

Anilin sowie mit o- und p-Toluidin – am besten unter Stickstoff – substituierte Indole (86), wie gleichzeitig Hirose, Takagi und Uno [77] sowie wir [72] fanden.

Dieser Weg scheint in manchen Fällen günstiger zu sein als die sogenannte Möhlau-Bischlersche Indolsynthese [78], bei der  $\alpha$ -Bromketone mit aromatischen Aminen reagieren.

V. Berichtigungen zur ersten Mitteilung, Angew. Chem. 65, 605 (1953).

S. 607, linke Spalte, Fußnote 5  
zu ergänzen ist: R. C. Fuson, J. Amer. chem. Soc. 52, 3269 (1930); 53, 3494; 4097 (1931); 54, 1114 (1932).

[77] S. Hirose, S. Takagi u. T. Uno, J. pharm. Soc. Japan 81, 1353 (1961).

[78] R. Möhlau, Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 173 (1881); 15, 2480 (1882); 21, 510 (1888); A. Bischler, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2860 (1892); A. Bischler u. P. Fireman, ibid. 26, 1336 (1893); M. Couper u. T. St. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1947, 1041.

S. 608, linke Spalte, Fußnote 26

J. Amer. chem. Soc. 67, 2089 (1945) statt J. Amer. chem. Soc. 62, 2089 (1945).

S. 608, rechte Spalte, Fußnote 46

Th. Thomson u. Th. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1932, 69 statt 1932, 19.

S. 622, rechte Spalte, vorletzte Zeile von Kapitel VII  
es muß heißen: „XIX läßt sich mit Natriumhydrosulfit...“  
statt „XX läßt sich mit Natriumhydrosulfit...“.

Weitere Zitate zu den Arbeiten von Ch. Marschalk sind:  
DRP 290984; Frdl.Fortschr. Teerfarb. Fabrikat. 12, 505 (1914–1916); Bull. Soc. chim. France 1952, 952, 955.

*Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen, den Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, sowie der Research Corporation, New York, danke ich verbindlichst für die im Laufe der Jahre empfangenen Unterstützungen, die unsere Arbeiten sehr gefördert haben.*

Eingegangen am 13. März 1962, erweiterte Fassung am 21. Januar 1963  
[A 279]

## Fortschritte und Probleme der Rheologie

VON PROF. DR. S. PETER

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE  
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE HANNOVER

*Die Fließkunde oder Rheologie wurde in neuerer Zeit ein wichtiges Hilfsmittel für verschiedene Gebiete der chemischen Forschung und Technik, insbesondere der Kolloidchemie und der makromolekularen Chemie. Das Interesse am Fließverhalten der Stoffe hat zugenommen, weil neuere Untersuchungen zeigten, daß rheologische Daten für das Verständnis der technologischen Eigenschaften der Stoffe aus ihrem molekularen Aufbau wertvolle Hinweise zu geben vermögen. Über die wichtigsten neueren Ergebnisse der Rheologie soll hier berichtet werden, wobei das besondere Interesse dem molekulartheoretischen Aspekt gilt.*

### Einleitung

Im allgemeinsten Sinn versteht man unter Rheologie die Lehre von der Deformation kontinuierlicher Medien [\*], soweit sie mit Energiedissipation, d. h. Umwandlung mechanischer Energie in Wärme, verbunden ist. Deformation bedeutet hier die Verschiebung von Massenpunkten in einem Körper relativ zueinander, wobei der Körper als solcher intakt bleibt. Die Deformation ist eine Folge von Kräften, die auf den Körper einwirken und entsprechende Spannungen erzeugen. Diese lassen sich in Normalspannungen (Zug- und Druckspannungen), die das Volumen verändern, und in Tangentialspannungen (auch Schub- und Scherspannungen genannt) unterteilen. Bewirkt eine Kraft eine zeitlich konstante Deformation, so spricht man von elastischem

[\*] Die Strömungslehre (Hydro- und Aerodynamik) fällt normalerweise nicht unter den Begriff der Rheologie.

Verhalten des Körpers; erzeugt sie dagegen eine fortschreitende Deformation oder Fließen, so liegt viscoses Verhalten vor.

Der Zusammenhang zwischen den Spannungen und den durch sie erzeugten Deformationsgeschwindigkeiten wird als Reibungsgesetz bezeichnet. Da sowohl Spannung als auch Deformationsgeschwindigkeit tensoriellen Charakter haben, stellt das Reibungsgesetz in allgemeiner Formulierung eine Tensorgleichung dar [1]. Liegt eine laminare, stationäre Strömung unter Einwirkung einer einzigen Scherspannung (alle anderen Span-

[1] Näheres über die Definitionen und Begriffe der Rheologie bei W. Meskat in A. Hengstenberg u. W. Winkler: Messen und Regeln in der Chemischen Technik. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1957; F. Eirich: Rheology, Academic Press, New York 1956; W. Philippoff: Die Viskosität der Kolloide. Theodor Steinkopff, Dresden, Leipzig 1942.

nungskomponenten gleich null) vor, d. h. handelt es sich um eine einfache Scherung, so erhält die Tensorgleichung die allgemeine Form (a).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} = f(\dot{\gamma}) \quad (a)$$

( $\tau$  = Schubspannung,  $\dot{\gamma}$  = Schergeschwindigkeit oder Geschwindigkeitsgefälle,  $\gamma$  = Scherung).

Der Quotient aus Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle entspricht dem Fließwiderstand, d. h. dem Widerstand, den der Stoff einer bleibenden Verformung entgegensetzt. Er kann auch als das Vermögen des Stoffes zum Impulstransport in Richtung des Geschwindigkeitsgefälles aufgefaßt und als Impulsleitfähigkeit bezeichnet werden. Werden die Schubspannung in dyn/cm<sup>2</sup> und das Geschwindigkeitsgefälle in sec<sup>-1</sup> gemessen, so erhält man den Fließwiderstand in Poise = dyn·sec·cm<sup>-2</sup> = g·cm<sup>-1</sup>·sec<sup>-1</sup>.

Für einige Flüssigkeiten (z. B. niedrigmolekulare Flüssigkeiten, Lösungen von niedrigmolekularen Stoffen, sehr verdünnte Lösungen von makromolekularen Stoffen usw.) ist der Fließwiderstand eine Stoffkonstante, die als Zähigkeit oder Viskosität bezeichnet wird. Gleichung (a) erhält in diesem Fall die Form (b).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (b)$$

( $\eta$  = Viskosität)

In dieser speziellen Form wurde das Reibungsgesetz für einfaches Fließen erstmals von *Newton* aufgestellt. Flüssigkeiten, deren Fließwiderstand eine Stoffkonstante ist, werden daher auch als Newtonsche Flüssigkeiten bezeichnet.

Die große Gruppe der Stoffe, deren Fließwiderstand bei gegebener Temperatur mit der Schergeschwindigkeit variiert, pflegt man als Stoffe mit Nicht-Newtonschen Fließeigenschaften zu bezeichnen. Zu dieser Gruppe gehören insbesondere kolloide Systeme, z. B. Suspensionen, deren Teilchen starke Wechselwirkungskräfte aufeinander ausüben, Lösungen makromolekularer Stoffe, Polymere usw. Die Bestimmung des Fließverhaltens Nicht-Newtonscher Flüssigkeiten erfordert die Untersuchung des funktionalen Zusammenhangs zwischen Schergeschwindigkeit und Schubspannung. Die graphische Darstellung der Schubspannung als Funktion der Schergeschwindigkeit wird als Fließkurve des untersuchten Systems bezeichnet.

Zu erwähnen ist, daß Systeme mit Nicht-Newtonschen Fließverhalten stets einen zeitabhängigen Fließwiderstand besitzen. Der zu einer bestimmten Schergeschwindigkeit oder Schubspannung gehörende Zustand stationären Fließens stellt sich erst nach einer mehr oder weniger langen Anlaufzeit ein [2], die zwischen einigen hundertstel Sekunden und mehreren Stunden liegen kann. Auf die Methoden der Viskositätsbestimmung für Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten wurde an anderer Stelle [3] ausführlicher eingegangen.

Empirisch werden verschiedene Fließformen unterschieden. Je nachdem der Fließwiderstand mit zunehmender Schergeschwindigkeit zunimmt oder abnimmt, spricht man von Rheopexie oder Strukturviskosität. Ferner

[2] Vgl. hierzu z. B.: W. Z. Dñnes, Kolloid-Z. 87, 43 (1939); S. Peter und H. Peters, Z. physik. Chem. N.F. 3, 103 (1955).

[3] S. Peter, Chemie-Ing.-Techn. 32, 437 (1960).

wird häufig beobachtet, daß Fließen nicht bei beliebig kleinen Schubspannungen eintritt, sondern ein gewisser Schwellenwert, die Fließgrenze, dazu erforderlich ist. Die Fließkurven, besonders von Lösungen makromolekularer Stoffe, zeigen oft einen S-förmigen Verlauf, besitzen demnach einen Wendepunkt. Einige charakteristische Beispiele von empirischen Fließkurven sind in Abb. 1–3 schematisch wiedergegeben. Neben jeder

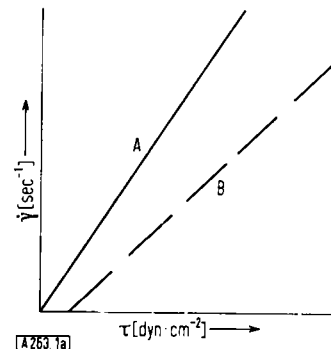


Abb. 1a. Fließkurve (A) einer Newtonschen Flüssigkeit, und (B) eines Bingham'schen Systems (Fließgesetz:  $\tau - a = \eta \dot{\gamma}$ ;  $a$  = Bingham-Fließgrenze)

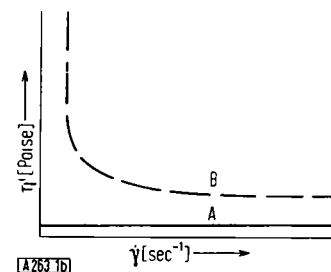


Abb. 1b. Viskosität einer Newtonschen Flüssigkeit (A) und Fließwiderstand eines Bingham'schen Systems als Funktion der Schergeschwindigkeit (B)

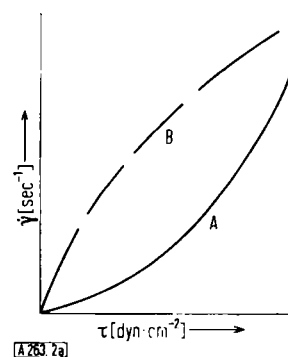


Abb. 2a. Fließkurven eines strukturviscosen (A) und eines rheopexen Systems (B)

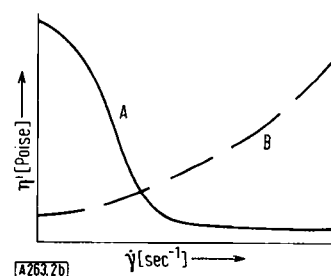


Abb. 2b. Fließwiderstand eines strukturviscosen (A) und eines rheopexen Systems (B) als Funktion der Schergeschwindigkeit

Fließkurve wird auch das entsprechende Diagramm, in dem der Fließwiderstand als Funktion der Schergeschwindigkeit aufgetragen ist, wiedergegeben.

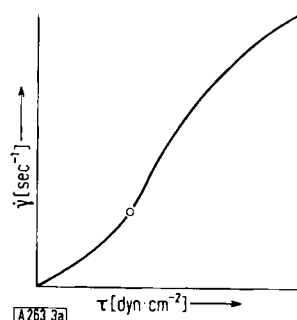


Abb. 3a. Fließkurve mit einem Wendepunkt

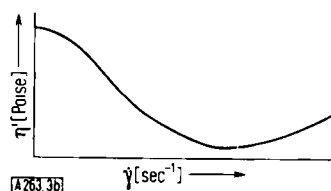


Abb. 3b. Fließwiderstand eines Systems, dessen Fließkurve einen Wendepunkt hat, als Funktion der Schergeschwindigkeit

## Struktureller Aufbau von Flüssigkeiten und Schmelzen

Für das Verständnis der Flieberscheinungen von Flüssigkeiten und Schmelzen ist die Kenntnis ihres strukturellen Aufbaues von ausschlaggebender Bedeutung. Alle bisher untersuchten Flüssigkeiten besitzen eine Nahordnung, wie die Röntgenstrukturanalyse ergab. In vielen Fällen ist es nicht möglich, ein Flüssigkeitsmolekül scharf zu definieren, da, z. B. beim Wasser, die zwischenmolekularen Kräfte von gleicher Größenordnung wie diejenigen innerhalb des Moleküls sein können. In anderen Fällen hingegen bewahren die Moleküle ihre Individualität im flüssigen Zustand weitgehend, z. B. Benzol. Hinsichtlich des molekularen Aufbaues lassen sich drei Strukturmodelle des flüssigen Zustandes aufstellen. Das eine wurde von *Bernal* [4] entwickelt. Hier wird eine große Ähnlichkeit der Struktur der Flüssigkeit mit der eines idealen Kristalls angenommen. Das Fehlen der Fernordnung und damit die Fluidität sind also die Folge von kleineren geometrischen Abweichungen von der idealen Kristallstruktur. Alle Stoffe, die als nahezu ideale Kristalle schmelzen, gehen in Flüssigkeiten über, die strukturell dem Modell von *Bernal* entsprechen. Sie können leicht unterkühlt werden und neigen zur Bildung von Gläsern. Von der relativ geringen Anzahl der Substanzen, die als nahezu ideale Kristalle schmelzen, seien Cristobalit und Albit ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) genannt. Der Schmelzvorgang eines solchen Kristalles geht allmählich vor sich. Sein Schmelzpunkt ist wohl thermodynamisch bestimmt, läßt sich aber kinetisch nicht scharf definieren. So kann beispielsweise der Schmelzpunkt von Albit nicht mit Hilfe einer Aufheiz-

kurve gefunden werden. Der Schmelzvorgang muß vielmehr als eine allmähliche Überwindung der Bindungskräfte durch die thermische Bewegung verstanden werden.

Ein zweites Flüssigkeitsmodell geht auf die Arbeiten von *Frenkel* [5] zurück. Zwischen der Struktur im flüssigen und der im festen Zustand besteht in diesem Fall keine Beziehung. Entsprechend stehen auch Gitterenergie und Schmelzpunkt in keinem Zusammenhang. Beispiele für dieses Modell sind u. a. NaCl und AgCl. Trotz der hohen Gitterenergie von 214 kcal schmilzt AgCl bei einer niedrigeren Temperatur als NaCl, dessen Gitterenergie nur 180 kcal beträgt. Beim Erwärmen dieser Halogenid-Kristalle treten charakteristische Anhäufungen von Leerstellen oder Versetzungen auf. Diese Fehlstellen sind nach *Weyl* und *Marboe* [6] ein Asymmetriezentrum, das die Bindungskräfte in seiner Nachbarschaft teils schwächt, teils verstärkt. Stoffe, die unter Disproportionierung ihrer Bindungsenergien schmelzen, besitzen thermodynamisch und kinetisch scharf definierte Schmelzpunkte. Etwas oberhalb des Schmelzpunktes hat die dazugehörige Flüssigkeit eine sehr niedrige Viskosität. Die Struktur der Schmelze ändert sich dauernd und kann in jedem Augenblick durch die Annahme von Schwärmen beschrieben werden, die durch fluktuierende Risse getrennt sind. Während die thermodynamischen Eigenschaften einer solchen Flüssigkeit nach *Frenkel* mit der mittleren Bindungsstärke oder dem spezifischen Volumen in Zusammenhang gebracht werden können, sind die kinetischen Eigenschaften durch die schwächste Bindung, d. h. durch die fluktuierenden Risse bestimmt. Es besteht daher keine Beziehung zwischen der Viskosität der Flüssigkeit und der mittleren Bindungsfestigkeit des Kristalles, aus dem die Flüssigkeit entsteht.

Ein drittes Modell für eine Flüssigkeitsstruktur wurde von *Stewart* [7] aufgestellt. Verschiedene organische Stoffe, z. B. die sogenannten kristallinen Flüssigkeiten, Selen,  $\text{B}_2\text{O}_3$  usw., entsprechen im geschmolzenen Zustand weder dem Modell nach *Bernal* noch dem nach *Frenkel*. Die Moleküle dieser Stoffe können orientierte Schwärme bilden, die *Stewart* als cybotaktische Bezirke bezeichnet. Das Stewart'sche Modell wird deshalb auch das Modell einer „orientierten“ Flüssigkeit genannt.

Die aufgeführten drei Flüssigkeitsmodelle sind nach *Weyl* [8] idealisierte Grenzfälle, aus denen sich die realen Flüssigkeiten als Mischungen kennzeichnen lassen. Flüssigkeiten vom Typ der Bernal-Flüssigkeit und vom Typ der Stewart-Flüssigkeit können unter gewissen Bedingungen Gläser bilden, beispielsweise Cristobalit und Albit (Bernal-Typ) oder Selen und Borosyd (Stewart-Typ). Hierzu gehören auch im allgemeinen die Schmelzen der Gläser bildenden organischen Stoffe. Flüssigkeiten vom Frenkel-Typ führen hingegen beim Abkühlen nicht zu Gläsern.

[5] J. Frenkel: Kinetische Theorie der Flüssigkeiten. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

[6] W. A. Weyl u. E. C. Marboe, J. Soc. Glass Technol. 43, 417 (1959).

[7] G. W. Stewart, Amer. J. Physics 12, 321 (1944).

[8] W. A. Weyl, Glastechn. Ber. 34, 301 (1961).

Die heutigen Kenntnisse über den strukturellen Aufbau der Flüssigkeiten machen ohne weiteres verständlich, warum frühere Versuche, eine molekulare Theorie des Fließens in Analogie zur Behandlung der inneren Reibung der Gase aufzustellen, zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt haben [9]. Als erster erkannte *Andrade* [10], daß bei der molekulare-theoretischen Behandlung der Fließerscheinungen berücksichtigt werden muß, daß die Flüssigkeit in ihren physikalischen Eigenschaften dem Festkörper viel näher steht als einem Gas.

Das Eyringsche Modell [11] betrachtet den Fließvorgang als Folge aktivierter Platzwechselprozesse. *Eyring* nimmt an, daß durch entsprechende Überlagerung von thermischen Schwingungen der Flüssigkeitsmoleküle zuerst ein kleiner Hohlraum in der Flüssigkeit entsteht. Hat ein Molekül in unmittelbarer Nähe des Loches genügend thermische Energie, um die von seinen Nachbarn ausgeübten Bindungskräfte zu überwinden, so kann es in das Loch hineinwandern. Dieser Vorgang soll durch die Scherspannung, die auf das Molekül einwirkt, begünstigt werden. Die Energie- und Entropie-Beziehungen dieses Prozesses sind die grundlegenden Elemente der Eyringschen Theorie, jedoch ließen sich Mechanik und Geometrie dieses Vorgangs bisher nicht

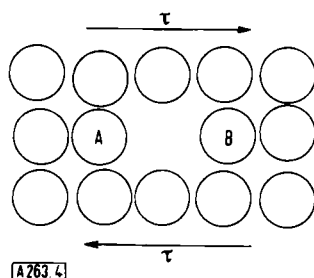


Abb. 4. Der Fließmechanismus nach *Eyring* mit einfacher Scherung parallel zur x-Achse

eindeutig begründen. In Abb. 4 ist schematisch die Umgebung eines Loches in einer Flüssigkeitsschicht wiedergegeben. Wird die Flüssigkeit einer Schubspannung  $\tau$  parallel zur x-Achse unterworfen, so wirkt nach *Eyring* auf das Molekül A von der darüber liegenden Schicht her eine Kraft, die die Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel in Richtung der Schubspannung vermindert, in der entgegengesetzten Richtung erhöht. Dem entsprechend soll die Sprungwahrscheinlichkeit in Schubspannungsrichtung höher als in entgegengesetzter Richtung sein, das heißt, es kommt zum Fließvorgang. Nach *Alfrey* [12] wird jedoch eine bestimmte Richtung der Platzwechselvorgänge wohl durch ein Kraftfeld, nicht aber durch ein Spannungsfeld begünstigt. Auf das herausgegriffene Molekül A wirkt nämlich von der

darunter liegenden Schicht eine gleich große Kraft ein, die aber der Scherspannung entgegengerichtet ist. Die Resultierende ist null; das Scherspannungsfeld wird daher keinen Einfluß darauf haben, ob das Molekül A oder das Molekül B (Abb. 4) in das Loch hineinwandert.

Eine neuere Arbeit über den molekularen Mechanismus der Fließerscheinungen von *Schwarzl* [13] vertieft die Betrachtungen *Eyrings*, übergeht aber leider die oben dargestellte Schwierigkeit, indem die Beeinflussung der Aktivierungsenergie des Platzwechsels durch ein Scherspannungsfeld axiomatisch vorausgesetzt wird.

Besser begründet sind die Versuche zu einer molekularen Theorie der Fließerscheinungen, die von der Maxwell'schen Vorstellung ausgehen, wonach das zähe Fließen durch das Zusammenwirken einer elastischen Verformung und eines Relaxationsprozesses entsteht [14]. Die bei der elastischen Deformation aufgenommene äußere Arbeit wird im Verlaufe der durch die Platzwechsel bewirkten Relaxation als Wärme dissipiert, Gl. (c).

$$\tau = G \dot{\gamma} - \frac{1}{t} \tau \quad (c)$$

$G$  = Schubmodul,  $t$  = Relaxationszeit,  $\tau$  = Schubspannung,  $\dot{\gamma}$  = Schergeschwindigkeit)

Die Spannungsrelaxation ist eine Folge der ungeordneten thermischen Platzwechsel, deren Häufigkeit im Anschluß an *Polanyi* und *Wigner* [15, 17], unter der Annahme einer dichtesten Kugelpackung in der Flüssigkeit ermittelt werden kann. Die Energieakkumulation, die zur Überwindung der Aktivierungsenergie erforderlich ist, resultiert aus der Überlagerung der thermischen Schwingungen, die sich nach *Debye* [16] im Festkörper als Wellen fortpflanzen. Mit dieser Modellvorstellung ist eine Absolutberechnung der Viscosität von niedermolekularen, nicht assoziierenden Flüssigkeiten möglich, die in befriedigender Übereinstimmung mit den Meßergebnissen steht [17].

Auf der Grundlage im wesentlichen gleicher Vorstellungen leitete *Mooney* [18] eine Beziehung zur Berechnung der Viscosität niedermolekularer Flüssigkeiten ab, die zwei charakteristische Größen, das Poissonsche Verhältnis der elastischen Konstanten und das kritische Expansionsvolumen, bei welchem molekulare Umordnungen möglich werden, enthält. Beide müssen jeweils aus den Meßdaten ermittelt werden. Die Aktivierungsenergie für einen thermischen Platzwechsel ist danach durch die Arbeit gegeben, die erforderlich ist, um in der Umgebung eines Teilchens gegen die Anziehungskräfte der Moleküle einen Platzwechsel ermöglichende Auflockerung zu bewirken. Dadurch wird der lokale Spannungszustand in der Flüssigkeit für eine bestimmte Zeitdauer aufgehoben. Die Auflockerung des Gefüges in der Nachbarschaft eines Teilchens, das heißt die örtliche Volumenexpansion ist mit einer entsprechenden Dichtezunahme an anderen Stellen des Flüssigkeitsgefüges verknüpft, da die mittlere Dichte der Flüssigkeit während des Fließens konstant bleibt. Diese Überlegungen zeigen, daß von der Aktivierungsenergie her der dem Fließen zugrunde liegende Prozeß komplizierter als bei einer chemischen Reaktion ist, bei der einem Komplex ein bestimmter Energiebetrag zugeführt

[9] Vgl. z. B. A. Batschinski, Z. physik. Chem., Abt. A 84, 643 (1913).

[10] E. N. du C. Andrade, Philos. Mag. (7) 17, 497 (1934).

[11] Vgl. z. B. S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring: The Theory of Rate Processes. McGraw-Hill, New York, London 1941; H. Eyring, J. chem. Physics 4, 313 (1942).

[12] T. Alfrey, Jr.: The Mechanical Behaviour of High Polymers. Interscience Publishers, New York, London 1948.

[13] F. Schwarzl, Kolloid-Z. 165, 88 (1959).

[14] J. C. Maxwell, Philos. Mag. (4) 35, 134 (1867).

[15] S. Peter, Z. Naturforsch. 9a, 98 (1954).

[16] P. Debye, Ann. Physik 39, 789 (1912).

[17] M. Polanyi u. E. Wigner, Z. physik. Chem. 139, 439 (1928).

[18] M. Mooney, Trans. Soc. Rheology 1, 63 (1957).

werden muß, wobei dieser Komplex während der Reaktion von der Umgebung relativ unbeeinflusst bleibt. Mit den aus den Meßdaten ermittelten Werten für die beiden Konstanten wird die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Viskosität durch die von *Mooney* abgeleiteten Beziehungen recht befriedigend wiedergegeben.

## Nicht-Newtonsche Fließerscheinungen

Bei den bisher erörterten Theorien des Fließens wurde vorausgesetzt, daß die Platzwechselprozesse so schnell ablaufen, daß der innere Zustand des Systems vom Deformationsvorgang nicht beeinflusst wird, was Voraussetzung für Newtonsches Fließverhalten ist. Die Verhältnisse bei Nicht-Newtonschem Fließverhalten sind hingegen wesentlich komplizierter, weil hier die mit der Fließerscheinung verbundenen Platzwechselvorgänge den inneren Zustand des Systems verändern. Allgemein lassen sich zwei Deformationsvorgänge unterscheiden:

### a) Reversibles Fließen

Infolge der durch die Schubspannung erzeugten Scherung werden die Teilchen in eine Anordnung mit gegenüber dem Ausgangszustand verminderter Entropie gebracht. Vorhandene Haftstellen oder Vernetzungsstellen, die elastische Spannungen aufzunehmen vermögen, werden beibehalten. Nach Aufhebung der Schubspannung wird die Bewegung rückläufig und die Verformung verschwindet. Das tritt evtl. erst nach dem Erwärmen ein, wenn die innere Reibung soweit herabgesetzt ist, daß die schwachen elastischen Kräfte die Reibungskräfte überwinden können. Beispiele hierfür sind verstreckte Polyamid- oder Polycarbonatfasern, Polyäthylensfasern usw.

### b) Irreversibles oder viscoses Fließen

Die Teilchen erhalten während des Fließvorgangs durch Platzwechsel gänzlich andere Nachbarn. Vernetzungsstellen oder Haftstellen sind entweder nicht vorhanden oder werden unter den gegebenen Verhältnissen im Wechselspiel gelöst und wiederhergestellt. Erfolgen die Platzwechsel so rasch, daß der innere Zustand des Systems unverändert bleibt, so führt die irreversible Deformation zu Newtonschem Fließen. Läuft dagegen wenigstens eine Art der verschiedenen Platzwechselprozesse so langsam ab, daß der innere Zustand des Systems, z. B. die Konzentration an Haftstellen, der Knäuelungsgrad der Makromoleküle, der Orientierungsgrad anisometrischer Teilchen usw., durch den Deformationsvorgang verändert wird, so liegt Nicht-Newtonsches Fließen vor. Nach *Bondi* [19] sowie *Grunberg* und *Nissan* [20] tritt bei Flüssigkeiten mit anisometrischen Molekeln infolge der ungleichförmigen Drehbewegung derselben in einer laminaren Strömung bei hohen Schergeschwindigkeiten Viscositätsabnahme (Strukturviscosität) auf. So sollte n-Pentan nach *Grunberg* und *Nissan*

bei einer Schergeschwindigkeit von  $5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$  merklich strukturviscos sein. Im Düsenviscosimeter wurde bei Tetradecan [21] bei einer mittleren Schergeschwindigkeit von  $2,6 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$  bei Zimmertemperatur ein um 28% geringerer Fließwiderstand als bei den in Viscosimetern normalerweise verwendeten wesentlich geringeren Schergeschwindigkeiten gefunden, in guter Übereinstimmung mit der Theorie [22].

Namentlich bei Vorhandensein von Überstrukturen, die beispielsweise durch Ausbildung von Haftstellen zwischen größeren Teilchen des Systems entstehen, ist die Änderung des inneren Zustandes des Systems durch den Deformationsvorgang offenkundig [23]. Diese Änderung durch einen Fließvorgang äußert sich dabei nicht allein in dem funktionalen Zusammenhang der rheologischen Meßgrößen, sondern geht auch aus anderen, namentlich optischen Meßresultaten hervor.

Zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse wird vielfach [24–26] die von *Eyring* [11] eingeführte Hypothese verwendet, daß das Schubspannungsfeld die Höhe der Aktivierungsschwelle für die Platzwechselvorgänge in den verschiedenen Richtungen unterschiedlich verändert. Dabei gelten jedoch die gleichen Einschränkungen, die bei der Besprechung der molekularen Theorie des Newtonschen Fließverhaltens erörtert wurden. Obwohl die mit Hilfe dieser Modellvorstellungen abgeleiteten Beziehungen näherungsweise bei bestimmten Randbedingungen mit den Ergebnissen der phänomenologisch-mechanischen Theorie übereinstimmen, sind diese Theorien solange nur mit Vorbehalt zu verwenden, bis die ihnen zugrunde liegende Hypothese physikalisch widerspruchsfrei fundiert ist.

Andere Theorien der Nicht-Newtonschen Fließerscheinungen schließen an die Maxwellsche Betrachtungsweise an und behandeln die Energiedissipation, die infolge des Wechselspiels der Bildung und Lösung von Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Im Falle Nicht-Newtonscher Fließvorgänge, bei denen sich der innere Gleichgewichtszustand des Systems ändert, kann der Schubmodul  $G$  in Gleichung (c) nicht mehr als konstant angesehen werden. Der innere Zustand eines Systems wird bei Deformationsvorgängen im wesentlichen durch die Änderung des Aggregations- und des Orientierungszustandes beeinflusst. Meist treten Aggregations- und Orientierungsprozesse nebeneinander auf; im allgemeinen werden zudem mehrere Relaxationsmechanismen vorliegen.

Der einfachste Fall, bei dem mehrere Relaxationsmechanismen vorliegen, sind Lösungen oder Suspensionen kolloider Stoffe in Newtonschen Flüssigkeiten, wobei die gelösten oder suspendierten Teilchen infolge von Wechselwirkungskräften Überstrukturen (beispielsweise

[21] *W. J. Morris* u. *R. Schnurmann*, *Nature* (London) 167, 317 (1951).

[22] Bei noch höheren Schergeschwindigkeiten jedoch, wenn die rotierenden Molekeln einander ins Gehege kommen, erhöht molekulare Turbulenz den Fließwiderstand mit wachsender Schergeschwindigkeit. Langkettige Molekeln werden bei sehr hohen Schergeschwindigkeiten mechanisch gespalten. Vgl. z. B. *R. Schnurmann*, *Erdöl u. Kohle* 15, 451 (1962).

[23] Vgl. hierzu: *W. Kuhn*, *Z. physik. Chem.*, Abt. A 161, 1 (1932) (thixotrope Suspensionen); *S. Peter* u. *H. Peters*, *Z. physik. Chem. N.F.* 3, 103 (1955) (kristalline Flüssigkeiten); *S. Peter* u. *U. Brandau*, *Kolloid-Z.* 147, 6 (1956) (Bitumina); *W. Kuhn*, *Z. physik. Chem.*, Abt. A 161, 427 (1932) (konz. Lösungen von Hochpolymeren).

[24] *L. Prandtl*, *Z. angew. Math. Mechan.* 8, 85 (1928).

[25] *S. Glasstone*, *K. J. Laidler* u. *H. Eyring*: *The Theory of Rate Processes*, McGraw Hill, New York, London 1941.

[26] *W. Holzmüller*, *Physik. Z.* 42, 273 (1941); *J. Kubat*, *Kolloid-Z.* 134, 197 (1953); *H. Röiger*, *Glastechn. Ber.* 19, 192 (1941); *W. Holzmüller*, *Rheol. Acta* 1, 495 (1961).

gerüstartige Strukturen) bilden. Neben dem Platzwechsel-Mechanismus der Moleküle des Lösungsmittels, der mit hoher Platzwechselzahl pro Zeiteinheit abläuft, existiert hier noch der Platzwechsel-Mechanismus der gelösten oder suspendierten Moleküle in bezug auf die von ihnen gebildeten Überstrukturen. Dieser ist um viele Zehnerpotenzen langsamer. Die Fließvorgänge bewirken in solchen Systemen eine Veränderung der Strukturgleichgewichte, sofern die mechanischen Kräfte die Wechselwirkungskräfte zwischen den kolloiden Teilchen überwinden können. Im stationären Fließzustand muß das zu stationären Strukturgleichgewichten führen, die sich mit der Schergeschwindigkeit ändern [27].

Das Fließgesetz läßt sich in diesem Fall unter Berücksichtigung der Energiedissipation formulieren, da die Trennung von Haftstellen mechanische Energie verbraucht, die bei der Neubildung einer Haftstelle als Wärme frei wird. Wird das Aggregationsgleichgewicht durch eine thermische Aufbau- und Abbaureaktion sowie einen mechanischen Aufbau- und Abbauprozess bestimmt, so resultiert bei Verwendung eines einfachen kinetischen Ansatzes für den Fließwiderstand der Suspension oder Lösung die Beziehung (d) [28].

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + k_1 \cdot \frac{F}{\eta_0 \dot{\gamma}} + \frac{k_4 + k_2 \dot{\gamma}}{k_3 + k_1 \dot{\gamma}} \cdot c^2 \right) \quad (d)$$

( $\eta_0$  = Viskosität des Lösungsmittels,  $\dot{\gamma}$  = Schergeschwindigkeit,  $k_1$  = Konstante für den mechanischen Abbauprozess,  $k_3$  = Konstante für den thermischen Abbauprozess,  $k_2$  = Konstante für den mechanischen Aggregationsprozeß,  $k_4$  = Konstante für den thermischen Aggregationsprozeß,  $c$  = Konzentration der kolloiden Partikel).

Diese Beziehung geht für hohe Schergeschwindigkeiten in die Bingham'sche Gleichung (e) über.

$$\eta = \eta_0 \cdot \left( 1 + \frac{a}{\dot{\gamma}} \right) \quad (e)$$

( $a = F \cdot k_2 \cdot c^2$  als Bingham-Fließgrenze).

Bingham'sches Fließverhalten wird bei vielen kolloiden Systemen, besonders ausgeprägt bei thixotropen Suspensionen beobachtet.

Grundsätzlich ist eine Bingham-Fließgrenze bei Anwesenheit von Aggregationen, die zu netzartigen Überstrukturen füh-

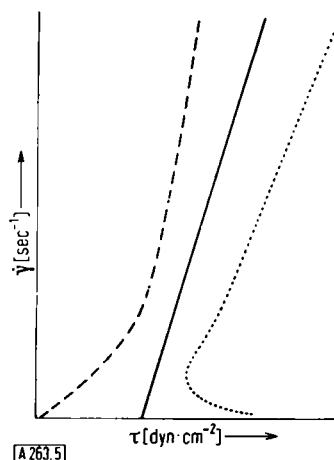


Abb. 5. Schematische Darstellung der möglichen Typen der Fließkurve von thixotropen Suspensionen: ---- Gelfestigkeit geringer als Bingham-Fließgrenze, — Gelfestigkeit gleich Bingham-Fließgrenze, ..... Gelfestigkeit größer als Bingham-Fließgrenze

[27] Vgl. hierzu z. B. C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. 35, 342 (1939); J. J. Hermanns, Kolloid-Z. 106, 95 (1944).

[28] S. Peter, Kolloid-Z. 114, 44 (1949).

ren, zu erwarten. Bei Lösungen von Hochpolymeren wird sie häufig durch Mechanismen ähnlich der Kautschukelastizität schwer beobachtbar, sie kann aber mit sehr sorgfältigen Viskositätsmessungen nachgewiesen werden [29].

Damit wird eine Systematik der vielfältigen Fließerscheinungen möglich, die bei thixotropen Suspensionen beobachtet werden. Je nachdem ob die Gelfestigkeit einer Suspension im Ruhezustand a) kleiner als die Bingham-Fließgrenze, b) gleich der Bingham-Fließgrenze oder c) größer als die Bingham-Fließgrenze ist, entstehen die in der Abb. 5 wiedergegebenen Typen der Fließkurve [30].

## Speicherung mechanischer Energie in Nicht-Newtonschen Systemen

Ein Netzwerk von gelösten Makromolekülen, das nach den erwähnten Modellvorstellungen infolge von Haftkräften gebildet wird, ist in der Lage, in begrenztem Umfange mechanische Energie aufzunehmen. Dabei werden Molekülsegmente zwischen den Haftstellen entknäuel. Die resultierende kautschukähnliche Elastizität hängt von der Dichte der Haftstellen und der Temperatur ab. Lösungen von Makromolekülen mit Nicht-Newtonschem Fließverhalten zeigen stets elastische Eigenschaften, da durch Wechselwirkungskräfte eine Aggregation der gelösten Teilchen eintritt.

Elastische Energie kann aber auch von makromolekularen Systemen ohne Vernetzung aufgenommen werden, wenn sie einem stationären Fließvorgang unterworfen werden [31]. Die elastische Kraft (d. h. der Teil der Deformationsenergie), der nach Entfernung der Spannung zurückgewonnen werden kann) braucht dabei nicht proportional der Schubspannung zu sein. Doch kann für genügend geringe Spannung die Abweichung vom Newtonschen Fließen und der Hooke'schen Elastizität vernachlässigt werden.

Unter diesen Vereinfachungen erscheint eine rheologische Beschreibung des nebeneinander herlaufenden elastischen und viscosen Verhaltens eines makromolekularen Systems durch folgende Größen sinnvoll:

a) Der stationäre Fließwiderstand  $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ ; die Energiedissipation pro  $\text{cm}^3$  und sec  $\eta \cdot \dot{\gamma}^2$ ; der stationäre Schubmodul  $G_e = \tau/\gamma_e$ ; die pro  $\text{cm}^3$  gespeicherte elastische Energie  $1/G_e \cdot \tau^2/2$  ( $\tau$  = Schubspannung,  $\dot{\gamma}$  = Schergeschwindigkeit,  $\gamma_e$  = elastischer Deformationsanteil).

b) Verschiedene Parameter, die charakteristische Zeiten darstellen, wie das Verhältnis der gespeicherten elastischen Energie zur pro sec dissipierten Energie ( $\eta/2 G_e$ ). Die Relaxationszeit für eine makromolekulare Lösung und die Zeit, die zum Erreichen stationären Fließens erforderlich ist, sind gewöhnlich auch von der Größenordnung  $\tau_1/G$ .

Messungen der gespeicherten Energie, die Geschwindigkeit der Annäherung an das stationäre Fließen oder gleichwertige Informationen über die Wirkung von oszillierenden Spannungen gestatten Schlüsse auf die Be-

[29] Vgl. hierzu S. Peter u. W. Noetzel, Kolloid-Z. 183, 97 (1962).

[30] S. Peter u. I. Stolle, Z. physik. Chem. N.F. 11, 251 (1957).

[31] J. D. Ferry, Rev. mod. Physics 31, 130 (1959).

weglichkeit der makromolekularen Segmente und die Natur der Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Die Energiespeicherung in sehr verdünnten Lösungen während des Fließens kann qualitativ als Folge der Abweichung von der mittleren Orientierung verstanden werden, die zu einer Entropieabnahme im stationären Zustand führt. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Reibungskraften, die auf die gelösten Partikel durch das fließende Lösungsmittel ausgeübt werden, und der eigenen Brownschen Bewegung ermittelten Peterlin und Stuart [32] für Rotationsellipsoide, Kirkwood und Auer [33] für dünne, feste Stäbe und Rouse [34] sowie Zimm [35] für bewegliche Knäuel das rheologische Verhalten. Die Ergebnisse geben qualitativ das Verhalten einer visco-elastischen Flüssigkeit wieder. Die Viscosität des Lösungsmittels wird zu den Beiträgen des Gelösten zur Viscosität addiert.

Der Betrag der so gespeicherten mechanischen Energie ist jedoch bei den relativ geringen Scherspannungen, die erforderlich sind, um größere Nicht-Newtonsche und Nicht-Hooke'sche Effekte zu vermeiden, sehr klein. Eine verdünnte Lösung des Tabak-Mosaik-Virus würde beispielsweise beim Fließen unter einer Schubspannung von 10 dyn/cm<sup>2</sup> etwa 25 cal je Mol Gelöstes speichern [36]; eine Lösung von Hyaluronsäure (Mol.-Gew. 500000) unter gleichen Bedingungen 0,25 cal/Mol [37]. Die Relaxationszeiten für diese Systeme werden für eine Konzentration von 1% zu 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-4</sup> sec errechnet. Bei konzentrierteren Lösungen beweglicher Molekülknäuel ist der Effekt wesentlich größer. So wurde für eine 2-proz. Lösung des Natriumsalzes der Desoxyribonucleinsäure in Wasser beim Fließen unter einer Schubspannung von 100 dyn/cm<sup>2</sup> eine Energiespeicherung von 200 cal je Mol Gelöstes berechnet [38].

Der durch die Wechselwirkungen der gelösten Moleküle untereinander bedingte Einfluß auf das Fließverhalten und die Elastizität Nicht-Newtonscher Systeme ist jedoch im allgemeinen weitaus größer als die hydrodynamisch bewirkten Effekte [39]. So wurde z. B. für die Energie einer Haftstelle zwischen zwei in Wasser gelösten Molekülen von Polyvinylalkohol (Mol.-Gew. 150000) ein Betrag von 1000 cal/Mol gefunden [40]. Die Relaxationszeit lag dabei in der Größenordnung von 10<sup>-1</sup> bis 10<sup>-2</sup> sec. Unter bestimmten Umständen besteht zwischen den gelösten Molekülen des Polyvinylalkohols keine Wechselwirkung, wie aus der Strömungsdoppelbrechung der Lösungen hervorgeht. Man kann daher an diesem Beispiel zeigen, in welchem Verhältnis die Beiträge der beiden diskutierten Effekte zum Nicht-Newtonschen Fließverhalten stehen.

In Abb. 6 sind die Fließwiderstände einer 4-proz. Lösung von Polyvinylalkohol in Wasser bei 20°C als Funktion der Schergeschwindigkeit für den Fall von Wechselwirkungskraften zwischen den gelösten Molekülen in der Größe von 1000 cal/Mol Haftstellen und für den Fall des Fehlens von Wechselwirkungskraften aufgetragen. Im letztgenannten Fall

nimmt der Fließwiderstand nur geringfügig mit zunehmender Schergeschwindigkeit ab. Die Veränderung des Fließwiderstandes beim Übergang von einer Schergeschwindigkeit von 4 sec<sup>-1</sup> auf eine Schergeschwindigkeit von 660 sec<sup>-1</sup> beträgt nur den zehnten Teil derjenigen, die bei Anwesenheit von Wechselwirkungskraften beobachtet wird.

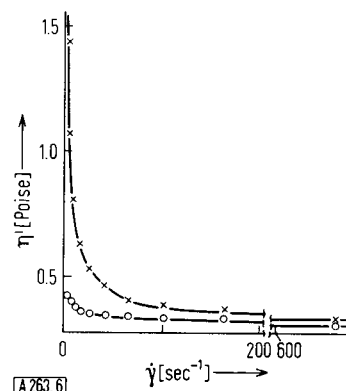


Abb. 6. Fließwiderstand einer 4-proz. Lösung von Polyvinylalkohol (Mol.-Gew.  $\approx$  480000) in Wasser bei 20°C als Funktion der Schergeschwindigkeit.  $\circ$  Fließkurve einer Lösung bei Fehlen von Wechselwirkungskraften zwischen den gelösten Molekülen,  $\times$  Fließkurve bei Wechselwirkung (Haftkräfte) zwischen den gelösten Molekülen

Die Speicherung mechanischer Energie durch netzartige, durch Haftkräfte bedingte Strukturen durchläuft mit wachsender Schubspannung einen Maximalwert, weil bei höheren Schergeschwindigkeiten infolge des Strukturabbaues die Möglichkeit zur Energiespeicherung wieder geringer wird. Da Polyvinylalkohol in wäßriger Lösung mit seinen zahlreichen OH-Gruppen mit biologischen Systemen wie Glykogen, Schleimsäuren usw. große Verwandtschaft besitzt, scheint die Vermutung gerechtfertigt, daß auch in biologischen Systemen die Wechselwirkungskräfte zwischen den gelösten Molekülen vielfach den Hauptbeitrag zu ihrem Nicht-Newtonschen Fließverhalten und ihrer Elastizität liefern.

Die zwischen den gelösten Molekülen bestehende Wechselwirkung kann verschiedenen Ursprungs sein. Bei Polyvinylalkohol in wäßriger Lösung dürfte mit einiger Wahrscheinlichkeit ein Mechanismus, bei dem Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, vorliegen. Von Bueche [41] wird auch die Möglichkeit diskutiert, daß sich die geknäuelten Makromoleküle untereinander verhaken. Schließlich werden auch Wechselwirkungskräfte daraus resultieren, daß gleiche Lösungsmoleküle an einer oder auch mehreren Stellen an der Bildung der Solvathüllen zweier benachbarter Makromoleküle beteiligt sind.

### Bildung von Netzwerken durch Makromoleküle in Lösung

Das Verhalten aller Polymeren mit hohem Molekulargewicht in konz. Lösung wie auch im unverdünnten Zustand deutet darauf hin, daß die Makromoleküle an weit voneinander liegenden Punkten fest miteinander verbunden sind. Diese weiträumige Vernetzung erklärt auch ein anderes häufig beobachtetes Phänomen, nämlich die Abhängigkeit der stationären Viscosität vom

[32] A. Peterlin u. H. A. Stuart, Z. Physik 112, 1 (1939).

[33] J. G. Kirkwood u. P. L. Auer, J. chem. Physics 19, 281 (1951).

[34] P. E. Rouse, J. chem. Physics 21, 1272 (1953).

[35] B. H. Zimm, J. chem. Physics 24, 269 (1956).

[36] M. A. Lauffer, J. Amer. chem. Soc. 66, 1188 (1944).

[37] T. C. Laurent, J. biol. Chemistry 216, 263 (1955).

[38] F. E. Helder, J. D. Ferry, H. Markowitz u. L. J. Zapas, J. physic. Chem. 60, 1575 (1956).

[39] siehe [28].

[40] W. Noetzel, Dissertation, Technische Hochschule Hannover 1961.

[41] F. Bueche, J. chem. Physics 25, 599 (1956).

Molekulargewicht [42,43]. Eine doppelt logarithmische Darstellung der Viskosität als Funktion des Molekulargewichtes oder des Polymerisationsgrades zeigt ein relativ scharfes Ansteigen der Neigung oberhalb eines kritischen Wertes (vielfach zwischen 10000 und 50000) des Molekulargewichtes (Abb. 9). Die weiträumige Vernetzung kann im allgemeinen nicht ausschließlich auf sekundäre Bindungen an Stellen mit Anziehungskräften zurückgeführt werden, weil sie auch bei unpolaren Polymeren beobachtet wird. Möglicherweise bildet hier die Molekel eine vollständige Schleife, die ähnliche Schleifen anderer Molekeln einschließt [44], doch sind die topologischen Bedingungen nicht klar. Ebenso können auch durch Ausbildung mikrokristalliner Bezirke zwischen Segmenten benachbarter Makromolekeln Bindungskräfte entstehen. Auf die Möglichkeit der Ausbildung solcher Bezirke auch in Lösung weist die nach Joly [45] als „dynamische Trübung“ bezeichnete Erscheinung hin, daß sich Lösungen Hochpolymerer bei einfacher Scherung im Couette-Viscosimeter und bei höheren Schergeschwindigkeiten trüben, während im Ruhezustand diese Erscheinung wieder verschwindet.

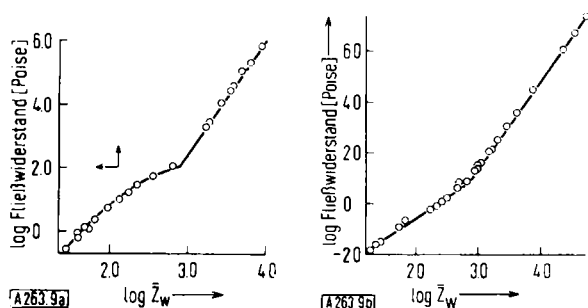


Abb. 7a. Viskosität von Polystyrol bei 217 °C als Funktion des Polymerisationsgrades (nach Fox und Loshaek)

Abb. 7b. Viskosität von Polyisobutylen bei 217 °C als Funktion des Polymerisationsgrades (nach Fox und Loshaek)

Verschieden von der topologischen Vernetzung sind die stärkeren Bindungen, die die Gelbildung konzentrierter Lösungen von Polymeren verursachen. Hier entstehen Bindungen von beträchtlicher Festigkeit, und das gebildete Netzwerk hat bei Schubspannungen, die unterhalb eines kritischen Wertes liegen, keine endliche Viskosität. Auch Gleichgewichtselastizität wird nicht beobachtet, denn bei konstanter Kraft fließt das Gel mit sehr geringer und ständig abnehmender Geschwindigkeit. Das Spektrum der Relaxationszeiten reicht bis zu unendlich langer Zeit, da bei Schwingungen von sehr geringer Frequenz eine leichte Abnahme des Elastizitätskoeffizienten mit einem Anwachsen der Viskosität beobachtet wird [46]. Abb. 10 zeigt ein solches Verhalten bei einem Polyvinylchlorid-Gel. Sicher werden derartige Bindungen durch mikrokristalline Bereiche erzeugt, die jeweils eine größere Zahl von beweglichen

[42] J. R. McLoughlin u. A. V. Tobolsky, J. Colloid Sci. 7, 555 (1952).

[43] F. Bueche, J. chem. Physics 20, 1959 (1952).

[44] F. Bueche, J. Polymer Sci. 25, 243 (1957).

[45] M. Joly, Kolloid-Z. 126, 77 (1952).

[46] J. D. Ferry, D. J. Plazek u. G. E. Heckler, J. Chim. physique 55, 152 (1958).

Kettenmolekülen verbinden [47]. Das weitere Wachstum der kristallinen Bereiche könnte dann durch irgendeine Art von struktureller Heterogenität in der makromolekularen Kette behindert sein. In anderen Fällen

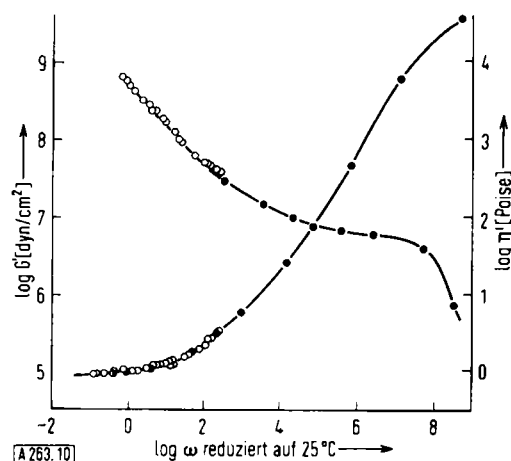


Abb. 8. Abhängigkeit des Schubmoduls  $G'$  und des Fließwiderstandes  $\eta'$  eines 10-proz. Gels von Polyvinylchlorid in Dimethylthianthren als Funktion der Frequenz  $\omega$  (nach Ferry, Plazek und Heckler)

liegen sekundäre Bindungskräfte spezieller chemischer Gruppierungen vor, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen usw. [48]. Wenn auch eine Netzstruktur nicht die einzige Möglichkeit für die Speicherung von elastischer Energie unter Spannung darstellt, so ist, wie schon hervorgehoben, der durch sie erzeugte Effekt doch weitaus bedeutender als in den anderen erwähnten Fällen.

## Örtliche Viskosität innerhalb eines Molekelknäuels

Ein besonderes Problem ist die Frage nach den Reibungskräften innerhalb eines von einem Makromolekül gebildeten Knäuels. Die Reibungskräfte, die durch ein kleines Segment eines beweglichen Knäuels hervorgerufen werden, wenn letzteres in einer konzentrierten Lösung wandert, sind kompliziert zusammengesetzt. Sie können dadurch beschrieben werden, daß der Monomeren-Einheit ein Reibungskoeffizient zugeordnet wird. Dieser entspricht der translatorischen Reibung, die ein isoliertes Molekül bei der Diffusion erfahren würde. Es gelang, für bestimmte weiche Polymere den Reibungskoeffizienten für die monomere Einheit der hin und her bewegten Kette (aus rheologischen Messungen unter Wechselbeanspruchung bei niedrigen Frequenzen berechnet) mit dem Reibungskoeffizienten (aus Diffusionsmessungen) einer isolierten Molekel von ähnlicher Gestalt wie das Monomere zu vergleichen. So wurde für die Baueinheit der Polyisobutylen-Kette bei 25 °C eine Reibungskraft von  $4,5 \cdot 10^{-5}$  dyn·sec/cm und für ein Pentanmolekül  $3,8 \cdot 10^{-5}$  dyn·sec/cm berechnet [49].

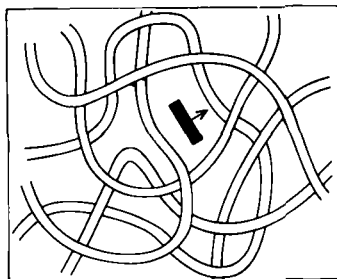
[47] J. T. Alfrey, Jr., N. Wiederhom, R. Stein u. A. V. Tobolsky, J. Colloid Sci. 4, 211 (1949).

[48] Vgl. z. B. G. Stainsby: Recent Advances in Gelatin and Glue Research. Pergamon Press, London 1958.

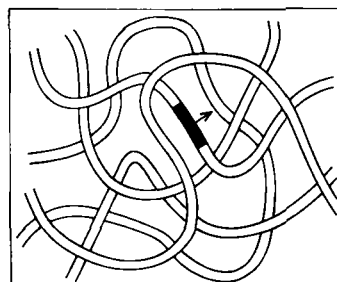
[49] J. D. Ferry u. R. F. Landal, Kolloid-Z. 148, 1 (1956).



Der Reibungskoeffizient stellt eine Art örtlicher Viscosität dar, die durch das Beiseite-Schieben von Lösungsmittelmolekeln und benachbarten freibeweglichen Segmenten der Molekelfäden charakterisiert ist (Abb. 7).



A 263 7a



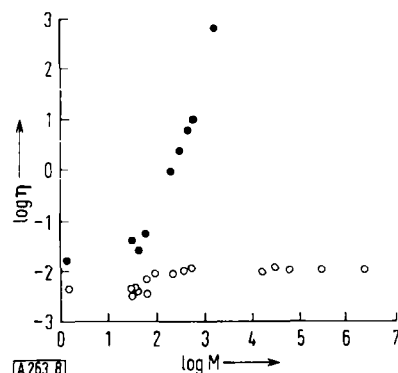
A 263 7b

Abb. 9a. Schematische Darstellung des lokalen Reibungswiderstandes innerhalb eines Molekelknäuels für ein isoliertes Molekül.

Abb. 9b. Schematische Darstellung des lokalen Reibungswiderstandes innerhalb eines Molekelknäuels für ein Segment der makromolekularen Kette

Die effektive örtliche Viscosität kann mit Hilfe des Stokeschen Gesetzes grob abgeschätzt werden, wenn in die Formel der Radius der Kugel eingesetzt wird, die das Volumen der Monomeren besitzt. Bei nicht zu hohen Konzentrationen unterscheidet sich die so ermittelte Viscosität nicht sehr von der Viscosität des Lösungsmittels und ist viel geringer als der makroskopische Fließwiderstand des Systems bei stationärem Fließen [50]. Mit wachsender Polymeren-Konzentration steigt der Reibungskoeffizient und damit die lokale Viscosität an, jedoch bei weitem nicht so schnell wie der makroskopische Fließwiderstand.

Offenbar muß die effektive örtliche Viscosität einer Fremdmolekel kontinuierlich mit der Molekelgröße ansteigen, da ihre Bewegung die Fadensegmente eines zu-



A 263 8

Abb. 10. Die örtlichen effektiven Viscositäten kleiner organischer Moleküle in Weichgummi (●) und in Wasser (○) als Funktion des Molekulargewichtes (nach F. Grün)

[50] J. D. Ferry, D. J. Plazek u. G. E. Heckler, J. Chim. physique 55, 152 (1958).

nehmend größer werdenden Bezirks beeinflusst. Erreicht die Fremdmolekel eine solche Größe, daß ihre Bewegung mit weitreichenden Lageveränderungen der Molekelfäden verbunden ist, dann wird ein starkes Anwachsen der örtlichen Viscosität bis in die Größenordnung des makroskopischen Fließwiderstands beobachtet. Als Beispiel seien Messungen der Diffusion von verschiedenen organischen Verbindungen bis zu Molekulargewichten von ca. 1000 in unverdünntem weichem Gummi erwähnt, aus denen Grün [51] und Kuhn [52] effektive lokale Viscositäten ermittelten, die sehr schnell mit der Größe der Molekel ansteigen (Abb. 8).

## Viscosität von Suspensionen kugelförmiger Teilchen ohne Wechselwirkung

Die Viscosität von Suspensionen kugelförmiger Teilchen, zwischen denen keine merklichen Wechselwirkungskräfte bestehen, läßt sich nach Franck [53] gut verstehen, wenn die Viscosität als „Impulsleitfähigkeit“ aufgefaßt wird. Fügt man den Viscositätskoeffizienten an Stelle der elektrischen Leitfähigkeit in die Maxwellsche Formel für die Leitfähigkeit heterogener, binärer Legierungen ein, so wird die Beziehung (f) erhalten.

$$(f) \quad \eta_m = \eta_z \frac{1 - \left(1 - \frac{\eta_e}{\eta_z} k\right) V_e}{1 + (k-1) V_e}$$

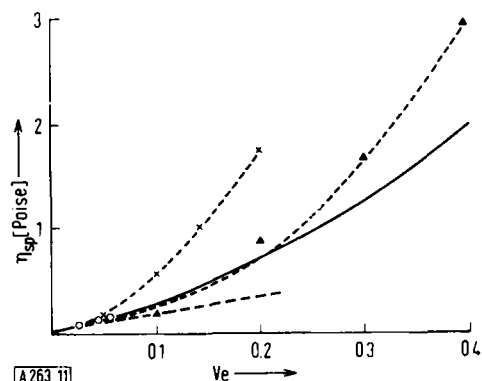
$$k = \frac{3 \eta_z}{2 \eta_z + \eta_e}$$

$\eta_m$  = Zähigkeit der gesamten Suspension;  $\eta_z$  = Zähigkeit der zusammenhängenden Grundmasse in reinem Zustand;  $\eta_e$  = Zähigkeit des eingesprengten Materials in reinem Zustand;  $V_e$  = Volumenanteil der eingesprengten Masse).

Die Zähigkeit des festen kugelförmigen Materials kann als sehr groß im Vergleich zu der der Flüssigkeit angesehen werden ( $\eta_e \gg \eta_z$ ). Man erhält so (g).

$$(g) \quad \eta_m = \eta_z \frac{1 + 2 V_e}{1 - V_e}; \quad \eta_{sp} = \frac{\eta_m - \eta_z}{\eta_z} = \frac{3 V_e}{1 - V_e}$$

( $\eta_{sp}$  = spezifische Viscosität)



A 263 11

Abb. 11. Abhängigkeit der spezifischen Viscosität  $\eta_{sp}$  verschiedener Kugelsuspensionen vom Volumenanteil der Kugeln  $V_e$  (nach Franck)

- x - - - - x Schwefel-Suspension nach Oden
- ▲ - - - - ▲ Bitumen-Suspension nach Eilers
- - - - - ○ Glaskugel-Suspension nach Eirich und Goldschmid
- — — — — Berechnet nach Gl. (e)
- - - - - Berechnet nach der Einsteinformel

[51] F. Grün, Experientia (Basel) 3, 490 (1947).

[52] W. Kuhn, Makromolekulare Chem. 6, 224 (1951).

[53] E. U. Frank, Chemie-Ing.-Techn. 25, 442 (1953).

Den Vergleich dieser Beziehung mit den Meßergebnissen von *Eirich* und *Goldschmid* [54] an Glaskugelsuspensionen in wäßrigen Lösungen gleicher Dichte, von *Eilers* [55] an Suspensionen von Bitumenkugeln in wäßrigen Lösungen und von *Oden* [56] an wäßrigen Suspensionen von Schwefelteilchen zeigt Abb. 11. Bei den Schwefelteilchen wird vom Autor bereits Störung durch Solvation vermutet. Die Viscosität der Bitumen-Suspension wird noch bis zu 25 Vol.-% innerhalb der Meßfehler wiedergegeben, während bei kleinen Volumkonzentrationen die Beziehung (g) nahezu in die Einsteinsche Näherungsgleichung übergeht.

## Phänomenologisch-mechanische Theorien der Fließerscheinungen

Die makroskopischen Theorien der Verformungsvorgänge behandeln die Bewegung deformierbarer kontinuierlicher Medien unter dem Einfluß äußerer mechanischer Kräfte auf der Grundlage der Newtonschen Mechanik, wobei träge Massen im allgemeinen vernachlässigt werden. Die Koeffizienten der eingangs erwähnten grundlegenden Tensorgleichung werden als konstant angenommen [57]. Eine Einteilung der phänomenologisch-mechanischen Theorien nach der Größe der Deformationen einerseits und nach der Größe der Spannungen andererseits (Tabelle 1) hat sich als nützlich herausgestellt [58].

Tabelle 1. Einteilung der makroskopischen (phänomenologischen) rheologischen Theorien.

### Deformationen

Deformationen	lineares viscoelastisches Verhalten			Superpositionsprinzip
	infinitesimal	endlich	endlich	
infinitesimal	lineares viscoelastisches Verhalten	nichtlineares elastisches Verhalten	nichtlineares viscoelastisches Verhalten	
endlich			nichtlineares viscoses Verhalten	

Sind die Verschiebungsgradienten erster Ordnung klein, d. h.  $\partial u^i / \partial x^k \ll 1$  (mit  $u^i$  = Verschiebungsvektoren eines Partikels zur Zeit  $t$  und  $x_0^k$  = kartesische Koordinaten desselben zu einem festen Zeitpunkt  $t_0$ ), so wird von infinitesimalen Verschiebungen gesprochen. Diese Bedingung gilt für Deformationen einer großen Stoffklasse, da viele feste Stoffe bereits bei sehr kleinen Deformationen Brucherscheinungen zeigen. Demgegenüber muß das Auftreten endlicher Deformation u. a. beim Fließen niedermolekularer Flüssigkeiten oder Lösungen oder Schmelzen hochpolymerer Stoffe, bei plastischen Deformationen von Metallen, bei großen Deformationen kautschukelastischer Stoffe sowie bei Verstreckungserscheinungen an Hochpolymeren erwartet werden.

[54] F. Eirich u. O. Goldschmid, Kolloid-Z. 81, 7 (1937).

[55] H. Eilers, Kolloid-Z. 97, 313 (1941).

[56] S. Oden, Z. physik. Chem., Abt. A 80, 730 (1912).

[57] Das vereinfacht die mathematische Behandlung. Da jedoch durch die Fließvorgänge die innere Struktur rheologischer Systeme in vielen Fällen zweifelsfrei verändert wird, wie weiter oben erwähnt wurde, ist das Fließverhalten rheologischer Systeme bei dieser Voraussetzung einer Beschreibung durch die phänomenologisch-mechanische Theorie nur bedingt zugänglich.

[58] Vgl. hierzu F. Schwarzl, Rheol. Acta 1, 345 (1961).

Sind die Deformationen so beschaffen, daß sie dem Superpositionsprinzip folgen und der Verschiebungsgradient erster Ordnung klein ist, so wird von linearem viscoelastischem Verhalten gesprochen. Die Theorie des linearen elastischen Verhaltens konnte unabhängig von der speziellen chemischen oder physikalischen Struktur des betrachteten Stoffes allgemein formuliert werden [59]. Bei endlichen Deformationen sowie außerhalb des Gültigkeitsbereiches des Superpositionsprinzips läßt sich eine allgemeine phänomenologische, rheologische Theorie nicht mehr aufstellen. Es sind dann Näherungsverfahren erforderlich, die für bestimmte Stoffe und unter gewissen Voraussetzungen die Beschreibung des mechanischen Verhaltens ermöglichen.

## Lineares viscoelastisches Verhalten

Unter den für lineares viscoelastisches Verhalten geltenden Voraussetzungen kann der Zusammenhang zwischen Spannungen und Deformationen für homogene, isotrope Stoffe etwa folgendermaßen geschrieben werden:

$$\tau(t) = 3 \int_0^\infty K(t) \dot{\epsilon} (t_0 - t) dt$$

$$\bar{\tau}_{ik}(t) = 2 \int_0^\infty G(t) \dot{\epsilon}_{ik} (t_0 - t) dt$$

mit  $\tau$  und  $\epsilon$  als den isotropen Teil des Spannungs- und Deformationstensors sowie  $\tau_{ik}$  und  $\epsilon_{ik}$  als den Komponenten des Deviators der entsprechenden Tensoren. Ein Punkt über einer Größe bedeutet die entsprechende Ableitung nach der Zeit.

Danach wird das mechanische Verhalten eines isotropen, homogenen viscoelastischen Materials durch den Kompressionsmodul  $K(t)$  und den Schubmodul  $G(t)$ , die beide zeitabhängige Funktionen sind, gekennzeichnet. Die Messung der Spannungsrelaxation bei konstanter Volumenänderung oder Scherung als Funktion der Zeit liefert unmittelbar die Funktionen  $K(t)$  bzw.  $G(t)$ . Die Messung von Relaxationsprozessen ergibt diese Funktionen aus experimentellen Gründen im allgemeinen nur für Halbwertzeiten, die wenigstens in der Größenordnung einer Sekunde liegen. Für die Bestimmung des viscoelastischen Verhaltens bei kürzeren Zeiten (zwischen  $10^{-7}$  und 1 Sekunde) bedient man sich der Schwingungsmessung.

Eine weitere Formulierung des linearen viscoelastischen Verhaltens unter Verwendung der Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse stammt von *Meixner* [60]. Hier erscheint der Relaxationsvorgang als eine Transformation von mechanischer Deformationsarbeit in Wärme. Die durch die Transformation erzeugte lo-

[59] Vgl. B. Groß, Kolloid-Z. 131, 161 (1953); 134, 65 (1953); H. O. Kneser, Kolloid-Z. 134, 20 (1953); Ann. Physik 43, 465 (1943); S. Käutner u. E. Schlosser, Kolloid-Z. 152, 116 (1957); N. W. Michaglow u. Mitarb., Fortschr. physik. Wiss. 50, 1 (1953); F. Schwarzl, Kolloid-Z. 148, 47 (1956).

[60] J. Meixner, Z. Naturforsch. 99, 654 (1954); Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 226, 51 (1954).

kale Entropie läßt sich als Funktion der Zeit aus den mechanischen Daten des viscoelastischen Stoffes, wie  $G(t)$ ,  $K(t)$  usw., berechnen.

Entsprechend ist in einem isothermen Experiment auch der Verlauf der Freien Energie oder in einem adiabatischen Experiment der Verlauf der Inneren Energie bekannt. Zur Ermittlung der anderen thermodynamischen Größen ist eine zusätzliche Messung erforderlich. Hier sei auf die Messung der Temperaturerhöhung bei adiabatischer Deformation hingewiesen, die von Müller und Mitarbeitern [61], allerdings für Deformationen, die wohl nicht mehr streng zu den linear viscoelastischen Prozessen gerechnet werden dürften, entwickelt wurde.

Beim Studium der mechanischen Eigenschaften von Hochpolymeren wurde in den vergangenen Jahren von der Theorie des linearen viscoelastischen Verhaltens in größerem Umfang Gebrauch gemacht, da sich das Verhalten von Polymeren bei kleinen Deformationen und unter kleinen Spannungen im allgemeinen als linear viscoelastisch beschreiben läßt.

Über die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls liegt heute bereits sehr umfangreiches Material vor, wobei insbesondere auf die Arbeiten von Wolf und Mitarbeitern [62] verwiesen sei. Die Polymeren besitzen stets eine Reihe von Dispersionsgebieten, in denen der Schubmodul starke Relaxationserscheinungen zeigt. Das bemerkenswerteste dieser Gebiete ist der Übergang vom Glas- in den kautschukelastischen Zustand bei amorphen Polymeren, in dem der Schubmodul auf  $1/1000$  seines ursprünglichen Wertes absinken kann. Außerdem treten noch weitere, allerdings weniger ausgeprägte Dispersionsgebiete im Glaszustand auf. In einigen Fällen konnten die der Dispersion zugehörigen molekularen Bewegungsmechanismen der polymeren Moleküle bestimmt werden [63].

In letzter Zeit hat sich die sogenannte mechanische Spektroskopie als ein neues Teilgebiet der Physik der Hochpolymeren entwickelt. Ihre Aufgabe ist es, über die Messung der mechanischen Dispersionsgebiete Einblick in die molekularen Bewegungsmechanismen der Polymeren zu erhalten. Über Kompressionsmoduln von Polymeren liegen ungleich weniger experimentelle Ergebnisse vor, was auf die erheblich größeren experimentellen Schwierigkeiten zurückzuführen sein dürfte. Der Kompressionsmodul kann ebenfalls Dispersionsgebiete besitzen, besonders in dem Übergangsbereich glasartig-kautschukelastisch. Doch ist der Abfall des Kompressionsmoduls in diesen Dispersionsgebieten relativ gering.

Die Theorie des linearen elastischen Verhaltens vermag auch die mechanischen Eigenschaften von Metallen unterhalb der Fließgrenze, von anorganischen Gläsern, von keramischen Materialien usw. zu beschreiben. Die auftretenden Relaxationserscheinungen sind bei diesen Stoffen aber wesentlich schwächer ausgeprägt als bei Polymeren. Aus diesem Grunde besitzt die mechanische Spektroskopie hier nur Interesse zum Studium von molekularen Prozessen. Für technisch-konstruktive Zwecke ist meist die Hookesche Elastizitätstheorie ausreichend, wobei der Schub- und der Kompressionsmodul als konstant betrachtet wird. In diesem Falle gehen die erwähnten Gleichungssysteme in die Gleichungen der klassischen Elastizitätstheorie über.

[61] F. H. Müller, Kolloid-Z. 165, 96 (1959); A. Engelter u. F. H. Müller, Kolloid-Z. 157, 89 (1958).

[62] K. Wolf u. K. Schmieder, Kolloid-Z. 134, 157 (1953); O. Fuchs, H. Thurn u. K. Wolf, Kolloid-Z. 156, 27 (1958).

[63] J. Heijboer, Kolloid-Z. 148, 36 (1956).

Außerhalb des Gültigkeitsbereiches des Superpositionsprinzips sowie bei großen Deformationen lassen sich unter bestimmten einschränkenden Bedingungen allgemeine phänomenologische Theorien aufstellen. So gelangt man zu einer Deformationstheorie elastischer Stoffe durch die Annahmen, daß ein natürlicher spannungsfreier Zustand existiert, in den ein elastischer Körper nach der Deformation stets zurückkehrt, und daß die Deformationsarbeit pro Volumeneinheit des undeformierten Zustandes durch den betrachteten Verformungszustand und den spannungsfreien Zustand gegeben und unabhängig von dem Wege ist, auf dem der Verformungszustand erreicht wurde.

Jedoch ist es auch möglich, eine Theorie statt mit der letztgenannten mit der weniger einschränkenden Bedingung aufzubauen, daß im deformierten Zustand die Deformationsarbeit vom Wege, dagegen die Spannungen lediglich vom gegebenen Verformungszustand abhängen [64].

Die unter diesen Voraussetzungen abgeleiteten Gleichungen können selbstverständlich keine Nachwirkungs- und Flieberscheinungen beschreiben, da ja die mechanische Deformationsarbeit als reversibel angenommen ist. Die Theorie ist daher nur für Stoffe zulässig, in denen Kriechen, Spannungsrelaxation oder innere Dämpfung eine untergeordnete Rolle spielen, z. B. bei vernetztem ungefülltem Kautschuk, der das wichtigste Anwendungsgebiet der Theorie bildet.

### Makroskopische Theorien des Fließverhaltens

Der Behandlung des rein elastischen Verhaltens entsprechend kann auch die Beschreibung des Fließverhaltens einer viscosen, nicht elastischen Flüssigkeit mit Hilfe einer phänomenologisch-mechanischen Theorie versucht werden. Die viscose, nicht elastische Flüssigkeit wird dabei derart definiert, daß ihr spezifisches Volumen eine eindeutige Funktion des hydrostatischen Druckes ist (Zustandsgleichung), und daß der Spannungsdeviator  $\tilde{\tau}_{ik}$  eine eindeutige Funktion des Deformationsgeschwindigkeitstensors  $d_{ik}$  ist, wobei die Beziehung

$$d_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right).$$

gilt [65]. Demnach ist die vom hydrostatischen Druck geleistete Deformationsarbeit reversibel, während die durch den Spannungsdeviator geleistete Deformationsarbeit vollständig als Wärme dissipiert wird.

Ist die Flüssigkeit außerdem noch isotrop und homogen, so gilt zwischen dem Spannungsdeviator und dem Tensor der Deformationsgeschwindigkeit folgender Zusammenhang:

$$\tilde{\tau}_{ik} = g_0 \delta_{ik} + g_1 d_{ik} + g_2 d_{im} d_{mk}$$

[64] Vgl. hierzu: A. E. Green u. W. Zerna: Theoretical Elasticity. Clarendon Press, Oxford 1954; R. S. Rivlin in Rheology: Theory and Application, S. Academic Press, New York 1956, Bd. 1.

[65] C. Truesdall, J. Rational Mech. Anal. 1, 125 (1952).

wobei  $\delta_{ik}$  das Kroneckersymbol ist [66].  $g_0$ ,  $g_1$  und  $g_2$  sind willkürliche Funktionen der drei skalaren Invarianten  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  des Deformationsgeschwindigkeitstensors.  $g_0$  verschwindet, wenn  $K_1 = K_2 = K_3 = 0$  wird. Während die drei Funktionen  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  für den elastischen Körper aus der Funktion der Deformationsenergie abgeleitet werden können, ist ein ähnliches Vorgehen bei viscosen Flüssigkeiten im allgemeinen nicht möglich. Der Grenzübergang zur klassischen Theorie viscoser Flüssigkeiten verdeutlicht die physikalische Bedeutung dieser drei Funktionen:

$$g_0 = \lambda K; g_1 = 2\eta; g_2 = 0$$

$$\tau_{ik} = \lambda K_1 \delta_{ik} + 2 \eta d_{ik}$$

( $\lambda$  = Volumenviscosität und  $\eta$  = Scherungsviscosität)

Demnach scheint es erlaubt, die Koeffizienten  $g_0$  und  $g_1$  als Verallgemeinerungen der Volumen- und Scherungsviscosität, die von den Deformationsgeschwindigkeiten abhängen, zu interpretieren. Der Koeffizient  $g_2$  ist eine neue Größe, die in der klassischen linearen Theorie nicht vorkommt. Dieser Koeffizient sollte nach den theoretischen Überlegungen [67] eine Anzahl neuer Effekte, z. B. den sogenannten Weißenberg-Effekt, zur Folge haben.

Bei einer einfachen Scherströmung zwischen zwei in Relativdrehung befindlichen coaxialen Zylindern wird nach der Theorie in axialer Richtung eine Normalspannung erhalten. Wenn diese nicht kompensiert wird, so kriecht die Flüssigkeit am Innenzylinder in die Höhe.

Solche Phänomene wurden an konzentrierten Lösungen von Hochpolymeren auch beobachtet und gemessen, und größtenteils als Beweis für die Richtigkeit der entwickelten Vorstellungen angesehen [68]. Nach der Richtung des Effektes ist das Vorzeichen des Koeffizienten  $g_2$  in diesem Fall positiv. Da außerdem die Viscosität konzentrierter Lösungen von Hochpolymeren Nicht-Newtonschen Charakter hat, liegt der Versuch nahe, das Fließverhalten von solchen Lösungen mit Hilfe der Theorie viscoser Flüssigkeiten zu beschreiben.

Diese ist jedoch nicht imstande, irgendwelche viscoelastischen Eigenschaften zu beschreiben, da ihr zufolge für verschwindende Strömungsgradienten alle Spannungen, abgesehen vom hydrostatischen Druck, verschwinden. Nun besitzen aber konzentrierte Lösungen von Polymeren fast ausnahmslos ausgeprägte elastische Eigenschaften, die sich nicht allein durch eine Funktion zwischen dem Spannungs- und Deformationsgeschwindigkeitstensor beschreiben lassen.

Weiterhin wurde bei neueren Experimenten unter exakten Strömungsbedingungen bei einfacher Scherung einer solchen Flüssigkeit im Ringspalt zwischen zwei coaxialen Zylindern bei exakt konzentrischem und schlagfreiem Lauf der Zylinder ein Weißenberg-Effekt nicht beobachtet [69], während er bei geringer Verzerrung der Zylinder in der sonst gefundenen Größenordnung auftrat. Die experimentellen Nachweise des Effektes rühren demnach wohl im allgemeinen von Querströmungen her. Diese verursachen allerdings nur bei elastisch-viscosen Flüssigkeiten das als Weißenberg-Effekt bezeichnete Hochsteigen an der Wandung der Zylinder. An diesem Beispiel wird besonders deutlich, wie schwierig es ist, die bei Aufstellung einer verallgemeinerten mechanisch-phänomenologischen Theorie auftretenden neuen Konstanten physikalisch sinnvoll zu interpretieren.

Rein elastisches und rein viscoses Verhalten sind bei hochpolymeren Stoffen Ausnahmen, daher besteht ein lebhaftes Interesse, eine phänomenologisch-mechanische Theorie zu entwickeln, die geeignet ist, elastisches Verhalten bei Anwesenheit von Nachwirkungerscheinungen und viscoses Verhalten bei Anwesenheit von elastischen Eigenschaften zu erfassen. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten sind beträchtlich, weil die Anzahl der theoretischen Möglichkeiten so groß ist, daß eine allgemeine Klassifikation des viscoelastischen Verhaltens nur schwierig zu übersehen ist [70]. Das Aufstellen von speziellen mechanischen Theorien ist mit einer bewußten Auswahl aus der Anzahl der gegebenen Möglichkeiten verbunden, die nur dann getroffen werden kann, wenn eine sehr genaue Kenntnis des nichtlinearen viscoelastischen Verhaltens des fraglichen Materials vorhanden ist. Ausreichend sorgfältige experimentelle Untersuchungen liegen aber z. Zt. nur in beschränktem Maße vor.

In den letzten Jahren wurden mehrere spezielle, nicht lineare viscoelastische Theorien aufgestellt [71]. Dabei wurden beispielsweise für bestimmte Fragen der Verarbeitung und Anwendung von Polymeren interessante Zusammenhänge erfaßt [72]. Das namentlich für die theoretische Behandlung von Verarbeitungsprozessen und die Verwendung von Hochpolymeren wichtige Gebiet befindet sich gegenwärtig in lebhafter Entwicklung.

Eingegangen am 17. Januar 1962 [A 263]

[66] M. Reiner, Amer. J. Mathem. 67, 350 (1945); R. S. Rivlin, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 193, 260 (1948).

[67] Vgl. z. B. R. S. Rivlin, Proc. Cambridge philos. Soc. 45, 88 (1949); J. Braun u. M. Reiner, Quart. J. Med. appl. Math. 5, 42 (1952).

[68] Vgl. z. B. K. Weißenberg, Nature (London) 159, 310 (1947); F. H. Garner, A. H. Nissan u. G. F. Wood, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 243, 37 (1950).

[69] S. Peter u. W. Noetzel, Z. physik. Chem. N.F. 12, 422 (1959).

[70] Vgl. z. B. H. Giesekus, Rheol. Acta 1, 404 (1961).

[71] Einen Überblick über einige dieser Theorien gibt J. G. Oldroyd, Rheol. Acta 1, 337 (1961).

[72] H. Jung, Rheol. Acta 1, 280 (1958).