Diss. ETH Nr. 7345

Das rheologische Verhalten von Polyisobutylen bei mehrachsigen Dehnströmungen und seine Beschreibung in den Netzwerktheorien

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
ANTON DEMARMELS
dipl. phys. ETH
geboren am 11. Mai 1955
von Salouf GR

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J. Meissner, Referent
Prof. Dr. G. Kostorz, Korreferent

Prof. Dr. J. Meissner
Institut für Polymere
Eidgenössische Technische Hochschule
CH-8092 Zürich

ADAG Administration & Druck AG

Zürich 1983

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit in der Gruppe Polymerphysik des Technisch Chemischen Laboratoriums der ETH Zürich. Dem Leiter der Gruppe, Prof. Dr. J.Meissner, danke ich für seine verständnisvolle Betreuung.

Ferner danke ich all jenen Mitarbeitern, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: M.Graber, Dr. H.P. Hürlimann, B.Jörg, P.Portmann, W.Schmidheiny, M.Wohlwend.

Schliesslich danke ich dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung.

Zürich, im Juni 1983 A. Demarmels

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG I
SUMMARY III

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG 1

2 RHEOLOGISCHE ZUSTANDSGLEICHUNGEN 4
2.1 Einleitung 4
2.2 Lineare Viskoelastizität 8
2.3 Quasilineare Theorien 14
2.4 Netzwerktheorien 18
2.4.1 Gummielastizität 18
2.4.2 Die Gummielastische Flüssigkeit 26
2.4.3 Die deformationsabhängige Gedächtnisfunktion 32
2.4.4 Das Modell mit strukturabhängigen Parametern 37
2.4.5 Nichtaffine Deformation 43

3 DEHNSTRÖMUNGEN, DEHNUNGSRHEOMETER 47
3.1 Einteilung der Dehnströmungen 47
3.2 Das Dehnungsrheometer 50

4 PROBENMATERIAL, PROBENHERSTELLUNG 54

5 MESSERGEBNISSE 57
5.1 Einfache Dehnung: m = -1/2 58
5.2 Äquibiaxiale Dehnung: m = 1 60
5.3 Planare Dehnung: m = 0 64
5.4 Dehnung mit m=1/2 67
5.4.1 Berechnung der Spannung 68
5.4.2 Resultate 70
5.5 Experimente mit sprungartiger Änderung von m=1/2 nach m=2 73
5.5.1 Berechnung der Spannung 75
5.5.2 Resultate 75
5.6 Zusammenstellung des ermittelten Materialverhaltens 79

6 VERGLEICH VON THEORIE UND EXPERIMENT 81
6.1 Lineare Viskoelastizität: Bestimmung des Relaxationsspektrums 81
6.2 Die gummielastische Theorie 87
6.3 Die Theorie der deformationsabhängigen Gedächtnisfunktion 92
6.4 Die Theorie mit strukturabhängigen Parametern . . . 96
6.5 Die nichtaffine Theorie 103
6.6 Diskussion 106

7 SCHLUSSFOLGERUNGEN 108

8 FEHLERABSCHÄTZUNG 110

9 LISTE DER SYMBOLE 114

10 LITERATURVERZEICHNIS 117

LEBENSLAUF 125

ZUSAMMENFASSUNG

Polymere im geschmolzenen Zustand sind nicht-Newtonsche Flüssigkeiten mit einem ausgesprochen nichtlinearen Verhalten. Zum Verständnis und zur Bestimmung des Fliessverhaltens sind daher Experimente bei einer Vielzahl repräsentativer Deformationen nötig. Bisher wurden rheologische Untersuchungen an Polymerschmelzen vorwiegend in Scherung und einfacher Dehnung durchgeführt. Allgemeinere Versuchsführungen wie Dehnungen, bei denen die Deformationskomponenten in den verschiedenen Richtungen unterschiedlich sind, ermöglichen weitergehende Untersuchungen, deren Ergebnisse als Leitlinie für die theoretische Entwicklung dienen können.

Zur Charakterisierung von Dehnströmungen bei zeitlich konstanten Dehngeschwindigkeiten und bei Inkompressibilität der Polymerschmelzen ist vorgeschlagen worden, die grösste Hauptdehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_0$ und das Verhältnis m aus zweitgrösster Dehngeschwindigkeit und $\dot{\varepsilon}_0$ zu verwenden. Als Spezialfälle gelten mit m = -1/2 die einfache, m = 1 die äquibiaxiale und m = Ø die planare Dehnung. Die Definition zweckmässiger rheologischer Materialfunktionen geschieht mit dem linear-viskoelastischen Grenzfall, den alle rheologischen Zustandsgleichungen für Material mit Gedächtnis beim Übergang zu infinitesimalen Deformationen ergeben: Aus den drei Normalspannungsdifferenzen folgen drei Dehnviskositäten, die durch $\dot{\varepsilon}_0$ und m so normiert sind, dass sie für $\dot{\varepsilon}_0 \to$ Ø mit der linear-viskoelastischen Scherviskosität $\overset{o}{\eta}(t)$ übereinstimmen. Das nichtlineare Dehnverhalten wird durch Abweichungen der Dehnviskositäten von der Referenzfunktion $\overset{o}{\eta}(t)$ beschrieben.

Zur experimentellen Untersuchung des Dehnverhaltens wird ein Rheometer mit "rotierenden Klemmen" verwendet, die geometrisch verschieden angeordnet werden können. Sie besorgen die Dehnung der Probe und messen während der Deformation die am Rand der Probe auftretenden Kräfte. Die Verformung ist ausserordentlich homogen, was kinematographisch belegt wird. Die

Untersuchungen werden an einem Polyisobutylen bei 23 °C ausgeführt. Die für verschiedene Versuchsmoden m gemessenen Dehnviskositäten entsprechen bei kleinen Verformungen dem linearen Verhalten, von dem sie mit zunehmender Verformung systematisch abweichen. Für den Beginn und die Art der Abweichung sind die Versuchsparameter ($\dot{\varepsilon}_0$, m) massgebend. Besonders interessant sind die planare Dehnung (m=Ø) und die Dehnung mit m=1/2 , die zwei verschiedene physikalische Informationen gleichzeitig zu messen gestatten.

Die Ergebnisse der Messungen bei m=-1/2, Ø, 1/2 und verschiedenen $\dot{\varepsilon}_0$ zeigen, dass in Richtung der Hauptdeformation Dehnverfestigung auftritt: die Dehnviskosität $\mu_1(t)$ erreicht grössere Werte als die lineare Funktion $\overset{o}{\eta}(t)$. In der zweiten Richtung wird jeweils ein schwächerer Anstieg beobachtet: $\mu_2(t)$ ist kleiner als $\overset{o}{\eta}(t)$. Bei äquibiaxialer Dehnung liegt die Viskosität nur wenig unterhalb der linearen Kurve.
Der Einfluss einer kontrollierten Anisotropie der Schmelze auf das Dehnverhalten wird im Fall der Dehnung mit m=1/2 untersucht. Dabei zeigt sich, dass im betrachteten Dehngeschwindigkeitsbereich die Normalspannungsdifferenzen sich ähnlich dem linearviskoelastischen Verhalten superponieren.

Die hier vorgestellten Ergebnisse von im wesentlichen neuartigen Dehnexperimenten lassen erste Schlüsse zu über die Qualität der Beschreibung des nichtlinearen Deformationsverhaltens der untersuchten Polymerschmelze durch rheologische Zustandsgleichungen. Die in Scherung und einfacher Dehnung qualitativ und quantitativ erfolgreichen Netzwerktheorien werden einheitlich dargestellt und mit den Messresultaten verglichen. Dabei wird keine quantitative Übereinstimmung festgestellt. Die Theorie von PHAN-THIEN beschreibt das nichtlineare Verhalten qualitativ noch am besten, so lange die Dehngeschwindigkeiten zeitlich konstant bleiben.
Bei anisotropem Ausgangsmaterial versagen alle hier betrachteten nichtlinearen Theorien.

SUMMARY

Polymer melts are non-Newtonian fluids with a strong nonlinear behaviour. In order to understand and determine the flow phenomena, experiments on various typical deformations are therefore needed. Up to now rheological investigations on polymer melts have mostly been made in shear and simple elongation. More general flows, like multiaxial elongations with different components of deformation rate in the three spacial directions, will offer new possibilities for investigations and can serve as a guide-line for theoretical development.

A classification system for extensional flows at constant strain rates has been proposed. In restriction to incompressible materials and by ordering the main strain rates such that $\dot{\varepsilon}_0 \equiv \dot{\varepsilon}_{11} > \dot{\varepsilon}_{22} > \dot{\varepsilon}_{33}$, the ratio $m = \dot{\varepsilon}_{22}/\dot{\varepsilon}_{11}$ characterizes the special type of flow, e.g. in simple elongation m=-1/2, in equibiaxial elongation m=1, and in planar elongation m=0. In order to describe the test results adequately, three elongational viscosities μ_i are derived from the three normal stress differences σ_i, so that for the linear viscoelastic limit $\dot{\varepsilon}_0 \to 0$ the time-dependent linear viscoelastic shear viscosity $\overset{o}{\eta}(t)$ is reached.

For the realization of such multiaxial elongational flows, rotary clamps are used. They are modified so that the force components along and normal to the direction of motion at the clamp can be measured separately. The deformations achieved are rather homogeneous which is shown kinematographically. The investigations are performed with polyisobutylene at 23 °C. The results show that for small deformations the material behaviour is linear viscoelastic. For larger deformations there are different deviations the character of which depends on the type of flow which is represented by $\dot{\varepsilon}_0$ and m. Experiments in planar elongation (m=0) and in elongation with m=1/2 are of special interest because two different material functions are determined simultaneously.

The results of three types of flow with m = -1/2, 0, 1/2 and with different $\dot{\varepsilon}_0$ always demonstrate a strain-hardening behaviour in the main direction of the deformation: the elongational viscosity $\mu_1(t)$ increases above the linear function $\overset{o}{\eta}(t)$. In the second direction a smaller increase is obtained: $\mu_2(t)$ lies below $\overset{o}{\eta}(t)$. In equibiaxial extension only a slight deviation of the viscosity beneath the linear curve is measured.
By introducing a controlled anisotropy into the melt the influence of this anisotropy onto the elongational behaviour is investigated for the mode m=1/2. The normal stress differences at the applied elongation rates add to each other similarly to the linear viscoelastic behaviour.

The results obtained in these new elongational test modes can be used to check the quality of the different constitutive equations in describing the nonlinear material behaviour. As network theories are known to be successful in predicting the behaviour in shear and simple elongation, they are reviewed and compared with the experimental results. No numerical coincidence is attained. The non-affine theory by PHAN-THIEN however agrees qualitatively with the nonlinear material behaviour as long as the strain rates remain constant with respect to time.
In the case of anisotropic initial material, all the nonlinear theories considered here fail in describing the elongational behaviour.

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Ein ungelöstes Problem bei der Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von geschmolzenen polymeren Systemen ist die Verknüpfung der herrschenden Spannung mit dem Deformationszustand des Materials. Die Kenntnis einer solchen rheologischen Materialgleichung ist jedoch Voraussetzung für eine Strömungsdynamik dieser nicht-Newtonschen Flüssigkeiten.
Mit der steigenden Bedeutung der Kunststoffe als Werkstoffe entwickelte sich die Rheologie der Polymerschmelzen zu einem eigenständigen Forschungs- und Wissenschaftszweig. Wurde zu Beginn vorwiegend das Scherverhalten untersucht /10/, so wuchs das Interesse an Dehnexperimenten in den letzten zehn Jahren stark an /50/. Die Kenntnis des nichtlinearen Scherverhaltens genügt nämlich nicht, um die Eigenschaften des Materials bei anderen Deformationsarten zu beschreiben /59/. Dehnuntersuchungen sind daher wichtig einerseits zur experimentellen Bestimmung des Materialverhaltens und andererseits zur Entwicklung und Beurteilung rheologischer Materialgleichungen.

Die am häufigsten untersuchte stationäre Dehnströmung ist die einfache (einachsige) Dehnung mit zeitlich konstanter Dehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_0$ (Spannversuch) oder mit konstanter Zugspannung σ_0 (Kriechversuch) /13,46,51/.
Zur vollständigen Beschreibung der Dehneigenschaften sind allgemeinere Dehnungen nötig, bei denen die Deformationskomponenten in den verschiedenen Richtungen unterschiedlich sind. Die äquibiaxiale Dehnung und die planare Dehnung sind die bisher untersuchten Spezialfälle allgemeiner Deformationen an thermoplastischen Polymeren /50/.
Äquibiaxiale Experimente wurden mit der Blasenmethode ("bubble inflation") /31,60/, rotierenden Klemmen /55,56/, der Methode des Aufeinanderprallens entgegengesetzt gerichteter Ströme /2/ und im einfachen Druckversuch /9/ durchgeführt. Planare Dehnung erreichte man mit Strecken eines flachen Streifens, wobei eine Querdimension konstant gehalten wurde

/49/, mit der Blasenmethode an einer rechteckigen Öffnung /14/ sowie mit Stauchströmungen /39/.

Ziel der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen war es, das Deformationsverhalten einer Polymerschmelze mittleren Molekulargewichtes bei verschiedenartigen Dehnungsmoden zu bestimmen. Dazu wurde das bestehende Dehnungsrheometer nach dem Prinzip der "rotierenden Klemmen" /44,55/ ausgebaut, um neben einfacher und äquibiaxialer Dehnung auch neuartige Versuche durchführen zu können. Zudem sollte ein experimenteller Weg gefunden werden, den Einfluss einer Anisotropie der Probe auf das weitere Dehnverhalten zu messen. Schliesslich galt es, die experimentell ermittelten Resultate mit den Aussagen rheologischer Zustandsgleichungen zu vergleichen.

Von den vielen theoretischen Modellen zur Beschreibung des rheologischen Verhaltens von Polymerschmelzen und konzentrierten Lösungen haben sich zwei Konzepte als besonders erfolgreich erwiesen. Die "Molekularen Theorien" von Doi & Edwards /15/ sowie Curtiss & Bird /12/ betrachten ein einzelnes Makromolekül im Molekülverband und ordnen ihm repräsentative Eigenschaften zu. Die Aussagen der Theorie sind direkt abhängig von den molekularen Parametern des Systems. In den "Netzwerktheorien", basierend auf Arbeiten von Green & Tobolsky /25/, Yamamoto /68/ und Lodge /36,37/, besteht die innere Struktur der Schmelze aus einem Netzwerk mit gummiartigen Eigenschaften. Die Resultate sind nicht mit molekularen Grössen korreliert. Trotz einfacher Grundprinzipien beschreiben sie das Deformationsverhalten im Fall der Scherung und einfachen Dehnung sehr erfolgreich. Es kann aber nicht ohne weiteres angenommen werden, dass sie das Verhalten bei allgemeineren Deformationsmoden zufriedenstellend voraussagen. Zur Beurteilung und Klärung dieser grundsätzlichen Frage soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten.

In Kapitel 2 wird die Entwicklung der Netzwerktheorien anhand der wichtigsten Vertreter nachgezeichnet. Kapitel 3 und 4 be-

schreiben das Dehnungsrheometer, eine neue Einteilung der Dehnströmungen /55/ sowie das untersuchte Probenmaterial. Die Ergebnisse aus fünf verschiedenen Dehnbeanspruchungen sowie linearviskoelastische Materialfunktionen werden in Kapitel 5 vorgestellt. Der Vergleich mit den Aussagen der Rheologischen Zustandsgleichungen von Kap. 2 findet anschliessend in Kapitel 6 statt.

2 RHEOLOGISCHE ZUSTANDSGLEICHUNGEN

2.1 Einleitung

Um das Strömungsverhalten polymerer Flüssigkeiten zu beschreiben, geht man aus von den klassischen Erhaltungssätzen von Masse, Impuls und Energie.
Da die Kompressibilität der untersuchten Stoffe gering ist und die mathematische Behandlung der Probleme vereinfacht wird, nimmt man die Dichte dieser Schmelzen als konstant an. Die Kontinuitätsgleichung lautet hiermit:

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{v} = 0 \qquad 2\text{-}1$$

Zur Aufstellung einer Impulsbilanz benötigt man die Kenntnis des Impulsflusses im Material. In der klassischen Hydrodynamik Newtonscher Flüssigkeiten ist der Tensor des Impulsflusses oder der Spannung $\underline{\underline{\pi}}(t)$ gegeben als

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\pi}} &= -p\,\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{p}} \\ \underline{\underline{p}} &= 2\,\eta_0\,\underline{\underline{D}} \end{aligned} \qquad 2\text{-}2$$

$\underline{\underline{p}}(t)$ ist der Reibungstensor der Hydrodynamik, p der hydrostatische Druck,

$$\underline{\underline{D}}(t) = \frac{1}{2}\left[\underline{\nabla v}(t) + (\underline{\nabla v}(t))^{\dagger}\right] \qquad 2\text{-}3$$

der Tensor der Deformationsgeschwindigkeit und η_0 die konstante Viskosität.

Für polymere Flüssigkeiten mit ihren starken zeitabhängigen, gekoppelten elastischen und viskosen Eigenschaften ist das Newtonsche Reibungsgesetz (2-2) nicht anwendbar. An seine Stelle tritt die Rheologische Zustandsgleichung, welche die Fliess- und Deformationseigenschaften beschreibt. Diese verknüpft zur Beobachtungszeit t den Spannungszustand $\underline{\underline{p}}(t)$ mit der vorangegangenen Geschichte der Deformation im Material. Heute gibt es noch keine bei beliebigen Deformationen gültige

Gleichung für Kunststoffschmelzen, welche nur messbare Parameter enthält . Für die zur experimentellen Untersuchung wichtigen einfachen Deformationen Scherung und einfache Dehnung wurden verschiedene empirische Gleichungen vorgeschlagen. Diese Modelle mit wenigen Parametern und kleinem mathematischen Aufwand vermögen das Materialverhalten nur in einem engen Deformationsbereich qualitativ wiederzugeben. Ihr Vorteil besteht jedoch darin, dass sie in den Bilanzgleichungen der Strömungslehre ohne grossen Rechenaufwand weiterverwendet werden können.

In diesem Kapitel soll der Übergang von der linearen Viskoelastizität zu den neueren "nicht-affinen" Netzwerktheorien nachgezeichnet werden. Die historischen Abschnitte 2.2 und 2.3 sind nach den Vorstellungen von BIRD /5,6/ aufgebaut, wo auch die hier nicht weiter behandelten empirischen Modelle diskutiert werden. Nicht eingegangen wird auf die frühen molekularen Kugel-Feder-Modelle /7/, welche zu den formal gleichen Zustandsgleichungen führen, wie sie hier kontinuumsmechanisch hergeleitet werden. Desgleichen werden die auf dem "reptational-model" /21/ beruhenden neuen molekularen Theorien unberücksichtigt bleiben /12,15/. Einerseits werden deren Ansätze der molekularen Wechselwirkung laufend verfeinert /16/, andererseits sind die Modellberechnungen so rechenintensiv, dass ihre Anwendung auf die in Kapitel 5 vorgestellten Resultate den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

Die Zusammenstellung in diesem Kapitel umfasst somit die "phänomenologischen" Zustandsgleichungen rheologisch einfacher Flüssigkeiten. Diese Klasse der rheologisch einfachen Flüssigkeiten ist dadurch definiert, dass der Spannungszustand eines Volumenelementes nur durch die Deformationsgeschichte dieses Volumenelementes selbst bestimmt ist. Im Rahmen der heutigen Messgenauigkeit ist diese Vorstellung berechtigt; alle bisher untersuchten Kunststoffschmelzen erwiesen sich als dieser Materialklasse zugehörig. Eine weitere allgemeine Bedingung für rheologische Zustandsgleichungen ist die Forderung nach Invarianz, nicht nur gegenüber Koordina-

tentransformationen im Sinne der klassischen Mechanik, sondern auch gegenüber starren, zeitabhängigen Bewegungen des Raumes /3,59/.

<u>Scherung</u> : $v_x = \dot{\gamma} y \qquad v_y = v_z = 0$

$$\underline{\nabla v} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma} \qquad \underline{\underline{D}} := \frac{1}{2}(\underline{\nabla v} + \underline{\nabla v}^{\dagger}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}$$

$$\underline{\nabla v}^{\dagger} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma} \qquad \underline{\underline{\omega}} := \frac{1}{2}(\underline{\nabla v} - \underline{\nabla v}^{\dagger}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}$$

<u>Dehnung</u> : $v_x = \dot{\varepsilon}_{11} x \qquad v_y = \dot{\varepsilon}_{22} y \qquad v_z = \dot{\varepsilon}_{33} z$

$$\underline{\nabla v} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \dot{\varepsilon} \qquad \underline{\underline{D}} = \underline{\nabla v} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \dot{\varepsilon}$$

$$\underline{\nabla v}^{\dagger} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \dot{\varepsilon} \qquad \underline{\underline{\omega}} \equiv \underline{\underline{0}}$$

Tab. 2-1 *Kinematische Grössen bei Spannversuchen in Scherung und einfacher Dehnung.*

Die Aussagen der untersuchten Zustandsgleichungen werden jeweils verglichen mit den Resultaten von Spannversuchen in Scherung und einfacher Dehnung, die MEISSNER /43/ an einer LDPE-Schmelze ausführte. Die Ergebnisse dieser Messungen stellen drei erste Kriterien für das Materialverhalten auf, welche von einer Zustandsgleichung beschrieben werden muss:

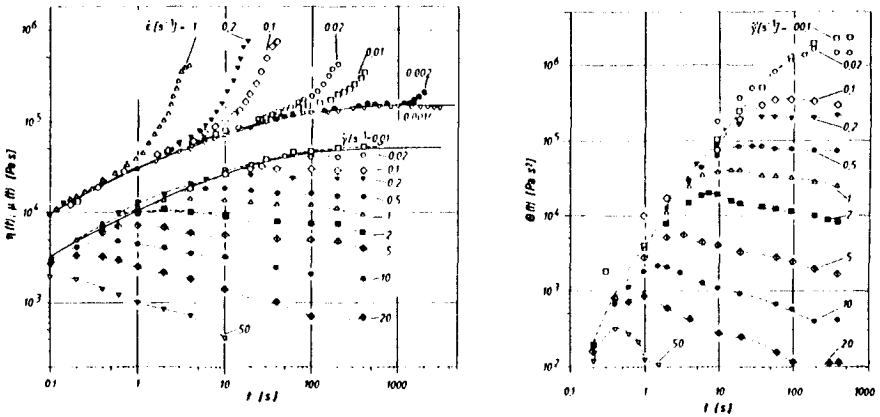

Fig. 2-1 *Dehnviskosität μ(t), Scherviskosität η(t) und erste Normalspannungsfunktion θ(t) bei Spannversuchen mit verschiedenen Deformationsgeschwindigkeiten an einer Polyäthylen-Schmelze niederer Dichte (LDPE) /43/. T=150 °C.*

Ausgezogene Kurven: Voraussagen der Theorie der Linearen Viskoelastizität (2-22).

1) Abhängigkeit der Scherviskosität η von der Scherzeit t und der konstanten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_0$.
2) Existenz der ersten Normalspannungsdifferenz $N_1 = p_{11} - p_{22}$.
3) Abhängigkeit der Dehnviskosität μ von der Deformationszeit t und der konstanten Dehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_0$.

Weitergehende Möglichkeiten zur Überprüfung sind durch folgende Versuchsarten gegeben:

- Relaxationsverhalten von p_{12} und N_1 nach Abschalten einer stationären Scherströmung /43,45/.
- Beschreibung einer zweiten Normalspannungsdifferenz $N_2 = p_{22} - p_{33}$ in Scherung, mit $-N_2 \simeq 0.1 \ldots 0.4\ N_1$ /33,34/.
- Relaxationsverhalten bei Ein- und Mehrstufenversuchen in Scherung /47,64/.
- Dehnverhalten bei mehrachsiger Beanspruchung (vgl. Kap.

5 und 6).

Diese zweite Gruppe nichtlinearer Fliesseigenschaften von Kunststoffschmelzen wird im folgenden nur an denjenigen Zustandsgleichungen untersucht, welche die ersten drei Grundkriterien erfüllen.

2.2 Lineare Viskoelastizität

Die Entstehung der Theorie der linearen Viskoelastizität liegt im 19. Jahrhundert, als J.C. Maxwell (1867,1890) und W. Voigt (1899) einfache Modelle entwarfen, um die Fliesseigenschaften von Stoffen zu beschreiben, die sich weder rein viskos noch rein elastisch verhalten.

MAXWELL fasste zur Beschreibung realer Gase /40/ das Hooke-Gesetz und das Newtonsche Reibungsgesetz in einer einzigen Gleichung zusammen. Sie lautet im Fall der Scherung:

$$p_{12} + \tau \frac{dp_{12}}{dt} = \tau G \frac{d\gamma}{dt} \qquad 2\text{-}4$$

Hier bezeichnet γ die Scherung, p_{12} die Schubspannung, G den Schubmodul und τ eine charakteristische Zeit, die Relaxationszeit. Deformiert man einen Körper zur Zeit t=0 mit einer konstanten Scherung γ_0, so gilt für t > 0 :

$$\begin{aligned} p_{12} &= \gamma_0 G e^{-t/\tau} \\ &= \gamma_0 \overset{0}{G}(t) \end{aligned} \qquad 2\text{-}5$$

Die charakteristische Relaxationszeit τ bestimmt den zeitlichen Verlauf des Abfalls der Schubspannung.
In allgemeiner Schreibweise lautet das Modell von Maxwell

$$\underline{\underline{p}}(t) + \tau_0 \frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{p}}(t) = 2 \eta_0 \underline{\underline{D}}(t) \qquad 2\text{-}6$$

wobei hier und im folgenden angenommen wird, dass das Material isotrop und inkompressibel sei.
Die Integralform von (2-6) ist

$$\underline{\underline{p}}(t) = 2 \int_{-\infty}^{t} \{\frac{\eta_0}{\tau_0} e^{-\frac{t-t'}{\tau_0}}\} \underline{\underline{D}}(t') \, dt' \qquad 2\text{-}7$$

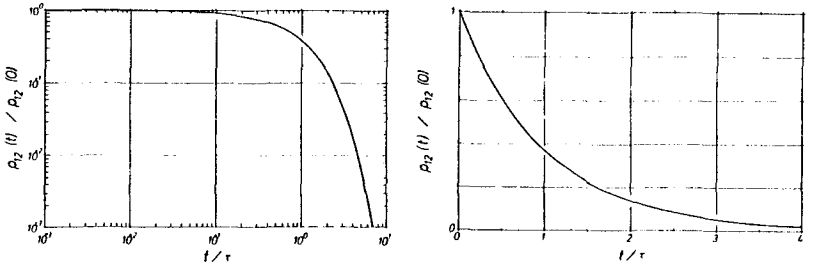

Fig. 2-2 *Spannungsrelaxation beim Maxwell-Modell (2-5) in relativen Einheiten. Die doppelt-logarithmische Darstellung illustriert die Bedeutung der Relaxationszeit τ auf den Abfall der Schubspannung.*

Aus der Verallgemeinerung dieses Modells entstand die Theorie der linearen Viskoelastizität. 1929 schlug JEFFREYS /28/ sein Drei-Parameter-Modell vor:

$$\underline{\underline{p}}(t) + \tau_1 \frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{p}}(t) = 2\,\eta_0 \left[\underline{\underline{D}}(t) + \tau_2 \frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{D}}(t)\right] \qquad 2\text{-}8$$

$$\underline{\underline{p}}(t) = 2 \int_{-\infty}^{t} \frac{\eta_0}{\tau_1} \left[\left(1-\frac{\tau_2}{\tau_1}\right) e^{-\frac{t-t'}{\tau_1}} + 2\tau_2 \delta(t-t')\right] \underline{\underline{D}}(t')\, dt' \qquad 2\text{-}9$$

In gleicher Weise lässt sich die lineare Differentialgleichung (2-6) mit zusätzlichen zeitlichen Ableitungen von $\underline{\underline{p}}(t)$ und $\underline{\underline{D}}(t)$ gleicher oder höherer Ordnung beliebig erweitern. Beschreibt man den Spannungstensor aber in Integralform, so bleibt die Struktur der Gleichung von der Erweiterung unbeeinflusst, wie der Vergleich von (2-9) mit (2-7) zeigt. Das allgemeinste linear-viskoelastische Modell hat daher in der Integraldarstellung die Form

$$\underline{\underline{p}}(t) = 2 \int_{-\infty}^{t} \overset{\circ}{G}(t-t')\, \underline{\underline{D}}(t')\, dt' \qquad 2\text{-}10$$

$\overset{\circ}{G}(t-t')$ ist der Scher-Relaxationsmodul, eine linearviskoelastische Materialfunktion.

Die Kenntnis einer einzigen Materialfunktion genügt, um im Rahmen der linearen Theorie das mechanische Verhalten vollständig zu beschreiben. Diese Materialfunktionen werden expe-

rimentell in sogenannten Grundversuchen bestimmt:

- $\overset{o}{G}(t)$ erhält man aus der Spannungsrelaxation bei einfacher Scherung, wie in (2-5) beschrieben.
- Beansprucht man das Material in Scherung sinusförmig,

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \qquad 2\text{-}11$$

so stellt sich im eingeschwungenen Zustand eine Schubspannung

$$p_{12}(t) = p_{12,0} \sin(\omega t+\delta) \qquad 2\text{-}12$$

$$= \gamma_0 \left[G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)\right] \qquad 2\text{-}13$$

ein. Die Materialfunktionen $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ heissen Speicher- bzw. Verlustmodul.
- Bei Scherung mit konstanter Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_0$ erhält man die Scherviskosität

$$\overset{o}{\eta}(t) = \frac{p_{12}(t)}{\dot{\gamma}_0} \qquad 2\text{-}14$$

Diese Aufzählung der Materialfunktionen ist nicht vollständig. Sie beziehen sich auf die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Scherversuche.

Der Scher-Relaxationsmodul $\overset{o}{G}(t)$ ist eine stetige nichtnegative Funktion der Zeit. Ist der stationäre Wert

$$\lim_{t\to\infty} \overset{o}{G}(t) = G_e \neq 0$$

so ist das Material definitionsgemäss ein linearviskoelastischer Festkörper und G_e der Gleichgewichts-Relaxationsmodul. Im Fall der linearviskoelastischen Flüssigkeit ist $G_e = 0$.
Die Funktion $\overset{o}{G}(t)$ lässt sich über ein kontinuierliches Relaxationsspektrum darstellen als

$$\overset{o}{G}(t) - G_e = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau)\, e^{-t/\tau}\, d\ln\tau \qquad 2\text{-}15$$

$H(\tau)$ ist nichtnegativ und stetig. τ ist eine Relaxationszeit und $H(\tau)$ die kontinuierliche Verteilung der Relaxationszeiten.

Über $H(\tau)$ hängen die hier betrachteten Materialfunktionen zusammen. So gilt neben (2-15) z.B.

$$
\begin{aligned}
G'(\omega) - G_e &= \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau)\, \frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}\, d\ln\tau \\
G''(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau)\, \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\, d\ln\tau \qquad 2\text{-}16 \\
\overset{o}{\eta}(t) &= \int_{0}^{+\infty} H(\tau)\, \left[1-e^{-t/\tau}\right]\, d\tau
\end{aligned}
$$

Andererseits ist $H(\tau)$ nur über eine experimentell ermittelte Materialfunktion bestimmbar. Verschiedene Methoden, $H(\tau)$ als stetige Funktion zu ermitteln, sind mathematisch aufwendig und insbesondere in den Rücktransformationen (2-10,2-15,2-16) langwierig /18,57/.

Mit dem Ansatz einer diskreten Verteilung der Relaxationszeiten

$$H(\tau) = \Sigma\, g_k\, \tau_k\, \delta(\tau-\tau_k) \qquad 2\text{-}17$$

erhält man anstelle (2-15) und (2-16) die einfachen Beziehungen

$$\overset{o}{G}(t) - G_e = \Sigma\, g_k\, e^{-t/\tau_k} \qquad 2\text{-}18$$

$$G'(\omega) - G_e = \Sigma\, g_k\, \frac{\omega^2\tau_k^2}{1+\omega^2\tau_k^2} \qquad 2\text{-}19$$

$$G''(\omega) = \Sigma\, g_k\, \frac{\omega\tau_k}{1+\omega^2\tau_k^2} \qquad 2\text{-}20$$

$$\overset{o}{\eta}(t) = \Sigma\, g_k\, \tau_k\, \left[1-e^{-t/\tau_k}\right] \qquad 2\text{-}21$$

g_k heisst Stärke oder Intensität des Relaxationsprozesses, welcher der Relaxationszeit τ zugeordnet ist. Mit dieser Annahme des diskreten Relaxationsspektrums ergibt sich aus (2-10) die am häufigsten angewandte rheologische Zustandsgleichung der linearen Viskoelastizität

$$\underline{\underline{p}}(t) = 2 \int_{-\infty}^{t} \{\Sigma\, g_k\, e^{-\frac{t-t'}{\tau_k}}\}\, \underline{\underline{D}}(t')\, dt' \qquad 2\text{-}22$$

Das Modell von MAXWELL (2-7) ist darin als Spezialfall einer einzigen Relaxationszeit τ_o enthalten. (2-22) wird darum oft auch dargestellt als verallgemeinertes Maxwell-Modell:

$$\underline{\underline{p}}(t) = \Sigma\, \underline{\underline{p}}_k$$

$$\underline{\underline{p}}_k(t) = 2 \int_{-\infty}^{t} \{g_k\, e^{-\frac{t-t'}{\tau_k}}\}\, \underline{\underline{D}}(t')\, dt' \qquad 2\text{-}23$$

bzw.

$$\underline{\underline{p}}_k(t) + \tau_k \frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{p}}_k(t) = 2\, g_k\, \tau_k\, \underline{\underline{D}}(t)$$

Der Einfluss der Temperatur T auf das mechanische Verhalten lässt sich oft in einer Verschiebung a_T der Materialfunktion entlang der logarithmischen Zeitachse t und in der Verschiebung b_T entlang der logarithmischen Ordinate darstellen. Sei T_0 die Referenztemperatur, so ist z.B.

$$\log \overset{o}{G}(\log t, T_0) = \log \overset{o}{G}(\log t - \log a_T, T) + \log b_T$$

oder

$$\overset{o}{G}(t,T_0) = b_T\, \overset{o}{G}(t/a_T, T) \qquad 2\text{-}24$$

Materialien mit dieser Eigenschaft erfüllen das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip, sie sind "thermorheologisch einfach". Ihre Relaxationszeiten ändern sich daher in Abhängigkeit von der Temperatur mit

$$\tau(T) = a_T \cdot \tau(T_0) \qquad 2\text{-}25$$

Bei vielen Kunststoffschmelzen ist

$$b_T = \frac{T_0}{T} \frac{\rho(T_0)}{\rho(T)} \qquad 2\text{-}26$$

Für die Materialfunktionen (2-18) - (2-21) erhält man dadurch die folgenden Temperaturabhängigkeiten (dabei ist für Flüssigkeiten $G_e=0$ gesetzt):

$$\overset{o}{G}(t,T_0) = \frac{\rho(T_0)}{\rho(T)} \frac{T_0}{T}\, \overset{o}{G}(t/a_T,T) \qquad 2\text{-}27$$

$$G'(\omega,T_0) = \frac{\rho(T_0)}{\rho(T)} \frac{T_0}{T}\, G'(\omega\cdot a_T,T) \qquad 2\text{-}28$$

$$G''(\omega,T_0) = \frac{\rho(T_0)}{\rho(T)} \frac{T_0}{T}\, G''(\omega\cdot a_T,T) \qquad 2\text{-}29$$

$$\overset{o}{\eta}(t,T_0) = \frac{\rho(T_0)}{\rho(T)} \frac{T_0}{T} \frac{1}{a_T}\, \overset{o}{\eta}(t/a_T,T) \qquad 2\text{-}30$$

Für Spannversuche in Scherung ist nach (2-22) nur die Schubspannungskomponente p_{21} (und die dazu symmetrische Komponente

p_{12}) von Null verschieden. Die Scherviskosität

$$\overset{o}{\eta}(t) = \frac{p_{12}(t)}{\dot{\gamma}_0} = \Sigma\, g_k\, \tau_k\, [1-e^{-t/\tau_k}] \qquad 2\text{-}21$$

ist unabhängig von der Schergeschwindigkeit und erreicht als stationären Wert die sog. Schernullviskosität

$$\eta_0 = \lim_{t\to\infty} \overset{o}{\eta}(t) = \Sigma\, g_k\, \tau_k \qquad 2\text{-}31$$

Entsprechende Beziehungen findet man für Spannversuche bei einfacher Dehnung. Die zeitabhängige Dehnviskosität $\mu(t)$ ist unabhängig von der Dehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_0$ und entspricht dem Dreifachen der Scherviskosität:

$$\overset{o}{\mu}(t) = \frac{p_{11}(t) - p_{33}(t)}{\dot{\varepsilon}_0} = 3\, \overset{o}{\eta}(t) \qquad 2\text{-}32$$

Dieser als TROUTON-Beziehung bezeichnete Zusammenhang ist für kleine Scherungen und kleine Dehnungen erfüllt.
In Fig. 2-1 entsprechen die beiden ausgezogenen Kurven den mit dem Relaxationsspektrum aus Tab. 2-2 berechneten Funktio-

i	τ_i [s]	$a_i = \frac{g_i}{\tau_i}$ $\left[\frac{Pa}{s}\right]$
1	10^3	$1.00 \cdot 10^{-3}$
2	10^2	$1.80 \cdot 10^{0}$
3	10^1	$1.89 \quad 10^{2}$
4	10^0	$9.80 \quad 10^{3}$
5	10^{-1}	$2.67 \quad 10^{5}$
6	10^{-2}	$5.86 \quad 10^{6}$
7	10^{-3}	$9.48 \quad 10^{7}$
8	10^{-4}	$1.29 \quad 10^{9}$

Tab. 2-2 *Diskretes Relaxationsspektrum der LDPE-Schmelze in Fig. 2-1 bei T=150 °C /62/.*

nen (2-21) und (2-32). Die Grenzen der Gültigkeit liegen etwa bei einer Scherdeformation von $\gamma = 1$ und einer Dehnung von

$\varepsilon = 1$ im Hencky-Mass.

Die linearviskoelastische Theorie beschreibt demnach das rheologische Verhalten von Kunststoffschmelzen richtig bei infinitesimal kleinen Deformationen bzw. kurzen Zeiten. Ihre Materialfunktionen sind daher Grenzfunktionen für das experimentell ermittelte nichtlineare Verhalten.

2.3 Quasilineare Theorien

Die linearviskoelastische Theorie versagt bei der Beschreibung grosser Dehnungen, weil in ihr die infinitesimale Betrachtungsweise des Maxwell-Modells beibehalten wird:
Integriert man (2-10) partiell und berücksichtigt, dass

$$\lim_{t\to\infty} \overset{o}{G}(t) = 0$$

für Flüssigkeiten, so ist

$$\underline{\underline{p}}(t) = 2 \int_{-\infty}^{t} \overset{o}{G}(t-t')\, \underline{\underline{D}}(t')\, dt'$$

$$= 2 \int_{-\infty}^{t} \overset{o}{M}(t-t')\, [\underline{\underline{\varepsilon}}(t) - \underline{\underline{\varepsilon}}(t')]\, dt' \qquad 2\text{-}33$$

$$\overset{o}{M}(t-t') = \frac{\partial \overset{o}{G}(t-t')}{\partial t'} = -\frac{\partial \overset{o}{G}(s)}{\partial s} \qquad 2\text{-}34$$

$\overset{o}{M}(t-t')$ bezeichnet man als Gedächtnisfunktion, da sie die Auswirkungen vergangener Deformationen zur Zeit t' auf den aktuellen Spannungszustand zur Zeit t beschreibt.
Die Relativdeformation, welche den Spannungszustand $\underline{\underline{p}}(t)$ bestimmt, wird gemessen als Differenz $\underline{\underline{\varepsilon}}(t)-\underline{\underline{\varepsilon}}(t')$ des infinitesimalen Verzerrungstensors der linearen Elastizitätstheorie. Demgegenüber werden finite Deformationen mit diesem Deformationsmass ungenau erfasst, da die damit verbundene Linearisierung nicht mehr anwendbar ist.

Gleichzeitig sei angemerkt, dass die Zustandsgleichung (2-33) das in Abschnitt 2.1 definierte Prinzip der Materiellen Objektivität nicht erfüllt. Verlässt man die einfache Betrachtungsweise Maxwells und geht zur tensoriellen Darstellung über, so ist die partielle zeitliche Ableitung in (2-23)

nicht mehr unabhängig von Koordinatentransformationen. Diese Nachteile der linearen Theorie werden in den sog. quasilinearen Zustandsgleichungen behoben.

Die mitrotierende Ableitung (Jaumann'sche Ableitung)

$$\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}t}\,\underline{\underline{p}}(t) = \frac{\partial}{\partial t}\,\underline{\underline{p}}(t) + \underline{v}\cdot\underline{\nabla}\underline{\underline{p}} + \underline{\underline{p}}\cdot\underline{\underline{\omega}} - \underline{\underline{\omega}}\cdot\underline{\underline{p}} \qquad 2\text{-}35$$

mit dem Wirbeltensor (vgl. Tab. 2-1)

$$\underline{\underline{\omega}} = \frac{1}{2}\,[\underline{\nabla}\underline{v} - (\underline{\nabla}\underline{v})^{\dagger}] \qquad 2\text{-}36$$

beschreibt die zeitliche Änderung von $\underline{\underline{p}}$ relativ zu einem Beobachter, der sich mit lokaler Geschwindigkeit $\underline{v}$ bewegt und zugleich die lokale starre Rotation

$$\Omega^{i} = \frac{1}{2}\,\varepsilon^{ijk}\,\omega_{jk}$$

ausführt. Mit dieser objektiven Ableitung anstelle der partiellen Ableitung erhält man aus (2-6) das mitrotierende Maxwell-Modell

$$\underline{\underline{p}}(t) + \tau_0\,\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}t}\,\underline{\underline{p}}(t) = 2\,\eta_0\,\underline{\underline{D}}(t) \qquad 2\text{-}37$$

GODDARD & MILLER /24/ leiteten aus (2-10) das allgemeinste lineare mitrotierende Modell ab:

$$\underline{\underline{p}}(t) = 2\int_{-\infty}^{t} \overset{\circ}{G}(t-t')\,\underline{\underline{Q}}_{t'}^{t}\,\underline{\underline{D}}(t')\,[\underline{\underline{Q}}_{t'}^{t}]^{\dagger}\,dt' \qquad 2\text{-}38$$

wobei $\underline{\underline{Q}}_{t'}^{t} = f(\Omega,\omega)$ ein orthogonaler Tensor ist, der die Drehung des Referenzsystems zur Zeit t' in dasjenige zur Zeit t beschreibt.
(2-37) lautet demnach in Integralform:

$$\underline{\underline{p}}(t) = 2\int_{-\infty}^{t} \frac{\eta_0}{\tau_0}\,e^{-\frac{t-t'}{\tau_0}}\,\underline{\underline{Q}}_{t'}^{t}\,\underline{\underline{D}}(t')\,[\underline{\underline{Q}}_{t'}^{t}]^{\dagger}\,dt' \qquad 2\text{-}39$$

Die Goddard-Miller-Gleichung (2-38) kann das Scherverhalten qualitativ richtig wiedergeben:

1) Die Scherviskosität ist abhängig von der Schergeschwindigkeit

$$\eta(t,\dot{\gamma}) = \int_{0}^{t} \overset{\circ}{G}(s)\,\cos(\dot{\gamma}s)\,ds \qquad 2\text{-}40$$

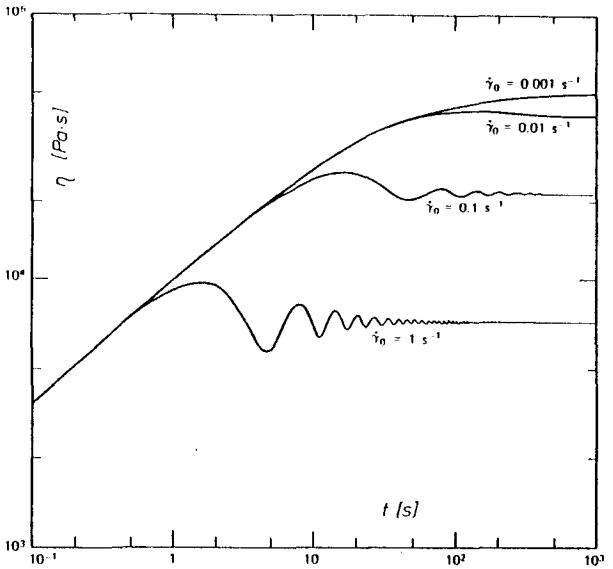

Fig. 2-3 *Scherviskosität im Spannversuch des allgemeinen mitrotierenden Modells für die LDPE-Schmelze aus Fig. 2-1 /6/.*

2) Die Normalspannungsdifferenzen sind nicht Null:

$$N_1(t,\dot{\gamma}) = 2\dot{\gamma} \int_0^t \overset{\circ}{G}(s) \sin(\dot{\gamma}s)\, ds \qquad 2\text{-}41$$

$$N_2(t,\dot{\gamma}) = -\frac{1}{2} N_1(t,\dot{\gamma}) \qquad 2\text{-}42$$

Wegen der harmonischen Funktionen in (2-40) und (2-41) können die Resultate in Fig. 2-1 nicht richtig beschrieben werden. Schwerwiegender als die leichten Oszillationen ist die feste Kopplung von N_1 und η durch $\sin(\dot{\gamma}s)$ bzw. $\cos(\dot{\gamma}s)$.
Neben diesem qualitativen Fortschritt in der Beschreibung des Scherverhaltens ist (2-38) nicht fähig, bei rotationsfreien Deformationen wie z.B. der einfachen Dehnung andere als linearviskoelastische Resultate zu liefern.

Anstelle der mitrotierenden Ableitung (2-35) verwendet man darum die objektiven "mitdeformierenden" Ableitungen in kova-

rianter Darstellung

$$\frac{\delta}{\delta t}\,\underline{p}(t) = \frac{\partial}{\partial t}\,\underline{p}(t) + \underline{v}\cdot\underline{\nabla p} + (\underline{\nabla v})^{\dagger}\cdot\underline{p} + \underline{p}\cdot(\underline{\nabla v}) = \frac{D}{Dt}\,\underline{p}(t) + \underline{p}\cdot\underline{D} + \underline{D}\cdot\underline{p} \qquad 2\text{-}43$$

und in kontravarianter Darstellung

$$\frac{\delta}{\delta t}\,p(t) = \frac{\partial}{\partial t}\,\underline{p}(t) + \underline{v}\cdot\underline{\nabla p} - (\underline{\nabla v})\cdot\underline{p} - \underline{p}\cdot(\underline{\nabla v})^{\dagger} = \frac{D}{Dt}\,\underline{p}(t) - \underline{p}\cdot\underline{D} - \underline{D}\cdot\underline{p} \qquad 2\text{-}44$$

(Die verschiedenen Ausdrücke rühren von den unterschiedlichen Transformationseigenschaften der Basisvektoren her).
Aus (2-6) folgt damit das kovariante

$$\underline{p} + \tau_0\,(\frac{D}{Dt}\,\underline{p} + \underline{\nabla v}\cdot\underline{p} + \underline{p}\cdot(\underline{\nabla v})^{\dagger}) = 2\,\eta_0\,\underline{D} \qquad 2\text{-}45$$

bzw. das kontravariante Maxwellmodell

$$\underline{p} + \tau_0\,(\frac{D}{Dt}\,\underline{p} - \underline{\nabla v}\cdot\underline{p} - \underline{p}\cdot(\underline{\nabla v})^{\dagger}) = 2\,\eta_0\,\underline{D} \qquad 2\text{-}46$$

Die allgemeinste linearviskoelastische Gleichung in kontravarianter Form lautet /27/:

$$\underline{p}(t) = 2\int_{-\infty}^{t} \overset{\circ}{G}(t-t')\,\underline{\underline{F}}_t^{-1}(t')\,\underline{\underline{D}}(t')\,[\underline{\underline{F}}_t^{-1}(t')]^{\dagger}\,dt' \qquad 2\text{-}47$$

Dabei beschreibt der relative Deformationsgradient $\underline{\underline{F}}_t^{-1}(t')$ die Transformation des Koordinatensystems zur Zeit t' in dasjenige System zur Zeit t. (Im Vergleich zu (2-38) beinhaltet $\underline{\underline{F}}_t^{-1}$ nicht nur die Rotation)

Partiell integriert, ist (2-47)

$$\underline{p}(t) = \int_{-\infty}^{t} \overset{\circ}{M}(t-t')\,\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')\,dt' \qquad 2\text{-}48$$

mit dem relativen Deformationsmass

$$\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t') = \underline{\underline{F}}_t^{-1}(t')\cdot[\underline{\underline{F}}_t^{-1}(t')]^{\dagger}$$

Das ist der relative Fingertensor /3/ mit den kartesischen Koordinaten:

$$\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')_{ij} = \sum_k \frac{\partial x_i(t)}{\partial x_k(t')}\,\frac{\partial x_j(t)}{\partial x_k(t')} \qquad 2\text{-}49$$

(2-48) ist die kontravariante mitdeformierte Form von (2-33). Sie entspricht der von LODGE /37/ entwickelten Zustandsgleichung der gummielastischen Flüssigkeit und wird in Abschnitt

2.4 ausführlich behandelt.

Im Fall der kovarianten Darstellung erhält man anstelle (2-48)

$$\underline{p}(t) = \int_{-\infty}^{t} \overset{o}{M}(t-t')\, \underline{\underline{C}}_t(t')\, dt' \qquad 2\text{-}50$$

mit dem Cauchy-Tensor als relativem Deformationsmass

$$\underline{\underline{C}}_t(t') = \underline{\underline{F}}_t^{+}(t') \cdot \underline{\underline{F}}_t(t')$$

Diese Zustandsgleichung ist nicht fähig, das Verhalten polymerer Schmelzen zu beschreiben. In Scherung z.B. liefert sie negative Schubspannungen und negative 1.Normalspannungsdifferenzen. N_2 hingegen ist positiv und proportional $\dot{\gamma}^2$.

2.4 Netzwerktheorien

Das Auftreten von Normalspannungsdifferenzen bei Scherung und von grossen elastischen Rückverformungen nach einfacher Dehnung /42,43/ zeigen die Ähnlichkeit zwischen dem rheologischen Verhalten von Kunststoffschmelzen und den Aussagen der Theorie der Gummielastizität /58/. Ausgangspunkt für die folgenden Modelle ist darum die molekulare Betrachtungsweise der Gummitheorie in ihrer Gauss'schen Näherung.

2.4.1 Gummielastizität

Unter einem gummielastischen Festkörper versteht man ein weitmaschiges, dreidimensionales Netz aus langen, beweglichen Kettenmolekülen, die durch chemische Bindungen fest miteinander vernetzt sind. Im ungedehnten, spannungsfreien Grundzustand sind die Ketten regellos geknäuelt und sie ändern wegen der thermischen Anregung dauernd ihre Konformationen zwischen zwei festen Netzpunkten.
Wird der Gummi gedehnt, dann ändert sich die mittlere Entfernung zweier Netzpunkte und die Anzahl möglicher Konformationen der Ketten nimmt ab. Dies bedeutet eine Abnahme der Entropie des Systems. Dadurch nimmt die freie Energie im Mate-

rial zu: eine Spannung wird aufgebaut.
Zur Berechnung der Spannung ersetzt man den realen Gummi

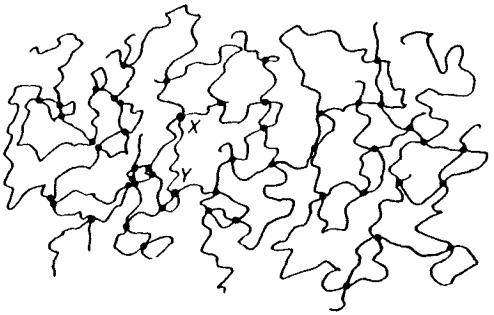

Fig. 2-4 Beispiel eines Modellnetzwerkes

durch ein Modellnetzwerk wie in Fig. 2-4. Dabei werden folgende Annahmen gemacht /37,63/:

(A) Das Netzwerk wird durch eine starke, lokalisierte Wechselwirkung an einzelnen Punkten entlang der Ketten gebildet. Es existieren sonst keine inter- oder intramolekularen Kräfte, d.h. die Ketten können einander und sich selbst frei durchdringen.

(B) Die Netzpunkte bewegen sich affin mit der makroskopischen Deformation.

(C) Die Kettenbindungen sind frei drehbar und die Länge einer Kette (oder Kettensegmentes) zwischen zwei Vernetzungspunkten X und Y ist sehr viel grösser als deren Abstand $\underline{R}$.

Die Annahme (C) entspricht der Gauss'schen Näherung im Segmentmodell des freien Makromoleküls. Dabei ist das Molekül aus i starren, frei drehbaren Stäbchen der Länge l aufgebaut. Die Lage im Raum wird charakterisiert durch den End-zu-End-Vektor $\underline{R}$, welcher die beiden Enden des Moleküls verbindet. Die maximale Länge dieses Vektors beträgt

$$|\underline{R}|_{max} = i \cdot l$$

Im allgemeinen Fall jedoch ist das Molekül statistisch geknäuelt. Bezeichnet $P_i(\underline{R})\ \underline{d^3R}$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül mit i Stäbchen den End-zu-End-Vektor im Volumenelement $\underline{d^3R}$ um $\underline{R}$ liegen hat, so ist /18/

$$P_i(\underline{R})\ \underline{d^3R} = \left(\frac{b_i}{\pi}\right)^{3/2} e^{-b_i|\underline{R}|^2}\ \underline{d^3R} \qquad 2\text{-}51$$

$$b_i = \frac{3}{2il^2} \qquad 2\text{-}52$$

solange $|\underline{R}| << |\underline{R}|_{max}$ (sog. Gauss'sche Näherung).
Weil das Problem sphärisch symmetrisch ist, hängt die Wahrscheinlichkeit nur vom Betrag des Vektors $\underline{R}$ ab. Der mittlere quadratische End-zu-End-Abstand ist

$$\langle R^2\rangle^o = \frac{\iiint R^2\ P_i(\underline{R})\ \underline{d^3R}}{\iiint P_i(\underline{R})\ \underline{d^3R}} = \frac{3}{2b_i} = il^2 \qquad 2\text{-}53$$

(Der Index <>o deutet darauf hin, dass im spannungsfreien Zustand gemittelt wurde)

Wird für ein einzelnes Makromolekül der End-zu-End-Vektor $\underline{R}$ vorgegeben, so ist die Anzahl der möglichen Konformationen $\phi(\underline{R})$ laut (2-51) proportional

$$\phi(\underline{R}) \sim e^{-b_i|\underline{R}|^2} \qquad 2\text{-}54$$

Die Konformationsentropie dieses Einzelmoleküls ist nach Boltzmann

$$S = k \ln \phi(\underline{R}) = c - k\, b_i\, |\underline{R}|^2 \qquad 2\text{-}55$$

Sie ist maximal, wenn die Enden des Moleküls zusammenfallen ($\underline{R}=0$) und nimmt kontinuierlich mit der Entfernung ab.
Bewegt man ein Kettenende vom Abstand $\underline{R}$ auf einen Abstand $\underline{R} + \underline{dR}$, so ist die geleistete reversible Arbeit gleich der Änderung der freien Energie:

$$dA = \Delta F = -T\,\Delta S \qquad 2\text{-}56$$

Bezeichnet $\underline{K}$ die Kraft, mit der die Arbeit geleistet wurde, so ist

$$dA = \underline{K} \cdot \underline{dR} \qquad 2\text{-}57$$

$$\underline{K} = \text{grad}\,(dA)$$
$$= 2\,k\,T\,b_i\,\underline{R} \qquad 2\text{-}58$$

Diese Gleichung lässt sich wie folgt interpretieren:

Auf die Kettenenden eines Moleküls mit festen Endpunkten im Abstand $\underline{R}$ wirkt im Mittel die Zugkraft $\underline{K}$:

$$\underline{K} = \frac{3\,kT}{\ell^2}\,\underline{R} = \frac{3\,kT}{\langle R^2 \rangle_0}\,\underline{R} \qquad 2\text{-}59$$

Mit den Annahmen (A) und (C) über das Modellnetzwerk ist die obige Kettenstatistik eines freien Makromoleküls anwendbar für jedes Kettensegment zwischen zwei Vernetzungspunkten. Bezeichne f die Verteilungsfunktion der Ketten /66,67/. Dabei ist

$$f(\underline{R},i,\underline{r},t)\;\underline{d^3R}\;\;\underline{d^3r} \qquad 2\text{-}60$$

die Anzahl Ketten pro Volumeneinheit, deren End-zu-End-Vektor in $\underline{d^3R}$ um $\underline{R}$ liegt und die aus i Stäbchen der Länge ℓ bestehen. Gleichzeitig liegen sie im makroskopischen Volumenelement $\underline{d^3r}$ um $\underline{r}$.

Damit erhält man die Anzahl Ketten mit i Stäbchen (oder Ketten vom Typ i) pro Volumeneinheit

$$N_i(t) = \iiint \iiint f\;\underline{d^3R}\;\;\underline{d^3r} \qquad 2\text{-}61$$

sowie die gesamte Anzahl Ketten pro Volumen

$$N(t) = \int N_i(t)\,di \qquad 2\text{-}62$$

Um die durch eine Deformation bewirkte Spannung im Netzwerk zu berechnen, nimmt man an, dass diese nur von der Änderung der Konformationsentropie der einzelnen Ketten herrühren (Konzept der Entropieelastizität).

Die auf ein beliebiges Volumenelement wirkende Kraft ist somit hervorgerufen durch die Zugkräfte in den Ketten, welche die Oberfläche des Elementes durchdringen. Sei $\underline{n}dO$ ein belie-

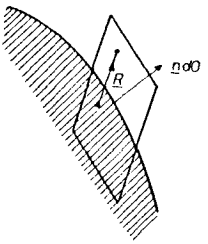

Fig. 2-5 Volumen V und Oberflächenelement ndO

biges Element dieser Oberfläche mit der Normalen $\underline{n}$, so wird es von

$$(\underline{n}\ dO) \cdot \underline{R}\ f\ \underline{d^3R} \qquad 2\text{-}63$$

Ketten durchdrungen. Jedes dieser Segmente trägt mit der Zugkraft $\underline{K}$ zur Gesamtkraft bei. Die Kraft auf das Oberflächenelement ist hiermit

$$\underline{dW} = \int di \iiint \underline{n}\cdot\underline{R}\ f(\underline{r},i,\underline{R},t)\ \underline{K}\ dO\ \underline{d^3R} \qquad 2\text{-}64$$

Mit

$$\underline{dW} = \underline{P}^n\ dO$$

wobei $\underline{P}^n = \underline{n}\cdot\underline{p}$ den Spannungsvektor in Richtung $\underline{n}$ bezeichnet, erhält man

$$\underline{p}(t) = 3kT \int di \iiint \frac{\underline{R}\,\underline{R}}{\langle R^2\rangle_0}\ f(\underline{r},i,\underline{R},t)\ \underline{d^3R} \qquad 2\text{-}65$$

Die im Netzwerk wirkende Spannung ist hiermit zurückgeführt auf die Konformation aller Ketten, die das Netzwerk bilden. Bei inkompressiblem Material kann der Spannungstensor nur bis auf einen isotropen hydrostatischen Anteil bestimmt werden:

$$\underline{p}(t) \qquad \text{und}$$

$$\bar{\underline{p}}(t) = \underline{p}(t) - p\underline{1} \qquad 2\text{-}66$$

sind daher nicht unterscheidbar. Man wählt in (2-66) p oft

so, dass

$$\bar{\underline{\underline{p}}}(t) = 0$$

falls sich das System im Zustand ohne äussere Beanspruchung befindet. Damit ist

$$\bar{\underline{\underline{p}}}(t) = 3kT \int di \iiint \frac{\underline{R}\,\underline{R}}{\langle R^2\rangle^0} [f - f^0]\, \underline{d^3R}$$

$$= 3kT \int \frac{\langle \underline{R}\,\underline{R}\rangle_i - \langle \underline{R}\,\underline{R}\rangle_i^0}{\langle R^2\rangle^0}\, di \qquad 2\text{-}67$$

wobei $\langle\rangle_i$ die Mittelung über den Konfigurationsraum bedeutet bei festem i. f^0 entspricht der Verteilungsfunktion im Gleichgewicht.

Nun ist wegen der Isotropie der Kettenverteilung im spannungsfreien Zustand nach (2-51) - (2-53)

$$\langle \underline{R}\,\underline{R}\rangle_i^0 = \frac{1}{3}\langle |\underline{R}|^2\rangle_i^0\, \underline{\underline{1}}$$

$$= \frac{1}{3} i l^2\, \underline{\underline{1}} = \frac{1}{2b_i}\, \underline{\underline{1}} \qquad 2\text{-}68$$

so dass

$$\bar{\underline{\underline{p}}}(t) = 3kT \int \left(\frac{\langle \underline{R}\,\underline{R}\rangle_i}{\langle R^2\rangle^0} - \frac{1}{3}\,\underline{\underline{1}}\right) di \qquad 2\text{-}69$$

Zur Bestimmung der Integralausdrücke in (2-65) oder (2-69) benötigt man die Kenntnis der Verteilungsfunktion f der Ketten.

Betrachtet man in einem makroskopischen Geschwindigkeitsfeld $\underline{v}(\underline{r},t)$ zwei benachbarte Partikel $\underline{r}$ und $\underline{r}+\underline{s}$, die zur Zeit t den Abstand $\underline{s}$ haben:

Im Zeitintervall t' bewegt sich das Partikel $\underline{r}$ nach

$$\underline{r} \rightarrow \underline{r} + t'\, \underline{v}(\underline{r},t) \qquad 2\text{-}70$$

während das zweite Partikel sich nach

$$\underline{r} + \underline{s} \rightarrow (\underline{r} + \underline{s}) + t'\, \underline{v}(\underline{r}+\underline{s},t)$$

$$= (\underline{r} + \underline{s}) + t'\, \underline{v}(\underline{r},t) + t'(\underline{s}\cdot\frac{\partial}{\partial \underline{r}})\, \underline{v}(\underline{r},t) \qquad 2\text{-}71$$

bewegt. In der Zeit t' ändert sich der Abstand der beiden Partikel damit um

$$\underline{s} \rightarrow \underline{s} + t'\, \dot{\underline{s}}$$

$$= \underline{s} + t'(\underline{s}\cdot\frac{\partial}{\partial \underline{r}})\, \underline{v}(\underline{r},t) \qquad 2\text{-}72$$

Die Annahme (B) unseres Modellnetzwerkes beinhaltet nun, dass sich ein End-zu-End-Vektor $\underline{R}$ im Geschwindigkeitsfeld gleich verhält wie $\underline{s}$:

$$\begin{aligned} \underline{R} &\rightarrow \underline{R} + t'\,\dot{\underline{R}} \\ &= \underline{R} + t'(\underline{R}\cdot\frac{\partial}{\partial \underline{r}})\,\underline{v}(\underline{r},t) \end{aligned} \qquad 2\text{-}73$$

Diese Verknüpfung der makroskopischen Deformation des Kontinuums mit der Deformation des Netzwerkes lässt sich auch schreiben als

$$\begin{aligned} \dot{\underline{R}} &= \underline{R}\cdot\underline{\nabla v} \\ &= \underline{R}\cdot\underline{\underline{L}} \end{aligned} \qquad 2\text{-}74$$

Die Volumenelemente transformieren sich nach (2-72) und (2-73) wie

$$\begin{aligned} \underline{d^3r} &\rightarrow [1 + t'(\underline{\nabla}\cdot\underline{v}) + O(t'^2)]\,\underline{d^3r} \\ \underline{d^3R} &\rightarrow [1 + t'(\underline{\nabla}\cdot\underline{v}) + O(t'^2)]\,\underline{d^3R} \end{aligned} \qquad 2\text{-}75$$

Die allgemeine Bilanzgleichung für die Verteilungsfunktion ist damit

$$f(\underline{R},i,\underline{r},t)\,\underline{d^3R}\,\underline{d^3r} = f(\underline{R}+t'\dot{\underline{R}},i,\underline{r}+t'\underline{v},t+t')\cdot[1+2t'(\underline{\nabla}\cdot\underline{v})]\,\underline{d^3R}\,\underline{d^3r} \qquad 2\text{-}76$$

Da das Netzwerk aus permanenten Vernetzungspunkten besteht, ändert sich i nicht mit der Zeit. Vergleicht man in (2-76) die Terme erster Ordnung in t', so ist

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \underline{r}}\cdot\underline{v} + \frac{\partial f}{\partial \underline{R}}\cdot\dot{\underline{R}} + 2f(\underline{\nabla}\cdot\underline{v}) = 0 \qquad 2\text{-}77$$

Der letzte Term in dieser Gleichung verschwindet wegen der Annahme der Inkompressibilität. Damit erfüllt die Verteilungsfunktion eines permanent vernetzten Gummis die Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \underline{r}}\cdot\underline{v} + \frac{\partial f}{\partial \underline{R}}\cdot\dot{\underline{R}} = 0 \qquad 2\text{-}78$$

Statt f explizit aus (2-78) zu bestimmen und dann in (2-65) oder (2-68) einzusetzen, bestimmt man direkt den Erwartungswert $\langle\underline{RR}\rangle$. Dazu multipliziert man die Gleichung (2-78) mit der Dyade $\underline{RR}$ und integriert sie über den Konfigurationsraum:

$$\iiint \left[(\underline{RR})\frac{\partial f}{\partial t} + (\underline{RR})\frac{\partial f}{\partial \underline{r}}\cdot\underline{v} + (\underline{RR})\frac{\partial f}{\partial \underline{R}}\cdot\dot{\underline{R}}\right] \underline{d^3R} \quad = \quad 0 \qquad 2\text{-}79$$

Nun hängt $\underline{RR}$ nicht von der Zeit ab, so dass

$$\iiint (\underline{RR})\ \frac{\partial f}{\partial t}\ \underline{d^3R} \quad = \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle\underline{RR}\rangle \qquad 2\text{-}80$$

Ebenso gilt für den zweiten Term

$$\iiint (\underline{RR})\ \frac{\partial f}{\partial \underline{r}}\cdot\underline{v}\ \underline{d^3R} \quad = \quad \underline{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \underline{r}} \langle\underline{RR}\rangle \qquad 2\text{-}81$$

Der dritte Term lässt sich umformen zu

$$\iiint (\underline{RR})\frac{\partial f}{\partial \underline{R}}\cdot\dot{\underline{R}}\ \underline{d^3R} \quad = \quad \iiint \frac{\partial}{\partial \underline{R}}\cdot(\underline{RR}\ f\ \dot{\underline{R}})\ \underline{d^3R} \quad - \quad \iiint \frac{\partial}{\partial \underline{R}}\cdot(\underline{RR})\ f\dot{\underline{R}}\ \underline{d^3R} \qquad 2\text{-}82$$

Der erste Summand auf der rechten Seite wird mit dem Gauss-Theorem in ein Oberflächenintegral im Unendlichen transformiert, wo die Verteilungsfunktion verschwindet. Der zweite Summand entspricht

$$- \langle(\frac{\partial}{\partial \underline{R}}\cdot\underline{RR})\ \dot{\underline{R}}\ \rangle \qquad 2\text{-}83$$

Mit (2-74) folgt daraus

$$- \underline{\underline{L}} \cdot \langle\underline{RR}\rangle \ - \ \langle\underline{RR}\rangle \cdot \underline{\underline{L}}^{\dagger} \qquad 2\text{-}84$$

Somit ist Gleichung (2-78) umgeformt zu

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\underline{RR}\rangle + \underline{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \underline{r}} \langle\underline{RR}\rangle - \underline{\underline{L}}\cdot\langle\underline{RR}\rangle - \langle\underline{RR}\rangle\cdot\underline{\underline{L}}^{\dagger} \quad = \quad 0 \qquad 2\text{-}85$$

Bezeichnet man mit $\underline{\underline{p}}_i$ denjenigen Anteil an der Gesamtspannung $\underline{\underline{p}}$, den die Ketten mit i Segmenten beitragen, so ist nach (2-65)

$$\underline{\underline{p}} \quad = \quad \Sigma\ \underline{\underline{p}}_i$$

$$\underline{\underline{p}}_i \quad = \quad \frac{3kT}{il^2} \langle\underline{RR}\rangle_i \qquad 2\text{-}86$$

Gleichung (2-85) liefert nun die Differentialgleichung für $\underline{\underline{p}}_i$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\ \underline{\underline{p}}_i + \underline{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \underline{r}}\ \underline{\underline{p}}_i - \underline{\underline{L}}\cdot\underline{\underline{p}}_i - \underline{\underline{p}}_i\cdot\underline{\underline{L}}^{\dagger} \quad = \quad 0 \qquad 2\text{-}87$$

Da wir nur homogene Deformationen betrachten, ist der zweite Term in obiger Gleichung immer Null.

Damit erhält man als Zustandsgleichung für den Gummi, dass die kontravariante Ableitung der Spannung verschwindet:

$$\frac{\delta}{\delta t}\,\underline{p}_i = 0 \qquad 2\text{-}88$$

Mit der Anfangsbedingung, dass im natürlichen undeformierten Zustand n die Spannung im Material isotrop sei, lautet die Lösung /3/:

$$\underline{p}_i(t) = N_i kT\,\underline{\underline{C}}_t^{-1}(n) \qquad 2\text{-}89$$

und

$$\underline{p}(t) = \Sigma\,\underline{p}_i(t)$$

$$= NkT\,\underline{\underline{C}}_t^{-1}(n) \qquad 2\text{-}90$$

$\underline{\underline{C}}_t^{-1}(n)$ ist der Finger-Deformationstensor mit den kartesischen Komponenten

$$\underline{\underline{C}}_t^{-1}(n)_{ij} = \sum_k \frac{\partial x_i(t)}{\partial x_k(n)}\,\frac{\partial x_j(t)}{\partial x_k(n)} \qquad 2\text{-}91$$

Dieses Resultat stimmt mit dem "neo-Hooke'schen" Gesetz der Gummielastizität überein

$$\underline{p}(t) = G\,\underline{\underline{C}}_t^{-1}(n) \qquad 2\text{-}92$$

und kann das Verhalten permanent vernetzter hochpolymerer Systeme bei mittleren Deformationen gut beschreiben. Bei grossen Deformationen bewirkt die endliche Ausdehnbarkeit der Molekülketten einen stärkeren Anstieg als von (2-90) vorausgesagt. Die Abweichungen bei kleinen Deformationen beruhen auf den mit Annahme (A) unberücksichtigten zwischenmolekularen Wechselwirkungen.

2.4.2 Die Gummielastische Flüssigkeit

LODGE wandte das in Abschnitt 2.4.1 beschriebene Netzwerkmodell auf Polymerschmelzen an /36,37/. Für den Fall einer Flüssigkeit werden die Annahmen (A) - (C) wie folgt ergänzt /63/:

(D) Die Netzpunkte bestehen nicht aus permanenten chemischen Bindungen, sondern aus physikalischen Haftstellen, unter denen man sich z.B. lokalisierte Verhakungen und Verschlaufungen der Kettenmoleküle vorstellen kann, die durch die thermische Bewegung der Ketten entstehen und wieder zerfallen.
Die durch diese temporären Netzpunkte gebildeten Ketten werden durch Bildungsraten v_i und Zerfallsraten h_i charakterisiert.

(E) Im Augenblick der Entstehung der Ketten sollen diese eine isotrope Verteilungsfunktion besitzen, die der eines freien, unbelasteten Kettensegmentes entspricht.

(F) v_i und h_i werden als konstant angenommen.

Diese zusätzlichen Annahmen bezüglich Entstehung und Zerfall von Ketten laufen zeitlich langsam ab im Vergleich zur thermischen Bewegung, sodass die Betrachtung mit der Gleichgewichtsstatistik weitergeführt werden kann.
Im folgenden betrachtet man nur Kettensegmente vom Typ i mit der Verteilungsfunktion*

$$f_i(\underline{R},t) \qquad 2\text{-}93$$

Die Bilanzgleichung (2-76) dieser Segment-Verteilungsfunktion wird mit der Annahme (D) ergänzt zu

$$f_i(\underline{R},t) + t'\, v_i(\underline{R},t) - t'\, h_i(\underline{R},t)\, f_i(\underline{R},t) = f_i(\underline{R}+t'\dot{\underline{R}},t+t') \qquad 2\text{-}94$$

Anstelle (2-78) gilt

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \frac{\partial f_i}{\partial \underline{R}}\cdot\dot{\underline{R}} = v_i(\underline{R},t) - h_i(\underline{R},t)\, f_i \qquad 2\text{-}95$$

Mit den Annahmen (E) und (F) wird

$$v_i(\underline{R},t) = v_i \cdot f_i^{\,o}(|\underline{R}|) \qquad 2\text{-}96$$

$$v_i = \text{konst}$$

---

* Die Abhängigkeit von der Ortskoordinate $\underline{r}$, im vorigen Abschnitt zur allgemeinen Herleitung der wichtigsten Gleichungen berücksichtigt, wird im folgenden fallengelassen wegen der Annahme der Homogenität der Verformung.

$$f_i^{\,o} = \left(\frac{b_i}{\pi}\right)^{3/2} e^{-b_i|\underline{R}|^2} \qquad 2\text{-}51$$

$$h_i(\underline{R},t) = h_i = \text{konst} \qquad 2\text{-}97$$

Aus (2-95) errechnet man wie für (2-79) - (2-85)

$$\frac{\delta}{\delta t}\langle\underline{RR}\rangle_i = \iiint v_i\,\underline{RR}\,f_i^{\,o}\,\underline{d^3R} - \iiint h_i\,\underline{RR}\,f_i\,\underline{d^3R}$$

$$= v_i\langle\underline{RR}\rangle_i^{\,o} - h_i\langle\underline{RR}\rangle_i \qquad 2\text{-}98$$

Mit (2-65) und (2-86) erhält man die Differentialgleichung für den Spannungstensor

$$h_i\,\underline{\underline{p}}_i + \frac{\delta}{\delta t}\underline{\underline{p}}_i = v_i kT\,\underline{\underline{1}} \qquad 2\text{-}99$$

h_i^{-1} hat die Dimension einer Zeit. Setzt man darum

$$1/h_i = \tau_i \qquad 2\text{-}100$$

wird (2-99) zu

$$\frac{1}{\tau_i}\underline{\underline{p}}_i + \frac{\delta}{\delta t}\underline{\underline{p}}_i = v_i kT\,\underline{\underline{1}} \qquad 2\text{-}101$$

mit der Lösung /3/

$$\underline{\underline{p}}_i(t) = \int_{-\infty}^{t} kTv_i\,e^{-\frac{t-t'}{\tau_i}}\,\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')\,dt' \qquad 2\text{-}102$$

sodass

$$\underline{\underline{p}}(t) = \Sigma\,\underline{\underline{p}}_i(t)$$

$$= \int_{-\infty}^{t}\{\sum_i kTv_i\,e^{-\frac{t-t'}{\tau_i}}\}\,\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')\,dt' \qquad 2\text{-}103$$

Der Vergleich mit dem phänomenologischen Ausdruck (2-48) zeigt, dass diese Zustandsgleichung der gummielastischen Flüssigkeit auf die Gedächtnisfunktion

$$\overset{o}{M}(t-t') = kT\sum_i v_i\,e^{-\frac{t-t'}{\tau_i}} \qquad 2\text{-}104$$

führt. $\overset{o}{M}(t-t')$ bezeichnet damit die zur Zeit t noch existierende Anzahl Ketten pro Volumeneinheit, welche im Intervall zwischen t' und t'+dt' entstanden sind, multipliziert mit kT. Nimmt man an, dass die Entstehungs- und Zerfallsraten (2-96,97) zeitabhängig sind, so erhält man anstelle (2-104)

$$\overset{o}{M}(t-t') = kT\sum_i v_i(t')\,e^{-\int_{t'}^{t}\frac{dt''}{\tau_i(t'')}} \qquad 2\text{-}105$$

Diese Gedächtnisfunktion enthält als Spezialfälle unter anderem die Theorie von KAYE /32/, wenn die Enstehungs- und

Zerfallsraten abhängig sind von den Spannungsinvarianten, oder die Theorie von CARREAU /8/, wenn sie abhängig sind von den Invarianten der Deformation.

Im folgenden betrachten wir nur die mit der Annahme (F) erhaltene Gleichung (2-104). Aus (2-18), (2-34) und (2-102) erhält man die linearviskoelastische Interpretation der Grössen v_i und τ_i mit

$$\begin{aligned} \underline{p}(t) &= \int_{-\infty}^{t} \overset{\circ}{M}(t-t')\, \underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')\, dt' \\ \overset{\circ}{M}(t-t') &= \sum_i \frac{g_i}{\tau_i}\, e^{-\frac{t-t'}{\tau_i}} \\ g_i &= \tau_i\, kTv_i \end{aligned} \qquad 2\text{-}106$$

$\{g_i, \tau_i\}$ ist das diskrete Relaxationsspektrum aus dem verallgemeinerten Maxwell-Modell. Der in (2-17) beschriebene Übergang vom kontinuierlichen zum diskreten Relaxationsspektrum lässt sich in diesem Netzwerkmodell darstellen als eine Einschränkung in der Vielfalt der Ketten:

Das Modellnetzwerk besteht aus k verschiedenen Typen von Ketten.

Die Zustandsgleichung (2-103) enthält im Grenzfall kleiner Deformationen die Gleichung der linearen Viskoelastizität: Linearisiert man

$$\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t') = \underline{\underline{1}} - 2\underline{\underline{\varepsilon}}(t')$$

für kleine Deformationen, so geht (2-103) in (2-10) über.

Betrachtet man die Aussagen der Zustandsgleichung (2-106) in Scherung, so hat der relative Fingersche Deformationstensor $\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')$ die Form

$$\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t') = \begin{bmatrix} 1+\gamma^2(t,t') & \gamma^2(t,t') & 0 \\ \gamma^2(t,t') & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad 2\text{-}107$$

$\gamma(t,t')$ bedeutet die relative Scherdeformation

$$\gamma(t,t') = \gamma(t) - \gamma(t') \qquad 2\text{-}108$$

Aus (2-107) sieht man, dass die Scherkomponenten linear in γ sind. Daher vermag die Theorie der gummiartigen Flüssigkeit für die Schubspannung p_{12} keine andere Voraussagen zu machen als die linearviskoelastische Theorie. Insbesondere ist

$$\lim_{t\to\infty} \eta(t) = \eta_0 \qquad 2\text{-}109$$

unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Dies steht im Wider-

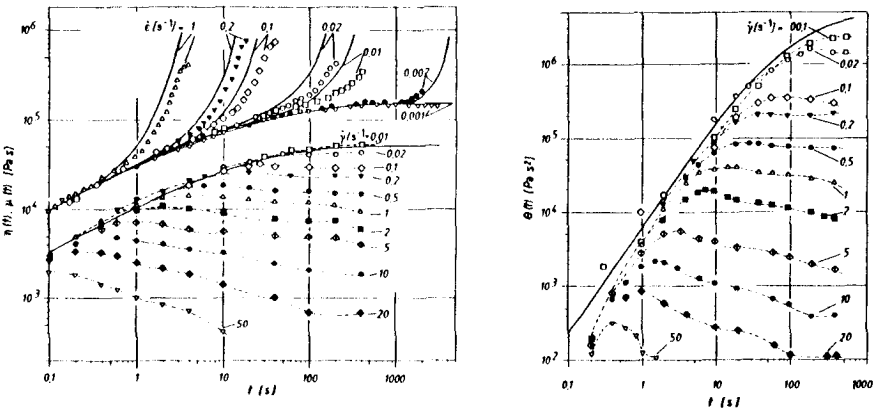

Fig. 2-6 *Dehnviskosität $\mu(t)$, Scherviskosität $\eta(t)$ und erste Normalspannungsfunktion $\theta(t)$ aus Fig. 2-1 im Vergleich mit der Theorie der gummielastischen Flüssigkeit (2-106) (—).*

spruch zum Experiment (vgl. Fig. 2-6) und stellt den grössten Mangel der Theorie dar.

Andererseits folgt aus (2-107), dass bei der Scherung eine Normalspannungsdifferenz N_1 auftritt, welche quadratisch in der Scherdeformation γ ist. Die zweite Normalspannungsdifferenz wird als Null vorausgesagt. Für die erste Normalspannungsfunktion

$$\theta(t) = \frac{N_1(t)}{\dot{\gamma}^2} \qquad 2\text{-}110$$

beim Spannversuch erhält man

$$\theta(t) = 2 \sum_i g_i \tau_i \left[1 - \left(1+\frac{t}{\tau_i}\right)e^{-t/\tau_i}\right] \qquad 2\text{-}111$$

Der Vergleich mit den experimentellen Daten in Fig. 2-6 zeigt, dass diese Beziehung bei kleinen Scherdeformationen bzw. kleinen $\dot{\gamma}$ erfüllt ist. Die Abhängigkeit der Normalspannungsfunktion von $\dot{\gamma}$ bei grösseren Deformationen, das Durchlaufen eines Maximums und der konstante Endwert bei $\gamma > 30$ kann jedoch nicht wiedergegeben werden.

In einfacher Dehnung ist

$$\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t') = \begin{bmatrix} e^{2\varepsilon(t,t')} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\varepsilon(t,t')} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\varepsilon(t,t')} \end{bmatrix} \qquad 2\text{-}112$$

$\varepsilon(t,t')$ ist die relative Dehnung im Hencky-Mass:

$$\varepsilon(t,t') = \varepsilon(t) - \varepsilon(t') \qquad 2\text{-}113$$

Aus (2-106) und (2-112) erhält man für die Dehnviskosität im Spannversuch

$$\mu(\dot{\varepsilon},t) = \frac{p_{11} - p_{33}}{\dot{\varepsilon}} \qquad 2\text{-}114$$

$$= \sum_i g_i \frac{3-2(1+\dot{\varepsilon}\tau_i)e^{-(1-2\dot{\varepsilon}\tau_i)\frac{t}{\tau_i}} - (1-2\dot{\varepsilon}\tau_i)e^{-(1+\dot{\varepsilon}\tau_i)\frac{t}{\tau_i}}}{(1-2\dot{\varepsilon}\tau_i)\,(1+\dot{\varepsilon}\tau_i)}$$

Die Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit tritt auf, da der Deformationstensor nichtlinear in der Hencky-Dehnung ε ist.

Der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen in Fig. 2-6 zeigt, dass der steile Anstieg der Dehnviskosität bei grösseren Dehnungen, die sog. Dehnverfestigung, qualitativ richtig beschrieben wird. Allerdings liegen die berechneten Werte über den gemessenen. Während bei grossen Dehnungen nach neuen Messungen ein Maximum bei $\varepsilon \approx 5.6$ erreicht wird /54/, sagt die hier beschriebene Theorie eine unbegrenzte Zunahme der Dehnviskosität voraus.

Abschliessend lässt sich sagen, dass die Theorie der gummielastischen Flüssigkeit in Scherung bei kleinen Deformationen eine Ausdehnung der Theorie der linearen Viskoelastizität auf

die 1.Normalspannungsdifferenz darstellt. Bei grösseren Deformationen ist sie nicht in der Lage, das strukturviskose Verhalten darzustellen. In einfacher Dehnung hingegen sagt sie den qualitativen Verlauf der Dehnviskosität voraus bis zu Dehnungen von $\varepsilon \approx 2$. Sie überschätzt aber die Dehnverfestigung der Schmelze bei grösseren Deformationen.

2.4.3 Die deformationsabhängige Gedächtnisfunktion

Im vorangegangenen Abschnitt wurde darauf hingewiesen, dass die Strukturviskosität von Polymerschmelzen grösser ist, als von der Theorie der gummielastischen Flüssigkeit vorausgesagt.
Von den sechs Annahmen (A) - (F) über die Struktur des temporären Netzwerkes wurden vor allem Annahme B (affine Deformation der Vernetzungspunkte) und F (konstante Zerfalls- und Entstehungsraten) als fragwürdig erachtet. Als Beispiel einer Theorie, welche nichtaffine Deformationen zulässt, wird im Abschnitt 2.4.5 das Modell von PHAN-THIEN /52,53/ vorgestellt. Hier soll zunächst die Annahme F im Sinne von WAGNER /62,63,65/ ergänzt werden:

(F') Es gibt zwei voneinander unabhängige Zerfallswege für Ketten der Sorte i:

- durch zeitliche Relaxation mit der konstanten Zerfallswahrscheinlichkeit

$$h_i = 1/\tau_i \qquad 2\text{-}100$$

- aus rein geometrischen Gründen mit zunehmender Deformation. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Kette die relative Deformation zwischen dem Entstehen zur Zeit t' und der Beobachtungszeit t übersteht, ist unabhängig von der Kettensorte i gleich

$$1 / \tau(I_1(t,t'),I_2(t,t'))$$

I_1, I_2 sind die 1. und 2.Invariante des Fingerschen Deformationstensors.

Aus der Unabhängigkeit der beiden Zerfallsarten folgt, dass die totale Zerfallswahrscheinlichkeit

$$1 / \tau_i \quad + \quad 1 / \tau(t,t') \qquad 2\text{-}115$$

in (2-98) berücksichtigt werden muss:

$$\frac{\delta}{\delta t} \langle \underline{RR} \rangle_i \;=\; v_i \langle \underline{RR} \rangle_i^{o} \;+\; \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau(t,t')}\right) \langle RR \rangle_i \qquad 2\text{-}116$$

Mit der Bezeichnung

$$h(I_1(t,t'),I_2(t,t')) \;=\; e^{-\int_{t'}^{t} \frac{dt''}{\tau(t,t'')}} \qquad 2\text{-}117$$

erhält man die modifizierte Zustandsgleichung

$$\underline{p}(t) \;=\; \int_{-\infty}^{t} m(t,t',I_1,I_2)\, \underline{C}_t^{-1}(t')\, dt' \qquad 2\text{-}118$$

$$m(t,t',I_1,I_2) \;=\; kT \sum_i v_i\, h(I_1,I_2)\, e^{-\frac{t-t'}{\tau_i}}$$

$$= \sum_i \frac{g_i}{\tau_i}\, h(I_1,I_2)\, e^{-\frac{t-t'}{\tau_i}} \qquad 2\text{-}119$$

Die modifizierte Gedächtnisfunktion $m(t,t')$ ist ein Produkt der linearviskoelastischen zeitabhängigen Gedächtnisfunktion $\overset{o}{M}(t-t')$ und der nichtlinearen deformationsabhängigen Funktion $h(I_1,I_2)$:

$$m(t,t') \;=\; \overset{o}{M}(t,t')\, h(I_1,I_2) \qquad 2\text{-}120$$

Die Funktion h hat den Wertebereich

$$0 \;\leq\; h(I_1,I_2) \;\leq\; 1 \qquad 2\text{-}121$$

und wird darum auch Dämpfungsfunktion genannt. Für kleine Deformationen ist

$$h(I_1,I_2) \;=\; 1$$

und die Gedächtnisfunktion in (2-118) entspricht der Gleichung (2-106).

Während $\overset{o}{M}(t-t')$ aus dem Relaxationsspektrum und damit aus einem linearviskoelastischen Grundversuch ermittelt werden kann, ist $h(I_1,I_2)$ nur aus einer nichtlinearen Materialbeanspruchung ermittelbar:

In Scherung ist $I_1 = I_2 = 3+\gamma^2$, während $I_3=1$ da Inkompressibilität des Materials vorausgesetzt wird. Die Dämpfungsfunktion ist damit nur abhängig von γ^2. Aus Relaxationsversuchen

$$\gamma(t,t') = \begin{cases} 0 & t'>0 \\ \gamma_0 & t'<0 \end{cases} \qquad 2\text{-}122$$

mit unterschiedlichen Scherstufen γ_0 bestimmte LAUN /35/ die nichtlinearen Relaxationsmoduln

$$G(t,\gamma_0) = \frac{p_{12}(t)}{\gamma_0} = h(\gamma_0^2)\,\overset{o}{G}(t) \qquad 2\text{-}123$$

$$G_\theta(t,\gamma_0) = \frac{p_{11}(t) - p_{22}(t)}{\gamma_0^2} = h(\gamma_0^2)\,\overset{o}{G}(t) \qquad 2\text{-}124$$

$\overset{o}{G}(t)$ bezeichnet den linearviskoelastischen Schubmodul (2-5).

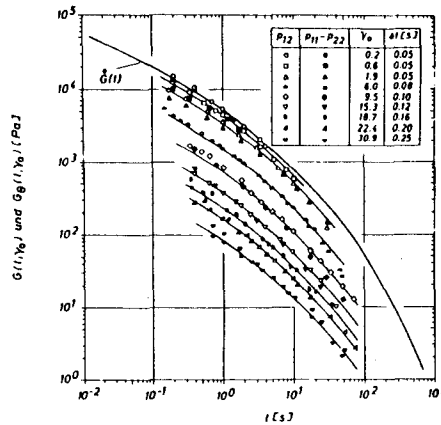

Fig. 2-7 *Nichtlinearer Scher-Relaxationsmodul $G(t,\gamma_0)$ und nichtlinearer 1.Normalspannungs-Relaxationsmodul $G_\theta(t,\gamma_0)$ für verschiedene Stufen in Scherung γ_0 an der LDPE-Schmelze aus Fig. 2-1 /35/. Δt entspricht der Anlaufszeit für die Stufen.*

Die Beziehungen (2-123, 124) folgen aus (2-18, 107, 118). Durch die Parallelität der Messkurven in Fig. 2-7 wird die Annahme bestätigt, dass der zeitliche Verlauf der Gedächtnisfunktion $m(t,t')$ derjenigen der linearviskoelastischen Funktion entspricht. Die in (2-120) angeführte Separierbarkeit

ist experimentell bestätigt.

In einfacher Dehnung lauten die Invarianten

$$I_1(t,t') = e^{2\varepsilon(t,t')} + 2e^{-\varepsilon(t,t')} \qquad 2\text{-}125$$

$$I_2(t,t') = 2e^{\varepsilon(t,t')} + e^{-2\varepsilon(t,t')} \qquad 2\text{-}126$$

$$I_3(t,t') \equiv 1$$

Die Funktion $h(I_1, I_2) = h(\varepsilon)$ ist aus Spannversuchen bestimmbar /62/. Mit der Definition einer allgemeinen linearen Invarianten

$$I = \alpha I_1 + (1-\alpha) I_2 \qquad 2\text{-}127$$

war es möglich, für $\alpha = 0.032$ die gemessenen Funktionen $h(\gamma^2)$ und $h(\varepsilon)$ als gemeinsame Funktion $h(I)$ für Scherung und einfa-

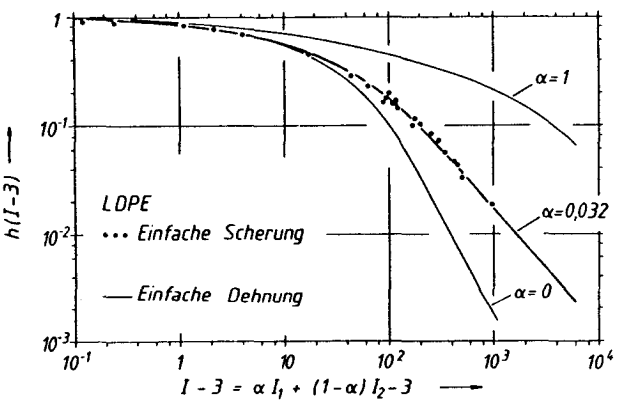

Fig. 2-8 *Dämpfungsfunktion h(I) in Abhängigkeit von der allgemeinen Deformationsinvarianten I.*

che Dehnung darzustellen. Damit ist im Rahmen dieser modifizierten Theorie unsere Modellschmelze vollständig charakterisiert durch das diskrete Relaxationsspektrum in Tab. 2-2 und die Dämpfungsfunktion in Fig. 2-8.

Vergleicht man die Aussagen der Theorie mit den experimentellen Ergebnissen in Scherung, so wird die Abhängigkeit der Viskosität und der 1.Normalspannungsfunktion von der Schergeschwindigkeit quantitativ gut wiedergegeben (vgl. Fig. 2-9).

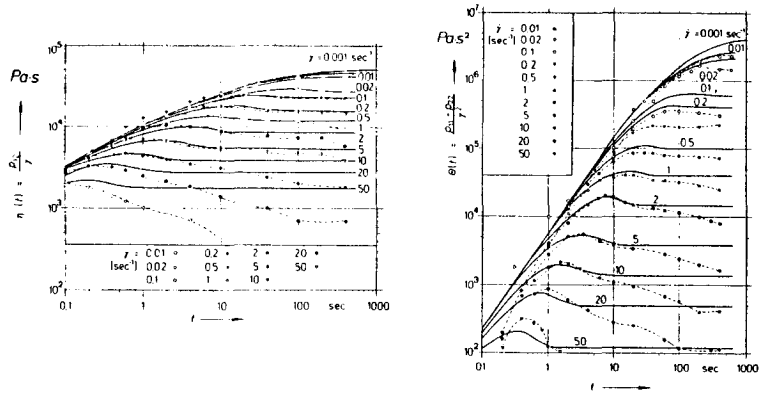

Fig. 2-9 *Scherviskosität η(t) und erste Normalspannungsfunktion θ(t) aus Fig. 2-1 und Vergleich mit der modifizierten Theorie der gummielastischen Flüssigkeit (2-118) (—).*

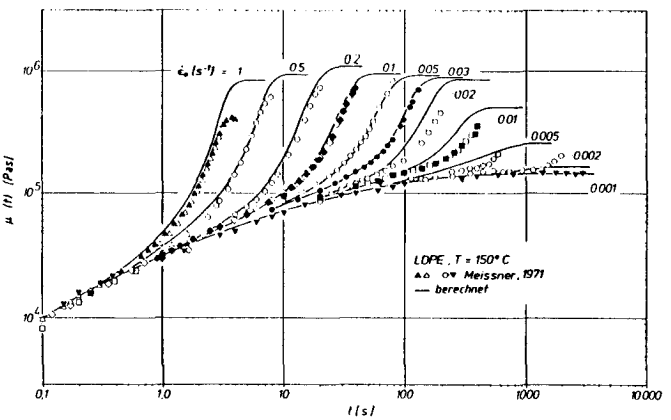

Fig. 2-10 *Dehnviskosität μ(t) aus Fig. 2-1 und Vergleich mit der modifizierten Theorie der gummielastischen Flüssigkeit (2-118) (—).*

Die Abweichungen bei grossen Deformationen und Schergeschwindigkeiten können nach neueren Untersuchungen /22/ durch experimentelle Schwierigkeiten bedingt sein.

Für die einfache Dehnung sind die Aussagen gleichfalls befriedigend. Im Bereich der Dehngeschwindigkeiten zwischen $\dot{\varepsilon}$=0.03 bis 0.5 s^{-1} ist die Übereinstimmung hervorragend (vgl. Fig. 2-10).
Somit erfüllt diese modifizierte Theorie der gummielastischen Flüssigkeit die drei Grundkriterien aus Abschnitt 2.1. Auch Messungen der reversiblen Dehnung und Scherung, der Spannungsrelaxation von p_{21} und N_1 nach Beendigung der stationären Scherströmung sowie $\gamma(t)$ und $N_1(t)$ beim Kriechversuch werden qualitativ und quantitativ gut wiedergegeben /63,65/.

Mit Scherversuchen an einer konzentrierten Polystyrol-Lösung wurde nachgewiesen,dass die Separierbarkeit (2-120) nicht für alle Polymersysteme gilt /45/. Neueste Messungen des Relaxationsverhaltens im Zweistufenversuch bei Scherung /47/ zeigen, dass bei bestimmter Stufenwahl die Annahme (F') nicht gültig ist bzw. erweitert werden muss.
Bei Untersuchungen des biaxialen Dehnverhaltens an Polyisobutylen fand STEPHENSON /55/, dass die daraus gewonnene Dämpfungsfunktion nicht mit $h(\gamma^2)$ und $h(\varepsilon)$ in der linearisierten Form (2-127) universell darstellbar ist. Er schlug daher eine Erweiterung der Zustandsgleichung (2-118) vor:

$$\underline{p}(t) = \int_{-\infty}^{t} \overset{o}{M}(t-t') \{h_1(I_1,I_2)\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t') + h_2(I_1,I_2)\underline{\underline{C}}_t(t')\} dt' \qquad 2\text{-}128$$

dabei ist $I_1(\underline{\underline{C}})=I_2(\underline{\underline{C}}_t^{-1})$ und $I_2(\underline{\underline{C}})=I_1(\underline{\underline{C}}_t^{-1})$.
Eine solche Gleichung vom BKZ-Typ /4/ würde aufgrund des Cauchy Deformationsterms $h_2\underline{\underline{C}}_t(t')$ auch eine von Null verschiedene zweite Normalspannungsdifferenz voraussagen. Mit Versuchen in Scherung, einfacher und äquibiaxialer Dehnung sind die Funktionen h_1 und h_2 jedoch nicht einzeln bestimmbar. Nur mit den in Kapitel 5 beschriebenen, hier erstmals eingeführten Experimenten war es möglich, die Qualität der verallgemeinerten Gleichung abzuschätzen (vgl. Kap. 6).

2.4.4 Das Modell mit strukturabhängigen Parametern

Eine andere Möglichkeit, die Annahme F bei der Herleitung der LODGE-Theorie zu verbessern, stammt von MARRUCCI et al./1/.

Während WAGNER über die Invarianten der Deformation die Nichtlinearität in die Gedächtnisfunktion einführte, wird sie in diesem Modell über die 1. Invariante der Spannung $I_{\bar{\underline{p}}}$ eingeführt.

Diese erste Invariante

$$I_{\bar{\underline{p}}} = \mathrm{tr}\,\bar{\underline{p}} \qquad 2\text{-}129$$

ist nach (2-67) proportional dem mittleren quadratischen End-zu-End Abstand der Kettensegmente und dadurch ein Mass für die elastische Energie im Segment. Die modifizierte Annahme lautet:

(F') Aufgrund der bei Verformung dem Material zugeführten elastischen Energie ändert sich die Vernetzungsdichte. Diese Änderung wird für jeden Typ i von Kettensegmenten beschrieben durch eine skalare dimensionslose Strukturvariable $x_i(t, I_{\bar{\underline{p}}})$.
Die Entstehungs- und Zerfallsraten sind abhängig von x_i:

$$v_i = v_i(x_i)$$
$$h_i = h_i(x_i)$$

Ist c die Konzentration des Modellnetzwerkes, d.h. die Anzahl Makromoleküle pro Volumeneinheit, so bezeichnet

$$n_i(t) = \frac{N_i(t)}{c} \qquad 2\text{-}130$$

die Anzahl Kettensegmente vom Typ i pro Molekül. $N_i(t)$ entspricht der Anzahl aktiver Ketten vom Typ i pro Volumeneinheit

$$N_i(t) = \iiint f_i(\underline{R}, t)\, \underline{d^3R} \qquad 2\text{-}131$$

Bedeutet n_{io} den Wert von $n_i(t)$ im spannungsfreien Zustand, so ist die Strukturvariable x_i definiert als

$$x_i(t) = \frac{n_i(t)}{n_{io}} \leq 1 \qquad 2\text{-}132$$

Sie beschreibt die Abweichung der Netzwerkstruktur vom spannungsfreien Gleichgewicht.

Integriert man die Bilanzgleichung (2-97), die ja von der neuen Annahme (F') nicht beeinflusst wird, über den gesamten Konfigurationsraum

$$\iiint \left(\frac{\partial f_i}{\partial t} + \frac{\partial f_i}{\partial \underline{R}}\cdot\dot{\underline{R}}\right) \underline{d^3R} = \iiint (v_i f_i^o - h_i f_i)\, \underline{d^3R} \qquad 2\text{-}133$$

so erhält man die Differentialgleichung für $N_i(t)$:

$$\frac{dN_i}{dt} = v_i - h_i N_i \qquad 2\text{-}134$$

Nach der Substitution von (2-130) und (2-132) in diese Gleichung erhält man für die zeitliche Änderung der Strukturvariable die implizite Form

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{c\, n_{io}} v_i - h_i x_i \qquad 2\text{-}135$$

Normiert man die Segment-Verteilungsfunktion f_i nach (2-131) zu

$$\phi_i(\underline{R},t) = \frac{1}{N_i(t)} f_i(\underline{R},t) \qquad 2\text{-}136$$

so vereinfacht sich die Bilanzgleichung wegen der Beziehung (2-134) zu

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} + \frac{\partial \phi_i}{\partial \underline{R}}\cdot\dot{\underline{R}} = \frac{v_i}{N_i}(\phi_i^o - \phi_i) \qquad 2\text{-}137$$

Nach der Multiplikation mit der Dyade $\underline{RR}$ und der Integration erhält man

$$\frac{\delta}{\delta t} \langle \underline{RR} \rangle_i = \frac{v_i}{N_i} (\langle \underline{RR} \rangle_i^o - \langle \underline{RR} \rangle_i) \qquad 2\text{-}138$$

Mit (2-67) entsteht daraus die folgende Gleichung für die diskreten Spannungsanteile $\underline{\underline{p}}_i$:

$$\frac{N_i}{v_i} \frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{\underline{\underline{p}}_i}{kTN_i}\right) + \frac{\underline{\underline{p}}_i}{kTN_i} = 2 \frac{N_i}{v_i} \underline{\underline{D}} \qquad 2\text{-}139$$

Dabei ist

$$\underline{\underline{D}} = -\frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta t} \underline{\underline{1}} = \frac{1}{2} (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^{\dagger}) \qquad 2\text{-}140$$

der Deformationsgeschwindigkeitstensor.
Mit der Beziehung (2-134) folgt aus (2-139)

$$\frac{1}{h_i} \frac{\delta}{\delta t} \underline{\underline{p}}_i + \underline{\underline{p}}_i = \frac{2N_i kT}{h_i} \underline{\underline{D}} \qquad 2\text{-}141$$

Wie in den vorherigen Abschnitten kann die Grösse $1/h_i$ als

Relaxationszeit interpretiert werden.

Diese Darstellung der MARRUCCI-Theorie nach JONGSCHAAP /30/ kann mit folgenden Bezeichnungen in die ursprüngliche Form /1/ übergeführt werden:

$$g_i = N_i \, kT \qquad 2\text{-}142$$

$$\tau_i = \frac{N_i}{v_i} \qquad 2\text{-}143$$

(2-139) wird damit zu

$$\tau_i \frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{\underline{\underline{p}}_i}{g_i}\right) + \left(\frac{\underline{\underline{p}}_i}{g_i}\right) = 2 \, \tau_i \, \underline{\underline{D}} \qquad 2\text{-}144$$

Mit (2-130) und (2-132) erhält man

$$g_i = g_{io} \, x_i \qquad 2\text{-}145$$

$$\tau_i = \tau_{io} \, x_i^{1,4} \qquad 2\text{-}146$$

Die Beziehung (2-146) erhält man mit der zusätzlichen Annahme für die Entstehungsraten v_i :

$$v_i = \frac{v_{io}}{x_{io}^{0,4}} \quad \text{mit} \quad v_{io} = \frac{c \, n_{io}}{\tau_{io}} \qquad 2\text{-}147$$

Wählt man die Zerfallsraten zu

$$h_i = \frac{1}{\tau_i} \left(a \sqrt{\frac{tr \, \bar{\underline{\underline{p}}}_i}{2g_i}} - \frac{1}{x_i} + 2\right) \qquad 2\text{-}148$$

so folgt aus (2-135) die originale Form

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{\tau_i} (1 - x_i) - a x_i \frac{1}{\tau_i} \sqrt{\frac{tr \, \underline{\underline{p}}_i}{2g_i}} \qquad 2\text{-}149$$

Der einzige Parameter dieser Theorie ist a. $\{g_{io}, \tau_{io}\}$ entsprechen dem diskreten linearviskoelastischen Relaxationsspektrum.

Die Autoren begründen die Annahme (2-147) über die Entstehungsraten mit der Tatsache, dass dadurch die Schernullviskosität der experimentell ermittelten Abhängigkeit von der Konzentration /18/

$$\eta_o \sim c^{3,4} \qquad 2\text{-}150$$

entspreche. In (2-148) und (2-149) wird mit der Bezeichnung $\bar{\underline{p}}_i$ darauf hingewiesen, dass die so bezeichnete Spannung keinen hydrostatischen isotropen Anteil hat. Das Mass für die elastische Energie wird dadurch Null im unbelasteten Zustand.* Trotzdem ist die Zerfallsrate nicht Null:

$$h_{io} = \frac{1}{\tau_{io}} \neq 0 \qquad 2\text{-}151$$

Die vier Gleichungen (2-144..46, 149) bilden die ursprüngliche Differentialdarstellung der Zustandsgleichung. Die Integraldarstellung lautet /38/:

$$\underline{p}(t) = \int_{-\infty}^{t} m(t,t',I_{\underline{p}})\, \underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')\, dt' \qquad 2\text{-}152$$

$$m(t,t',I_{\underline{p}}) = \sum_i \frac{g_i(t')}{\tau_i(t')}\, e^{-\int_{t'}^{t} h_i(t'')\, dt''} \qquad 2\text{-}153$$

$$= \sum_i \frac{g_i(t')}{\tau_i(t')}\, e^{-\int_{t'}^{t} \frac{dt''}{\tau_i(t'')}} \qquad 2\text{-}154$$

Im Gegensatz zur Gleichung (2-119) lässt sich hier die Gedächtnisfunktion nicht separieren. Die Abhängigkeit von der Deformationsgeschichte wird von der Differentialgleichung (2-149) beschrieben.

Betrachtet man die Aussage der Theorie beim Spannversuch in Scherung, so sagt (2-144) zwei von Null verschiedene Komponenten des Spannungstensors voraus:

$$p_{11} \neq 0 \quad ; \quad p_{12} \neq 0 \qquad 2\text{-}155$$

Die erste Normalspannungsdifferenz N_1 wird somit beschrieben, N_2 aber ist Null. Fig. 2-11 zeigt den Verlauf der Schubspannung und der 1.Normalspannungsdifferenz, die aus dem kontinuierlichen Relaxationsspektrum der LDPE-Schmelze berechnet wurden /1/. Der nach (2-149) einzige Parameter a wurde mit der Viskositätsfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ bestimmt und beträgt für dieses Material a = 0.4 .

---

* Für die Formulierung der Zustandsgleichung ist der Unterschied zwischen $\bar{\underline{p}}_i$ und $\underline{p}_i$ nicht von Bedeutung (vgl. 2-66).

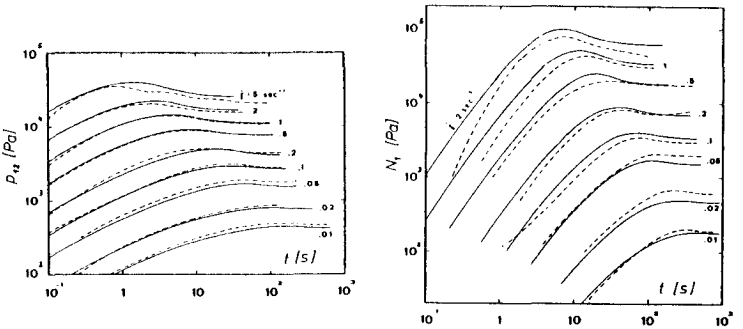

Fig. 2-11 *Schubspannung $p_{12}(t)$ und 1. Normalspannungsdifferenz $N_1(t)$ aus Fig. 2-1 (---) und Vergleich mit der Theorie mit den strukturabhängigen Parametern (2-144) (—).*

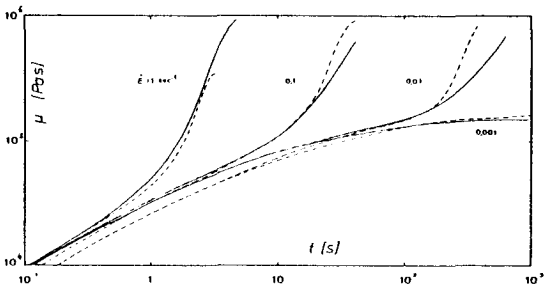

Fig. 2-12 *Dehnviskosität $\mu(t)$ aus Fig. 2-1 (---) und Vergleich mit der der Theorie mit den strukturabhängigen Parametern (2-144) (—).*

Mit Ausnahme der grossen Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}_0 > 5s^{-1}$ sind die Aussagen für beide Materialfunktionen qualitativ und quantitativ richtig. Insbesondere werden die Maxima und die Zeiten, bei denen sie auftreten, gut wiedergegeben. Die Abweichungen bei grösseren Geschwindigkeiten sind, wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, wegen den experimentellen Schwierigkeiten nicht nur der Theorie zuzuschreiben.

Die Voraussagen in einfacher Dehnung bei verschiedenen konstanten Dehngeschwindigkeiten zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Bei kleinen $\dot{\varepsilon}_0$

treten Abweichungen auf. Der Effekt der Dehnverfestigung wird richtig wiedergegeben, da die Strukturvariabeln x_i mit zunehmender Spannung stark abnehmen. Bei grösseren Deformationen erreicht die Dehnviskosität ein ausgeprägtes Maximum, das nach einem starken Abfall in den stationären Wert übergeht. Dieses Verhalten stimmt nur qualitativ mit neueren Messungen überein /54/.

Die in Abschnitt 2.1 formulierten Grundkriterien werden von dieser Theorie somit erfüllt. Daneben vermag sie Kriech-, Erholungs- und Mehrstufenversuche in Scherung und Dehnung qualitativ gut wiederzugeben /1/. Die quantitativen Werte liegen etwas schlechter als diejenigen der modifizierten gummielastischen Theorie. Andererseits ermöglicht es die differentielle Form der Zustandsgleichung (2-144), auch nichtisotherme Experimente qualitativ gut zu beschreiben.

2.4.5 Nichtaffine Deformation

Als letzte Netzwerktheorie wird in diesem Abschnitt das Modell von PHAN-THIEN & TANNER /52,53/ vorgestellt. Im Unterschied zu den anderen Modellen verzichten sie (wie auch JOHNSON & SEGALMAN /29/) auf die Annahme (B) des Modellnetzwerkes, dass die Deformation der Kettensegmente affin zur makroskopischen Deformation der Flüssigkeit sei.
Die Bewegung eines End-zu-End Vektors im Netzwerk wird zusätzlich zum Ausdruck (2-74) charakterisiert durch den "Schlupftensor" ζD proportional zur Deformationsgeschwindigkeit. Die modifizierte Annahme lautet:

(B') Die Netzpunkte bewegen sich nicht-affin zur Deformation der Flüssigkeit. Dabei ist

$$\dot{\underline{R}} = \underline{R}\cdot\underline{\underline{L}} - \underline{R}\cdot\zeta\underline{\underline{D}} = \underline{R}\cdot\underline{\underline{L}} \qquad 2\text{-}156$$

mit*

$$\underline{\underline{L}} = \underline{\nabla v} - \frac{1}{2}\zeta(\underline{\nabla v} + \underline{\nabla v}^{\dagger}) \qquad 2\text{-}157$$

* Der zusätzliche Term $-\sigma\underline{R}$ in den Originalpublikationen erweist sich als unnötig /38/.

$\underline{\underline{L}}$ kann aufgefasst werden als Geschwindigkeitsgradient des fiktiven Kontinuums der Ketten im Gegensatz zum makroskopischen Geschwindigkeitsgradienten $\underline{\underline{L}}$.

Die Bilanzgleichung (2-95) wird mit (2-157) zu

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \frac{\partial f_i}{\partial \underline{R}} \cdot (\underline{R} \cdot \underline{\underline{L}}) = v_i - h_i f_i \qquad 2\text{-}158$$

Mit der Annahme

(F') Die Entstehungs- und Zerfallsraten hängen von der elastischen Energie der betreffenden Ketten ab, d.h. vom mittleren quadratischen End-zu-End Abstand.

zusammen mit der Annahme (E) ist damit

$$v_i = v_i(\langle R^2 \rangle_i)\, f_i^o \qquad 2\text{-}159$$

$$h_i = h_i(\langle R^2 \rangle_i) \qquad 2\text{-}160$$

Aus (2-158) wird sodann

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \underline{\underline{RR}} \rangle_i - \underline{\underline{L}} \cdot \langle \underline{\underline{RR}} \rangle_i - \langle \underline{\underline{RR}} \rangle_i \cdot \underline{\underline{L}}^{\dagger} = v_i \langle \underline{\underline{RR}} \rangle_i^o - h_i \langle \underline{\underline{RR}} \rangle_i \qquad 2\text{-}161$$

sowie als allgemeine differentielle Zustandsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{p}}_i - \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{p}}_i - \underline{\underline{p}}_i \cdot \underline{\underline{L}}^{\dagger} + h_i \underline{\underline{p}}_i = kTv_i \underline{\underline{1}} \qquad 2\text{-}162$$

Die Integralform lautet

$$\underline{\underline{p}}(t) = \int_{-\infty}^{t} \sum_i kTv_i(t')\, e^{-\int_{t'}^{t} h_i(t'')\, dt''}\, \underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')\, dt' \qquad 2\text{-}163$$

$$= \int_{-\infty}^{t} m(t,t',\mathrm{tr}\, \underline{\underline{p}})\, \underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')\, dt' \qquad 2\text{-}164$$

Dabei ist die Gedächtnisfunktion durch die Zerfalls- und Entstehungsraten abhängig von der ersten Invarianten des Spannungstensors, da nach (2-86)

$$\mathrm{tr}\, \underline{\underline{p}}_i = \frac{3kT}{|l|^2} \langle R^2 \rangle_i \qquad 2\text{-}165$$

Formt man die Differentialgleichung (2-162) um, indem man den isotropen Anteil der Spannung im undeformierten Zustand eliminiert, erhält man

$$\tau_i \left(\frac{\partial}{\partial t} \bar{\underline{\underline{p}}}_i - \underline{\underline{L}} \cdot \bar{\underline{\underline{p}}}_i - \bar{\underline{\underline{p}}}_i \cdot \underline{\underline{L}}^{\dagger} \right) + \tau_i h_i \bar{\underline{\underline{p}}}_i = 2\tau_i g_i \underline{\underline{D}} \qquad 2\text{-}166$$

wobei

$$\bar{\underline{\underline{p}}}_i = \underline{\underline{p}}_i - g_i(1-\zeta)\,\underline{\underline{1}} \qquad 2\text{-}167$$

$$v_i = g_i\, h_i\, (1-\zeta) \qquad 2\text{-}168$$

Mit dem Exponentialansatz für die Zerfallswahrscheinlichkeiten

$$h_i = \frac{1}{\tau_i}\, e^{\left(\frac{\delta}{g_i}\, \mathrm{tr}\, \bar{\underline{\underline{p}}}_i\right)} \qquad 2\text{-}169$$

erhält man aus (2-166):

$$\bar{\underline{\underline{p}}}(t) = \sum_i \bar{\underline{\underline{p}}}_i(t)$$

$$\tau_i \left(\frac{\partial}{\partial t}\bar{\underline{\underline{p}}}_i - \underline{\underline{L}}\cdot\bar{\underline{\underline{p}}}_i - \bar{\underline{\underline{p}}}_i\cdot\underline{\underline{L}}^{+}\right) + e^{\frac{\delta}{g_i}\,\mathrm{tr}\,\bar{\underline{\underline{p}}}_i}\,\bar{\underline{\underline{p}}}_i = 2g_i\tau_i\,\underline{\underline{D}} \qquad 2\text{-}170$$

Bei kleinen Deformationen ist der Exponentialausdruck Eins und $\underline{\underline{L}}$ wird zu $\underline{\underline{L}}$, so dass das Modell der Theorie der gummielastischen Flüssigkeit entspricht. $\{g_i, \tau_i\}$ stellen somit das diskrete linearviskoelastische Spektrum dar.

Die Wahl der Exponentialform (2-169) ist willkürlich. Sie beeinflusst jedoch die endliche Dehnbarkeit der Kettensegmente, indem die Zerfallsraten bei grossen End-zu-End Abständen singulär werden.

Von den zwei Parametern δ und ζ dieser Theorie ist δ nur bei Dehnexperimenten von Bedeutung, wo der stationäre Wert der Dehnviskosität invers proportional zu δ ist /52/:

$$\lim_{t\to\infty} \mu(t) \sim \frac{1}{\delta} \qquad 2\text{-}171$$

Den Wert des zweiten Parameters ζ erhält man aus dem Vergleich in Scherung zwischen Schwingungsmessungen und Viskositätsfunktion:

$$\eta'(\omega) = \eta_{st}\left(\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\sqrt{\zeta(2-\zeta)}}\right) \qquad 2\text{-}172$$

Für die hier betrachtete LDPE-Schmelze erhalten die Autoren die Werte $\delta = 0.0015$ und $\zeta = 0.1$. In Fig. 2-13 werden die theoretischen Voraussagen mit einigen Messkurven aus Fig. 2-1 verglichen. Sowohl in Dehnung als auch in Scherung wird das Verhalten qualitativ richtig wiedergegeben. Quantitativ treten jedoch grössere Abweichungen auf als bei den Modellen von WAGNER und MARRUCCI. Für die Dehnviskosität kann kein Maximum vorausgesagt werden. Die störenden Oszillationen in den Kurven für Scherung liessen sich nach Meinung der Autoren mit

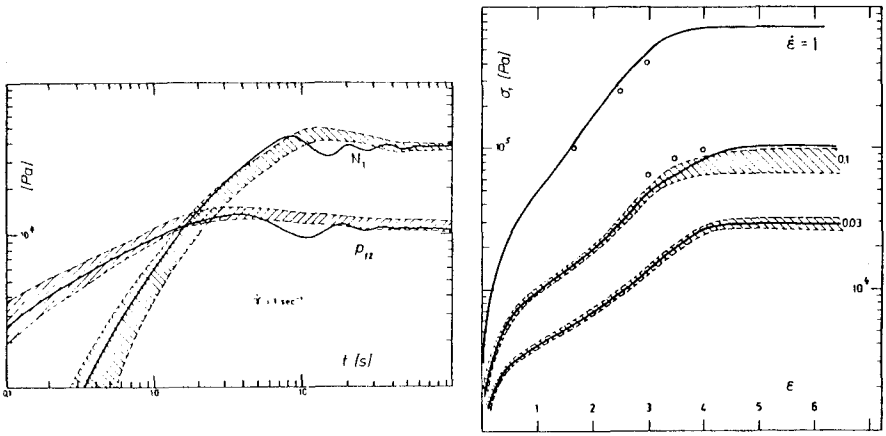

Fig. 2-13 *Schubspannung $p_{12}(t)$, 1.Normalspannungsdifferenz $N_1(t)$ und Zugspannung $\sigma_1(\varepsilon)$ aus Fig. 2-1 (o,II) und Vergleich mit der nicht-affinen Theorie (2-170) (—).*

einer komplizierteren Zerfallsrate dämpfen.
Die Zustandsgleichung (2-170) hat jedoch als einzige der hier vorgestellten Netzwerktheorien den Vorteil, dass sie neben der 1.Normalspannungsdifferenz in Scherung auch N_2 voraussagt:

$$\frac{N_2(\dot{\gamma})}{N_1(\dot{\gamma})} = -\frac{\zeta}{2} \qquad 2\text{-}173$$

Da ζ für Polymerschmelzen als konstant angesehen werden kann, sagt (2-173) voraus, dass das Normalspannungsverhältnis unabhängig von der Schergeschwindigkeit sei. Dies entspricht dem experimentellen Befund für Polymerlösungen /33,34/.
Daneben ist das Modell auch im Beschreiben von Spinn-Experimenten an LDPE und Polystyrol erfolgreich /53/.

3 DEHNSTRÖMUNGEN, DEHNUNGSRHEOMETER

3.1 Einteilung der Dehnströmungen

Dehnströmungen sind dadurch definiert, dass der zugehörige Deformationsgeschwindigkeitstensor $\underline{\underline{D}}$ in einem geeignet gewählten orthonormalen Koordinatensystem keine schiefsymmetrischen Komponenten aufweist /50/.

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2}\left[\underline{\nabla v} + (\underline{\nabla v})^{\dagger}\right] \qquad 2\text{-}3$$

$$= \begin{bmatrix} \dot{\varepsilon}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\varepsilon}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\varepsilon}_{33} \end{bmatrix} \qquad 3\text{-}1$$

Da nur inkompressibles Material betrachtet wird, ist

$$\underline{\nabla}\cdot\underline{v} = \dot{\varepsilon}_{11} + \dot{\varepsilon}_{22} + \dot{\varepsilon}_{33} = 0 \qquad 3\text{-}2$$

Wählt man das Koordinatensystem so, dass

$$\dot{\varepsilon}_{11} \geq \dot{\varepsilon}_{22} \geq \dot{\varepsilon}_{33} \qquad 3\text{-}3$$

dann charakterisiert das Parameterpaar $(\dot{\varepsilon}_0, m)$ mit

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon}_0 &= \dot{\varepsilon}_{11} > 0 \\ m &= \dot{\varepsilon}_{22}/\dot{\varepsilon}_{11} \quad ; \quad -1/2 \leq m \leq 1 \end{aligned} \qquad 3\text{-}4$$

alle Dehnströmungen inkompressibler Materialien. Diese Einteilung stammt von STEPHENSON /55/.

Im Spannversuch wird zur Zeit t=0 die Deformation mit einer konstanten Geschwindigkeit ausgeführt. Mit obiger Klassifikation und

$$\dot{\varepsilon}_{11} = \dot{\varepsilon}_0 = \text{konst}$$

wird aus (3-1)

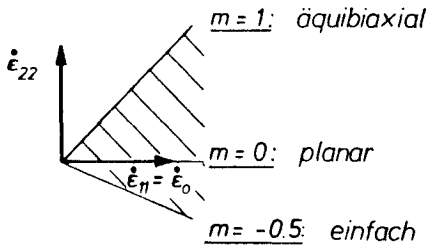

Fig. 3-1 *Einteilung der Dehnströmungen nach (3-3) und (3-4). Das schraffierte Gebiet umfasst alle möglichen Deformationsarten.*

Dehnströmungen	m	$\dot{\varepsilon}_{11}$	$\dot{\varepsilon}_{22}$	$\dot{\varepsilon}_{33}$
einfache Dehnung	-1/2	$\dot{\varepsilon}$	$-\dot{\varepsilon}/2$	$-\dot{\varepsilon}/2$
planare Dehnung	0	$\dot{\varepsilon}$	0	$-\dot{\varepsilon}$
äquibiaxiale Dehnung	1	$\dot{\varepsilon}$	$\dot{\varepsilon}$	$-2\dot{\varepsilon}$

Tab. 3-1 *Einteilung der wichtigsten Dehnströmungen*

$$\underline{\underline{D}} = \dot{\varepsilon}_0 \, \mathfrak{h}(t) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & -(1+m) \end{bmatrix} \qquad 3\text{-}5$$

Dabei bezeichnet $\mathfrak{h}(t)$ die Stufenfunktion. In Tabelle 3-1 und in Fig. 3-1 sind die gebräuchlichsten Dehnströmungen aufgeführt.

In Abschnitt 2.2 wurde dargelegt, dass die Aussagen der Theorie der linearen Viskoelastizität Rahmenwerte bilden, an denen das allgemeine Deformationsverhalten charakterisiert werden kann. Definiert man die Normalspannungsdifferenzen in Dehnung als

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= p_{11} - p_{33} \\ \sigma_2 &= p_{22} - p_{33} \\ \sigma_3 &= p_{11} - p_{22} \end{aligned} \qquad 3\text{-}6$$

so erhält man aus der linearviskoelastischen Zustandsgleichung

$$\underline{\underline{p}}(t) = 2 \int_{-\infty}^{t} \overset{o}{G}(t-t') \, \underline{\underline{D}}(t') \, dt' \qquad 2\text{-}10$$

mit (3-5) die Beziehungen:

$$\begin{aligned} \sigma_1(t) &= 2 \, \dot{\varepsilon}_0 \, (2+m) \, \overset{o}{\eta}(t) \\ \sigma_2(t) &= 2 \, \dot{\varepsilon}_0 \, (1+2m) \, \overset{o}{\eta}(t) \\ \sigma_3(t) &= 2 \, \dot{\varepsilon}_0 \, (1-m) \, \overset{o}{\eta}(t) \end{aligned} \qquad 3\text{-}7$$

Dabei ist die linearviskoelastische Scherviskosität

$$\overset{o}{\eta}(t) = \int_{0}^{t} \overset{o}{G}(t-t') \, dt' \qquad 2\text{-}21$$

In ähnlicher Weise lassen sich mit (3-7) Dehnviskositäten $\mu_i(t)$ definieren:

$$\mu_i(t) = A_i \frac{\sigma_i(t)}{\dot{\varepsilon}_0} \qquad i = 1,2,3 \qquad 3\text{-}8$$

so dass im linearviskoelastischen Fall

$$\mu_1(t) = \mu_2(t) = \mu_3(t) = \overset{o}{\eta}(t) \qquad 3\text{-}9$$

Die Ausdrücke für die Vorfaktoren A_i bei verschiedenen Dehn-

	A_1	A_2	A_3
Allg. Dehnströmung	$\frac{1}{2(2+m)}$	$\frac{1}{2(1+2m)}$	$\frac{1}{2(1-m)}$
einfache Dehnung	1/3	nicht def.	1/3
planare Dehnung	1/4	1/2	1/2
äquibiaxiale Dehnung	1/6	1/6	nicht def.

Tab. 3-2 *Vorfaktoren der Dehnviskositäten in (3-8)*

strömungen sind in Tab. 3-2 zusammengestellt. Daraus ist ersichtlich, dass in einfacher und äquibiaxialer Dehnung zwei Materialfunktionen zusammenfallen und die dritte jeweils

nicht definiert ist.* Mit Experimenten in planarer Dehnung jedoch ist es möglich, zwei unabhängige Materialfunktionen zu bestimmen.
Auch im allgemeinen nicht-linearviskoelastischen Fall sind die Dehnviskositäten nicht unabhängig voneinander. Es gilt

$$(2+m)\,\mu_1 - (1+2m)\,\mu_2 - (1-m)\,\mu_3 = 0 \qquad 3\text{-}10$$

Die Kenntnis von zwei dieser Materialfunktionen in Abhängigkeit der Parameter $\dot{\varepsilon}_0$ und m genügt zur vollständigen Beschreibung des Dehnverhaltens eines Materials.

3.2 Das Dehnungsrheometer

Ein beliebiger Körper wird deformiert, wenn an seiner Oberfläche Zugkräfte wirken. Die für eine homogene Deformation notwendige homogene Spannungsverteilung ist nach dem Prinzip von St.Venant auch mit Punktkräften erreichbar, die nicht gleichmässig über die gesamte Körperoberfläche verteilt sind. Die geometrische Form des hier verwendeten Probenmaterials wird so gewählt, dass die Grundfläche viel grösser ist als die Dicke. Die folgenden Betrachtungen lassen sich daher in der Ebene durchführen. Dabei wirken die anzulegenden Zugkräfte auf den "Rand" der Probe und nicht auf eine Oberfläche.

Legt man ein Koordinatensystem (x,y,z) so, dass die Deformationsebene mit der (x,y)-Ebene zusammenfällt, so ist der Deformationsgeschwindigkeitstensor (3-1) gegeben als

$$\underline{\underline{D}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial v}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} \qquad 3\text{-}11$$

---

* Bei allgemeiner Definition der μ_i über das in Fig. 3-1 schraffierte Gebiet hinaus lassen sich μ_2 (bzw. μ_3) mit Stetigkeitsbetrachtungen mathematisch definieren /55/. Physikalisch sind diese Definitionen irrelevant.

wobei (u,v,w) die Koordinaten des Geschwindigkeitsvektors $\underline{v}$ sind. Mit der Annahme der Inkompressibilität und der Homogenität der Verformung erhält man

$$u = \frac{dx}{dt} = \dot{\varepsilon}_{11}\, x$$

$$v = \frac{dy}{dt} = \dot{\varepsilon}_{22}\, y \qquad 3\text{-}12$$

$$w = \frac{dz}{dt} = -(\dot{\varepsilon}_{11}+\dot{\varepsilon}_{22})\, z$$

Dabei wird angenommen, dass der Nullpunkt stationär ist.
Für die Bahnlinien der Partikel in der betrachteten Deformationsebene erhält man aus

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\dot{\varepsilon}_{22}}{\dot{\varepsilon}_{11}}\frac{y}{x} = m\frac{y}{x} \qquad 3\text{-}13$$

die Kurvenschar

$$y = C\, x^m \qquad 3\text{-}14$$

Die orthogonalen Trajektorien senkrecht zu den Bahnlinien sind Ellipsen der Form

$$x^2 + m\, y^2 = K \qquad 3\text{-}15$$

Sie bilden den "Rand" der Probe, an dem die Zugkräfte wirken müssen.

Im Rahmen seiner Dissertation hat STEPHENSON /55/ eine Apparatur entwickelt, mit der verschiedene Arten von Dehnexperimenten an polymeren Schmelzen ausgeführt werden können. Dieses mehrachsige Dehnungsrheometer besteht aus acht voneinander unabhängigen Einzelelementen, die beliebig angeordnet werden können.
Jedes Element wird einzeln angetrieben und leitet dadurch die Deformation in die Probe ein. Gleichzeitig kann es die Reaktionskraft des Materials messen. Für die vorliegende Arbeit wurde die Kraftmessvorrichtung erweitert, so dass neben der Kraftkomponente in Zugrichtung auch die dazu senkrechte Komponente gemessen werden kann. Es ist somit möglich, die wirkenden Kräfte am Probenrand vollständig zu messen.

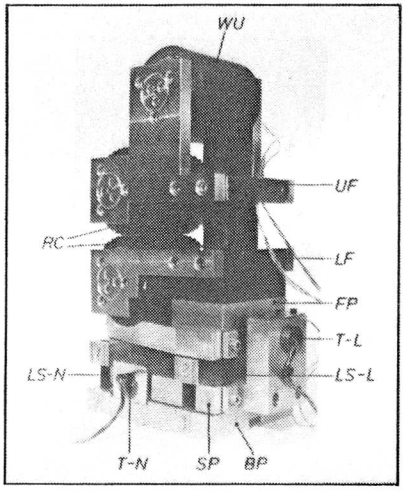

Fig. 3-2 *Die modifizierte "rotierende Klemme". Erläuterungen siehe Text.*

Fig. 3-2 stellt ein solches modifiziertes Einzelelement dar. Zwei drehende, mit Längsriefen versehene Zylinder RC bilden die "rotierende Klemme". Sie sind auf einem unteren bzw. oberen Rahmen LF und UF montiert. UF trägt auch die Aufwickelrolle WU und kann abgehoben werden, um die Probe einzulegen. Die drei Zylinder enthalten je einen Schrittmotor mit einem Getriebesystem und werden einzeln von aussen angesteuert. Die scheiben- oder streifenförmige Probe wird von den sich drehenden Walzen RC eingezogen und auf der Rolle WU aufgewikkelt. Dieses gesamte Antriebssystem ist auf der Rahmenplatte FP befestigt und über mehrere Blattfedern mit der Bodenplatte BP verbunden. Die Reaktionskraft der Probe während der Deformation kann aus der Verschiebung der Rahmenplatte FP gegenüber der festen Bodenplatte BP bestimmt werden. Die Kraftkomponente in Zugrichtung lenkt dabei die Blattfedern LS-L aus, während die Kraftkomponente senkrecht zur Zugrichtung die Federn LS-N auslenkt. Die Auslenkungen werden mit den induktiven Wegaufnehmern* T-L und T-N bestimmt. Die Eigenfrequenz

---

* Schaevitz Ø33 SS-LT

des gesamten Blattfedern-Kraftmesssystems liegt bei 15 Hz. Die wirkenden Kräfte können daher als statisch aufgefasst werden und sind direkt proportional den gemessenen Auslenkungen. Die Federkonstanten werden durch Belastung mit Gewichten in Auslenkrichtung bestimmt und sind über den gesamten Messbereich linear.

Je nach Anordnung der Module und je nach Geschwindigkeit der rotierenden Klemmen können verschiedenartige Dehnexperimente durchgeführt werden. Dabei tritt die Schwierigkeit auf, dass das aus dem Messbereich heraustransportierte Material die Kraftmessung nicht stören darf. Mit Hilfe von pneumatisch angetriebenen Scheren wird die Probe am Rand periodisch eingeschnitten. Die dabei entstehenden Streifen werden von den Klemmen aufgewickelt.

Vor einem Dehnexperiment wird die Probe mit einem unregelmässigen Punktmuster versehen. Die Ausgangsprobendicke wird durch Wägen von ausgestochenen Materialstücken bestimmt. Während der Deformation werden die Signale der induktiven Wegaufnehmer analog verstärkt* und kontinuierlich in digitaler Form auf Band** gespeichert. Gleichzeitig wird in regelmässigen Intervallen das Punktmuster der Probenoberfläche abfotografiert. Mit einem HP-Tischrechnersystem*** werden der zeitliche Verlauf der Kräfte aus den Banddaten ermittelt und die diskreten Deformationswerte aus den Fotografien bestimmt.

Für eine ausführlichere Darstellung der Apparatur, insbesondere des Antriebs und der Ermittlung der Deformation, sei auf die Dissertation STEPHENSON /55/ verwiesen.

---

* Hottinger Baldwin Messtechnik, KWS 73

** Heim HR 750, 12 Bit PCM

*** HP-9825A mit Plotter und Floppy-Disc

4 PROBENMATERIAL, PROBENHERSTELLUNG

Alle Experimente wurden ausgeführt an einem handelsüblichen Polyisobutylen (PIB) mit Handelsnamen "OPPANOL B-15" der Firma BASF, Ludwigshafen (BRD). Physikalische Eigenschaften dieses Materials sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt.

Strukturformel des Monomeren	$\left[- CH_2 - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}} - \right]$
Glasübergang	$T_g \approx -71\ ^oC$
Dichte bei 20 ^oC	$\rho_{20} = 920\ kg\ m^{-3}$
Volumenausdehnung bei 20 ^oC	$\alpha_{20} = 6.3 \times 10^{-4}\ K^{-1}$
Spezifische Wärme	$c_p = 2.0\ kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$
Kompressibilität bei 20 ^oC /26/	$\beta_{20} = 4.2\ Pa^{-1}$

Tab. 4-1 *Physikalische Eigenschaften von OPPANOL-B15 (BASF Datenblatt)*

Wegen seines tiefen Glasüberganges eignet sich das PIB schon bei Raumtemperatur hervorragend als Modellsubstanz für eine Polymerschmelze. Um blasenfreie Ausgangsproben für die Dehnexperimente zu erhalten, wurde dieses Material im Laborextruder* bei 100 ^oC mit einer Entgasungsschnecke (ø 30mm) direkt in eine Aluminiumform extrudiert. Deren Abmessungen können leicht variiert werden, um die notwendige Form der Ausgangsprobe herzustellen. Die Dicke der Proben war 3mm oder 5mm, die Grundfläche hexagonal oder rechteckig, je nach Art der Versuchsführung (vgl. Kap. 5). Während mindestens 12 Stunden

* Fa. Göttfert

relaxierte das PIB in der Form, ehe es als Ausgangsprobe für die Dehnexperimente eingesetzt werden konnte.

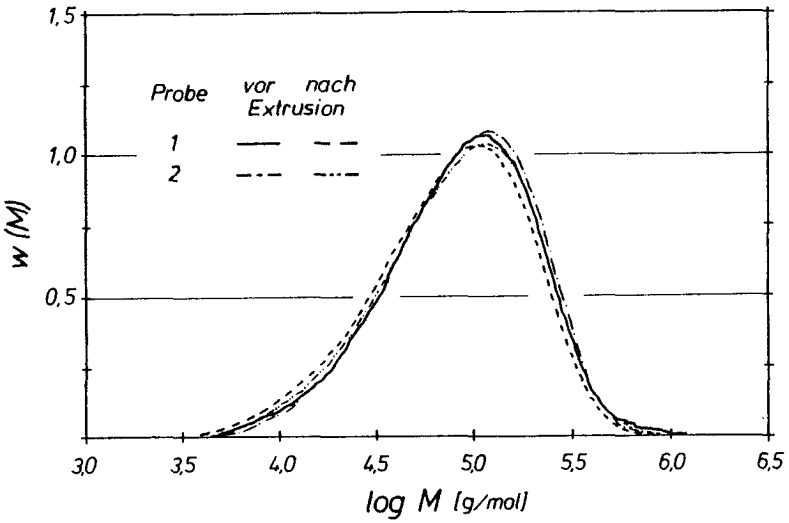

Fig. 4-1 *Molekulargewichtsverteilungen der zwei PIB-Proben vor und nach der Extrusion. Die Verteilungen sind so normiert, dass*

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(\log M)\, d\log M = 1$$

Durch diese Methode der Probenherstellung wurde insbesondere die Molekulargewichtsverteilung nicht geändert. Fig. 4-1 zeigt die mit der Gel-Permeations-Chromatographie* ermittelte Molekulargewichtsverteilung. Für die zahlreichen Messungen musste Material aus zwei Produktionschargen verwendet werden. Die Figur zeigt, dass sie sich nicht unterscheiden. Ausserdem deutet das Bild darauf hin, dass kein wesentlicher Unter-

* Die Messungen wurden im Techn. Chem. Laboratorium der ETH durchgeführt an einem Flüssigkeitshochdruckchromatographen von Knauer mit Mikrostyragelkolonnen von Waters (Anordnung der Porengrössen: $10^4, 10^5, 10^5, 10^6$ Å). Die Kolonnentemperatur war 50°C, der Durchfluss 0.895 ml/min . Als Lösungsmittel wurde Tetrahedrafuran verwendet.

schied in den Molekulargewichtsverteilungen vor und nach der Extrusion gemessen wurde.
Die Ausgangsproben für die Dehnexperimente hatten demnach eine breite Molekulargewichtsverteilung mit

$$\bar{M}_w = \int_0^\infty M\, w(M)\, dM = 119'500 \qquad 4\text{-}1$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\int_0^\infty M^{-1}\, w(M)\, dM} = 55'500 \qquad 4\text{-}2$$

als Gewichts- bzw. Zahlenmittel. Die Uneinheitlichkeit betrug

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 = 1.14 \qquad 4\text{-}3$$

5 MESSERGEBNISSE

In diesem Kapitel werden Dehnresultate an PIB vorgestellt, welche bei vier verschiedenen Deformationsmoden

$$m = -1/2,\ 0,\ 1/2,\ 1$$

und jeweils unterschiedlichen konstanten Deformationsgeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}_0$ ermittelt wurden. Die Deformationsart m kann erzeugt werden, indem die acht Klemmen symmetrisch auf einer orthogonalen Trajektorie zu den Bahnlinien (3-15) angeordnet werden.

Die von zwei gegenüberliegenden Klemmen mit festem Abstand L_0 bewirkte Dehnung ist im HENCKY-Mass

$$\varepsilon = \ln \frac{L(t)}{L_0} \qquad 5\text{-}1$$

Für die Dehngeschwindigkeit erhält man

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v(t)}{L_0} \qquad 5\text{-}2$$

$$= \frac{4\pi R}{L_0}\, n(t) \qquad 5\text{-}3$$

Dabei bezeichnet v(t) die auf das Material übertragene Geschwindigkeit am Ort der Klemmen. (5-3) folgt aus (5-2) mit der Annahme, dass die Drehzahl n(t) aller Walzen gleich ist. R ist der Radius einer Walze (37 mm). Gleichzeitig wird angenommen, dass die Geschwindigkeitsübertragung vom Umfang der Walzen auf die Probe ideal stattfindet. In Wirklichkeit ist dies wegen der Dicke des Materials nicht der Fall. Die für eine bestimmte Deformationsgeschwindigkeit notwendige Drehzahl wird empirisch ermittelt und liegt etwa 20% über dem Wert aus (5-3).

Die obere Grenze für die erreichbare Deformationsgeschwindigkeit wird bestimmt durch das maximale Drehmoment der Antriebsmotoren. Bei Verwendung von 3mm dicken anstelle 5mm dicken Proben kann diese Grenze ein wenig angehoben werden. Der zugängliche Deformationsgeschwindigkeitsbereich liegt zwischen

$$\dot{\varepsilon} = 0.008 \ldots 0.119 \ s^{-1}$$

Die Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, die um 23 ± 0.5 °C schwankte. Alle Daten wurden mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips auf eine Temperatur von 23°C verschoben.

5.1 Einfache Dehnung: m = -1/2

Fig. 5-1 zeigt die Anordnung zweier Klemmen zur einfachen Dehnung einer rechteckigen Probe (350x35x 5mm). Die Bezugs-

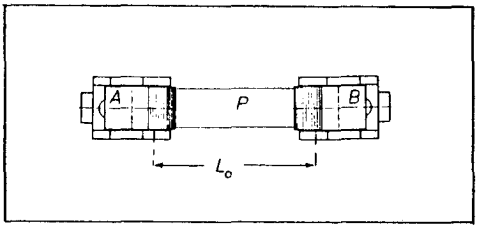

Fig. 5-1 *Zwei "rotierende Klemmen" zur uniaxialen Dehnung der rechteckigen Probe P. (Bezugslänge L_0=306 mm)*

länge L_0 ist 306 mm.
Die Zugspannung im Material beträgt

$$\sigma_1(t) = \frac{F_A(t) + F_B(t)}{2\, b_0 d_0} \; e^{\varepsilon_{11}(t)} \qquad 5\text{-}4$$

wobei $F_A(t)$, $F_B(t)$ den zeitlichen Verlauf der Kraft in Zugrichtung bedeuten, wie sie von den Modulen gemessen werden. d_0 ist die Ausgangsdicke der Probe, b_0 die Ausgangsbreite und $\varepsilon_{11}(t)$ die Dehnung in Zugrichtung.
In Fig. 5-2 ist der zeitliche Verlauf der Dehngeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}_{11}$ und $-\dot{\varepsilon}_{22}$ für ein Experiment mit der Solldehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_0$=0.05 s^{-1} aufgetragen. Die wahren Deformationsgeschwindigkeiten werden bestimmt durch parabolische Interpolation der diskreten Dehnungen $\varepsilon_{11}(t_j)$ und $\varepsilon_{22}(t_j)$ aus dem fotografierten Punktmuster.

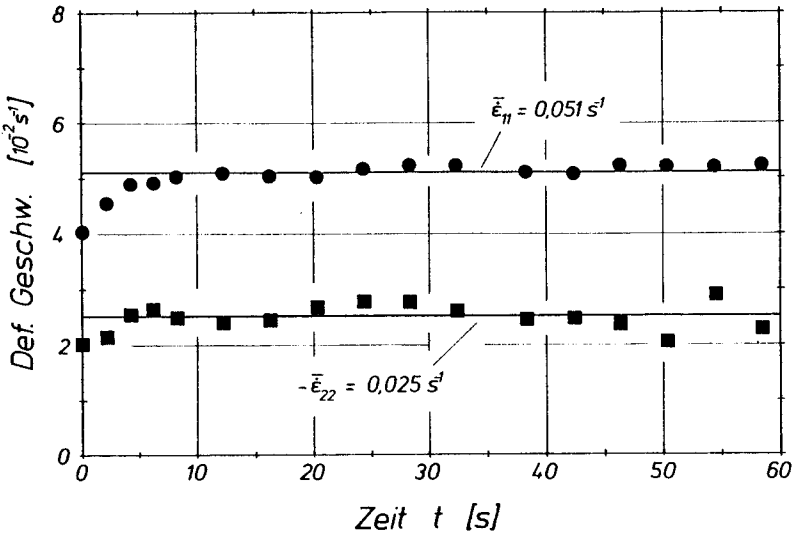

Fig. 5-2 *Dehngeschwindigkeit* $\dot{\varepsilon}_{11}$ (●) *und* $-\dot{\varepsilon}_{22}$ (■) *eines Experimentes mit* $m=-1/2$ *und* $\dot{\varepsilon}_0=0.05\ s^{-1}$. *Die Anlaufzeit beträgt 5s.* $\bar{\varepsilon}=\bar{\varepsilon}_{11}=0.0511\ s^{-1}$, $\bar{\varepsilon}_{22}=-0.0252\ s^{-1}$

Anfahrprozesse zu Beginn des Experimentes lassen die Dehngeschwindigkeit erst nach einer "Anlaufzeit" ihren Sollwert erreichen. Im weiteren Verlauf des Experimentes liegen die Werte innerhalb einer Bandbreite von ±5% um den Mittelwert $\bar{\varepsilon}$. Sobald eine Deformationsgeschwindigkeit von diesem Band abzuweichen beginnt, wird von diesem Zeitpunkt an die Deformation als inhomogen betrachtet.

Zur Berechnung der Spannung in (5-4) wird die Dehnung $\varepsilon_{11}(t)$ mit linearer Interpolation der $\varepsilon_{11}(t_j)$ bestimmt. Dadurch erhält man im Anlaufbereich des Experimentes die tatsächlich wirkende Spannung, weil sich die Abweichungen der Kraft und der Dehngeschwindigkeit vom idealen Fall kompensieren. Bei der Bestimmung der Viskosität jedoch ist in diesem Bereich die Bedingung der stufenartigen Dehngeschwindigkeit nicht erfüllt.

Fig. 5-3 zeigt den Verlauf der Zugspannung bzw. 1.Normalspannungsdifferenz σ_1 in Abhängigkeit der Deformation $\varepsilon=\varepsilon_{11}$ für drei verschiedene Dehngeschwindigkeiten. Die Reproduzierbarkeit der Resultate ist zufriedenstellend. Mit zunehmender De-

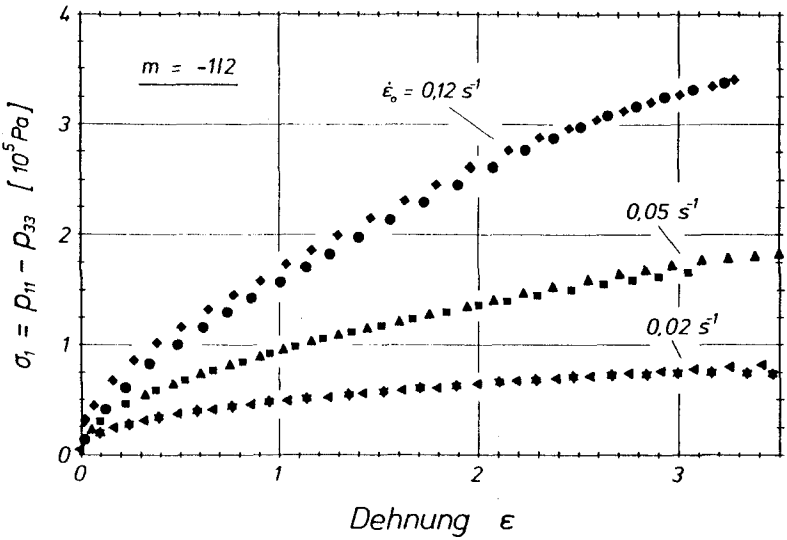

Fig. 5-3 *Spannungs-Dehnungs-Diagramm für einfache Dehnung bei drei verschiedenen Solldehngeschwindigkeiten* $\dot{\varepsilon}_0$: $\dot{\varepsilon}$ = 0.119 s^{-1} (●), 0.117 (◆); 0.051 (■), 0.053 (▲); 0.020 (◀), 0.0197 (✱).

formationsgeschwindigkeit nimmt die Zugspannung stark zu; ein stationärer Zustand wird nicht erreicht.

5.2 Äquibiaxiale Dehnung: m = 1

Die Anordnung des Rheometers bei äquibiaxialer Dehnung einer kreisförmigen Probe (ø 330mm x 5mm) ist in Fig. 5-4 dargestellt /55/. Nach (3-15) ist der geometrische Ort der Module ein Kreis mit Radius R. Alle rotierenden Klemmen laufen mit derselben Geschwindigkeit. Die Normalspannungsdifferenzen σ_1 und σ_2 sind gleich gross und entsprechen /55/

$$\sigma_1(t) \equiv \sigma_2(t) = \frac{\sum_{i=1}^{8} F_i(t)}{2\ R(t)\ d(t)} \qquad 5\text{-}5$$

$F_i(t)$ sind die radialen Kräfte, wie sie von den Klemmen in Zugrichtung gemessen werden. Die Dicke der Probe ist

$$d(t) = d_0\ e^{-[\varepsilon_{11}(t) + \varepsilon_{22}(t)]} \qquad 5\text{-}6$$

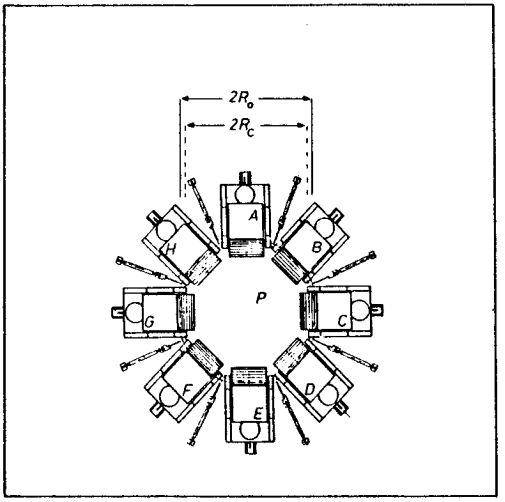

Fig. 5-4 Anordnung des Rheometers zur äquibiaxialen Dehnung der Probe P. Die Klemmen sind auf einem Kreis mit Radius R_0=156 mm angeordnet. Beim Schneiden der Probe bilden die Scherenspitzen einen Kreis mit Radius R_C=150 mm.

und der Radius R(t) wird von den Scheren durch das Schneiden periodisch auf R_C begrenzt. Fig. 5-5 zeigt den zeitlichen Verlauf von $\dot{\varepsilon}_{11}(t)$ und $\dot{\varepsilon}_{22}(t)$ für $\dot{\varepsilon}_0 = 0.05\ s^{-1}$. Die Anlaufzeit beträgt 3 s bei einer gesamten Versuchsdauer von 36s. Die Werte der Spannung sind in Fig. 5-6 verglichen mit denjenigen von STEPHENSON /55/, der dasselbe Material bei kleineren Dehngeschwindigkeiten untersuchte. Bei der kleinsten Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_0 = 0.01\ s^{-1}$ erreicht die Normalspannungsdifferenz $\sigma_1 = \sigma_2$ einen stationären Zwischenwert, von dem aus bei einer Dehnung $\varepsilon = 1.9$ ein leichter Anstieg erfolgt, allerdings innerhalb der Fehlergrenzen. Bei $\dot{\varepsilon}_0 = 0.02\ s^{-1}$ ist der entsprechende Anstieg sehr deutlich. Bei der grössten Dehngeschwindigkeit deutet sich bereits in der Anlaufkurve der Spannung ein Wendepunkt an. Eine Bestätigung dieser Andeutung mit homogenen Deformationen über $\varepsilon = 1.9$ hinaus war jedoch experimentell nicht realisierbar, da die Proben rissen.

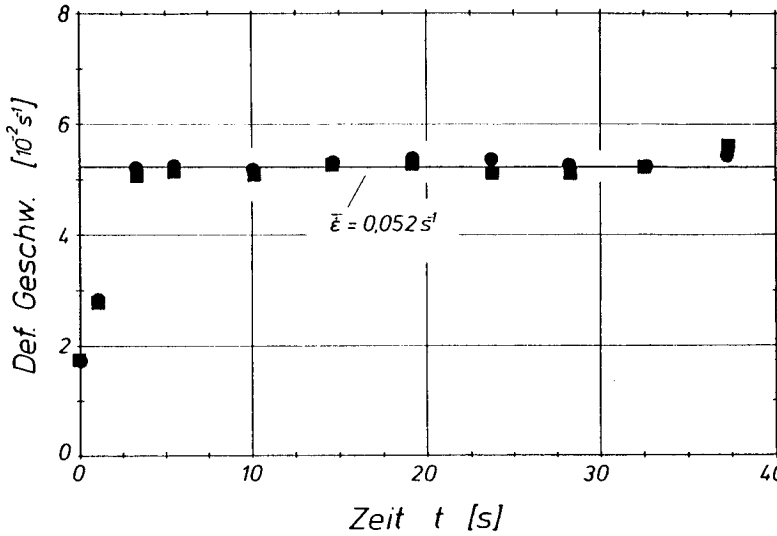

Fig. 5-5 Dehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_{11}$ (•) und $\dot{\varepsilon}_{22}$ (■) eines Experimentes mit m=1 und $\dot{\varepsilon}_0$=0.05 s^{-1} Die Anlaufzeit beträgt 3 s. $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{11}$=0.0527 s^{-1}, $\bar{\varepsilon}_{22}$=0.0518 s^{-1}.

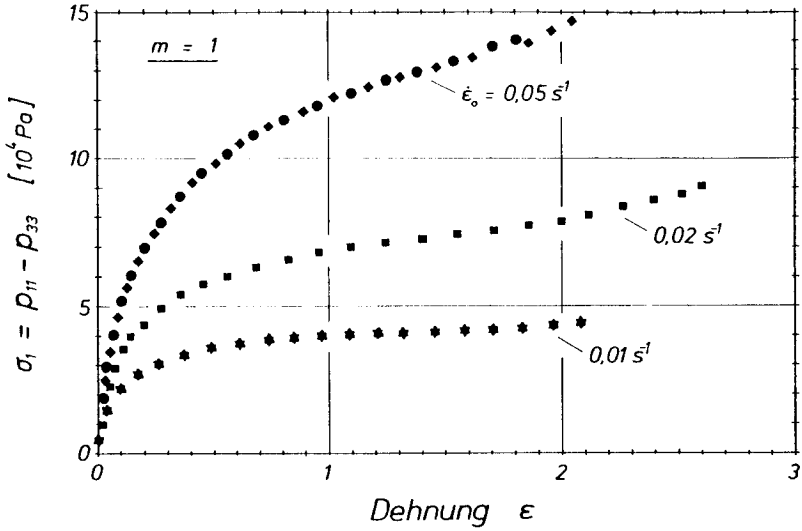

Fig. 5-6 Spannungs-Dehnungs-Diagramm für äquibiaxiale Dehnung bei drei verschiedenen Solldehngeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}_0$: $\bar{\varepsilon}$ = 0.052 (•), 0.051 (◆); 0.021 (■); 0.010 (*) s^{-1}.

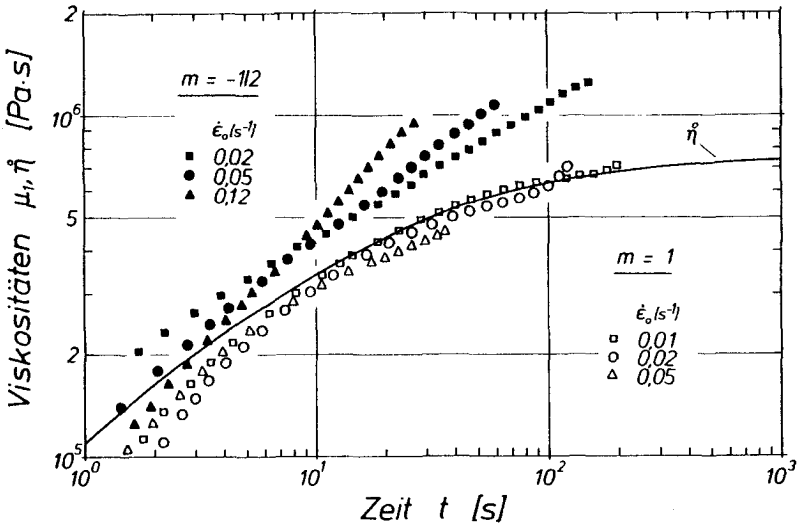

Fig. 5-7 *Dehnviskositäten* μ_1 *und Scherviskosität* $\mathring{\eta}$ *für* $m=-1/2$ *und* $m=1$.

Vergleicht man in Fig. 5-7 die mit (3-8) definierten Dehnviskositäten $\mu_1(t)$ mit der linearviskoelastischen Scherviskosität $\mathring{\eta}(t)$, so liegen die Materialfunktionen für äquibiaxiale Dehnung leicht unter, diejenigen für einfache Dehnung deutlich über $\mathring{\eta}(t)$. Die Abweichung von der linearviskoelastischen Grenzfunktion ist umso stärker, je grösser die Deformationsgeschwindigkeit ist. Im äquibiaxialen Fall nimmt die Abweichung im Verlauf der Zeit wieder ab und für $\bar{\dot{\varepsilon}} = 0.021\ s^{-1}$ erreicht μ_1 bei etwa 100s wieder den linearviskoelastischen Wert. Bei keiner Geschwindigkeit war es möglich, einen stationären Wert der Normalspannungsdifferenz bzw. der Dehnviskosität μ_1 zu messen. Der Abbildung ist anzumerken, dass bei sehr kurzen Zeiten die Abweichungen von $\mathring{\eta}(t)$ auf Schwierigkeiten im Anfahrbereich des Experimentes zurückzuführen sind.

5.3 Planare Dehnung: m = 0

Bei planarer Dehnung des Materials werden die acht Module rechteckig angeordnet wie in Fig. 5-8 dargestellt. Sechs Klemmen dehnen die 5mm dicke Probe (3mm bei der grössten Deformationsgeschwindigkeit) in Richtung x, während die zwei seitlichen Klemmen, ohne sich zu drehen, die Kontraktion in

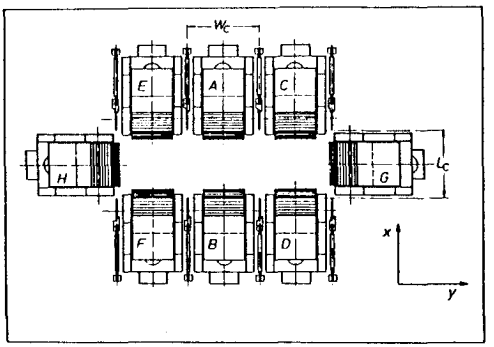

Fig. 5-8 *Anordnung des Rheometers für planare Dehnung. Erläuterungen siehe Text.*

y-Richtung verhindern. Die eigentliche Bezugsfläche liegt zwischen den Klemmen A und B und ist ein Rechteck der festen Länge W_c= 125mm und der Breite L_c. Die Scheren beschränken L_c periodisch auf L_{co} = 134mm. Aus der Änderung des Punktmusters auf der Oberfläche dieses Bereichs wird die Deformation bestimmt. Die 1.Normalspannungsdifferenz σ_1 erhält man aus

$$\sigma_1(t) = \frac{F_A(t) + F_B(t)}{2\, W_c\, d(t)} \qquad 5\text{-}7$$

während die 2.Normalspannungsdifferenz

$$\sigma_2(t) = \frac{1}{2}\left[\frac{F_G(t)+T_C(t)+T_D(t)}{L_c(t)\, d(t)} + \frac{F_H(t)+T_E(t)+T_F(t)}{L_c(t)\, d(t)}\right] \qquad 5\text{-}8$$

ist. Dabei bezeichnet F_i die Kraft in Zugrichtung der Klemme i, T_i diejenige senkrecht dazu. d(t) ist die Dicke der Probe

$$d(t) = d_0\, e^{-[\varepsilon_{11}(t) + \varepsilon_{22}(t)]} \qquad 5\text{-}6$$

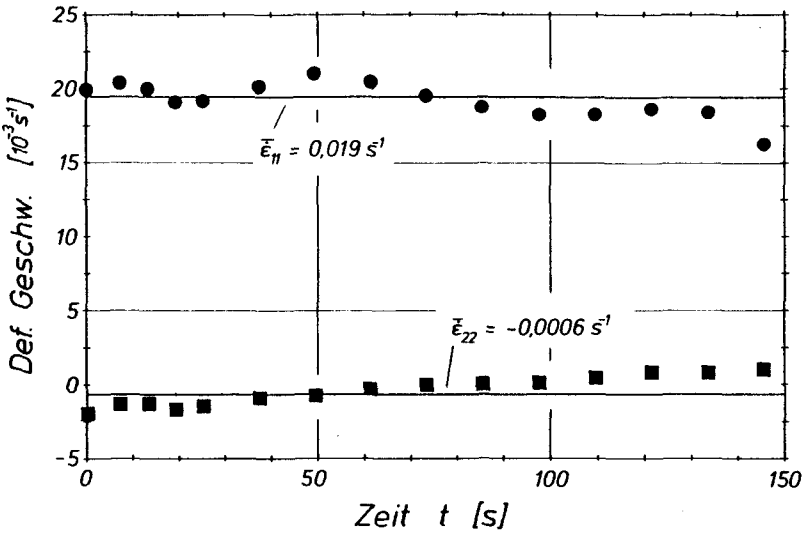

Fig. 5-9 *Dehngeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}_{11}$ (●) und $\dot{\varepsilon}_{22}$ (■) eines Experimentes mit m=0 und $\dot{\varepsilon}_0$=0.02 s^{-1}. $\bar{\dot{\varepsilon}} = \bar{\dot{\varepsilon}}_{11}$=0.0196 s^{-1}, $\bar{\dot{\varepsilon}}_{22}$=-0.0006 s^{-1}.*

Fig. 5-9 zeigt, dass die Bedingung der planaren Dehnung mit zeitlich konstantem $\dot{\varepsilon}_0 = \dot{\varepsilon}_{11}$ mit obiger Anordnung zufriedenstellend erreicht wird: Der Mittelwert $\bar{\dot{\varepsilon}}_{22}$ beträgt nur 3% von $\dot{\varepsilon}_0$= 0.02 s^{-1}.

In Fig. 5-10 sind die Spannungs-Dehnungs-Daten für drei Deformationsgeschwindigkeiten aufgeführt. Die Reproduzierbarkeit der Werte ist zufriedenstellend. Die daraus berechneten zwei Dehnviskositäten $\mu_1(t)$ und $\mu_2(t)$ zeigt Fig. 5-11. Bei der kleinsten Deformationsgeschwindigkeit sind μ_1 und μ_2 während 150s gleich, später weichen die Kurven voneinander ab, wobei $\mu_1 > \mu_2$ gilt. Solange die beiden Dehnviskositäten zusammenfallen, entsprechen sie der linearviskoelastischen Grenzfunktion $\overset{o}{\eta}(t)$. Bei den grösseren Deformationsgeschwindigkeiten ist dies nur bei kurzen Zeiten der Fall. Bei $\varepsilon \approx 0.6$ wächst μ_1 stärker an als $\overset{o}{\eta}(t)$, während μ_2 unter dieser Kurve liegt. Die Abweichungen sind umso grösser, je höher $\dot{\varepsilon}_0$. Die

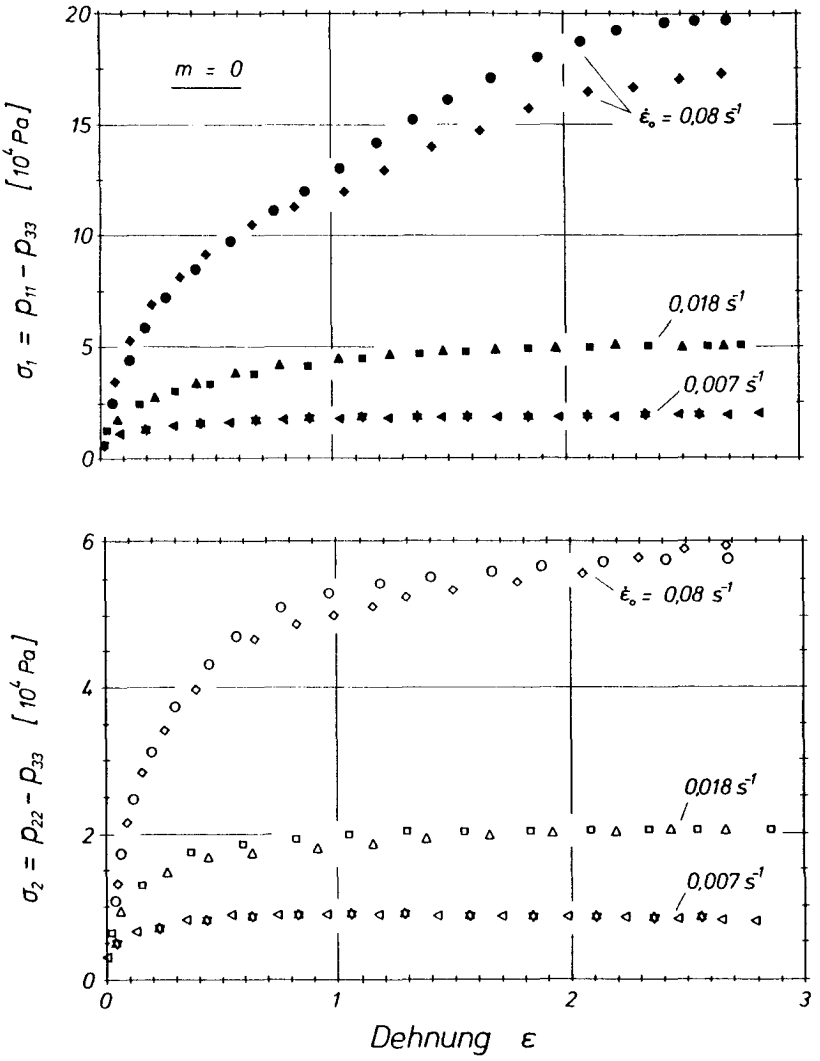

Fig. 5-10 Spannungs-Dehnungs-Diagramme für planare Dehnung bei drei verschiedenen Solldehngeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}_0$: $\bar{\dot{\varepsilon}}$ = 0.0815 s^{-1} (●), 0.0775 (◆); 0.0191 (▲), 0.0185 (■); 0.0074 (*), 0.0072 (◀).

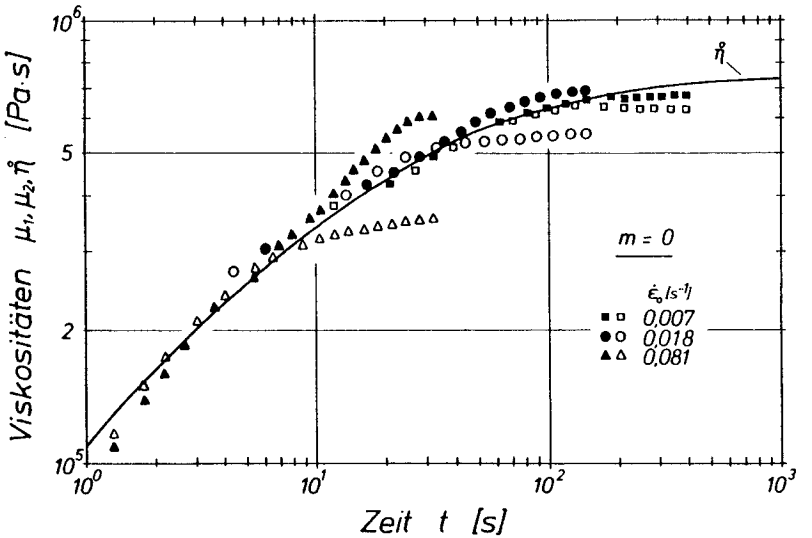

Fig. 5-11 *Dehnviskositäten μ_1 (volle Symbole) und μ_2 (offene Symbole) für planare Dehnung und Scherviskosität $\mathring{\eta}$.*

Kurven scheinen jeweils stationäre Werte zu erreichen, doch ist nicht sicher, ob sie wie im Fall der äquibiaxialen Dehnung bei grösseren Deformationen erneut ansteigen. Ein strukturviskoses Verhalten von μ_1 wird mit diesen Daten nicht bestätigt, wie es DENSON & CRADY /14/ mit der Blasenmethode an PIB mit sehr viel höherem Molekulargewicht und PARK et al. /48/ mit der Stauchströmung an Polystyrol beobachteten.

5.4 Dehnung mit m=1/2

Die orthogonalen Trajektorien zu den Bahnlinien mit $\dot{\varepsilon}_{22} = 1/2\,\dot{\varepsilon}_{11}$ sind nach (3-15) Ellipsen mit einem Halbachsenverhältnis a:b = $1:\sqrt{2}$. Fig. 5-12 zeigt die Anordnung des Rheometers bei diesen Dehnexperimenten. Die acht Elemente lassen sich in drei Gruppen mit unterschiedlichen Klemmengeschwindigkeiten einteilen: Module A und B der kleinen Halbachse, C und D der grossen sowie die seitlichen Module E,F,G und H. Das Verhältnis der Umfangsgeschwindigkeiten der Walzen beträgt:

$$v_{AB} : v_{CD} : v_{EFGH}$$

$$1 : \frac{1}{1.41} : \frac{1}{1.14}$$

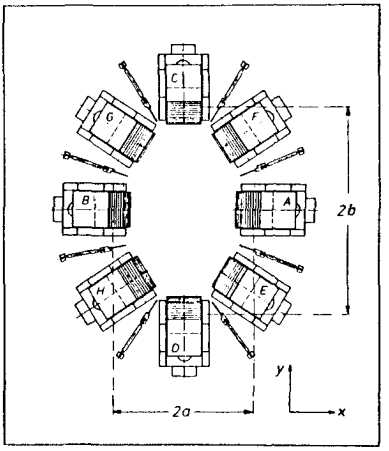

Fig. 5-12 Anordnung des Rheometers für Dehnung mit m=1/2. Das Halbachsenverhältnis beträgt a:b = 1:√2 .

5.4.1 Berechnung der Spannung

Da die Deformation über die ganze Probenfläche homogen ist, werden die am Rand der Probe angreifenden Kräfte der Wirkung einer Spannungsverteilung gleichgesetzt, die homogen über den Rand verteilt ist. Der Bezugsrand entspricht dabei der Kurve, die durch die Einschnitte der Scheren definiert wird.
Betrachtet man den seitlichen Modul in Fig. 5-13, so wird er gemäss der im Material herrschenden Spannung in Richtung A_N und A_T ausgelenkt. Die Auslenkungen in Richtung x und y betragen

$$A_x = A_N \cos\phi + A_T \sin\phi \qquad 5\text{-}9$$

$$A_y = -A_N \sin\phi + A_T \cos\phi \qquad 5\text{-}10$$

A_x und A_y sind direkt proportional den Komponenten K und L der Zugkraft, welche vom Modul auf den Rand der Ellipse

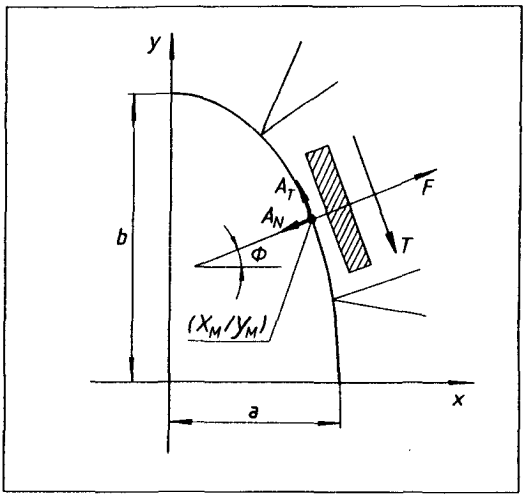

Fig. 5-13 *Zur Berechnung des Anteils der seitlichen Module an der Gesamtnormalspannungsdifferenz. Erläuterungen siehe Text.*

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \qquad 5\text{-}11$$

ausgeübt wird. Die Halbachsen a und b werden von der Lage der Scherenspitzen bestimmt.

Betrachtet man die Spannung als Energiedichte und bezeichnet V das Volumen der Probe zum jeweiligen Zeitpunkt t, so trägt der Modul zu den Normalspannungsdifferenzen im Material bei mit

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_1 &= \frac{1}{V} K\, x_M \\ \Delta\sigma_2 &= \frac{1}{V} L\, y_M \end{aligned} \qquad 5\text{-}12$$

$(x_M|y_M)$ bezeichnet die Lage der Klemme im betrachteten Koordinatensystem. Da die seitlichen Module (E,F,G,H) symmetrisch angeordnet sind, ist

$$(x_E|-y_E) = (x_F|y_F) = \ldots = (x|y)$$

und ihr gesamter Anteil beträgt

$$\Delta^S\sigma_1 = \frac{x}{V}(K_E + K_F + K_G + K_H) \qquad 5\text{-}13$$

$$\Delta^S\sigma_2 = \frac{y}{V}(L_E + L_F + L_G + L_H) \qquad 5\text{-}14$$

Für die Module auf den Hauptachsen lauten die Normalspannungsanteile

$$\Delta^H \sigma_1 = \frac{a}{V} (F_A + F_B) \qquad 5\text{-}15$$

$$\Delta^H \sigma_2 = \frac{b}{V} (F_C + F_D) \qquad 5\text{-}16$$

Dabei bezeichnet F_i die Kraft in Zugrichtung an der Klemme.

Aus der Kinematik ist

$$\frac{v_y}{v_x} = \frac{\dot{\varepsilon}_{22}\, y}{\dot{\varepsilon}_{11}\, x} = m \frac{y}{x} = tg\phi \qquad 5\text{-}17$$

so dass mit (5-11)

$$x = \frac{ab}{\sqrt{b^2 + (a^2\, tg^2\phi)/m^2}} \; ; \; y = \frac{ab}{\sqrt{a^2 + b^2 m^2\, ctg^2\phi}} \qquad 5\text{-}18$$

Bezeichnet d die Dicke der Probe, so erhält man für die in der Probe wirkenden Normalspannungsdifferenzen (vgl. Fig. 5-12)

$$\sigma_1 = \frac{F_A + F_B}{\pi bd} + \frac{K_E + K_F + K_G + K_H}{\pi d \sqrt{b^2 + (a^2 tg^2\phi)/m^2}} \qquad 5\text{-}19$$

$$\sigma_2 = \frac{F_C + F_D}{\pi ad} + \frac{L_E + L_F + L_G + L_H}{\pi d \sqrt{a^2 + m^2 b^2 ctg^2\phi}} \qquad 5\text{-}20$$

wobei

$$\begin{aligned} K_i &= F_i \cos\phi + T_i \sin\phi \\ L_i &= -F_i \sin\phi + T_i \cos\phi \end{aligned} \qquad 5\text{-}21$$

ϕ ist eine feste Grösse, welche durch die Anordnung der Klemmen festgelegt ist. F_i und T_i sind Messgrössen der Kraft und a,b,d und m sind Messgrössen der Deformation.

5.4.2 Resultate

Fig. 5-14 zeigt den zeitlichen Verlauf der Deformationsgeschwindigkeit für $\dot{\varepsilon}_0 = 0.04\ s^{-1}$. Von den Experimenten mit $\dot{\varepsilon}_0 = 0.008$, 0.04 und $0.08\ s^{-1}$ sind die Normalspannungsdifferenzen in Abhängigkeit von der Deformation in

Fig. 5-15 aufgetragen.

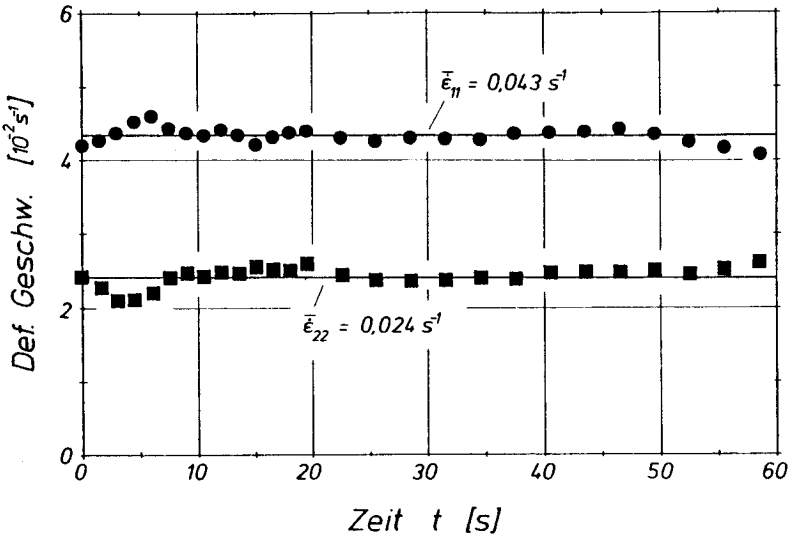

Fig. 5-14 *Dehngeschwindigkeiten* $\dot{\varepsilon}_{11}$ (●) *und* $\dot{\varepsilon}_{22}$ (■) *eines Experimentes mit* $m=1/2$ *und* $\dot{\varepsilon}_0=0.04\ s^{-1}$. $\bar{\varepsilon}=\bar{\varepsilon}_{11}=0.0433\ s^{-1}$, $\bar{\varepsilon}_{22}=0.0241\ s^{-1}$.

Die Reproduzierbarkeit der Messwerte ist gut. Nach einem starken Anstieg zu Beginn der Beanspruchung nehmen die Kurven linear mit der Deformation zu. Dieser Verlauf ist in σ_1 stark abhängig von der Deformationsgeschwindigkeit, während in σ_2 die Kurven beinahe parallel verlaufen.

In der Auftragung der Resultate als Dehnviskositäten $\mu_1(t)$ und $\mu_2(t)$ in Fig. 5-16 werden diese Unterschiede verdeutlicht. $\mu_1(t)$ liegt auf der linearviskoelastischen Grenzfunktion $\overset{o}{\eta}(t)$. Bei den grösseren Deformationsgeschwindigkeiten steigt μ_1 nach einer Dehnung von $\varepsilon \simeq 1.3$ noch innerhalb der Fehlergrenzen leicht über $\overset{o}{\eta}(t)$ an. Der Anstieg von σ_1 in Fig. 5-15 entspricht damit im wesentlichen dem linearviskoelastischen Verhalten.

Die zweite Materialfunktion $\mu_2(t)$ verhält sich anders. Sie gleicht zu Beginn den Funktionen $\mu_1(t)$ und $\overset{o}{\eta}(t)$ bis zu einer Dehnung von $\varepsilon \simeq 0.55$. Dann steigt $\mu_2(t)$ weniger stark an und bleibt unter der linearviskoelastischen Kurve. Damit kommt

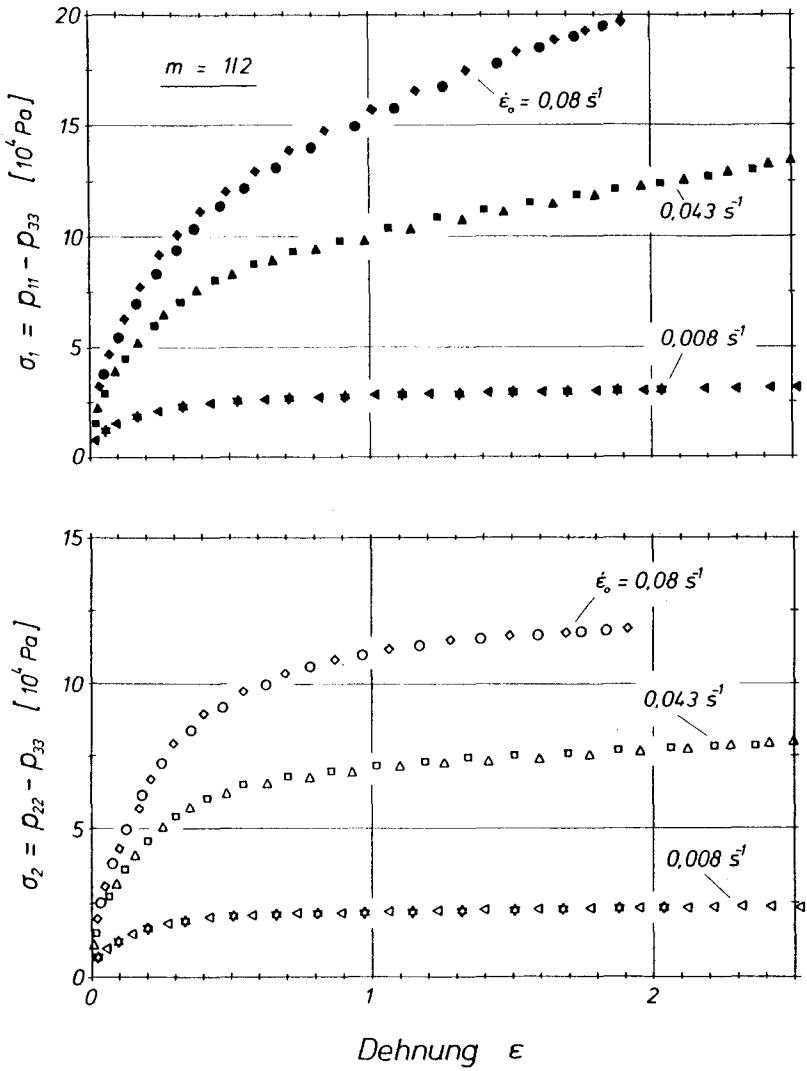

Fig. 5-15 Spannungs-Dehnungs-Diagramme bei Dehnung mit m=1/2 bei drei verschiedenen Solldehngeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}_0$: $\bar{\dot{\varepsilon}}$ = 0.081 s^{-1} (●), 0.079 (◆); 0.044 (■), 0.043 (▲); 0.0081 (*), 0.0082 (◀).

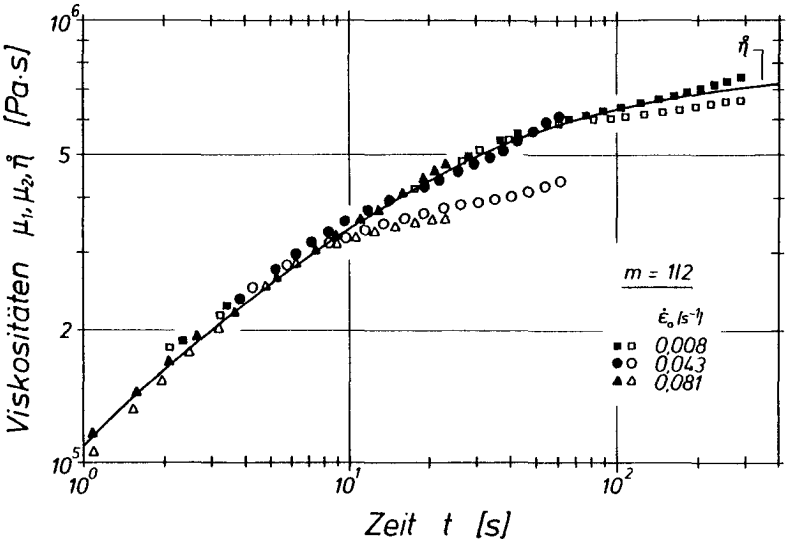

Fig. 5-16 *Dehnviskositäten μ_1 und μ_2 bei Dehnung mit m=1/2 und Scherviskosität $\mathring{\eta}$.*

der nichtlineare Charakter des Materialverhaltens bei dieser Deformationsart in $\mu_2(t)$ zum Ausdruck. Ihr Verlauf entspricht qualitativ demjenigen in planarer Dehnung.

5.5 Experimente mit sprungartiger Änderung von m=1/2 nach m=2

In den Abschnitten 5.1 bis 5.4 wurden Dehnexperimente vorgestellt, die an homogenen isotropen Ausgangsproben durchgeführt wurden. Durch die Deformation wird das Material anisotrop. Mit spektrometrischen Methoden wird diese Anisotropie in ihren mikroskopischen Auswirkungen untersucht, indem die Orientierung oder die Diffusionseigenschaften einzelner Makromoleküle betrachtet werden /17/. Das Ziel der hier vorgestellten Untersuchung war, die rheologischen (d.h. makroskopischen) Auswirkungen der durch die Deformation induzierten Anisotropie zu bestimmen.

Dazu wurden Dehnversuche mit m=1/2 an Proben mit genau definierter Vordeformation ausgeführt. Während einer Zeit t* wurde das isotrope Ausgangsmaterial vorgedehnt mit $\dot{\varepsilon}_0 = 0.04\ s^{-1}$ und m=1/2. Anschliessend wurde die Hauptdeformation ausgeführt im Verhältnis $\dot{\varepsilon}_{22}/\dot{\varepsilon}_{11} = 2$ mit der gleichen Dehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_0 = \dot{\varepsilon}_{11}$. Dies entspricht einer Drehung der Hauptachsen der Deformationsgeschwindigkeit um 90° gegenüber der Vordeformation.

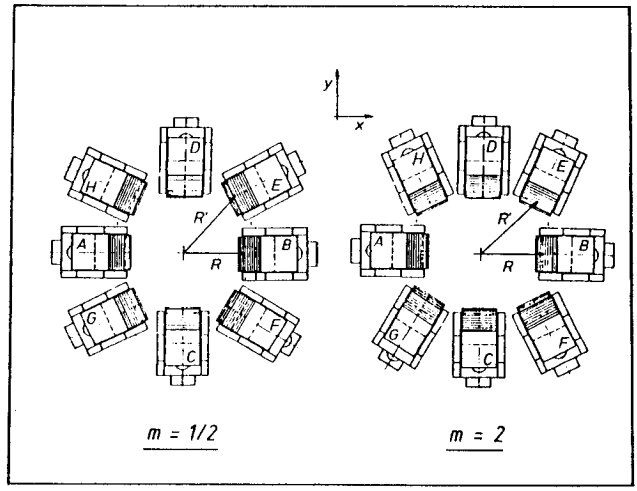

Fig. 5-17 Anordnung des Rheometers bei Dehnung mit sprungartiger Aenderung von m=1/2 nach m=2. Die Klemmen der Hauptachsen liegen auf einem Kreis mit Radius R = 153 mm, die seitlichen Klemmen auf einem mit R' = 126 mm.

Die Anordnung des Rheometers für diese Versuche zeigt Fig. 5-17. Während der Vordehnung, im Fall m=1/2, sind die orthogonalen Trajektorien (3-15) Ellipsen mit der kleinen Halbachse in Richtung x. Bei der Hauptdehnung m=2 sind die Ellipsen um 90° gedreht und die grosse Halbachse liegt in Richtung x. Die acht Elemente des Rheometers werden so angeordnet, dass jeweils sechs Module tangential an derselben Ellipse angreifen; die restlichen zwei Module liegen statt auf der dazugehörigen grossen Halbachse auf einer affinen kleineren Ellip-

se. Nun ist es möglich, durch Drehen der vier seitlichen Module (E,F,G,H) um 36.6^{o}, die Ellipsen für m=1/2 in diejenigen für m=2 überzuführen.

5.5.1 Berechnung der Spannung

In der Betrachtung von Abschnitt 5.4.1 und Fig. 5-13 liegen die vier drehbaren Module (E,F,G,H) auf einem Kreis mit Radius R' und die Hauptmodule (A,B,C,D) auf einem mit Radius R. Anstelle (5-18) erhält man

$$x = y = \frac{R'}{\sqrt{2}} \qquad 5\text{-}22$$

Die im Material wirkenden Normalspannungen lauten hiermit

$$\sigma_1 = \frac{F_A + F_B}{\pi R d} + \frac{K_E + K_F + K_G + K_H}{\pi R' d \sqrt{2}} \qquad 5\text{-}23$$

$$\sigma_2 = \frac{F_C + F_D}{\pi R d} + \frac{L_E + L_F + L_G + L_H}{\pi R' d \sqrt{2}} \qquad 5\text{-}24$$

wobei

$$\begin{aligned} K_i &= F_i \cos\phi + T_i \sin\phi \\ L_i &= -F_i \sin\phi + T_i \cos\phi \end{aligned} \qquad 5\text{-}21$$

R und ϕ sind von der Anordnung der Module bestimmt, F_i und T_i sind die gemessenen Komponenten der Kraft längs und quer zur Zugrichtung an den Klemmen. R' wird von der Lage der Einschnittstellen an der Probe bestimmt.

5.5.2 Resultate

Zunächst wurde mit der Rheometeranordnung von Fig. 5-17 ohne Drehung überprüft, ob die Resultate für m=1/2 denjenigen entsprechen, die mit der elliptischen Anordnung von Abschnitt 5.4 erreicht wurden. Fig. 5-18 zeigt eine gute Übereinstimmung der Dehnviskositäten für $\dot{\varepsilon}_0$=0.04 s^{-1}.
In Fig. 5-19 sind die drei untersuchten Deformationsgeschichten dargestellt. Nach drei verschiedenen Vordehnungen ε^* = 0.48, 0.90, 1.35 bzw. Deformationszeiten t* = 11.1, 22.2 und

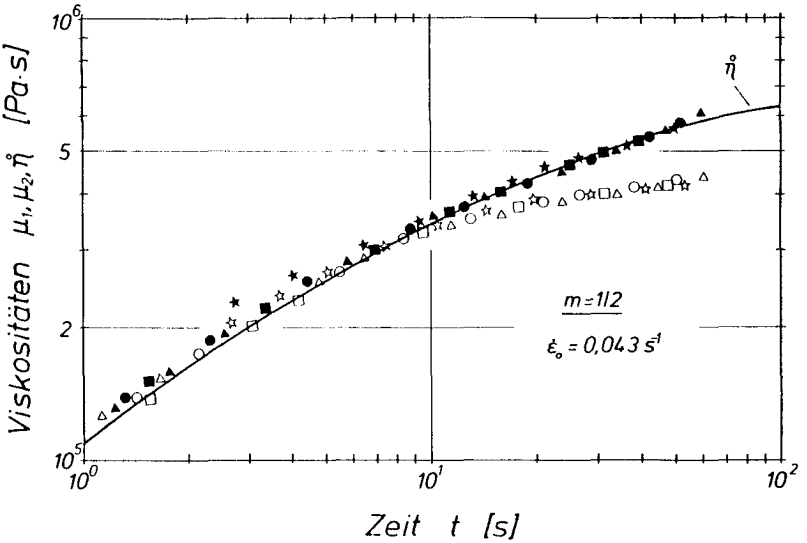

Fig. 5-18 *Vergleich der Dehnviskositäten μ_1 und μ_2 für m=1/2 und $\dot{\varepsilon}_0$=0.043 s^{-1} mit elliptischer Anordnung von Fig. 5-12 (▲,■) und der Anordnung von Fig. 5-17 (●,✱).*

33.3 s werden die seitlichen Module gedreht, um die Hauptdehnung auszuführen. Die Dauer der Drehung beträgt 2s. Das empirisch bestimmte Verhältnis der Umfangsgeschwindigkeiten der Walzen beträgt vor der Drehung

v_{AB}	:	v_{CD}	:	v_{EFGH}
1	:	0.57	:	0.93

und nach der Drehung

1	:	1.38	:	1.28

Die erste und zweite Normalspannungsdifferenz in Abhängigkeit von der Deformation $\varepsilon=\varepsilon_{11}$ zeigt Fig. 5-20. Bis zur Drehzeit t* bzw. Dehnung ε^* liegen die Kurven gleich. Nach der Drehung steigen die Normalspannungsdifferenzen stark an. In σ_1 nimmt der Anstieg schnell ab und die Kurven scheinen einen stationären Zustand anzustreben. Besonders ausgeprägt zeigt sich der Einfluss der Drehung in σ_2. Die Spannung nimmt nach dem Anstieg linear zu, bis die Deformation inhomogen wird.

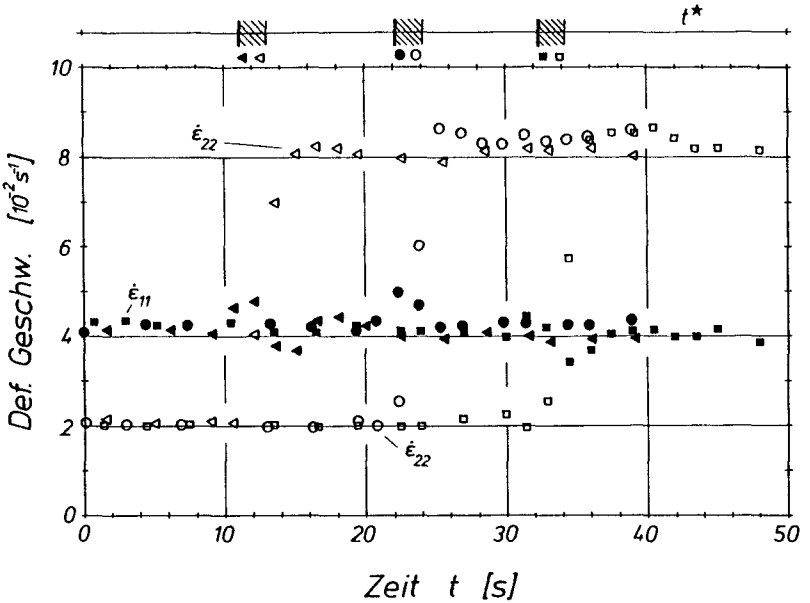

Fig. 5-19 *Dehngeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}_{11}$ und $\dot{\varepsilon}_{22}$ bei Dehnung mit sprungartiger Aenderung von m=1/2 nach m=2 zur Zeit t*. Die Drehzeit beträgt 2s.*

Zum Vergleich ist der Spannungsverlauf bei isotroper Ausgangsprobe für $\dot{\varepsilon}_0 = 0.08\ s^{-1}$ und m=1/2 aus Fig. 5-15 eingezeichnet.* Die gestrichelten Kurven entsprechen dem Ergebnis eines Experimentes mit der Drehzeit t*=0. Dieser Vergleich zeigt, dass der Aufbau der Normalspannungsdifferenzen qualitativ nicht von der Drehzeit t* bzw. der Dehnung ε* abhängt. Die zusätzlichen Spannungen aufgrund der neuen Deformationsmode superponieren sich zu den bereits bestehenden Spannungen im Material. Die in die Probe eingeführte Anisotropie beeinflusst demnach nur die homogen erreichbare Gesamtdeformation sowie die dazugehörigen maximalen Spannungswerte. Die durch die Anisotropie bewirkten Nichtlinearitäten sind überraschenderweise gering, was in Kap. 6 behandelt wird.

---

* Mit den Definitionen (3-4) und (3-6) geht bei der Uminterpretation der Versuchsführung von m=1/2 nach m=2 $\sigma_1(\varepsilon_{11})$ in $\sigma_2(\varepsilon_{22})$ über und $\sigma_2(\varepsilon_{11})$ in $\sigma_1(\varepsilon_{22})$.

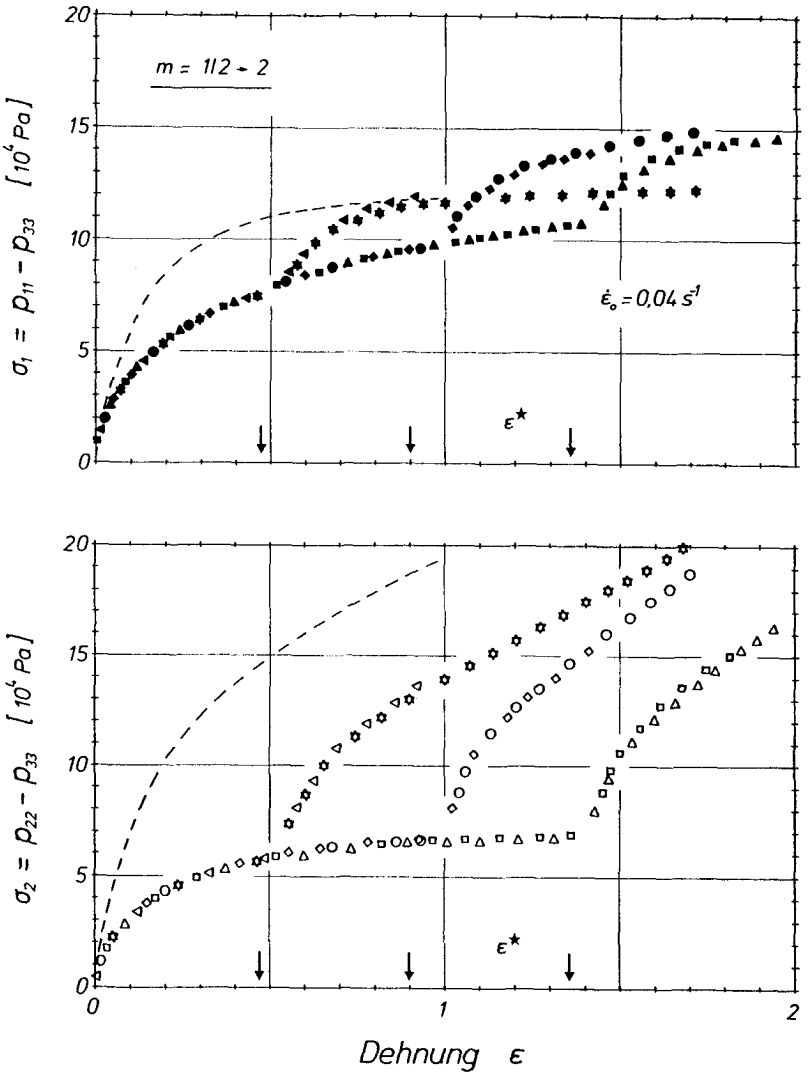

Fig. 5-20 Erste und zweite Normalspannungsdifferenz σ_1 und σ_2 in Abhängigkeit von $\varepsilon = \varepsilon_{11}$ bei Dehnung mit sprungartiger Aenderung von m=1/2 nach m=2. (---) entspricht den Werten mit $\dot{\varepsilon}_0$=0.08 s^{-1} und m=1/2 aus Fig. 5-15.

5.6 Zusammenstellung des ermittelten Materialverhaltens

Die verschiedenen Dehnuntersuchungen in diesem Kapitel zeigen kein einheitliches Materialverhalten. Zwar stimmen die gemessenen Dehnviskositäten bei kleinen Deformationen und kurzen Zeiten mit der linearviskoelastischen Schernullviskosität $\overset{o}{\eta}(t)$ überein, unabhängig von der Art der Dehnung. Auch ist das Mass der Abweichungen von dieser Grenzfunktion jeweils abhängig von der Grösse der Dehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_0$.
Die Form und Lage der Abweichungen hingegen sind abhängig von der Deformationsmode m. Für m = -1/2 , in welchem Fall nur eine Dehnviskosität μ_1 ($=\mu_3$) definiert ist, sind die Abweichungen vom linearviskoelastischen Verhalten am stärksten. Bei m = Ø liegt μ_1 noch deutlich oberhalb $\overset{o}{\eta}$, während bei m = 1/2 kein signifikanter Unterschied festgestellt wird. Für m = 1 sind die beiden Dehnviskositäten identisch und liegen unterhalb der linearviskoelastischen Grenzfunktion. Die zweite Dehnviskosität μ_2 liegt unabhängig von m jeweils unter $\overset{o}{\eta}$. Bei m = 1/2 und m = Ø sind die Abweichungen in der gleichen Grössenordnung, während für m = 1 der Unterschied deutlich kleiner ist.
Das Dehnverhalten der untersuchten PIB-Schmelze lässt sich daher bei isotroper Ausgangsprobe wie folgt interpretieren:

- Falls eine Hauptdehnrichtung vorgegeben ist, tritt in dieser Richtung Dehnverfestigung auf. Ihr Ausmass hängt von der Deformation in der zweiten Richtung ab und ist umso grösser, je kleiner m.
- Wird in der zweiten Richtung die Kontraktion verhindert (m=Ø) oder ist die Dehnung positiv (m=1/2), so ist die Viskosität in dieser Richtung unabhängig von m kleiner als $\overset{o}{\eta}(t)$.
- Bei äquibiaxialer Dehnung liegt die Viskosität nur wenig unterhalb der linearen Kurve.

Ist die Ausgangsprobe anisotrop, treten bei m = 1/2 keine qualitativen Unterschiede zum Verhalten bei isotropem Material auf. Die Spannungen aufgrund der Deformationen superpo-

nieren sich ähnlich dem linearviskoelastischen Verhalten.

6 VERGLEICH VON THEORIE UND EXPERIMENT

In diesem Kapitel werden die experimentell bestimmten Materialfunktionen $\mu_1(t)$ und $\mu_2(t)$ verglichen mit den Aussagen verschiedener Netzwerktheorien. Zuerst wird aus linearviskoelastischen Messungen das diskrete Relaxationsspektrum $\{g_i, \tau_i\}$ bestimmt, woraus die linearviskoelastische Gedächtnisfunktion $\overset{o}{M}(t-t')$ konstruiert werden kann. Die Reihenfolge der anschliessend betrachteten theoretischen Modelle entspricht derjenigen von Abschnitt 2.4. Alle Berechnungen wurden mit einem Tischrechner HP-9825B ausgeführt.

6.1 Lineare Viskoelastizität: Bestimmung des Relaxationsspektrums

Die wichtigste lineare Vergleichsgrösse in dieser Arbeit ist das Anlaufverhalten des Materials in Scherung, die Scherviskosität $\overset{o}{\eta}(t)$. In Kapitel 5 wurden die Nichtlinearitäten im Dehnverhalten jeweils durch ihr Abweichen von $\overset{o}{\eta}(t)$ charakterisiert. Fig. 6-1 zeigt die in einem Weissenberg-Rheogoniometer gemessene Funktion $\overset{o}{\eta}(t)$ für $\dot{\gamma} = 5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ bei $T = 23\,^{o}C$.* Sie erreicht nach 500 - 800 s ihren stationären Wert, die Schernullviskosität

$$\eta_o = 7.4 \times 10^5 \text{ Pas}$$

Da die Messung der Schubspannung bei kurzen Zeiten und bei solchen kleinen Schergeschwindigkeiten mit grossen systematischen Fehlern behaftet ist /43/, wurde das linearviskoelastische Verhalten zusätzlich mit Schwingungsmessungen in einem

---

* Herrn Dr. H.M. Laun, BASF Ludwigshafen, danke ich für die Ausführung der Messungen.

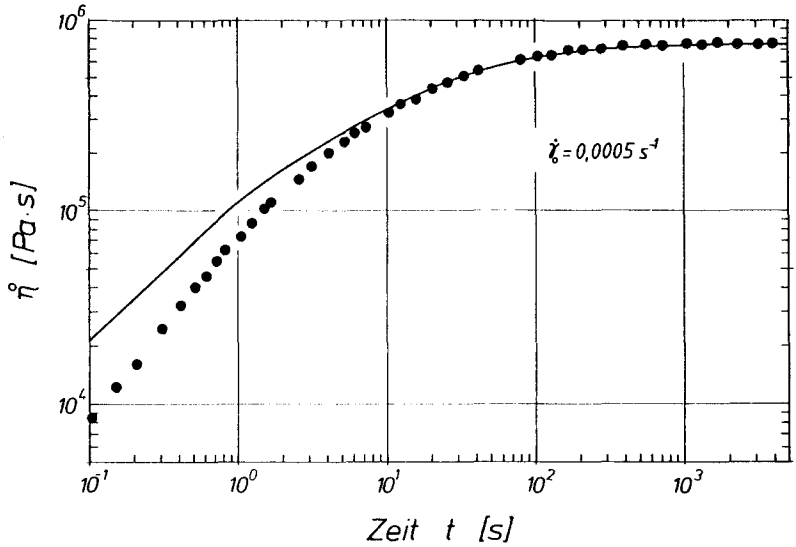

Fig. 6-1 *Scherviskosität $\mathring{\eta}$ bei $\dot{\gamma}_0 = 5 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ und T=23°C, sowie die aus dem Spektrum von Tab. 6-1 berechnete Kurve (—).*

Platte-Platte-Rheometer untersucht.* Diese Messmethode mit erzwungenen Schwingungen liefert zuverlässigere Resultate, da bei jeder Frequenz der eingeschwungene Zustand erreicht wird. Fig. 6-2 zeigt den Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls für $10^{-2} < \omega < 5 \times 10^2\ s^{-1}$ bei den Temperaturen 23, 35 und 50°C. Mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips kann der experimentell zugängliche Frequenzbereich um eine Dekade erweitert werden. Die nach (2-28) ermittelten Hauptkurven für T = 23°C sind in Fig. 6-3 aufgetragen. Die Messwerte bei den kleinen Frequenzen liegen damit im Zeitbereich der stationären Viskosität von Fig. 6-1. Die Verschiebungsfaktoren a_T (vgl. 2-25) zeigt Fig. 6-4. Die lineare Abhängigkeit von der reziproken Temperatur enspricht der Arrhenius-Beziehung, wobei die Aktivierungsenergie /41/

$$W = 60.6\ kJ/Mol$$

* Die Messungen wurden in verdankenswerter Weise von der Firma RHEOMETRICS durchgeführt.

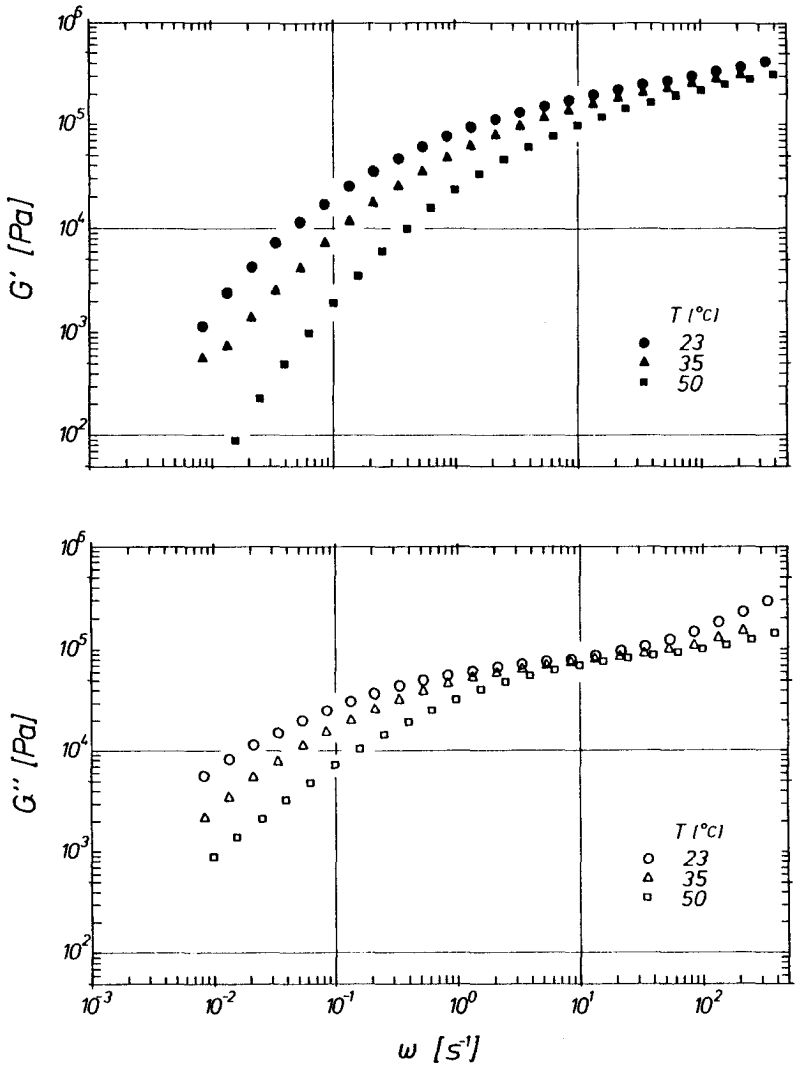

Fig. 6-2 Speichermodul G' und Verlustmodul G'' bei drei verschiedenen Temperaturen T=23, 35, 50 °C.

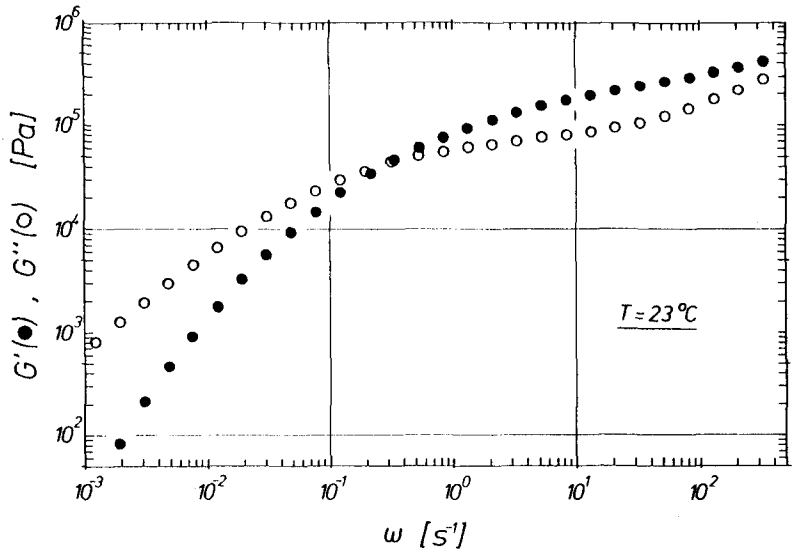

Fig. 6-3 *G'(ω) und G''(ω) aus Fig. 6-2 verschoben zur Hauptkurve bei T=23°C.*

beträgt. Mit Hilfe der Beziehungen

$$G'(\omega) = \Sigma\, g_k \frac{\omega^2\tau_k^2}{1+\omega^2\tau_k^2} \qquad 2\text{-}19$$

$$G''(\omega) = \Sigma\, g_k \frac{\omega\tau_k}{1+\omega^2\tau_k^2} \qquad 2\text{-}20$$

kann aus den Hauptkurven das diskrete Relaxationsspektrum berechnet werden. Bei gegebenen Messwerten G'_i bzw. G''_i bei der Frequenz ω_i wird der Ausdruck

$$\sum_i \left[\left(\frac{G'(\omega_i)}{G'_i} - 1\right)^2 + \left(\frac{G''(\omega_i)}{G''_i} - 1\right)^2 \right] = \text{Min} \qquad 6\text{-}1$$

minimalisiert. Als längste Relaxationszeit, welche den Zeitpunkt des stationären Wertes der Scherviskosität bestimmt, wurde τ_1=500 s gewählt. Die restlichen sechs Zeiten τ_i wurden gleichmässig über drei Zeitdekaden verteilt. Tab. 6-1 zeigt die ermittelten Werte.

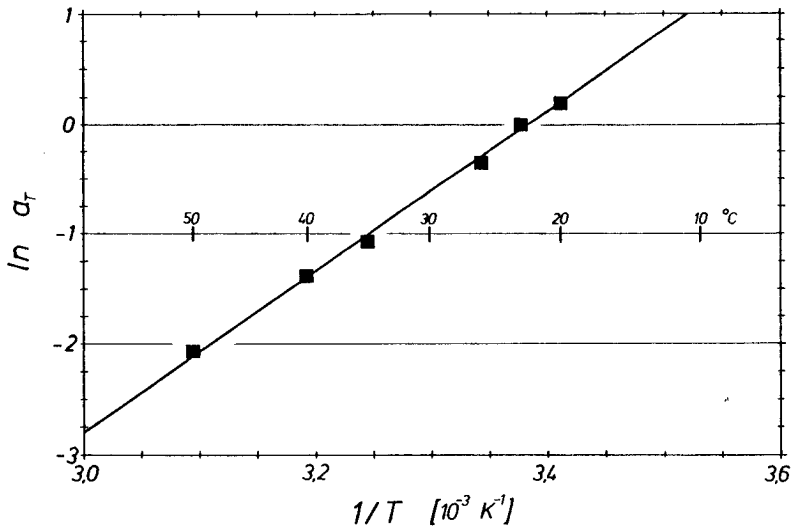

Fig. 6-4 *Verschiebungsfaktoren a_T, ermittelt aus den Schwingungsmessungen.*

i	τ_i [s]	$a_i = \frac{g_i}{\tau_i}$ $\left[\frac{Pa}{s}\right]$	
1	500	1.937	10^{-1}
2	100	1.899	10^{1}
3	20	7.134	10^{2}
4	4	8.354	10^{3}
5	0.8	1.222	10^{5}
6	0.04	4.251	10^{6}
7	0.001	1.023	10^{9}

Tab. 6-1 *Diskretes Relaxationsspektrum der PIB-Schmelze*

Fig. 6-5 zeigt die Hauptkurven und die mit Hilfe des Spek-

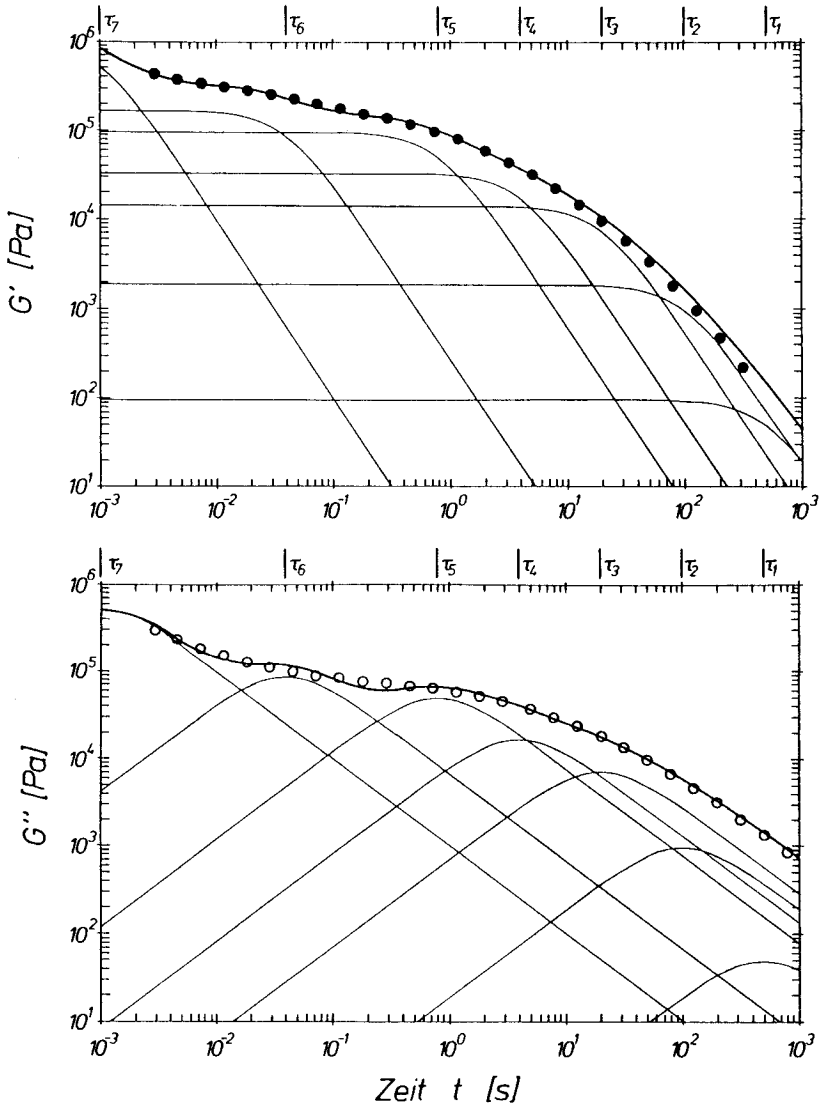

Fig. 6-5 G' (•) und G'' (o) aus Fig. 6-3 und Kurven aus dem Spektrum von Tab. 6-1 (—) mit den Anteilen der einzelnen Relaxationsprozesse (—).

trums aus Tabelle 6-1 berechneten Moduln, aufgetragen gegen $t = 1/\omega$. Aus der Lage der τ_i am oberen Rand der Diagramme und aus dem Anteil der dazugehörigen Relaxationsprozesse an den Gesamtmoduln wird ersichtlich, dass mit einer grösseren Anzahl von Relaxationszeiten, welche dann näher beieinander liegen würden, die "Schwingungen" der G'- und G''-Kurven um die Messpunkte verschwinden würden. Anhand der guten Übereinstimmung drängen sich jedoch nicht mehr als sieben Terme $\{g_i, \tau_i\}$ auf.
In Fig. 6-1 ist die Scherviskosität aus dem Spektrum

$$\overset{o}{\eta}(t) = \Sigma\, g_k\, \tau_k\, (1 - e^{-t/\tau_k}) \qquad 2\text{-}21$$

aufgetragen im Vergleich zu den Messwerten. Bei den Zeiten unter 1 s liegt die aus den Schwingungsdaten berechnete Kurve beträchtlich über den gemessenen Werten. Dieser Unterschied ist durch die oben erwähnten experimentellen Schwierigkeiten bei Scheruntersuchungen in diesem Zeitbereich zu erklären. Der Verlauf der berechneten Kurve wird durch die Messungen in Dehnung von Kapitel 5 bestätigt.

6.2 Die gummielastische Theorie

Für Spannversuche bei verschiedenen Dehnungsmoden $(m, \dot{\varepsilon})$ lautet der relative Finger-Deformationstensor

$$\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t') = \begin{bmatrix} e^{2\dot{\varepsilon}\tau} & 0 & 0 \\ 0 & e^{2m\dot{\varepsilon}\tau} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-2(1+m)\dot{\varepsilon}\tau} \end{bmatrix} \qquad \begin{matrix} 0 < t' \leq t \\ \tau = t - t' \end{matrix}$$

$$= \begin{bmatrix} e^{2\dot{\varepsilon}t} & 0 & 0 \\ 0 & e^{2m\dot{\varepsilon}t} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-2(1+m)\dot{\varepsilon}t} \end{bmatrix} \qquad t' \leq 0 \qquad 6\text{-}2$$

Aus der Integraldarstellung der Zustandsgleichung

$$\underline{\underline{p}}(t) = -p\underline{\underline{1}} + \int_{-\infty}^{t} \overset{o}{M}(t-t')\, \underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')\, dt' \qquad 2\text{-}106$$

erhält man die Normalspannungsdifferenzen

$$\sigma_1(t) = \int_0^t \overset{o}{M}(\tau)\left[e^{2\dot{\varepsilon}\tau}-e^{-2(1+m)\dot{\varepsilon}\tau}\right]d\tau + \overset{o}{G}(t)\left[e^{2\dot{\varepsilon}t}-e^{-2(1+m)\dot{\varepsilon}t}\right] \qquad 6\text{-}3$$

$$\sigma_2(t) = \int_0^t \overset{o}{M}(\tau)\left[e^{2m\dot{\varepsilon}\tau}-e^{-2(1+m)\dot{\varepsilon}\tau}\right]d\tau + \overset{o}{G}(t)\left[e^{2m\dot{\varepsilon}t}-e^{-2(1+m)\dot{\varepsilon}t}\right] \qquad 6\text{-}4$$

Dabei ist $\overset{o}{G}(t) = -\int_{-\infty}^{0} \overset{o}{M}(t-t')\,dt'$ der linearviskoelastische Relaxationsmodul. Die Gedächtnisfunktion $\overset{o}{M}(t-t')$ ist nach (2-

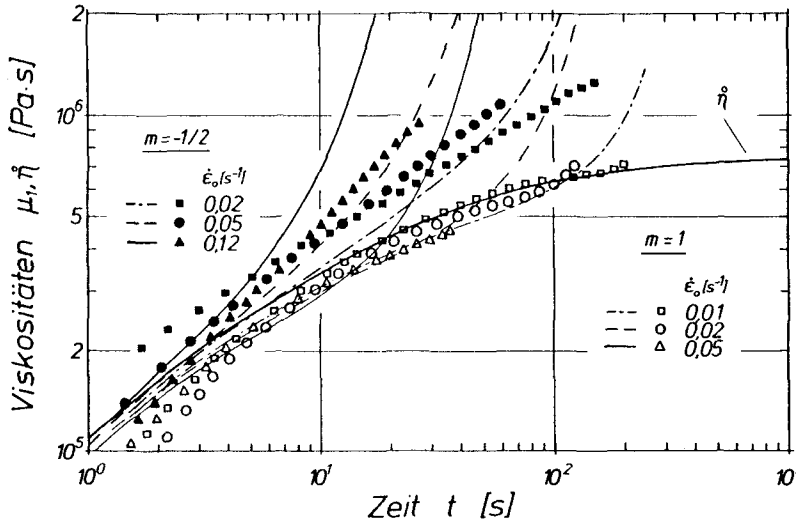

Fig. 6-6 *Vergleich der Dehnviskositäten bei einfacher und äquibiaxialer Dehnung mit der Theorie der gummielastischen Flüssigkeit.*

34) durch das Spektrum aus Tab. 6-1 bestimmt. Fig. 6-6 zeigt die Aussage der Theorie in einfacher und äquibiaxialer Dehnung. Das Verhalten bei kurzen Zeiten wird qualitativ richtig wiedergegeben. Insbesondere im äquibiaxialen Fall liegt μ_1 zu Beginn umso tiefer, je grösser die Deformationsgeschwindigkeit ist. Die vorausgesagte Zunahme über $\overset{o}{\eta}(t)$ hinaus bei grösseren Zeiten konnte bisher nur für $\dot{\varepsilon}_0 = 0.02\ s^{-1}$ gemessen werden.

Die analytischen Lösungen von (6-3) und (6-4) lauten nach partieller Integration

$$\sigma_1(t) = \sum_i g_i \frac{2\dot{\varepsilon}\tau_i}{1-2\dot{\varepsilon}\tau_i}\left[1 - e^{-(1-2\dot{\varepsilon}\tau_i)\frac{t}{\tau_i}}\right] + \sum_i g_i \frac{2(1+m)\dot{\varepsilon}\tau_i}{1+2(1+m)\dot{\varepsilon}\tau_i}\left[1 - e^{-(1+2(1+m)\dot{\varepsilon}\tau_i)\frac{t}{\tau_i}}\right] \qquad 6\text{-}5$$

$$\sigma_2(t) = \sum_i g_i \frac{2m\dot{\varepsilon}\tau_i}{1-2m\dot{\varepsilon}\tau_i}\left[1 - e^{-(1-2m\dot{\varepsilon}\tau_i)\frac{t}{\tau_i}}\right] + \sum_i g_i \frac{2(1+m)\dot{\varepsilon}\tau_i}{1+2(1+m)\dot{\varepsilon}\tau_i}\left[1 - e^{-(1+2(1+m)\dot{\varepsilon}\tau_i)\frac{t}{\tau_i}}\right] \qquad 6\text{-}6$$

Daraus ist ersichtlich, dass σ_1 divergiert, falls

$$2\,\dot{\varepsilon}\,\tau_i > 1$$

Das Divergenzkriterium für σ_2 lautet

$$2\,m\,\dot{\varepsilon}\,\tau_i > 1$$

Da diese Kriterien mindestens für die maximale Relaxationszeit τ_1 erfüllt sind, sagt diese Theorie allgemein einen zu starken Spannungsanstieg voraus.

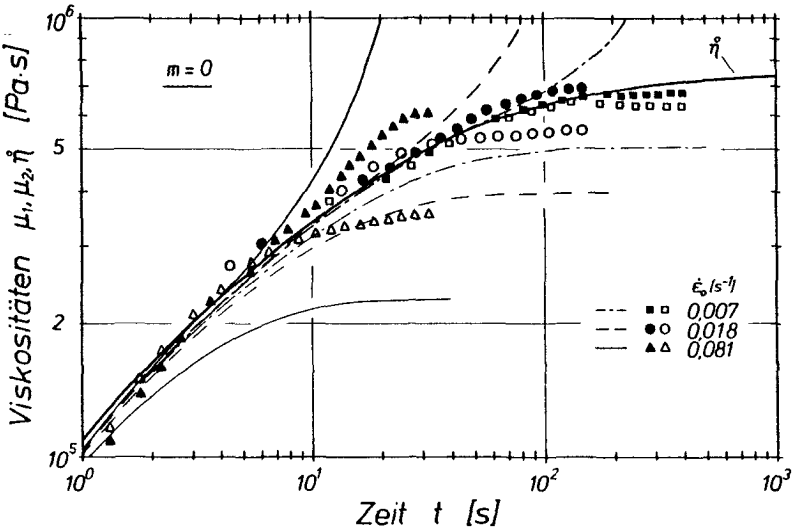

Fig. 6-7 *Vergleich der Dehnviskositäten μ_1 und μ_2 bei planarer Dehnung mit der Theorie der gummielastischen Flüssigkeit.*
μ_1 gemessen: volle Symbole, μ_1 berechnet: starke Strichdicken
μ_2 gemessen: offene Symbole, μ_2 berechnet: dünne Strichdicken

Einzige Ausnahme bildet im Fall der planaren Dehnung μ_2, die einen endlichen stationären Wert erreicht:

$$\mu_2 \rightarrow \sum_i \frac{g_i \tau_i}{1+2\dot{\varepsilon}\tau_i} \qquad 6\text{-}7$$

Aus Fig. 6-7 ist ersichtlich, dass μ_2 über den gesamten Zeitbereich qualitativ richtig vorausgesagt wird. Für μ_1 ist der Anstieg wiederum zu stark.

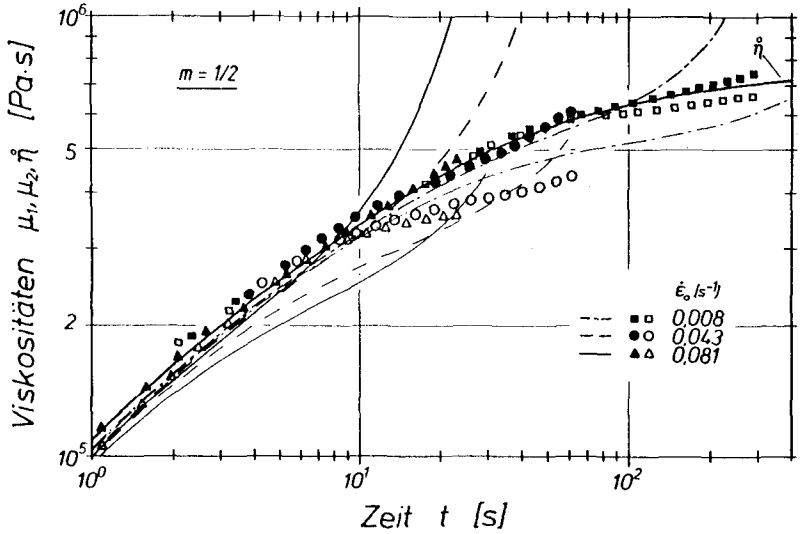

Fig. 6-8 *Vergleich der Dehnviskositäten μ_1 und μ_2 bei Dehnung mit m=1/2 mit der Theorie der gummielastischen Flüssigkeit.*

Bei der Dehnung mit m=1/2 hingegen stimmen die Aussagen schlecht mit den Experimenten überein, wie Fig. 6-8 zeigt. Auch die Normalspannungsdifferenzen bei sprungartiger Änderung des Dehngeschwindigkeitsverhältnisses in Fig. 6-9 werden nicht richtig beschrieben. Während die linearviskoelastische Kurve σ_1 vor der Änderung sehr gut wiederzugeben vermag und den darauf folgenden Anstieg qualitativ richtig beschreibt, überschätzt die gummielastische Theorie nach ca. 20 s Versuchsdauer den Spannungsaufbau im Material. In σ_2 liegt die linearviskoelastische Kurve zu hoch, während die gummielastische Theorie zu tiefe Werte voraussagt. Der Spannungsanstieg

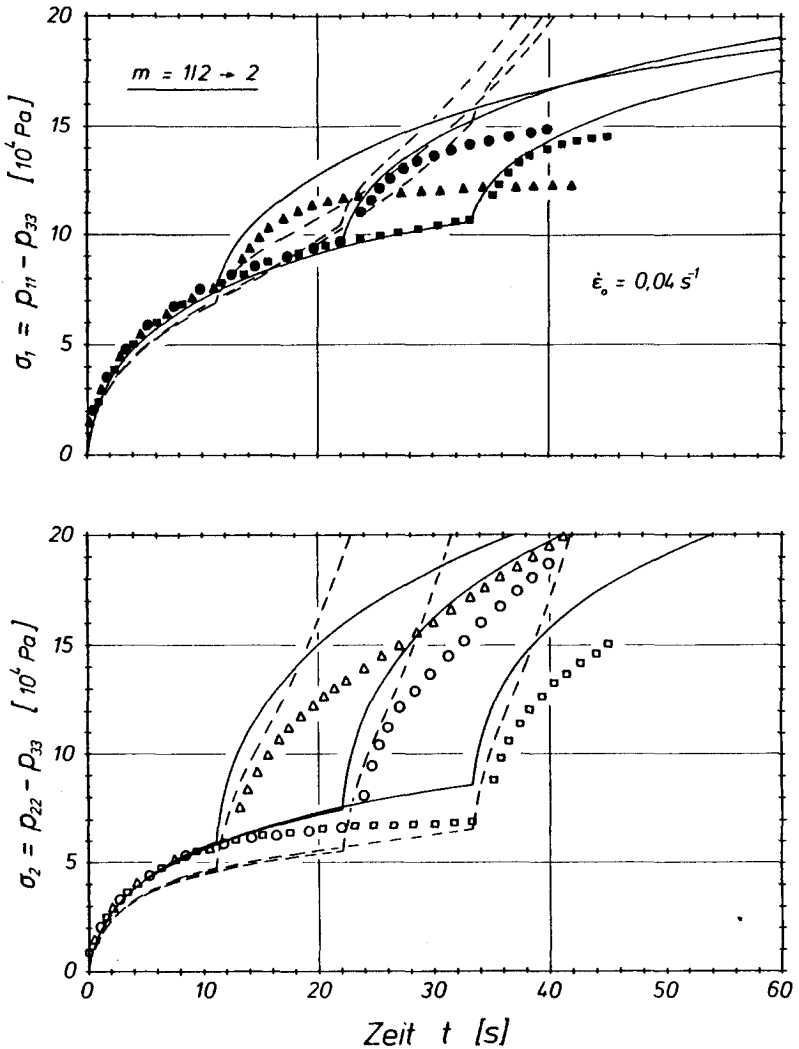

Fig. 6-9 Vergleich der Normalspannungsdifferenzen σ_1 und σ_2 mit der linearviskoelastischen Theorie (—) und der Theorie der gummielastischen Flüssigkeit (- -) bei Dehnung mit sprungartiger Aenderung von m=1/2 nach m=2.

nach der Drehung hingegen wird von der linearviskoelastischen Theorie qualitativ richtig dargestellt.* Somit findet man bei dieser Versuchsführung den ungewöhnlichen Fall, dass beide gemessenen Materialfunktionen im gesamten Deformationsbereich weniger stark ansteigen als die linearviskoelastische Kurve.

6.3 Die Theorie der deformationsabhängigen Gedächtnisfunktion

In der Zustandsgleichung dieses Modells

$$\underline{p}(t) = -p\underline{1} + \int_{\infty}^{t} \overset{o}{M}(t-t')\, h(I,II)\, \underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')\, dt' \qquad 2\text{-}118$$

ist der deformationsabhängige Teil der Gedächtnisfunktion, die Dämpfungsfunktion h(I,II), materialabhängig. Sie kann aus Scher- oder Dehnmessungen bestimmt werden. Sind die Normalspannungsdifferenzen $\sigma_1(t)$ und $\sigma_2(t)$ für eine Dehnströmung mit zeitlich konstantem m bekannt, so ist nach partieller Integration

$$h(t)\left[e^{2\dot{\varepsilon}_0 t} - e^{-2(1+m)\dot{\varepsilon}_0 t}\right] = \frac{\sigma_1(t)}{\overset{o}{G}(t)} + \int_0^t \sigma_1(s)\, \frac{1}{\overset{o}{G}{}^2(s)}\, \frac{d\overset{o}{G}(s)}{ds}\, ds \qquad 6\text{-}8$$

oder

$$h(t)\left[e^{2m\dot{\varepsilon}_0 t} - e^{-2(1+m)\dot{\varepsilon}_0 t}\right] = \frac{\sigma_2(t)}{\overset{o}{G}(t)} + \int_0^t \sigma_2(s)\, \frac{1}{\overset{o}{G}{}^2(s)}\, \frac{d\overset{o}{G}(s)}{ds}\, ds \qquad 6\text{-}9$$

Während in einfacher und äquibiaxialer Dehnung die Funktion h(t) bzw. h(ε) nur mit (6-8) bestimmt werden kann, ist sie in planarer Dehnung und mit m=1/2 auf beide unabhängige Arten bestimmbar.

Fig. 6-10 zeigt die damit gewonnenen Funktionen in Abhängigkeit von der Dehnung. Die aus $\sigma_1(t)$ bestimmte Dämpfungsfunktion liegt jeweils im physikalisch zulässigen Wertebereich

---

* Die Tatsache, dass die Drehung der Hauptachsen experimentell 2 s benötigt, wird in diesen theoretischen Rechnungen nicht berücksichtigt.

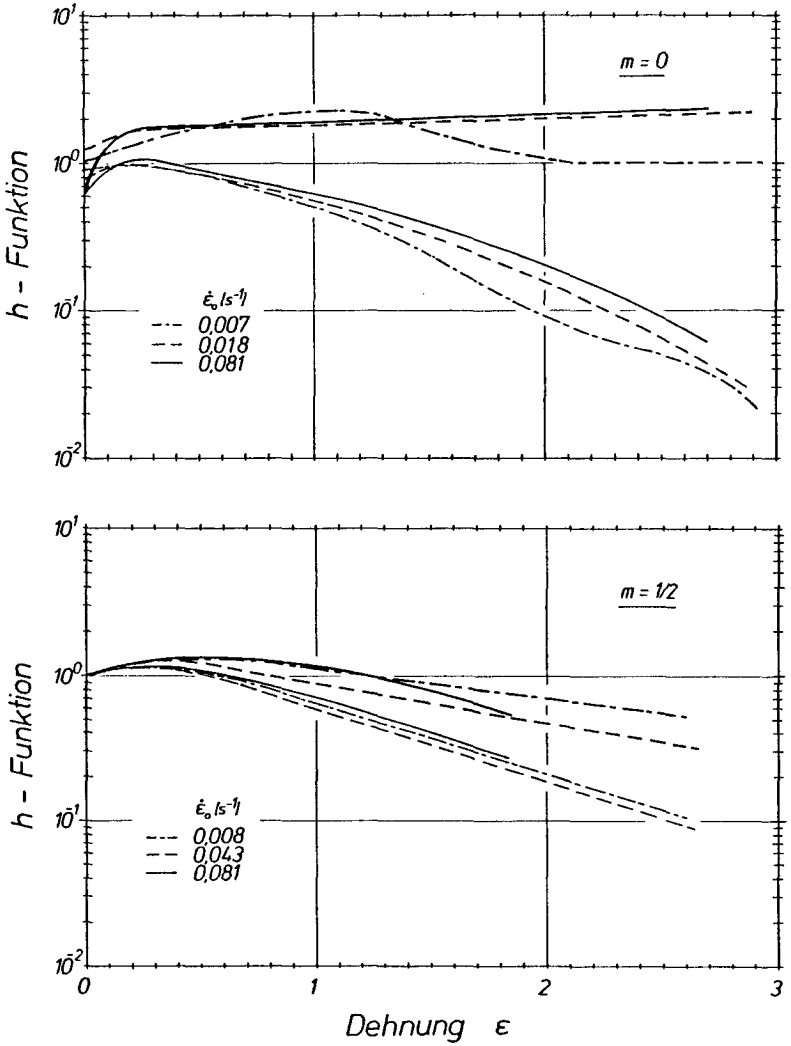

Fig. 6-10 Dämpfungsfunktion $h(\varepsilon)$ berechnet aus der 1. Normalspannungsdifferenz σ_1 (—) und aus der 2. Normalspannungsdifferenz σ_2 (—) bei planarer Dehnung und Dehnung mit $m=1/2$.

$0 \leq h \leq 1$ (2-121), wohingegen die aus $\sigma_2(t)$ bestimmte Kurve bei planarer Deformation deutlich Werte grösser als Eins erreicht. Ist

$$h(I,II) = 1$$

so entspricht die Zustandsgleichung (2-118) jener der gummielastischen Flüssigkeit. Wie aus Fig. 6-7 und (6-7) ersichtlich ist, wird mit dieser Gleichung $\sigma_2(t)$ für $m=0$ qualitativ richtig beschrieben. Erweitert man rein formal den Wertebereich der Funktion $h(t)$ auf Werte grösser als Eins, so kann der experimentelle Verlauf von $\sigma_2(t)$ auch quantitativ richtig wiedergegeben werden. Die berechneten Kurven für $\sigma_1(t)$ hingegen würden divergieren, wie in Abschnitt 6.2 gezeigt wurde.
Der unterschiedliche Verlauf der Funktionen in Fig. 6-10 zeigt daher, dass es nicht möglich ist, mit dem Konzept der Dämpfungsfunktion in der Form von (2-118) die hier untersuchten allgemeinen Dehnströmungen zu beschreiben.
Aus anderen Gründen hat STEPHENSON /55/ die Gleichung (2-118) verallgemeinert zu einer Zustandsgleichung vom BKZ-Typ /4/:

$$\underline{p}(t) = -p\underline{1} + \int_{-\infty}^{t} \overset{\circ}{M}(t-t')\left[h_1(I,II)\underline{C}_t^{-1}(t') + h_2(I,II)\underline{C}_t(t')\right] dt' \qquad 2\text{-}128$$

Die Invarianten der Deformationstensoren gehorchen dabei der Beziehung

$$I_{\underline{C}} = II_{\underline{C}^{-1}} \quad ; \quad II_{\underline{C}} = I_{\underline{C}^{-1}} \qquad 6\text{-}10$$

Mit diesem Ansatz charakterisieren zwei unabhängige Dämpfungsfunktionen h_1 und h_2 das Materialverhalten. Ihre Bestimmung ist nur mit den planaren Dehnresultaten oder aus $m=1/2$ möglich.
Bezeichnet W_1 den Ausdruck in (6-8) rechts des Gleichheitszeichens und W_2 denjenigen von (6-9), so ist aus (2-128)

$$h_1\left[e^{2\dot{\varepsilon}_0 t} - e^{-2(1+m)\dot{\varepsilon}_0 t}\right] + h_2\left[e^{2\dot{\varepsilon}_0 t} - e^{2(1+m)\dot{\varepsilon}_0 t}\right] = W_1 \qquad 6\text{-}11$$

$$h_2\left[e^{2m\dot{\varepsilon}_0 t} - e^{-2(1+m)\dot{\varepsilon}_0 t}\right] + h_2\left[e^{2m\dot{\varepsilon}_0 t} - e^{2(1+m)\dot{\varepsilon}_0 t}\right] = W_2 \qquad 6\text{-}12$$

Daraus sind die zwei Funktionen h_1 und h_2 eindeutig bestimmbar. Man erhält allgemein $h_1>0$ und $h_2<0$. In einfacher und äquibiaxialer Dehnung hingegen treten nur Kombinationen von

h_1 und h_2 auf, wobei aus einem Vergleich von (6-8) mit (6-12)

$$h(\varepsilon) = h_1(\varepsilon) - e^{-\varepsilon} h_2(\varepsilon) \qquad 6\text{-}13$$

bei m=-1/2 und

$$h(\varepsilon) = h_1(\varepsilon) - e^{2\varepsilon} h_2(\varepsilon) \qquad 6\text{-}14$$

bei m=1 folgt.

Um die aus verschiedenen Deformationsmoden m bestimmten Funktionen miteinander zu vergleichen, sollte man ihre explizite Abhängigkeit von den Invarianten I und II kennen. In planarer Dehnung sind die beiden Invarianten gleich:

$$I = II = 1 + e^{2\varepsilon} + e^{-2\varepsilon} \qquad 6\text{-}15$$

Allfällige Einflüsse von I und II spielen daher bei der Bestimmung von h_1 und h_2 aus planaren Werten keine Rolle.

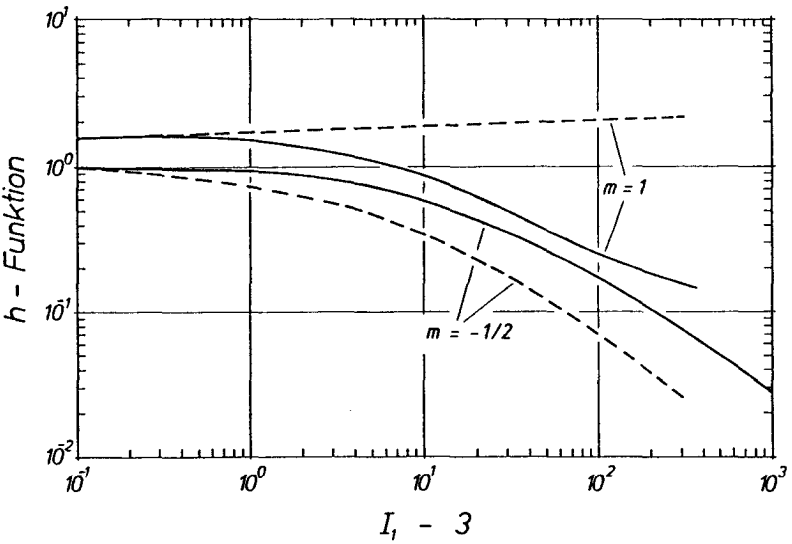

Fig. 6-11 *Dämpfungsfunktion h(I-3) bei einfacher und äquibiaxialer Dehnung (—) im Vergleich zu der Kombination (6-13,14) von h_1 und h_2 bei planarer Dehnung (- -).*

In Fig. 6-11 sind $h_1(\varepsilon)$ und $h_2(\varepsilon)$ aus Versuchen mit m=0 aufgetragen in den Kombinationen (6-13) und (6-14). Gleichzeitig

sind die Funktionen $h(\varepsilon)$ aus Experimenten mit $m=-1/2$ und $m=1$ eingezeichnet. Der allgemeine Verlauf der Kurven zeigt, dass bei geeigneter Abszissenwahl die Kurven für einfache Dehnung übereinstimmen. Für äquibiaxiale Dehnung ist diese Übereinstimmung nicht gegeben. Der Term $\exp(2\varepsilon)$ in (6-14) ist so dominant, dass der gesamte Ausdruck mit zunehmender Deformation zunimmt. Es ist daher prinzipiell nicht möglich, eine monoton fallende Kurve zu erhalten.
Daher stellt auch die Zustandsgleichung (2-128) einen untauglichen Versuch dar, mit Hilfe von Dämpfungsfunktionen allgemeine Dehnströmungen zu beschreiben. Dies deutet darauf hin, dass die Faktorisierung der Gedächtnisfunktion

$$m(t,t',I,II) = \overset{o}{M}(t-t')\, h(I,II) \qquad 2\text{-}120$$

in dieser einfachen Weise bei Dehnströmungen nicht allgemein durchführbar ist.

6.4 Die Theorie mit strukturabhängigen Parametern

Das System von Gleichungen dieser Theorie (2-144) enthält einen einzigen anpassbaren Parameter a.

$$\underline{\underline{p}}(t) = \Sigma\, \underline{\underline{p}}_i(t) \qquad 6\text{-}16$$

$$\tau_i \frac{\delta}{\delta t}\left(\frac{\underline{\underline{p}}_i}{g_i}\right) + \left(\frac{\underline{\underline{p}}_i}{g_i}\right) = 2\,\tau_i\, \underline{\underline{D}} \qquad 6\text{-}17$$

$$g_i = g_{io}\, x_i \qquad 6\text{-}18$$

$$\tau_i = \tau_{io}\, x_i^{1,4} \qquad 6\text{-}19$$

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{\tau_i}(1-x_i) - a\, x_i \frac{1}{\tau_i}\sqrt{\frac{\mathrm{tr}\,\underline{\underline{p}}_i}{2g_i}} \qquad 6\text{-}20$$

(Hier bezeichnen $\{g_{io}, \tau_{io}\}$ das linearviskoelastische Spektrum aus Tab. 6-1 und x_i beschreibt die Abweichungen vom spannungsfreien Gleichgewicht)
Dieser Parameter wird an Gleichgewichtsmessungen der Scherviskosität und der 1.Normalspannungsdifferenz in Scherung angepasst /1/.

Es ist möglich, mit empirischen Formeln, für die es zur Zeit keine plausible Erklärung gibt, das nichtlineare Scherverhalten aus rein linearviskoelastischen Versuchen zu charakterisieren. Die eine Formel nach COX-MERZ /11/ verknüpft die Viskositätskurve $\eta_{st}(\dot{\gamma})$ mit den Schwingungsmessungen:

$$|\eta^*(\omega)| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} = \eta_{st}(\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma} = \omega} \qquad 6\text{-}21$$

Die zweite Formel von GLEISSLE /23/ erlaubt die Bestimmung der Viskositätskurve aus der linearviskoelastischen Anlaufskurve $\overset{o}{\eta}(t)$:

$$\overset{o}{\eta}(t) = \eta_{st}(\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma} = 1/t} \qquad 6\text{-}22$$

Die aus diesen beiden Beziehungen ermittelten Viskositätskurven zeigt Fig. 6-12.

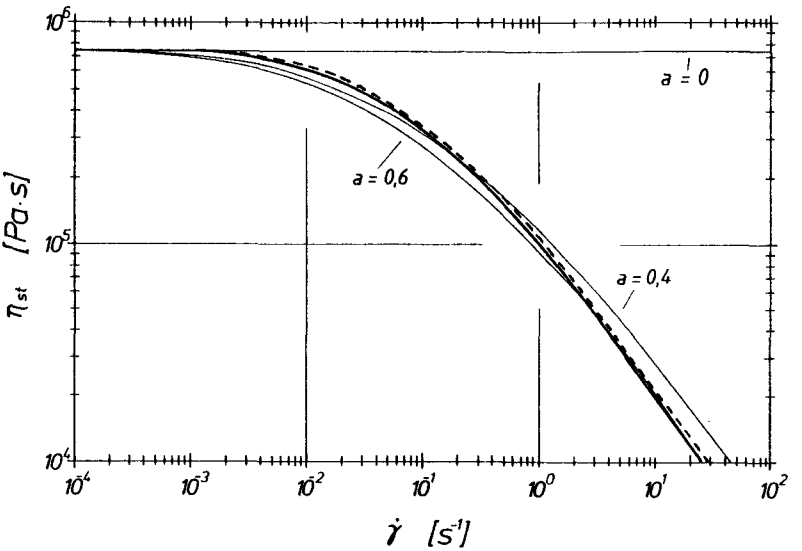

Fig. 6-12 *Viskositätsfunktion aus den empirischen Beziehungen nach COX-MERZ (—) und GLEISSLE (- -) im Vergleich zu den Kurven von Gleichung (6-27) für verschiedene Werte des Parameters a.*

Für die stationäre Scherströmung erhält man aus (6-17):

$$(p_i)_{12} = g_i \, \tau_i \, \dot{\gamma} \qquad 6\text{-}23$$

$$(p_i)_{11} = 2\, g_i\, \tau_i^2\, \dot{\gamma}^2 \qquad 6\text{-}24$$

$$(p_i)_{22} = (p_i)_{33} = 0$$

Die Spur des Spannungstensors ist demnach

$$\mathrm{tr}\, \underline{p}_i = (p_i)_{11} = 2\, g_i\, \tau_i^2\, \dot{\gamma}^2 \qquad 6\text{-}25$$

Aus (6-18) - (6-20) erhält man dadurch den Wert der Strukturvariablen im Gleichgewicht:

$$\frac{1-x_i}{x_i^{2,4}} = a\, \tau_{io}\, \dot{\gamma} \qquad 6\text{-}26$$

Die stationäre Scherviskosität wird zu

$$\eta_{st}(\dot{\gamma}) = \Sigma\, x_{io}^{2,4}\, g_{io}\, \tau_{io} \qquad 6\text{-}27$$

In Fig. 6-12 ist diese Kurve mit verschiedenen Werten von a aufgetragen. In diesem Vergleich scheint

$$a = 0.6$$

das untersuchte Material am besten zu charakterisieren. In den folgenden Berechnungen wird jeweils dieser Wert verwendet.

Substituiert man in den Gleichungen (6-17) bis (6-20) folgende dimensionslose Grössen:

$$T_{11} = \frac{1}{2}\, a^2\, \frac{(p_i)_{11}}{g_i}$$

$$T_{22} = \frac{1}{2}\, a^2\, \frac{(p_i)_{22}}{g_i}$$

$$T_{33} = \frac{1}{2}\, a^2\, \frac{(p_i)_{33}}{g_i} \qquad 6\text{-}28$$

$$\dot{\alpha} = \tau_{io}\, \dot{\varepsilon}_o$$

$$t' = t/\tau_{io}$$

so erhält man zur Beschreibung allgemeiner Dehnversuche ein System von vier gekoppelten linearen Differentialgleichungen.*

---

* Der Index i für jede einzelne Relaxationszeit wurde der besseren Übersicht wegen weggelassen. Den Gesamtwert der Spannungskomponenten erhält man durch Summation der einzelnen Relaxationsanteile.

$$\frac{dT_{11}}{dt'} = \dot{\alpha} a^2 + T_{11} (2\dot{\alpha} - x^{-1,4})$$

$$\frac{dT_{22}}{dt'} = m\dot{\alpha} a^2 + T_{22} (2m\dot{\alpha} - x^{-1,4})$$

$$\frac{dT_{33}}{dt'} = -(1+m)\dot{\alpha} a^2 + T_{33} (-2(1+m)\dot{\alpha} - x^{-1,4}) \qquad 6\text{-}29$$

$$\frac{dx}{dt'} = \frac{1 - x(1 + \sqrt{T_{11} + T_{22} + T_{33}}}{x^{1,4}}$$

$$T_{11}(0) = T_{22}(0) = T_{33}(0) = 0 \quad ; \quad x(0) = 1$$

Dieses System wurde mit dem klassischen Runge-Kutta Algorithmus gelöst.

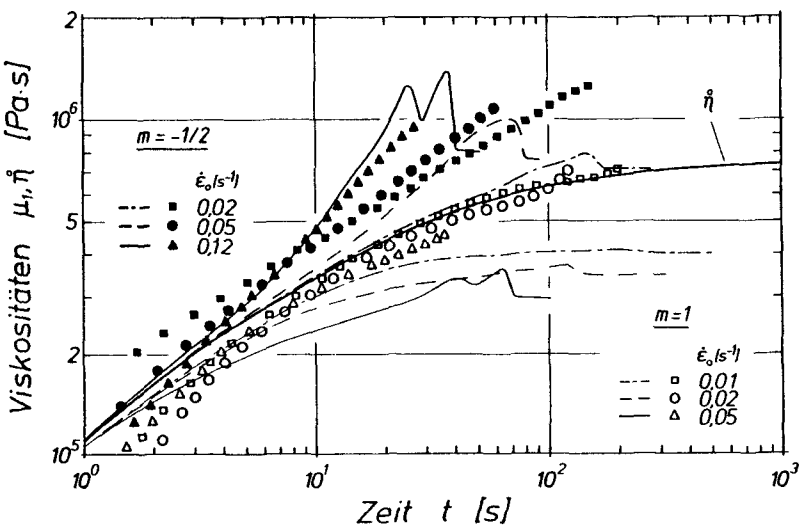

Fig. 6-13 *Vergleich der Dehnviskositäten bei einfacher und äquibiaxialer Dehnung mit der Theorie der strukturabhängigen Parameter.*

Fig. 6-13 zeigt die Resultate für einfache und äquibiaxiale Deformation. Wie schon in der Originalpublikation für m=-1/2 erwähnt /1/, liefert die Theorie in Dehnung für jede Relaxationszeit ein Maximum der Viskosität. Das hier jeweils auftretende Doppelmaximum für die grösste Deformationsgeschwin-

digkeit ist einerseits in der Verwendung eines diskreten Relaxationsspektrums begründet und andererseits in der (für diese Theorie) unglücklichen Wahl des Abstandes von τ_1 und τ_2.

Im Fall der einfachen Dehnung sind die Aussagen der Theorie nur bei kurzen Zeiten qualitativ richtig. Ein Maximum mit nachfolgendem stationären Zustand wird experimentell nicht beobachtet. Die Resultate in äquibiaxialer Dehnung können nicht wiedergegeben werden, hingegen wird von Übereinstimmung mit stationären Messungen der Spannungsdoppelbrechung an einer Polystyrolschmelze /2/ berichtet.

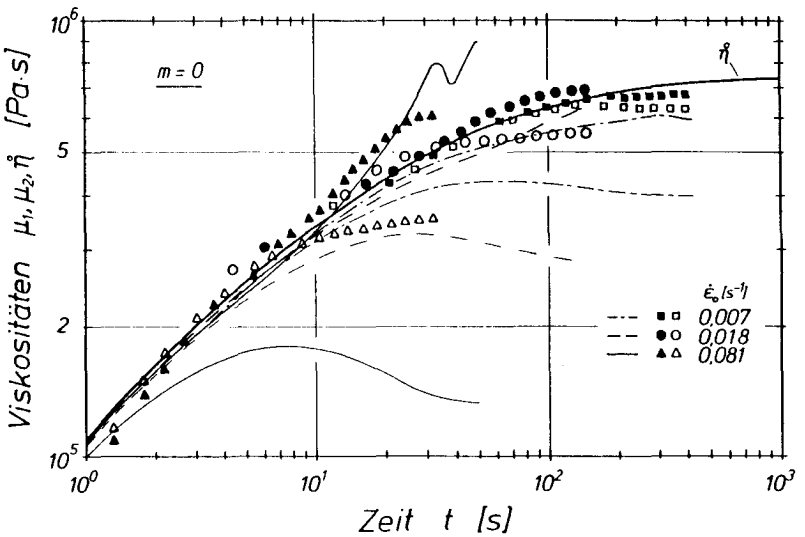

Fig. 6-14 *Vergleich der Dehnviskositäten μ_1 und μ_2 bei planarer Dehnung mit der Theorie der strukturabhängigen Parameter.*

In planarer Dehnung werden die Viskositäten in Fig. 6-14 qualitativ etwas besser beschrieben, trotz Maxima und der vorausgesagten leichten Dehnverfestigung in μ_1. Diese Aussage trifft auch für die Dehnung mit m=1/2 in Fig. 6-15 zu, wobei die qualitativen Abweichungen noch deutlicher sind.

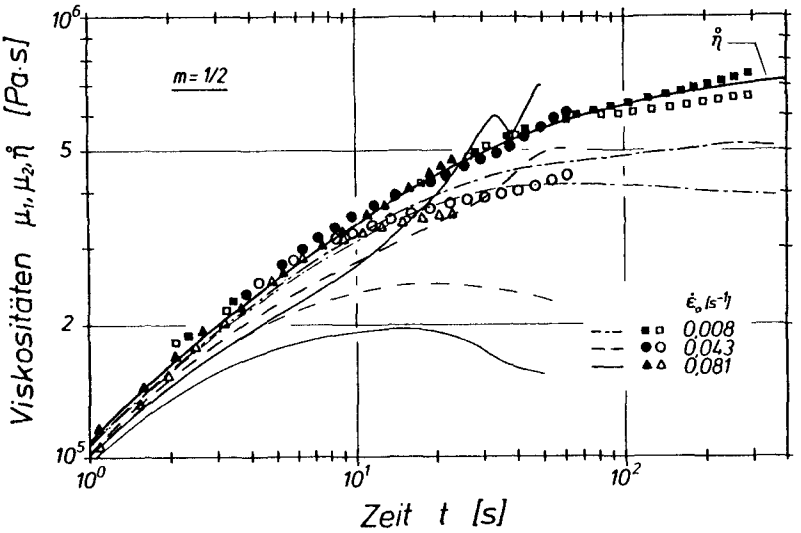

Fig. 6-15 *Vergleich der Dehnviskositäten μ_1 und μ_2 bei Dehnung mit m=1/2 mit der Theorie der strukturabhängigen Parameter.*

Bei der Beschreibung der Versuche mit sprungartiger Änderung von m in Fig. 6-16 wird ein überraschender Verlauf von σ_1 vorausgesagt. Nach der Drehung erfolgt ein kurzer Anstieg, dem ein kontinuierlicher Abfall bis unter den Wert vor der Drehung folgt. Diese Relaxation der 1.Normalspannungsdifferenz bei zunehmender Deformation und bei gleichzeitig grossem Anstieg der 2.Normalspannungsdifferenz bedeutet, dass die Netzbogen im Netzwerk stark anisotrop entstehen. Während in Richtung 1 überwiegend Zerfallsprozesse ablaufen, werden zusätzliche Netzbogen vor allem in Richtung 2 gebildet. Die Bilanz dieser Vorgänge ist physikalisch wenig plausibel: Trotz zunehmender Deformation in Richtung 1 fällt hier die Spannung σ_1 unter ihren Ausgangswert, während in planarer Dehnung (Fig. 6-14) σ_2 in der Richtung ohne Deformation ein mässiges Maximum erreicht. σ_2 müsste für m=0 deutlich tiefere Werte annehmen, um mit den Aussagen in Fig. 6-16 konsistent zu sein.

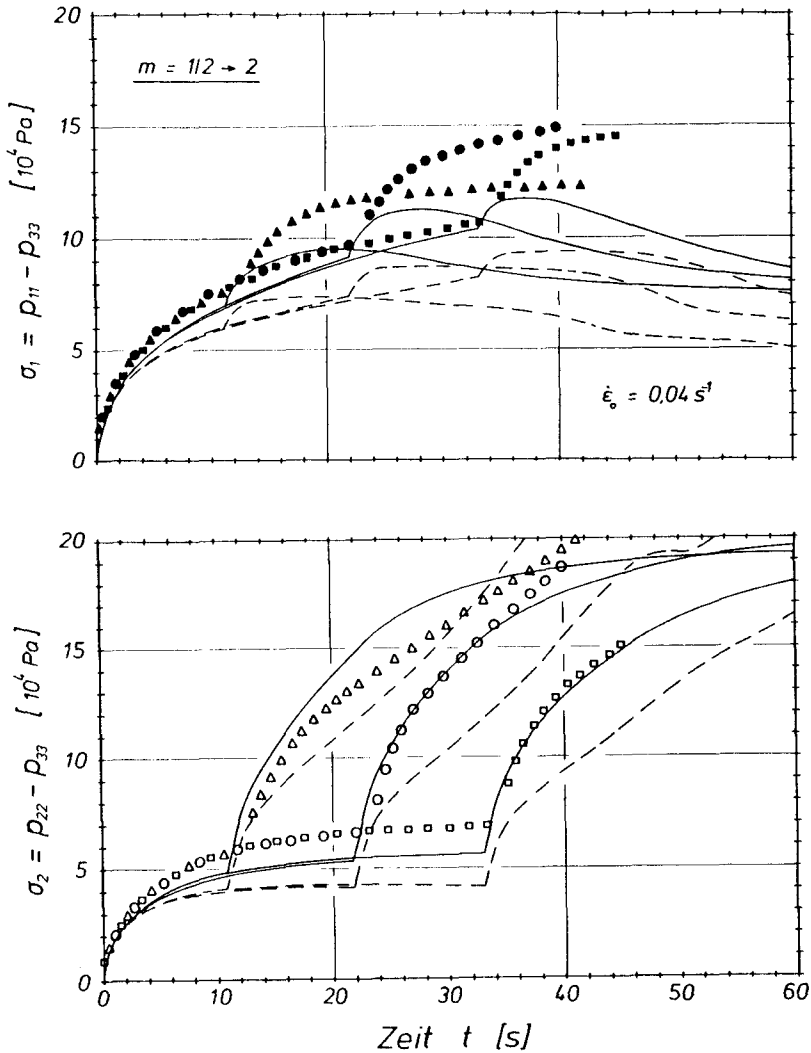

Fig. 6-16 Vergleich von σ_1 und σ_2 bei Dehnung mit sprungartiger Aenderung von m=1/2 nach m=2 mit der Theorie der strukturabhängigen Parameter (- -) und der nicht-affinen Theorie (—).

Damit zeigt die Versuchsführung mit sprungartiger Änderung von m die Grenzen der Anwendungsmöglichkeiten dieser Theorie.

6.5 Die nichtaffine Theorie

In der Zustandsgleichung

$$\underline{\underline{p}}(t) = \Sigma\, \underline{\underline{p}}_i(t)$$

$$\tau_i \frac{\delta}{\delta t} \underline{\underline{p}}_i + \underline{\underline{p}}_i\, e^{(\delta/g_i)\, \mathrm{tr}\, \underline{\underline{p}}_i} = 2 g_i \tau_i \underline{\underline{D}} \qquad 6\text{-}30$$

sind δ und ζ (aus $\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{L}} - \zeta \underline{\underline{D}}$) zwei materialspezifische Parameter. ζ beeinflusst nur das Verhalten in Scherung und für Polymerschmelzen wird $\zeta = 0.1$ gesetzt /50/. δ hingegen charakterisiert das Dehnverhalten und wurde so gewählt, dass σ_1 in planarer Dehnung für $\dot{\varepsilon}_0 = 0.08\ s^{-1}$ mit dem experimentellen Befund übereinstimmt. Dies ist für

$$\delta = 0.225$$

gegeben. σ_2 erweist sich als wenig abhängig von der Variation in δ (vgl. Fig. 6-17).

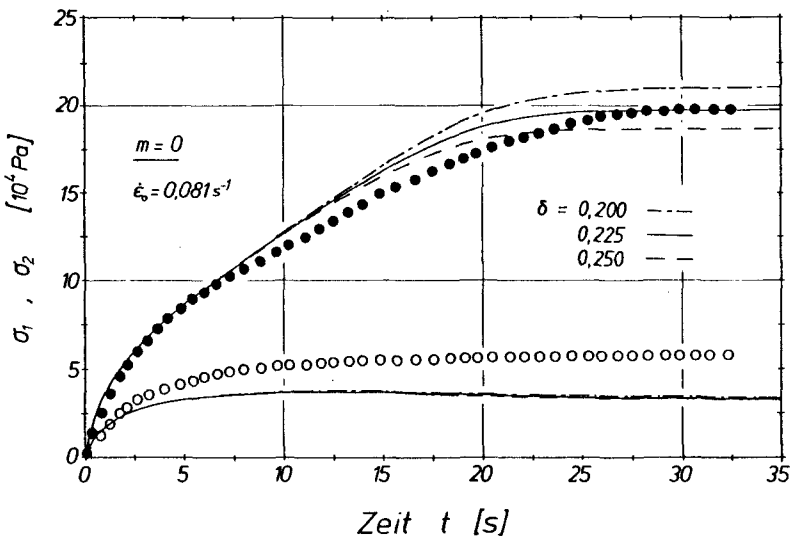

Fig. 6-17 *Normalspannungsdifferenzen σ_1 (•) und σ_2 (o) bei planarer Dehnung für $\dot{\varepsilon}_0 = 0.08\ s^{-1}$. Anpassung des Parameters δ an die Messresultate.*

Zur Berechnung wurde in (6-30)

$$\dot{\alpha} = (1-\zeta)\,\dot{\varepsilon} = 0.9\,\dot{\varepsilon} \qquad 6\text{-}31$$

substituiert, so dass

$$\frac{d(p_i)_{11}}{dt} = 2g_i\dot{\varepsilon} + (p_i)_{11}\left[2\dot{\alpha} - \frac{1}{\tau_i}\, e^{\frac{\delta}{g_i}\{(p_i)_{11}+(p_i)_{22}+(p_i)_{33}\}}\right]$$

$$\frac{d(p_i)_{22}}{dt} = 2g_i m\dot{\varepsilon} + (p_i)_{22}\left[2m\dot{\alpha} - \frac{1}{\tau_i}\, e^{\frac{\delta}{g_i}\{(p_i)_{11}+(p_i)_{22}+(p_i)_{33}\}}\right] \qquad 6\text{-}32$$

$$\frac{d(p_i)_{33}}{dt} = -2g_i(1+m)\dot{\varepsilon} + (p_i)_{33}\left[-2(1+m)\dot{\alpha} - \frac{1}{\tau_i}\, e^{\frac{\delta}{g_i}\{(p_i)_{11}+(p_i)_{22}+(p_i)_{33}\}}\right]$$

$$(p_i)_{11}(0) = (p_i)_{22}(0) = (p_i)_{33}(0) = 0$$

Die Lösungen wurden mit dem klassischen Runge-Kutta Algorithmus ermittelt.

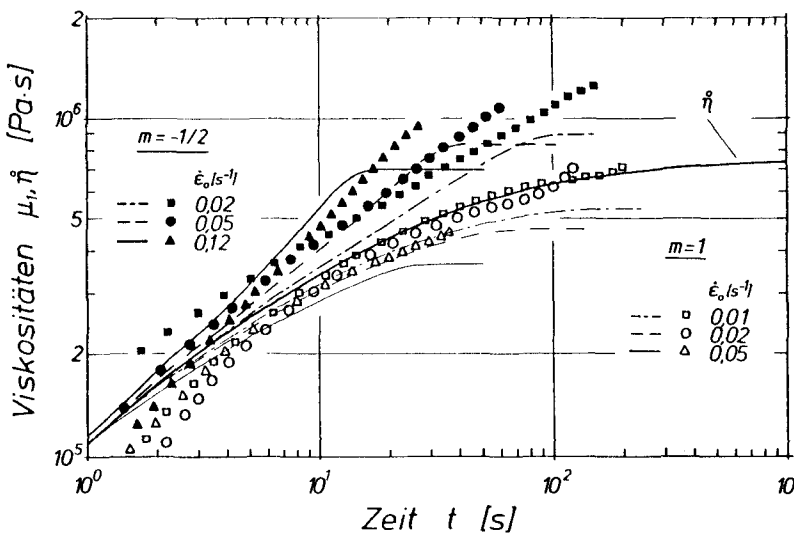

Fig. 6-18 *Vergleich der Dehnviskositäten bei einfacher und äquibiaxialer Dehnung mit der nichtaffinen Theorie.*

Fig. 6-18 zeigt den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen in einfacher und äquibiaxialer Dehnung. Für m=-1/2 erreicht μ_1 nach relativ kurzen Zeiten schon einen stationären Zustand, während für m=1 kein Anstieg nach den Zwischenplateaux mehr erfolgt. Die Messresultate werden also nur schlecht approximiert.

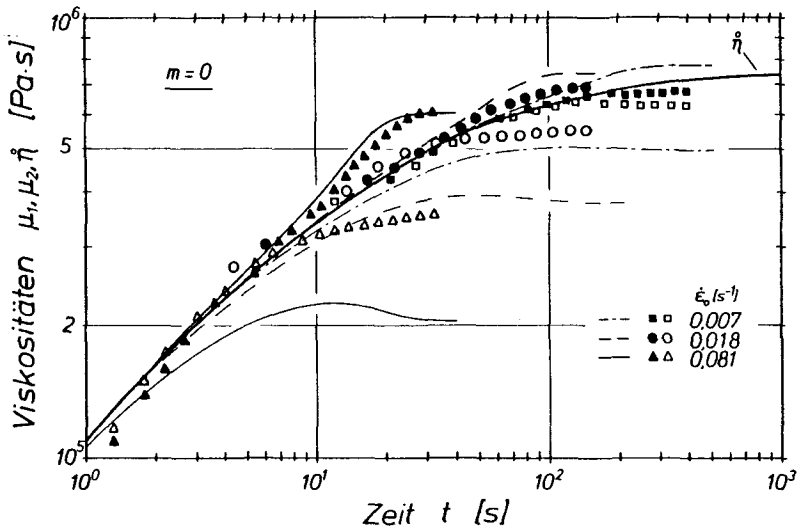

Fig. 6-19 Vergleich der Dehnviskositäten μ_1 und μ_2 bei planarer Dehnung mit der nichtaffinen Theorie.

Bei der planaren Dehnung in Fig. 6-19 stimmt μ_1 qualitativ und quantitativ zufriedenstellend mit den experimentellen Resultaten überein. μ_2 hingegen liegt nur qualitativ richtig.
Für die Dehnung mit m=1/2 in Fig 6-20 stimmen die Kurven für μ_1 recht gut mit den experimentellen Werten überein und liegen nahe der Schernullviskosität. Der Spannungsaufbau in μ_2 jedoch wird deutlich unterschätzt.
Bei sprungartiger Änderung von m=1/2 nach m=2 fällt auch bei diesem Modell die 1.Normalspannungsdifferenz unter ihren Ausgangswert, wie bei der Theorie mit strukturabhängigen Parametern. Der Anstieg der 2.Normalspannungsdifferenz wird qualitativ zufriedenstellend wiedergegeben (vgl. Fig. 6-16). Mit

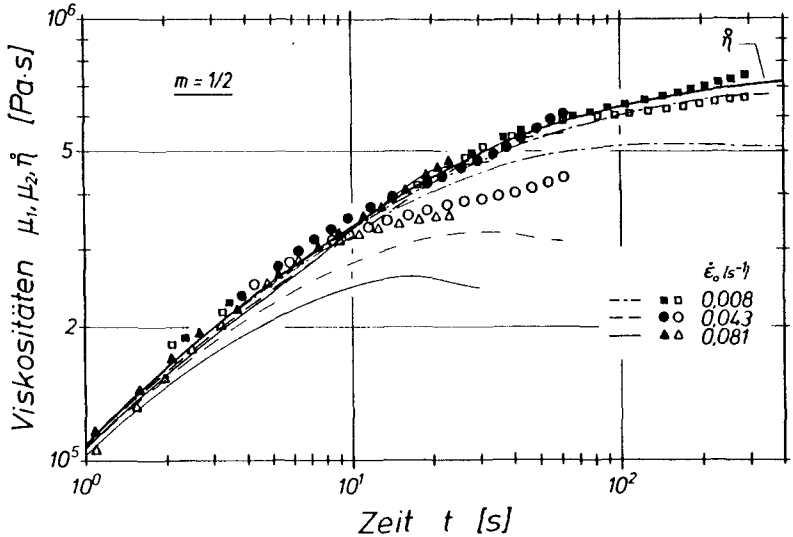

Fig. 6-20 *Vergleich der Dehnviskositäten μ_1 und μ_2 bei Dehnung mit m=1/2 mit der nichtaffinen Theorie.*

dieser Versuchsführung werden auch bei dieser Theorie die Grenzen der Anwendungsmöglichkeiten erreicht.

6.6 Diskussion

Die durchgeführten Dehnexperimente zeigen trotz Einschränkungen im Deformationsgeschwindigkeitsbereich deutlich das nichtlineare Dehnverhalten von Polyisobutylen. Die Abweichungen von der Theorie der linearen Viskoelastizität sind zwar nicht so ausgeprägt wie z.B. bei Polyäthylen niederer Dichte /43/, trotzdem lassen sie Schlüsse über die Aussagen der untersuchten Netzwerktheorien zu.

Erstaunlich ist die Tatsache, dass die lineare Viskoelastizität das Dehnverhalten bei anisotropem Ausgangszustand am besten beschreibt. Die nichtaffine Theorie und diejenige mit strukturabhängigen Parametern versagen in der Beschreibung von σ_1 vollkommen. Offensichtlich ist das Konzept mit der Abhängigkeit der Entstehungs- und Zerfallsraten der Ketten von

der Spannungsinvarianten in diesem Fall ungeeignet.
Bei isotropem Ausgangsmaterial hingegen ist dieses Konzept insbesondere in der Form von PHAN-THIEN recht erfolgreich. Die Theorie beschreibt das nichtlineare Verhalten qualitativ richtig. Einzig im Fall der einfachen Dehnung sind die Resultate unbefriedigend. Die Theorie mit strukturabhängigen Parametern ist qualitativ gleichrangig, doch sind ihre Aussagen quantitativ deutlich schlechter. Vor allem ist es in Dehnung nicht möglich, mit einem einfachen linearen Relaxationsspektrum aus wenigen Relaxationszeiten die Materialfunktionen ohne Zwischenmaxima zu erhalten.
Sind die Zerfallsraten der Netzbogen statt von der gespeicherten Energie (Invariante der Spannung) von der Invarianten der Deformation bestimmt, dann können die Messresultate nicht mit dem Konzept der Dämpfungsfunktionen wiedergegeben werden. Das allgemeine nichtlineare Dehnverhalten kann demnach nicht mit der einfachen Separation der Gedächtnisfunktion in einen linearen und einen nichtlinearen Term beschrieben werden.
Die Theorie der gummielastischen Flüssigkeit mit ihrer linearen Gedächtnisfunktion kann nur die erste Dehnviskosität bei kleinen Deformationen qualitativ richtig beschreiben (im Spezialfall der planaren Dehnung wird auch μ_2 beschrieben). Ansonsten überschätzt sie den Spannungsaufbau im Material bei weitem. Ihre Aussagen spannen darum mit der Theorie der linearen Viskoelastizität einen Wertebereich auf, innerhalb dessen die experimentell ermittelten Dehnviskositäten liegen. Die Werte selbst werden von der nichtaffinen Theorie am besten beschrieben.

7 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit zeigen, dass sich das biaxiale Dehnrheometer nach dem Prinzip der rotierenden Klemmen bewährt hat. Bei geeigneter Anordnung der Klemmen lassen sich Dehnungen mit beliebigem Dehngeschwindigkeitsverhältnis m durchführen. Die erreichbare homogene Gesamtdeformation in Hauptdehnrichtung liegt dabei zwischen $\varepsilon = 2$ und 3, was einer Verstreckung $\lambda = 7$ bis 20 entspricht.

Die experimentellen Resultate an isotropen Ausgangsproben bestätigen die Annahme, dass bei kleinen Deformationen und kleinen Deformationsgeschwindigkeiten sich das Material linearviskoelastisch verhält. Mit den Erkenntnissen aus den neuartigen Dehnmoden m=0 und m=1/2 lässt sich das nichtlineare Dehnverhalten der untersuchten PIB-Schmelze allgemein darstellen: In Hauptdehnrichtung tritt Dehnverfestigung auf; μ_1 erreicht grössere Werte als die lineare Funktion $\overset{o}{\eta}(t)$. In der zweiten Richtung ist der Anstieg schwächer als im linearen Fall, wenn in dieser Richtung keine Kontraktion stattfindet. In äquibiaxialer Dehnung liegt die Viskosität nur wenig unterhalb der linearen Kurve.
Mit dem verwendeten Rheometer sind grundsätzlich beliebige Dehnexperimente im Bereich $0 \leq m \leq 1$ durchführbar. Drei Arten der Versuchsführung sind jedoch besonders effizient: Mit der einfachen Dehnung (m=-1/2) erreicht man die grösste homogene Gesamtdeformation. Bei diesem Standardversuch steht gleichzeitig eine Fülle von Vergleichsdaten zur Verfügung. Bei äquibiaxialer Dehnung (m=1) beobachtet man ein Abweichen unter die lineare Funktion. Mit zunehmender Deformation wird diese Abweichung kleiner, so dass bei grossen Deformationen zusätzlich noch eine Dehnverfestigung möglich ist. Die planare Dehnung (m=0) erlaubt es, zwei verschiedene Materialfunktionen gleichzeitig zu messen. μ_1 liegt dabei oberhalb $\overset{o}{\eta}$, μ_2 unterhalb der linearen Kurve. Diese nichtlineare Eigenschaften sind für m=0 ausgeprägter als für m=1/2.

Diese drei Versuchsmoden ermöglichten eine erste Beurteilung der Aussagen von rheologischen Zustandsgleichungen bei verschiedenen Beanspruchungen desselben Materials. Alle hier untersuchten Netzwerkmodelle beschreiben die einfache Dehnung qualitativ zufriedenstellend. Das Materialverhalten in planarer Dehnung lässt sich jedoch mit dem Konzept einer deformationsabhängigen Dämpfungsfunktion grundsätzlich nicht beschreiben. Mit der Abhängigkeit der Gedächtnisfunktion von der ersten Invarianten des Spannungstensors hingegen lassen sich die nichtlinearen Eigenschaften qualitativ beschreiben. Mit der zusätzlichen Annahme einer nichtaffinen Bewegung des Modellnetzwerkes gegenüber der makroskopischen Deformation wird die Übereinstimmung am besten erreicht.

Die Untersuchungen bei anisotroper Ausgangsprobe und bei einer Dehnung mit m=1/2 zeigen im betrachteten Dehngeschwindigkeitsbereich keinen grossen Einfluss der Anisotropie auf das Dehnverhalten. Eine Verstärkung der nichtlinearen Eigenschaften wird nicht beobachtet. Dadurch beschreibt die Theorie der linearen Viskoelastizität mit dem einfachen Superpositionsprinzip die Messresultate am besten. Die bei isotropen Ausgangsproben erfolgreichen Netzwerkmodelle versagen. Der Grund hierzu ist darin zu suchen, dass die Annahmen E (isotrope Verteilung der entstehenden Ketten) und F' (Abhängigkeit der Entstehungs- und Zerfallsraten) über das Modellnetzwerk in Kap. 2 der experimentellen Beanspruchung nicht gerecht werden.
Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass die Frage des Einflusses einer durch die Vordeformation bewirkten Molekülorientierung auf das weitere Deformationsverhalten experimentell geklärt werden kann.

8 FEHLERABSCHÄTZUNG

Bei der Fehlerabschätzung wird eine ideale, homogene Verformung der Probe vorausgesetzt.

Fehler in der Kraftmessung

Die Eichkonstante des Kraftmesssystems jedes Moduln wird durch lineare Regression aus statischen Eichungen (Auflegen von Gewichten) bestimmt. Dabei ist

$$y = a + mx \qquad 8\text{-}1$$

mit y als Kraftmess-Signal und x als Eichkraft. m wird mit der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt; die Abweichungen betragen maximal 1% .

Während der Deformation ist die gemessene Kraft

$$F_i = \frac{1}{m_i} V_i \qquad 8\text{-}2$$

mit V_i als Messsignal. Mit

$$\Sigma F_i = \Sigma F = \Sigma \frac{1}{m_i} V_i \qquad 8\text{-}3$$

ist die Standardabweichung

$$\frac{S^2_{\Sigma F}}{(\Sigma F)^2} = \frac{S^2_V}{nV^2} + \frac{S^2_m}{nm^2} \qquad 8\text{-}4$$

Mit der Annahme, dass das elektronische Signal einen viel kleineren Fehler hat als die Eichkonstante, ist

$$\Delta_{\Sigma F} = \frac{S_{\Sigma F}}{\Sigma F} \simeq 0.6\ \% \qquad 8\text{-}5$$

Fehler durch Oberflächenspannung

Die am Kraftmess-System gemessene Kraft leistet nicht nur Verformungsarbeit, sondern trägt ebenfalls zur Vergrösserung der Oberfläche bei:

$$F_{gemessen} = F_{Deformation} + F_{Oberfläche} \qquad 8\text{-}6$$

Die dadurch geleistete Arbeit ist bei einer kreisförmigen Probe

$$\Sigma F_{i\ \text{Oberfl.}} \cdot \delta R = \alpha \cdot \delta A \qquad 8\text{-}7$$

wobei δR und δA die Vergrösserung des Radius bzw. der Oberfläche in einem kleinen Zeitintervall bezeichnen und α der Koeffizient der Oberflächenspannung ist. Dadurch wird

$$\Sigma F_{i\ \text{Oberfläche}} = 4\pi R \alpha \qquad 8\text{-}8$$

Nimmt man an, dass α in der Grössenordnung polymerer Flüssigkeiten niederen Molekulargewichtes liegt und dadurch einen maximalen Wert von $20 \cdot 10^{-3}$ N/m erreicht /20/, so ist

$$\Sigma F_{i\ \text{Oberfläche}} < 0.1\ \text{N} \qquad 8\text{-}9$$

$$\overline{F}_{i\ \text{Oberfläche}} < 0.0125\ \text{N} \qquad 8\text{-}10$$

Dieser Wert beträgt maximal 2% der kleinsten noch ausgewerteten Kraft.

Fehler durch das Gewicht der Probe

Während des Experimentes ist die Probe zwischen den rotierenden Klemmen eingespannt und hängt in der Luft. Die gemessene Kraft F_i in der Deformationsebene entspricht nicht der tatsächlich wirkenden Kraft S_i auf den Rand der Probe, sondern es gilt

$$S_i = \sqrt{F_i^2 + K_i^2} \qquad 8\text{-}11$$

K_i ist die Kraftkomponente senkrecht zur Deformationsebene. Es ist

$$\Sigma K_i = G = \rho V g \qquad 8\text{-}12$$

g bezeichnet die Erdbeschleunigung, V das Volumen und G das Gewicht der Probe. Bei Annahme einer kreisförmigen Probe ist

$$G = \rho d \pi R^2 g \qquad 8\text{-}13$$

$$\Sigma F_i = 2\pi R d \sigma_0 \qquad 8\text{-}14$$

mit σ_0 als Radialspannung im Material. Ist

$$S_i = F_i \left[1 + (K_i/F_i)^2\right]^{1/2} \qquad 8\text{-}15$$

$$= F_i \left[1 + (G/\Sigma F_i)^2\right]^{1/2} \qquad 8\text{-}16$$

$$\approx F_i \left[1 + G/2\Sigma F_i\right] \qquad 8\text{-}17$$

so beträgt der Fehler in F

$$\Delta_F = \frac{\rho R g}{4 \sigma_o} \qquad 8\text{-}18$$

Aufgrund der vorgestellten Spannungs-Dehnungs-Diagramme beträgt dieser Anteil

$$\Delta_F \simeq 0.7\ \% \qquad 8\text{-}19$$

mit Ausnahme des Beginns eines Experimentes.

Fehler in der Bestimmung der Deformation

Die Deformation wird anhand der Verformung eines Punktmusters auf der Probenoberfläche bestimmt, welches in regelmässigen Zeitabständen fotographiert wird. Bei genügend kleinem Zeitabstand beträgt der maximale Fehler in ε /55/:

$$\Delta_\varepsilon \simeq 1.6\ \% \qquad 8\text{-}20$$

Fehler in der Bestimmung der Ausgangsdicke

Die Ausgangsdicke d_o der Probe wird dadurch bestimmt, dass 15 kreisrunde Stücke aus dem Material ausgestochen werden, bevor es in das Rheometer eingelegt wird. Dadurch erhält man

$$d_o = \frac{1}{15 \rho g} \Sigma \frac{G_i}{A_i} \qquad 8\text{-}21$$

G_i ist das Gewicht und A_i die Grundfläche eines einzelnen Stückes. Die Standardabweichung in d_o beträgt

$$\frac{S^2_{d_o}}{d^2_o} = \frac{S^2_\rho}{\rho^2} + \frac{1}{n}\left(\frac{S^2_G}{G^2} + \frac{S^2_A}{A^2}\right) \qquad 8\text{-}22$$

Nimmt man an, dass die Anteile der Dichte und des Gewichtes viel kleiner sind als derjenige der Grundfläche, so erhält man mit

$$\frac{S_A}{A} \simeq 2\ \% \qquad 8\text{-}23$$

einen Fehler in d_o von

$$\Delta_{d_o} \simeq 0.5\ \% \qquad 8\text{-}24$$

Fehler in der Spannungsberechnung

Die Spannung wird jeweils bestimmt aus den gemessenen Kräften F_i, der Probendicke d und einer deformationsabhängigen Länge L:

$$\sigma \sim \Sigma F_i / (d \cdot L) \qquad 8\text{-}25$$

$$\sim \Sigma F_i / (d_0 e^{[-\varepsilon_{11}-\varepsilon_{22}]} \cdot L_0 \, e^{\varepsilon_{ii}}) \qquad 8\text{-}26$$

Die Standardabweichung in σ beträgt

$$\frac{S_\sigma^2}{\sigma^2} = \frac{S_{\Sigma F}^2}{\Sigma F^2} + \frac{S_{L_0}^2}{L_0^2} + \frac{S_{d_0}^2}{d_0^2} + 6\, S_\varepsilon^2 \qquad 8\text{-}27$$

Nimmt man den Fehler in L_0 zu 1% an, erhält man mit (8-5),(8-19), (8-20) und (8-24):

$$\Delta_\sigma \simeq 4.2\ \% \qquad 8\text{-}28$$

Dieses Resultat gilt mit der Einschränkung von Kap. 5, dass nur eine mittlere Spannung im Material bestimmt werden kann. Der Einfluss der Trägheitskräfte ist vernachlässigbar, da die gemessenen Werte immer in der Grössenordnung von $10^4..10^5$ Pa liegen.

9 LISTE DER SYMBOLE

a		konstanter Parameter
a_T		Zeit-Temperatur Verschiebungsfaktor
b_i	$[m^{-2}]$	$3/il^2$
c	$[m^{-3}]$	Anzahl Makromoleküle pro Volumeneinheit
$\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t')$		relativer Fingertensor
$\underline{\underline{C}}_t(t')$		relativer Cauchytensor
d	[mm]	Dicke der Probe
$\underline{\underline{D}}$	$[s^{-1}]$	Deformationsgeschwindigkeitstensor
f, f_i, f	$[m^{-3}]$	Verteilungsfunktion der Ketten
F_i	[N]	Kraftkomponente in Zugrichtung der Klemme i
$\underline{\underline{F}}_t^{-1}(t')$		relativer Deformationsgradient
g_k	$[Pa\ s^{-1}]$	Stärke des Relaxationsprozesses k
G	[Pa]	Schubmodul
$G(t)$	[Pa]	Scher-Relaxationsmodul
G', G''	[Pa]	Speicher-, Verlustmodul
G_e	[Pa]	Gleichgewichts-Relaxationsmodul
h_i	$[s^{-1}]$	Zerfallsrate der Ketten vom Typ i
$h(I_1, I_2), h(\varepsilon), h(t)$		Dämpfungsfunktion
h_1, h_2		Koeffizienten des relativen Finger- und Cauchytensors
$\mathring{h}(t)$		Stufenfunktion
$H(\tau)$	[Pa]	kontinuierliches Relaxationsspektrum
i		Anzahl Stäbchen im Segmentmodell
I_1, I_2, I_3 I, II, III		Invarianten des relativen Fingertensors
k	$[J\ K^{-1}]$	Boltzmannkonstante
K_i	[N]	Kraftkomponente in x-Richtung der seitlichen Klemme i

l	[m]	Länge der Stäbchen im Segmentmodell
L_i	[N]	Kraftkomponente in y-Richtung der seitlichen Klemme i
$\underline{\underline{L}}$	[s^{-1}]	Geschwindigkeitsgradient
m		Verhältnis der Dehngeschwindigkeiten
$m(t-t',.)$	[Pa s^{-1}]	Gedächtnisfunktion
$\overset{o}{M}(t-t')$	[Pa s^{-1}]	linearviskoelastische Gedächtnisfunktion
M	[g mol^{-1}]	Molekulargewicht
$\bar{M}_n$	[g mol^{-1}]	Zahlenmittel
$\bar{M}_w$	[g mol^{-1}]	Gewichtsmittel
N, N_i	[m^{-3}]	Anzahl Ketten pro Volumeneinheit
N_1, N_2	[Pa]	erste und zweite Normalspannungsdifferenz in Scherung
p	[Pa]	hydrostatischer Druck
$\underline{\underline{p}}$	[Pa]	Spannungstensor
$\bar{\underline{\underline{p}}}$	[Pa]	Spannungstensor mit $\bar{\underline{\underline{p}}} = 0$ im Zustand ohne äussere Beanspruchung
$\underline{r}$	[m]	Ortskoordinate
$\underline{R}$	[m]	End-zu-End Vektor
R	[mm]	Radius
t, t'	[s]	Zeit
T_i	[N]	Kraftkomponente senkrecht zur Zugrichtung der Klemme i
T	[K]	Temperatur
$\underline{v}$	[m s^{-1}]	Geschwindigkeit
v_i	[m^{-3} s^{-1}]	Bildungsrate der Ketten vom Typ i
V	[m^3]	Volumen
$w(M)$		Molekulargewichtsverteilung
x_i		Strukturvariable
γ		Scherung
$\dot{\gamma}$	[s^{-1}]	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_0$	[s^{-1}]	Soll-Schergeschwindigkeit
δ		konstanter Parameter

ε		Dehnung im HENCKY-Mass
$\dot{\varepsilon}$	$[s^{-1}]$	Dehngeschwindigkeit
$\dot{\varepsilon}$	$[s^{-1}]$	Hauptdehngeschwindigkeit; Soll-Dehngeschwindigkeit
ζ		konstanter Parameter
η	[Pa s]	Scherviskosität
η_0	[Pa s]	Schernullviskosität
θ	$[Pa\ s^{-2}]$	erste Normalspannungsfunktion in Scherung
μ_1, μ_2, μ_3	[Pa s]	erste, zweite und dritte Dehnviskosität
ρ	$[kg\ m^{-3}]$	Dichte
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	[Pa]	erste, zweite und dritte Normalspannungsdifferenz in Dehnung
σ_0	[Pa]	Zugspannung
τ	[s]	Relaxationszeit
ϕ_i		$(1/N_i)\ f_i$
ω	$[s^{-1}]$	Kreisfrequenz
$\underline{\underline{\omega}}$	$[s^{-1}]$	Wirbeltensor
$\underline{\underline{L}}$	$[s^{-1}]$	$\underline{\underline{L}} - \zeta\, \underline{\underline{D}}$
$\underline{\underline{1}}$		Einheitstensor
tr A		Spur des Tensors A
$A^{\dagger}$		transponierter Tensor zu A
$\langle A \rangle$		Erwartungswert von A
$\langle A \rangle^{o}$		Erwartungswert von A im spannungsfreien Zustand
A^*		Wert von A bei Drehung der Hauptachsen
$\bar{A}$		Mittelwert der gemessenen Grösse A
$\overset{o}{A}$		linearviskoelastische Grösse A
$\frac{\partial}{\partial t}$		partielle Ableitung
	$\frac{D}{Dt}$	substantielle Ableitung
$\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}t}$		Jaumann'sche Ableitung
	$\frac{\delta}{\delta t}$	kontravariante (bzw. kovariante) Ableitung

10 LITERATURVERZEICHNIS

/1/ ACIERNO, D.; F.P.LA MANTIA, G.MARRUCCI, G.TITOMANLIO; A nonlinear viscoelastic model with structure dependent relaxation times
J. Non-Newt. Fluid Mech. 1, 125; 147 (1976); 2, 271 (1977)

/2/ Van AKEN, J.A.; H.JANESCHITZ-KRIEGL; Simultaneous measurement of transient stress and flow birefringence in one-sided compression (biaxial extension) of a polymer melt
Rheol. Acta 20, 419 (1981)

/3/ ASTARITA, G.; G.MARRUCCI; Principles of non-newtonian fluid mechanics
Mc Graw-Hill, Maidenhead (1974)

/4/ BERNSTEIN, B.; E.A.KEARSLEY; L.J.ZAPAS; A study of stress relaxation with finite strain
Trans. Soc. Rheol. 7, 391 (1963)

/5/ BIRD, R.B.; Useful non-newtonian models
An. Rev. Fluid Mech. 8, 13 (1976)

/6/ BIRD, R.B.; R.C.ARMSTRONG; O.HASSAGER; Dynamics of polymeric liquids, Vol.I: Fluid mechanics
Wiley, New York (1977)

/7/ BIRD, R.B.; O.HASSAGER; R.C.ARMSTRONG; C.F.CURTISS; Dynamics of polymeric liquids, Vol.II: Kinetic Theory
Wiley, New York (1977)

/8/ CARREAU, P.J.; Rheological equations from molecular network theories
Trans. Soc. Rheol. 16, 99 (1972)

/9/ CHATREI, S.; C.W.MACOSKO; H.H.WINTER; Lubricated squeezing flow: A new biaxial extensional rheometer
J. Rheol. 25, 433 (1981)

/10/ COLEMAN, B.D.; H.MARKOVITZ; W.NOLL; Viscometric flows of non-newtonian fluids
Springer, New York (1966)

/11/ COX, W.P.; E.H. MERZ; Correlation of dynamic and steady flow viscosities
J. Polym. Sci. 28, 619 (1958)

/12/ CURTISS, C.F.; R.B. BIRD; A kinetic theory for polymer melts
J. Chem. Phys. 74, 2016; 2026 (1981)

/13/ DEALY, J.M.; Extensional rheometers for molten polymers: a review
J. Non-Newt. Fluid Mech. 4, 9 (1978)

/14/ DENSON, C.D.; D.L. CRADY; Measurements on the planar extensional viscosity of bulk polymers: The inflation of a thin rectangular polymer sheet
J. Appl. Polym. Sci. 18, 1611 (1974)

/15/ DOI, M.; S.F.EDWARDS; Dynamics of concentrated polymer systems
J. Chem. Soc. Faraday Trans.II 74, 1789; 1802; 1818 (1978); 75, 38 (1979)

/16/ DOI, M.: verschiedene Publikationen, z.B.
J. Pol. Sci., Pol. Phys. 18, 1005; 1891; 2055 (1980)
J. Pol. Sci., Pol. Lett. 18, 775 (1980)

/17/ EGOROV, E.A.; V.V. ZHIZHENKOV; NMR studies of molecular mobility in uniaxially streched oriented polymers
J. Pol. Sci., Pol. Phys. 20, 1089 (1982)

PICOT, C. et al.; Neutron scattering by uniaxially hot streched polystyrene samples
Macromolecules 10(2), 436 (1977)

/18/ FERRY, J.D.; Viscoelastic properties of polymers
Wiley, New York (1970)

/19/ FLORY, P.J.; Principles of polymer chemistry
Cornell University Press, Ithaca, New York (1967)

/20/ GAINES, G.L.; Surface and interfacial tension of polymer liquids. A review
Pol. Eng. Sci. 12, 1 (1972)

/21/ De GENNES, P.G.; Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles
J. Chem. Phys. 55, 572 (1971)

/22/ GLEISSLE, W.; Ein Kegel-Platte-Rheometer für sehr zähe viskoelastische Flüssigkeiten bei hohen Schergeschwindigkeiten
Diss. Universität Karlsruhe (1978)

/23/ GLEISSLE, W.; Two simple time-shear rate relations combining viscosity and first normal stress coefficient in the linear and non-linear flow range
in: G.Astarita and G.Nicolais (Eds), Proc. VIIIth Int. Congr. Rheol., Naples, Plenum Press (1980), Vol.2, p457

/24/ GODDARD, J.D.; C.MILLER; An inverse for the Jaumann derivative and some application to the rheology of viscoelastic fluids
Rheol. Acta 5, 177 (1966)

/25/ GREEN, M.S.; A.V.TOBOLSKY; A new approach to the theory of relaxing polymeric media
J. Chem. Phys. 14, 80 (1946)

/26/ GRINDSTAFF, D.A.; R.G.GRISKEY; Pressure-volume-temperature behaviour of Polyisobutylene
J. Appl. Pol. Sci. 12, 1986 (1968)

/27/ JANESCHITZ-KRIEGL, H.; Polymer melt rheology and flow birefringence
Springer Verlag, Berlin (1983)

/28/ JEFFREYS, H.; The earth
Cambridge Univ. Press, London (1929)

/29/ JOHNSON, M.W.; D.SEGALMAN; A model for viscoelastic fluid behaviour which allows non-affine deformations
J. Non-Newt. Fluid Mech. 2, 255 (1977)

/30/ JONGSCHAAP, R.J.J.; Derivation of the Marrucci-model from transient network theory
J. Non-Newt. Fluid Mech. 8, 183 (1981)

/31/ JOYE, D.D.; G.W.POEHLEIN, C.D.DENSON; A bubble inflation technique for the measurement of viscoelastic properties in equal biaxial extensional flow
Trans. Soc. Rheol. 16, 421 (1972); 17, 287 (1973)

/32/ KAYE, A.; An equation of state for non-newtonian fluids
Brit. J. Appl. Phys. 17, 803 (1966)

/33/ KEENTOCK, M.; A.G.GEORGESCU; A.A.SHERWOOD; R.I.TANNER; The measurement of the second normal stress difference for some polymer solutions
J. Non-Newt. Fluid Mech. 6, 303 (1980)

/34/ KEENTOCK, M.; R.I.TANNER; Cone-plate and parallel plate rheometry of some polymer solutions
J. Rheol. 26, 301 (1982)

/35/ LAUN, H.M.; Description of the non-linear shear behaviour of a low-density polyethylene melt by means of an experimentally determined strain dependent memory function
Rheol. Acta 17, 1 (1978)

/36/ LODGE, A.S.; Elastic liquids
Academic Press, London-New York (1964)

/37/ LODGE, A.S.; Constutive equation from molecular network theories for polymer solutions
Rheol. Acta 7, 379 (1968)

/38/ LODGE, A.S.; R.C.ARMSTRONG; M.H.WAGNER; H.H.WINTER; Constitutive equations from gaussian molekular network theories in polymer rheology
Pure Appl. Chem. 49, 1350 (1982)

/39/ MACOSKO, C.W.; M.A.OCANSEY; H.H.WINTER; Steady planar extension with lubricated dies
J. Non-Newt. Fluid Mech. 11, 301 (1982)

/40/ MAXWELL, J.C.; On the dynamical theory of gases
Phil. Trans. Roy. Soc. London 157, 52 (1867)

/41/ MEISSNER, J.; The effect of temperature on the flow properties of the low-density polyethylene melt
Proc. IVth Int. Congr. Rheol., Providence (1963), Part 3, p437

/42/ MEISSNER, J.; Elongational properties of polyethylene melts
Rheol. Acta 10, 230 (1971)

/43/ MEISSNER, J.; Modifications of the Weissenberg rheogoniometer for measurements of transient rheological properties of molten PE under shear. Comparison with tensile data

J. Appl. Polym. Sci. 16, 2877 (1972)

/44/ MEISSNER, J.; T.RAIBLE; S.E.STEPHENSON; Rotary clamp in uniaxial and biaxial extensional rheometry of polymer melts
J. Rheol. 25, 1 (1981)

/45/ MENEZES, E.V.; Some relations and tests on a constitutive equation with a factorized memory function
J. Non-Newt. Fluid Mech. 7, 45 (1980)

/46/ MÜNSTEDT, H.; New universal extensional rheometer for polymer melts
J. Rheol. 23, 421 (1979)

/47/ OSAKI, K.; M.KURATA; Stress relaxation of a polymer solution in double-step shear deformations: A separate evaluation of the stress components due to entangled segments of different orientation
J. Pol. Sci.; Pol. Phys 20, 623 (1982)

/48/ PARK, H.S.; H.H.WINTER; C.W.MACOSKO; Planar extension of polystyrene melt in stagnation flow dies
Proc. IUPAC Macro 82, Amherst (1982), p769

/49/ PENG, S.T.J; R.F.LANDEL; Response of bulk polymers under motion with constant strech histories
Rheol. Acta 13, 548 (1973)

/50/ PETRIE, C.J.S.; Elongational flows
Pitman Publishing Limited, London (1979)

/51/ PETRIE, C.J.S.; J.M.DEALY; Uniform elongational flow of molten polymers
in: G.Astarita and G.Nicolais (Eds), Proc. VIIIth Int. Congr. Rheol., Naples, Plenum Press (1980), Vol.1, p171

/52/ PHAN-THIEN, N.; R.I.TANNER; A new constitutive equation derived from network theory
J. Non-Newt. Fluid Mech. 2, 353 (1977)

/53/ PHAN-THIEN, N.; A nonlinear viscoelastic model
J. Rheol. 22, 259 (1978)

/54/ RAIBLE, T.; A.DEMARMELS; J.MEISSNER; Stress and recovery maxima in LDPE melt elongation
Polymer Bulletin 1, 397 (1979)

/55/ STEPHENSON, S.E.; Biaxial elongational flow of polymer melts and its realization in a newly developed rheometer
Diss. ETH Zürich Nr.6664 (1980)

/56/ STEPHENSON, S.E.; J.MEISSNER; Large homogeneous biaxial extension of Polyisobutylene and comparison with uniaxial behaviour
in: G.Astarita and G.Nicolais (Eds), Proc. VIIIth Int. Congr. Rheol., Naples, Plenum Press (1980), Vol.2, p431

/57/ TOBOLSKY, A.V.; Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren
Berliner Union, Stuttgart (1967)

/58/ TREOLAR, L.R.G.; The physics of rubber elasticity
Oxford Claredon Press (1975)

/59/ TRUESDELL, C.; W.NOLL; The nonlinear field theories of mechanics,
in: Handbuch der Physik, Herausgeber S.Flügge, Bd.3/3, Springer, Berlin (1965)

/60/ De VRIES, A.J.; C.BONNEBAT; J.BEAUTEMPS; Uni- and biaxial orientation of polymer films and sheets
J. Pol. Sci.: Pol. Symp. 58, 109 (1977)

/61/ WAGNER, M.H.; H.M.LAUN; Nonlinear shear creep and constrained elastic recovery of a low-density polyethylene melt
Rheol. Acta 17, 138 (1978)

/62/ WAGNER, M.H.; A constitutive analysis of uniaxial elongational flow data of a LDPE melt
J. Non-Newt. Fluid Mech. 4, 39 (1978)

/63/ WAGNER, M.H.; Zur Netzwerktheorie von Polymer Schmelzen
Rheol. Acta 18, 33 (1979)

/64/ WAGNER, M.H.; S.E.STEPHENSON; The spike-strain test for polymeric liquids and its relevance for irreversible destruction of network connectivity by deformation
Rheol. Acta 18, 463 (1979)

/65/ WAGNER, H.M.; J.MEISSNER; Network disentanglement and time-dependent flow behaviour of polymer melts
Macromol. Chem. 181, 1533 (1977)

/66/ WIEGEL, F.W.; F.Th.DeBATS; Rheological properties of a network model for macromolecular fluids
Physica 43, 33 (1969)

/67/ WIEGEL, F.W.; A network model for viscoelastic fluids
Physica 42, 156 (1969)

/68/ YAMAMOTO, M.; The viscoelastic properties of network structure
J. Phys. Soc. Japan 11, 413 (1956); 12, 1148 (1957); 13, 1200 (1958)

LEBENSLAUF

Am 11. Mai 1955 wurde ich als Sohn des Lehrers Anton Demarmels und seiner Ehefrau Johanna in Baar geboren.

Nach sechs Jahren Primarschule in Neuheim trat ich im Frühjahr 1968 in die Gymnasial-Abteilung der Kantonsschule Zug ein, die ich im Sommer 1974 nach bestandener Matura (Typus B) verliess.

Im Wintersemester 1974/75 nahm ich das Studium der Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) in Zürich auf. Dort legte ich im Frühjahr 1976 die erste und im Frühjahr 1977 die zweite Vordiplomprüfung ab.
Nach der mündlichen Diplomprüfung im Herbst 1978 und der anschliessenden Diplomarbeit über das Thema "Untersuchungen zum Dehnungsverhalten von Kunststoffschmelzen" schloss ich im Frühjahr 1979 das Studium als Experimentalphysiker ab.

Seit Oktober 1979 bin ich als Assistent und Doktorand in der Gruppe Polymerphysik des Technisch Chemischen Laboratoriums der ETH Zürich beschäftigt.
In dieser Zeit entstand die vorliegende Arbeit.

Zürich, im Juni 1983 A. Demarmels