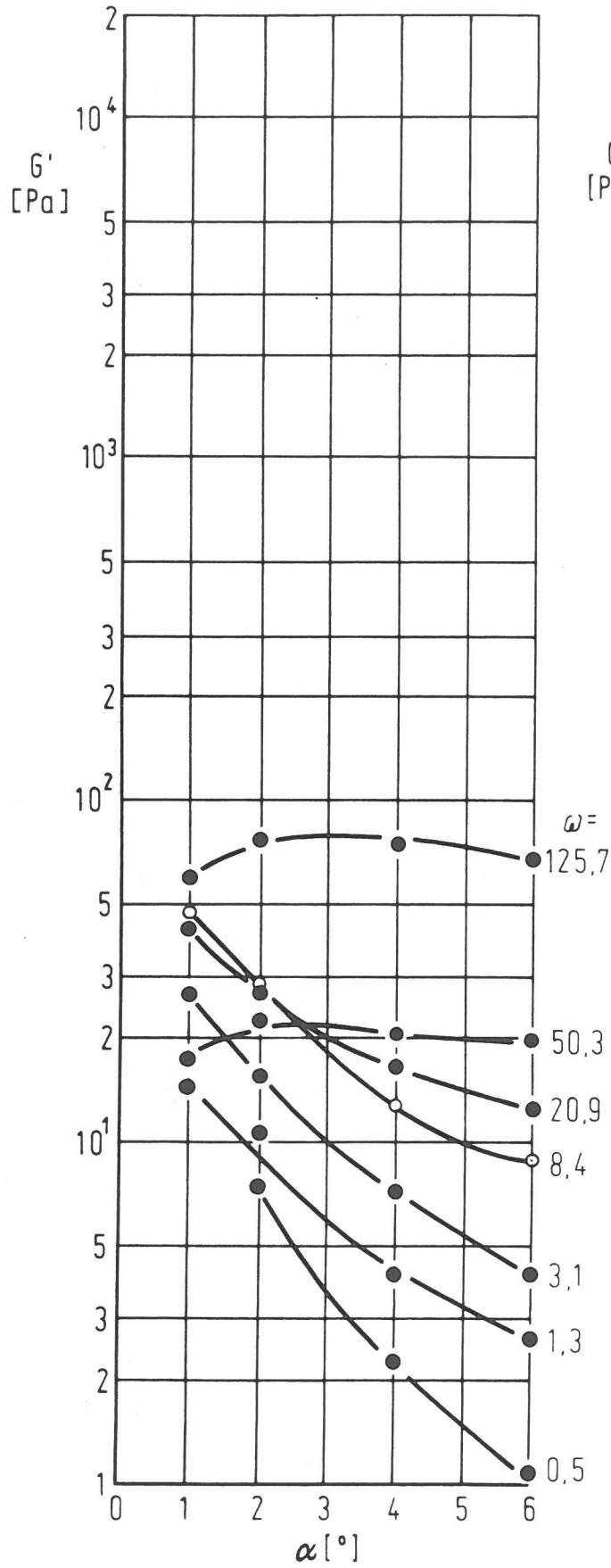
3.3 Meßergebnisse

Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von $20^{\circ} \text{C} \pm 0,03 \text{ K}$ vorgenommen. Auf den folgenden Seiten sind die Meßergebnisse in Diagrammform zusammengestellt. Die viskoelastischen Module G' und G'' , die über dem Kippwinkel α zwischen den beiden Achsen des Balance-Rheometer-Meßsystems aufgetragen sind, ergeben sich aus den gemessenen Drehmomenten durch Umrechnung mittels der für linear viskoelastische Substanzen geltenden Formeln. Auf das Problem, wie diese Größen für den hier vorliegenden Fall von nicht-linear viskoelastischen Flüssigkeiten zu bewerten sind, wird im Abschnitt 4 dieses Berichts näher eingegangen. Für die Diskussion der Ergebnisse werden die vorliegenden Kurven benutzt, da eventuelle Korrekturen davon abhängig wären, auf welche Weise die nur für linear viskoelastische Substanzen vorliegende Definition von G' und G'' auf nichtlineare Viskoelastizität erweitert wird.

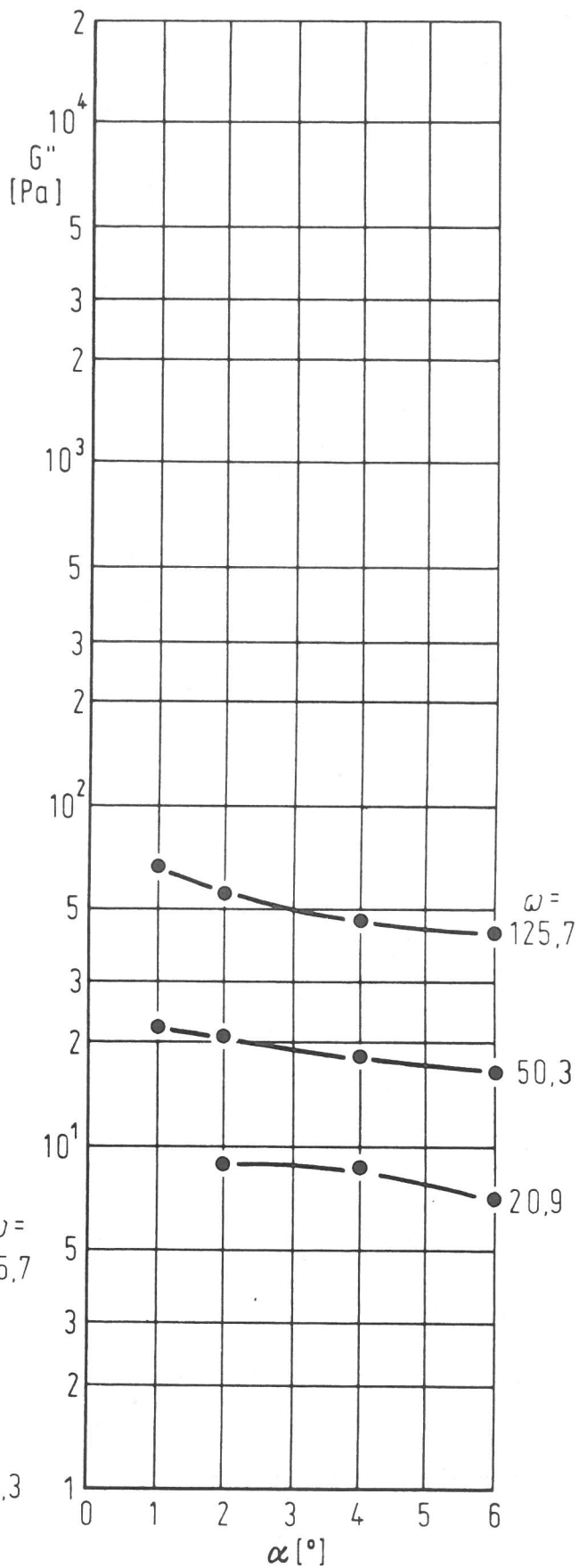
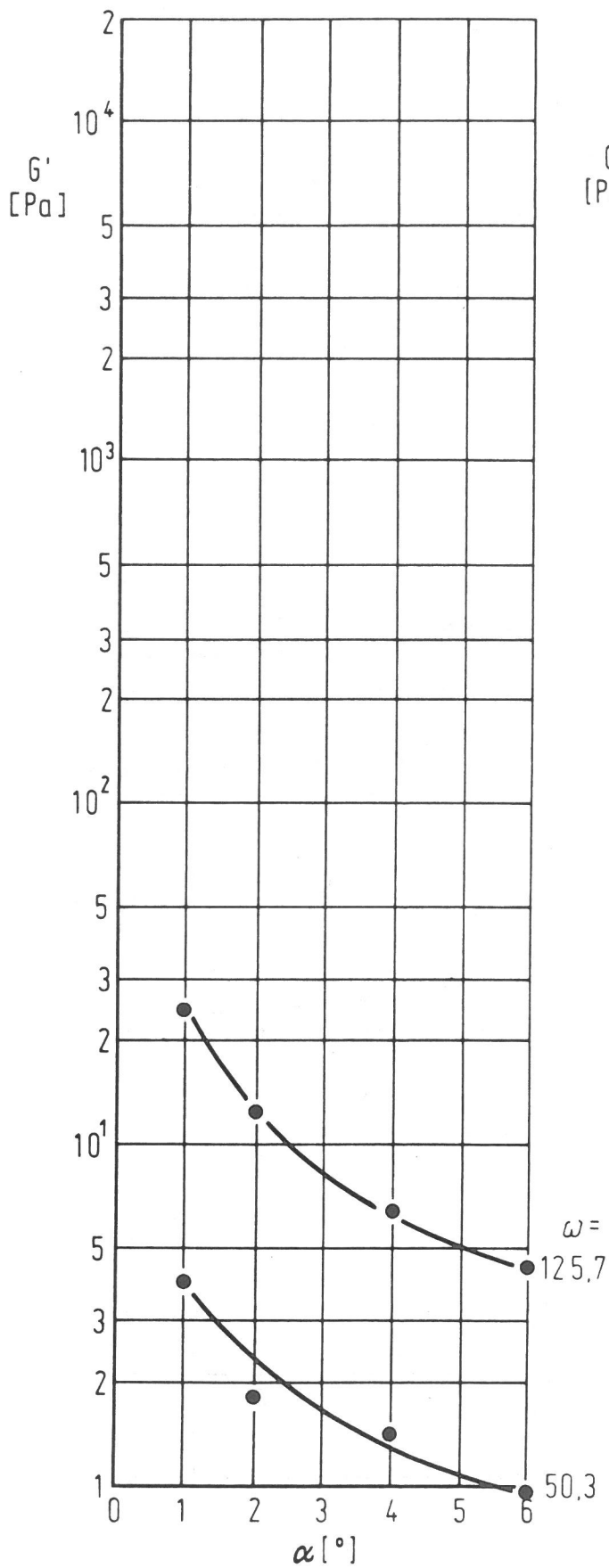
Oppanol B 3 50%



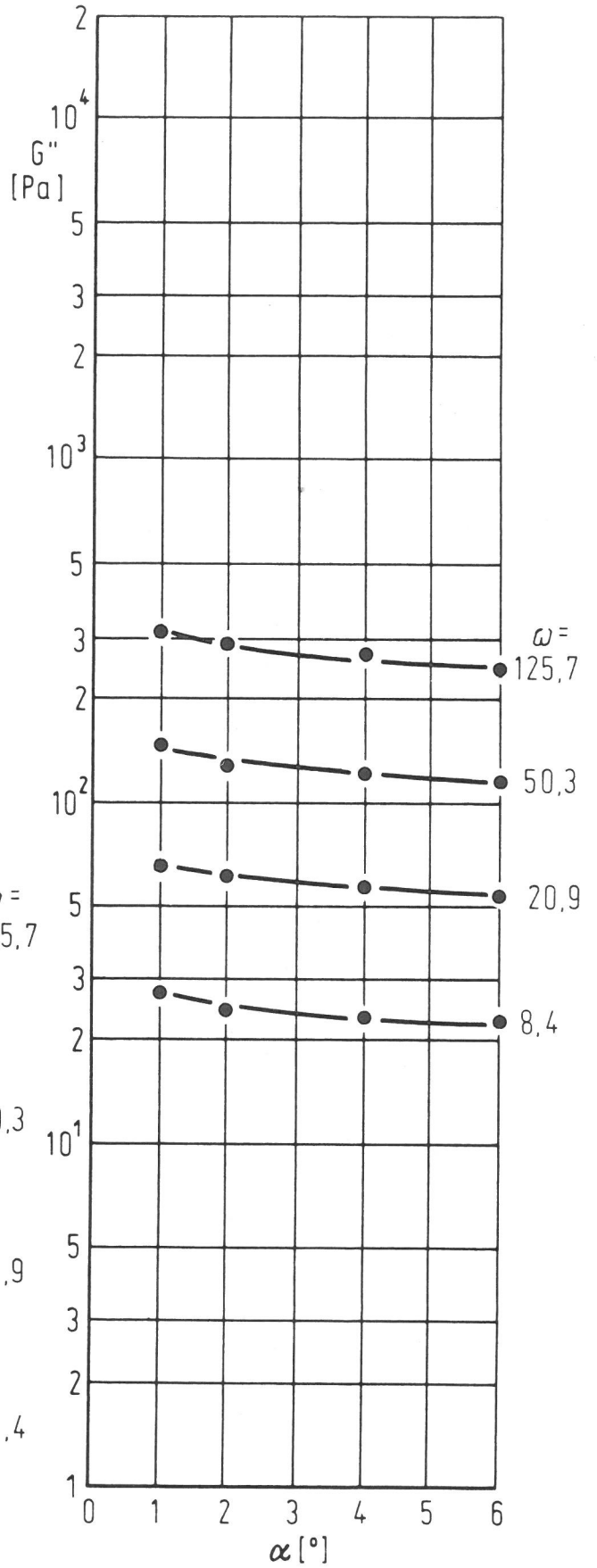
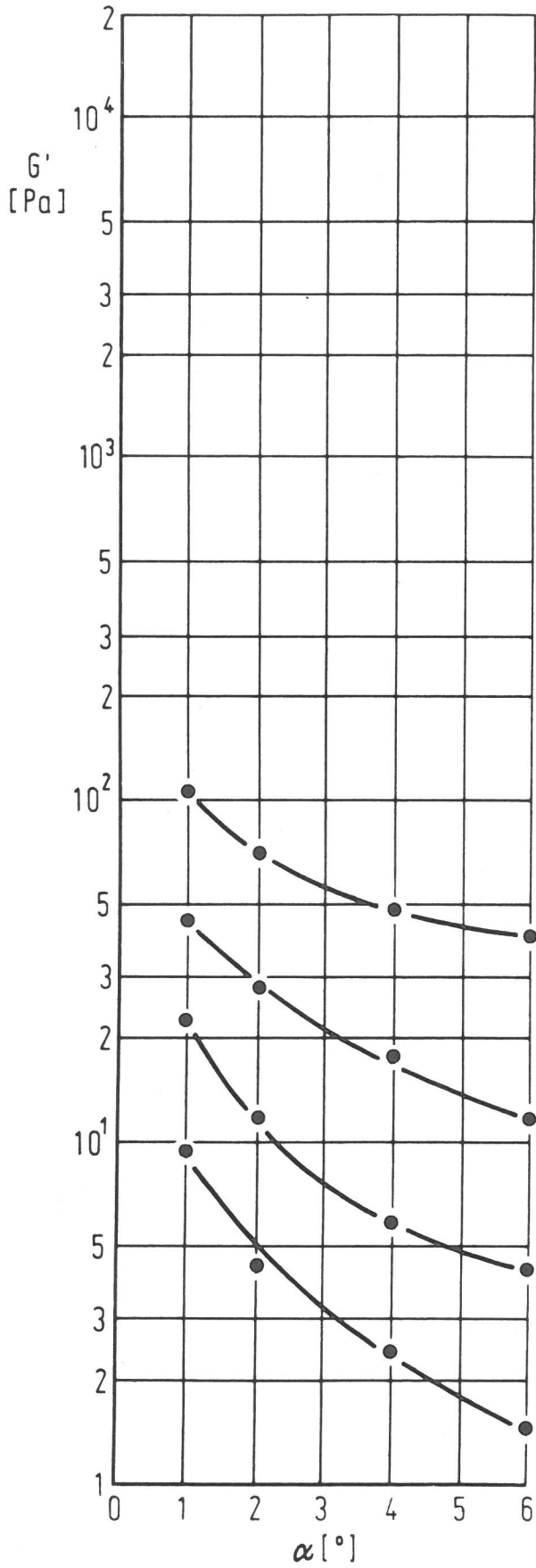
Oppanol B 3 ungelöst



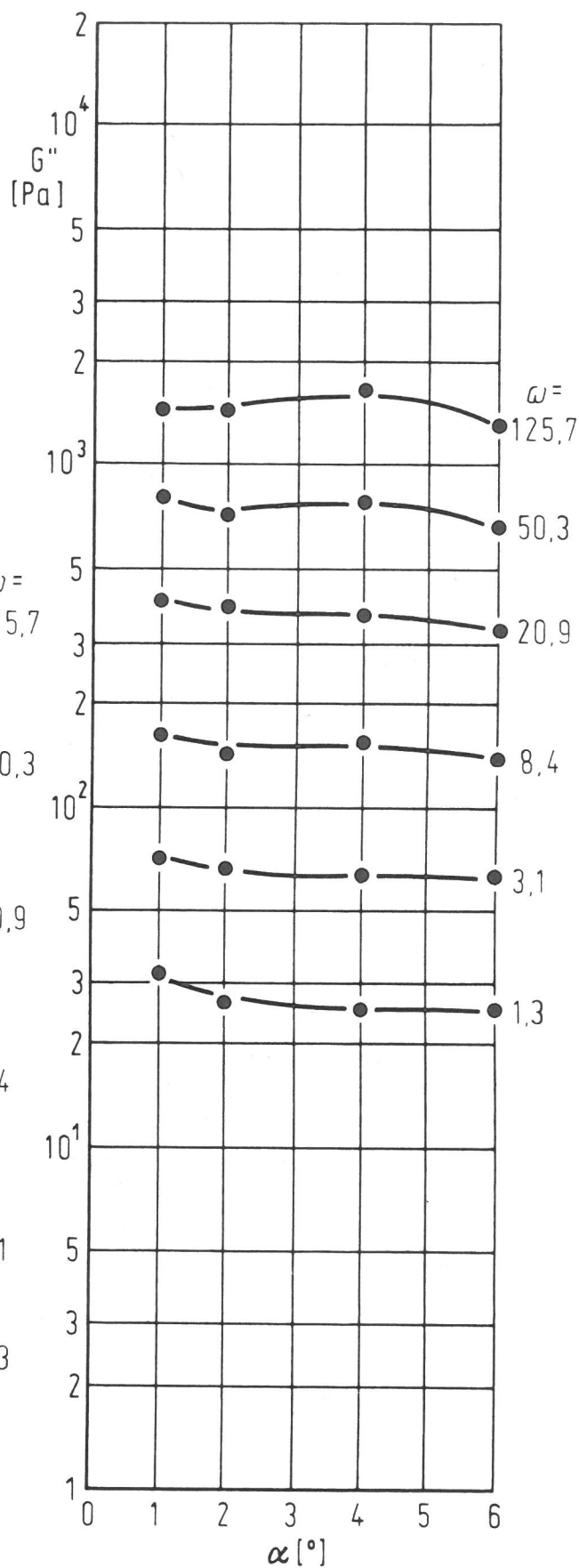
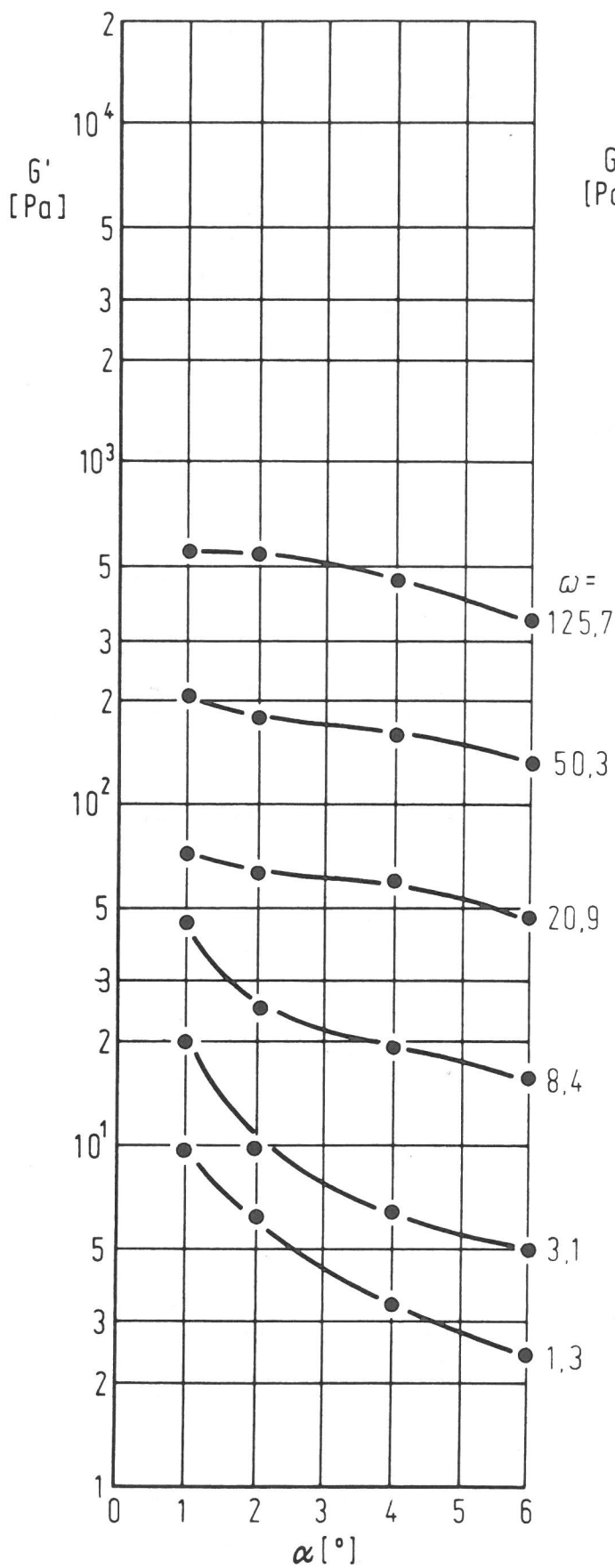
Oppanol B15 15%



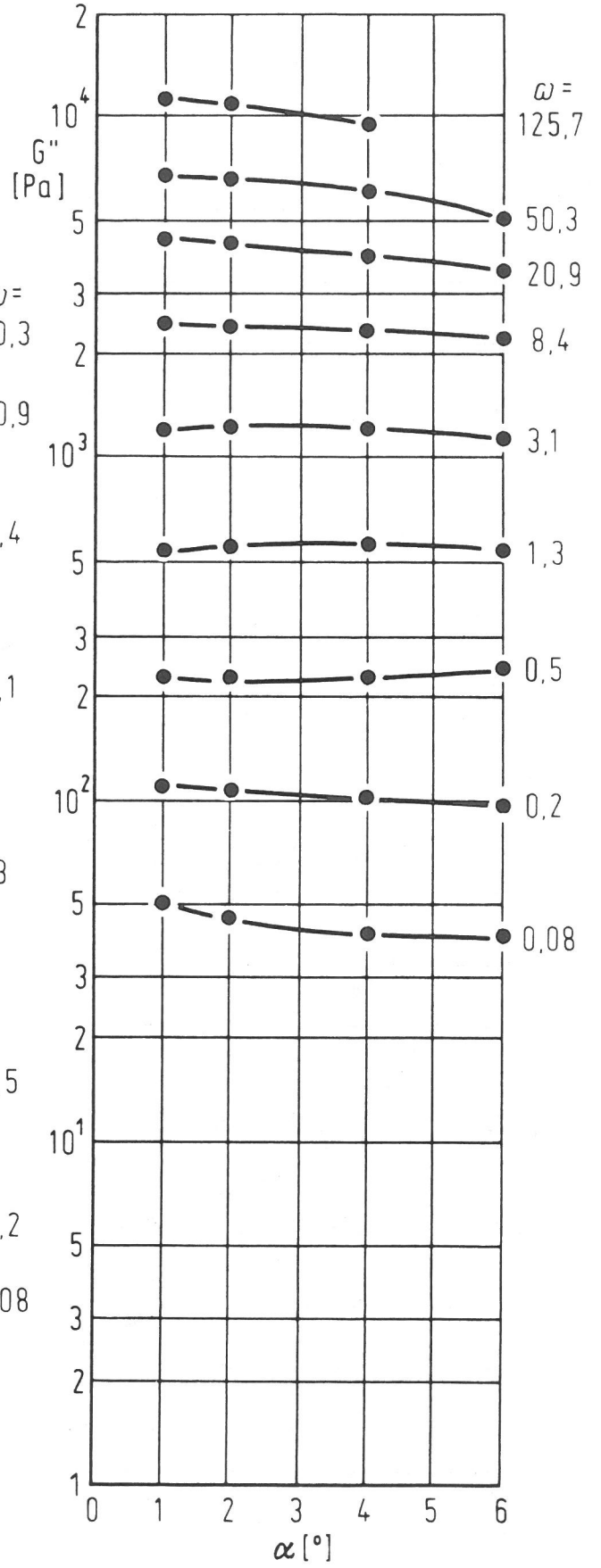
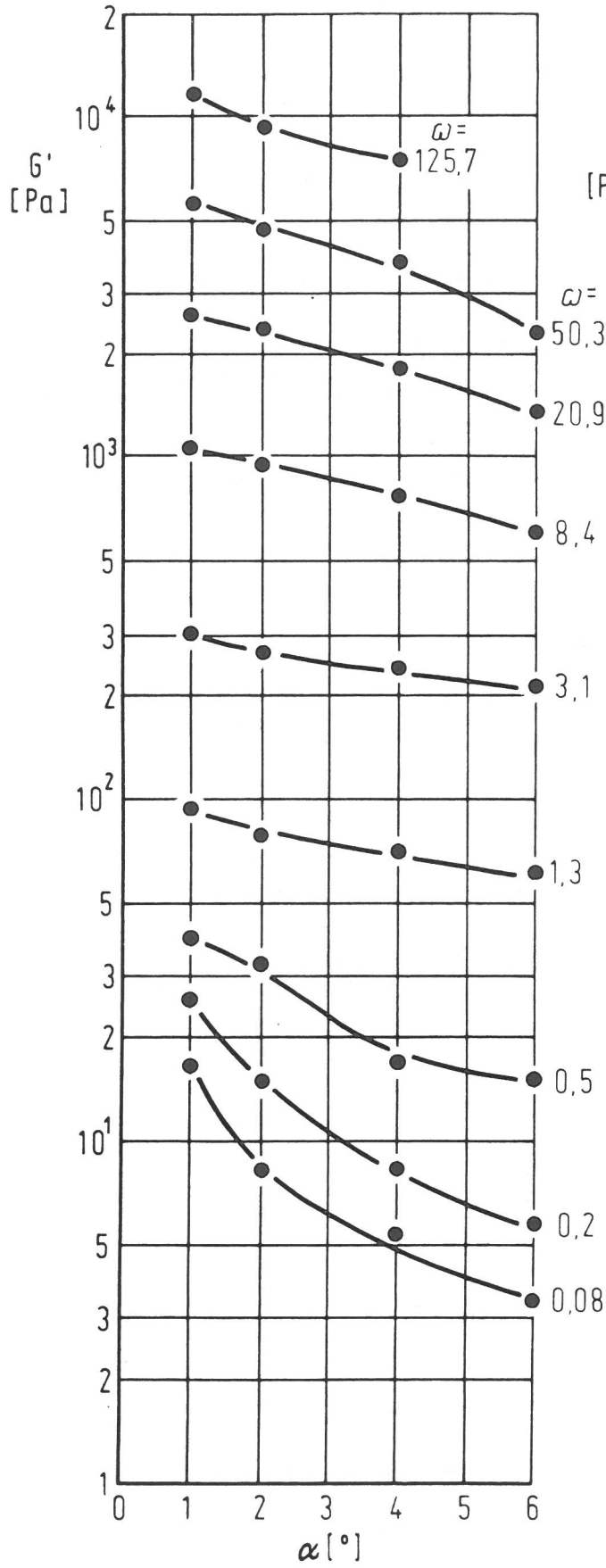
Oppanol B 15 25%



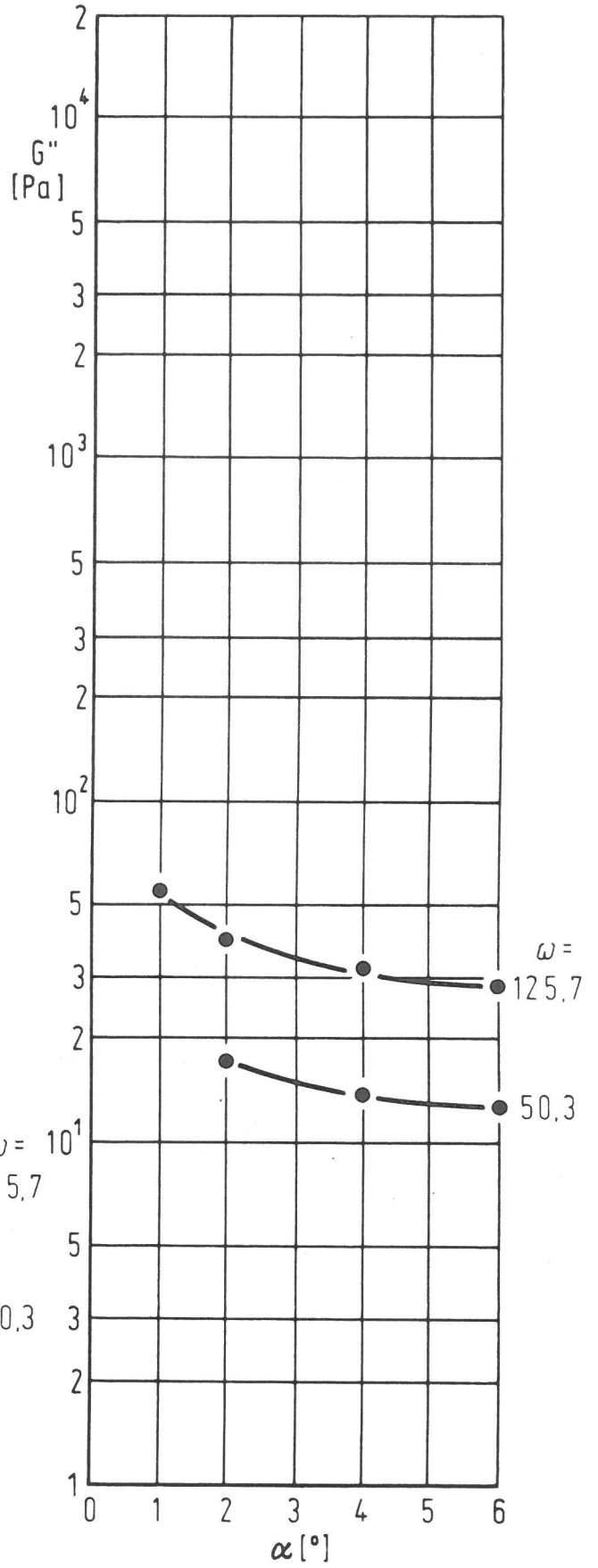
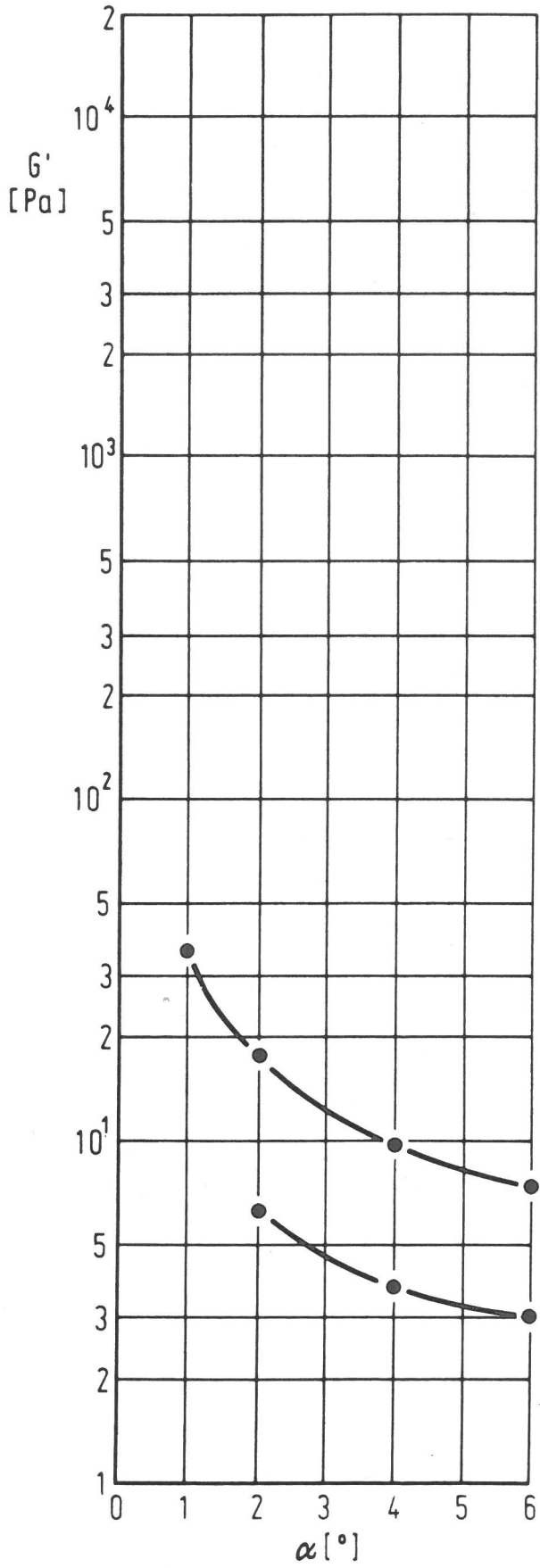
Oppanol B 15 35%



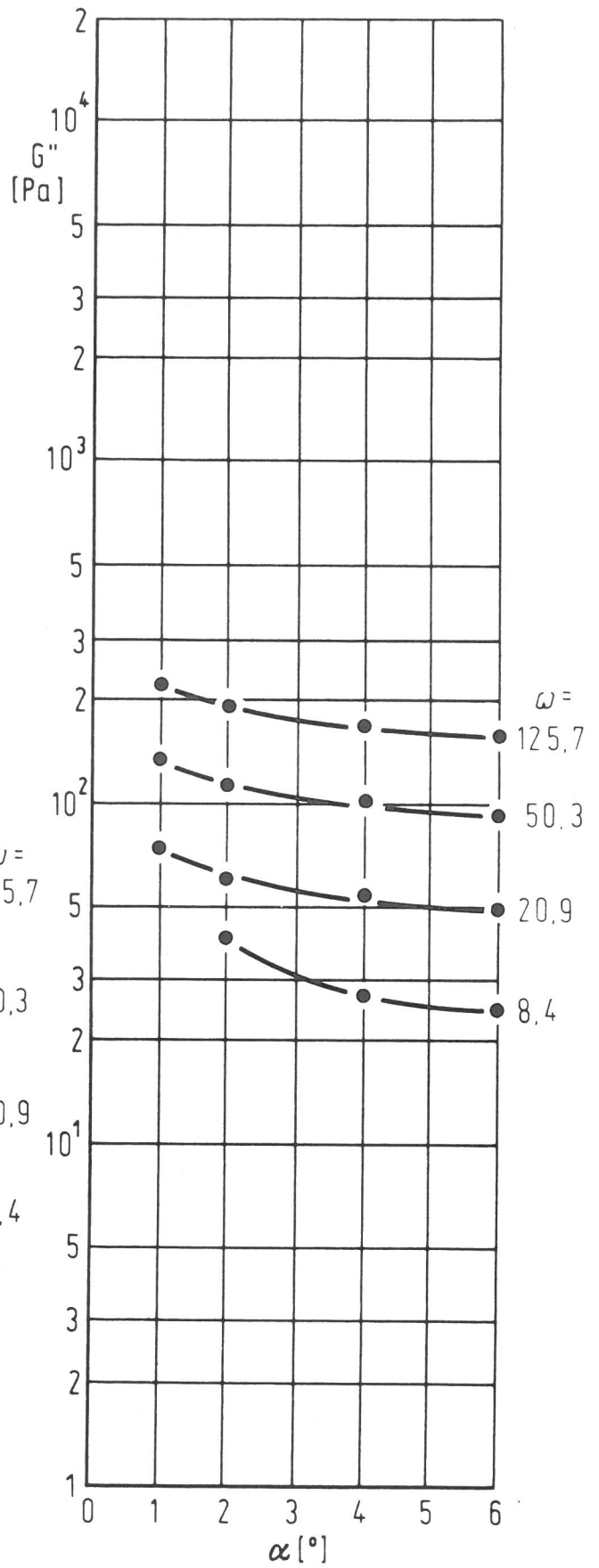
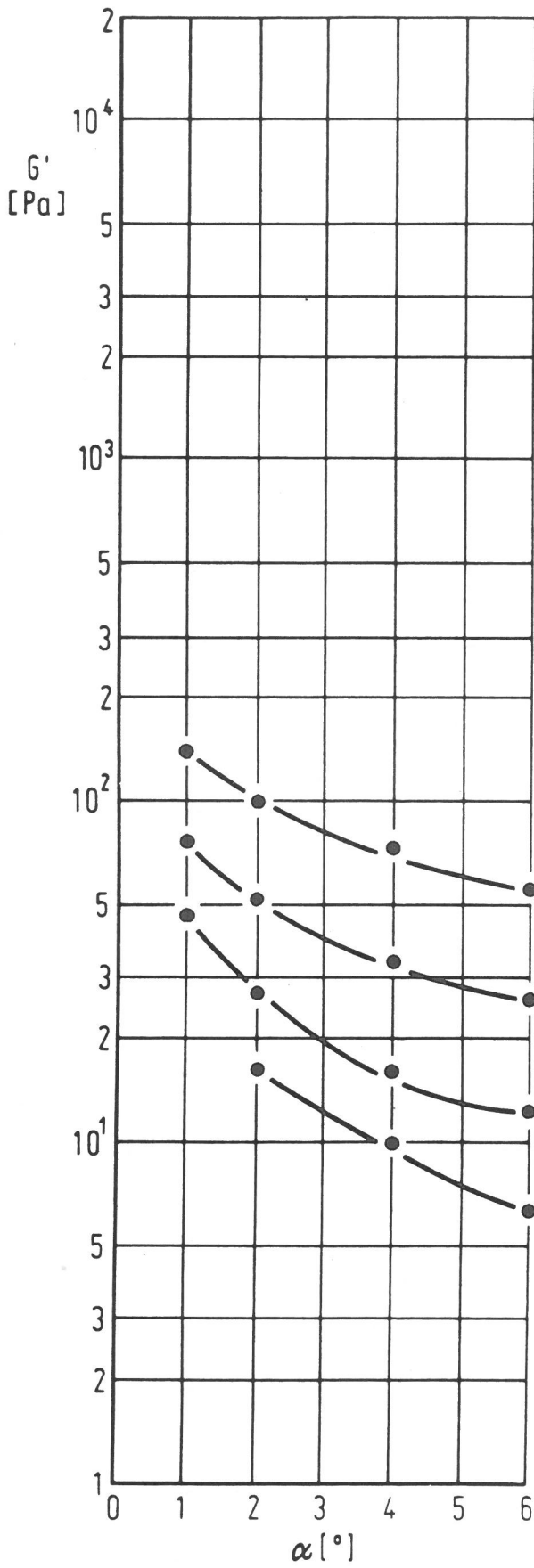
Oppanol B15 50%



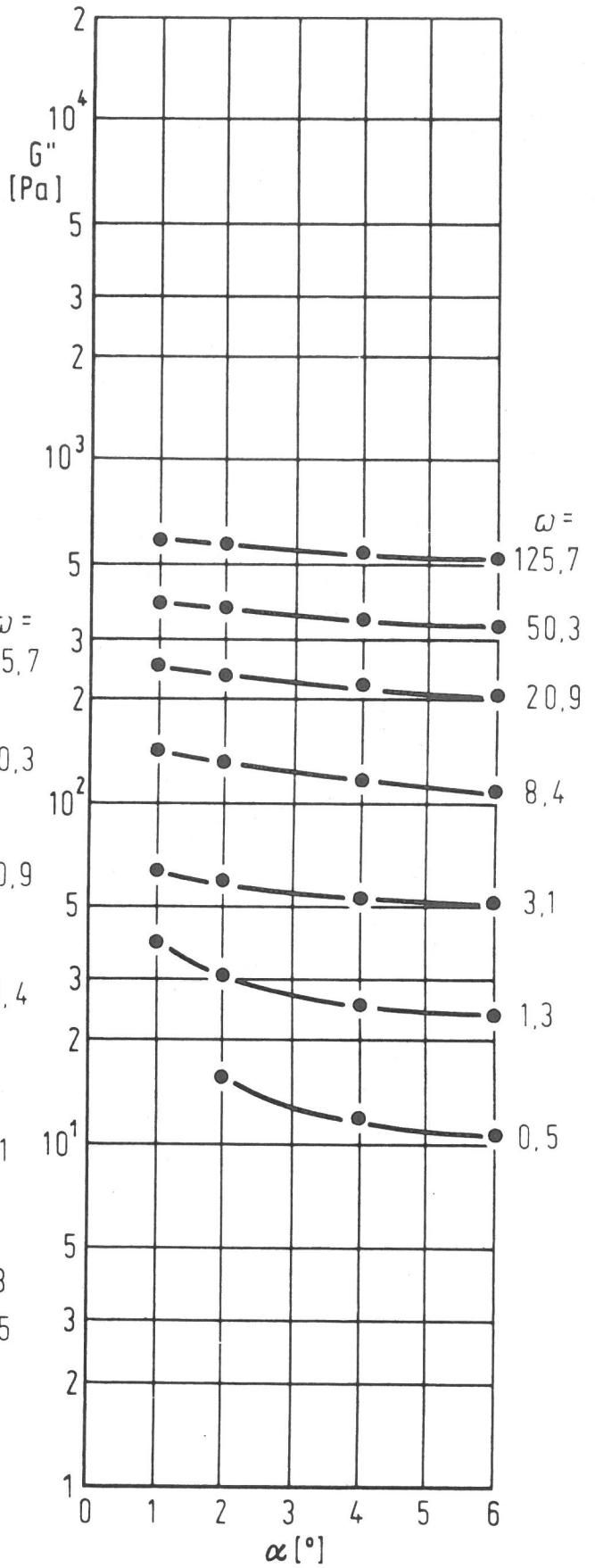
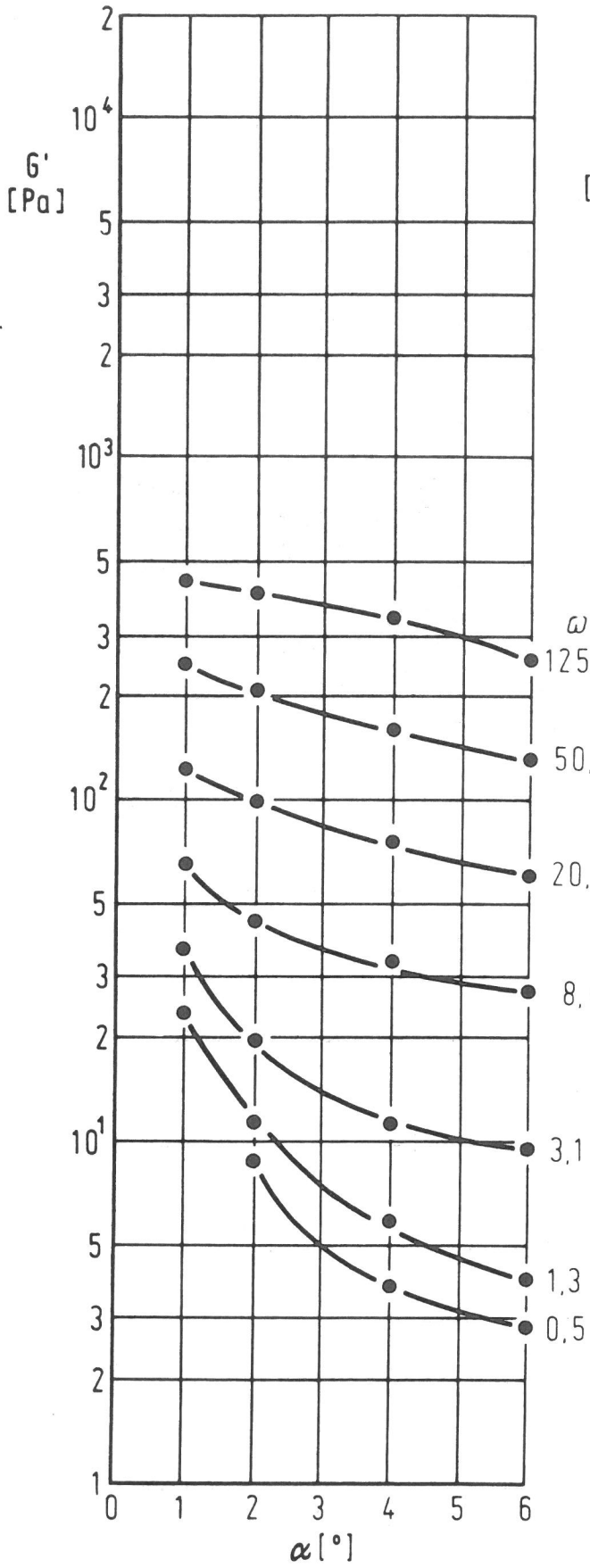
Oppanol B 50 5%



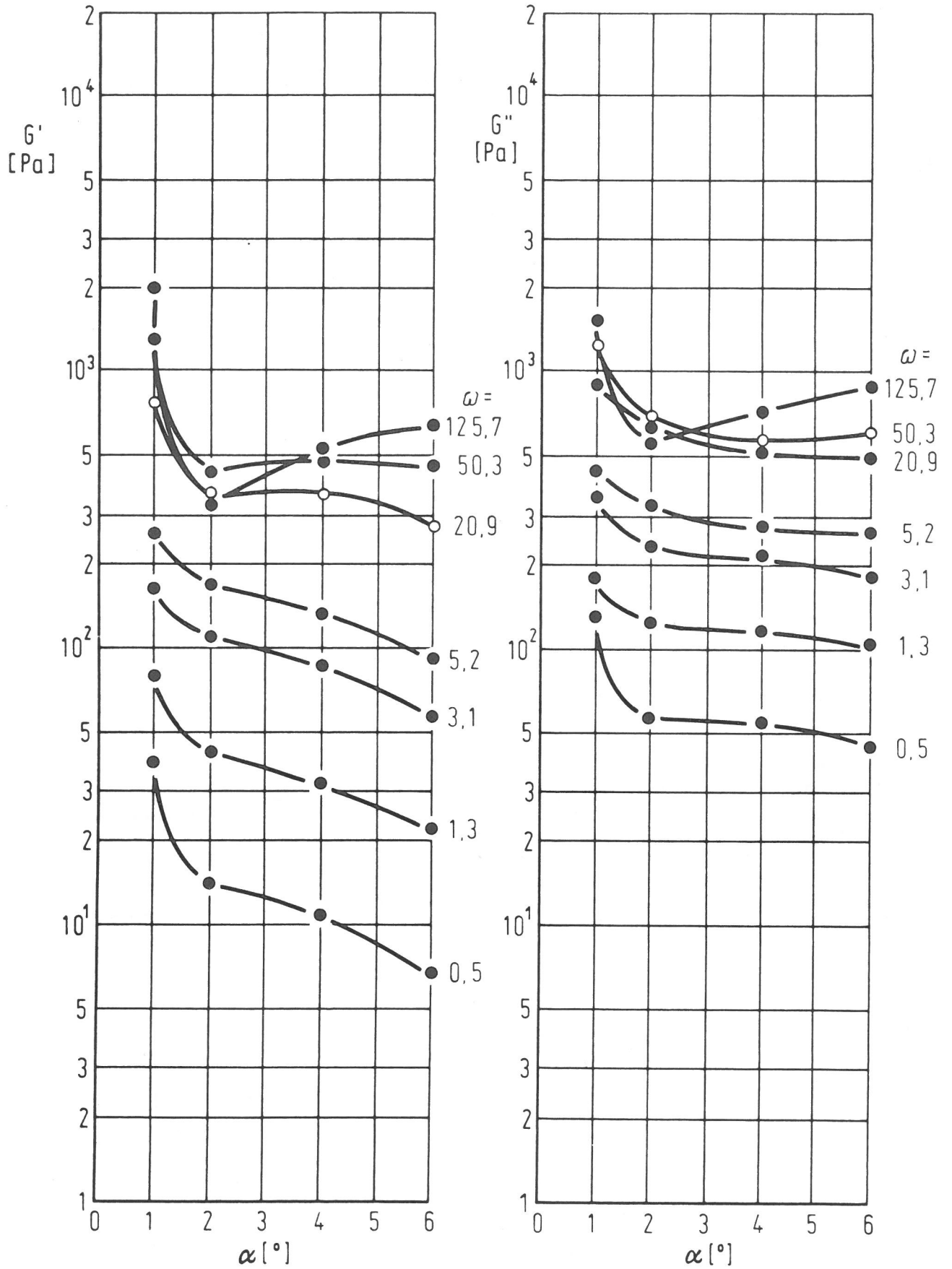
Oppanol B 50 10%



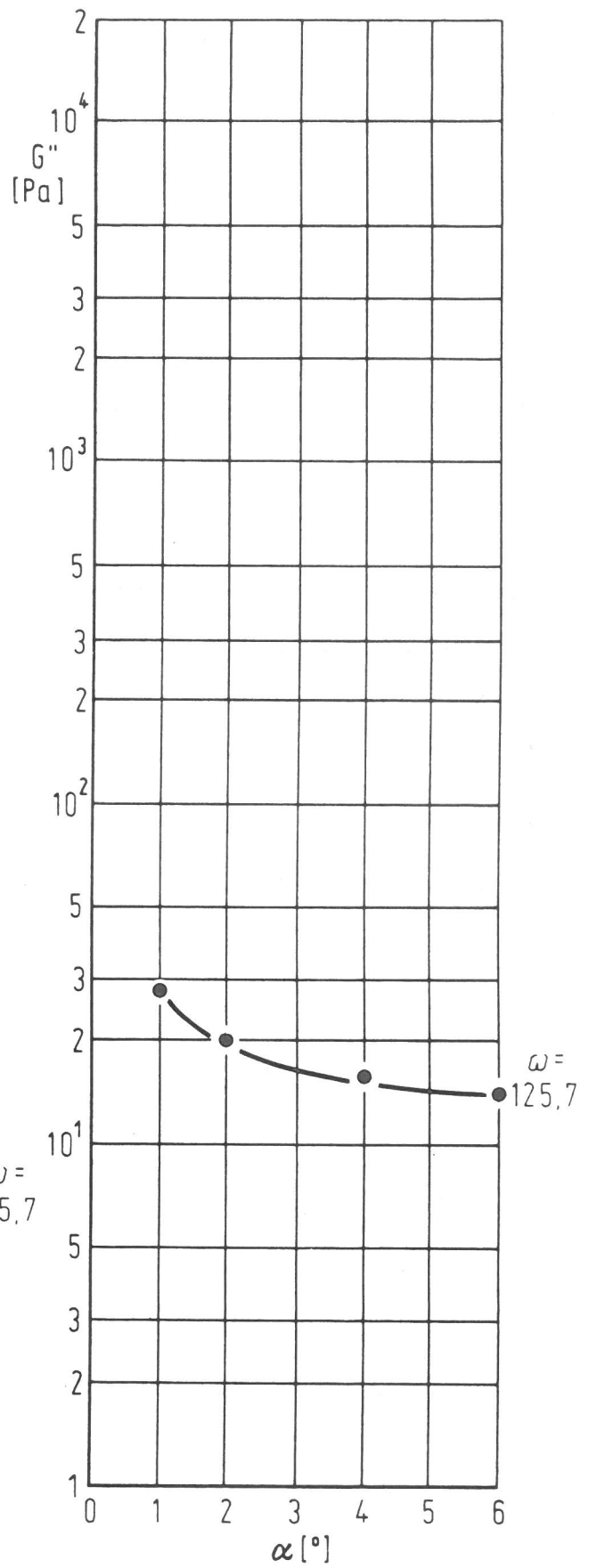
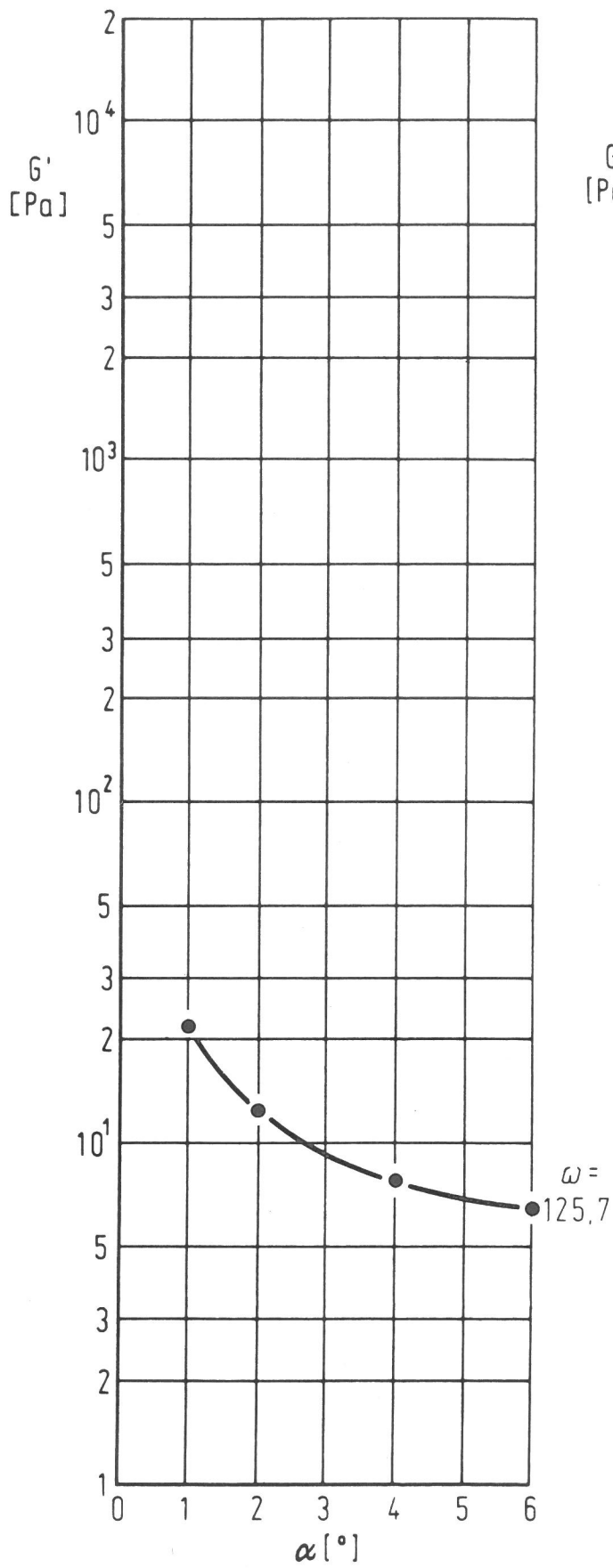
Oppanol B 50 15%

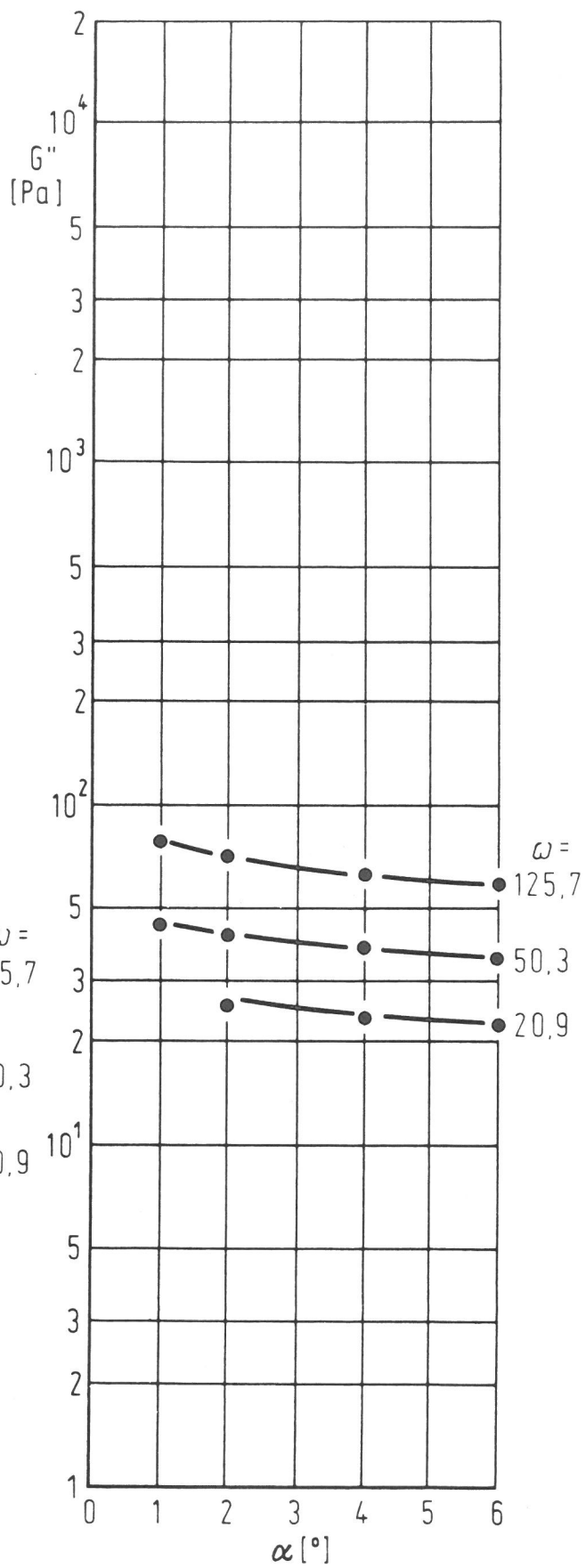
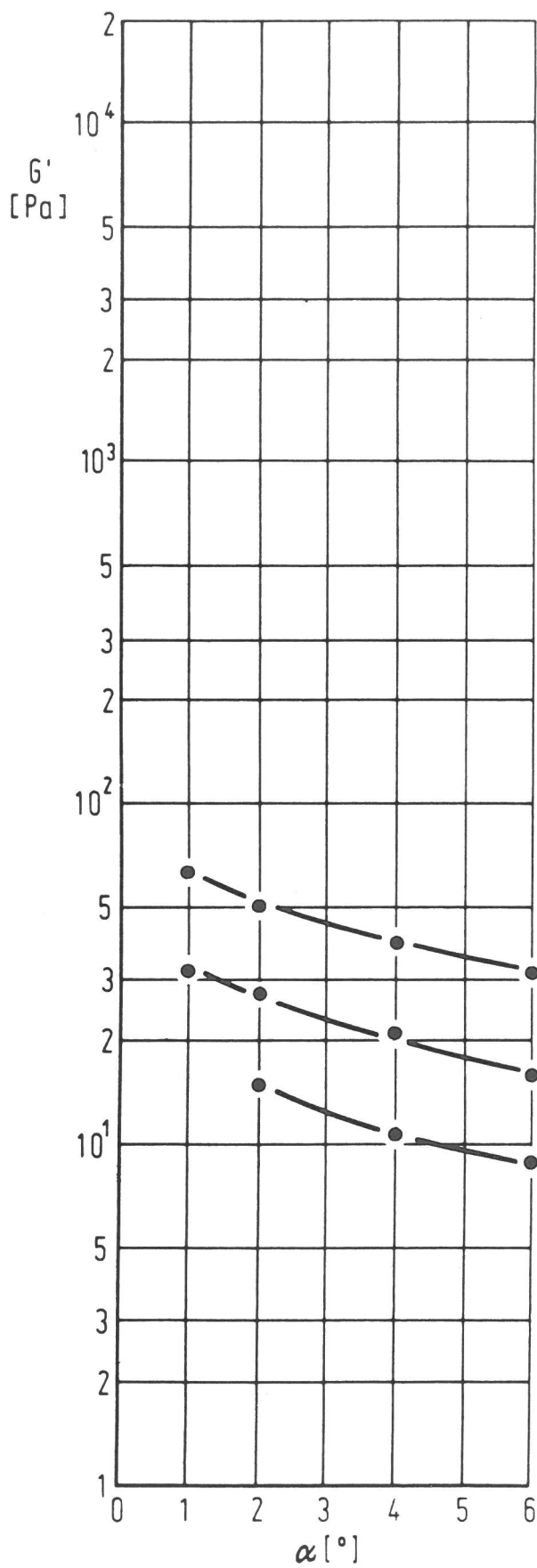


Oppanol B 50 20%

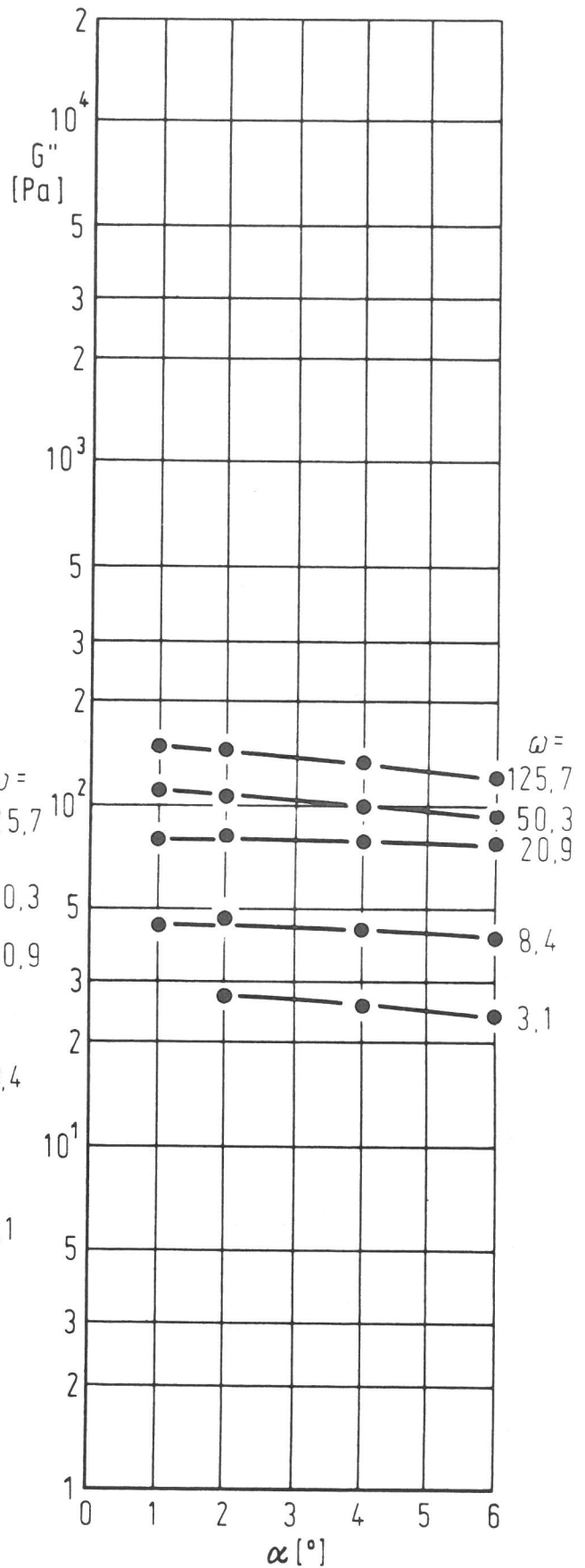
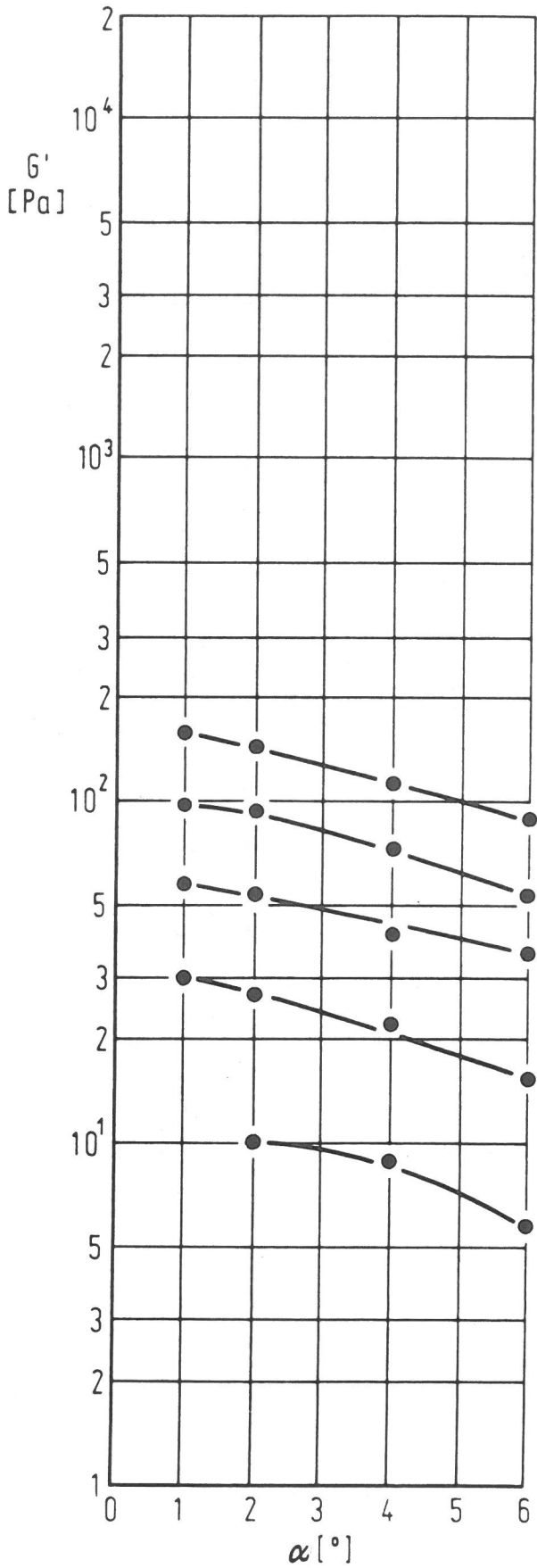


Oppanol B 100 2%

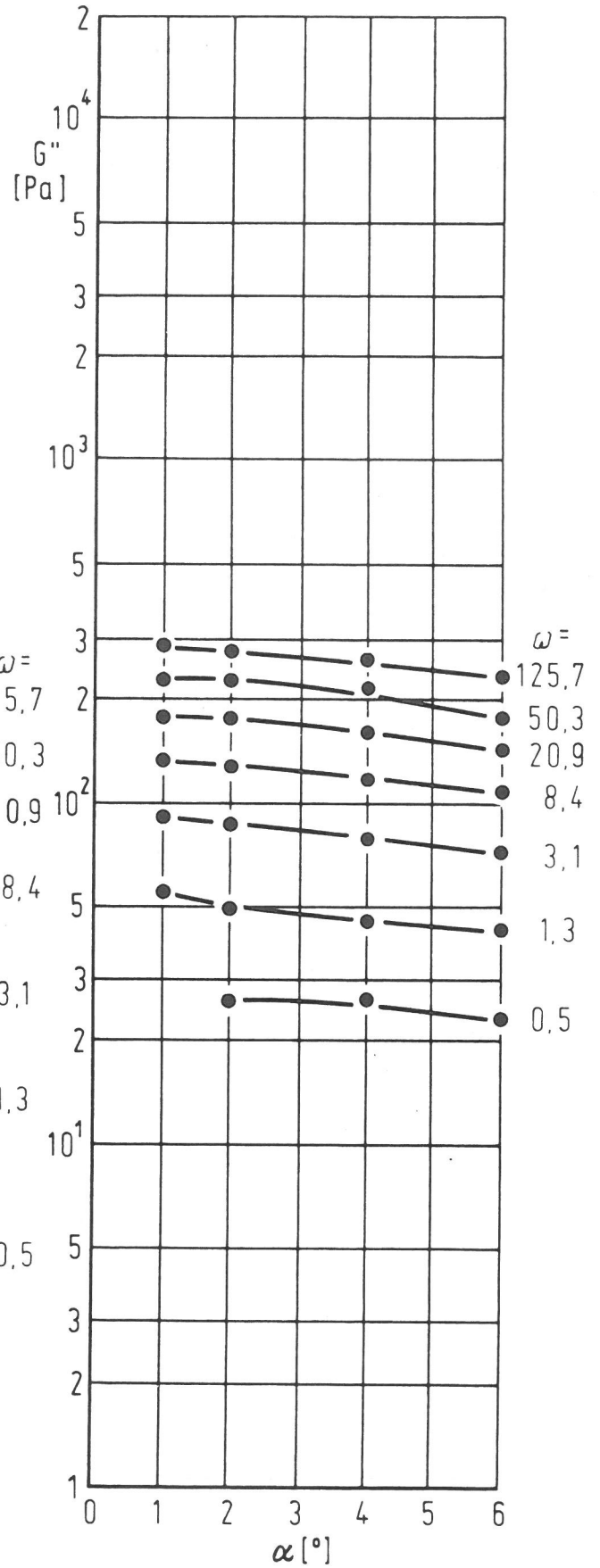
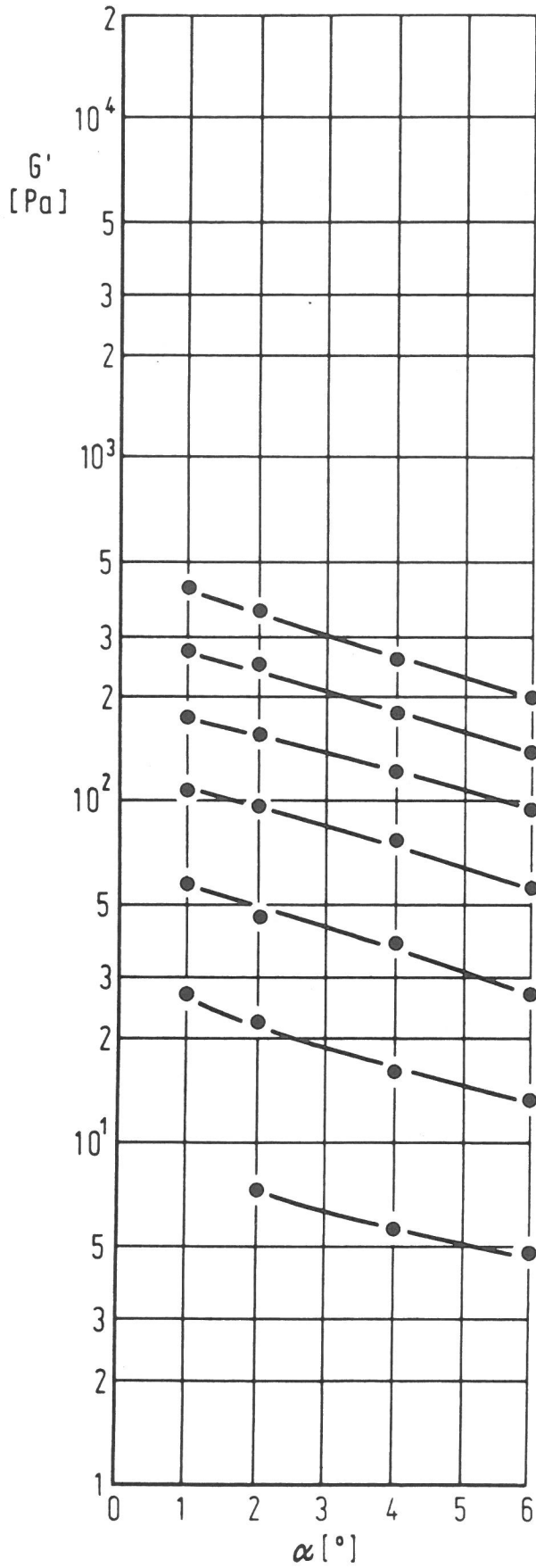




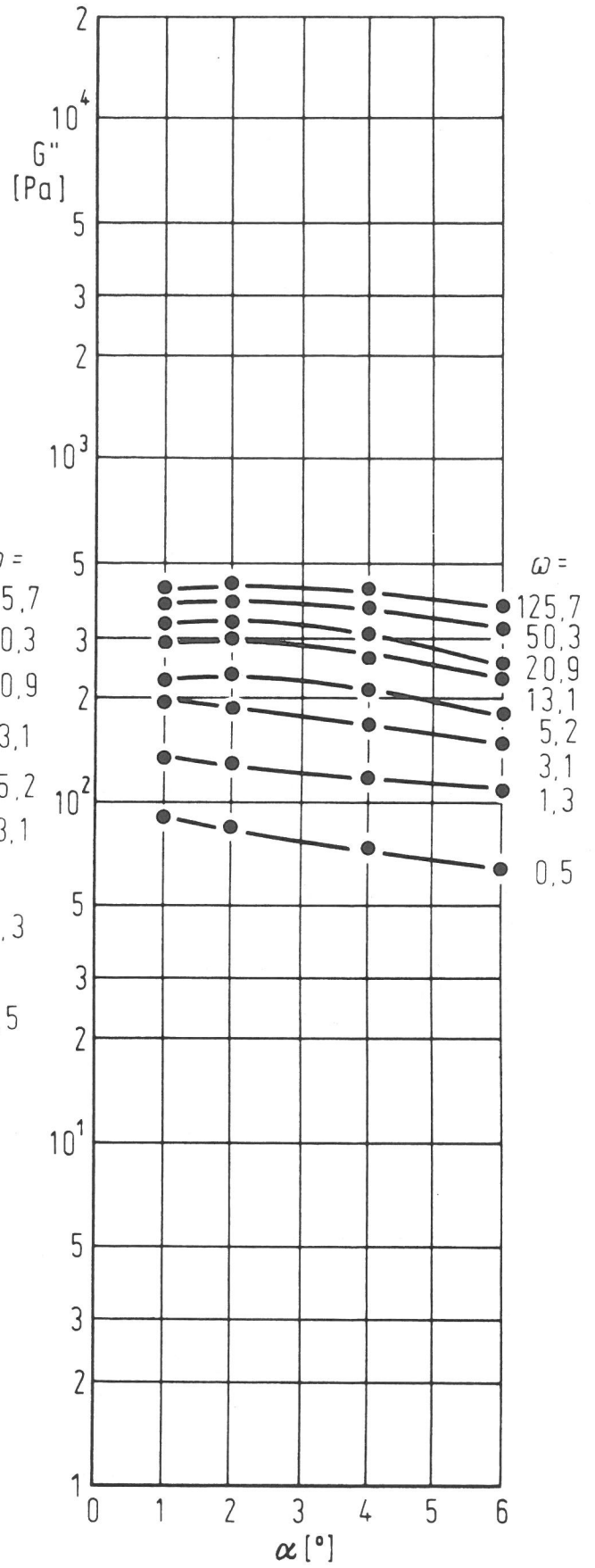
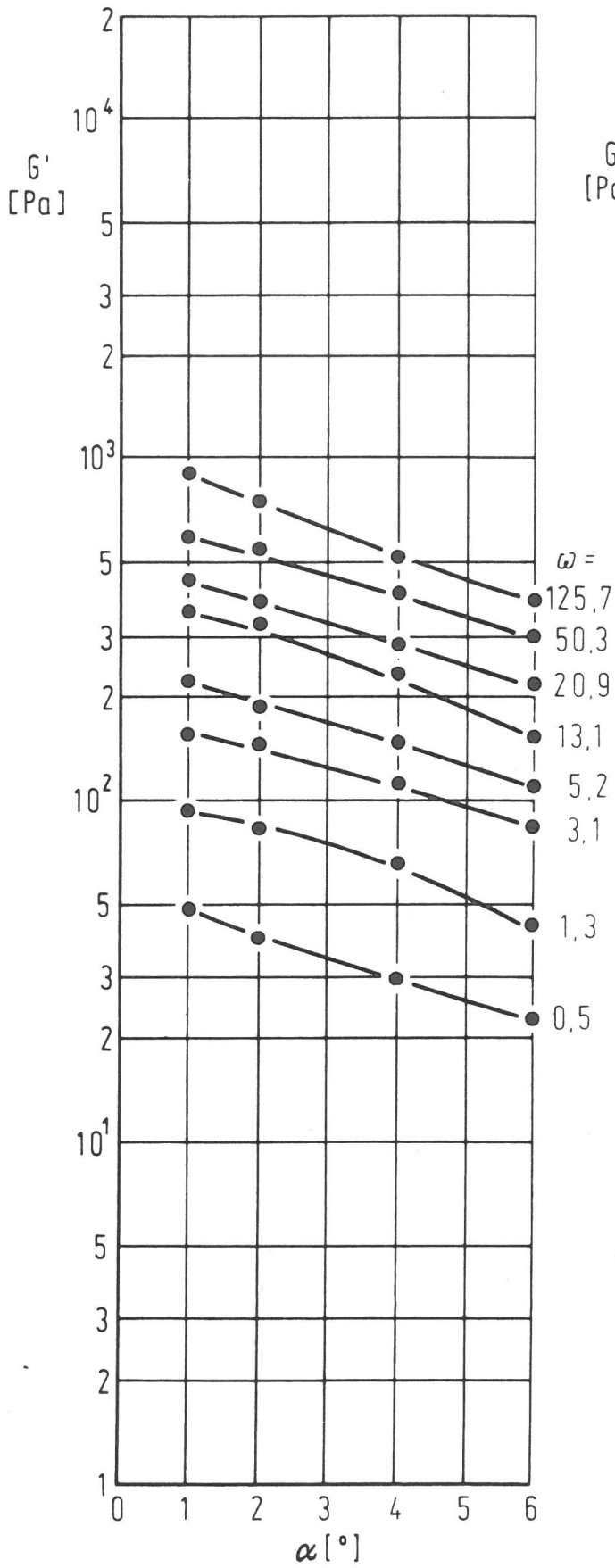
Oppanol B_100_6%



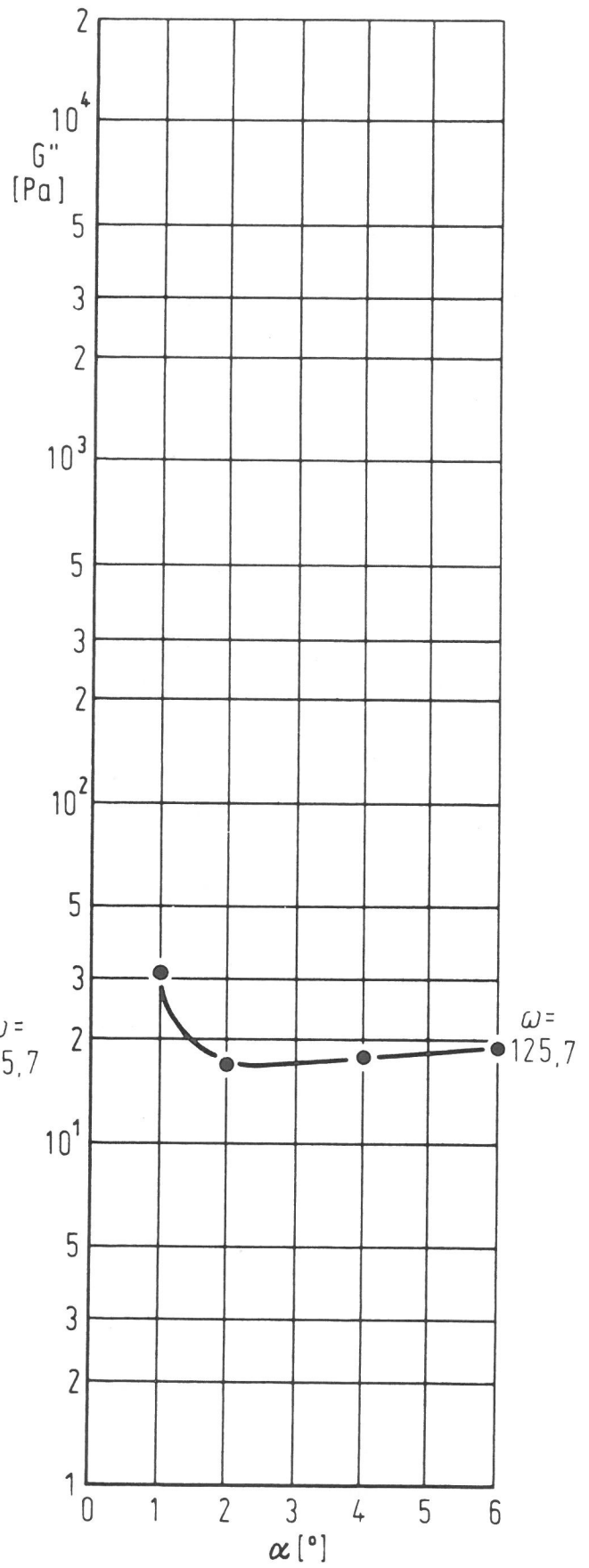
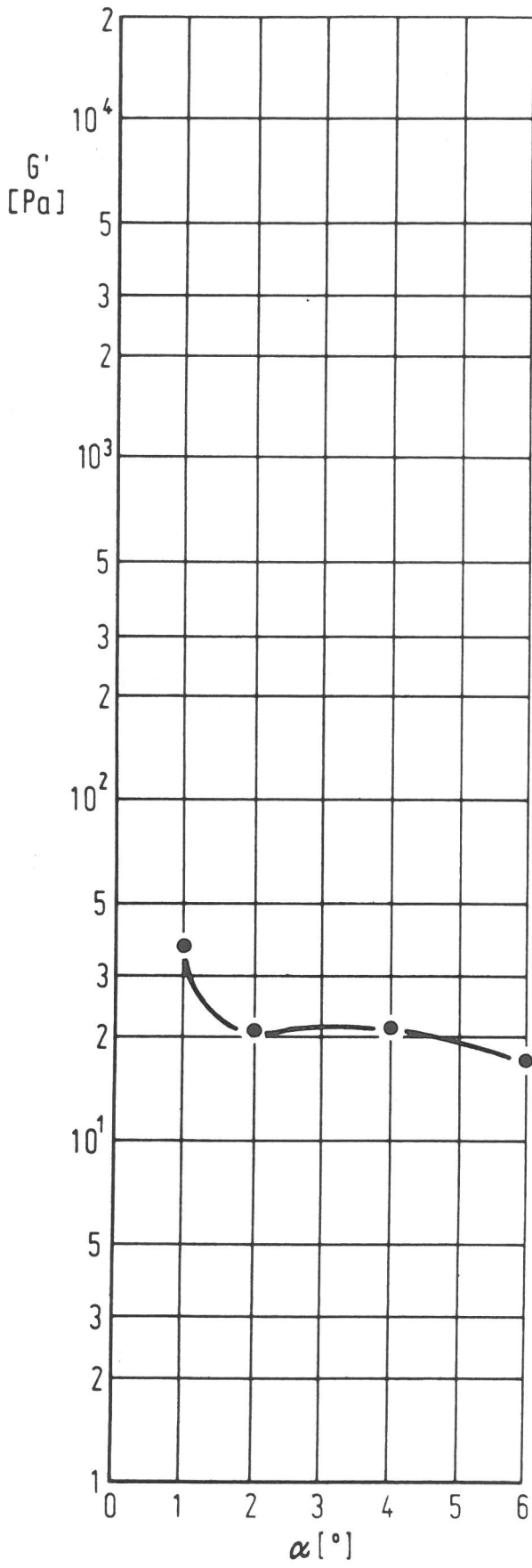
Oppanol B 100 8%



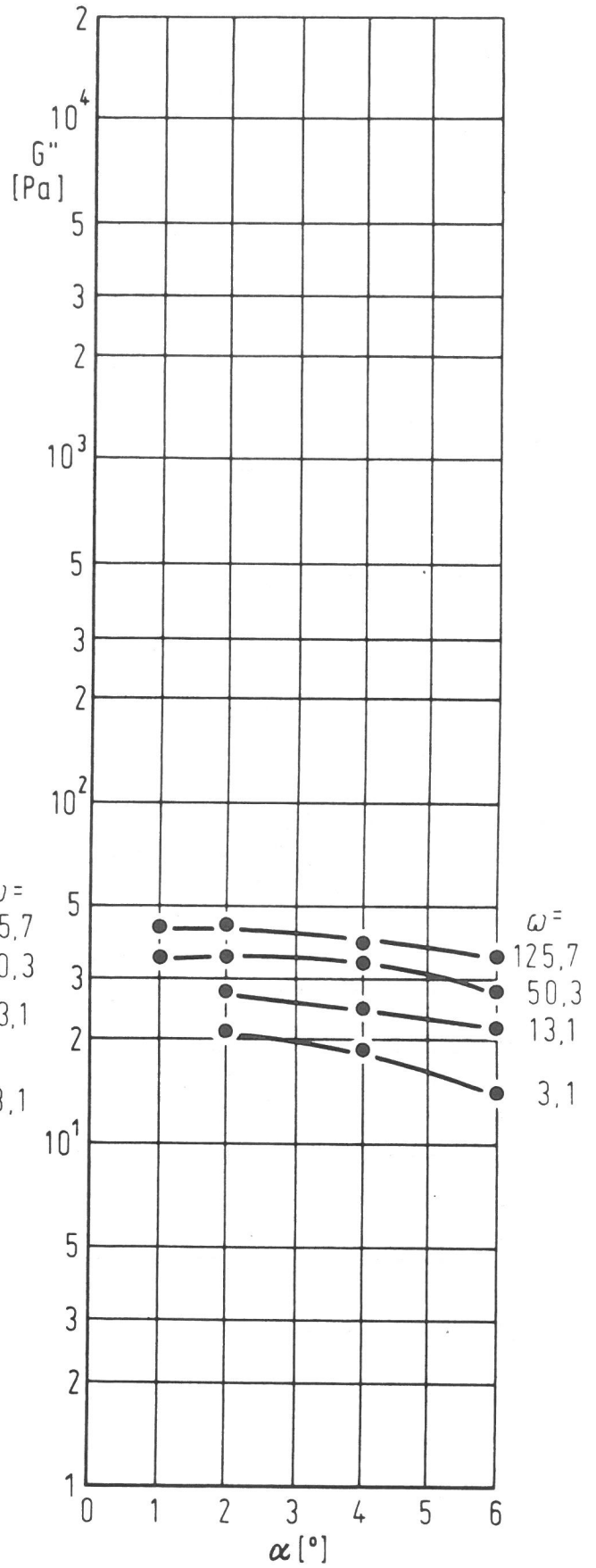
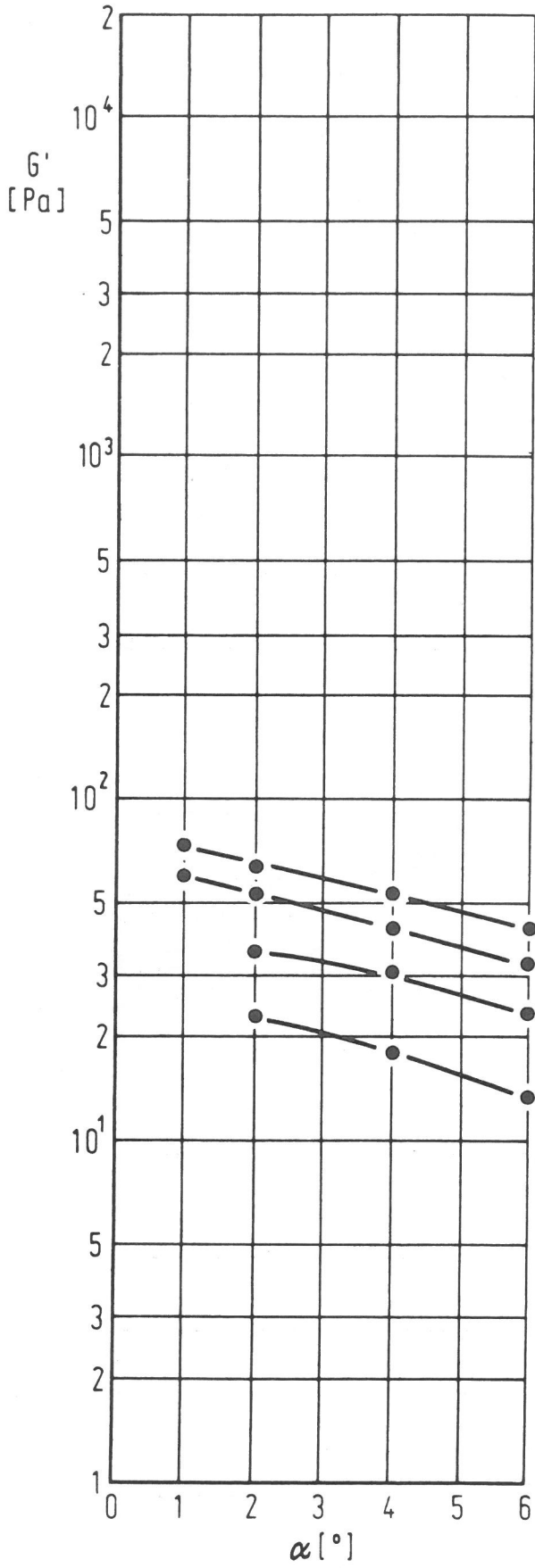
Oppanol B 100 10%



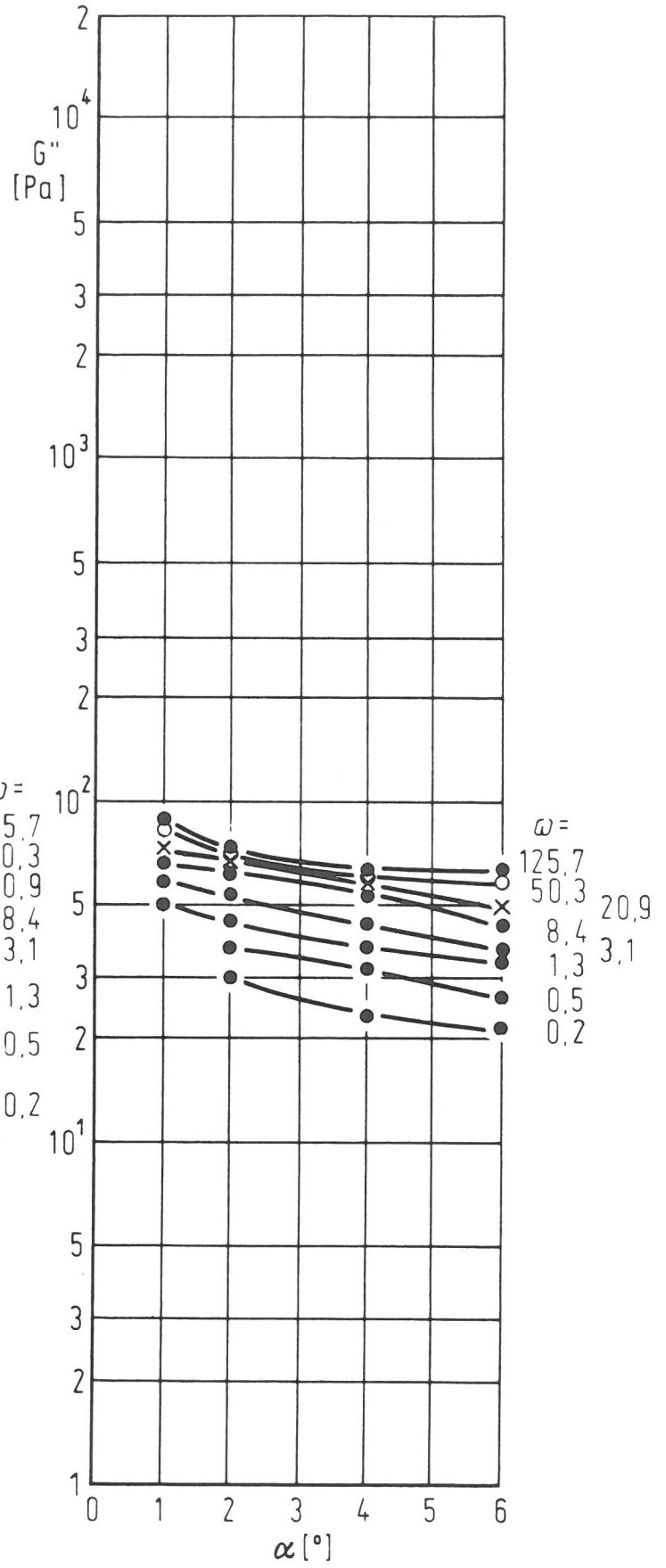
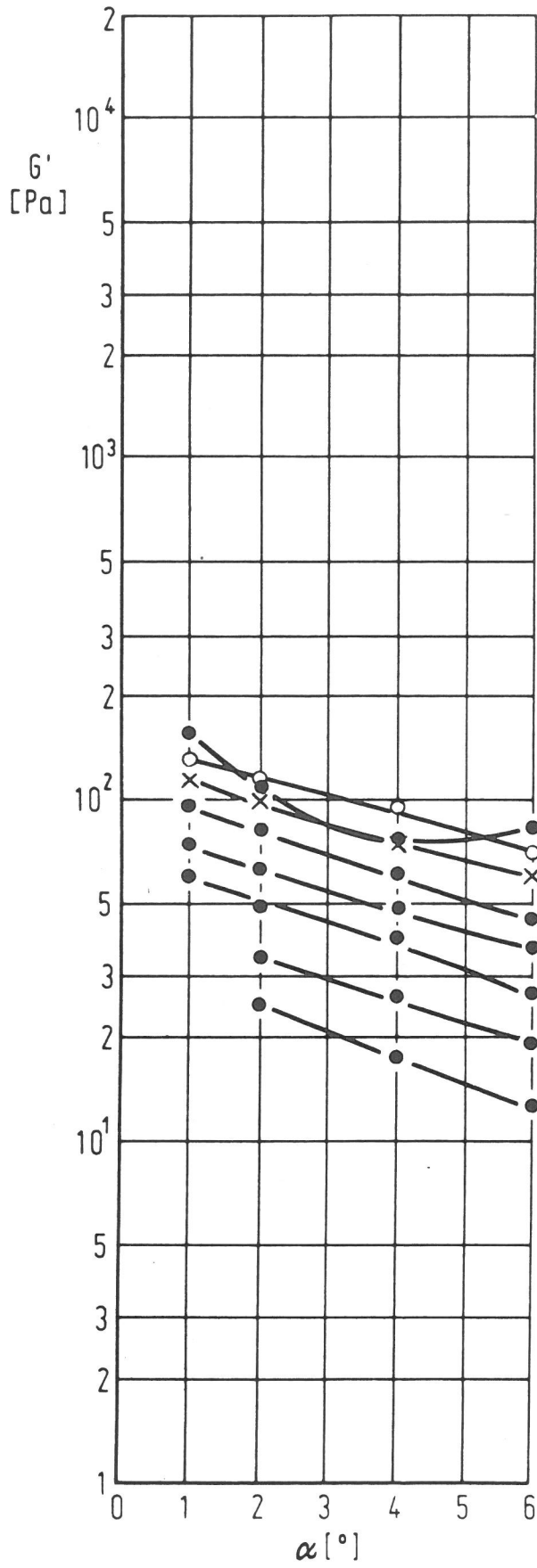
Oppanol B 200 2%



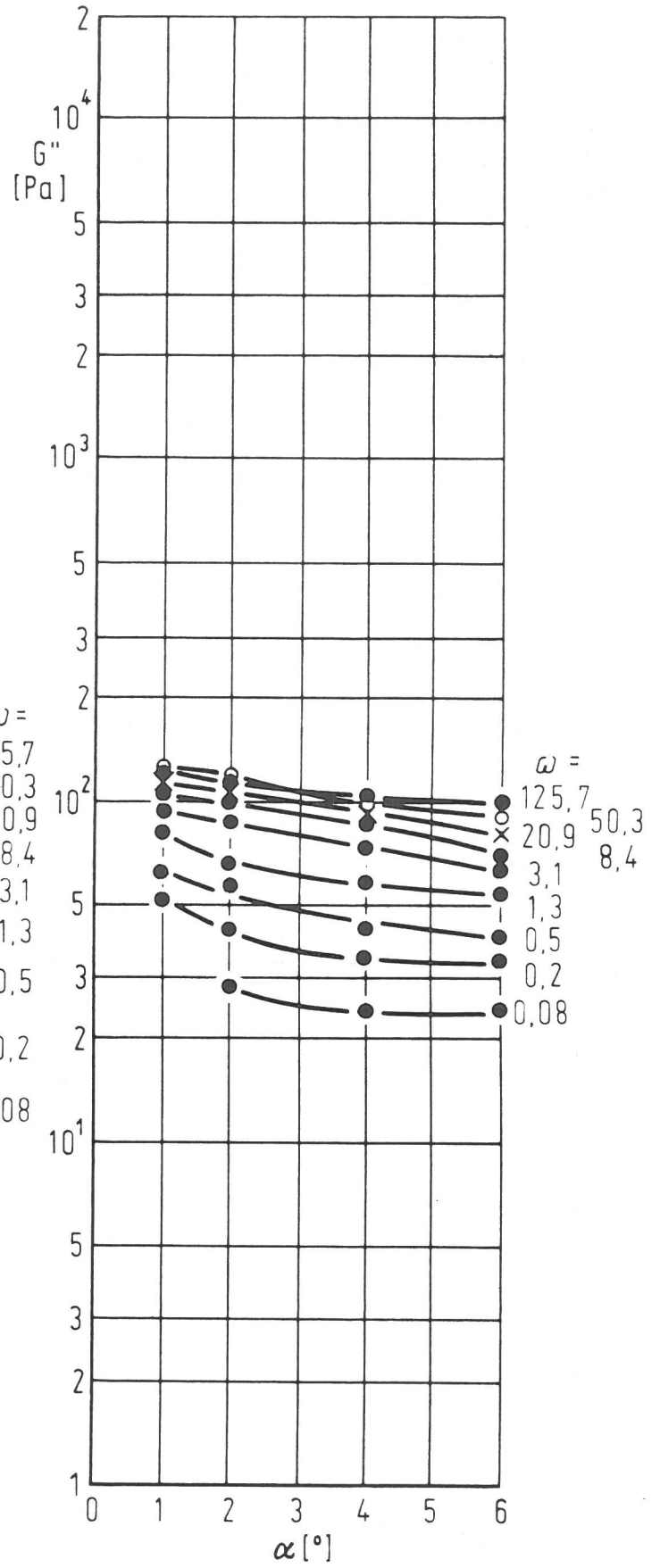
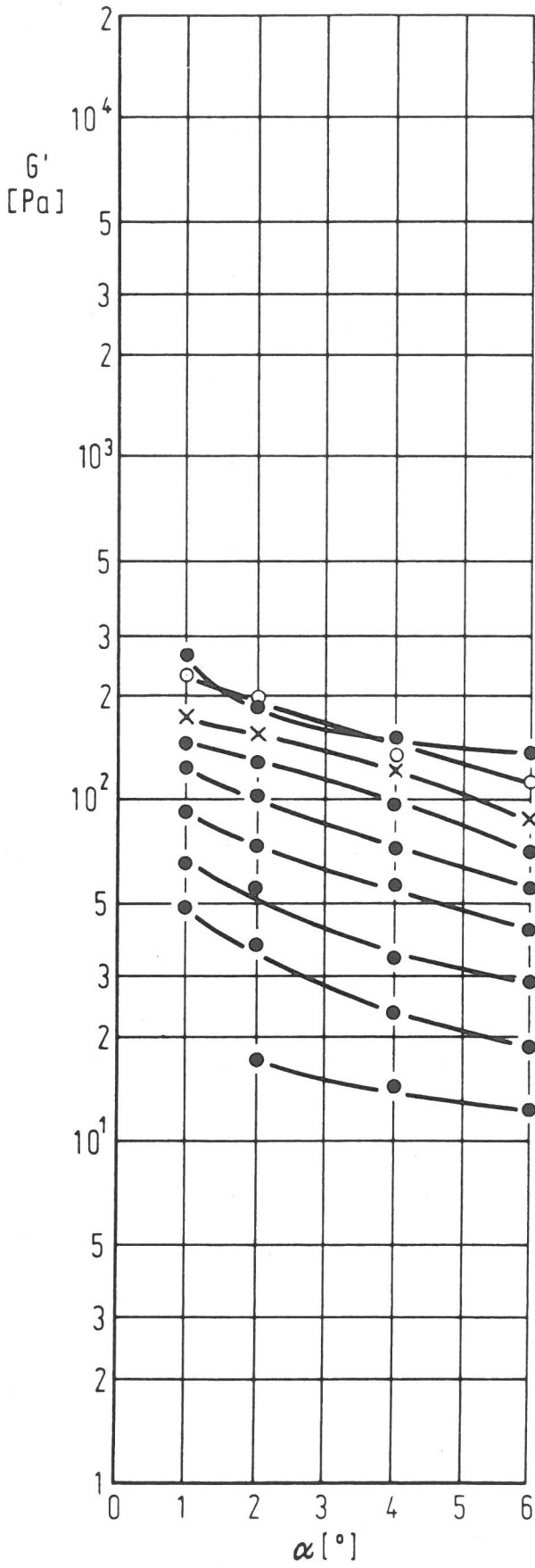
Oppanol B200 3%



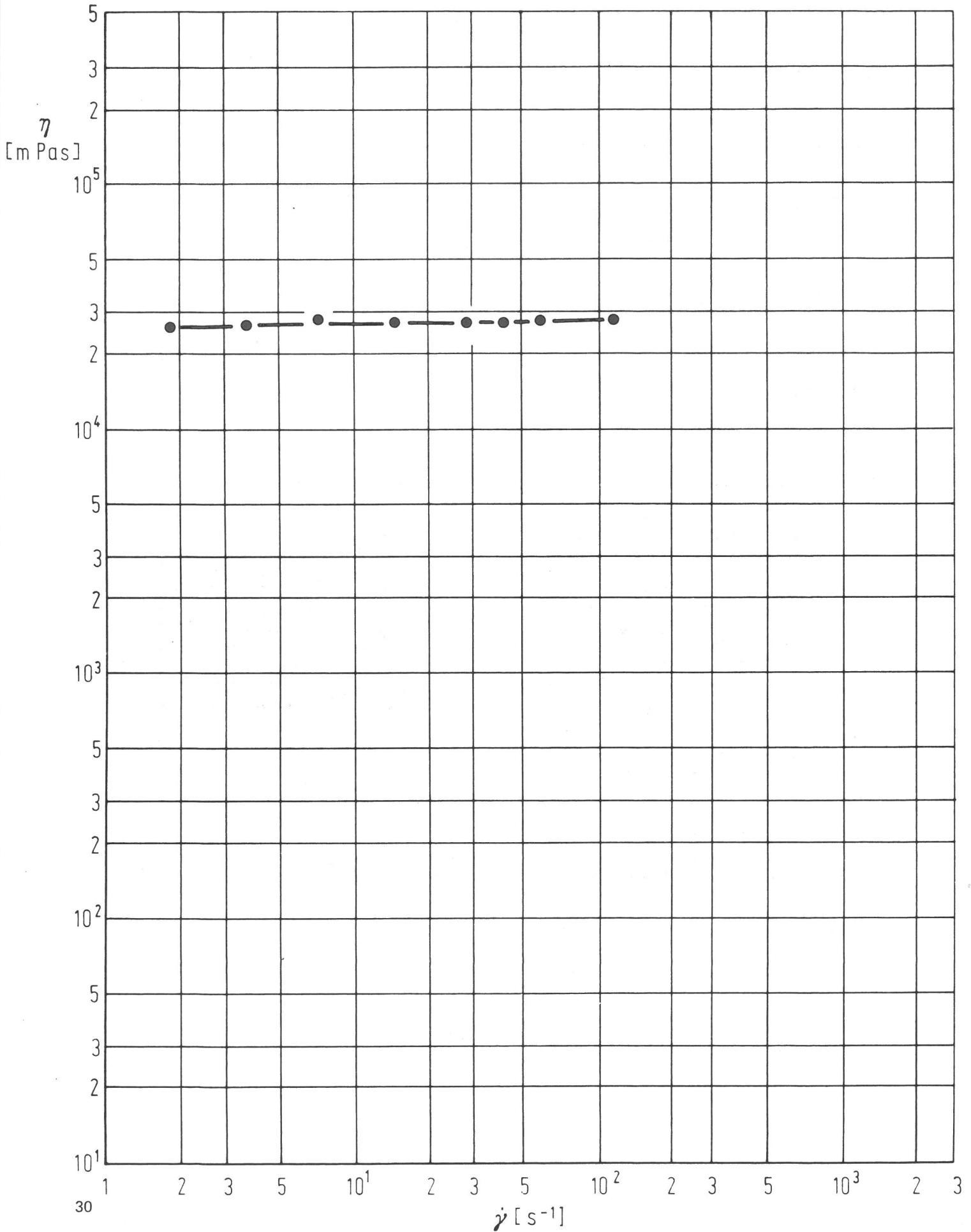
Oppanol B 200 4%



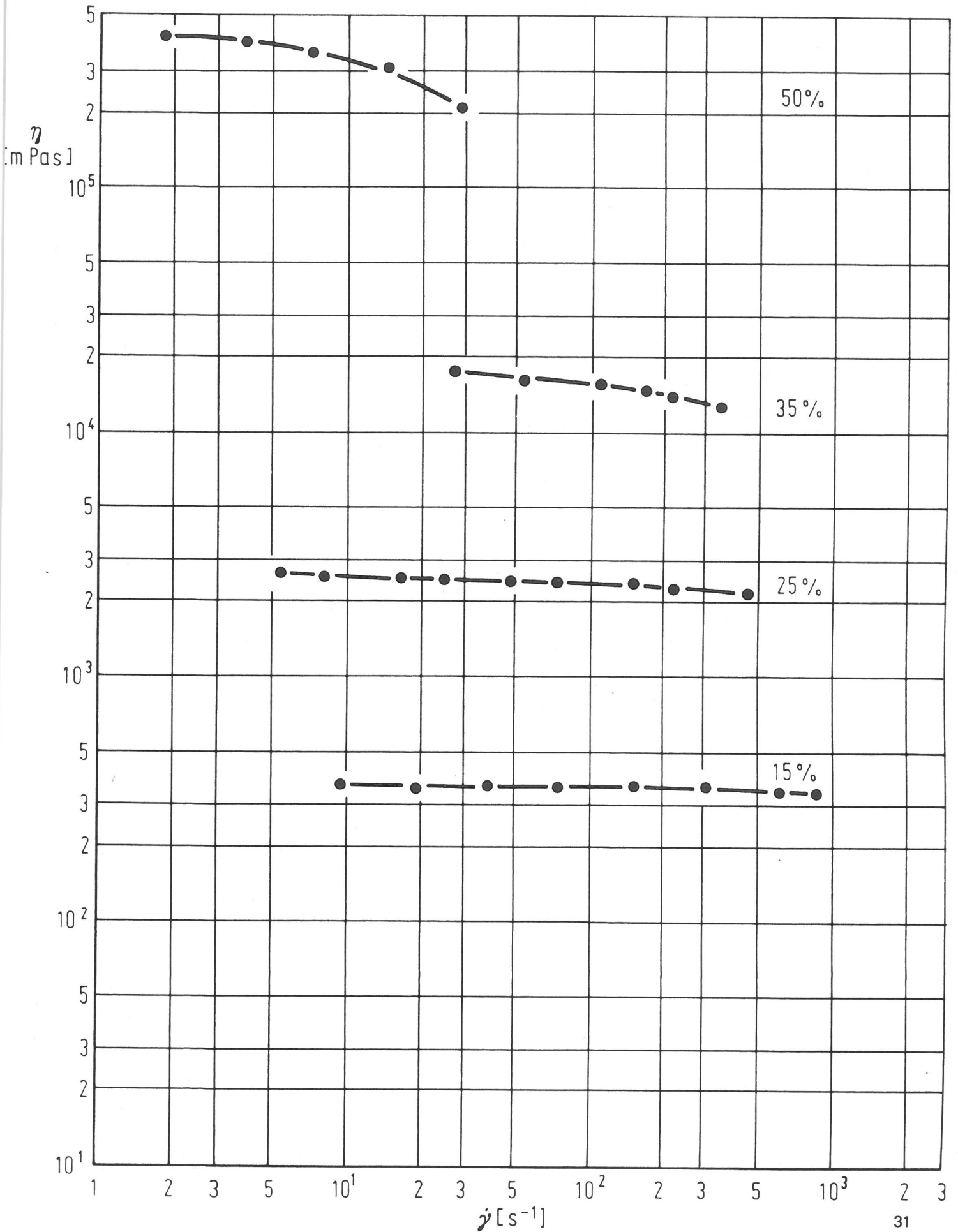
Oppanol B 200 5%



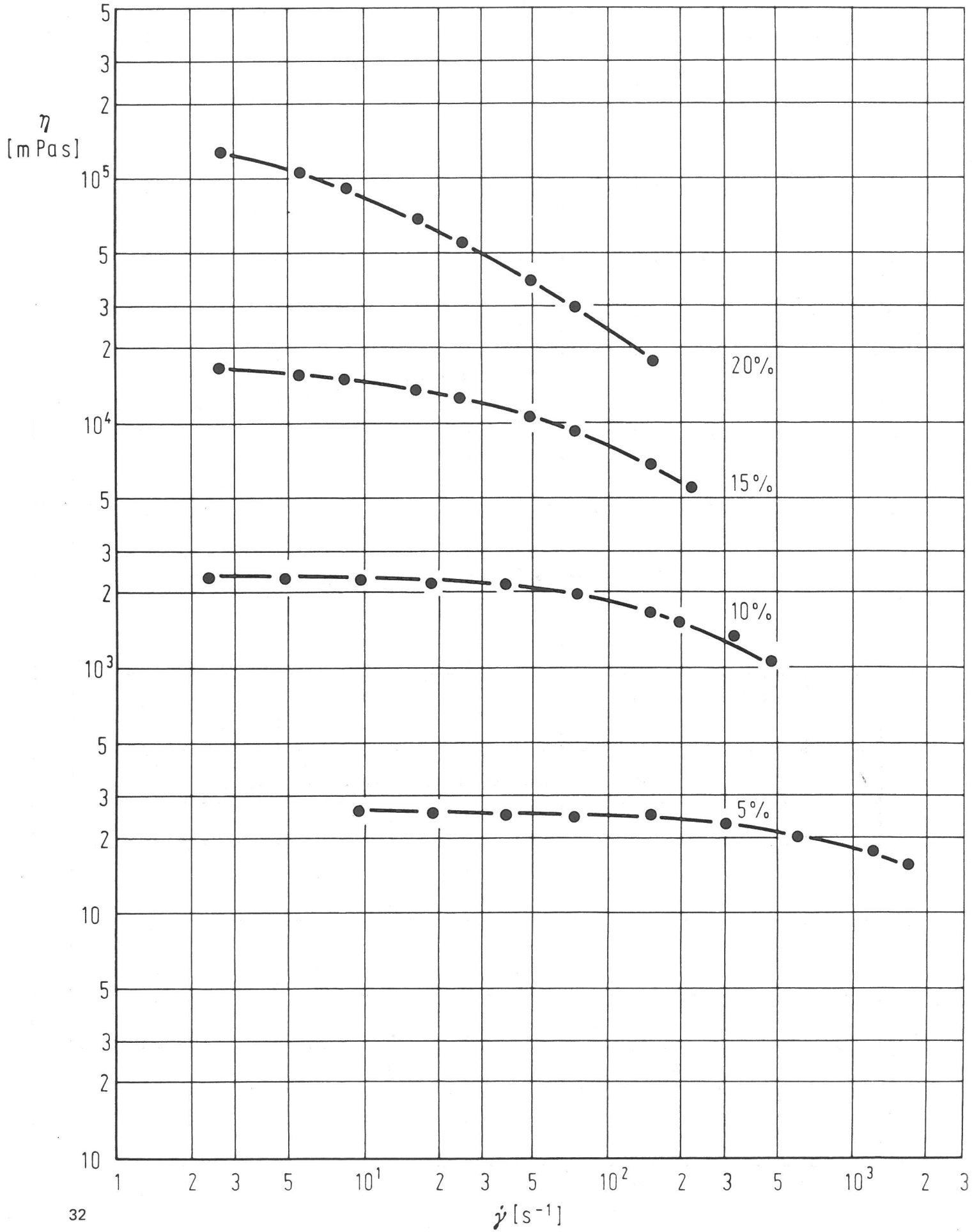
Oppanol B 3 ungelöst



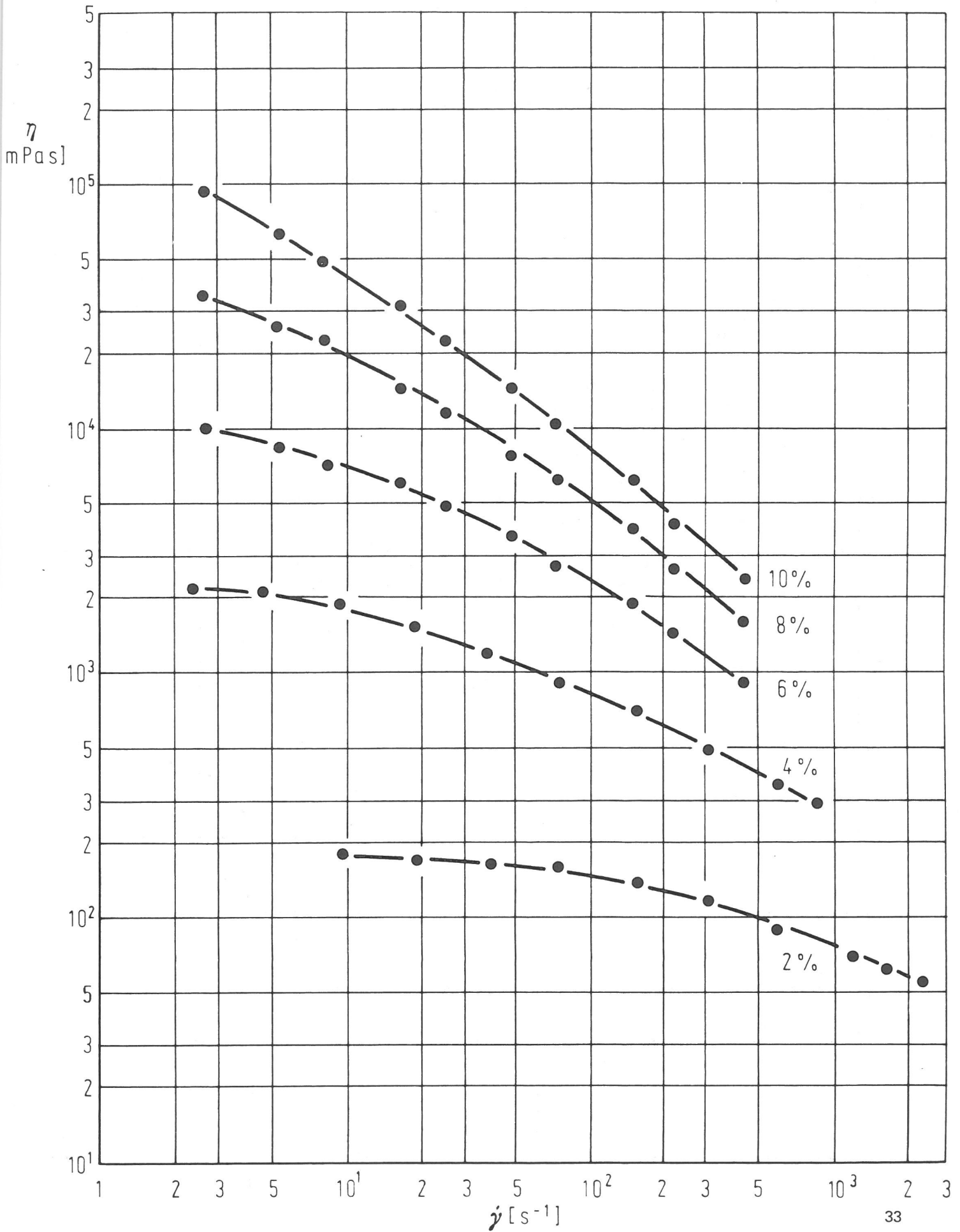
Oppanol B 15



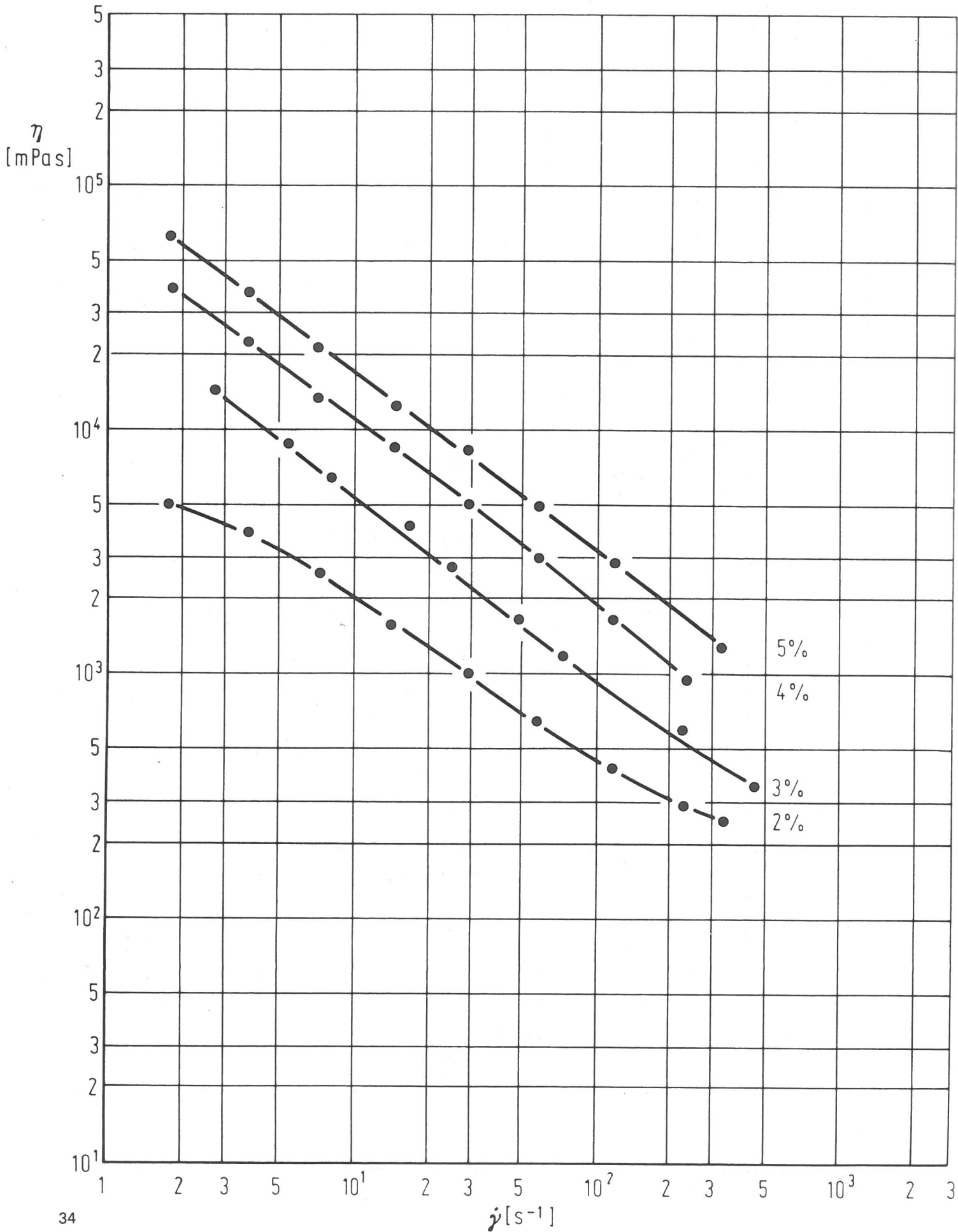
Oppanol B 50



Oppanol B 100



Oppanol B 200



Wie aus den Kurvenscharen zu erkennen ist, nimmt die Abhängigkeit der Module G' und G'' von der Verformungsfrequenz ω mit steigendem Molekulargewicht ab (S. 11 bis 29). Dieses Verhalten von Polymeren ist aus früheren Veröffentlichungen anderer Autoren bekannt. Ebenso ist bekannt, daß der strukturviskose Bereich, in dem die Scherviskosität η von ihrem Wert η_0 des ersten Newton'schen Bereichs auf den Wert η_∞ des zweiten Newton'schen Bereichs abfällt, mit größer werdendem Molekulargewicht zu niedrigeren Schergefällen $\dot{\gamma}$ verschoben wird. In dem jeweils gleichen Schergefälle-Intervall der Diagramme (S. 30 bis 34) erkennt man beim Oppanol B 3 (S. 30) den 1. Newton'schen Bereich (konstante Viskosität), bei den Oppanolen B 15 bis B 100 (S. 31 bis 33) die verschiedenen Stadien des Übergangs zum Gebiet der Strukturviskosität (fallende Viskosität) und schließlich beim Oppanol B 200 (S. 34) den rein strukturviskosen Teil der Fließkurve mit konstanter Steigung in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die Fließkurve der am niedrigsten konzentrierten Lösung (2 %) des B 200 zeigt auch ansatzweise die beiden Übergänge zu den Newton'schen Bereichen.

Der eigentliche Schwerpunkt dieser Arbeit war auf die Untersuchung der Abhängigkeit der viskoelastischen Module von der Verformungsamplitude, hier ausgedrückt durch den ihr proportionalen Kippwinkel α . Im ganzen Molekulargewichts- und Konzentrationsbereich, in dem die Messungen durchgeführt wurden, ist bei steigendem α der Abfall des Speichermoduls G' größer als der des Verlustmoduls G'' (S. 11 bis 29). Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem starken Abfall der Viskosität η (S. 36 bis 40) und dem leichten Anstieg des von Müller und Schurz /58/ ermittelten Elastizitäts-Schermoduls G über dem Schergefälle $\dot{\gamma}$, so folgt daraus, daß das Denkmodell, den Speichermodul G' als Analogon zum Elastizitätsmodul G und den auf die Verformungsfrequenz bezogenen Verlustmodul $\frac{G''}{\omega}$ als Analogon zur Viskosität η anzusehen, problematisch ist und zumindest bei Hochpolymeren schon bei Verformungsfrequenzen $\omega \geq 1 \text{ s}^{-1}$ zu Diskrepanzen führt. Die Funktion $G^*(\alpha) = G'(\alpha) + i G''(\alpha)$, die von jeweils einem Paar der Diagrammkurven dargestellt wird, ist im allgemeinen abhängig von der Verformungsfrequenz ω , dem Molekulargewicht des Polyisobutylens und der Lösungskonzentration. Man erkennt aber, daß in vielen Fällen für mehr oder weniger begrenzte Intervalle von ω die α -Abhängigkeit weitgehend unverändert bleibt. Für diese Bereiche lassen sich die Funktionen G' und G'' in je einen amplitudenabhängigen und frequenzabhängigen Teil aufspalten.

$$(5 \text{ a}) \quad G'(\alpha, \omega) = G'_0(\omega) \cdot \psi'(\alpha)$$

$$(5 \text{ b}) \quad G''(\alpha, \omega) = G''_0(\omega) \cdot \psi''(\alpha)$$

wobei

$$(6 \text{ a}) \quad G'_0 = \lim_{\alpha \rightarrow 0} G' \quad \text{und}$$

$$(6 \text{ b}) \quad G''_0 = \lim_{\alpha \rightarrow 0} G''$$

ist. Die Funktionen ψ' und ψ'' nehmen für $\alpha \rightarrow 0$ den Wert 1 an. Die Beziehungen (5 a) und (5 b) gelten offenbar für Oppanol B 100 in einem besonders großen Bereich (S. 21 bis 25). Starke Abweichungen von diesem Verhalten zeigen sich für G' im oberen Frequenzbereich beim ungelösten Oppanol B 3 (S. 12) und

eigenartigerweise (ebenfalls bei den höheren Frequenzen) für G' und G'' beim 20%igem Oppanol B 50 (S. 20), obwohl die bezüglich des Molekulargewichts benachbarten Oppanole B 15 und B 100 diese Erscheinung nicht aufweisen. Ein Meßfehler ist wegen der Reihenfolge, in der die einzelnen Meßpunkte ermittelt worden sind, unwahrscheinlich.

4. Theoretische Betrachtungen über das Verhalten von viskoelastischen Substanzen im Balance-Rheometer.

Das Balance-Rheometer ist ein kommerzielles Meßgerät zur Bestimmung der Komponenten G' und G'' des komplexen Moduls G^* von linear viskoelastischen Flüssigkeiten (und - mit speziellem Meßsystem - auch Festkörpern). Bei nichtlinear-viskoelastischen Stoffen sind die so ermittelten Größen außer von der Verformungsamplitude auch von der Geometrie des Meßsystems abhängig. Dieser Geometrie-Einfluß soll im folgenden für das Meßsystem des Balance-Rheometers untersucht werden.

4.1 Lineare Substanzen

4.11 Berechnung der Verformung

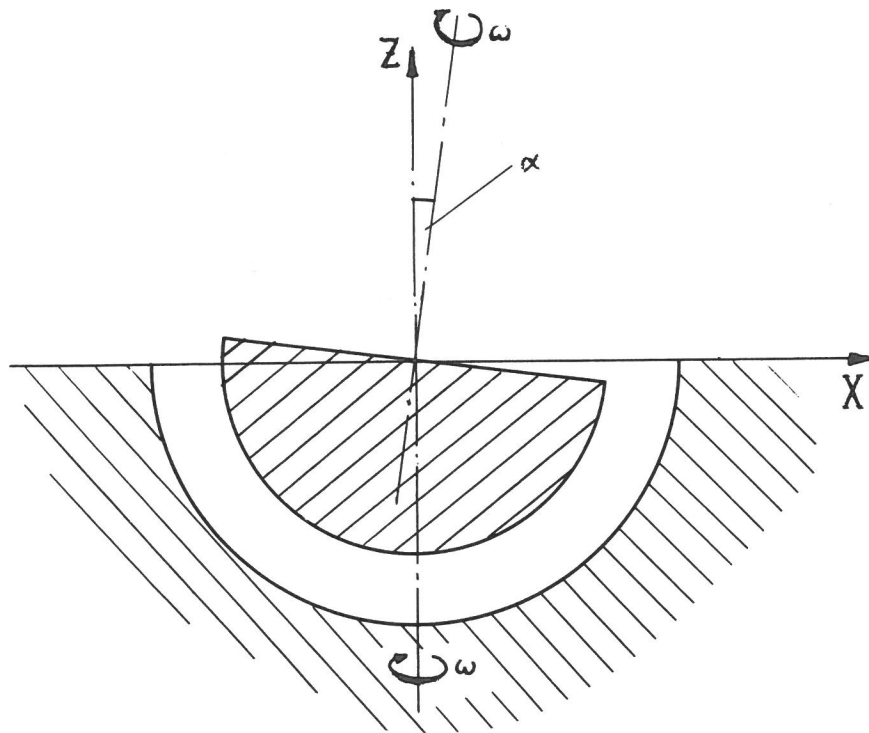


Abb. 1

Die Meßsubstanz befindet sich im Spalt zwischen zwei konzentrischen Halbkugeln, deren Rotationsachsen um einen einstellbaren Winkel α gegeneinander gekippt sind. Die äußere Hohl-Halbkugel wird mit der Winkelgeschwindigkeit ω gedreht und die innere Halbkugel wird über die Meßsubstanz mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit mitgenommen (bis auf einen viskositätsabhängigen, aber im allgemeinen vernachlässigbaren Schlupf). Die Ebene, die durch die beiden Rotationsachsen gebildet wird, ruht im raumfesten System mit den kartesischen Koordinaten X, Y, Z bzw. den Kugel-Koordinaten R, Θ, ϕ , wird also nicht mit-

gedreht. In einem mit der äußeren Halbkugel verbundenen Koordinatensystem x, y, z bzw. r, ϑ, φ , führt dann die innere Halbkugel eine Taumelbewegung aus, die sich durch eine Überlagerung von zwei um $\frac{\pi}{2}$ phasenverschobenen Drehschwingungen mit der Amplitude α um die x -Achse:

$$(7) \quad \xi_x = \alpha \sin \omega t$$

und y -Achse

$$(8) \quad \xi_y = \alpha \cos \omega t$$

darstellen läßt. Die dadurch verursachte Relativbewegung der Halbkugeloberflächen gegeneinander hat eine Scherungs-Verformung der Meßsubstanz zur Folge, die aber wegen der Krümmung des Meßspaltes nicht konstant, sondern von der Koordinate r abhängig ist, und zwar nur von r , wenn man voraussetzt, daß die ϑ - und φ -Komponenten von Normalspannungen (normal = senkrecht zur eingprägten Scherung) vernachlässigbar gering sind. Die r -Komponente der Normalspannung (Weissenberg-Effekt) beeinflußt die Verformung einer inkompressiblen Flüssigkeit nicht. Für linear-viskoelastische Stoffe lassen sich Scherung $\gamma(r)$ und Schergefälle $\dot{\gamma}(r)$ berechnen. Dazu wird zunächst eine Hooke'sche Substanz im Meßspalt angenommen und ein Querschnitt des Systems in der y - z -Ebene betrachtet (Abb. 2):

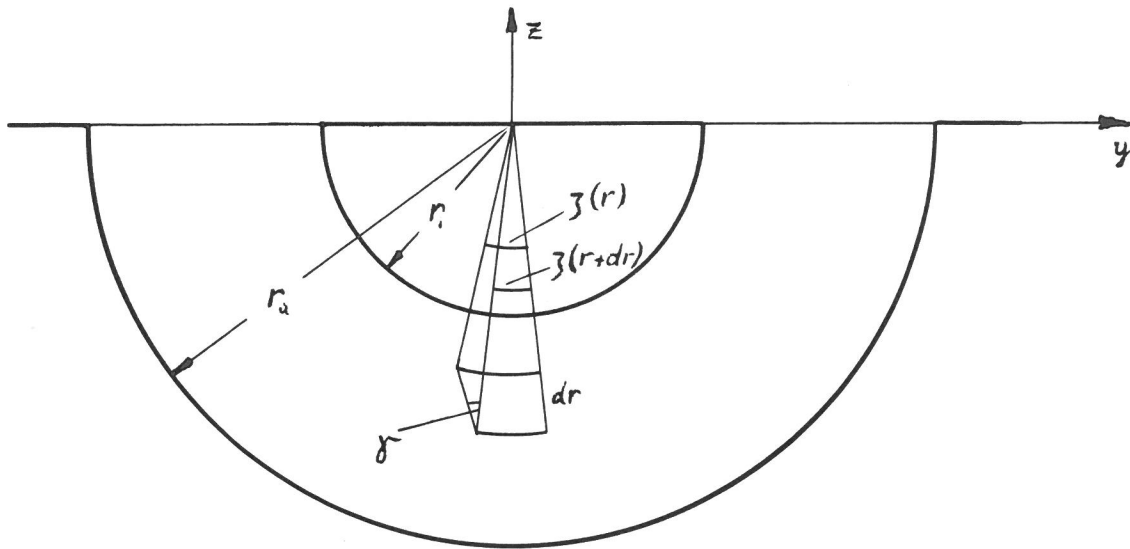


Abb. 2

Wird die innere Halbkugel um die x -Achse um den Winkel ξ verdreht, so dreht sich jedes Volumenelement der Substanz um einen Winkel ζ .

Die Scherung ist dann

$$(9) \quad -\gamma(r) = r \cdot \frac{d\zeta}{dr}$$

Das negative Vorzeichen folgt daraus, daß die Scherung γ bei in diesem Fall vorliegenden negativen $\frac{d\zeta}{dr}$ als positiv definiert werden soll. Nach dem Hooke'schen Gesetz ist die Scherspannung

$$(10) \quad \sigma(r) = \gamma \cdot G \quad (G = \text{Schermodul})$$

Der in das Winkelement $d\varphi$ (Abb. 3) fallende Anteil dM des Drehmoments M um die x-Achse ist

$$(11) \quad dM = r \cdot \sigma \cdot dF$$

wobei das Flächenelement

$$(12) \quad dF = \pi \cdot r \cdot r d\varphi$$

ist. Aus (11) wird dann nach Einsetzen von (9), (10) und (12)

$$(13) \quad dM = -r^4 G \frac{d\zeta}{dr} d\varphi$$

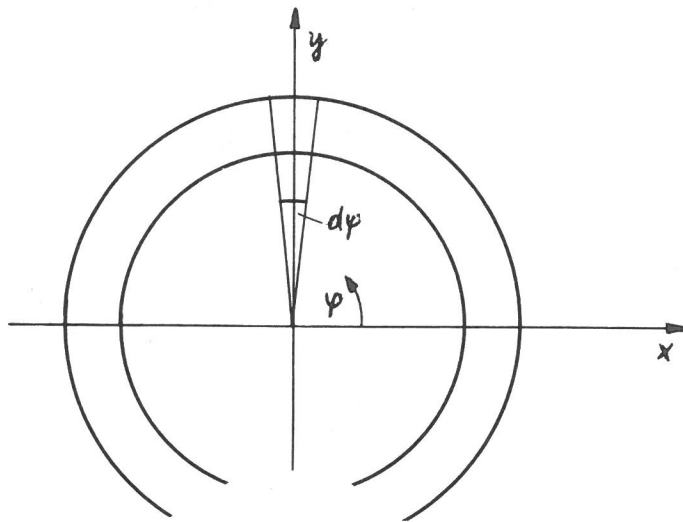


Abb. 3

Daraus läßt sich die Funktion $\zeta(r)$ berechnen:

$$(14) \quad \frac{d\zeta}{dr} = \frac{-dM}{\pi r^4 G d\varphi}$$

$$(15) \quad \zeta = \frac{-dM}{\pi G d\varphi} \int \frac{dr}{r^4}$$

$$(16) \quad \zeta = \frac{dM}{3\pi G d\varphi} \left(\frac{1}{r^3} + C \right)$$

Aus den Bedingungen der Wandhaftung der Substanz

$$(17 \text{ a}) \quad \zeta(r_a) = 0$$

$$(17 \text{ b}) \quad \zeta(r_i) = \xi$$

ergibt sich die Integrationskonstante C

$$(18) \quad \zeta = \frac{dM}{3\pi G d\varphi} \left(\frac{1}{r^3} - \frac{1}{r_a^3} \right)$$

$$(19) \quad \xi = \frac{dM}{3\pi G d\varphi} \left(\frac{1}{r_i^3} - \frac{1}{r_a^3} \right)$$

Unter Berücksichtigung von (14) wird daraus

$$(20) \quad \frac{d\xi}{dr} = - \frac{3\xi r_a^3 r_i^3}{r^4 (r_a^3 - r_i^3)}$$

Eingesetzt in (9) ergibt:

$$(21) \quad \gamma = \frac{3\xi r_a^3 r_i^3}{r^3 (r_a^3 - r_i^3)}$$

Der Betrag der Auslenkung a an der Oberfläche der inneren Kugel infolge der Verdrehung ξ um die x -Achse beträgt in der bei der Berechnung betrachteten y - z -Ebene

$$(22) \quad a = r_i \cdot \xi$$

So ist die auf diese Auslenkung bezogene Scherung

$$(23) \quad \frac{\gamma}{a} = 3 \frac{r_a^3 r_i^2}{r^3 (r_a^3 - r_i^3)}$$

Beziehung (23) gilt wegen der Kugelsymmetrie mit sehr guter Näherung auch außerhalb der y - z -Ebene im ganzen Meßspalt, solange der Weg, den ein Punkt der Kugeloberfläche während der Auslenkung beschreibt, mit einem Teil eines Großkreises gleichgesetzt werden kann. Das ist immer dann der Fall, wenn $\xi \ll \pi$ ist. Beim Balance-Rheometer mit $\xi_{\max} = \alpha \leq 6^\circ = \frac{\pi}{30}$ ist diese Bedingung erfüllt.

Nimmt man die Berechnung für eine Newton'sche Substanz vor, erhält man analog zu (23)

$$(24) \quad \frac{\dot{\gamma}}{a} = 3 \frac{r_a^3 r_i^2}{r^3 (r_a^3 - r_i^3)}$$

Gleichungen (23) und (24) gelten für jede linear-viskoelastische Substanz, da sich diese nach Definition durch lineare Superposition von Hooke'schen und Newton'schen Elementen beschreiben läßt.

4.12 Berechnung der Drehmomente

Ein Flächenelement, das in einer Kugelfläche um den Nullpunkt, also in Richtung der gegeneinander scherenden Schichten der Meßsubstanz liegt, wird in Kugelkoordinaten des drehenden bzw. ruhenden Systems ausgedrückt durch

$$(25) \quad dF = r^2 \cos \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = R^2 \cos \theta \, d\theta \, d\varphi$$

Die in dieses Flächenelement fallende Komponente des Spannungstensors sei der Vektor $\vec{\sigma}$. Das Differential des Drehmoments bezüglich des Meßsystem-Mittelpunktes ist dann

$$(26) \quad d\vec{M} = \left[\vec{r}, \vec{\sigma} dF \right]$$

dessen kartesische Komponenten die Differentiale der Drehmomente um die Koordinatenachsen sind:

$$(27 \text{ a}) \quad dM_x = (\gamma \cdot \sigma_z - z \cdot \sigma_y) dF$$

$$(27 \text{ b}) \quad dM_y = (z \cdot \sigma_x - x \cdot \sigma_z) dF$$

Die aus der r -Komponente des Spannungstensors folgenden Kräfte (Weissenberg-Effekt) gehen durch den Koordinaten-Nullpunkt und erzeugen somit keine Drehmomente um die Achsen.

Bei einer oszillierenden Verformung

$$(28) \quad \gamma = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t}$$

ist die Spannung nach Abklingen der Anlaufeffekte

$$(29) \quad \sigma = \gamma_0 G^*(\omega) \cdot e^{i\omega t}$$

und unter Berücksichtigung von (28)

$$(30) \quad \sigma = \gamma G^*(\omega)$$

Für linear-viskoelastische Stoffe ist $G^* = G' + iG''$ eine Funktion allein von ω . Die Komponenten des Vektor σ sind proportional den Verformungskomponenten und damit den Komponenten der Auslenkung a

$$(31) \quad \sigma_k = \frac{a_k}{a} \cdot \sigma = a_k \cdot \frac{\gamma}{a} \cdot G^*$$

Die Drehmoment-Differentiale (27 a) und (27 b) werden dann

$$(32 \text{ a}) \quad dM_x = \frac{\gamma}{a} G^* dF (y a_z \cdot z a_y)$$

$$(32 \text{ b}) \quad dM_y = \frac{\gamma}{a} G^* dF (z a_x \cdot x a_z)$$

Die beiden Gleichungen kann man zu einer komplexen Gleichung zusammenfassen

$$(33) \quad dM_x - i dM_y = \frac{Y}{a} G^* dF \quad \left[(y + ix) a_z - z (a_y + ia_x) \right]$$

$$= i \frac{Y}{a} G^* dF \quad \left[(x - iy) a_z - z (a_x - ia_y) \right]$$

Die Transformationsgleichungen zwischen den kartesischen Koordinaten des drehenden und ruhenden Systems lassen sich ebenfalls komplex ausdrücken

$$(34 a) \quad x - iy = (X - iY) e^{i\omega t}$$

$$(34 b) \quad z = Z$$

Auf Gleichung (33) angewandt, folgt daraus

$$(35) \quad dM_X - idM_Y = i \frac{Y}{a} G^* dF \quad \left[(X - iY) a_z - Z (a_X - ia_Y) \right]$$

Da die Ebene, die die beiden um den Winkel α gegeneinander gekippten Achsen des Meßsystems bilden, senkrecht auf der Y-Achse steht, ergeben sich für die Komponenten der Auslenkung a:

$$(36 a) \quad a_X = Z$$

$$(36 b) \quad a_Y = 0$$

$$(36 c) \quad a_Z = -\alpha X$$

In (35) eingesetzt ergibt

$$(37) \quad dM_X - idM_Y = i \frac{Y}{a} \alpha G^* dF \quad \left[- (X - iY)X - Z \cdot Z \right]$$

$$= - \frac{Y}{a} \alpha G^* dF \quad \left[XY + i (X^2 + Z^2) \right]$$

Die Integration der Gleichung (37) vereinfacht sich, wenn sie in Kugelkoordinaten transformiert wird. Die Transformationsgleichungen sind

$$(38 a) \quad X = R \cos \theta \cos \phi$$

$$(38 b) \quad Y = R \cos \theta \sin \phi$$

$$(38 c) \quad Z = R \sin \theta$$

Nach Transformation und Einsetzen des Ausdrucks (25) für dF lautet das Integral

$$(39) \quad M_X - iM_Y = -\frac{Y}{a} \alpha G^* R^4 \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=-\frac{\pi}{2}}^0 \left[\cos^3 \theta \cos \phi \sin \phi + i (\cos^3 \theta \cos^2 \phi + \cos \theta \sin^2 \phi) \right] d\theta d\phi$$

Bei der Integration über ϕ wird der Realteil des Integrals gleich Null, nach Umformung erhält man

$$(40) \quad M_Y + iM_X = \frac{\gamma}{a} \alpha G^* R^4 \pi \cdot \int_{-\frac{\pi}{2}}^0 (\cos^3 \theta + 2 \sin^2 \theta \cos \theta) d\theta$$

Die Integration über θ ergibt

$$(41) \quad M_Y + iM_X = \frac{4}{3} \pi \frac{\gamma}{a} \alpha G^* R^4$$

Trennt man nun wieder Real- und Imaginärteil und setzt für $\frac{\gamma}{a}$ den Ausdruck (23) ein, so erhält man an der Oberfläche der das Drehmoment aufnehmenden inneren Halbkugel des Meßsystems $R = r = r_i$

$$(42 a) \quad M_X = 4\pi \alpha \frac{r_a^3 - r_i^3}{r_a^3 - r_i^3} G''$$

$$(42 b) \quad M_Y = 4\pi \alpha \frac{r_a^3 - r_i^3}{r_a^3 - r_i^3} G'$$

Die nach G' bzw. G'' aufgelösten Gleichungen (42 a) und (42 b) sind die Formeln für die Berechnung der viskoelastischen Module aus den im Balance-Rheometer gemessenen Drehmomenten M_X und M_Y . Sie gelten (von Randeffekten abgesehen) exakt für linear-viskoelastische Stoffe.

4.2 Nichtlineare Substanzen

Die Übertragung der für linear-viskoelastische Substanzen errechneten Beziehungen auf nichtlineare Flüssigkeiten bereitet in mehrfacher Hinsicht Schwierigkeiten:

Der Verlauf der Verformung γ über der Spaltweite nach Gleichungen (21) und (23) ist nur für Hooke'sches und Newton'sches Verhalten oder eine Linearkombination derselben abgeleitet. Da im Balance-Rheometer die Spaltweite $r_a - r_i$ aber klein gegen die Radien r_a und r_i ist, wird man im allgemeinen auch für nichtlinear-viskoelastische Stoffe mit den sich aus (21) und (23) ergebenden Werten rechnen dürfen.

Der komplexe Modul G^* ist in linear-viskoelastischem Bereich nur von der Verformungsfrequenz ω abhängig. Für nichtlineare Substanzen gibt man im allgemeinen als weiteren Parameter die Verformungsamplitude γ_0 an. Gleichung (29) lautet dann

$$(43) \quad \sigma = \gamma_0 \cdot G^*(\omega, \gamma_0) \cdot e^{i\omega t}$$

Für die Messung des so definierten Moduls G^* müssen alle Teile der Substanz amplituden- und phasengleich geschert werden. Im Balance-Rheometer ist aber die Verformung der verschiedenen Volumenelemente der Meßsubstanz koordinatenabhängig. Transformiert man die Komponenten der Auslenkung a an der Oberfläche der inneren Halbkugel (36 a, b, c) in das mitdrehende Kugelkoordinatensystem, so erhält man

$$(44 \text{ a}) \quad a_r = 0$$

$$(44 \text{ b}) \quad a_{\vartheta} = -\alpha r_i \cdot \cos(\varphi + \omega t)$$

$$(44 \text{ c}) \quad a_{\varphi} = \alpha r_i \cdot \sin \vartheta \sin(\varphi + \omega t)$$

Diese Gleichungen stellen Ellipsen dar mit der Zeit t als Parameter und den Halbachsen αr_i und $\alpha r_i \sin \vartheta$. Die Scherverformung ist demnach nur am Äquator des Meßsystems ($\vartheta = 0$) eindimensional, im übrigen Meßspalt überlagern sich zwei senkrecht aufeinander stehende Schwingungen mit verschiedenen Amplituden. Für nichtlinear-viskoelastische Stoffe dürfen aber die den beiden Teilschwingungen getrennt zugeordneten Spannungskomponenten nicht linear superponiert werden.

Die Darstellung von G^* als Funktion der Schwingungsamplitude γ_0 (43) enthält implizit die Abhängigkeit von γ und $\dot{\gamma}$, denn bei eindimensionaler Sinus-Verformung sind γ und $\dot{\gamma}$ eindeutige Funktionen von γ_0 und ω . Auch im Balance-Rheometer stehen die Absolutwerte von γ und $\dot{\gamma}$ in bestimmten Beziehungen zueinander, die aber von den Koordinaten des jeweiligen Volumenelementes der Meßsubstanz abhängig sind. Die Beträge von γ und $\dot{\gamma}$ lassen sich durch Gleichungen (23) und (24) auf die Beträge von a und \dot{a} zurückführen. Mit den Beziehungen

$$(45 \text{ a}) \quad |a| = \sqrt{a_{\vartheta}^2 + a_{\varphi}^2}$$

$$(45 \text{ b}) \quad |\dot{a}| = \sqrt{\dot{a}_{\vartheta}^2 + \dot{a}_{\varphi}^2}$$

erhält man aus (44 b) und (44 c) direkt bzw. durch Differentiation nach der Zeit t , anschließende Transformation in raumfeste Kugelkoordinaten und Anwendung von (23) und (24) für $r = r_i$

$$(46) \quad |\gamma| = \frac{3\alpha r_a^3}{r_a^3 - r_i^3} \sqrt{1 - \cos^2 \theta \sin^2 \vartheta}$$

$$(47) \quad |\dot{\gamma}| = \frac{3\alpha r_a^3}{r_a^3 - r_i^3} \sqrt{1 - \cos^2 \theta \cos^2 \vartheta}$$

Aus Gleichung (39) wird infolge der Verformungsabhängigkeit von G^*

$$(48) M_X - iM_Y = -\frac{\gamma}{\alpha} \alpha R^4 \iint G^*(\omega, \gamma, \dot{\gamma}) \left[\cos^3 \theta \cos \vartheta \sin \vartheta + i(\cos^3 \theta \cos^2 \vartheta + \cos \theta \sin^2 \vartheta) \right] d\theta d\vartheta$$

wobei für γ und $\dot{\gamma}$ die Ausdrücke (46) und (47) anzusetzen sind. Die rechnerisch offensichtlich sehr aufwendige Lösung der Integralgleichung (48) für G^* führt allerdings allein noch nicht zu einer Trennung der Abhängigkeiten von γ und $\dot{\gamma}$ (soweit das überhaupt möglich ist, d.h. keine φ - und ϑ -Komponenten von Normalspannungen auftreten). Diese Trennung kann auch nicht durch zusätzliche - mit dem Balance-Rheometer mögliche - Messungen der Drehmomente um Achsen $\vartheta = \text{const} \neq n \cdot \frac{\pi}{2}$, $\vartheta = 0$, durchgeführt werden, da sich daraus nur andere Komponenten des bereits durch die beiden Hauptdrehmomente vollständig bestimmten Drehmoment-Tensors ergeben.

5. Zusammenfassung

Wegen der großen Bedeutung, die die Kenntnis des Fließverhaltens einer großen Mannigfaltigkeit verschiedenartiger Substanzen für Wirtschaft und Wissenschaft hat, sind bisher viele rheologische Untersuchungen darüber durchgeführt worden. Eine Literatur-Recherche ergab, daß viele Probleme noch nicht vollständig geklärt sind, und daß speziell über die nichtlineare Viskoelastizität erst wenige Meßergebnisse vorliegen. Der hauptsächliche Grund dafür ist wohl in meßtechnischen Schwierigkeiten zu sehen. Einige Autoren haben deshalb die Geräte für ihre Messungen selbst entwickelt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die nichtlinear-viskoelastischen Eigenschaften von Polyisobutylene-Lösungen in kommerziellen Geräten, vorwiegend im Balance-Rheometer, untersucht. Variiert wurden dabei Verformungsamplitude und -frequenz, Molekulargewicht des Polyisobutylen und Konzentration der Lösung. Als Ergebnisse wurden die viskoelastischen Module G' und G'' über der Verformungsamplitude α mit der Verformungsfrequenz ω als Parameter in Diagrammform dargestellt. Die Kurven lassen erkennen, daß für begrenzte Bereiche von Frequenz und Lösungskonzentration sich die Funktion G' und G'' in Produkte von Funktionen von jeweils einer der unabhängigen Größen aufspalten lassen. An einzelnen Stellen der Kurvenscharen treten Anomalien auf, die noch nicht erklärt werden können.

Eine mathematische Analyse der Vorgänge im Balance-Rheometer ergab, daß die ermittelten Module G' und G'' nur für linear-viskoelastische Substanzen geräteunabhängig sind. Bei nichtlinearen Stoffen geht die spezielle Geometrie des Balance-Rheometer-Meßsystems mit in das Ergebnis ein. Eine Umrechnung auf nicht gerätebezogene Größen ist nur unter bestimmten Annahmen über die rheologischen Eigenschaften der Meßsubstanz, und dann auch nur mit erheblichem Rechenaufwand, möglich. In den Fällen, in denen es nicht auf große Genauigkeit der nichtlinearen Module ankommt, ist die direkte mechanische Messung der Drehmomente und die sich daraus ergebende geringe Störungsempfindlichkeit des Balance-Rheometers als Vorteil zu werten.

6. Literaturverzeichnis

- /1/ Ajroldi, G., G. Pezzin:
Stress relaxation and molecular weight distribution of polymer melts.
Rheol. Acta 10 (3), 402 (1971)
- /2/ Arnold, K.R., J. R. Street:
An experimental evaluation of constitutive equations for polymer melts.
pp. 377-92 in: Onogi, S. (Ed.), Proc. Fifth Int. Congr. Rheol. Kyoto
1968, Vol. 4
- /3/ Barlow, A. J., J. Lamb:
Viscoelastic relaxation in supercooled liquids.
Discuss. Faraday Soc. 43, 223 (1967)
- /4/ Bartenev, G. M.:
The nature and mechanism of viscous flow of the linear polymers.
pp. 313-24 in: Onogi, S. (Ed.), Proc. Fifth Int. Congr. Rheology,
Kyoto 1968, Vol. 4
- /5/ Bartenev, G. M.:
Viscous flow and structure of linear polymers.
J. Polymer Sci. A-1 (Polymer Chem.) 8 (12), 3417 (1970)
- /6/ Bergen, R. L., Jr., H. L. Morris:
The melt rheology of ABS polymers.
pp. 433-47 in: Onogi, S. (Ed.), Proc. Fifth Int. Congr.
Rheology, Kyoto 1968, Vol. 4
- /7/ Bernstein, B., E. A. Kearsley, L. J. Zapas:
A study of stress relaxation with finite strain.
Trans. Soc. Rheol. 7, 391 (1963)
- /8/ Bilgen, E.:
Normal stress effect in dilute polymer solutions.
Rheol. Acta 10 (4), 574 (1971)
- /9/ Birnboim, M. H., L. J. Elyash:
Bull. Amer. Phys. Ser. 11, 165 (1966)
- /10/ Braun, D., F. J. Quesada Lucas:
Zur intra- und intermolekularen Vernetzung von Makromolekülen.
Makromol. Chem. 142, 313 (1971)
- /11/ Breiner, W., J. Schurz:
Ein Doppelspalt-Schwingungsviskosimeter für Lösungen von Hochpo-
lymeren.
Rheol. Acta 11 (1), 29 (1972)
- /12/ Brenschede, E., J. Klein:
Druckverluste und instabiles Fließen elastischer Flüssigkeiten im
Hochdruck-Kapillarviskosimeter.
Rheol. Acta 9 (1), 130 (1971)

- /13/ Broadbent, J. M., A. S. Lodge:
Determination of normal-stress differences in steady shear flow; III.
A wide-gap concentric cylinder apparatus.
Rheol. Acta 10 (4), 557 (1971)
- /14/ Bueche, F.:
Viscosity, Self diffusion and allied effects in solid polymers.
J. Chem. Phys. 20, 1959 (1952)
- /15/ Carreau, P. J.:
Rheological equations from molecular network theories.
Trans. Soc. Rheol. 16 (1), 99 (1972)
- /16/ Chartoff, R. P., B. Maxwell:
Viscoelastic properties of branched polyethylene melts.
J. Polymer Sci. A-2 (Polym. Phys.) 8 (3), 455 (1970)
- /17/ Chem, I-Jen, D. C. Bogue:
Time-dependent stress in polymer melts and review of visco-elastic
theory.
Trans. Soc. Rheol. 16 (1), 59 (1972)
- /18/ Chen, W., C. C. Hsiao:
Nonlinear viscoelastic constitutive behavior as a statistical dynamic
system.
pp. 115 - 29 in: Pae, K. D. (Ed.), Advan. Polym. Sci. Eng., Proc.
Symp. New York: Plenum 1972
- /19/ Christiansen, E. B., M. J. Miller:
Measurement of normal stresses.
Trans. Soc. Rheol. 15 (1), 189 (1971)
- /20/ Cross, M. M.:
Viscosity, molecular weight and chain entanglement.
Polymer 11 (5), 238 (1970)
- /21/ Davis, S. S.:
Calibration of the rheogoniometer with Newtonian fluids,
Rheol. Acta 11 (2), 199 (1972)
- /22/ Dreval, V. E., Ya. A. Malkin, A. A. Tager, G. V. Vinogradov:
Viscosity, high elasticity and viscoelasticity of concentrated polymer
solutions.
Mekh. Polim. 9 (4), 729-36 (1973) (Russ.)
Polymer Mech. (Engl. transl.)
- /23/ Endo, H., M. Nagasawa:
Normal stress and shear stress in a viscoelastic liquid under oscil-
latory shear flow.
J. Polymer Sci. A-2 (polymer Phys.) 8 (3), 371 (1970)

- /24/ van Es, H. E., R. M. Christensen:
A critical test for a class of nonlinear constitutive equations.
Trans. Soc. Rheol. 17 (2), 325 (1973)
- /25/ Ferry J. D., R. F. Landel, M. I. Williams:
Extensions of the Rouse theory of viscoelastic properties to undiluted
linear polymers.
J. Appl. Phys, 26, 359 (1955)
- /26/ Fuchs, O.:
Neue Ergebnisse zum Fließverhalten von konzentrierten Polymerlösungen.
Angew. Makromol. Chem. 13, 139 (1970)
- /27/ Goldstein, Ch., W. R. Schowalter:
Further studies of fluid nonlinearity: The orthogonal rheometer and
the oscillating sphere.
Trans. Soc. Rheol. 19 (1), 1 (1975)
- /28/ Hassager, O., R. B. Bird:
Stress relaxation of solutions of flexible macromolecules.
J. Chem. Phys. 56 (6), 2498 (1972)
- /29/ Hayashi, S., Y. Takano:
A method of determining the molecular weight distribution by using
the viscoelastic properties of polymers.
Gumma Daigaku Kiyo, Shizenkagaku-Hen 14 (1) 51 (1966)
Ref.: Chem. Abstr. 68 (10), 3924 (1968)
- /30/ Hayes, J. W., J. F. Hutton:
Measurement of the normal stress coefficients of dilute polymer solutions from the flow in a curved tube.
Rheol. Acta 11 (1), 89 (1972)
- /31/ Hlaváček, B., F. A. Seyer, J. Stanislav:
Quantitative analogies between the linear and non-linear viscoelastic functions.
Can. J. Chem. Eng. 51 (4), 412 (1973)
- /32/ Huet, C.:
Viscoélasticité non linéaire et calcul symbolique.
Industrie minerale 111, 150 (1974)
- /33/ Hunston, D. L., C. J. Knauss, M. B. Palmer, R. R. Myers:
Viscoelastic measurements of poly (dimethylsiloxanes) and a polystyrene solution using the layered waveguide technique.
Trans. Soc. Rheol. 16 (1), 45 (1972)
- /34/ Il'yushin, A., F. M. Ogibalov:
Quasilinear theory of viscoelasticity and the small parameter method.
Mekh. Polim 2, 170 (1966) (Russ.)
Polymer Mech. 2 (2), 111 (1966) (Engl. transl.)

- /35/ James, D. F.:
Constitutive equations for dilute polymer solutions.
Trans. Soc. Rheol. 16 (1), 175 (1972)
- /36/ Jones, R. E. R., K. Walters:
A theory for the balance rheometer.
Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) 2 (6), 815 (1969)
- /37/ Kataoka, T., S. Ueda, H. Kurihara:
Temperature dependence of dynamic properties of polyisobutylene-decalin system in superimposed steady shear flow.
J. Polymer Sci. B. (Polymer Letters) 9 (6), 449 (1971)
- /38/ Kataoka, T., S. Ueda, H. Kurihara:
Dynamic properties of decalin solutions of polysobutylene in superimposed steady shear flow.
Sen'i Kobunshi Zairyo Kenkyusho Kenkyu Hokoku - (97), 1 (1971) (Jap.)
Abstr.: Chem. Abstr. 78 (4), 16 (1973)
- /39/ Kataoka, T., S. Ueda, H. Kurihara:
Steady flow characteristics and dynamic properties of decalin solutions of polyisobutylene.
Sen'i Kobunshi Zairyo Kenkyusho Kenkyu Hokoku (95), 49 (1971) (Jap.)
Abstr.: Chem. Abstr. 78 (4), 16 (1973)
- /40/ Kataoka, T., S. Ueda, K. Nishijima:
Dynamic viscoelasticity of polyisobutylene/polybutene solution.
Sen'i Kobunshi Zairyo Kenkyusho Kenkyu Hokoku 101 (8) 1 (1973)
(Jap., Engl. summ.)
Abstr. Chem. Abstr. 81 (12), No. 64186 (1974)
- /41/ Kirschke, K.:
Zur Viskosimetrie strukturviskoser Flüssigkeiten bei hohen Werten des Geschwindigkeitsgefälles.
Rheol. Acta 2 (2), 147 (1962)
- /42/ Kiselev, A.P., I. F. Kanavec u. a.:
Rapid method for determining flow characteristics of a polymer melt.
Plast. Massy - (12), 21 (1969) (Russ.)
Soviet Plastics (GB), Engl. transl.
- /43/ Klein, J., R. Woernle:
Zum Einfluß der Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung auf das Fließverhalten mäßig konzentrierter Polymerlösungen.
Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere 237 (1), 209 (1970)
- /44/ Lederer, K., J. Schurz, F. Königshofer:
Die Auswertung von Anlaufmessungen bei Newtonschen und elastoviskosen Flüssigkeiten unter Verwendung eines Rotationsviskosimeters.
Rheol. Acta 8 (4), 456 (1969)

- /45/ Lederer, K., J. Schurz:
Rheologische Untersuchungen an Polymethylmethacrylat-Lösungen und ihre Interpretation nach dem Modell der Netzwerk-Lösung.
Makromol. Chem. 158 (-), 97 (1972)
- /46/ Lee, K. H., L. G. Jones, K. Pandalai, R. S. Brodkey:
Modifications of an R-16 Weissenberg rheogoniometer.
Trans. Soc. Rheol. 14 (4), 555 (1970)
- /47/ Lewis, W. E., R. S. Brodkey:
A kinetic interpretation of time-dependent polymer rheology data.
pp. 141-58 in: Onogi, S. (Ed.), Proc. Fifth Int. Congr. Rheology, Kyoto 1968, Vol. 4
- /48/ Lodge, A. S.:
A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymer solutions.
Trans. Faraday Soc. 52, 120 (1956)
- /49/ Lodge, A. S.:
Concentrated polymer solutions.
pp. 169-78 in: Onogi, S. (Ed.), Proc. Fifth Int. Congr. Rheology, Kyoto 1968, Vol. 4
- /50/ Lodge, A. S.:
Determination of normal stress differences and hole pressure errors in shear flow using a plate-and-truncated-cone apparatus.
Rheol. Acta 10 (4), 554 (1971)
- /51/ Macdonald, I. F., B. D. Marsh, E. Ashare:
Rheological behavior for large amplitude oscillatory motion.
Chem. Eng. Sci. 24 (10), 1615 (1969)
- /52/ Malkin, A. Ya.:
Correlations between stresses during shearing flow and the relaxation properties of polymers.
pp. 162-70 in: Vinogradov, G. V. (Ed.), Usp. Reologii Polim. Khimii 1970 (Russ.)
TIB, Hannover, Transl. No. 800/3940 (German transl.)
- /53/ Malkin, A. Y., M. P. Zabugina, V. E. Drevad, G. V. Vinogradov:
High-elasticity of polyisobutylene and polystyrene solutions.
Rheol. Acta 10 (3), 336 (1971)
- /54/ Meissner, J.:
Modification of the Weissenberg Rheogoniometer for measurement of transient rheological properties of molten polyethylene under shear. Comparison with tensile data.
J. appl. Polym. Sci. 16, 2877 (1972)
- /55/ Meister, B. J.:
An integral constitutive equation based on molecular network theory.
Trans. Soc. Rheol. 15 (1), 63 (1971)

- /56/ Mendelson, R. A., W. A. Bowles, F. L. Finger:
Effect of molecular structure on polyethylene melt rheology,
I. Low-shear behavior; II. Shear-dependent viscosity.
J. Polymer Sci. A-2 (Polymer Phys.) 8 (1), 105 (1970)
- /57/ Menefee, E., W. L. Peticolas:
Molecular weight distribution from the normal coordinate theory of
viscoelasticity.
J. chem. Phys. 35 (3), 946 (1961)
- /58/ Müller, H. G., J. Schurz:
Messungen des Schubmoduls G am Rotationsviskosimeter "Rotovisko"
mit Elastizitätsmeßzusatz an Lösungen von Polyisobutylen in Toluol.
Angew. Makromol. Chem. 44, 119 (1975)
- /59/ Nakajima, H., Y. Wada:
New method of measuring the complex shear viscosity of diluted poly-
mer solutions at frequencies from 2 to 300 kHz.
Polymer 1 (-), 727 (1970)
- /60/ Oldroyd, J. G.:
On the formulation of rheological equations of state.
Proc. Royal Soc. (London) A 200 (-), 523 (1950)
- /61/ den Otter, J.L.:
Dynamic measurements on polymer solutions and melts.
Rheol. Acta 8, 355 (1969)
- /62/ Parker, N. S., G. E. Hibberd:
The interpretation of dynamic measurements on non-linear viscoela-
stic materials.
Rheol. Acta 13, 910 (1974)
- /63/ Petraglia, G., A. Coen:
The rheology of polypropylene. The influence of molecular weight
distribution on melt elasticity.
Polymer Engng. Sci. 10 (2), 79 (1970)
- /64/ Philippoff, W.:
Vibrational measurements with large amplitudes.
Trans. Soc. Rheol. 10 (1), 317 (1966)
- /65/ Popov, V. I.:
Correlation of normal and tangential stresses during the flow of visco-
elastic fluids.
Mekh. Polim. 6 (1), 126 (1970) (Russ.)
Ref.: Chem. Abstr. 72 (26), 10 (1070)
- /66/ Raha, S.:
An apparatus to measure the dynamic viscoelasticity of polymer melts.
J. Sci. Instr. (J. Phys.) 1 (11), 1109 (1968)

- /67/ Rivlin, R. S.:
Some remarks on the mechanics nonlinear viscoelastic materials.
pp. 147-55 in: Onogi, S. (Ed.), Proc. Fifth Int. Congr.
Rheology, Kyoto 1968, Vol. 1
- /68/ Rouse, P. E.:
A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of
coiling polymers.
J. chem. Phys. 21, 1272 (1953)
- /69/ Sakai, M., Fukaya, H., M. Nagasawa:
Time dependent viscoelastic properties of concentrated polymer solu-
tions.
Trans. Soc. Rheol. 16 (4), 635 (1972)
- /70/ Sakamoto, K., R. S. Porter:
Comparison of normal stress measurements on polymer melts.
J. Polymer Sci. B 8 (3), 177 (1970)
- /71/ Sakanishi, A., H. Tanaka:
Viscoelastic properties of styrene-butadiene copolymers in a good
solvent.
J. Phys. Soc. Japan 24 (1), 222 (1968)
- /72/ Sakanishi, A., H. Tanaka:
Viscoelastic properties of copolymers in dilute solutions I.
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan 11, 53 (1968)
- /73/ Sakanishi, A., H. Tanaka:
Viscoelastic properties of copolymers in dilute solutions II.
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan 12, 73 (1969)
- /74/ Schrag, J. L., R. M. Johnson:
Application of the Birnboim multiple lumped resonator principle to
viscoelastic measurements of dilute macro-molecular solutions.
Rev. Sci. Instrum. 42 (2), 224 (1971)
- /75/ Schurz, J. A., A. Mavrommatakos:
Die prästationären Anlaufkurven bei Polyvinylacetat-Lösungen.
Angew. Makromol. Chem. 15, 95 (1971)
- /76/ Schurz, J., J. Montes-Undurraga, W. Schempp:
Netzwerkbildung von Polyisobutylene in verschiedenen Lösungsmitteln.
Monatshefte Chemie 106, 133 (1975)
- /77/ Schurz, J., K. H. Schmidt, K. Müller:
Bestimmung der Maschenweite von Netzwerk-Lösungen aus Fließkur-
ven.
Angew. Makromol. Chem. - (18), 195 (1971)
- /78/ Schurz, J., A. Mavrommatakos:
Anlaufmessungen an Polyvinylacetat-Lösungen.
Rheol. Acta 10 (2), 275 (1971)

- /79/ Schurz, J., T. Kashmoula, F.-J. Falcke:
Rheologische Untersuchungen an Polyvinylalkohol-Lösungen.
Angew. Makromol. Chem. - (25), 51 (1972)
- /80/ Shida, M., R. N. Shroff:
Shear rate dependent relaxation spectrum: conversion from dynamic
viscosity to steady flow viscosity for polyethylene melts.
Trans. Soc. Rheol. 14 (4), 605 (1970)
- /81/ Shih, C. K.:
The effect of molecular weight and molecular weight distribution on
the non-Newtonian behavior of ethylene-propylene-diene polymers.
Trans. Soc. Rheol. 14 (1), 83 (1970)
- /82/ Shroff, R. N.:
Shear-dependent relaxation spectrum: conversion from steady-flow
viscosities to relaxation spectrum for polymer melts.
J. Appl. Phys. 41 (9), 3652 (1970)
- /83/ Shroff, R. N.:
Dynamic mechanical properties of polyethylene melts: calculation of
relaxation spectrum from loss modulus.
Trans. Soc. Rheol. 15 (1) 163 (1971)
- /84/ Shroff, R. N., M. Shida:
Shear-dependent relaxation spectrum. Conversion from viscosity to
stress relaxation after cessation of steady state flow for polyethylene
melts.
J. Macromol. Sci. B: Phys. 6, 277 (1972)
- /85/ Stratton, R. A., A. F. Butcher:
Experimental determination of the relationships among various mea-
sures of fluid elasticity.
Polymer Sci. A-2 (Polymer Phys.) 9 (9), 1703 (1971)
- /86/ Sulzhenko, L. L., E. V. Kuvinskij:
Flow of concentrated polyisobutylene solutions through short capilla-
ries.
Vysokomol Soed. A 11 (11) 2363 (1969) (Russ.)
Ref.: Chem. Abstr. 72 (12), 11 (1970)
- /87/ Sutter, W., A. Kuppel:
Zum Einfluß der molekularen Uneinheitlichkeit auf molekulargewichts-
abhängige Eigenschaften von Polymeren in Lösung.
Makromol. Chemie - (149), 271 (1971)
- /88/ Takano, Y.:
Nonlinear viscoelasticity of concentrated polymer systems.
Repts. Progr. Polym. Physics in Japan 14, 113 (1971)
- /89/ Takano, Y.:
Network theory for nonlinear viscoelasticity.
Polymer J. 6 (1), 61 (1974)

- /90/ Takano, Y., M. Yamamoto:
Viscoelastic properties of concentrated polymer systems in the non-steady state.
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan 12, 95 (1969) u. 13, 87 (1970)
- /91/ Taksermann-Krozer, R., A. Ziabicki:
General dynamic theory of macromolecular net works.
II. Dynamics of network deformation.
J. Polymer Sci. A 2 8 (3), 321 (1970)
- /92/ Taksermann-Krozer, R.:
Eine Strukturtheorie des rheologischen Verhaltens hochpolymerer Flüssigkeiten.
Rheol. Acta 10 (2), 243 (1971)
- /93/ Toki, S., M. Yamamoto:
Relaxation spectrum of concentrated polymer solutions.
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan 12, 91 (1969)
- /94/ Tokiura, S., S. Ogihara, T. Takaki, H. Sasaki u. a.:
The effect of pressure on the viscoelasticity of high polymer liquids.
pp. 275-86 in: Onogi, S. (Ed.), Proc. Fifth Int. Congr. Rheology, Kyoto 1968, Vol. 4
- /95/ Trapeznikov, A. A.:
The role of the prestationary stage of deformation in the rheology of polymeric flow systems.
pp. 257-73 in: Onogi, S. (Ed.), Proc. Fifth Int. Congr. Rheology, Kyoto 1968, Vol. 4
- /96/ Trapeznikov, A. A., A. T. Pylaeva:
Elastorheogoniometer - a device for studying tangential, normal stresses and highly elastic deformations.
Zh. Fiz. Khim. 44 (5), 1349 (1970) (Russ.)
Russ. J. Phys. Chem. 44 (5), 759 (1970) (Engl. transl.)
- /97/ Ueda, Sh., T. Kataoka:
Steady-flow viscous and elastic properties of polyisobutylene solutions in low molecular weight polybutene.
J. Polymer Sci. A - 2 (Polymer Phys.) 11 (10), 1975 (1973)
- /98/ Walters, K.:
Rheometrical flow systems.
I. Flow between concentric spheres rotating about different axes.
J. Fluid Mech. 40 (1), 191 (1970)
- /99/ Wang, F. W. Y., B. H. Zimm:
The viscoelasticity of polymer solutions: Comparison of theory and experiment.
J. Polymer Sci.: Polymer Phys. 12 (8), 1639 (1974)
- /100/ Weeks, J. C., G. C. Reid:
Dynamic viscoelastic properties of polymer melts.
Rheol. Acta 9 (1), 69 (1970)

- /101/ West, G.H.:
Flow properties and the structure of polymers.
Materie Plast. Elast. 35 (10), 1401 (1969)
- /102/ Yamamoto, M.:
Theoretical analysis of new rheometers.
Jap. J. Appl. Phys. 8 (10), 1252 (1969)
- /103/ Yamamoto, M.:
Constitutive equations for nonlinear viscoelasticity.
Repts. Progr. Polym. Physics in Japan 14, 117 (1971)
- /104/ Yamamoto, M.:
Relaxation spectrum of concentrated polymer systems.
Repts. Progr. Polym. Physics in Japan 16, 151 (1973)
- /105/ Yamamoto, M.:
A trial of constitutive equations for nonlinear viscoelasticity.
Zairyo 22 (236), 400 (1973) (Jap., Engl. summ.)
Abstr.: Sci. Abstr. A (Phys. Abstr.) 77 (1005), 5152 (1974)
- /106/ Yamamoto, M.:
Constitutive equations for nonlinear viscoelasticity.
Appl. Polym. Symposium 20, 3 (1973)
- /107/ Yamamoto, M.:
Some comments on the nonlinear viscoelasticity.
Repts. Progr. Polym. Physics in Japan 16, 147 (1973)
- /108/ Zapas, L. J., J. C. Phillips:
Simple shearing flows in polyisobutylene solutions.
J. Res. NBS A: Phys. Chem. 75 (1), 33 (1971)
- /109/ Ziabicki, A., R. Takserman-Krozer:
General dynamic theory of macromolecular networks.
I. Definitions and classification.
J. Polymer Sci. A 2 7 (12), 2005 (1969)
- /110/ Ziabicki, A.:
Molecular rheology of polymer systems
Pure Appl. Chem. 26 (3-4), 481 (1971)
- /111/ Zimm, B. H.:
Dynamics of polymer molecules in dilute solutions: viscoelasticity,
flow birefringence and dielectric loss.
J. chem. Phys. 24, 269 (1956)
- /112/ Zosel, A.:
Der Einfluß von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung
auf die viskoelastischen Eigenschaften von Polystyrolschmelzen.
Rheol. Acta 10 (2), 215 (1971)

- /113/ Zosel, A.:
Dynamisch-mechanische Untersuchungen an Polyisobutylenschmelzen.
Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere 246 (2), 657 (1971)
- /114/ Zosel, A.:
Viskoelastisches Verhalten von ABS-Polymeren in der Schmelze.
Rheol. Acta 11 (2), 229 (1972)

