

**SONDERDRUCK**

aus der

**KOLLOID-ZEITSCHRIFT**

139. Band, Heft 1/2, Seite 52 (1954)

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt

*Aus dem Zentralen Laboratorium T. N. O., Delft, Holland*

**Viskoelastisches Deformationsverhalten und molekulare Prozesse\*)**

*Von F. Schwarzl*

*Mit 3 Abbildungen*

(Eingegangen am 2. Juni 1954)

## 1. Einleitung

Das viskoelastische Deformationsverhalten läßt sich bestimmen durch eine Messung des „Elastizitätsmoduls“, der im allgemeinen sowohl von der Zeit wie von der Temperatur abhängig wird. Eine solche Messung kann geschehen durch einen Kriechversuch, durch einen Spannungsrelaxationsversuch oder durch Schwingungsmessungen. Im Kriechversuch mißt man die Deformation als Funktion der Zeit unter konstanter Spannung und erhält so, per Einheit von Spannung gemessen, die Kriechfunktion  $J(t)$ . Bei der Spannungsrelaxation mißt man das Abklingen der Spannung als Funktion der Zeit unter konstanter Deformation und erhält, per Einheit von Deformation, die Relaxationsfunktion  $G(t)$ . Schwingungsmessungen liefern den dynamischen Modul als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$ , entweder als Realteil des dynamischen Moduls  $G'(\omega)$  (der Teil der Spannung, der in Phase ist mit der Deformation) oder als Imaginärteil des dynamischen Moduls  $G''(\omega)$  (der Teil der Spannung, der eine Phasendifferenz von 90 Graden mit der Deformation hat). Vielfach mißt man bei Schwingungsexperimenten auch direkt die Dämpfung  $tg \delta$ , die gleich dem Quotienten  $G''/G'$  ist.

An einer Stelle, wo die charakteristischen Größen  $J(t)$ ,  $G(t)$ ,  $G'(\omega)$  und  $G''(\omega)$  eine Änderung erfahren, das ist in der Nachbarschaft einer Relaxationszeit  $\tau$ , erhalten wir in einer logarithmischen Zeit- bzw. Frequenzachse das Bild von Abb. 1. Die Kriechfunktion  $J(t)$  zeigt einen Übergang zu größeren Werten in der Umgebung der Relaxationszeit  $t = \tau$ , die Relaxationsfunktion  $G(t)$  zeigt dort einen Übergang zu niederen Werten. Wenn wir die Kreisfrequenz identifizieren mit der reziproken Zeit, können wir auch die dynamischen Größen in derselben Figur betrachten. Der Realteil des dynamischen Moduls  $G'(\omega)$  zeigt bei der Relaxationsfrequenz  $\omega = 1/\tau$  einen Abfall,

und der Imaginärteil  $G''(\omega)$  besitzt dort ein Maximum.

Es folgt nun aus dem Superpositionsprinzip von Boltzmann\*\*), daß man mit Hilfe jeder der direkt meßbaren Funktionen  $J$ ,  $G$ ,  $G'$  oder  $G''$ , wenn diese für alle Zeiten oder alle Frequenzen bekannt ist, die übrigen Größen berechnen kann (1). So läßt sich z. B. durch eine Relaxationsmessung das Resultat einer Schwingungsmessung oder eines Kriechversuches voraussagen. Folglich könnte man das mechanische viskoelastische Verhalten durch Angabe einer phänomenologischen Größe, wie z. B. der Relaxationsfunktion, gemessen in einem möglichst großen Zeitbereich, beschreiben.

Neben diesen unmittelbar meßbaren Größen werden jedoch auch noch zwei andere Funktionen der Zeit zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens benötigt, die mechanischen Spektren. Das Relaxationsspektrum  $L(t)$  ist besonders zur Beschreibung des Spannungsverhaltens unter vorgegebener Deformation geeignet, das Retardationsspektrum  $M(t)$  zur Beschreibung des Deformationsverhaltens unter vorgegebener Spannung. Wir beschränken uns in der nachfolgenden Betrachtung auf das Relaxationsspektrum; die Theorie des Retardationsspektrum ist vollkommen analog aufzubauen durch Umtauschen von Spannung und Deformation. Das Relaxationsspektrum ist nicht direkt meßbar, sondern muß berechnet werden aus der Relaxationsfunktion oder aus dem dynamischen Modul mit Hilfe einer der Gleichungen

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t/\tau} L(\tau) d \ln \tau \quad [1]$$

\*\*) Wir betrachten in der vorliegenden Arbeit nur das lineare viskoelastische Deformationsverhalten, gekennzeichnet durch die Gültigkeit des Superpositionsprinzips von Boltzmann. Das beschränkt die Anwendung auf Spannungsbereiche, die klein genug sind, um Proportionalität zwischen Spannungen und Verformungen zu gewährleisten.

\*) Vortrag gehalten auf dem Herbert Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} L(\tau) d \ln \tau \quad [2]$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} L(\tau) d \ln \tau \quad [3]$$

Die mechanischen Spektren haben in den letzten Jahren eine große Bedeutung erhalten, sowohl für die rein phänomenologische Beschreibung als auch insbesondere für die molekulare Deutung der Relaxationserscheinungen. Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, eine Anzahl Fragen zu behandeln, die in direkter Beziehung zu den mechanischen Spektren stehen, wie

1. die molekulare Bedeutung der mechanischen Relaxationserscheinungen,
2. die thermodynamische Bedeutung mechanischer Spektren,
3. die Meßbarkeit mechanischer Spektren und das Auflösungsvermögen mechanischer Messungen.

2. Die molekulare Deutung mechanischer Relaxationserscheinungen

Über die molekulare Bedeutung mechanischer Relaxationserscheinungen können wir lediglich qualitative Aussagen machen. Betrachten wir, zurückgreifend auf Abb. 1, den Fall von Schwingungsmessungen. Dann ist das Auftreten eines Relaxationsprozesses gekennzeichnet durch die Abnahme des (Realteils des) dynamischen Moduls  $G'$  in der Umgebung der Relaxationsfrequenz und durch ein Maximum in der Dämpfung oder in  $G''$ . Zu jedem solchen Relaxationsprozeß gehört dann eine bestimmte molekulare Bewegung, die diese Relaxation erzeugt, der „relaxationserzeugende Elementarprozeß“. Bei Frequenzen größer als die Relaxationsfrequenz findet die Molekularbewegung nicht statt und hat darum

keinen Anteil am Deformationsmechanismus. Deshalb ist der Modul dort hoch und die Größe  $G''$  (die ein Maß darstellt für die Energiedissipation des molekularen Prozesses pro Periode) ist niedrig. Im Übergangsbereich beginnt die Molekularbewegung einen Beitrag zum Deformationsmechanismus zu geben, daher das Absinken des Moduls. Gleichzeitig erfordert die Molekularbewegung im Übergangsbereich noch eine hohe Energiedissipation, daher das Maximum in der Dämpfung. Bei Frequenzen kleiner als die Relaxationsfrequenz nimmt der Elementarprozeß vollständig am Deformationsmechanismus teil und veranlaßt dort einen niederen Modul, und, da die Bewegung leicht vonstatten geht, auch eine niedere Energiedissipation.

Die Situation ist hier ähnlich wie in der Theorie der spezifischen Wärmen, wo jede „auftauende“ Molekularbewegung einen Beitrag gibt zur inneren Energie des Materials. Die Zunahme der spezifischen Wärme mit der Temperatur wird dann vergleichbar mit der Abnahme des Moduls mit abnehmender Frequenz, jedoch bleibt ein wesentlicher Unterschied bestehen: Die spezifische Wärme ist eine reine Gleichgewichtsercheinung, das viskoelastische Deformationsverhalten ein irreversibler zeitabhängiger Prozeß. Eine strenge molekulare Behandlung der Relaxationserscheinungen kann dann auch nicht mit den Methoden der Statistik geschehen, sondern erfordert eine kinetische Behandlungsweise, von deren Möglichkeit wir in den meisten Fällen noch weit entfernt sind.

Zur molekularen Deutung werden wir darum versuchen, das gemessene Relaxationsverhalten so scharf wie möglich zu analysieren und die relaxationserzeugenden Elementarprozesse herauszuschälen. Wir interessieren uns in erster Linie für die Anzahl verschiedener auftretender Prozesse, die charakteristischen Relaxationszeiten, die Anteile der Prozesse am gesamten Deformationsmechanismus. Selbstverständlich kann man auch aus der Abnahme des Moduls oder aus den Dämpfungsmaxima auf die Elementarprozesse schließen, aber der geeignetste Weg hierzu ist die Bestimmung des Relaxationsspektrums. Das Spektrum besitzt nämlich an allen Stellen Maxima, wo ein Relaxationsprozeß auftritt, und diese Maxima sind wesentlich schärfer als Maxima in der Dämpfung oder in der Steigung des Moduls. Das Relaxationsspektrum garantiert darum die schärfste

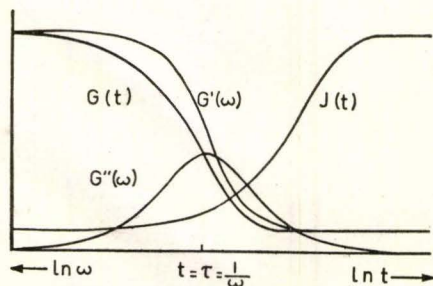


Abbildung 1

Lokalisierung der relaxationserzeugenden Elementarprozesse in der logarithmischen Zeitachse, die theoretisch überhaupt möglich ist und ist daher auch die schärfste mögliche Trennungsmethode verschiedener Elementarprozesse.

### 3. Thermodynamische Deutung mechanischer Spektren

Eine Deutung der mechanischen Spektren kann gefunden werden auf Grund einer thermodynamischen Betrachtungsweise der Relaxationserscheinungen, die zuerst in sehr allgemeiner Form durch Meixner (2) gegeben wurde und dann durch Staverman und Schwarzl (3) besonders auf das viskoelastische Deformationsverhalten angewandt wurde.

In einem isothermen Relaxationsexperiment nimmt die Spannung dauernd ab, trotzdem die äußeren Parameter wie Deformation und Temperatur konstant gehalten werden. Das beweist, daß der Zustand des relaxierenden Systems durch die äußeren Parameter noch nicht eindeutig festgelegt ist, sondern noch die Kenntnis einer Anzahl innerer Parameter  $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots$  erfordert. Diese inneren Parameter beschreiben die Molekularbewegungen, die sich während der Spannungsrelaxation im Material abspielen, also den Ablauf der relaxationserzeugenden Elementarprozesse.

Wählen wir die Parameter  $\xi$  so, daß sie den Ablauf der einfachsten Molekularbewegungen beschreiben, und setzen wir im Gleichgewichtszustand den Wert aller  $\xi$  gleich null, dann ist die Größe der inneren Parameter ein Maß für die Abweichung aus dem Gleichgewichtszustand, die ursprünglich dadurch entsteht, daß die Probe im Zeitpunkt  $t = 0$  plötzlich deformiert worden ist.

Wenn die Abweichungen aus dem Gleichgewichtszustand klein sind\*), so lassen sich mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse (4) allgemeine Aussagen machen über den zeitlichen Verlauf der Parameter  $\xi$ , ohne daß wir diese Parameter näher spezialisieren müssen. Die Geschwindigkeit, mit der ein Molekularvorgang nach seiner Gleichgewichtslage strebt, ist proportional der Abweichung aus dem Gleichgewicht

$$d\xi_i/dt = - \sum_k d_{ik} \xi_k \quad [4]$$

\*) Die Bedingung kleiner Abweichungen aus dem Gleichgewicht bei der Anwendung der irreversiblen Thermodynamik kommt überein mit der Gültigkeit des Superpositionsprinzips für die Nachwirkungstheorie.

Die Geschwindigkeit des  $i$ -ten Vorganges hängt ab von allen inneren Parametern, was einer Wechselwirkung zwischen den verschiedenen molekularen Prozessen gleichkommt. Nur für den Fall, daß alle Molekularbewegungen vollkommen unabhängig voneinander stattfinden, haben wir statt [4] die einfachere Gleichung

$$d\xi_i/dt = - d_i \xi_i \quad [4a]$$

Außerdem läßt sich in jedem Zeitaugenblick eine freie Deformationsenergie  $F$  definieren als Funktion der inneren Parameter

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,k} b_{ik} \xi_i \xi_k, \quad [5]$$

worin  $F_0$  die freie Energie im Gleichgewichtszustand ist.

Nun folgt aus [4] und [5], daß es gewisse Linearkombinationen von molekularen Prozessen — also Linearkombinationen der  $\xi$  — gibt, die exponentiell nach dem Gleichgewicht streben. Diese Linearkombinationen sind identisch mit den relaxationserzeugenden Prozessen, und wir kommen zu dem wesentlichen Resultat: Im allgemeinen sind die relaxationserzeugenden Elementarprozesse — das sind also die Prozesse, die man im Relaxationsexperiment als einfache Elemente findet — nicht identisch mit den einfachsten Molekularbewegungen, sondern können aus verschiedenen Molekularbewegungen zusammengesetzt sein. Dann und nur dann, wenn alle Molekularbewegungen ohne gegenseitige Wechselwirkung verlaufen, findet man diese im Relaxationsspektrum auch abhängig voneinander als Maxima zurück.

Gleichzeitig ergibt sich die thermodynamische Bedeutung der Spannungsrelaxation als eine fortlaufende innere Energie-dissipation. Die Energie, die im Augenblick der Deformationserzeugung als freie Energie im Material aufgespeichert wird, geht während des Relaxationsvorganges über in dissipierte Energie. Wenn der Spannungsverlauf im Relaxationsexperiment unter konstanter Deformation  $\gamma_0$  bekannt ist

$$\sigma(t) = \gamma_0 G(t), \quad [6]$$

so ist die zeitliche Abnahme der inneren freien Energie vollkommen bestimmt zu

$$F(t) = \frac{1}{2} \gamma_0^2 G(2t) \quad [7]$$

Der Verlauf der freien Energie in einem isothermen Relaxationsexperiment hat also in einer logarithmischen Zeitskala die gleiche Form wie die relaxierende Spannung

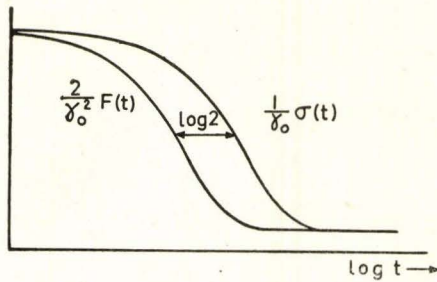


Abbildung 2

und ist gegenüber dieser um einen Faktor  $\ln 2$  parallel verschoben.

Schließlich erhalten wir die thermodynamische Bedeutung des Relaxationsspektrums: Jedes Maximum im Relaxationsspektrum entspricht einem relaxationserzeugenden Elementarprozeß. Die Höhe des Relaxationsspektrums in einem Zeitbereich zwischen  $\ln t$  und  $\ln t + d$  ( $\ln t$ ) bedeutet den Beitrag der Elementarprozesse mit Relaxationszeiten in diesem Bereich zur freien Energie der Deformation.

Beim Übergang zu einer anderen Temperatur verschieben sich im allgemeinen die Maxima des Spektrums nach anderen Zeiten, und es verändert sich auch die Höhe und Form der Maxima. In dem speziellen Fall, daß nur eine Verschiebung in der Zeitachse, aber keine Formänderung des Spektrums auftritt, sprechen wir von einem thermorheologisch einfachen Material. Wie Schwarzl und Staverman (5) gezeigt haben, gilt dann dieselbe Zeit-Temperatur-Verschiebung auch für Kriechfunktion, Relaxationsfunktion und dynamischen Modul. Für solche Stoffe läßt sich eine Messung der Zeitabhängigkeit bei konstanter Temperatur ersetzen durch die experimentell einfachere Messung der Temperaturabhängigkeit bei konstanter Zeit.

Wenn außer der Parallelverschiebung noch eine Veränderung von Höhe und Form des Spektrums auftritt, so könnte man aus der Temperaturabhängigkeit der Höhe des Spektrums, d. h. der freien Energie der Elementarprozesse, auf deren innere Energie und Entropie schließen. Hierbei ist jedoch besondere Vorsicht geboten (6):

#### 4. Die Meßbarkeit mechanischer Spektren

Um die Molekularbewegungen aus dem viskoelastischen Verhalten abzusondern, stehen wir vor der Aufgabe, das Relaxationsspektrum so gut wie möglich zu bestimmen. Dieses Spektrum ist jedoch nicht

direkt meßbar, sondern muß aus einer der experimentell meßbaren Größen  $G(t)$ ,  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  berechnet werden.

Das Problem der Bestimmung der Spektren haben wir in einer Reihe von Arbeiten (7) eingehend diskutiert. Das exakte Relaxationsspektrum  $L(t)$  läßt sich aus einer experimentellen Messung nicht bestimmen, sondern lediglich Näherungen zum Relaxationsspektrum. Zur Bestimmung dieser Näherungen muß man nicht nur die phänomenologischen Funktionen, sondern auch deren Ableitungen nach der Zeit bzw. nach der Frequenz kennen. Im allgemeinen wird die Güte der Näherung zum Spektrum um so besser, je höhere Ableitungen verwendet werden.

So können wir eine Anzahl Näherungen angeben, berechnet aus der Relaxationsfunktion  $G(t) : L_1, L_2, L_3, \dots$ , eine Anzahl Näherungen aus dem Realteil des dynamischen Moduls  $G'(\omega) : L'_1, L'_3, \dots$  und eine Anzahl Näherungen aus dem Imaginärteil des dynamischen Moduls  $G''(\omega) : L''_0, L''_2, \dots$ . Der Index gibt die Ordnung der Näherung an, das ist die Ordnung der höchsten, in der Näherungsformel vorkommenden Ableitung. Von den aus  $G'$  berechneten Näherungen sind nur die ungeraden zu verwenden, von den aus  $G''$  berechneten nur die geraden. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der Näherungsformeln bis zur dritten Ordnung.

Tabelle 1

Die Näherung zum Relaxationsspektrum

Experiment	Näherung	Formel
Relaxations- versuch	$L_1(t)$	$-d G(t)/d \ln t$
	$L_2(t)$	$-[d G(2t)/d \ln t - d^2 G(2t)/d \ln t^2]$
	$L_3(t)$	$-[d G(3t)/d \ln t - \frac{3}{2} d^2 G(3t)/d \ln t^2 + \frac{1}{2} D^2 G(3t)/d \ln t^3]$
Realteil des dynamischen Moduls	$L'_1(1/\omega)$	$d G'/d \ln \omega$
	$L'_3(1/\omega)$	$d G'/d \ln \omega - \frac{1}{4} d^3 G'/d \ln \omega^3$
Imaginärteil des dynamischen Moduls	$L''_0(1/\omega)$	$\frac{2}{\pi} G''$
	$L''_2(1/\omega)$	$\frac{2}{\pi} [G'' - d^2 G''/d \ln \omega^2]$

Alle diese Näherungen konvergieren für sehr hohe Ordnungen gegen das exakte

Spektrum, d. h. es gilt:

$$\begin{aligned} L_k(t) &\rightarrow L(t) \\ L_k'(t) &\rightarrow L'(t) \\ L_k''(t) &\rightarrow L''(t) \end{aligned} \quad \text{für } k \rightarrow \infty \quad [8]$$

Ferner ist die resultierende Annäherung zum Relaxationsspektrum um so besser, je höher die Ordnung der verwendeten Näherung ist. Da aber andererseits die Meßgenauigkeit der höheren Ableitungen wesentlich geringer ist als die der Funktionen selbst, muß sich unter vorgegebenen Versuchsbedingungen eine optimale Näherungsmethode angeben lassen, die die beste Auswertung des Versuchsmaterials garantiert. Diese optimale Näherungsmethode findet man mit Hilfe des Auflösungsvermögens der Näherung.

Unter dem Auflösungsvermögen einer Methode zur Bestimmung der Spektren verstehen wir die Möglichkeit, um mit Hilfe dieser Methode noch zwei nahe beieinander liegende Relaxationszeiten voneinander zu unterscheiden. Die Auflösungsgrenze  $\log \alpha$  einer Methode ist der Abstand in der logarithmischen Zeitskala, der zwischen zwei Relaxationszeiten mindestens bestehen muß, damit diese durch die Methode gerade noch getrennt werden können. Je kleiner die Auflösungsgrenze, desto größer das Auflösungsvermögen. Das größte mögliche Auflösungsvermögen, nämlich  $\log \alpha = 0$ , besitzt das exakte Spektrum selbst.

Das Auflösungsvermögen einer experimentellen Methode hängt ab von der Ordnung der zugrunde gelegten Näherung und von der experimentellen Genauigkeit, mit der die Näherung erhalten werden kann. Abb. 3 gibt die Auflösungsgrenzen  $\log \alpha$  als Funktion des relativen experimentellen Fehlers  $A$  (gemessen in %) für die Näherungen niederster Ordnung.

Wenn wir alle Ableitungen mit derselben relativen Genauigkeit bestimmen könnten,

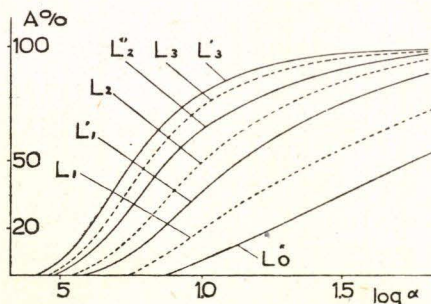


Abbildung 3

so wäre die Anordnung der Näherungen bezüglich ihres Auflösungsvermögens

$$L''_0 < L_1 < L'_1 < L_2 < L''_2 < L_3 < L'_3 \quad [9]$$

Will man mehr und mehr Details im Spektrum finden, so muß man die relative Genauigkeit der experimentellen Methode mehr und mehr erhöhen. Wie man jedoch aus Abb. 3 ersieht, existiert für jede Näherungsmethode eine theoretische Auflösungsgrenze (bei unendlicher experimenteller Genauigkeit), die sich nicht vermeiden läßt. So kann man z. B. durch die Bestimmung der Dämpfung ( $L''_0$ ) die Auflösungsgrenze 0,87 nicht unterschreiten. (Zwei Relaxationszeiten, die sich um einen Faktor kleiner als 7,5 unterscheiden, lassen sich mittels der Dämpfung nicht voneinander trennen.) Tabelle 2 gibt die theoretischen Auflösungsgrenzen.

Tabelle 2

Das Auflösungsvermögen der Näherungen

Näherung	Auflösungsgrenze bei relativem Fehler von 20% in Dekaden	theoretische Auflösungsgrenze in Dekaden	theoretischer Auflösungsfaktor
$L''_0$	1,24	0,87	7,5
$L_1$	0,997	0,74	5,5
$L'_1$	0,85	0,59	3,9
$L_2$	0,77	0,54	3,5
$L'_2$	0,69	0,48	3,0
$L_3$	0,64	0,46	2,9
$L'_3$	0,59	0,41	2,6

Aus der Existenz der theoretischen Auflösungsgrenzen folgt, daß man die zukünftige Entwicklung — abgesehen von der Erhöhung der Meßgenauigkeit — zu suchen hat in der Bestimmung von höheren Näherungen, also von höheren Ableitungen der phänomenologischen Funktionen. Diese lassen sich auf zwei Arten gewinnen, entweder durch Differentiation von mit hoher Genauigkeit bestimmten Meßresultaten oder durch direkte Messung von Zeitableitungen (8).

Nach dem heutigen Stand der Versuchstechnik scheint die Dämpfung (die Näherung  $L''_0$ ) noch das größte Auflösungsvermögen zu bieten. Einem experimentellen Fehler von etwa 5% entsprechend, liegt dieses Auflösungsvermögen bei 0,98 Dekaden.

### Zusammenfassung

Das viskoelastische Deformationsverhalten läßt sich außer durch die phänomenologischen Funktionen, die den Kriechversuch, den Relaxationsversuch oder Schwingungsmessungen beschreiben, auch charakterisieren durch die mechanischen Spektren. Es wird die Bedeutung und Messung der mechanischen Spektren diskutiert.

Ein Relaxationsprozeß entsteht durch „Auftauen“ einer Molekülbewegung in der Umgebung der Relaxationszeit. Das mechanische Spektrum ergibt die schärfste Möglichkeit der Lokalisierung dieser Bewegungen in der Zeitachse, wobei jede Molekülbewegung als ein Maximum erscheint. Eine thermodynamische Betrachtungsweise klärt die Bedeutung der Höhe dieser Maxima als die zu den Molekularbewegungen gehörige freie Deformationsenergie.

Die genauere Bestimmung der Spektren erfordert nicht nur die Kenntnis der phänomenologischen Funktionen, sondern auch der höheren Zeitableitungen dieser Größen. Das Auflösungsvermögen der experimentellen Bestimmung von Spektren wird diskutiert. Beim heutigen Stande der experimentellen Technik beträgt dieses Auflösungsvermögen etwa eine Dekade in der logarithmischen Zeitachse.

### Literatur

- 1) Groß, B., Kolloid-Z. **134**, 65 (1953).
- 2) Meixner, J., Z. Naturf. **4a**, 594 (1949); Kolloid-Z. **134**, 3 (1953).
- 3) Stavermann, A. J. und F. Schwarzl, Proc. Roy. Soc. A'dam **B 55**, 474, 486 (1952); Stavermann, A. J., Kolloid-Z. **134**, 197 (1953).
- 4) Groot, S. R., Thermodynamics of irreversible processes (Amsterdam 1951).
- 5) Schwarzl, F. und A. J. Staverman, J. Appl. Phys. **23**, 838 (1952).
- 6) Vgl. A. J. Staverman, Kolloid-Z. **134**, 197 (1953) und Proc. Sec. Int. Congress Rheology (London 1954) p. 134.
- 7) Schwarzl, F. und A. J. Staverman, Physica **18**, 791 (1952); Appl. Sci. Res. **A4**, 127 (1953); Schwarzl, F., Proc. Sec. int. congr. Rheology (London 1954) p. 197.
- 8) Für die Diskussion der Möglichkeit der direkten Messung von höheren Zeitableitungen der phänomenologischen Funktionen mit Hilfe von Differentialmethoden verweisen wir auf: F. Schwarzl, Proc. sec. int. congr. Rheology (London 1954) Seite 197, und P. Dekking, ebenda, Seite 202.

### Diskussion

Diskussionsleiter H. Umstätter (Berlin)

Mit 5 Abbildungen

van der Vegt (Delft): Es ist leichter,  $t\eta\delta$  zu messen als  $G''$ . Wie steht es mit dem Auflösungsvermögen, wenn man  $t\eta\delta$  statt  $G''$  als Funktion der Frequenz betrachtet?

Schwarzl (Delft): Über das Auflösungsvermögen des Verlustfaktors  $t\eta\delta$ , der bekanntlich gleich dem Quotienten  $G''/G'$  ist, können wir keine allgemeinen Aussagen machen. Die Form des Maximums von  $t\eta\delta$  als Funktion der Frequenz in der Umgebung einer Relaxationszeit hängt nämlich nicht nur ab von der Form der Größe  $G'$ , sondern auch noch von der Größe der relativen Abnahme in  $G'$ , die diese Relaxationszeit zur Folge hat.

Wenn nur ein kleiner Teil des Moduls  $G'$  relaxiert — wie z. B. bei den meisten sekundären Prozessen —, so ist die Form von  $G''$  und  $t\eta\delta$  nicht viel verschieden, und das Auflösungsvermögen beider Größen ist ungefähr dasselbe. Wenn jedoch die Abnahme des Moduls  $G'$  mehrere Dekaden beträgt — wie z. B. beim Übergang kautschukelastisch-glasartig —, dann können die Frequenzabhängigkeiten von  $G''$  und  $t\eta\delta$  vollkommen verschieden sein. In diesen Fällen kennen wir das Auflösungsvermögen in  $t\eta\delta$  nicht. Wenn möglich ermitteln wir dann sowohl  $G''$  als auch  $t\eta\delta$ , und die Größe, die das schärfere Maximum zeigt, interpretieren wir dann als Näherung zum Spektrum.

van der Poel (Amsterdam): Dr. Schwarzl hat das Relaxationsspektrum verknüpft mit den Relaxationsexperimenten. Meist macht man das Kriechexperiment. Wie ist es dann? Natürlich gibt es dann auch einen Zusammenhang zwischen Kriechversuch und Relaxationsspektrum. Man hat aber dann die Schwierigkeit, ob eine rein viskose Komponente vorliegt. Wenn man einen Modellversuch macht, hat man eine Reihe von viskosen Elementen, jedes parallel mit einem elastischen, und am Ende steht ein rein viskoses Element. Das gibt einen großen Anteil von diesen Elementen in der Deformation. M. E. ist es dann so, daß es noch schwieriger ist, von diesen Experimenten auf das Relaxationsspektrum zu schließen.

Schwarzl (Delft): Mit Hilfe analoger Überlegungen läßt sich auch das Kriechexperiment diskutieren. Man geht dann aus von der Kriechkurve, von der man erst den rein irreversiblen Teil, den sog. Newtonschen Fluß abzieht, unter der Annahme, daß dieser streng proportional der Zeit ist. So erhält man die Kriechkurve ohne Fluß, aus der man auf analoge Weise das Retardationsspektrum berechnen kann. Alles was über Näherungen und Auflösungsvermögen gesagt wurde im Zusammenhang mit der Berechnung des Relaxationsspektrums aus der Relaxationskurve, gilt auch für die Berechnung des Retardationsspektrums aus der Kriechkurve ohne Fluß.

Schließlich kann man noch aus dem Retardationsspektrum das Relaxationsspektrum berechnen mit Hilfe von Gleichungen, die von Gross angegeben wurden<sup>1)</sup>. Auf diese Weise kann man aus der Kriechkurve dieselbe Information erhalten wie aus der Relaxationskurve.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Wir haben auf Anregung von Herrn Professor Gross unsere Relaxationsversuche über längere Zeiten ausgedehnt. Die Kurve ist keine Asymptote, sondern hat zwei Wendepunkte; also kommt man ohne den Begriff des Relaxationsspektrums nicht aus. Andererseits relaxieren im Couette Bentonitsole mit ziemlich großer Genauigkeit, praktisch bis an die Meßgenauigkeit, nach einer reinen Exponentialfunktion, also ohne Spektrum. Das wäre begreiflich, da es sich hier um Suspensionen handelt, die relativ homogen sind und darum auch verhältnismäßig einheitliche Relaxationsdauer zeigen. Nach der Maxwell'schen Gleichung müßte also  $\epsilon\tau$  konstant sein für  $t = \infty$ . Das würde also bedeuten, daß wir hier nur mit einer Relaxationszeit und einem Relaxationsmechanismus zu rechnen haben, d. h. im stationären Zustand nach unendlich langer Zeit müßte zu einer Relaxationsdauer bei verschiedenen Geschwindigkeitsgra-

<sup>1)</sup> B. Gross, Kolloid Z. **131**, 161 (1953).

dienten auch ein proportionales Newtonsches Verhalten gehören.

Messungen an Bentonitsolen sind von der Erdölindustrie in großer Zahl gemacht worden, weil diese Substanzen zum Teil für Bohrschlämme verwendet werden. Im stationären Zustand verlaufen die Kurven nahezu horizontal, die Ausschläge sind proportional den Spannungen und, als Parameter aufgetragen, die Geschwindigkeitsgefälle. Das Geschwindigkeitsgefälle bei 0,5 ist die Spannung etwa bei 3. Beim zehnfachen Geschwindigkeitsgefälle steigt die Spannung nicht um das Zehnfache, sondern nur um das Doppelte. Das sind Experimente, die schon vor langer Zeit (von Rossi) durchgeführt worden sind, und ich glaube, daß man sie nicht vergessen sollte, weil hier ein Fall von nicht-newtonischem Verhalten ohne Relaxationsspektrum vorliegt.

Es wurde zu Beginn des Vortrages erwähnt, daß man die Bedingungen bei der Relaxation und bei der Retardation konstant halten kann, d. h. wir können einmal bei konstanter Last verformen und beobachten das Kriechen und können ferner bei konstanten Geschwindigkeitsgefälle verformen und beobachten dann die Relaxation der Spannung. Das ist denkbar als Bedingung für die Rechnung — aber ist das wirklich auch im Experiment realisierbar? Im einfachsten Falle der Verformung einer Flüssigkeit können wir in Wirklichkeit nichts anderes machen als mit konstanter Geschwindigkeit bewegen (z. B. innerer und äußerer Zylinder des Couette). Das gibt aber noch keine Gewähr dafür, daß  $dy/dt$  auch konstant ist. Denn die Störung, die von der Wand ausgeht, breitet sich mit endlicher und veränderlicher Geschwindigkeit senkrecht zur Ebene der Scherverformung aus. Zuerst wird die dem Störungs-herd — also der bewegten Wand — benachbarte Schicht bewegt, dann die nächste, dann die übernächste usw. Die Relaxation beginnt aber mit dem Zeitpunkt des Bewegungsbeginns, d. h. die Zeitrechnung für die wandnahe Schicht beginnt früher als für die wandferne Schicht. D. h. selbst für den Fall, daß wir eine konstante Geschwindigkeit im Versuch anwenden, haben wir nicht die Gewähr dafür, daß auch das Geschwindigkeitsgefälle konstant ist. Wenn wir für die Funktion  $\gamma = f(t)$  annehmen, daß das Geschwindigkeitsgefälle mit der Zeit potentiell abnimmt, so daß wir eine Funktion von der Form  $t^x$  einführen können, läßt sich dieser Ausdruck darstellen durch eine unvollständige Gammafunktion. Bei dieser gibt es Spezialfälle, die praktisch interessant sind, nämlich für ganz bestimmte Argumente der unvollständigen Gammafunktion werden diese identisch mit den Gaußschen Fehlerfunktionen. Wenn das richtig ist, müßte — auch bei einer gleichsinnigen Verformung —, wenn wir das Geschwindigkeitsgefälle im logarithmischen Maßstab auftragen und den Logarithmus der Viskosität, der Verlauf der Strukturviskositätskurve eine Gaußsche Fehlerfunktion sein. Man bekommt die Kurven bei gleichsinniger Verformung als Strukturviskositätskurven. Wir haben zunächst die Philippoffschens Experimente nachgeprüft und haben gefunden, daß  $\frac{\lg \eta / \eta_\infty}{\lg \eta_0 / \eta_\infty}$  ( $\eta_0$  Viskosität beim Geschwindigkeitsgefälle  $G = 0$ ,  $\eta_\infty$  beim Geschwindigkeitsgefälle  $G = \infty$ ) in ein Gaußsches Summenwahrscheinlichkeitsnetz aufgetragen, über 6 Zehnerpotenzen hinweg Geraden ergeben.

Schwarzl (Delft) (mit 1 Abbildung): Sie sprechen hier von dem störenden Einfluß der Anfangseffekte, die auftreten, während sich die Spannungsverteilung

— oder in Ihrem Fall die Verteilung der Deformationsgeschwindigkeit — im Probematerial einstellt. Dieselben Schwierigkeiten haben wir auch im Prinzip bei Kriech- und Relaxationsexperimenten an festen Stoffen. Eine endliche Deformation oder eine endliche Spannung läßt sich eben in Wirklichkeit nicht unendlich schnell anbringen; wir erhalten auch hier störende Anfangseffekte, bewirkt durch die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Spannungsverteilung.

So erhalten wir z. B. bei einem Kriechexperiment im Beginn eine Schwingung, die erst ausgedämpft werden muß, bevor das eigentliche Kriechexperiment beginnen kann (siehe Abb. 1).

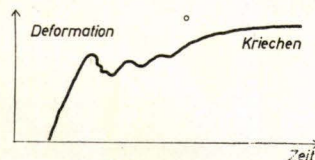


Abbildung 1

In obigen Betrachtungen haben wir darum angenommen, daß Kriechversuch und Relaxationsversuch nur für die Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens brauchbar sind in Zeitbereichen, die lang genug sind, um die störenden Anfangseffekte aus-zudämpfen.

Will man das viskoelastische Verhalten bei sehr kurzen Zeiten studieren, so mißt man am besten die Fortpflanzung und Dämpfung von viskoelastischen Wellen. Dann erhält man über Zeitbereiche Auskunft, die man mit statischen Experimenten wie Kriechen und Relaxation nicht mehr erfassen kann.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Man kann sich allerdings auch Modelle herausuchen, bei denen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu einer regelrechten Kriechgeschwindigkeit entartet. Bei Kunststoffen, die relativ fest sind und eine relativ hohe Viskosität haben, geht das sehr schnell, aber bei thixotropen Suspensionen ist  $c$  sehr klein, und man kann zunächst einmal schätzen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Störungen wird bestimmt aus Formelastizität und Dichte. Wenn man nun, wie es hier zulässig ist (denn es sind Maxwell'sche Systeme), zunächst einmal ansetzt  $\varepsilon\tau = \eta$  und das in die Newtonsche Gleichung einsetzt, dann ergibt sich für  $\frac{\eta}{\rho} = v$

$$c = \sqrt{\frac{v}{\tau}}$$

Nun kann man Substanzen herausuchen, die eine sehr lange Relaxationsdauer haben, das sind die grobkörnigen Suspensionen. Sie haben Relaxationsdauern von Minuten bis Stunden. Das ergibt Ausbreitungsgeschwindigkeiten von Bruchteilen von Millimeter/sec.

Schwarzl (Delft): Den Formalismus des linearen viskoelastischen Verhaltens kann man wahrscheinlich nicht anwenden auf konzentrierte Polymer-Lösungen, denn da hat man es meist zu tun mit nicht-newtonischen Fließverhalten oder nicht-linearem viskoelastischem Verhalten (Theorien von Mooney usw.). Die Theorie des linearen viskoelastischen Verhaltens kann man wohl nur bei wirklich festen Polymeren anwenden und relativ sehr kleinen Amplituden.



Melchior (Berlin-Dahlem): Ihre Ausführungen gründen sich doch auf die klassische mechanische Anschauung. Aber selbst bei einem Fehler Null ist nach Ihrer Auffassung das Auflösungsvermögen keineswegs Null, obwohl Sie keine quantenmechanische Betrachtungen anstellen.

Schwarzl (Delft): Die hier behandelten Auflösungsgrenzen sind keine prinzipiellen, wie in der Quantentheorie, sondern praktische. Sie sagen aus, daß man z. B. aus der Dämpfung allein — ohne die Bildung der höheren Ableitungen der Dämpfung — das Spektrum nicht genau bestimmen kann. Wenn die Messung der Dämpfung jedoch beliebig genau erfolgen kann, so können wir auch deren höhere Ableitungen berechnen, und damit verschwinden die Auflösungsgrenzen.

Umstätter (Berlin-Dahlem) (mit 4 Abbildungen): Als wir die oben erwähnten Experimente nur über eine Woche laufen hatten, ging die Sache ausgezeichnet, und wir dachten, die Relaxationskurve würde als Asymptote bis in die Unendlichkeit so weiterlaufen, umsomehr als D'Avance solche Relaxationsversuche über 800 Tage fortgesetzt hat und auch eine solche Kurve bekam, die asymptotisch weiterläuft. Unsere Methode ist genauer. Wir haben den Versuch auf Wunsch von Herrn Prof. Gross weiterlaufen lassen. Die Spannungen sind aufgetragen in Prozenten der Anfangswerte. Es handelt sich um Änderungen von höchstens 0,1%, das ist sehr wenig. Die Nachweisempfindlichkeit ist besser als 0,003% der Spannungsänderung. In erster Linie denkt man bei solchen Diskrepanzen an Versuchsfehler. Das ist aber hier ziemlich unwahrscheinlich; denn die Nachweisempfindlichkeit ist noch höher und kann noch gesteigert werden. (Die 0,003% beziehen sich auf die Streuungen.) Die Versuchsanordnung war folgende (s. Abb. 1 und 2):

Wir haben eine Stahlsaite in einem wohltemperierten Stahlzylinder zwischen zwei räumlich gegeneinander versetzten Elektromagneten ausgespannt und so in ihrer Eigenfrequenz erregt, daß die Saite (und nicht die Selbstinduktion etc.) das frequenzbestimmende Glied bleibt. Diese Schwingung wird mit der Eigenfrequenz einer temperierten Invar-

stahl-Stimmgabel verglichen. Aus der Rotationsdauer der Lissajouschen Figur am Oszillographenschirm kann man dann die der Frequenzänderung proportionale Spannungsänderung mit einer Streuung von weniger als  $\pm 0,003\%$  genau bestimmen (Z. Eisenhüttenwesen 23, H. 3-4, S. 119-126, 1952). Das Ergebnis ist in Abb. 3 u. 4 zu sehen.

Die Spannungs-Zeit-Kurve hat zwei Wendepunkte, d. h. man kann bei hinreichend großem Auflösungsvermögen auch bei Stahldraht noch den spektralen Charakter der Relaxation erkennen.

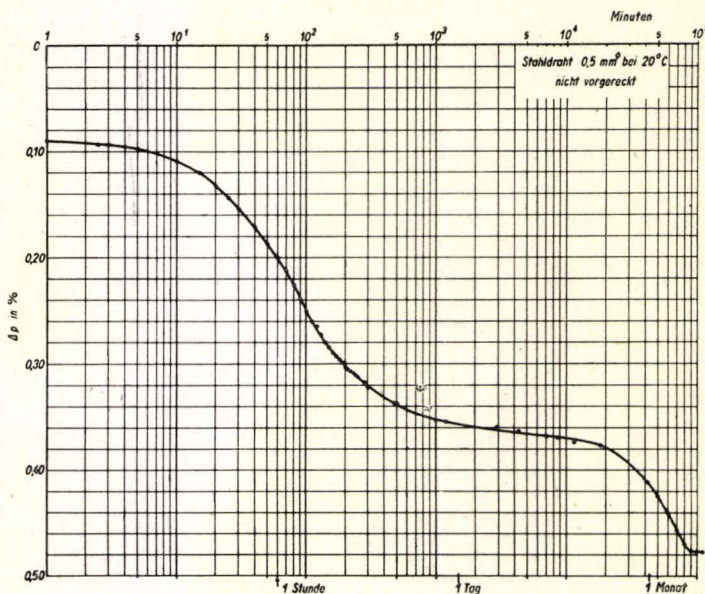


Abbildung 3

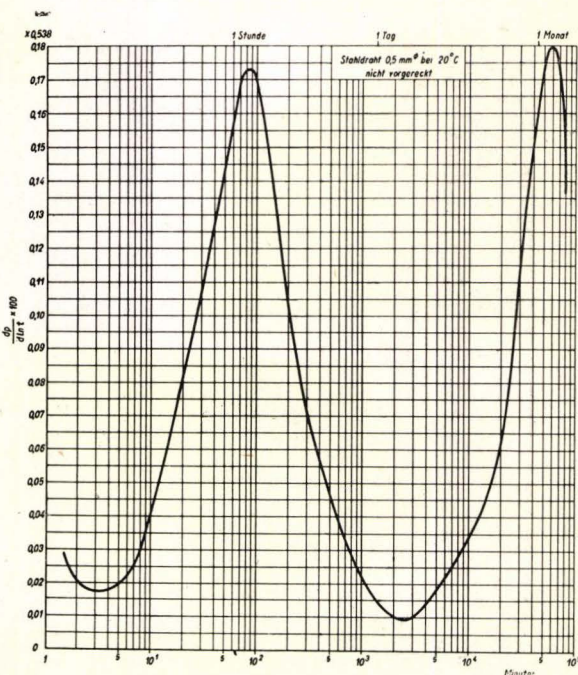


Abbildung 4

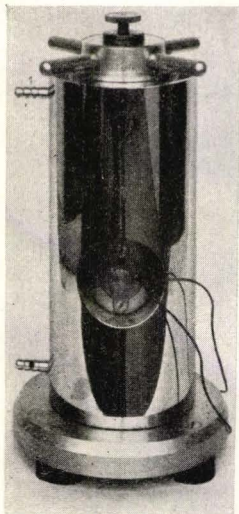


Abbildung 1

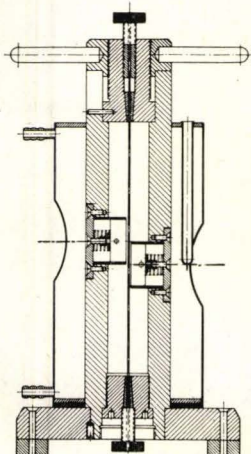


Abbildung 2