

Viscositätsprobleme bei hochpolymeren Stoffen¹⁾

Von Dr. F. PATAF

Aus der techn. Abteilung Verfahrenstechnik der I.G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst a. M.

Einleitung.

Wenn man von Viscositätsproblemen an Hochpolymeren hört, so denkt man unwillkürlich an starre oder bewegliche Makromoleküle und damit an Arbeiten, in denen aus der Messung der Viscosität Aussagen über Größe und Gestalt von Hochpolymeren gemacht werden. Die folgenden Ausführungen sollen diese Fragen nicht berühren; denn ein unmittelbares Viscositätsproblem liegt in allen diesen Fällen nicht vor, da die Viscosität in so verdünnten Lösungen der Hochpolymeren gemessen wird, daß ihre Größe eindeutig und genau festgelegt werden kann. Nur die Aussagen aus dieser Messung sind problematisch. Die folgenden Ausführungen befassen sich vielmehr mit hochviscosen Systemen von Hochpolymeren, wie sie uns in den Kunststoffemulsionen, Farbpasten, Lacken, in verschiedenen technischen Prozessen, wie z. B. dem Spinnprozeß, entgegentreten und zeigen, daß bei diesen Systemen die Messung der Viscosität zum Problem wird und jeder Fortschritt entscheidend an den Meßmöglichkeiten hängt. Um aber auch eine ungefähre Vorstellung von dem Ziel der Viscositätsforschung zu vermitteln, sei daran anschließend über Elastizitätsmessungen an festen Hochpolymeren bis zu kurzen Beanspruchungszeiten berichtet. Diese Versuche ergeben ein bei weitem genaueres Bild über das viscose Verhalten von Hochpolymeren, als es aus Messungen an flüssigen Systemen heute zu gewinnen ist.

Messung der Zähigkeit von strukturviscosen Stoffen.

Unter Viscosität oder Zähigkeit einer Flüssigkeit versteht man ihren Reibungskoeffizienten. Man definiert ihn nach *Newton* so, daß man sich in der Flüssigkeit eine 1 cm^2 große Flüssigkeitsschicht festgehalten und in einer anderen gleich großen in einem bestimmten Abstand mit bestimmter Geschwindigkeit bewegt denkt. Dann ist die Kraft, die für die Bewegung notwendig ist, um so größer, je größer der Geschwindigkeitsanstieg von der ruhenden zur bewegten Fläche ist, und der Proportionalitätsfaktor ist der innere Reibungskoeffizient oder die Zähigkeit.

Es gilt

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \text{ bzw. } dv/dx = \tau/\eta \quad (1)$$

wenn τ die Kraft oder Schubspannung, die an der bewegten Fläche angreift, und dv/dx der Geschwindigkeitsanstieg oder das Geschwindigkeitsgefälle ist.

Die Einheit von η wird Poise genannt und ist gegeben, wenn die Schubspannung in Größe von 1 dyn auf der Flächeneinheit von 1 cm^2 angreift und die Geschwindigkeit von 1 cm/s bei einem Flächenabstand von 1 cm hervorruft. Das *Newton*sche Reibungsgesetz fordert also, daß die Schubspannung dem Geschwindigkeitsgefälle proportional ist. Doppelte Geschwindigkeit gibt unter sonst gleichen Bedingungen doppelte Schubspannung. Alle die Flüssigkeiten, die dieses Gesetz befolgen — das sind praktisch alle einfachen Flüssigkeiten —, werden normale *Newton*sche oder idealviscose Flüssigkeiten genannt und sind dadurch charakterisiert, daß ihr Fließen mit Hilfe einer einzigen Stoffkonstante, nämlich der Zähigkeit, beschrieben werden kann.

Die Stoffsysteme, die im folgenden betrachtet werden sollen, befolgen das *Newton*sche Gesetz nicht. Man bezeichnet sie nach *Wo. Ostwald* mit dem Sammelbegriff strukturviscos²⁾. Der Name besagt nur, daß als Grund für das Auftreten von Strukturviscosität in allen Fällen eine ausgeprägte Struktur des viscosen Systems anzusehen ist. Ihr Zähigkeitsverhalten kann nicht mehr durch eine Stoffkonstante wiedergegeben werden. Je nach der wirkenden Schubspannung zeigen sie verschiedene Reibung. Sie folgen damit anderen Reibungsgesetzen als denen von *Newton* für idealviscose Flüssigkeiten.

Bevor darauf eingegangen wird, sollen kurz die verschiedenen Viscositätsanomalien

¹⁾ Nacheinem Vortrag vor der Münchener Chemischen Gesellschaft am 25. Februar 1943.
²⁾ Z. physik. Chem., Abt. A 111, 62 [1924].
³⁾ Spezielle Anschauungsbeispiele können aus den zusammenfassenden Darstellungen *Howink*: Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, Steinkopff 1938; *Philippoff*: Viscosität der Kolloide, Steinkopff 1942, entnommen werden; siehe auch F. Pataf u. G. Seydel, Chem. Fabrik 14, 415 [1941].

zusammengestellt werden³⁾. Der häufigste Fall der Strukturviscosität ist wohl der, daß der untersuchte Stoff mit steigender mechanischer Beanspruchung dünnflüssiger wird.

Seine innere Reibung (Viscosität) bleibt also nicht konstant, wie bei idealviscosen (*Newton*schen) Flüssigkeiten, sondern nimmt beim Wachsen der Scherkräfte ab. Insbes. bei Systemen hochpolymerer Stoffe findet man auch den normalerweise seltenen, umgekehrten Fall öfter, daß mit steigender Schubspannung auch die innere Reibung steigt. Daneben werden Stoffe gefunden, die sich in Ruhe wie ein Festkörper verhalten, und erst von einer bestimmten Schubspannung an, die man als Fließgrenze bezeichnet, zu fließen beginnen, wobei dieses Fließen wieder nach den besprochenen drei Möglichkeiten „normal nach *Newton*“, „verzögert“ oder „beschleunigt“ erfolgen kann. Ferner gibt es strukturviscose Stoffe, die die gleichen Eigenschaften mit einem merklichen Zeitsfaktor kombiniert enthalten. Sie sind entweder in Ruhe praktisch fest, werden beim Schütteln dünnflüssig und behalten diesen Zustand über längere Zeit bei. Man bezeichnet diese isotherme Umwandlung als Thixotropie. Oder sie verfestigen sich bzw. gelieren beim Schütteln, und es dauert einige Zeit, bis sie wieder dünnflüssig werden (Dilatancy). Die Zeit tritt also bei strukturviscosen Systemen häufig als weitere Variable auf und kompliziert das Bild noch mehr. Weiter werden Suspensionen und Lösungen von Hochpolymeren gefunden, die ausgesprochene Elastizität aufweisen, wie wir sie normalerweise nur an festen Hochpolymeren beobachten.

Welche Reibungsgesetze gelten für solche strukturviscosen Systeme, und auf welchem Weg können wir sie ermitteln? Sehen wir vorerst von einer möglichen Zeitabhängigkeit ab, so werden diese strukturviscosen Stoffe einem Reibungsgesetz der allgemeinen Form

$$dv/dx = f(\tau) \quad (2)$$

folgen. Die Ermittlung des Gesetzes wäre einfach, wenn wir das Geschwindigkeitsgefälle bei entsprechender Schubspannung messen könnten. Das ist wohl im Prinzip möglich, die praktische Viscositätsmessung ergibt aber immer integrale Größen. Messen wir in der Capillare, so bestimmen wir das Ausflußvolumen in einer bestimmten Zeit oder die Zeit für ein bestimmtes Volumen und den dazugehörigen Druck. Messen wir in einem Rotationsviscosimeter ähnlich dem von *Couette*, bei dem ein Zylinder gedreht, der andere über die Flüssigkeit mitgenommen wird, so messen wir verschiedene Drehmomente, je nach der Umlaufgeschwindigkeit. Bei Fallviscosimetern, wie z. B. dem Viscosimeter nach *Höppler*, werden verschiedene Fallzeiten je nach dem Fallgewicht gemessen. Wenn das *Newton*sche Reibungsgesetz gilt, ist die Auswertung einfach, da ja das Geschwindigkeitsgefälle oder die gemessene integrale Größe dafür eindeutig mit der aufgewendeten Kraft bzw. Schubspannung zusammenhängt und daher aus einem Meßwert bei geeichtem Meßgerät die Viscosität η unmittelbar ermittelt werden kann.

Für strukturviscose Flüssigkeiten, für die ein allgemeines Reibungsgesetz nach 2 gilt, darf man nicht irgendwelche Meßgrößen in einem mit Hilfe von normalviscosen Flüssigkeiten geeichten Viscosimeter zur Messung heranziehen, sondern muß solche Meßgrößen wählen, die vom Viscosimeter, mit dem man mißt, unabhängig sind. Tab. 1 gibt für einige Viscosimetertypen an, wie die ermittelten Meßwerte mit den Größen τ

Tabelle 1.

Vom Meßgerät unabhängige Meßgrößen verschiedener Viscosimeter.

Viscosimetertyp	gemessen wird an Stelle der Schubspannung in dyn/cm^2	des Geschwindigkeitsgefälles $dv/dx \text{ s}^{-1}$	Vom Meßgerät unabhängige Meßgrößen für die maximale Schubspannung $\tau_{\max} \text{ dyn/cm}^2$	das mittlere Geschwindigkeitsgefälle $D \text{ s}^{-1}$
Capillare (Ostwald)	Druck p (dyn/cm^2)	Strömungsvolumen Q ($\text{cm}^3/\text{sec.}$)	$R/2L \cdot p$	$4\pi/R^3 \cdot Q$
Rotationsviscosimeter (Couette)	Winkelaußschlag φ in Grad	Winkelgeschwindigkeit ω in $1/\text{s}$	$\frac{\tau}{2\pi L r_i^2}$	$\frac{2}{1 - \left(\frac{r_i}{r_a}\right)^2} \cdot \omega$
Kugelfall (Höppler)	Spez. Gewicht der Kugel in g/cm^3	Fallgeschwindigkeit v (cm/s)	—	$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{\max} = \frac{v}{R - r}$
Strukturviscosimeter (Pataf u. Seydel)	Antriebgewicht P in g	Fallweg s in Zeit t	$\frac{981 r_s}{2\pi r_t^2 (L \cdot 3/8\pi t)} \cdot P$	$\frac{1}{r_s} \frac{2}{1 - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2} \cdot \frac{s}{t}$
Bandviscosimeter (Wachholz u. Asbeck)	Antriebgewicht G in g	Fallstrecke L in Zeit T	$\frac{981}{2F} \cdot G$	$\frac{1}{A} \cdot \frac{L}{T}$

dv/dx der allgemeinen Differentialgleichung 2 zusammenen und wie sie dargestellt werden müssen, damit sie unabhängig von der Meßanordnung erhalten werden.

Spalte 1 gibt einen Hinweis auf das Meßgerät. Spalte 2 und 3 ergeben die Größe, die gemessen wird, und ihre Beziehung zu den Größen τ , dv/dx des Reibungsgesetzes. Die folgenden beiden Spalten geben an, wie die gemessenen Größen mit den Abmessungen des Meßgerätes kombiniert werden müssen, damit ein von den Apparatekonstanten und der Art der Messung unabhängiger Meßwert erhalten werden kann.

Die angeführten Beziehungen gelten nur, solange bei laminarer und stationärer Strömung gemessen wird. Die erste Bedingung ist in den üblichen Meßapparaten meist ohne Schwierigkeiten zu erfüllen. Man muß nur beim Messen in einem möglichst weiten Meßbereich darauf achten, daß man nicht in das Gebiet der Turbulenz gerät. Die Bedingung, stationär zu messen, kann dann nicht erfüllt werden, wenn der untersuchte Stoff schlecht bzw. ungleichmäßig haftet und in größere Bezirken aufgelöst strömt, was häufig bei hochviscosen Gallerten der Fall ist. Eine weitere Voraussetzung ist das Fehlen jeglichen Zeitfaktors. Für Stoffe, die thixotrop oder dilatant sind, lassen sich auf die übliche Art und Weise überhaupt keine vernünftigen Meßwerte gewinnen.

Neben diesen für die Güte der Meßwerte selbstverständlichen Voraussetzungen besteht aber insofern noch eine Einschränkung, als die in Tab. 1 angegebenen Meßwerte z. T. nur beschränkt unabhängig vom Meßgerät sind. Eine volle Unabhängigkeit von der Meßapparatur setzt nämlich voraus, daß die Meßgrößen für alle denkbaren Reibungsgesetze nach 2 die richtigen Integralwerte liefern, also für eine bestimmte maximale Schubspannung immer das im Mittel, unabhängig von der speziellen Form des Reibungsgesetzes, resultierende Geschwindigkeitsgefälle gemessen wird. Diese Bedingung wird genau nur für die Messungen in der Capillare und im Bandviscosimeter erfüllt; im ersten Falle, weil das gemessene Ausflußvolumen immer genau das Summenmaß für die strömende Flüssigkeit ist, im letzteren Falle, weil das Geschwindigkeitsgefälle konstant ist. Die Bedingung eines praktisch konstanten Geschwindigkeitsgefäßes gilt auch für den Couette mit engem Meßspalt, der aber gerade des engen Meßspaltes wegen für strukturviscose Stoffe nur sehr beschränkt eingesetzt werden kann. Sie gilt aber nicht mehr für die technischen Rotationsviscosimeter, wie z. B. auch für das in der Tabelle angeführte Strukturviscosimeter. An Stelle des gesamten Strömungsvolumens der Capillare wird bei dem Rotationsviscosimeter nur eine Komponente dieses Volumens, nämlich die Geschwindigkeit am Innen- bzw. Außenzyylinder durch die Messung erfaßt und ein apparateunabhängiger Meßwert für das Geschwindigkeitsgefälle im Mittel daher nur für bestimmte Reibungsgesetze erhalten⁴⁾.

Beim Höppler-Viscosimeter erhält man in keinem Falle Meßwerte, die unabhängig von dem Meßgerät sind, wie schon aus der Tabelle durch Fehlen eines entsprechenden Ausdrucks für die Schubspannung zu entnehmen ist. Dieser Einwand gilt übrigens auch für das von Höppler jüngst herausgebrachte Konsistometer, trotz des entgegenlautenden Bescheides im Prospekt.

Auswertung der Messungen.

Ermittlung der Fließkurve.

Hat man vom Meßgerät unabhängige Meßgrößen erhalten, so erhält man unmittelbar das Fließverhalten des untersuchten

Stoffes, wenn man diese Größen gegeneinander aufträgt. Als Beispiel dafür kann Abb. 1 dienen, in der für verschiedene strukturviscose Körper solche Fließbilder dargestellt sind.

Im linken Bild auf der Ordinate ist die Meßgröße für das mittlere Geschwindigkeitsgefälle aufgetragen, auf der Abszisse die maximale Schubspannung. Die Werte sind mit dem von uns beschriebenen Strukturviscosimeter gewonnen, auf das noch kurz zurückzukommen ist. Wir sehen an der Fließkurve 4 das Verhalten eines idealviscosen Stoffes, der Proportionalität zwischen Geschwindigkeitsgefälle und Schubspannung zeigt. Kurve 1 gibt die Fließkurve einer Emulsion, die bei der mechanischen Beanspruchung verdickt, Kurve 2 die Fließkurve eines Celluloseäthers, der durch die mechanische Beanspruchung dünnflüssiger wird, und Kurve 3 schließlich die Fließkurve von konzentrierter Weizenstärkeaufquellung, die sich in Ruhe wie ein Festkörper verhält, erst nach einer bestimmten Schubspannung zu fließen beginnt und dann ein ähnliches Fließbild zeigt wie 2. Auf der rechten Seite ist für die gleichen Stoffe eine andere Darstellungsart gewählt. Es ist nun nicht die Meßgröße für das mittlere Geschwindigkeitsgefälle gegen die Schubspannung aufgetragen, sondern die „scheinbare Viscosität“. Scheinbar heißt die Viscosität deswegen, weil ihre Berechnung für jeden Meßpunkt so erfolgt, als ob es sich um eine Newtonsche normalviscose Flüssigkeit handelte, d. h. es wird der Quotient von Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle gebildet, der bei normalviscosen Flüssigkeiten, wie aus Formel 1 hervorgeht, unmittelbar die Viscosität η gibt. Das idealviscose Heißlaufzylinderöl zeigt nach dieser Darstellungsart eine parallele Gerade zur Abscissenachse, seine Viscosität ist schubspannungsunabhängig. Die anderen Stoffe zeigen aber eine merkbare Änderung mit der Schubspannung.

Welche Darstellung man für die Wiedergabe von Fließkurven wählt, ist grundsätzlich gleichgültig. Die Fließkurvendarstellung des linken Bildes steht dem Reibungsgesetz näher, gestattet u. U. seine graphische Ermittlung, während die rechte Darstellungsart anschaulicher ist.

Ermittlung des Reibungsgesetzes.

Mit der Ermittlung der Fließkurve wird der im Betrieb arbeitende Chemiker, den in erster Linie das Fließverhalten der strukturviscosen Stoffe interessiert, auch zufrieden sein. Er kann aus der Fließkurve ja entnehmen bzw. umrechnen, wie sich die Körper in Düsen, Pumpen, Knetern und anderen Verarbeitungsapparaten verhalten.

Will man aber aus der Viscositätsmessung in die Struktur der Systeme Einblick gewinnen, so muß man als ersten Schritt das für das betreffende System gültige Reibungsgesetz zu ermitteln versuchen. Man geht dabei so vor, daß man je nach der Art der Fließkurve ein plausibles Reibungsgesetz integriert und nun durch Vergleich von Meßkurve und Integralkurve prüft, ob die Konstanten des Reibungsgesetzes für die Wiedergabe der Fließkurve ausreichen. Abb. 2 zeigt graphisch den

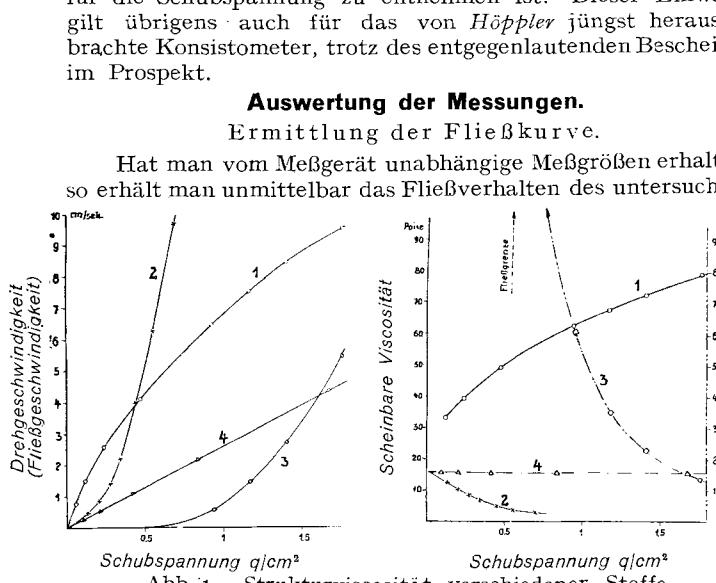


Abb. 1. Strukturviscosität verschiedener Stoffe.
1 Kunststoffemulsion. 2 Colloresin DK 40:960. 3 Weizenstärke 70:930.
4 Heißdampfzylinderöl.

⁴⁾ Aus diesem Grunde gestattet das erwähnte Strukturviscosimeter, auf experimentellem Wege zu entscheiden, ob die gewonnenen Meßwerte unabhängig von den Apparateabmessungen sind oder nicht, worauf noch später kurz eingegangen wird.

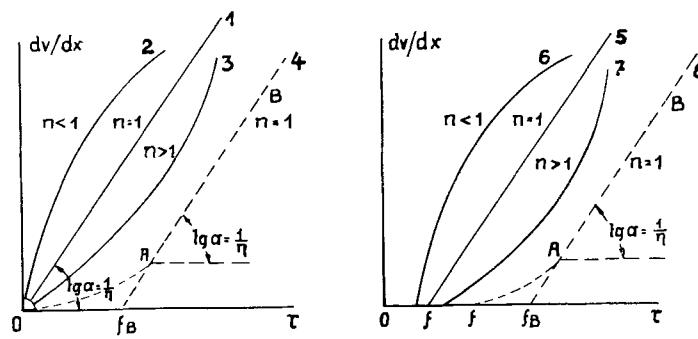


Abb. 2. Typen von Fließbildern nach Houwink.

Verlauf von einfachen Reibungsgesetzen, die dem Newtonschen Gesetz unmittelbar nachgebildet sind. Das linke Bild gilt für Stoffe, deren Geschwindigkeitsgefälle proportional τ^n ist, wobei n je nach der Art der Krümmung größer oder kleiner als 1 angenommen werden kann.

$$\frac{dv}{dx} = k \tau^n$$

k und n sind die Konstanten des Reibungsgesetzes. Wir kommen also bei dieser Darstellung mit 2 Konstanten für das Reibungsgesetz aus. Wird $n = 1$, dann erhalten wir das Newtonsche Gesetz, wie es in der mittleren Geraden angedeutet

ist. Für Körper mit Fließgrenze kann man nun dieselbe Gesetzmäßigkeit aufschreiben, nur muß man von der wirkenden Schubspannung die Fließspannung absetzen.

Das Reibungsgesetz lautet:

$$\frac{dv}{dx} = k(\tau - \theta)^n$$

k , θ , n sind Konstanten. Der Verlauf des Reibungsgesetzes ist je nachdem $n < 1$, $= 1$, > 1 ist, in der rechten Abbildung gezeigt.

Zielsetzung in Anlehnung an das Viscosimeter nach *Kämpf*⁵⁾ geschaffen wurde (Abb. 4)⁶⁾. Es ist ein Rotationsviscosimeter stabiler Bauart, das also kein konstantes Geschwindigkeitsgefälle besitzt, aber so ausgestattet wurde, daß die verschiedenen Viscositätsanomalien, wie z. B. die Elastizität und die zeitabhängige Thixotropie und Dilatancy, gemessen werden können. Ebenso kann durch die Benutzung verschieden dimensionierter Drehkörper geprüft werden, ob die ermittelte Fließkurve apparateunabhängig ist.

Tabelle 2.

Verschiedene Reibungsgesetze.

Entnommen: *Philippoff*: Viscosität der Kolloide.

Reibungsgesetz	Konstanten	Integration für Capillarströmung (Zusammenhang der apparateunabhängigen Meßgrößen)
$\frac{dv}{dx} = \frac{1}{\eta} \cdot \tau$	η	$D = \frac{\tau_{\max}}{\eta}$
$\frac{dv}{dx} = k \cdot \tau^n$	k, n	$D = \frac{4k}{3+n} \tau_{\max}^n$
$\frac{dv}{dx} = \frac{1}{\eta} \cdot (\tau - \theta)$	η, θ	$D = \frac{\tau_{\max}}{\eta} \cdot \left[1 - \frac{4\theta}{3\tau_{\max}} + \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{\tau_{\max}} \right)^4 \right]$
$\frac{dv}{dx} = \psi \cdot (\tau - \theta)^n$	ψ, θ, n	$D = \frac{4\psi \tau_{\max}^n}{n+3} \left(1 - \frac{\theta}{\tau_{\max}} \right)^{n-1} \left[1 - \frac{n+1}{n+2} \frac{\theta}{\tau_{\max}} + \frac{1}{(n+1)(n+2)} \left\{ (n-1) \left[n \left(\frac{\theta}{\tau_{\max}} \right)^2 + 2 \left(\frac{\theta}{\tau_{\max}} \right)^3 \right] \right\} \frac{1}{2} \left(\frac{\theta}{\tau_{\max}} \right)^4 \right]$

Die gemessenen Fließkurven dürfen nach dem oben Gesagten nicht mit diesen Kurven verglichen werden, sondern mit ihren integralen Werten, wie sie für die Capillare integriert in Tab. 2 nach einer Zusammenstellung von *Philippoff* angegeben sind. Man sieht daraus, wie kompliziert schon für diese einfachen Reibungsgesetze die Auswertung wird, wobei nicht vergessen werden darf, daß man ja aus 2 oder 3 Konstanten eines Reibungsgesetzes von vornherein noch nichts über molekularkinetische Zusammenhänge ablesen kann. Die Konstanten eines Reibungsgesetzes, das rein formal angesetzt wurde, haben nur die Bedeutung von Kennwerten. Ihre physikalische Ausdeutung steht zurzeit noch in den Anfängen.

Dazu kommt als weitere Schwierigkeit, daß man bei den meisten hochviscosen Stoffen mit den erwähnten Reibungsgesetzen oder mit anderen in der Literatur beschriebenen nur für kleine Bereiche die Fließkurve approximieren kann. Ein typisches Beispiel für eine solche hoffnungslose Fließkurve zeigt Abbild. 3, die das Fließverhalten einer Emulsion wiedergibt.

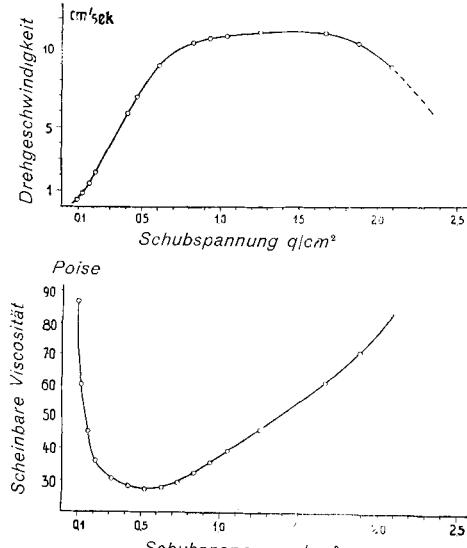


Abb. 3. Strukturviskosität einer Mischpolymerisat-Emulsion.

Kritik und Stand der derzeitigen Messung.

Dort, wo also Abweichungen auftreten, kann das daran liegen, daß das gewählte Reibungsgesetz nicht mehr entspricht, oder daran, daß die Strömung des betrachteten strukturviscosen Stoffes nicht mehr stationär ist, wodurch die gemessenen Größen für Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle nicht mehr eindeutig zugeordnet werden können. Die gleiche Schwierigkeit wird bei allen Systemen eintreten, deren viscoses Verhalten mit einem Zeitfaktor behaftet ist, die also Thixotropie oder Dilatancy zeigen.

Als Ausweg aus diesen Schwierigkeiten und damit als augenblicklicher Stand der Viscositätsmessung strukturviscosen Stoffe kann daraus die Forderung abgeleitet werden, entweder ein Meßgerät zu schaffen, das die verschiedenen Parameter weitgehend isoliert zu messen gestattet, oder noch besser ein solches zu schaffen, das möglichst konstantes Geschwindigkeitsgefälle aufweist, um unmittelbar das Reibungsgesetz durch die Messung zu erhalten. Als Beispiel für den ersten Fall kann das zusammen mit *G. Seydel* entwickelte Strukturviscosimeter angesehen werden, das mit stark technischer

Ein Viscosimeter mit konstantem Geschwindigkeitsgefälle wurde vor kurzem von *Wachholz-Asbeck*⁷⁾ im Bandviscosimeter

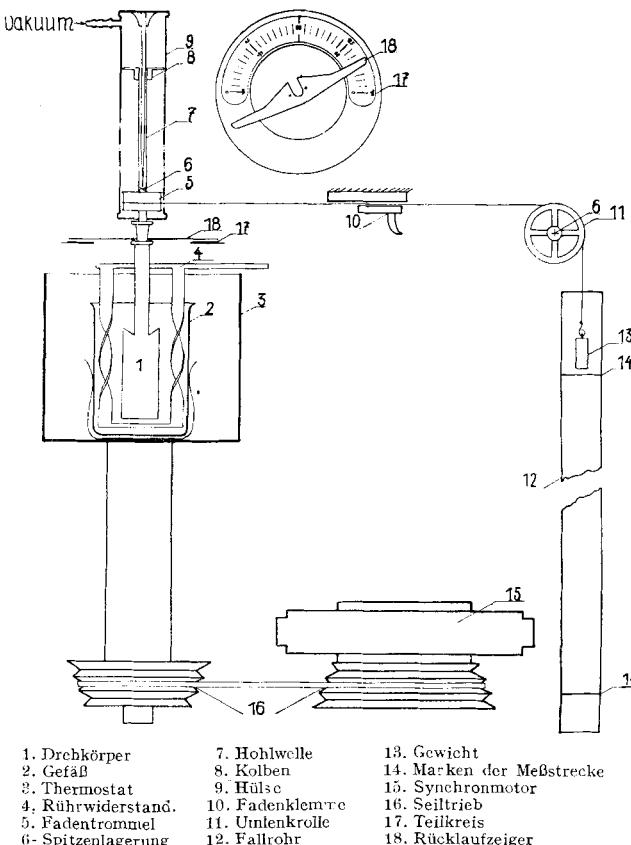


Abb. 4. Schema des Strukturviscosimeters.

angegeben. Dieses besteht aus zwei in geringem Abstand von einander stehenden parallelen Metallbacken, zwischen denen ein dünnes geschmeidiges Band durchgeführt wird. Das Geschwindigkeitsgefälle zwischen Band und feststehender Platte ist in diesem Falle linear und konstant. Dadurch können aus der Backenbreite und der Laufgeschwindigkeit des Bandes eindeutig das Geschwindigkeitsgefälle, sowie die zugehörige Schubspannung angegeben werden. Bei idealviscosen Stoffen stellt sich das Band automatisch in der Mitte des Spaltes ein, wenn es nur hinreichend geschmeidig ist, und braucht also nicht zusätzlich geführt zu werden. Bei strukturviscosen Stoffen ist diese automatische Einstellung nicht mehr gegeben, sondern der Impuls der einen Seite kann bei geringerem Geschwindigkeitsgefälle von einer größeren inneren Reibung und umgekehrt herrühren. Ob die Fixierung des Bandes hinreichend gelingt, muß abgewartet werden. Jedenfalls ist der beschrittene Meßweg interessant und wäre für die Messung strukturviscosen Stoffe nach dem Gesagten von großer Bedeutung.

⁵⁾ Kolloid-Z. 51, 165 [1930].

⁶⁾ F. Pataf u. G. Seydel, I. c.

⁷⁾ Kolloid-Z. 98, 280 [1940]; diese Ztschr. 14, 155 [1941].

Viscosität und Elastizität. Das Maxwell-Kuhnsche Modell.

Der Stand der Viscositätsmessung an flüssigen hochviscosen Kunststoffen kann dahin zusammengefaßt werden, daß zur Zeit die Ermittlung der Fließkurve bei stationärem Fließen der strukturviscosen Stoffe gelingt, wobei freilich vorteilhaft die Messungen nicht mit einem Meßgerät, sondern mit verschiedenen Meßgeräten durchgeführt werden, die auf verschiedenen Grundlagen beruhen. Die Ausdeutung der Fließkurve kann aber höchstens qualitativ erfolgen und damit nur zu einem ungefähren Bild der Struktur des betrachteten Stoffes führen.

Man kann aber auch auf einem ganz anderen Wege versuchen, einen Einblick in die viscose Struktur von Hochpolymeren zu gewinnen, indem man nämlich nicht das stationäre Fließen mißt, sondern die Anlaufvorgänge des Fließens beobachtet. Für flüssige Systeme liegen nur methodisch unbefriedigende Ansätze vor. Bei festen Hochpolymeren liegen aber die Meßmöglichkeiten günstiger und so kann über entsprechende Versuche berichtet werden, die *W. Brenschede* durchgeführt hat⁸⁾ und die, wie schon eingangs erwähnt, einen detaillierten Einblick in den Zusammensetzungsmechanismus bei Hochpolymeren gestatten. Es handelt sich dabei um Elastizitätsmessungen an Hochpolymeren bis zu sehr kurzen Beanspruchungszeiten und über einen Beanspruchungszeitraum von vielen Zehnerpotenzen. Die Meßapparatur zeigt Abb. 5. Der Probekörper liegt in der Mitte auf einem stabilen Sockel und kann durch eine starke Feder über einem Auslösemechanismus plötzlich beansprucht werden, wobei die Kraft, mit der die Feder auf den Probekörper loschnellt, durch die Spannung der Feder eingestellt werden kann.

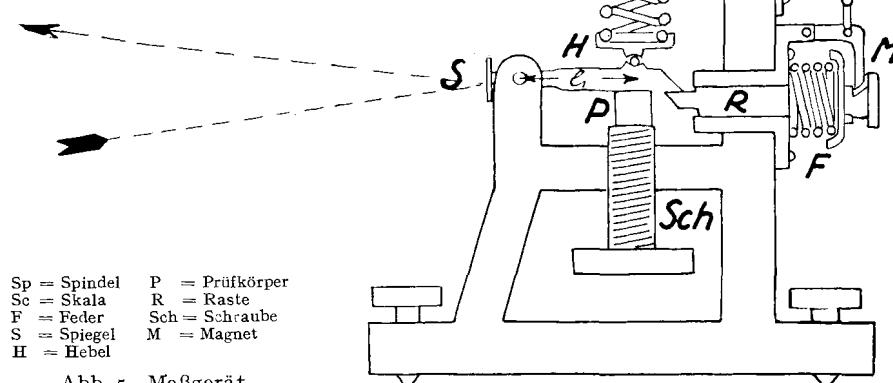


Abb. 5. Meßgerät.

Die Deformation, die die Probe erleidet, wird über einen Spiegel und ein empfindliches optisches System aufgezeichnet. Der Apparat ist so konstruiert, daß von $1/10000$ s an aufwärts gemessen werden kann.

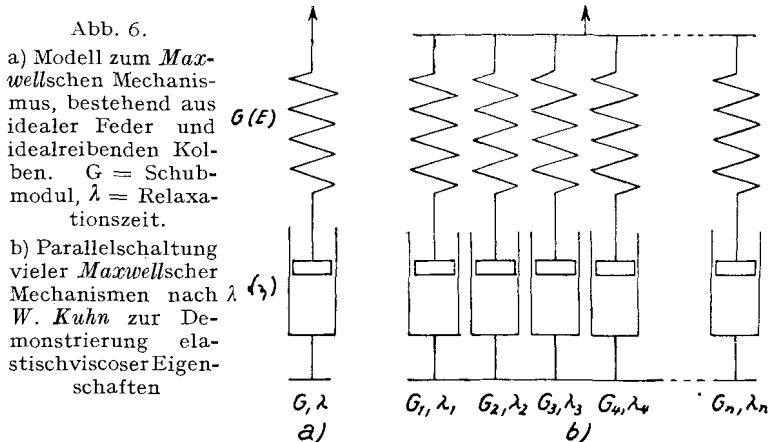
Vor Betrachtung der Meßergebnisse soll die Frage erörtert werden, die sich unmittelbar aufdrängt, wieweit denn solche Elastizitätsmessungen über das viscose Verhalten von Hochpolymeren Aufschluß geben können, genauer, wieweit Elastizität in dem Anlaufvorgang des Fließens drinnen steckt. Darüber hat bereits *Maxwell* Betrachtungen angestellt, indem er sich die Energie, die aufgewendet werden muß, um einen viscosen Stoff zum Fließen zu bringen, aufgeteilt dachte in so große Energiebeträge, die ausreichen, Spannungen von gleicher Größe wie beim Fließen zu erzeugen und so oft kurzzeitig aufgewendet werden, wie die erzeugten Spannungen abklingen. Diese Vorstellung setzt also die Viscosität η , die für das stationäre Fließen maßgebend ist, in Beziehung zu dem Torsionsmodul G bzw. Elastizitätsmodul E und der für das Abklingen der Spannung charakteristischen Zeit, der sog. Relaxationszeit λ . Es gilt

$$\eta = G\lambda (\sim 0,4 E\lambda) \quad G = \frac{1}{2} \frac{1}{1 - \mu} \quad (3)$$

(μ = Poissonsche Zahl)

Maxwell hat dafür auch ein mechanisches Modell angegeben, das in Abb. 6a dargestellt ist. Die Feder entspricht dem Torsions-

bzw. Elastizitätsmodul. Wird das System kurz beansprucht, so wird die Feder gespannt, und es hängt nur von der Reibung



des Kolbens ab, wie schnell die Spannung abklingt. Beansprucht man lang, so bleibt die Feder gedrückt, und der Kolben bewegt sich (fließt), je nach der wirkenden Kraft. Bei kurzer Beanspruchung mißt man die Elastizität, bei langer die Viscosität, oder anders ausgedrückt: Der Anlaufvorgang jeder Viscositätsmessung führt über elastische Zustände. Den quantitativen Zusammenhang gibt die Formel:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{G \cdot \lambda} \quad (4)$$

worin γ die Größe des Schubes, τ die Schubspannung, G den Torsions- oder Schubmodul und λ die Relaxationszeit bedeuten.

Werden diese Vorstellungen auf Flüssigkeiten übertragen, so entspricht die kurze Beanspruchung der Feder dem oben geschilderten Anlaufvorgang, bei dem die für das Fließen notwendigen Spannungen erzeugt werden. Die Kraft, die wir dafür aufwenden müssen, ist proportional dem Torsions- bzw. dem Elastizitätsmodul. Die Bewegung des Kolbens gibt das stationäre Fließen der Flüssigkeit wieder, für welches die Viscosität kennzeichnend ist. Dabei stellen einfache Flüssigkeiten wie Wasser das eine, Kristalle das andere Extrem dar, insofern als bei Flüssigkeiten die Kolbenreibung, die für das Abklingen einer kurz wirkenden Spannung maßgebend ist, sehr

klein oder anders ausgedrückt, die Relaxationszeit sehr kurz ist, (Größenordnung 10^{-12} s), während beim Festkörper die Reibung extrem hoch und die Relaxationszeit damit praktisch unendlich ist. Hier gleichen sich also Spannungen praktisch nicht aus, die Festkörper sind nahezu ideal-elastisch. Zwischen diesen beiden Zuständen stehen die hochviscosen Gläser und die Hochpolymeren, bei denen der Ausgleich der elastischen Spannungen in meßbare Größenordnungen rückt, also die *Maxwellsche Beziehung* bzw. das besprochene Modell geprüft werden kann.

*W. Kuhn*⁹⁾ hat für diese Stoffgruppen die *Maxwellschen Vorstellungen* präzisiert und erweitert. Die Meßergebnisse an amorphen Stoffen und Hochpolymeren lassen sich nach *W. Kuhn* befriedigend darstellen, wenn man nicht eine einzige Relaxationszeit und eine Viscosität als maßgebend ansieht, sondern das strukturviscose Verhalten durch Zusammenwirken von Gruppen von Zusammensetzungsmechanismen mit verschiedener Relaxationszeit gegeben sieht. Wenn man auf das mechanische Modell zurückgreift, so müssen nach dem Gesagten verschiedene *Maxwellsche Körper*, deren Federn verschiedene Härten und deren Kolben verschiedene Reibung besitzen, einander parallel geschaltet werden. Insbes. die Eigenschaften der Hochpolymeren, wie z. B. ihre Hochelastizität, die ja vor allem interessiert, sieht *Kuhn* durch das Nebeneinandervorkommen vieler voneinander unabhängiger

⁸⁾ Kolloid-Z 101, 64 [1942]; 104, 1 [1943].

⁹⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 42, 1 [1939]; diese Ztschr. 52, 289 [1939].

Zusammenhaltsmechanismen mit weit auseinanderliegenden Relaxationszeiten gegeben. Z. B. weist der hochelastische Kautschuk nach *Kuhn* Zusammenhaltsmechanismen mit sehr kurzen Relaxationszeiten auf ($\lambda \sim 10^{-7}$ s, $E \sim 10^{11}$ dyn/cm²) und solche mit extrem langen Relaxationszeiten ($\lambda \sim 10^{-8}$ s, $E \sim 10^7$ dyn/cm²). Physikalisch kommen die kurzen Relaxationszeiten dadurch zustande, daß die einzelnen Glieder der Molekellketten frei drehbar sind und damit weitgehend ungehinderte Bewegungen ausführen. *Kuhn* nennt diese Bewegung mikro-*Brownsche* Bewegung. Die langen Relaxationszeiten entsprechen der freien Bewegung der Makromoleküle, sog. makro-*Brownsche* Bewegung, die bei normaler Temperatur so weit unterbunden ist, daß erst Deformationszeiten von 10^8 s diese Bewegung erkennen lassen würden. Modellmäßig besitzt also der Kautschuk Gruppen von sehr harten Federn, die mit Kolben mit kleiner Reibung gekoppelt sind, entsprechend der mikro-*Brownschen* Bewegung, und Gruppen von weichen Federn, die mit relativ stark reibenden Kolben verbunden sind (makro-*Brownsche* Bewegung).

Auf einen entscheidenden Unterschied zwischen der Wirklichkeit und diesem Modell muß aber hingewiesen werden; er besteht darin, daß die Spannungen, die man bei der Deformation eines elastischen Körpers mißt, nicht von aufgespeicherter potentieller Energie, wie bei einer Feder, herühren, sondern kinetischer Natur sind und durch die Temperaturbewegung der Molekellglieder zustande kommen. Die Temperaturbewegung versucht ununterbrochen, die Moleköl in die statistisch wahrscheinlichste Lage zu bringen, und liefert die Gegenspannung gegen eine von außen hervorgerufene Deformation des Makromolekelnäuels. Als unmittelbarer Beweis für die kinetische Natur der Hochelastizität kann die Tatsache angesehen werden, daß gedehnter Kautschuk mit steigender Temperatur eine größere Spannung ergibt. Würde die Dehnung wie bei einer Feder durch Steigerung von potentieller Energie kompensiert, so müßte eine Temperaturerhöhung einen Abfall der Spannung bringen.

Die Messung der Elastizität an Hochpolymeren bis zu kurzen Beanspruchungszeiten.

Abb. 7 zeigt die Elastizitäten, die man an einem hochelastischen Körper messen müßte, wenn man die Messungen einmal bis zu beliebig kurzen, das andere Mal bis zu unendlich langen Zeiten durchführen könnte. Aufgetragen auf der Abszisse ist der Logarithmus der Zeit, auf der Ordinate der reziproke Elastizitätsmodul, der unmittelbar der gemessenen Deformation des Körpers, ausgedrückt in Prozenten der Gesamthöhe des Versuchskörpers dh/h , proportional ist. Bei sehr kurzen Beanspruchungszeiten im Gebiet I, die kleiner sind als die Relaxationszeiten der mikro-*Brownschen* Bewegung, empfinden wir unseren hochelastischen Körper als starr. In dem Maße, wie man mit der Beanspruchungszeit in die Größenordnung der Relaxationszeit der mikro-*Brownschen* Bewegung

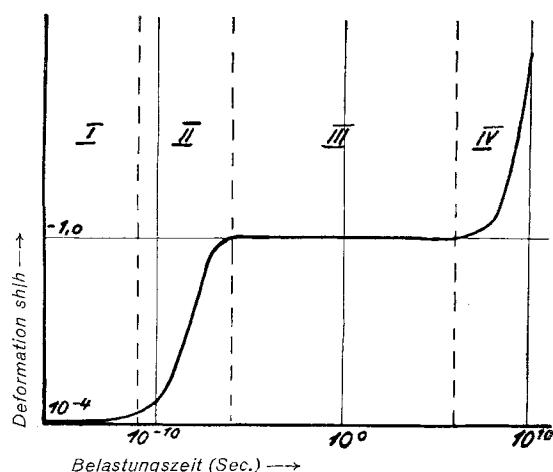


Abb. 7. Fließkurve eines idealen Kautschuks. Deformation in Abhängigkeit von der Belastungszeit.

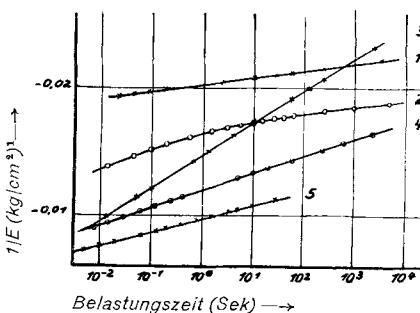
kommt bzw. die Federn des Modells relaxieren können, wird man, wie es im Gebiet II dargestellt ist, durch die beschriebene Elastizitätssmessung das viscose Fließen des Körpers erfassen. Würde der hochpolymere Stoff nur eine Gruppe von Zusammenhaltsmechanismen aufweisen, so würden die Elastizitätswerte

nach einer E-Potenz mit steigender Belastungszeit ansteigen, der Körper würde bei den Beanspruchungszeiten im Gebiet III bereits wegfließen. Die Tatsache, daß der hochmolekulare Stoff auch noch gegenseitig verankerte Makromoleküle besitzt, verhindert das Fließen, u. zw. von dem Augenblick an, in dem die Makromoleküle beansprucht werden. Modellmäßig werden nun Federn betätigt, die sehr weich zu denken sind und nahezu unendlich lange Relaxationszeiten haben. Sie verhalten sich den kurzen Beanspruchungszeiten im Gebiet III gegenüber rein elastisch. Man mißt also hier die für alle Hochmolekularen in bestimmten Temperaturgebieten bekannte Hochelastizität. Erst bei unendlich langen Beanspruchungszeiten, die man nicht erfassen kann, im Bereich der Relaxationszeiten der Makromoleküle, würde die makro-*Brownsche* Bewegung merkbar werden und man würde einen neuen Anstieg erwarten müssen (Abschnitt 4 der Abbildung 7). Aus dieser Betrachtungsweise kann unmittelbar die Berechtigung entnommen werden, die in der Abbildung dargestellte Kurve als Fließkurve zu bezeichnen.

Diesem Idealbild des hochelastischen Kautschuks, das durch 2 Gruppen von Zusammenhaltsmechanismen mit weit auseinanderliegenden Relaxationszeiten gekennzeichnet ist, stellt *Brenschede* die Meßergebnisse gegenüber, die Abb. 8

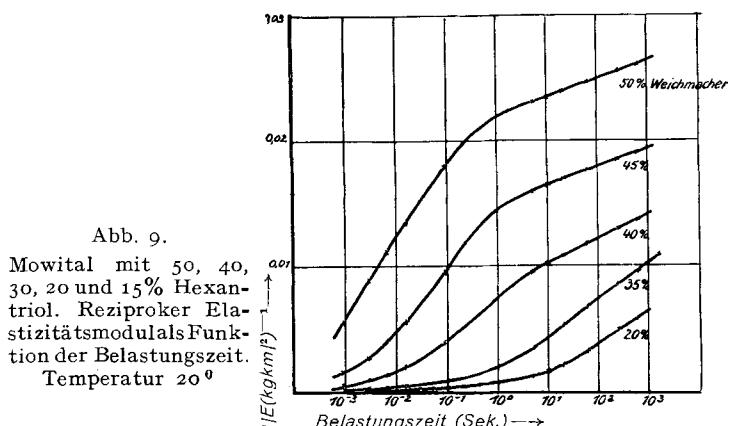
Abb. 8.
Verschiedene Sorten
vulkanisierten Kaut-
schuks, gefüllt.

1. Naturgummi,
 2. Buna S,
 3. Perbunan,
 4. Buna SS,
 5. Buna S/SS.
- Reziproker Elastizitäts-
modul als Funktion der
Belastungszeit.
Temperatur 20°



zeigt. Sie enthält Messungen an verschiedenen Gummisorten, die bei Normaltemperatur von allen Hochpolymeren die ausgeprägteste Hochelastizität zeigen. Man entnimmt aus der Abbildung, daß in allen Fällen die Deformation gegen kürzere Beanspruchungszeiten abnimmt, der E-Modul damit steigt, die Stoffe also härter werden. Dieses Ansteigen des E-Moduls bzw. der Härte erfolgt über weite Zeitbereiche linear mit dem Logarithmus der Zeit. Die Meßkurven verlaufen also nicht parallel zur Abscissenachse, abgesehen von der Perbunan-Sorte aber mit so flacher Neigung, daß die Forderung des *Kuhnschen* Modells weitgehend als erfüllt angesehen werden kann. Immerhin müssen zwischen der mikro-*Brownschen* und der makro-*Brownschen* Bewegung noch einige wenige Zusammenhaltsmechanismen bestehen.

Die nächsten Abbildungen zeigen entsprechende Messungen an weich gemachten kautschuk-artigen Kunststoffen; die erste davon (Abb. 9) gibt das Verhalten von Mowital bei



Zusatz von Hexantriol als Weichmacher. Wieder erhält man die gleiche lineare Abhängigkeit des E-Moduls mit dem Logarithmus der Zeit, nur tritt bei diesem Hochpolymeren bereits in unserem Meßbereich ein steiler Abfall der gemessenen Werte ein, und der kautschuk-artige Kunststoff verhält sich bei etwa 10^{-3} s schon wie ein starker Festkörper. Der Verlauf dieses Abfalls ist je nach dem Weichmacherzusatz verschieden. Bei

hohem Zusatz treten zwei deutlich voneinander unterscheidbare Gebiete auf. In jedem davon steigt die Deformation linear mit dem Logarithmus der Zeit, und der endgültige Abfall ist besonders steil. Je geringer der Weichmacherzusatz wird, um so mehr verwischen sich diese beiden Gebiete. Ein Abfall nach der Potenzkurve tritt in allen Fällen nur schwach angedeutet auf. Abb. 10 und 11 zeigen, daß die geschilderten

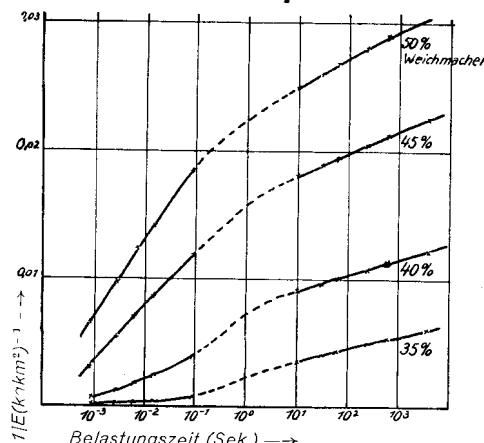


Abb. 10. Igelit mit 50, 45, 40 und 35% Trikresylphosphat. Reziproker Elastizitätsmodul als Funktion der Belastungszeit. Temperatur 20°.

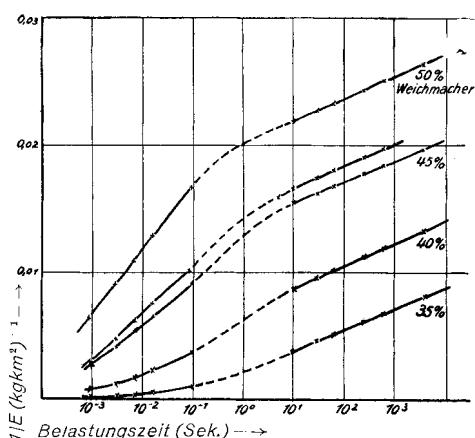


Abb. 11. Igelit mit 50, 45, 40 und 35% Mesamoll. Reziproker Elastizitätsmodul als Funktion der Belastungszeit. Temperatur 20°.

Ergebnisse grundsätzlich unabhängig vom gewählten kautschuk-artigen Kunststoff und unabhängig vom gewählten Weichmacher sind.

Deutung der Meßergebnisse.

Gegenüber der geschilderten theoretischen Fließkurve des idealen hochelastischen Kautschuks nach den Vorstellungen von *W. Kuhn* zeigen also die praktischen Fließkurven verschiedener Kautschuk-Arten und kautschuk-artigen Kunststoffe folgende Abweichungen:

- Der E-Modul wird nicht konstant gefunden, sondern nimmt linear umgekehrt proportional dem Logarithmus der Zeit zu. Die hochelastischen Stoffe erscheinen um so härter, je kürzer man sie beansprucht.
- In den Fällen, wo wir einen Abfall der Fließkurve im Bereich der mikro-Brownsschen Bewegung feststellen können, trägt der Abfall mehr linearen als potentiellen Charakter.
- Der Weichmacherzusatz zu kautschukartigen Kunststoffen hält den Abfall der Fließkurven nicht auf, läßt aber seine Linearität besonders deutlich zutage treten, wobei sich zwei lineare Gebiete mit deutlich verschiedener Neigung zeigen.

Greift man zur Erklärung dieser Ergebnisse auf das *Kuhn*-sche Modell zurück, so kommt man zur Ansicht, daß zwei Gruppen von Zusammenhaltsmechanismen mit weit auseinanderliegenden Relaxationszeiten für das gefundene Verhalten in keiner Weise ausreichen, vielmehr ist offenbar eine Summe von eng aneinanderschließenden Zusammenhaltsmechanismen mit nur wenig verschiedenen Relaxationszeiten maßgebend. Die gemessenen Stoffe besitzen ein kontinuierliches Relaxationszeitspektrum, das auch gegen die mikro-Brownssche Bewegung zu keine Leerstelle aufweist. Dadurch erfolgt der Abfall der Fließkurve praktisch linear, und wir messen auch noch in diesem Teil in erster Linie Elastizitäten.

Dieses erweiterte Modell einer stetigen Folge von Zusammenhaltsmechanismen läßt, wie man sieht, die gemessenen Fließkurven verstehen, wobei freilich noch der Anschluß an die molekularkinetische Wirklichkeit zu finden ist. Gerade die Auslegung des formalen Modells durch die mikro-Brownssche und makro-Brownssche Bewegung der Molekeln, die *Kuhn* gegeben hat, macht seine Theorie der Molekellelastizität so anschaulich. Wie wir gesehen haben, kommt die praktisch konstante Elastizität des idealen hochelastischen Körpers dadurch zustande, daß die Makromoleküle einer Deformation bei allen normalerweise möglichen Beanspruchungszeiten in gleicher Weise folgen, während sich die mikro-Brownssche Bewegung sofort (das ist innerhalb 10^{-7} s) ausgleicht und die Makromoleküle in die ursprüngliche statistische Verteilung einzustellen suchen.

Wenn man nun im Experiment eine Abhängigkeit des E-Moduls von der Beanspruchungszeit findet und an der kinetischen Erklärung der Hochelastizität festhält, so müssen im Molekellnäuel der Makromoleküle Verknüpfungsstellen sein, die gerade in der Zeit relaxieren, in der man beansprucht. Da man ein stetiges Steigen des E-Moduls findet, müssen diese Verknüpfungsstellen stetig über Molekeltypen verteilt sein. Bei kurzen Beanspruchungszeiten werden die Molekeltypen klein sein, und je länger die Beanspruchungszeit wird, um so längere Molekeltypen werden durch die Deformation erfaßt werden. Die Makromoleküle verhalten sich nach dieser Vorstellung einer Deformation gegenüber nicht als Individuen wie bei *Kuhn*, sondern als Summe verschiedener Molekeltypen, die je nach ihrer Länge verschiedene Relaxationszeiten besitzen.

Man kann dies auch so ausdrücken, daß die freie mikro-Brownssche Bewegung bei realen kautschuk-artigen Stoffen nicht mehr vollkommen ist, sondern die Molekellketten eine schwach gehemmte Bewegung (Rotation und Translation) ausführen. Wenn größere Molekeltypen beansprucht werden, wird sich vor allem die gehemmte Translationsbewegung bemerkbar machen. Der Hemmungsgrad wird um so größer sein, je größer der betrachtete Molekeltyp ist. Je nach der Beanspruchungszeit haben dann mehr oder weniger Molekeltypen die Möglichkeit, die durch die Deformation hervorgerufene Spannung auszugleichen. Wird kurz beansprucht, so haben nur die kleinen Molekeltypen Gelegenheit, ihre der jeweiligen Temperatur entsprechende schwach gehemmte Translation aufzunehmen, während alle längeren Molekeltypen der Deformation folgen. Wird länger beansprucht, so führen immer größere Molekeltypen ihre durch die Temperatur gegebene und durch die Deformation einen Augenblick gestörte schwach gehemmte Translationsbewegung aus. Der Kunststoff wird daher um so weicher erscheinen, je länger er beansprucht wird, und umgekehrt härter sein, je kürzer die Zeit der Beanspruchung wird.

Der Abfall der Kurven, der sich besonders bei Zusatz von Weichmachern deutlich ausgeprägt absetzt, tritt dann ein, wenn die schwach gehemmte Rotation der kleinsten Kettengliederbereiche merkbar wird. Die Änderung der Fließkurven bei Zusatz von Weichmachern erklärt sich nach dieser Vorstellung zwangsläufig dadurch, daß Zusatz von Weichmacher eine Auflockerung des Makromolekellnäuels ergibt. Diese wirkt sich für die Verknüpfungsstellen mit langer Relaxationszeit bzw. die gehemmte Translationsbewegung in einer Besetzung des Hemmungsgrades aus. Dadurch wird der Elastizitätsmodul von weichgemachten Kunststoffen bei längeren Beanspruchungszeiten in der Größe der Kautschuk-Elastizität gefunden. Bei kurzen Beanspruchungszeiten tritt aber die innermolekulare bedingte gehemmte Rotation in den Vordergrund, die der Weichmacher praktisch nicht zu beeinflussen vermag. Daher tritt auch bei weichgemachten Kunststoffen im selben Bereich kurzer Beanspruchungszeiten ein Abfall der Deformation und ein Verhärten des Kunststoffes auf, wie beim weichmacherarmen bzw. -freien Kunststoff.

Eine quantitative Erfassung der Meßergebnisse soll erst versucht werden, wenn die Temperaturabhängigkeit der gezeigten Fließkurven untersucht und damit der Anschluß an die nahezu idealelastischen Kautschuk-Polymerivate gefunden ist. Immerhin zeigen die Ergebnisse schon jetzt, daß der heuristische Wert der *Maxwell-Kuhn*schen Vorstellungen noch keineswegs ausgeschöpft ist und Versuche der beschriebenen Art recht beachtliche Einblicke in die Fließkurve von Hochpolymeren gestatten, die durch reine Viscositätsmessungen an flüssigen Systemen noch nicht zu gewinnen sind. Umgekehrt dürfte aber deutlich geworden sein, daß ein Angreifen der Probleme von beiden Seiten her lohnt und selbst ein so sprödes Kapitel wie Viscositätsmessungen Interesse beanspruchen darf und verdient.

Eintrag 19. Februar 1944. [A. 9.]