

Aus dem Meß- und Prüflaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

## Dehnungsverhalten von Polyäthylen-Schmelzen\*)

Von J. Meißner

Mit 11 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 2. Mai 1970)

### 1. Einleitung

Das deformationsmechanische Verhalten der Kunststoff-Schmelzen ist durch eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit gekennzeichnet. Dementsprechend groß ist der Einfluß der Deformationsgeschwindigkeit, so daß zur Untersuchung des zeitabhängigen Verhaltens die Deformationsgeschwindigkeit während einer Messung konstant gehalten werden muß.

Für die Dehnungsbeanspruchung von Kunststoff-Schmelzen ist diese Bedingung in einem „Dehnungsrheometer“ erfüllt, das bereits vorbeschrieben wurde (1a). Die vorliegende Arbeit schließt an diese Publikation an, wobei wesentliche apparative Verbesserungen und ein aus dem Dehnungsrheometer für technologische Prüfungen entwickelter „Dehnungstester für Kunststoff-Schmelzen“ vorangestellt werden (1b).

Der Hauptteil der Arbeit bezieht sich auf Untersuchungen des Dehnungsverhaltens der Schmelze eines verzweigten Polyäthylens bei 150 °C in einem Bereich der Dehnungsgeschwindigkeiten  $\dot{\epsilon}_0$  zwischen 0,001 und 1 sec<sup>-1</sup>. Zur Darstellung des zeitabhängigen Verhaltens kommt dabei einer aus der Theorie der linearen Viskoelastizität bekannten Materialfunktion eine zentrale Rolle zu (2, 3, 4), die mit *Giesekus* als „Spannviskosität“ (stressing viscosity) bezeichnet werden soll und die, mit dem Index *T* für den Fall der Dehnungsbeanspruchung versehen, definiert ist durch

$$\eta_T(t) = \sigma(t)/\dot{\epsilon}_0. \quad [1]$$

Dabei ist  $\sigma(t)$  die gemessene, auf den zum Zeitpunkt *t* tatsächlich vorhandenen Querschnitt bezogene Zugspannung und  $\dot{\epsilon}_0$  die im Dehnungsrheometer vorgegebene, zeitlich konstante Dehnungsgeschwindigkeit.  $\eta_T(t)$  hängt im linear-viskoelastischen Bereich mit dem bekannteren Dehnungs-Relaxationsmodul  $E(t)$  zusammen durch

$$\eta_T(t) = \int_0^t E(t) dt. \quad [2]$$

Mit der Spannviskosität kann für die untersuchte Polyäthylen-Schmelze die Abhängigkeit des Dehnungsverhaltens von der Dehnungsgeschwindigkeit sehr einfach beschrieben werden. Weiterhin wird die Aufteilung der Gesamtdehnung  $\epsilon$  in einen dissipativen (viskosen) Anteil  $\epsilon_v$  und in einen reversiblen (elastischen) Anteil  $\epsilon_R$  betrachtet,

$$\epsilon = \epsilon_v + \epsilon_R. \quad [3]$$

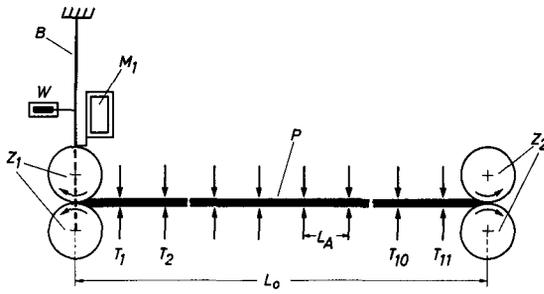
Messungen an drei verzweigten Polyäthylenen verschiedenen Molekulargewichts und an einem linearen Polyäthylen zeigen die Bedeutung der Verzweigungen für das Dehnungsverhalten der Polyäthylen-Schmelze. Der Unterschied im Verhalten des verzweigten und des linearen Polyäthylens wird durch vergleichende Messungen mit dem Dehnungstester bestätigt. Den Abschluß der Untersuchung bildet eine Abschätzung über den Einfluß der Grenzflächenspannung zwischen Polyäthylen-Schmelze und Silikonöl auf die Energiebilanz beim Dehnen.

### 2. Experimentelles

#### 2.1. Dehnungsrheometer und Deformationskenngrößen

Zur Messung des Spannungs-Dehnungsverhaltens bei konstanter Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_0$  wird das bereits vorbeschriebene Dehnungsrheometer verwendet (1a), dessen Wirkungsweise mit Abb. 1 kurz skizziert sei. Die strangförmige Probe *P* schwimmt auf einem speziell ausgewählten Silikonöl und ist in zwei Zahnradpaare  $Z_1$  und  $Z_2$  eingespannt, die als „rotierende Klemmen“ fungieren. Während einer Messung sind die Drehzahlen der Zahnräder und der Abstand  $L_0$  der Zahnradpaare zeitlich konstant. Durch den entgegengesetzten Drehsinn der rotierenden Klemmen wird das Material der Meßprobe *P* aus der Meßlänge  $L_0$  herausgefördert. Das innerhalb  $L_0$  verbliebene Restmaterial hat zur Versuchszeit *t* eine Dehnung  $\epsilon$  erfahren, die entsprechend den Ausführungen von (1a) durch die vorgegebene Dehnungsgeschwin-

\*) Vorgetragen auf der Deutschen Rheologen-Tagung, Berlin, 11.–13. Mai 1970.



$$\begin{aligned} \epsilon &= \dot{\epsilon}_0 t = \ln \lambda & \sigma(t) &= F(t)/q(t) \\ q(t) &= q_0 e^{-\dot{\epsilon}_0 t} = q_0 e^{-\epsilon} & \epsilon_R &= \ln(L_A/L_R) \end{aligned}$$

Abb. 1. Prinzip des Dehnungs-Rheometers für Kunststoff-Schmelzen. Erläuterungen s. Text

digkeit  $\dot{\epsilon}_0$  bestimmt ist gemäß

$$\epsilon = \dot{\epsilon}_0 t. \tag{4}$$

Dabei ist  $\epsilon$  das Henckysche Dehnungsmaß, das mit der Materialverstreckung  $\lambda$  zusammenhängt durch

$$\epsilon = \ln \lambda. \tag{5}$$

Die Klemme  $Z_1$  ist mitsamt dem Antriebsmotor  $M_1$  an einer Blattfeder  $B$  aufgehängt, die allein von der im Strang wirkenden Zugkraft  $F$  ausgelenkt wird.  $F(t)$  wird durch einen Wegaufnehmer  $W$  registriert und liefert bei Bezug auf den jeweiligen Querschnitt  $q(t)$  der Probe die zeitabhängige Zugspannung  $\sigma(t)$ . Bezeichnet  $q_0$  den Ausgangsquerschnitt bei Beginn der Messung, so hängt  $q(t)$  mit  $q_0$  zusammen durch

$$q(t) = q_0 \exp(-\dot{\epsilon}_0 t) = q_0 \exp(-\epsilon). \tag{6}$$

Die Proben werden aus extrudiertem Rundmaterial abgeschnitten, das auch bei schonenden Extrusionsbedingungen eine gewisse Orientierung besitzt. Sie bedingt nach dem Aufschmelzen der Probe eine Längskontraktion des Stranges. Erst wenn diese Rückdeformation vollständig ausgeführt ist, kann die Probe in die Klemmen eingeführt werden. Die Dauer der Rückdeformation hängt von den Relaxationseigenschaften des Materials ab; bei der hier untersuchten Schmelze II mit der größten Viskosität ist eine Wartezeit von 45 min erforderlich. Der Ausgangsquerschnitt  $q_0$  bezieht sich auf den vollständig relaxierten Strang.

Gl. [6] erlaubt die Überprüfung der Qualität eines Zugversuchs, die durch zwei Kriterien charakterisiert wird: Erstens durch die Abweichung der aus dem Endquerschnitt  $q(t_{ges})$  bestimmten tatsächlichen Gesamtverformung  $\epsilon_{ist}$  gegenüber der theoretischen Gesamtverformung  $\epsilon_{ges} = \dot{\epsilon}_0 t_{ges}$ . Zweitens durch die Homogenität der Gesamtverformung längs der Probe.

Um das zweite Qualitätsmerkmal zu erstellen, sind entlang der Meßstrecke  $L_0$  11 scherenförmige Trenn-

elemente  $T_i$  angeordnet, die den Strang am Ende eines Zugversuchs in Abschnitte zerschneiden. Durch Auswägen der Abschnitte wird die Verteilung des Endquerschnitts über die Stranglänge bestimmt. Der Mittelwert liefert Aussagen über das erste Qualitätsmerkmal. In den hier diskutierten Versuchen ist bei verzweigtem Polyäthylen die Abweichung der tatsächlichen Dehnungsgeschwindigkeit gegenüber der theoretischen Dehnungsgeschwindigkeit kleiner als 3%. Dabei sei bemerkt, daß wegen eines prinzipiellen Fehlers [vgl. (1 a)] und eines nicht ganz zu vermeidenden geringfügigen Staus an den Zahnrädern die theoretische Einstellung der Drehzahlen um rund 10% überschritten sein muß, um die gewünschte Beziehung  $\epsilon_{ist} = \epsilon_{ges}$  zu erhalten.

Nach dem Zerschneiden der Probe am Ende der Dehnungsbeanspruchung zieht sich jeder Abschnitt von der Abschneidlänge  $L_A$  auf die Länge  $L_R$  zusammen. Das entspricht einer elastischen Rückdeformation, die den reversiblen, elastischen Dehnungsanteil  $\epsilon_R$  an der Gesamtdehnung  $\epsilon$  bestimmt durch

$$\epsilon_R = \ln(L_A/L_R). \tag{7}$$

Die Funktion  $\epsilon_R(\epsilon, \dot{\epsilon}_0)$  wird als wichtige Information über das viskoelastische Verhalten angesehen, weil sie wegen des entropieelastischen Charakters der reversiblen Deformation mit dem Orientierungszustand des Molekülhaufwerks gekoppelt ist.

Gegenüber (1 a) sind die folgenden Verbesserungen an dem Dehnungs-rheometer durchgeführt worden:

a) Das Bad des Rheometers ist jetzt durch eine Glasplatte abgedeckt. Dadurch wird die Wärmeabgabe an die Außenluft durch den Teil der Probenoberfläche, der aus dem Silikonöl herausragt, merklich verringert, so daß jetzt eine konstante Temperatur über den Probenquerschnitt vorliegt. Die Durchführung des Kraft-Meßsystems durch die Abdeckung ist mit einer reibungsfreien Öldichtung versehen, um einen Schornsteinzug auf das empfindliche Meßsystem zu vermeiden. Weiterhin sind neuartige Abschneidelemente (Teile  $T_i$  von Abb. 1) zum Durchtrennen des Stranges unter der Öloberfläche angeordnet.

b) Die Meßfeder (Blattfeder  $B$  von Abb. 1) ist horizontal eingespannt, wodurch die Stabilität, die Eigenfrequenz und die Nullpunktsdrift des Meßsystems verbessert worden sind.

c) Der Bereich der vorzugebenden Dehnungsgeschwindigkeiten wurde vergrößert. Die vorliegenden Messungen wurden mit Dehnungsgeschwindigkeiten  $\dot{\epsilon}_0$  zwischen 0,001 und 1  $\text{sec}^{-1}$  ausgeführt.

d) Der erfassbare Zeitbereich ist nach kurzen Zeiten hin erweitert: Die Strangkraft wird jetzt ab 0,1 sec Meßzeit sicher registriert. Allerdings sind für  $t < 1$  sec zusätzliche Messungen erforderlich, bei denen das Zahnradpaar  $Z_1$  des Meßsystems nicht rotiert und somit die ganze Verformung nur durch  $Z_2$  bewirkt wird. Auf diese Weise wird die Auslenkung von  $B$  durch den Einschlag von  $Z_1$  vermieden, die sich dem Spannungs-Dehnungsverhalten bei kurzen Zeiten überlagert. Für große Gesamtdehnungen muß  $Z_1$  unbedingt mitrotieren, doch ist dann die Zugkraft erst ab 1 sec Meßzeit sicher.

Die Qualität eines Zugversuchs wird wesentlich durch die Temperaturverhältnisse im Ölbad bestimmt, an dessen zeitliche und örtliche Konstanz hohe Anforderungen gestellt werden. Durch entsprechende Maßnahmen konnten die Streuungen der Meßergebnisse von

gleich gedehnten Proben erheblich verringert werden, insbesondere bei geringen Dehnungsgeschwindigkeiten. Weitere Verbesserungen sind geplant, z. B. ein Wassermantel, der die Wanne umgibt, um die Temperaturschwankungen der Umgebung abzuschirmen.

## 2.2 Dehnungstester für Kunststoff-Schmelzen

Bei dem für technologische Prüfungen entwickelten „Dehnungstester“ (1b) ist das Kraft-Meßsystem des Dehnungsrheometers unter der Düse eines Kapillarrisometers (KVM) angeordnet, wie das Abb. 2 zeigt. Der Antriebsmotor  $M$  des Zahnradpaares  $Z$  ist elektrisch regelbar und gibt über einen Tachogenerator  $TG$  eine elektrische Spannung ab,

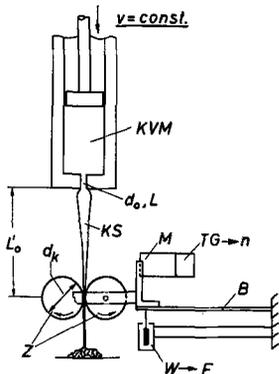


Abb. 2. Dehnungstester für Kunststoff-Schmelzen, Erläuterungen s. Text

die der Drehzahl  $n$  proportional ist. Wird der aus der Düse austretende schmelzflüssige Kunststoff-Strang  $KS$  von dem Zahnradpaar erfaßt, so wird er auf Dehnung beansprucht mit einer Kraft  $F$ , die die Blattfeder  $B$  nach oben zieht. Der Ausschlag der Feder steht über einen Wandler  $W$  als elektrische Spannung zur Verfügung.

Kraft  $F$  und Drehzahl  $n$  werden auf die Achsen eines XY-Schreibers gegeben, wie in Abb. 3 skizziert, und liefern bei entsprechender Eichung ein „technisches Dehnungsdiagramm“, das zur Beurteilung des Ausziehverhaltens von Kunststoff-Schmelzen verwendet werden kann. Insbesondere ist die

Drehzahl bei Abriß des schmelzflüssigen Fadens  $KS$  ein Relativmaß für die Ausziehbarkeit (Dehnbarkeit) der Schmelze, und die maximale Kraft liefert eine Relativangabe für die „Zugfestigkeit“.

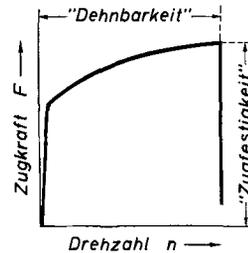


Abb. 3. Technisches Dehnungsdiagramm, ermittelt mit Dehnungstester

Für einen sinnvollen Vergleich des Ausziehverhaltens muß bei Substanzen verschiedener Viskosität der Schmelze ein konstanter Durchsatz durch die Düse vorgegeben sein. Wir verwenden das zur Charakterisierung von Polyäthylen-Schmelzen allseits benutzte Schmelzindex-Gerät (5) mit der genormten Düse von  $d_0 = 2,095$  mm Durchmesser und  $L = 8$  mm Länge. Durch einen entsprechenden Aufbau wird für diese Untersuchungen ein zeitlich konstanter Durchsatz durch die Düse von  $m = 150$  mg/min erzwungen. Die übrigen Dimensionen des Dehnungstesters sind bei den in Abschnitt 4.2 dargelegten Versuchen: Abstand von Düsenunterkante zur Mittelebene der Zahnradachsen  $L_0 = 50$  mm, Zahnraddurchmesser  $d_k = 28,5$  mm.

Beim Dehnungstester erfolgt die Dehnung der Schmelze nicht mit konstanter Dehnungsgeschwindigkeit, sondern unter der Einwirkung einer konstanten Zugkraft. Ansätze zur analytischen Behandlung dieses Problems enthält (6). Man kann den Dehnungstester auch als Spinnwaage auffassen. Gegenüber einer Anordnung, wie sie z. B. *Zidan* (7) verwendet, wird beim Dehnungstester die Kraftmessung nicht am Düsen-system besorgt, sondern an der Abzugsvorrichtung. Ein möglicher, noch vorhandener Nachteil der gegenwärtigen Anordnung ist das Fehlen einer Heizung zwischen Düse und Abzug, so daß die Ergebnisse von Abschnitt 4.2 wegen der rapiden Abkühlung des Materials nach Austritt aus der Düse nur zu vergleichenden Aussagen verwendet werden können.

## 2.3. Spezifikationen der untersuchten Polyäthylen-Schmelzen

Die ausführlich untersuchte Schmelze I ist ein verzweigtes Polyäthylen der Dichte 0,920 (bei 20 °C) und hat den Schmelzindex 1,33

Tab. 1. Material-Spezifikationen

Bezeichnung der Schmelze	I	II	III	IV
$\rho$ (20 °C) [g/cm <sup>3</sup> ]	0,920	0,918	0,917	0,967
MFI 190/2,16, gemäß (5)	1,33	0,7	4,93	1,51
$\eta_0$ (150 °C), [Poise]	$5,0 \times 10^5$	$14 \times 10^5$	$0,95 \times 10^5$	$2,95 \times 10^5$
$M_w$	482000	953000	344000	
$M_n$	17100	22000	17900	
$M_w/M_n$	28,1	43,3	19,2	
CH <sub>3</sub> /1000 C	31	30	32	1

(5). Dieses Material wurde sorgfältig mit 0,5% ®Santonox stabilisiert und anschließend zu Rundmaterial extrudiert. Die übrigen Schmelzen II–IV enthalten keinen zusätzlichen Stabilisator.

In Tab. 1 sind die Materialspezifikationen zusammengestellt. Sie umfassen nicht nur Dichte  $\rho$  und Schmelzindex MFI, sondern auch die „Newtonsche“ Gleichgewichtsviskosität  $\eta_0$ , gemessen im Scherversuch bei 150 °C; weiterhin Angaben über Zahlenmittel  $M_n$  und Gewichtsmittel  $M_w$  des Molekulargewichts (GPC-Methode), sowie über die mit Ultrarot feststellbaren Verzweigungen ( $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$ ).

### 3. Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit auf das Dehnungsverhalten

In diesem Abschnitt sind die mit Schmelze I im Dehnungsrheometer erhaltenen Versuchsergebnisse zusammengestellt, die die Abhängigkeit des Dehnungsverhaltens von der Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_0$  bei 150 °C betreffen.

#### 3.1. Spannungs-Dehnungs-Beziehungen

Aus dem registrierten zeitabhängigen Kraftverlauf wird mit Hilfe von Gl. [4] und [6] das Spannungs-Dehnungs-Diagramm ermittelt. Als Beispiel zeigt Abb. 4 das Ergebnis der mit  $\dot{\epsilon}_0 = 0,1 \text{ sec}^{-1}$  durchgeführten Versuche.

Abb. 4 weist auf die gute Reproduzierbarkeit der Spannungs-Dehnungs-Beziehungen für die einzelnen Dehnungsversuche hin. Weiterhin ist die große Maxi-

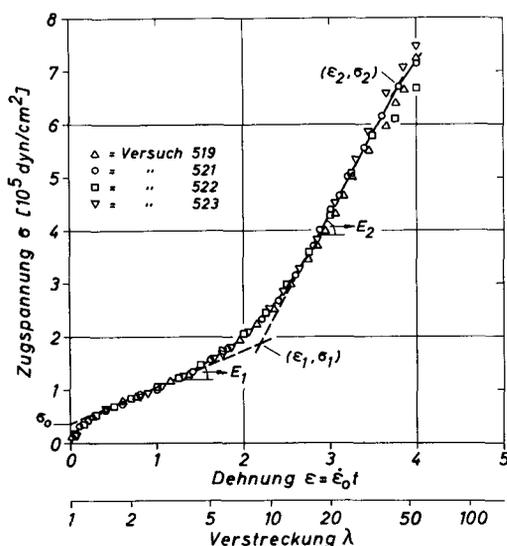


Abb. 4. Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Schmelze I, gemessen bei einer Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_0 = 0,1 \text{ sec}^{-1}$  und der Temperatur  $T = 150 \text{ °C}$ . Die vier Versuche entsprechen vier verschiedenen Einzelmessungen. Die eingetragenen Kenngrößen sind im Text erklärt

maldehnung von  $\epsilon = 4$  bemerkenswert, die für alle Dehnungsgeschwindigkeiten erreicht wurde. Ein Vergleich mit der zusätzlich eingetragenen Verstreckung  $\lambda$  zeigt die hohen Verstreckgrade, die mit dem verwendeten Dehnungsrheometer erzielt werden können.

Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm hat nach einem kurzen, gekrümmten Anstieg einen flachen, nahezu linearen Bereich, der als Bereich 1 bezeichnet werden soll. Daran schließt sich eine stärkere Zunahme der Spannung an, die in einen zweiten linearen Bereich 2 einmündet. Bei hohen Dehnungen sind Ansätze für einen wieder flacheren Verlauf sichtbar. Wegen des stetigen Anstiegs der Spannung kann man das Spannungs-Dehnungs-Diagramm auch als „Verfestigungskurve“ auffassen. Sie kann näherungsweise durch zwei Geraden approximiert werden, die dem Bereich 1 und dem Bereich 2 entsprechen. Ihre Steigungen definieren Dehnungs-Elastizitätsmoduln  $E_1$  bzw.  $E_2$ , ihr Schnittpunkt  $(\epsilon_1, \sigma_1)$  die Lage des „Übergangsbereiches“ von Bereich 1 nach Bereich 2. Weiterhin kann der Ordinatenabschnitt  $\sigma_0$  der ersten Geraden als „scheinbare Fließgrenze“ angesehen werden, obwohl ihr wegen des viskoelastischen Anlaufverhaltens keine physikalische Bedeutung zukommt. Das Ende von Bereich 2 wird durch den Punkt  $(\epsilon_2, \sigma_2)$  charakterisiert. Die so definierten Kennwerte des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens sind für die einzelnen Dehnungsgeschwindigkeiten in Tab. 2 angegeben.

Den Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit auf das Spannungs-Dehnungs-Diagramm kann man besser diskutieren, wenn die mit Gl. [1] definierte Dehnungs-Spanviskosität in Abhängigkeit von der Dehnung betrachtet wird. Diese in Abb. 5 durchgeführte Auftragung entspricht einer Normierung des Spannungs-Dehnungs-Diagramms.

In Abb. 5 können alle Spannungs-Dehnungs-Diagramme durch zwei Geraden approximiert werden, mit Ausnahme sehr kleiner Dehnungsgeschwindigkeiten, bei denen die Spannung bzw. die Spanviskosität nach Durchlaufen der viskoelastischen Anlaufkurve einen horizontalen Gleichgewichtswert annimmt. Mit zunehmenden  $\dot{\epsilon}_0$  sinkt die Spanviskosität im Anfangsteil ab, der Bereich 2 wird dagegen stärker ausgeprägt. Bereich 1 stellt praktisch den durch eine Gerade approximierten Teil der „Verfestigungskurve“ dar, in dem in einem Wendepunkt der linear-viskoelastische Anfangsteil den als Bereich 2 bezeichneten Teil stärkerer Verfestigung übergeht.

Interessanterweise stimmen für Dehnungsgeschwindigkeiten zwischen  $\dot{\epsilon}_0 = 0,03$  und

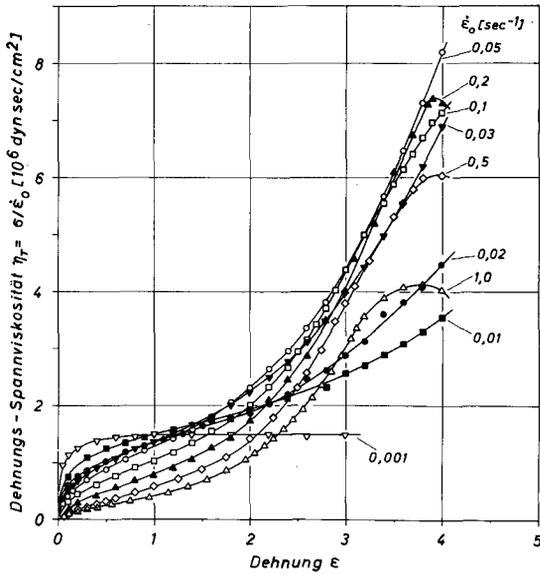


Abb. 5. Normierte Spannungs-Dehnungs-Diagramme bei verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten  $\dot{\epsilon}_0$ . Schmelze I,  $T = 150^\circ\text{C}$

0,5  $\text{sec}^{-1}$  die zu Bereich 2 gehörigen Spannviskositäten und ihre Steigungen  $(d\eta_T/d\epsilon)_2$  recht gut überein. Bei  $\dot{\epsilon}_0 = 1 \text{ sec}^{-1}$  gilt das noch für die Steigung im Bereich 2, doch sind die Absolutwerte der Spannviskosität deutlich geringer. Bei niedrigen  $\dot{\epsilon}_0$  muß sich der Bereich 2 erst aufbauen. Die zu den beiden Bereichen einer Verfestigungskurve gehörenden Steigungen in der Darstellung von Abb. 5 sind in Tab. 2 mit angegeben.

Von den Kenngrößen in Tab. 2 ist besonders bemerkenswert die Dehnung  $\epsilon_1$ , die den Übergang von Bereich 1 nach Bereich 2 charakterisiert. Sie nimmt mit zunehmendem  $\dot{\epsilon}_0$  ab und erreicht bei  $\dot{\epsilon}_0 = 0,1 \text{ sec}^{-1}$  einen Gleichgewichtswert, der  $\epsilon_1 = 2,2$  beträgt. Das bedeutet, daß bei entsprechend hohen Dehnungsgeschwindigkeiten die zusätzliche Ver-

festigung des Materials, die den Bereich 2 bildet, bei einem bestimmten kritischen Wert der Dehnung einsetzt, der unabhängig von  $\dot{\epsilon}_0$  ist.

Während die Moduln  $E_1$  und  $E_2$  mit  $\dot{\epsilon}_0$  zunehmen, verändern sich die Steigungen von Abb. 5 in den beiden Bereichen 1 und 2 relativ wenig:  $(d\eta/d\epsilon)_1$  durchläuft ein Maximum und hat im Mittel einen Wert von  $5 \times 10^5 \text{ dynsec/cm}^2$ . Die Steigung im Bereich 2  $(d\eta/d\epsilon)_2$  beträgt ab  $\dot{\epsilon}_0 = 0,03 \text{ sec}^{-1}$  rund  $3 \times 10^6 \text{ dynsec/cm}^2$ , und zwar unabhängig von der Dehnungsgeschwindigkeit, was der Parallelität von Bereich 2 in den Kurven der Abb. 5 entspricht. Das Abbiegen in einen weiteren, wieder flacheren Bereich 3 ist nur bei hohen  $\dot{\epsilon}_0$  festzustellen. Der entsprechende Dehnungswert  $\epsilon_2$  nimmt ab, wenn  $\dot{\epsilon}_0$  zunimmt.

Mit Schmelze I sind nur bei der hier verwendeten höchsten Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_0 = 1 \text{ sec}^{-1}$  Proben gerissen. Doch werden nur solche Versuche betrachtet, die bis zur Maximaldehnung  $\epsilon = 4$  ohne Bruch gedehnt werden konnten.

3.2. Spannviskosität  $\eta_T(t)$

Die Kurven von Abb. 5 hängen im Anfangsteil sehr von der Dehnungsgeschwindigkeit ab. Das hat seine Ursache in der Zeitabhängigkeit der Materialeigenschaften, die für das viskoelastische Anlaufverhalten maßgebend sind; gehören doch in Abb. 5 zu einer Dehnung  $\epsilon$  für verschiedene Dehnungsgeschwindigkeiten  $\dot{\epsilon}_0$  verschiedene Meßzeiten  $t$ . Diesem Sachverhalt wird man bei Auftragung der Spannviskosität über der Zeit besser gerecht, wie das in Abb. 6 in doppelt logarithmischen Koordinaten durchgeführt worden ist. Dabei ist  $\dot{\epsilon}_0$  Parameter. Weiterhin ist eingetragen das Dreifache der Scherviskosität  $3 \eta_s(t)$ , gemessen bei  $\dot{\gamma}_0 = 0,002 \text{ sec}^{-1}$ , d.i. eine so geringe Schergeschwindigkeit, daß

Tab. 2. Kenngrößen der Spannungs-Dehnungs-Beziehungen bei Approximation durch zwei lineare Bereiche in den Auftragungen von Abb. 4 und Abb. 5. Schmelze I,  $T = 150^\circ\text{C}$

$\dot{\epsilon}_0$ [ $\text{sec}^{-1}$ ]	$\sigma_0$ [ $10^8 \text{ dyn/cm}^2$ ]	$\epsilon_1$	$E_1$ [ $10^4 \text{ dyn/cm}^2$ ]	$E_2$ [ $10^4 \text{ dyn/cm}^2$ ]	$\epsilon_2$	$[d\eta/d\epsilon]_1$ [ $10^5 \text{ dynsec/cm}^2$ ]	$[d\eta/d\epsilon]_2$ [ $10^6 \text{ dynsec/cm}^2$ ]
0,001	1,49	$\infty$	0	—	—	0	—
0,002	2,7	(3,0)	0,02	—	—	1,0	—
0,005	6,1	(2,4)	0,11	0,3	—	2,2	6,0
0,01	10,5	2,9	0,41	1,1	—	4,1	11
0,02	15	2,6	1,2	3,2	—	6,2	16
0,03	19	2,6	2,1	8,9	—	7,0	30
0,05	26	2,5	3,8	17,6	—	7,6	35
0,1	36	2,2	6,8	30,6	3,8	6,8	31
0,2	45	2,2	12,6	72	3,6	6,3	36
0,5	50	2,2	24	158	3,5	4,8	32
1	60	2,2	37	280	3,2	3,7	28

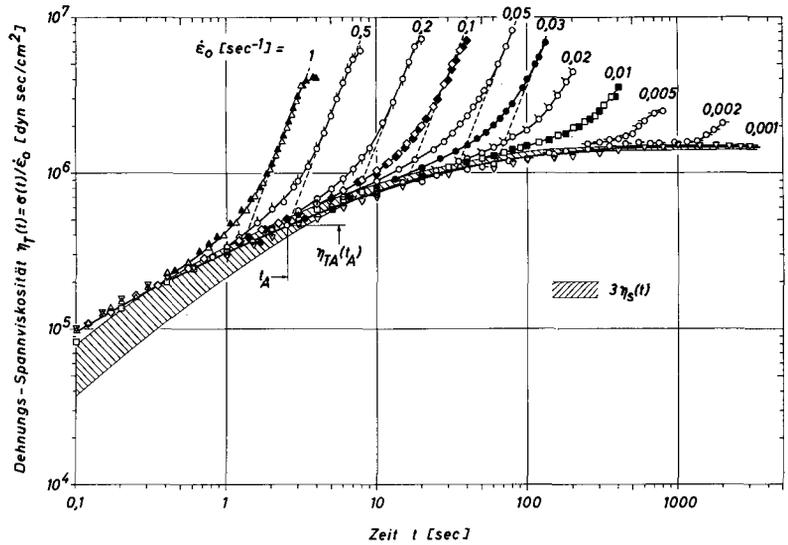


Abb. 6. Dehnungs-Spannviskosität  $\eta_T(t)$  und Vergleich mit der (linear - viskoelastischen) Scher - Spannviskosität  $\eta_s(t)$ . Schmelze I,  $T = 150^\circ\text{C}$ . Die Kurven von Abb. 5 sind entsprechend umgezeichnet in dieser Figur mit enthalten

sich die Schmelze linear-viskoelastisch verhält (8).

Bei der Messung der zeitabhängigen Scherviskosität  $\eta_s(t)$  treten im Kegel-Platte-Rotationssystem bei kurzen Meßzeiten Fehler auf, wenn das Meßelement zu „weich“ ist und die vorgegebene Drehgeschwindigkeit nicht sprunghaft einsetzt. Diese Mängel unseres Scherviskosimeters (Rheogoniometer) werden auch von anderen Autoren beklagt (9). Um den Meßfehler abzuschätzen, wurde mehrmals unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Man erhält dann das in Abb. 6 eingezeichnete schraffierte Feld. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß das Dehnungsrheometer schon wegen der großen Probenlänge  $L_0$  ein sehr hartes System für die Kraftmessung besitzt.

Der Verlauf der Dehnungs-Spannviskosität  $\eta_T(t)$  läßt sich auch bei Auftragung nach Abb. 6 durch zwei Bereiche charakterisieren: Zunächst durch einen Anfangsteil  $\eta_{TA}$  (Anlaufkurve), der bei Berücksichtigung des Fehlers der Scherviskosität dem Dreifachen der Scher-Spannviskosität  $3\eta_s(t)$  entspricht und somit innerhalb der Streuungen der Einzelmessungen der Theorie der linearen Viskoelastizität. Dabei muß, wie hier, der Scherversuch im linear-viskoelastischen Bereich erfolgt sein.

Ein wesentliches Ergebnis von Abb. 6 ist darin zu sehen, daß der Anfangsteil  $\eta_{TA}$  für alle Dehnungsgeschwindigkeiten übereinstimmt. Der bei Scherung mit zunehmender Schergeschwindigkeit bekannte Abfall der Scherviskosität (strukturviskoses Verhalten der Kunststoff-Schmelzen) hat demnach bei der Dehnungsbeanspruchung kein Analogon. Im Gegenteil zeigt der Verlauf von  $\eta_T(t)$  eine bisher nicht bekannte Erscheinung, die sich in den früheren Messungen mit niedrigeren,  $\dot{\epsilon}_0$  bereits andeutete [Abb. 11 von (1a)]:

Im Anschluß an den linear-viskoelastischen Anfangsteil  $\eta_{TA}$  steigt die Spannviskosität erneut an. Man kann nach einem gewissen Übergangsbereich von einem zweiten Bereich  $\eta_{TB}$  sprechen, der in doppelt logarithmischer Darstellung durch eine Gerade angenähert werden kann. Diese Geraden sind bei den höheren Dehnungsgeschwindigkeiten parallel, wie das in Abb. 6 deutlich zu sehen ist.

Die Steigung dieser parallelen Geraden beträgt  $n = 2,47$ . Das weist darauf hin, daß der Bereich B von Abb. 6 nicht mit dem Bereich 2 von Abb. 4 und Abb. 5 identisch ist, da letzterer in linearen Koordinaten eine Gerade ergibt, die bei Übertragung in doppelt logarithmischen Koordinaten eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben müßte. Hier kommt zum Ausdruck, daß beide Betrachtungsweisen verschiedene Approximationen des Dehnungsverhaltens darstellen. Die Meßwerte von Abb. 6 zeigen, daß die durchgezogenen Geraden Approximationen der Meßkurven durch einen Wendepunkt sind; denn besonders bei hohen  $\dot{\epsilon}_0$  wird gegen Ende der Kurven wieder ein flacherer Verlauf deutlich.

Der Anfangsbereich der Dehnungsviskosität ist für alle Dehnungsgeschwindigkeiten durch die in Abb. 6 dick ausgezogene Kurve gemittelt worden. Die Geraden von Bereich B schneiden diese mittlere Anlaufkurve zu Zeiten  $t_A$ , die den Übergang des Dehnungsverhaltens von der viskoelastischen Anlaufkurve in ein Potenzgesetz charakterisieren, vgl. die gestrichelten Geraden von Abb. 6. Mit  $n$  als Steigung dieser Geraden lautet das Potenzgesetz

$$\eta_{TB}(t)/\eta_{TA}(t) = (t_A/t_A)^n \quad [8]$$

Die Zeiten  $t_A$  sind in Tab. 3 eingetragen, dazu entsprechend Gl. [4] die Dehnungen  $\epsilon_A = \dot{\epsilon}_0 t_A$ . Für  $\dot{\epsilon}_0 < 0,03 \text{ sec}^{-1}$  ist die paral-

lele Gerade nicht mehr zu zeichnen, da noch im gekrümmten Teil des Übergangsbereiches der maximale Dehnungswert erreicht wird. Der Vergleich mit Tab. 2 läßt erkennen, daß die Werte  $\epsilon_A$  nicht mit den Werten  $\epsilon_1$  übereinstimmen.

Tab. 3. Kenngrößen der Spannviskosität bei Approximation von Abb. 6 durch die linear-viskoelastische Anlaufkurve und durch das Potenzgesetz Gl. [8]. Schmelze I,  $T = 150^\circ\text{C}$ . Der Exponent von Gl. [8] beträgt  $n = 2,47$  bei  $\dot{\epsilon}_0$  zwischen  $0,03$  und  $1 \text{ sec}^{-1}$

$\dot{\epsilon}_0$ [sec <sup>-1</sup> ]	$t_A$ [sec]	$\epsilon_A = \dot{\epsilon}_0 t_A$	$\eta_{TA} (t = t_A)$ [10 <sup>6</sup> dynsec/cm <sup>2</sup> ]
0,03	62	1,9	11,4
0,05	33	1,7	10,0
0,1	16	1,6	8,3
0,2	7,1	1,4	6,6
0,5	2,6	1,3	4,5
1	1,3	1,3	3,5

Bemerkenswert ist, daß auch bei dem sehr kleinen  $\dot{\epsilon}_0 = 0,002 \text{ sec}^{-1}$  deutliche Abweichungen von der viskoelastischen Anlaufkurve zu höheren Werten der Spannviskosität hin vorliegen. Man könnte das sogar für  $\dot{\epsilon}_0 = 0,001 \text{ sec}^{-1}$  erwarten, doch muß der experimentelle Nachweis ausgeklammert bleiben, da bei dieser Beanspruchung die Meßzeiten zu lang und die Meßgenauigkeiten wegen der sehr kleinen Meßkräfte zu groß werden.

3.3. Reversibler Dehnungsanteil  $\epsilon_R$

Um bei vorgegebener Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_0$  den Aufbau des reversiblen, elastischen Dehnungsanteils  $\epsilon_R$  mit der Verformungszeit  $t$  bzw. der Gesamtdehnung  $\epsilon$  zu erfassen, wurden weit mehr Versuche ausgeführt als bisher angegeben. Sie wurden bei verschiedenen Dehnungen  $\epsilon$  abgebrochen, und nach vollständiger Retardation der Strangabschnitte wurde mit Hilfe von Gl. [7] der reversible Dehnungsanteil  $\epsilon_R$  bestimmt. In Abb. 7 sind die Ergebnisse dieser Versuche eingetragen als Funktionen der Gesamtdehnung  $\epsilon$ . Dabei wurden auch Ergebnisse von Versuchen mit  $\epsilon > 4$  einbezogen.

Man sieht deutlich, wie sehr der reversible Dehnungsanteil mit der Dehnungsgeschwindigkeit und mit der Gesamtdehnung zunimmt. Bei  $\dot{\epsilon}_0 = 1 \text{ sec}^{-1}$  kommt die Kurve sehr nahe an die 45°-Gerade heran, die für den Fall  $\epsilon_R = \epsilon$  gilt, d. h. daß dann die gesamte Dehnung rein elastischer Natur ist. Bei  $\dot{\epsilon}_0 = 1$  und  $0,1 \text{ sec}^{-1}$  wird ein Gleichgewichtswert angenähert, der bei  $\epsilon_R = 2,34$  bzw.  $1,9$  liegen dürfte. Für die kleineren Dehnungsgeschwin-

digkeiten ist kein Einbiegen in einen Gleichgewichtswert zu erkennen. Im Gegenteil, bei  $\dot{\epsilon}_0 = 0,001 \text{ sec}^{-1}$  wird selbst nach einer Meßzeit von  $t = 3000 \text{ sec}$  der bis dahin lineare Anstieg fortgesetzt. Das ist insofern ein interessantes Ergebnis, weil es andeutet, daß unter diesen Bedingungen trotz des kon-

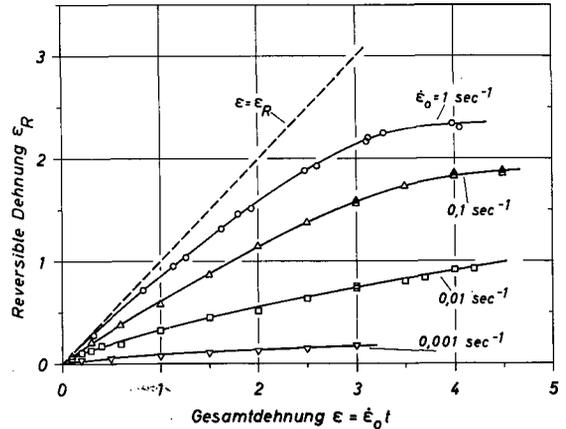


Abb. 7. Reversibler Dehnungsanteil  $\epsilon_R(\epsilon)$ ,  $\dot{\epsilon}_0 = \text{const.}$  Schmelze I,  $T = 150^\circ\text{C}$

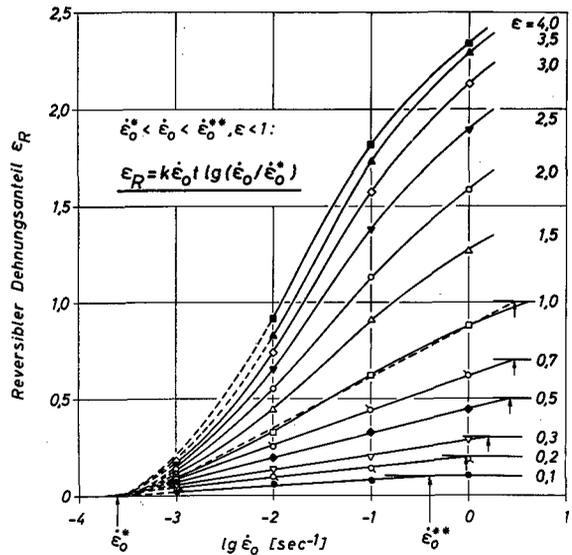


Abb. 8. Reversibler Dehnungsanteil  $\epsilon_R(\dot{\epsilon}_0)$ ,  $\epsilon = \text{const.}$  Schmelze I,  $T = 150^\circ\text{C}$

stanten Wertes der Spannung, vgl. Abb. 6, ein stationärer Zustand der Materialverformung noch nicht vorliegt.

Durch Umzeichnen von Abb. 7 erhält man Abb. 8, in der die Abhängigkeit der reversiblen Dehnung  $\epsilon_R$  von der Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_0$  für konstante Werte der Gesamtdehnung  $\epsilon$  dargestellt ist. Die halb-logarithmische Auftragung von Abb. 8 zeigt

Kurven von S-förmigem Aussehen, die bei kleinen Werten des Parameters  $\varepsilon$  in Geraden übergehen. Für kleine  $\varepsilon = \text{const.}$  gilt somit  $\varepsilon_R \sim \lg \dot{\varepsilon}_0$ . Bei Extrapolation nach kleinen  $\dot{\varepsilon}_0$  definiert der Schnittpunkt mit der Abszisse eine charakteristische untere Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}_0^*$ , unterhalb der zu erwarten steht, daß kein reversibler Dehnungsanteil existiert, so daß für  $\dot{\varepsilon}_0 < \dot{\varepsilon}_0^*$  rein viskoses Fließen vorliegt. Charakteristische obere Dehnungsgeschwindigkeiten  $\dot{\varepsilon}_0^{**}$  erhält man, wenn die Geraden nach höheren  $\dot{\varepsilon}_0$  extrapoliert werden bis zum Schnittpunkt mit den horizontalen Geraden  $\varepsilon_R = \varepsilon$ . Dann gilt für  $\dot{\varepsilon}_0 > \dot{\varepsilon}_0^{**}$ , daß die gesamte Dehnung reversibel ist, so daß drei Bereiche des Dehnungsverhaltens vorliegen:

- $\dot{\varepsilon}_0 < \dot{\varepsilon}_0^*$ : rein irreversibel ( $\varepsilon_R = 0$ )
- $\dot{\varepsilon}_0^* < \dot{\varepsilon}_0 < \dot{\varepsilon}_0^{**}$ : gemischt irreversibel und reversibel
- $\dot{\varepsilon}_0 > \dot{\varepsilon}_0^{**}$ : rein reversibel ( $\varepsilon = \varepsilon_R$ )

Die Werte  $\dot{\varepsilon}_0^*$  und  $\dot{\varepsilon}_0^{**}$  sind für kleine  $\varepsilon$  in Tab. 4 eingetragen.  $\dot{\varepsilon}_0^*$  kann für kleine  $\varepsilon$  als konstant angesehen werden, für  $\varepsilon > 0,5$  nimmt  $\dot{\varepsilon}_0^*$  zu, was daran liegen mag, daß die Approximation der S-Kurven von Abb. 8 durch Geraden und ihre Extrapolation nicht mehr erlaubt sind. Man erhält dann nur noch eine obere Grenze für  $\dot{\varepsilon}_0^*$ . Der Kurvenverlauf für größere  $\varepsilon$  legt die Vermutung nahe, daß auch für  $\varepsilon > 0,5$  die gleiche charakteristische untere Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}_0^*$  gilt, wie der durch Extrapolation für niedrige  $\varepsilon$  bestimmte Wert  $\dot{\varepsilon}_0^* \approx 2,5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ .

Sinngemäß gilt dasselbe für die obere Extrapolation. Hier müssen für  $\varepsilon > 0,5$  die  $\dot{\varepsilon}_0^{**}$ -Werte größer sein als in Tab. 4 angegeben. Bildet man das Verhältnis  $\varepsilon/\dot{\varepsilon}_0^{**}$ , dann erhält man eine charakteristische Dehnungszeit  $t^{**}$ , die nach Tab. 4 annähernd unabhängig von  $\varepsilon$  ist. Das bedeutet, daß für beliebige  $\dot{\varepsilon}_0$  die Gesamtdehnung rein reversibel wird,  $\varepsilon = \varepsilon_R$ , wenn die Versuchszeiten kürzer sind als  $t^{**} \approx 0,2 \text{ sec}$ .

Wenn nachgewiesen werden kann, daß die hier diskutierten Extrapolationen berechtigt sind, dann liefern  $\dot{\varepsilon}_0^*$  und  $t^{**}$  interessante physikalische Informationen.  $\dot{\varepsilon}_0^*$  ist dann die größte Dehnungsgeschwindigkeit, der die thermisch aktivierten Platzwechselformen in der Schmelze folgen können, ohne daß reversible Dehnungsanteile, d.h. Orientierungen im Molekülhaufwerk geweckt werden.  $\dot{\varepsilon}_0^*$  entspricht der mittleren Frequenz dieser thermisch aktivierten Platzwechsel. Der Reziprokwert  $1/\dot{\varepsilon}_0^* = t^*$  definiert eine Zeit, die als längste Relaxationszeit in der Schmelze angesehen werden kann. Ein Vergleich mit Abb. 6 bestätigt, daß bei dem hier vorliegenden  $t^* = 4000 \text{ sec}$  die viskoelastische Anlaufkurve (Spannviskosität) ihren Gleichgewichtswert erreicht hat, d.h. daß tatsächlich bei einer Dehnung im linear-viskoelastischen Bereich bei  $t = t^*$  alle viskoelastischen Relaxationsprozesse abgelaufen sind. Die aus der charakteristischen oberen Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}_0^{**}$  ermittelte charakteristische Zeit  $t^{**}$  gibt andererseits an, wie lange die temporären Molekülverhakungen wie fixierte Vernetzungen wirken.

Man kann einen Dehnungsversuch mit  $\dot{\varepsilon}_0 = \dot{\varepsilon}_0^*$  und einer Versuchszeit  $t = t^{**}$  konzipieren, so daß  $\varepsilon = \dot{\varepsilon}_0^* t^{**}$ . Diese Dehnung sollte nach den obigen Vorstellungen rein viskos und gleichermaßen rein elastisch sein. Das ist ein Widerspruch, der darauf hinweist, daß die hier durchgeführte Betrachtung erst ab einer gewissen Gesamtdehnung gilt. Der Wert des Produktes  $\dot{\varepsilon}_0^* t^{**}$  beträgt  $5 \times 10^{-3}$ , was gegenüber den hier behandelten Dehnungen als Null anzusehen ist.

In Tab. 4 sind noch die Steigungen  $\alpha$  der Geraden von Abb. 8 eingetragen, die gegeben sind durch

$$\alpha = \frac{\partial \varepsilon_R}{\partial \lg \dot{\varepsilon}_0} \tag{9}$$

Dividiert man  $\alpha$  durch den Wert des zugehörigen Parameters  $\varepsilon$ , so zeigt Tab. 4 eine von  $\varepsilon$  unabhängige Konstante  $k$ :

$$k = \alpha/\varepsilon = \text{const.} \tag{10}$$

Tab. 4. Charakteristische Kenngrößen für die Kopplung zwischen  $\varepsilon_R$  und  $\dot{\varepsilon}_0$  bzw.  $\varepsilon = \dot{\varepsilon}_0 t$  für kleine Gesamtdehnungen  $\varepsilon < 1$ . Schmelze I,  $T = 150^\circ\text{C}$

$\varepsilon$	$\dot{\varepsilon}_0^*$ [sec <sup>-1</sup> ]	$\dot{\varepsilon}_0^{**}$ [sec <sup>-1</sup> ]	$t^{**} = \varepsilon/\dot{\varepsilon}_0^{**}$ [sec]	$\alpha = \partial \varepsilon_R / \partial \lg \dot{\varepsilon}_0$	$k = \alpha/\varepsilon$
0,1	$2,4 \times 10^{-4}$	0,4	0,25	0,03	0,30
0,2	$1,6 \times 10^{-4}$	0,95	0,21	0,052	0,26
0,3	$2,4 \times 10^{-4}$	1,6	0,19	0,078	0,26
0,5	$2,8 \times 10^{-4}$	2,7	0,19	0,124	0,25
0,7	$3,6 \times 10^{-4}$	3,0	0,23	0,183	0,26
1,0	$4,5 \times 10^{-4}$	> 3	< 0,33	$\approx 0,262$	$\approx 0,26$
	$\dot{\varepsilon}_0^* \approx 2,5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$		$t^{**} \approx 0,2 \text{ sec}$		$k = 0,26$

Gl. [9] und [10] liefern den Ansatz

$$\varepsilon_R = k \varepsilon \lg \dot{\varepsilon}_0 + f(\varepsilon). \quad [11]$$

Dabei ist  $f(\varepsilon)$  zunächst eine beliebige Funktion, die nur von  $\varepsilon$ , nicht jedoch von  $\dot{\varepsilon}_0$  abhängt.  $f(\varepsilon)$  läßt sich leicht eliminieren, da für  $\varepsilon < 1$  und  $\dot{\varepsilon}_0 = \dot{\varepsilon}_0^*$  der elastische Dehnungsanteil verschwindet,  $\varepsilon_R = 0$ . Man erhält

$$\varepsilon_R = k \varepsilon \lg (\dot{\varepsilon}_0 / \dot{\varepsilon}_0^*) = k \dot{\varepsilon}_0 t \lg (\dot{\varepsilon}_0 / \dot{\varepsilon}_0^*). \quad [12]$$

Gl. [12] stellt die Verbindung her zwischen der reversiblen, elastischen Dehnung  $\varepsilon_R$  und den Versuchsparametern  $\dot{\varepsilon}_0$  und  $t$  in dem Bereich des gemischt irreversiblen und reversiblen Dehnungsverhaltens, wenn  $\varepsilon$  nicht zu groß ist ( $\varepsilon < 1$ ) und  $t > t^{**}$ . In diesem Kopplungsgesetz Gl. [12] treten zwei Materialparameter auf, nämlich die bereits diskutierte charakteristische untere Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}_0^*$  und die Konstante  $k$ , die als viskoelastischer Kopplungsparameter bezeichnet werden soll und die für die vorliegende Schmelze I den Wert  $k = 0,26$  besitzt.

Für  $\dot{\varepsilon}_0 = \dot{\varepsilon}_0^{**}$  ist  $\varepsilon_R = \varepsilon$ , und aus Gl. [12] wird  $\lg (\dot{\varepsilon}_0^{**} / \dot{\varepsilon}_0^*) = 1/k$ . Der Vergleich mit Tab. 4 zeigt, daß diese Bedingung im Rahmen der hier möglichen Genauigkeit befriedigend erfüllt ist.

#### 4. Vergleich verschiedener Polyäthylen-schmelzen

In diesem Abschnitt soll das Verhalten von drei verzweigten Polyäthylenen verschiedener Molekulargewichte (Schmelzen I–III) und eines linearen Polyäthylens (Schmelze IV) verglichen werden. Dazu wurden Messungen mit dem Dehnungsrheometer bei einer Dehnungsgeschwindigkeit von  $\dot{\varepsilon}_0 = 0,1 \text{ sec}^{-1}$  und zusätzliche Untersuchungen mit dem Dehnungstester (vgl. Abschnitt 2.2) ausgeführt. Die Spezifikationen der Schmelzen I–IV sind in Tab. 1 gegeben.

##### 4.1. Spannungs-Dehnungs-Beziehungen

Die Spannungs-Dehnungs-Beziehungen zeigt Abb. 9. Alle drei verzweigten PE weisen nach einem flachen Bereich 1 den als Bereich 2 eingeführten steileren Verfestigungsbereich auf. Allerdings sind die Unterschiede in den Absolutwerten wegen des verschiedenen Molekulargewichts bzw. der verschiedenen Viskosität  $\eta_0$  beträchtlich. Bei dem linearen PE, Schmelze IV, fehlt offensichtlich dieser Bereich 2.

Bei Schmelze IV streuen jedoch die einzelnen Dehnungsdiagramme, was einmal an der noch nicht befriedigenden Herstellung von homogenen Strängen aus Linearpolyäthylen liegt, andererseits am Fehlen des

Bereichs 2 selbst, der hinsichtlich der Homogenität der Verformung eine stabilisierende Wirkung bei der Dehnung der strangförmigen Proben ausübt. Bei großen Dehnungen ( $\varepsilon = 3$ ) ist die Homogenität der Verformung bei Linear-PE ungleich schlechter als bei verzweigtem PE; für  $\varepsilon > 3$  war es bislang bei Schmelze IV nicht möglich, einen Strang mit ausreichender Homogenität zu verformen. Der Streubereich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme für Schmelze IV ist in Abb. 9 schraffiert.

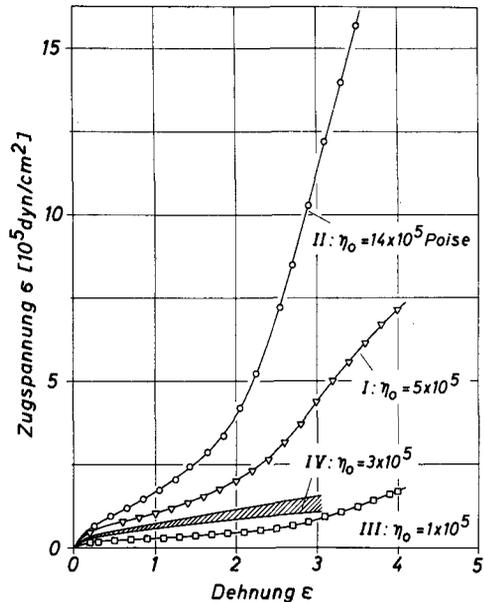


Abb. 9. Spannungs-Dehnungs-Diagramm für verschiedene PE-Schmelzen, Tab. 1. Meßbedingungen:  $\dot{\varepsilon}_0 = 0,1 \text{ sec}^{-1}$ ,  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\eta_0$  gibt den linear-viskoelastischen Gleichgewichtswert der Scherviskosität an. Bei Linear-PE (Schmelze IV) ist der Streubereich mehrerer Einzelmessungen eingetragen

Vergleicht man bei größeren Dehnungen  $\varepsilon$  die Spannungen der verschiedenen Proben, dann verhalten sie sich ähnlich wie die Viskositäten  $\eta_0$ . Daher ist für einen Vergleich des Dehnungsverhaltens die normierte Auftragung nach Abb. 10 angebracht, wobei der Normierungsfaktor  $3 \eta_0$  verwendet wird, d. i. der Gleichgewichtswert der Dehnungs-Spannviskosität bei kleinen Dehnungsgeschwindigkeiten ( $\dot{\varepsilon}_0 \rightarrow 0$ ). Für  $\eta_0$  wurden die am Granulat (Ausgangsmaterial für die Strangherstellung) gemessenen Werte verwendet. Bei Schmelze IV wurden an dem als Meßprobe verwendeten Strangmaterial deutlich größere Werte  $\eta_0$  gemessen als in Tab. 1 angegeben. Das mag die Ursache sein, daß bei Schmelze IV in Abb. 10 Werte  $\eta_T / 3 \eta_0 > 1$  auftreten.

Nach Abb. 10 verlaufen die Kurven im Anfangsbereich wegen der unterschiedlichen Relaxationseigenschaften der Schmelzen (unterschiedliches  $\eta_0$ ) verschieden. Doch stimmen bei den Schmelzen I–III im Bereich 2 die Steigungen und sogar die Absolutwerte

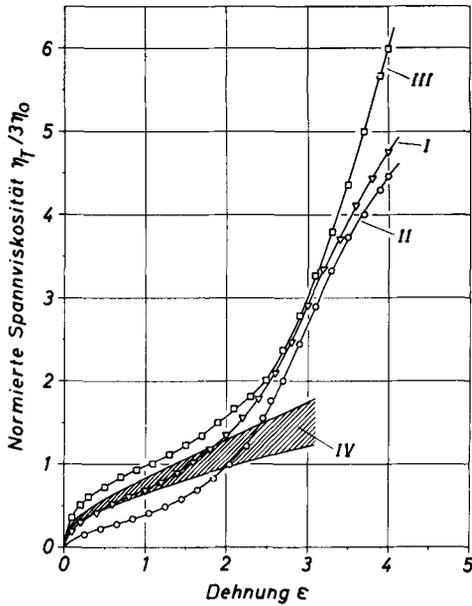


Abb. 10. Normierte Dehnungs-Spannviskosität  $\eta_T/3\eta_0$ ; ungezeichnete Kurven von Abb. 9. Der Normierungsfaktor  $3\eta_0$  entspricht dem Gleichgewichtswert der Spannviskosität bei linear-viskoelastischer Beanspruchung, vgl. Abb. 6

$\eta_T(\epsilon)/3\eta_0$  nahezu überein. Auch aus dieser Darstellung folgt, daß allem Anschein nach das lineare PE, Schmelze IV, diesen Bereich 2 nicht aufweist. Für die Schmelzen I–III wird mit zunehmender Viskosität  $\eta_0$  der Übergang zu dem wieder flacheren Bereich 3 stärker ausgeprägt: Schmelze III besitzt einen solchen Übergang im untersuchten Dehnungsbereich überhaupt nicht, bei Schmelze II ist am Ende der Verfestigungskurve die Abweichung von dem extrapolierten Bereich 2 am größten.

4.2. Ergebnisse mit dem Dehnungstester

Abb. 11 enthält die mit dem Dehnungstester bestimmten technischen Dehnungsdiagramme, und zwar für jede Schmelze doppelt, um die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen zu demonstrieren. Dabei gilt für die verzweigten Polyäthylene, daß mit zunehmender Viskosität  $\eta_0$  die Kraft beim Dehnen größer, die Dehnbarkeit, d.h. die Drehzahl der Abzugsvorrichtung bei Abriß des schmelzflüssigen Fadens, dagegen kleiner wird. Tab. 5 gibt die Mittelwerte der Zugkraft (Maß für die Zugfestigkeit) und der Drehzahl bei Abriß der Schmelze (Maß für die „Dehnbarkeit“) an. Bemerkenswert ist das Verhalten des Linear-Polyäthylens, Schmelze IV: Die Zugkraft ist noch kleiner als bei der niedrigviskosen Schmelze III (verzweigtes PE); dabei ist die Ausziehbarkeit von Schmelze IV derart groß, daß sie die z. Z. maximale Drehzahl der vorhandenen Meßanordnung übersteigt.

Tab. 5. Mittlere Zugkraft („Zugfestigkeit“) und mittlere Maximalgeschwindigkeit der Abzugsvorrichtung („Dehnbarkeit“ = „Ausziehbarkeit“) bei Abriß der Schmelze im Dehnungstester

Schmelze	I	II	III	IV
Zugkraft $\bar{F}$ [pond]	13,5	19	5,5	3,6
Max. Drehzahl $\bar{n}$	40	23	68	> 330

Wenn die Beanspruchung der Schmelzen im Dehnungstester – insbesondere wegen der nicht konstanten Temperatur – auch nicht so fixiert ist wie im Dehnungsrheometer, so ergänzen sich die Ergebnisse von Abb. 9 und Abb. 11 insofern, als die Unterschiede im

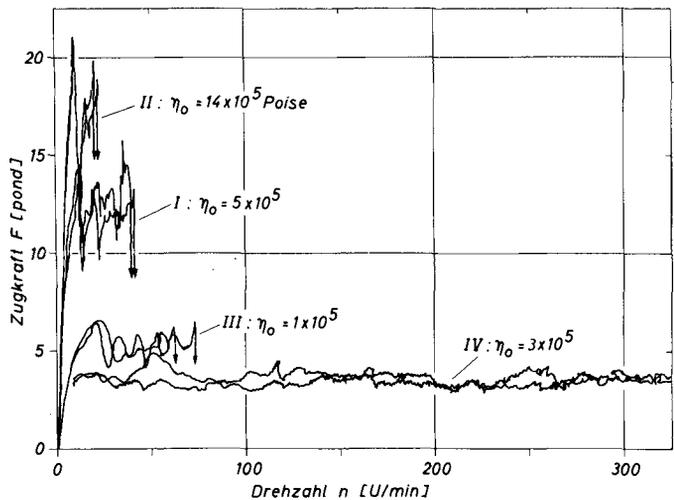


Abb. 11. Technische Dehnungsdiagramme, gemessen mit Dehnungstester bei 150 °C

Dehnungsverhalten des verzweigten und des linearen Polyäthylens deutlich zum Ausdruck kommen. Was wegen der Streuung der Einzelmessungen beim Linearpolyäthylen nach Abb. 9 und 10 angedeutet ist, wird durch den Verlauf der Kurven von Abb. 11 bestätigt, nämlich daß bei Linearpolyäthylen die Spannungen bei großen Dehnungen weit geringer sind als bei einem vergleichbaren verzweigten Polyäthylen. Das liegt offensichtlich daran, daß beim Linearpolyäthylen der Verfestigungsbereich 2 nicht auftritt. Somit ist dessen Existenz beim verzweigten Polyäthylen der Verzweigungsstruktur dieser Substanzklasse zuzuschreiben.

## 5. Diskussion

Nach den vorliegenden Ergebnissen wird die Zeitabhängigkeit des Dehnungsverhaltens der hier ausführlich untersuchten Polyäthylen-Schmelze I durch die Dehnungs-Spannviskosität  $\eta_T(t)$  als viskoelastische Materialfunktion beschrieben. Die Dehnungs-Spannviskosität entspricht bei nicht zu großen Dehnungen der Theorie der linearen Viskoelastizität: Sie ist dann unabhängig von der Dehnungsgeschwindigkeit und gleich dem Dreifachen der Scher-Spannviskosität. Das zeigt zusätzlich, daß das *Henckysche* Dehnungsmaß der hier behandelten Problematik angepaßt ist.

Für den Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Diagramme ist wesentlich, daß die Messungen mit der Bedingung  $\dot{\epsilon}_0 = \text{const.}$  durchgeführt wurden. Bei Polyisobutylene-Schmelzen wurde gefunden (6), daß die Spannung nach Durchlaufen eines Maximums mit zunehmender Zeit abnimmt. Diese Abnahme erscheint apparativ bedingt, weil mit konstanter Klemmenabzugsgeschwindigkeit gearbeitet wurde, wodurch die Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_0$  während eines Versuchs stetig absinkt. Tatsächlich zeigen neuere Untersuchungen am gleichen Material den stetigen viskoelastischen Anlauf mit einem Einbiegen in einen horizontalen Spannungswert, wenn die Bedingung  $\dot{\epsilon}_0 = \text{const.}$  eingehalten wird (10).

Die bei einer bestimmten Dehnung einsetzende starke Verfestigung der Schmelze des verzweigten Polyäthylens über den Gleichgewichtswert  $3\eta_0$  des linear-viskoelastischen Verhaltens hinaus, ist oberhalb einer gewissen Grenzdehnungsgeschwindigkeit nahezu unabhängig von  $\dot{\epsilon}_0$ , wenn  $\eta_T$  über der Dehnung  $\epsilon$  und nicht über der Zeit  $t$  aufgetragen wird. Daraus folgt, daß zu Beginn der Dehnung das linear-viskoelastische Verhalten das stark zeitabhängige Geschehen beherrscht, daß jedoch für den anschließenden Bereich 2 die Gesamtdehnung und nicht mehr

die Zeit maßgebend ist. Da nach Abb. 10 die Existenz des Verfestigungsbereichs 2 durch die Verzweigungsstruktur des Polyäthylens bestimmt zu sein scheint, so liegt die Erklärung nahe, daß nach einer gewissen gegenseitigen Abgleitung der Moleküle die Verzweigungsstellen feste Verhakungen bilden, die zu einem starken Anstieg der Spannung bei weiterer Verformung führen. Das Einsetzen dieser zusätzlichen Verfestigung findet bei einer bestimmten Gesamtdehnung statt, die mit dem Abstand der Verzweigungsstellen korrelieren wird. Bei Linearpolyäthylen liegt allem Anschein nach diese zusätzliche Verfestigung nicht vor. Diese Aussage wird von *Cogswell* bestätigt, der Dehnungsversuche an verschiedenen Polymer-Schmelzen unter konstanter Zugspannung  $\sigma(t) = \text{const.}$  ausgeführt hat (11).

Von großer Bedeutung ist das Ergebnis, daß bei Dehnungsbeanspruchung keine Viskositätsabnahme mit zunehmender Dehnungsgeschwindigkeit auftritt, während sie bei Scherbeanspruchung mit zunehmender Schergeschwindigkeit stark ausgeprägt ist (12). Das wirft ein neues Licht auf die Frage der Strukturviskosität bei Scherbeanspruchung, die möglicherweise durch eine Entknäuelung der Polymer-Schmelze (zeitliche Abnahme der Verschlaufungs- bzw. Verhakungsdichte) infolge der Rotationskomponente des Geschwindigkeitsfeldes bewirkt wird. Darauf weisen auch die ausgeprägten Maxima der Schub- und Normalspannungskomponenten des Spannungszustandes zu Beginn der Scherung hin, wenn die Meßapparatur hart genug ist, um diese stark zeitabhängigen Effekte richtig zu erfassen (8, 13, 14). Derartige Maxima des Spannungszustandes wurden bisher bei Dehnungsbeanspruchung nie beobachtet.

Hier ist anzufügen, daß die von *Vinogradov et al.* (10) bei PIB gefundenen Maxima im zeitlichen Verlauf der Dehnungviskosität auf einer anderen Definition dieser Größe beruhen, und zwar beziehen diese Autoren die Spannung  $\sigma$  auf den dissipativen Teil  $\dot{\epsilon}_v$  der zeitlich konstant gehaltenen gesamten Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_0$ .  $\dot{\epsilon}_v$  nimmt dabei allmählich zu auf einen Gleichgewichtswert. Wenn der Gleichgewichtswert von  $\dot{\epsilon}_v$  erst nach dem Gleichgewichtswert der Spannung  $\sigma$  erreicht wird, dann hat das eine zeitliche Abnahme und damit die Ausbildung eines Maximums im Verhältnis  $\sigma/\dot{\epsilon}_v$  zur Folge. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Definition Gl. [1] bezieht die Spannung auf die gesamte Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_0$ . Dadurch ist bei geringer Beanspruchung der Anschluß an die Theorie der linearen Viskoelastizität gegeben, vgl. Gl. [2]. Im nicht-linearen Bereich sind mit dieser Definition die Ergebnisse sehr einfach durch Abb. 6 zu beschreiben. Auch im Fall der Scherung ist es üblich, die Schubspannung  $p_{12}$  auf die gesamte Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_0$  zu beziehen und nicht auf den dissipativen Anteil  $\dot{\gamma}_o = \dot{\gamma}_0 - \dot{\gamma}_R$  allein.

Die Untersuchung der reversiblen Dehnungsanteile  $\varepsilon_R$  liefert in Form der Grenzdehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}_0^*$  und der Zeit  $t^{**}$  innere Parameter der Schmelze, die einmal der mittleren Frequenz der thermisch aktivierten Platzwechsel der Molekülsegmente und zweitens der Zeitdauer entsprechen, innerhalb der die Molekülverhakungen wie fixierte Vernetzungen wirken. Entsprechende Vorversuche mit den Schmelzen II und III deuten an, daß die bei Schmelze I gefundene Gesetzmäßigkeit Gl. [12] auch bei Schmelze III zu gelten scheint, doch nicht mehr in der gleichen Form bei der höhermolekularen Schmelze II. Gl. [12] verbindet bei Schmelze I den reversiblen Dehnungsanteil mit den Beanspruchungsgrößen  $\dot{\varepsilon}_0$  und  $\varepsilon$  bzw.  $t$ , wobei der Materialparameter  $k$  die Kopplung zwischen diesen Größen übernimmt. Der reversible, elastische Dehnungsanteil  $\varepsilon_R$  entspricht der Molekülorientierung, die auf diese Weise von der vorausgegangenen „rheologischen Vorgeschichte“ abhängt.

## 6. Anhang: Einfluß der Grenzflächenspannung

Bei der Diskussion des Dehnungsrheometers wurde nicht berücksichtigt, daß während der Dehnung eine frische Grenzfläche zwischen der Polyäthylen-Schmelze und dem Silikonöl gebildet wird. In der Folge wird mit den Angaben von Roe (15) über die Grenzflächenspannung zwischen Polyäthylen-Schmelze und Polydimethylsiloxan dargelegt, daß der dazu erforderliche zusätzliche Energieanteil gering ist und vorerst vernachlässigt werden kann. Dabei wird ein Weg gezeigt, wie dieses Problem experimentell zu klären ist.

Um für das Dehnungsrheometer die zeitliche Zunahme der Grenzfläche  $dG/dt$  einer strangförmigen Probe abzuleiten, geht man von der Länge  $L_0$  und dem Radius  $a_0$  aus, die die Dimensionen des Strangs z. Z.  $t = 0$  bezeichnen. Aus der Ausgangslänge  $L_0$  wird bei  $t > 0$  eine Länge  $L$ , deren Entstehen so zu denken ist, daß an den „rotierenden Klemmen“ nur gezogen wird, ohne daß sich die Querschnittsform ändert. Die Probe besteht dann aus einem Mittelstück mit der Länge  $L_0$  und dem Radius  $a = a_0 \exp(-\dot{\varepsilon}_0 t/2)$  und zwei Stücken außerhalb der beiden Klemmen von weiterhin kreisförmigem Querschnitt, deren Radius von den Klemmstellen nach außen von  $a_0 \exp(-\dot{\varepsilon}_0 t/2)$  auf  $a_0$  zunimmt. Die Annahme, daß außerhalb der Klemmstellen der Querschnitt weiterhin kreisförmig bleibt, entspricht zwar nicht dem experimentellen Sachverhalt, erscheint aber für die folgende Ableitung gerechtfertigt, da die Querschnittsänderung durch Quermomente des Antriebs bewirkt wird und nicht durch die gemessene Zugkraft in der Längsrichtung des Stranges. Der Einfachheit halber wird noch angenommen, daß nur an einer Klemme gezogen wird. Die auf diesen Annahmen beruhende Rechnung ergibt für die Grenzfläche z. Z.  $t$ :

$$G = 2 \pi a_0 L_0 [2 - \exp(-\dot{\varepsilon}_0 t/2)]. \quad [13]$$

Die Ableitung nach der Zeit liefert

$$dG/dt = \pi a_0 L_0 \dot{\varepsilon}_0 \exp(-\dot{\varepsilon}_0 t/2) = \pi \dot{\varepsilon}_0 a L_0. \quad [14]$$

Die bei Dehnung der Schmelze pro Zeiteinheit zugeführte Energie wird für die Energiedissipation (viskoses

Fließen), für die elastische Deformation und für die Bildung der zusätzlichen Oberfläche benötigt. Faßt man die beiden ersten Anteile als Deformationsenergie-dichte pro Zeiteinheit  $\sigma_{\text{def}} \dot{\varepsilon}$  zusammen, dann wird für die pro Zeiteinheit geleistete Arbeit  $A$

$$dA/dt = \sigma \dot{\varepsilon}_0 \pi a^2 L_0 = \sigma_{\text{def}} \dot{\varepsilon} \pi a^2 L_0 + \alpha \pi \dot{\varepsilon}_0 a L_0. \quad [15]$$

Dabei ist  $\alpha$  die Grenzflächenspannung. Aus dieser Relation wird das Verhältnis der Deformationsenergie-zur Gesamtenergie-dichte gebildet. Man erhält

$$\sigma_{\text{def}} \dot{\varepsilon} / \sigma \dot{\varepsilon}_0 = \sigma_{\text{def}} / \dot{\varepsilon}_0 = 1 - \frac{\alpha}{a \sigma} \approx 1 - \frac{\alpha}{a \eta_T \dot{\varepsilon}_0}. \quad [16]$$

Nach Roe beträgt  $\alpha \approx 5$  dyn/cm. Nehmen wir für die Schmelze I den ungünstigsten Fall ( $\dot{\varepsilon}_0 = 0,001 \text{ sec}^{-1}$ ), dann wird bei einer sehr dünnen Probe ( $a = 0,1 \text{ cm}$ ) und  $\eta_T \approx 10^6$  Poise  $\sigma_{\text{def}} / \dot{\varepsilon}_0 = 0,95$ , d. h. in diesem Fall beträgt der Einfluß der Grenzflächenspannung auf die bisher diskutierten Meßergebnisse rund 5%. Das entspricht der Streuung der Meßwerte, die auch bei Untersuchungen mit dem Scherviskosimeter gefunden wird.

Gl. [16] weist darauf hin, daß bei niedrigviskoseren Schmelzen die Grenz- bzw. die Oberflächenspannung durchaus ins Spiel kommen kann. Sie gibt auch den Weg an, wie die Grenzflächenspannung mit dem Dehnungsrheometer zu bestimmen ist, nämlich durch Messung von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen mit verschiedenen dicken Proben bei sonst gleichen Bedingungen.

— — —

An der Weiterentwicklung des Dehnungsrheometers, an der Durchführung und Auswertung der Messungen waren die Herren B. Kienle, F. Landmesser, M. Reuther und F. Scherr beteiligt. Herr Dr. F. Ramsteiner und Herr H. Schroeck haben sich um die Herstellung der Stränge aus Linear-PE bemüht. Herr Dr. W. Ball besorgte die GPC-Messungen und Herr Dr. P. Simak die Ultrarot-Untersuchung. Den vorgenannten Herren sei für ihre Hilfe beim Zustandekommen dieser Arbeit gedankt. Herrn Dr. H. Baur danke ich für wertvolle Diskussionen.

### Zusammenfassung

In einem Dehnungsrheometer werden Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Polyäthylen-Schmelzen bei 150 °C und bei konstanter Dehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}_0$  gemessen ( $\dot{\varepsilon}_0$  zwischen 0,001 und 1  $\text{sec}^{-1}$ ). Weiterhin wird der reversible (elastische) Dehnungsanteil bestimmt. Messungen mit einem „Dehnungstester für Kunststoff-Schmelzen“ ergänzen die Ausführungen.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß bei Dehnung mit zunehmender Verformungsgeschwindigkeit die Dehnungviskosität nicht abnimmt, im Gegensatz zu dem bekannten strukturrheologischen Verhalten bei Scherung. Bei Dehnungen bis zu  $\varepsilon = 1$  kann das Verhalten unabhängig von  $\dot{\varepsilon}_0$  beschrieben werden, wenn als viskoelastische Materialfunktion die „Dehnungs-Spannviskosität“  $\eta_T(t) = \sigma(t)/\dot{\varepsilon}_0$  betrachtet wird. In diesem Bereich von  $\varepsilon$  gilt dabei die Beziehung  $\eta_T(t) = 3 \eta_s(t)$  mit  $\eta_s(t)$  als zeitabhängige Scherviskosität im linear-viskoelastischen Bereich.

Bei größeren Dehnungen und nicht zu kleinen Dehnungsgeschwindigkeiten zeigt verzweigtes Polyäthylen eine zusätzliche Spannungszunahme. In dem Bereich dieser zusätzlichen Verfestigung ist das Verhalten im wesentlichen eine Funktion der Dehnung  $\varepsilon$  und fast unabhängig von  $\dot{\varepsilon}_0$ . Die zusätzliche Verfestigung scheint eine Folge der Verzweigungsstruktur des verzweigten Polyäthylens zu sein, da bei Linear-PE ein derartiger Verlauf des Spannungs-Dehnungs-Diagramms nicht beobachtet wird.

Die Betrachtung des reversiblen Dehnungsanteils  $\varepsilon_R$  zeigt bei der ausführlich untersuchten Schmelze I (verzweigtes PE) drei verschiedene Bereiche: Unterhalb einer Grenzdehnungsgeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}_0^*$  ist  $\varepsilon_R = 0$ , unterhalb einer Versuchszeit  $t^{**}$  ist  $\varepsilon_R = \varepsilon$ . Im dazwischenliegenden Bereich treten elastische und viskose Dehnungsanteile auf,  $\varepsilon = \varepsilon_R + \varepsilon_v$ , wobei für niedrige  $\dot{\varepsilon}$  gilt, daß  $\varepsilon_R \sim \lg \dot{\varepsilon}_0$ . Die Grenze  $\dot{\varepsilon}_0^*$  wird der Frequenz der thermisch aktivierten Platzwechsel zugeordnet,  $t^{**}$  erscheint als Zeit, innerhalb der die Verhakungen wie fixierte Vernetzungen wirken.

In dem Anhang wird der Einfluß der Grenzflächen-spannung zwischen PE-Schmelze und Silikonöl auf die Ergebnisse der Dehnungsversuche diskutiert.

#### Summary

Stress-strain relations for different PE melts are measured at 150 °C in an extensional rheometer under the condition of a constant extensional strain rate  $\dot{\varepsilon}_0$  ( $\dot{\varepsilon}_0$  between 0,001 and 1 sec<sup>-1</sup>). Further, the recoverable (elastic) portion  $\varepsilon_R$  of the total strain  $\varepsilon$  ( $\varepsilon$  in Hencky's measure) is determined and additional measurements with a "tensile tester for polymer melts" are described.

The results show clearly that in extension there is no decrease of the tensile viscosity with increasing deformation rate, in contrast to the well-known pseudoplastic behaviour in shear. Within total strains  $\varepsilon < 1$  the tensile behaviour can be described independently from  $\dot{\varepsilon}_0$  by means of a viscoelastic material function called "stressing viscosity"  $\eta_T(t) = \sigma(t)/\dot{\varepsilon}_0$ . In this range of  $\varepsilon$  the relation  $\eta_T(t) = 3 \eta_s(t)$  holds, where  $\eta_s(t)$  is the stressing viscosity in shear in the linear viscoelastic range. For larger tensile strains  $\varepsilon$  and not too small  $\dot{\varepsilon}_0$  branched PE shows a remarkable increase in stress. This "work-hardening" behaviour is mainly a function of  $\varepsilon$  and almost independent from  $\dot{\varepsilon}_0$ . This additional hardening seems to be due to the branches in branched PE, because linear PE does not show this effect.

The discussion of the recoverable tensile strain  $\varepsilon_R$  gives three regions of tensile rate: Below a critical  $\dot{\varepsilon}_0^*$  there is  $\varepsilon_R = 0$ . At times shorter than  $t^{**}$  the equation

$\varepsilon_R = \varepsilon$  is valid. Within these limits both elastic and viscous portions of the total strain  $\varepsilon = \varepsilon_R + \varepsilon_v$  exist.  $\dot{\varepsilon}_0^*$  may correlate with the frequency of the thermally activated position changes of the molecular segments.  $t^{**}$  is assumed to be the time for the entanglements to act as fixed cross-links.

In the appendix the influence of the interface tension between PE melt and silicone oil on the results of the tensile experiments is discussed.

#### Literatur

- 1 a) Meißner, J., Rheol. Acta **8**, 78 (1969), sowie DOS 1922414.
- 1 b) Meißner, J., DOS 1904079.
- 2) Ferry, J. D., Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley, New York 1961.
- 3) Tschoegl, N. V., Kolloid-Z. **174**, 113 (1961).
- 4) Giesekus, H., Proc. 4th Internat. Congr. Rheol. 1963, Band **3**, 15, Interscience, New York 1965.
- 5) DIN 53 735, ASTM: D 1238-65 T.
- 6) Vinogradov, G. V., A. I. Leonov und A. N. Prokunin, Rheol. Acta **8**, 482 (1969).
- 7) Zidan, M., Rheol. Acta **8**, 89 (1969).
- 8) Meißner, J., Kunststoffe **57**, 702 (1967).
- 9) Batchelor, J., J. P. Berry und F. Horsfall, Rheol. Acta **8**, 221 (1969).
- 10) Vinogradov, G. V., B. V. Radushkevich und V. D. Fikhman, J. Polymer Sci., A-2, **8**, 1 (1970).
- 11) Cogswell, F. N., Rheol. Acta **8**, 187 (1969).
- 12) Semjonow, V., Adv. Polymer Sci. **5**, 387 (1968).
- 13) Pollett, W. F. O., Brit. J. Appl. Phys. **6**, 199 (1965).
- 14) Hellwege, K.-H., W. Knappe, F. Paul und V. Semjonow, Rheol. Acta **6**, 165 (1967).
- 15) Roe, R.-J., J. Coll. Interface Sc. **31**, 228 (1969).

Anschrift des Verfassers:

Dr. Joachim Meißner  
BASF, Meß- und Prüflaboratorium  
6700 Ludwigshafen am Rhein