

## Zur Auswertung der Fließkurven konzentrierter Polymerlösungen an Hand experimenteller Messungen an Viskose\*

Von

**Burkart Philipp, Karl Wulf und Gerhard Mann**

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Faserstoff-Forschung in Teltow-Seehof/DDR

unter Mitarbeit von

**Joachim Förste und Helmut Limberg**

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Angewandte Mathematik und Mechanik in Berlin

Mit 10 Abbildungen

*(Eingegangen am 21. Februar 1968)*

Bei formalen mathematischen Betrachtungen zur Darstellung von Fließkurven in  $\log D - \log \tau$ -Darstellung und  $D - \tau$ -Darstellung wird festgestellt, daß 1. der Wendepunkt der  $\log D - \log \tau$ -Darstellung stets bei kleineren  $D$ - bzw.  $\tau$ -Werten liegt als in der  $D - \tau$ -Darstellung, und daß 2. einer in  $\log D - \log \tau$ -Darstellung gezeichneten Kurve mit Wendepunkt nicht notwendig auch eine Kurve mit Wendepunkt in normaler Auftragung entspricht. Am Beispiel des Fließverhaltens einer Viskose-spinnlösung in Kapillaren bzw. Düsen mit unterschiedlichem  $L/R$ -Verhältnis wird nachgewiesen, daß ein 2. Newtonscher Bereich der Viskosität im strengen Sinne der Definition bei diesem System nicht vorliegen muß, sondern daß die scheinbare Viskosität vielmehr auch asymptotisch einem Endwert zustreben kann. Außerdem werden weitere Ergebnisse zur sog. Endkorrektur und zur Strahlaufweitung mitgeteilt.

Während bei unserem vor 2 Jahren an dieser Stelle gehaltenen Vortrag der Einfluß verschiedener Herstellungsparameter einer Viskose-

\* Vortrag, gehalten anlässlich der Arbeitstagung „Messung und Interpretation von Fließkurven“ der Sektion Rheologie des Vereins Österreichischer Chemiker am 17. November 1967 in Graz, Österreich.

spinnlösung auf deren Fließverhalten im Vordergrund stand und Fragen einer zweckmäßigen Auswertung rheologischer Messungen nur gestreift wurden, wollen wir heute — dem Gesamthema dieser Arbeitstagung entsprechend — gerade dieses Problem der Darstellung und Auswertung von Fließkurven konzentrierter Polymerlösungen in den Mittelpunkt unseres Referates stellen und unsere Gedanken hierzu an Hand eigener Messungen an Viskosen darlegen. Hierbei interessiert uns vor allem das Fließverhalten in langen und kurzen Kapillaren bei hohen Geschwindigkeitsgefällen bzw. großen Schubspannungen, wie sie ja beim technischen Spinnprozeß auftreten<sup>1, 2</sup>.

Da unsere Meßanordnungen bereits früher beschrieben wurden<sup>3-5</sup>, genügt an dieser Stelle eine kurze Zusammenfassung. Den Anfangsteil unserer Fließkurven, der im wesentlichen mit dem *Newtonschen* Bereich zusammenfällt, erhielten wir mit dem Rotationsviskosimeter „Rheotest“ (VEB Prüfgerätekwerk Medingen). Die Messungen im Bereich mittlerer und höherer Schubspannungen wurden mit Druck-Kapillarviskosimetern durchgeführt.

Trotz gewisser konstruktiver Änderungen<sup>3, 4</sup> erwies sich dabei das Strukturviskosimeter nach *Umstätter*<sup>6</sup> als nur bedingt geeignet, da wegen der zusätzlichen Kapillarwege in Viskosimeterkopf und Meßbürette und des verhältnismäßig langsamen Temperatenausgleichs in der Meßanordnung einigermaßen zuverlässige Messungen allenfalls im Bereich mittlerer Schubspannungen bei Verwendung langer Kapillaren (Verhältnis Länge : Radius > 300) möglich waren. Es wurde deshalb ein ursprünglich zur Messung bei kleinem Längen—Radius-Verhältnis (Düsenplatten) selbst erstelltes Druckgefäß (vgl. <sup>4, 5</sup>) bei hohen Schubspannungen auch zur Messung mit langen Kapillaren eingesetzt, zumal hierbei die Möglichkeit besteht, die nach unten herausragende Kapillare zuverlässig zu temperieren und gleichzeitig den austretenden Flüssigkeitsstrahl zu beobachten und zu photographieren. Hinsichtlich der Registrierung einer beim Ausströmen auftretenden Strahlaufweitung wie auch der Bestimmung der Volumengeschwindigkeit mit dieser Anordnung sei auf unsere frühere Mitteilung<sup>5</sup> verwiesen.

Als Kapillaren verwendeten wir bei Längen—Radius-Verhältnissen > 300 KPG-Rohre aus Glas, im Bereich  $2 < L/R < 40$  dagegen Einloch-

<sup>1</sup> *W. Philippoff* und *H. E. Krüger*, Kolloid-Z. **88**, 215 (1939).

<sup>2</sup> *H. L. Bredée* und *I. de Booy*s, Kolloid-Z. **96**, 24 (1941).

<sup>3</sup> *B. Philipp*, *K. Wulf* und *H. Dautzenberg*, Faserforsch. u. Textiltechn. **15**, 101 (1964).

<sup>4</sup> *K. Wulf* und *B. Philipp*, Rheol. Acta [Darmstadt] **4**, 113 (1965).

<sup>5</sup> *B. Philipp* und *K. Wulf*, Rheol. Acta **5**, 93 (1966).

<sup>6</sup> *H. Umstätter* und *R. Schwaben*, Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952), S. 95—97.

Düsenplatten aus Edelstahl, wobei die Flächen der Platten mit den Lochdurchmessern 0,25 und 0,8 mm mit einem technischen Polierschliff versehen waren\*. Einen Überblick über die Abmessungen aller von uns verwendeten Kapillaren gibt Tab. 1.

Tabelle 1. Längen—Radius-Verhältnis der zur Messung verwendeten Kapillaren

$\varnothing$ 0,25 mm	$\varnothing$ 0,5 mm	$\varnothing$ 0,8 mm
—	2,24	—
4,22	4,00	3,69
19,71	20,00	20,07
34,43	40,00	40,40
—	368,0	—
—	370,0	—

Zur Auftragung unserer Fließkurven wählten wir neben der konventionellen  $\log D - \log \tau$ -Darstellung auch die  $D - \tau$ -Auftragung und interessierten uns hier zunächst für die schon viel diskutierte Frage des Wendepunktes. Ebenso wie *Edelmann*<sup>7</sup> und *Schurz*<sup>8</sup> finden wir für Viskose in  $\log D - \log \tau$ -Auftragung einen unsymmetrischen Fließkurvenverlauf. Darüber hinaus konnten wir an Viskose bei Verwendung hinreichend langer Kapillaren ( $L/R > 100$ ) im Bereich  $D < 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  in dieser Darstellung einen Wendepunkt vielfach nicht mit hinreichender Sicherheit feststellen. Von *Schurz*<sup>8</sup> wurde seinerzeit im Zusammenhang mit dem Wendepunkt gesagt, daß 1. die  $\log D - \log \tau$ -Darstellung gegenüber der  $D - \tau$ -Auftragung verzerrt ist und letztere somit ein klareres physikalisches Bild gibt, 2. die Wendepunktkoordinaten bei beiden Auftragsarten im allgemeinen nicht zusammenfallen, 3. beim Umzeichnen zweier experimenteller  $\log D - \log \tau$ -Fließkurven in die  $D - \tau$ -Darstellung „der Wendepunkt in der  $\log D - \log \tau$ -Darstellung offenbar bei niedrigeren  $D$ -Werten liegt als in der  $D - \tau$ -Darstellung“.

Diese Feststellungen möchten wir mit einer etwas anderen Beweisführung zur Lage der Wendepunkte ergänzen. Wir betrachten zunächst eine Fließkurve in doppelt-logarithmischer Auftragung mit einem *Newtonschen* Anfangs- und einem *Newtonschen* Endbereich, die folglich in dieser Darstellung einen Wendepunkt hat. Der Einfachheit wegen wird mit natürlichen Logarithmen gerechnet (Abb. 1).

\* Für die Sonderanfertigung aller Düsenplatten sei an dieser Stelle dem VEB Spinddüsenfabrik Gröbzig, insbesondere Herrn Direktor *Lochelfeld*, recht herzlich gedankt.

<sup>7</sup> K. *Edelmann*, *Rheol. Acta* **1**, 62 (1958).

<sup>8</sup> J. *Schurz*, *Rheol. Acta* **1**, 58 (1958).

Die Voraussetzungen sind damit:

$\eta = f(\xi)$ ,  $f$  dreimal stetig differenzierbar

$$f(\xi) = \xi + a \text{ für } 0 \leq \xi \leq \xi_1 > 0 \quad (1)$$

$$f(\xi) = \xi + b \text{ für } \xi \geq \xi_2 \quad (2)$$

$$\dot{f}(\xi) > 1 \text{ für } \xi_1 < \xi < \xi_2 \quad (3)$$

Es gebe genau einen Wendepunkt  $\xi_0$ ,  $\xi_1 < \xi_0 < \xi_2$ , für den  $\dot{f}(\xi)$  ein Maximum annimmt, d. h. es gilt

$$\ddot{f}(\xi_0) = 0 \quad (4)$$

$$\ddot{f}(\xi) > 0 \text{ für } \xi_1 < \xi < \xi_0 \quad (5)$$

$$\ddot{f}(\xi) < 0 \text{ für } \xi_0 < \xi < \xi_2 \quad (6)$$

$$\dot{\ddot{f}}(\xi_0) < 0 \quad (7)$$

*Behauptung:*

Dann hat die entsprechende Kurve im Originalkoordinatensystem  $(x, y)$

$$x = e^\xi \quad (8)$$

$$y = e^\eta = e^{f(\xi)} = e^{f(\ln x)} \quad (9)$$

keinen Wendepunkt im  $\xi_0$  entsprechenden Punkt

$$x_0 = e^{\xi_0}. \quad (10)$$

*Beweis:*

Wir bilden durch Differentiation von (9)

$$y' = e^f \frac{\dot{f}}{x} \quad (11)$$

$$y'' = \frac{e^f}{x^2} [\dot{\dot{f}} - \dot{f}(1 - \dot{f})] \quad (12)$$

Da wegen (3)  $[-\dot{f}(1 - \dot{f})]$  im interessanten Bereich  $(\xi_1, \xi_2)$  stets positiv ist, insbesondere für  $\xi_0$ , und  $e^f$  sowie  $x$  ebenfalls stets positiv sind, muß  $\dot{\dot{f}}$  negativ sein, damit  $y''$  verschwinden kann. Für  $x_0$ , wo  $\dot{\dot{f}}(\ln x_0) = \dot{\dot{f}}(\xi_0) = 0$  ist auf Grund von (4), kann  $y''$  also nicht verschwinden.  
q. e. d.

Die Koordinaten der beiden Wendepunkte können somit nicht zusammenfallen, und ein Wendepunkt kann folglich nur im Bereich

$$x_0 < x < x_2 = e^{\xi_2}$$

liegen, da hier nach (6)  $\dot{\dot{f}}(\xi) < 0$  ist.

Falls also in  $D$ — $\tau$ -Darstellung überhaupt ein Wendepunkt auftritt, kann er nur bei höherem  $D$ , also niemals bei gleichem oder kleinerem Geschwindigkeitsgefälle liegen als in  $\log D$ — $\log \tau$ -Darstellung. Für eine Fließkurve in  $\log D$ — $\log \tau$ -Darstellung entsprechend Abb. 1 mit konstantem *Newton'schen* Anfangsbereich ( $\eta_0$ ) und konstantem *Newton'schen* Endbereich ( $\eta_\infty$ ) wäre dann beim Umzeichnen in  $D$ — $\tau$ -Darstellung ein

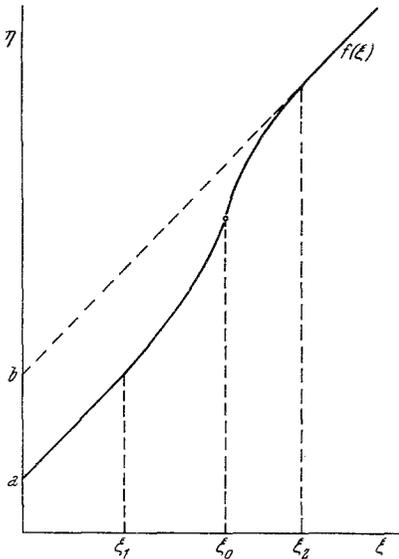


Abb. 1

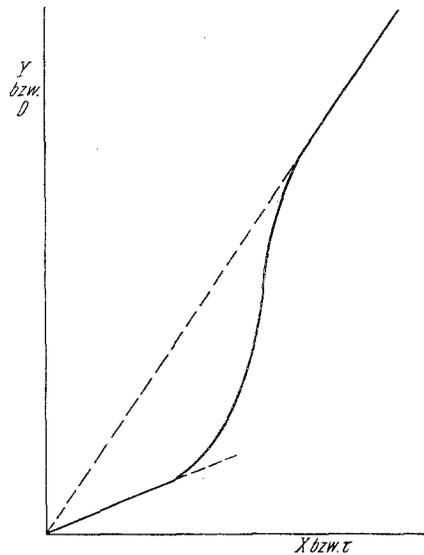


Abb. 2

Abb. 1. Fließkurve mit *Newton'schem* Anfangs- und *Newton'schem* Endbereich in doppelt-logarithmischer Auftragung (schematisch)

Abb. 2. Fließkurve mit *Newton'schem* Anfangs- und *Newton'schem* Endbereich in normaler Auftragung (schematisch)

Kurvenzug mit Wendepunkt entsprechend Abb. 2 zu erwarten. Nun ist aber bei verschiedenen Polymerlösungen, u. a. bei Viskose, keineswegs experimentell gesichert, daß bei großem Längen—Radius-Verhältnis der Kapillare überhaupt ein konstanter Endbereich ( $\eta_\infty$ ) auftritt, zumal es auch — worauf *Klein*<sup>9</sup> kürzlich hinwies — meßtechnisch recht schwierig ist, einen solchen Endbereich wirklich sicher zu erfassen. Unserer Auffassung nach sind daher in dem hier betrachteten, der experimentellen Messung zugänglichen Bereich von  $D$  und  $\tau$  durchaus Fließkurven möglich, die wohl in  $\log D$ — $\log \tau$ -Darstellung, dagegen nicht in  $D$ — $\tau$ -Auftragung einen Wendepunkt aufweisen, etwa indem entsprechend Abb. 3

<sup>9</sup> J. Klein und H. Fußer, *Rheol. Acta* **6**, 76 (1967).

die scheinbare Viskosität  $\eta' = \tau/D$  asymptotisch einem Grenzwert geringster scheinbarer Viskosität zustrebt, d. h., daß die Lösung sich im oberen Beanspruchungsbereich wie ein *Bingham*-Körper verhält. Folgende Überlegungen wurden hierzu angestellt:

*Voraussetzungen:* Im  $x, y$ -Koordinatensystem sei für alle  $x \geq 0$  eine zweimal stetig differenzierbare Funktion  $y = g(x)$  folgendermaßen gegeben:

$$g(x) = \begin{cases} ax, & a > 0, \text{ für } 0 \leq x \leq x_1 & (13) \\ bx + c, & b > a, c < 0, \text{ für } x \geq x_2 & (14) \\ h(x), & h(x_1) = ax_1, h(x_2) = bx_2 + c \text{ und } a < h'(x) < b & (15) \\ & h''(x) > 0 \text{ für } x_1 < x < x_2 & (15) \end{cases}$$

*Behauptung:* Das Bild dieser Funktion im doppelt-logarithmischen  $\xi, \eta$ -System

$$\eta = f(\xi) = \ln g(e^\xi), \quad (16)$$

wobei

$$\eta = \ln y, \quad \xi = \ln x \quad (17)$$

ist, hat an einer Stelle  $\xi_0$  mit  $\ln x_2 > \xi_0 > \ln x_1$  einen Wendepunkt, in dem  $\dot{f}(\xi) = \frac{df}{d\xi}$  sein absolutes Maximum annimmt.

*Beweis:* Differentiation von (16) nach  $\xi$  ergibt

$$\frac{df}{d\xi} = \dot{f} = \frac{g'(e^\xi)}{g(e^\xi)} \cdot e^\xi = \frac{g'(x)}{g(x)} \cdot x \quad (18)$$

$$\frac{d^2f}{d\xi^2} = \ddot{f} = \frac{g(g''e^{2\xi} + g'e^\xi) - g'^2e^{2\xi}}{g^2(e^\xi)} = \frac{x^2(gg'' - g'^2) + xgg'}{g^2} \quad (19)$$

Auf Grund der vorausgesetzten Stetigkeit von  $g(x)$ ,  $g'(x)$  und  $g''(x)$  und wegen  $g(x) > 0$  für  $x > 0$  müssen nach (17), (18) und (19) auch  $\dot{f}(\xi)$  und  $\ddot{f}(\xi)$  stetig sein, und zwar für alle  $\xi$ ,  $-\infty < \xi < \infty$ . Nach einem elementaren Satz über stetige Funktionen muß  $\dot{f}(\xi)$  in jedem abgeschlossenen Intervall  $[\xi_3, \xi_4]$  wirklich das Maximum annehmen; d. h., wählen wir insbesondere

$$\xi_3 < \xi_1 = \ln x_1 \text{ und } \xi_4 > \xi_2 = \ln x_2,$$

so existiert ein Wert  $\xi_0$ ,  $\xi_3 \leq \xi_0 \leq \xi_4$ , so daß

$$\dot{f}(\xi_0) = \text{Max}_{\xi_3 \leq \xi \leq \xi_4} \dot{f}(\xi) \quad (20)$$

wird. Nach der Definition eines Wendepunktes einer Funktion als Extremum ihrer ersten Ableitung muß  $f(\xi)$  an der Stelle  $\xi_0$  also einen Wendepunkt haben.

Aus (18) und (13) folgt

$$\dot{f}(\xi) = \frac{a}{ae^\xi} \cdot e^\xi = 1 \text{ für alle } \xi \leq \xi_1 \text{ (bzw. } 0 \leq x \leq x_1) \quad (21)$$

und aus (18) und (14) ergibt sich

$$\dot{f}(\xi) = \frac{b}{be^\xi + c} \cdot e^\xi = \frac{1}{1 + \frac{c}{be^\xi}} > 1 \text{ für } \xi \geq \xi_2 = \ln x_2, \quad (22)$$

d. h.,  $\dot{f}(\xi)$  ist monoton fallend für  $\xi \geq \xi_2$ , strebt gegen Eins mit  $\xi \rightarrow \infty$ , aber  $\dot{f}(\xi_0) = \text{Max}_{\xi_3 < \xi < \xi_4} \dot{f}(\xi)$  muß wirklich größer als Eins sein.

Also muß  $\xi_0$  nach (21) und (22) sogar im Innern des Intervalls  $(\xi_1, \xi_2)$  liegen, denn in den Endpunkten  $\xi_1$  und  $\xi_2$  ist nach (21) bzw. (19) und (14)

$$\dot{f}(\xi_1) = 1$$

bzw.

$$\dot{f}(\xi_2) = \frac{(be^{\xi_2} + c) be^{\xi_2} - b^2 e^{2\xi_2}}{(be^{\xi_2} + c)^2} = \frac{cb e^{\xi_2}}{(be^{\xi_2} + c)^2} < 0,$$

d. h., in  $\xi_1$  und  $\xi_2$  selbst kann  $\dot{f}(\xi)$  kein Maximum haben. Ein Wendepunkt von  $f(\xi)$  liegt also an einer Stelle  $\xi_0$  mit

$$\xi_1 = \ln x_1 < \xi_0 < \xi_2 = \ln x_2$$

q. e. d.

Zur Prüfung dieser Überlegungen an Hand eigener experimenteller Daten trugen wir die an einer Viskose (7,9% Cellulose, 5,8% Gesamt-NaOH,  $DP \sim 400$ , Anfangsviskosität  $\eta_0 = 105$  Poise) mit verschiedenen Kapillaren bzw. Düsenplatten erhaltenen Meßwerte in  $D-\tau$ -Diagramme auf.

Dabei bedeuten:

$$D = \frac{4Q}{\pi R^3}, \text{ s}^{-1}$$

und

$$\tau = \tau_{\text{unkorrigiert}} - \tau_{\text{Hagenbach}}, \text{ dyn cm}^{-2}$$

$$\tau = \frac{R \cdot P}{2L} - \frac{R^3}{32} D^2 m \rho, \text{ dyn cm}^{-2}$$

mit  $L$  = Kapillar-Länge, cm

$R$  = Kapillar-Radius, cm

$Q$  = mittlere Volumengeschwindigkeit der Lösung,  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$

$P$  = Transpirationsdruck, dyn  $\text{cm}^{-2}$

$\rho$  = Dichte der Lösung,  $\text{g cm}^{-3}$

$m$  = Faktor  $\equiv 1$  gesetzt.

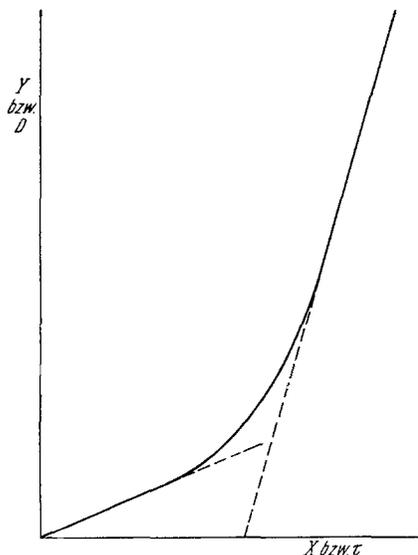


Abb. 3. Fließkurve einer Substanz, die sich im oberen Beanspruchungsbereich wie ein *Bingham-Körper* verhält; normale Auftragung (schematisch)

wertung durch Ermittlung der „Ausgleichsgeraden“ für jede Düsenplatte vorzunehmen.

Eingetragen sind die experimentellen  $\tau$ - und  $D$ -Meßwerte, die durch Ausgleichsrechnung ermittelten theoretischen  $D$ -Werte, die Differenzen  $v$  zwischen Meß- und theoretischen  $D$ -Werten und die Gleichung der besten Geraden, die mit den verwendeten Kapillaren (Düsenplatten) mit den Durchmessern 0,5 und 0,25 mm im Bereich  $D \geq 1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  erhalten wurden.

Abb. 4 und 5 zeigen die mit 3 Düsenplatten unterschiedlichen Längen—Radius-Verhältnisses in dem uns speziell interessierenden Bereich erhaltenen Fließkurven. Die parabelförmigen Kurvenzüge fächern mit wachsender Schubspannung auseinander (vgl. auch 10, 11), ein Wendepunkt liegt in keinem Fall vor, während er in der  $\log D$ — $\log \tau$ -Auftragung (vor allem bei kleinem  $L/R$ ) eindeutig vorhanden ist.

In Abb. 5 läßt sich weiter erkennen, daß oberhalb eines bestimmten  $D$ -Wertes die Meßpunkte um eine Gerade streuen, also zumindest in dem hier experimentell beobachteten begrenzten Bereich von  $D$  ein linearer Zusammenhang zwischen  $D$  und  $\tau$  besteht. Es lag nahe, hier eine numerische Aus-

<sup>10</sup> W. Meskat, Proc. 2nd Internat. Congr. Rheology, V. G. W. Harrison (London 1954), S. 26.

<sup>11</sup> W. Meskat und F. Linsert, *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. I, 2. 78.

Wie aus den Tabellen 2 bis 8 hervorgeht, erscheint eine solche „lineare Auswertung“ im Bereich der für den technischen Naßspinnprozeß interessanten hohen Geschwindigkeitsgefälle selbst bei recht kleinem, noch unter dem technischer Spinndüsen liegenden  $L/R$ -Wert durchaus sinn-

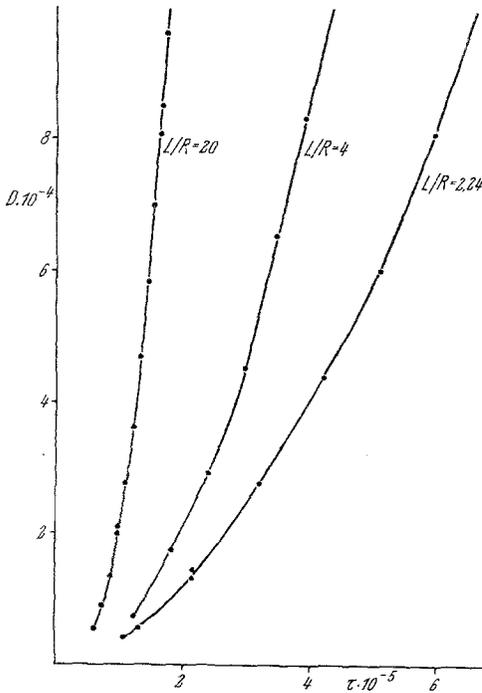


Abb. 4

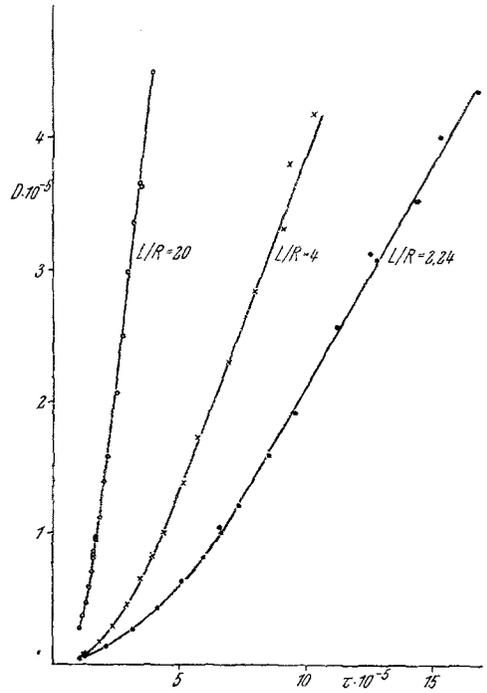


Abb. 5

Abb. 4. Experimentelle  $D$ -Werte einer Viskoselösung in Abhängigkeit von den  $\tau$ -Werten, in normalen Koordinaten aufgetragen. Parameter: Düsengeometrie

Abb. 5. Fortsetzung der Kurven von Abb. 4, vgl. auch Tabellen 2, 3 und 4

voll. Falls sich diese Feststellungen allgemein für Viskosespinnlösungen bestätigen, ergäbe sich hier eine einfache Möglichkeit der numerischen Erfassung sowohl des Einflusses der verschiedenen Herstellungsparameter auf das rheologische Verhalten einer Spinnlösung, als auch der Streuung der Einzelwerte bei rheologischen Messungen in diesem System.

Im Zusammenhang mit unseren Messungen bei kleinem  $L/R$  sei noch auf die Frage der sog. „Endkorrektur“ nach Bagley<sup>12</sup> eingegangen. Bekanntlich wird nicht die gesamte — dem Gesamtdruck entsprechende — Energie in der Kapillare bzw. Spinndüse als Reibungswärme eines rein

<sup>12</sup> E. B. Bagley, Trans. Soc. Rheology 5, 355 (1961).

viskosen Fließens dissipiert, sondern es sind vielmehr außerdem Energieanteile zu berücksichtigen für die kinetische Energie (*Hagenbach*-Korrektur), für die elastische Deformation des strömenden Mediums und schließlich für die in der unmittelbaren Einlaufzone der Düse dissipierte Energie (sog. „geometrische Korrektur“). Die *Hagenbach*-Korrektur wurde bei den bisherigen Betrachtungen bereits berücksichtigt. Der „elastische“ und der „geometrische“ Anteil vergrößern sich natürlich gegenüber dem „Reibungsanteil“ für das rein viskose Fließen um so mehr, je niedriger  $L/R$  ist. Dementsprechend verlaufen die in den Abb. 4 und 5 gezeigten Fließkurven um so flacher, je kürzer bei gleichem Durchmesser die Kapillare ist.

Tabelle 2.  $L/R = 2,24$  Durchmesser 0,5 mm

Meßwerte		Berechnete Werte	Abweichungen
$\tau \cdot 10^{-5}$	$D \cdot 10^{-5}$	$D(\tau) \cdot 10^{-5}$	$v \cdot 10^{-5}$
16,8	4,36	4,43	— 0,07
15,3	4,01	3,92	+ 0,09
14,4	3,52	3,62	— 0,10
12,8	3,08	3,08	$\pm$ 0,00
12,5	3,13	2,98	+ 0,15
11,2	2,57	2,54	+ 0,03
9,60	1,92	2,00	— 0,08
8,50	1,59	1,63	— 0,04
7,36	1,21	1,25	— 0,04
6,68	1,01	1,02	— 0,01
6,60	1,05	0,99	+ 0,06

Beste Gerade:  $D = - 1,23 \cdot 10^5 + 0,337 \tau \pm 0,08_1 \cdot 10^5$ .

Tabelle 3.  $L/R = 4$  Durchmesser 0,5 mm

Meßwerte		Berechnete Werte	Abweichungen
$\tau \cdot 10^{-5}$	$D \cdot 10^{-5}$	$D(\tau) \cdot 10^{-5}$	$v \cdot 10^{-5}$
10,30	4,18	4,11	+ 0,07
9,40	3,80	3,63	+ 0,17
9,10	3,31	3,47	— 0,16
8,00	2,84	2,89	— 0,05
8,00	2,83	2,89	— 0,06
6,97	2,30	2,35	— 0,05
5,75	1,73	1,71	+ 0,02
5,11	1,38	1,37	+ 0,01
4,37	1,00	0,98	+ 0,02
4,36	1,01	0,97	+ 0,04

Beste Gerade:  $D = - 1,32 \cdot 10^5 + 0,527 \tau \pm 0,09_4 \cdot 10^5$ .

Tabelle 4.  $L/R = 20$  Durchmesser 0,5 mm

Meßwerte		Berechnete Werte	Abweichungen
$\tau \cdot 10^{-5}$	$D \cdot 10^{-5}$	$D(\tau) \cdot 10^{-5}$	$v \cdot 10^{-5}$
3,96	4,50	4,44	+ 0,06
3,50	3,63	3,72	- 0,09
3,48	3,65	3,69	- 0,04
3,21	3,35	3,27	+ 0,08
2,97	2,98	2,89	+ 0,09
2,76	2,50	2,56	- 0,06
2,49	2,06	2,13	- 0,07
2,18	1,58	1,65	- 0,07
2,00	1,39	1,36	+ 0,03
1,83	1,11	1,10	+ 0,01
1,83	1,12	1,10	+ 0,02
1,74	0,96	0,96	$\pm$ 0,00
1,74	0,96	0,96	$\pm$ 0,00
1,65	0,84	0,82	+ 0,02

Beste Gerade:  $D = - 1,78 \cdot 10^5 + 1,57 \tau \pm 0,06 \cdot 10^5$ .

Tabelle 5.  $L/R = 368$  Durchmesser 0,5 mm

Meßwerte		Berechnete Werte	Abweichungen
$\tau \cdot 10^{-5}$	$D \cdot 10^{-5}$	$D(\tau) \cdot 10^{-5}$	$v \cdot 10^{-5}$
1,69	2,62	2,57	+ 0,05
1,55	2,06	2,08	- 0,02
1,44	1,63	1,70	- 0,07
1,30	1,18	1,21	- 0,03
1,24	1,04	1,00	+ 0,04
1,24	1,03	1,00	+ 0,03
1,21	0,903	0,897	+ 0,006

Beste Gerade:  $D = - 3,32 \cdot 10^5 + 3,48 \tau \pm 0,047 \cdot 10^5$ .

Tabelle 6.  $L/R = 4,217$  Durchmesser 0,25 mm

Meßwerte		Berechnete Werte	Abweichungen
$\tau \cdot 10^{-5}$	$D \cdot 10^{-5}$	$D(\tau) \cdot 10^{-5}$	$v \cdot 10^{-5}$
12,50	6,51	6,71	- 0,20
12,20	6,70	6,48	+ 0,22
10,80	5,28	5,40	- 0,12
9,30	4,46	4,26	+ 0,20
8,10	3,25	3,34	- 0,09
6,70	2,25	2,27	- 0,02
6,48	2,09	2,10	- 0,01
5,59	1,42	1,42	$\pm$ 0,00

Beste Gerade:  $D = - 2,86 \cdot 10^5 + 0,765 \tau \pm 0,159 \cdot 10^5$ .

Tabelle 7.  $L/R = 19,71$  Durchmesser 0,25 mm

Meßwerte		Berechnete Werte $D(\tau) \cdot 10^{-5}$	Abweichungen $v \cdot 10^{-5}$
$\tau \cdot 10^{-5}$	$D \cdot 10^{-5}$		
6,01	7,16	7,20	— 0,04
4,69	5,10	5,05	+ 0,05
4,41	4,47	4,59	— 0,12
4,01	4,07	3,94	+ 0,13
3,64	3,47	3,34	+ 0,13
2,88	1,96	2,10	— 0,14
2,87	2,05	2,08	— 0,03
2,87	2,04	2,08	— 0,04
2,44	1,35	1,38	— 0,03
2,21	1,03	1,00	+ 0,03
2,19	1,02	0,97	+ 0,05

Beste Gerade:  $D = -2,60 \cdot 10^5 + 1,63 \tau \pm 0,09_4 \cdot 10^5$ .

Tabelle 8.  $L/R = 34,434$  Durchmesser 0,25 mm

Meßwerte		Berechnete Werte $D(\tau) \cdot 10^{-5}$	Abweichungen $v \cdot 10^{-5}$
$\tau \cdot 10^{-5}$	$D \cdot 10^{-5}$		
3,85	4,76	4,82	— 0,06
3,71	4,78	4,56	+ 0,22
3,29	3,78	3,79	— 0,01
2,71	2,75	2,72	+ 0,03
2,71	2,70	2,72	— 0,02
2,49	2,00	2,31	— 0,31
2,47	2,23	2,28	— 0,05
2,22	1,79	1,81	— 0,02
2,22	1,77	1,81	— 0,04
1,96	1,34	1,34	$\pm 0,00$
1,96	1,34	1,34	$\pm 0,00$
1,69	1,01	0,84	+ 0,17
1,69	0,922	0,84	+ 0,08

Beste Gerade:  $D = -2,27 \cdot 10^5 + 1,84 \tau \pm 0,13_1 \cdot 10^5$ .

Die vielfach als „*Bagley*-Korrektur“ bezeichnete Summe von „elastischem“ und „geometrischem“ Anteil erhält man durch Auftragen der bei konstantem  $D$ , also variablem  $L/R$ , aus den Fließkurven entnommenen  $\tau$ -Werte (bzw. der zugehörigen Druckwerte  $P$ ) gegen  $L/R$  entsprechend Abb. 6.

Der Ordinatenabschnitt der hierbei erhaltenen Geraden ist dann gleich der Summe von „elastischer“ und „geometrischer“ Druckkorrektur, der negative Abszissenabschnitt ist die sog. „Endkorrektur“  $e$ . Beide Korrekturgrößen nehmen mit steigendem  $D$  zu. Wenn auch vor kurzem Bedenken gegen eine Anwendung der *Bagley*-Korrektur bis zu beliebig

großen Werten von  $L/R$  geäußert wurden<sup>13</sup>, so soll hier über diese doch zunächst hinweggegangen werden, da wir ja primär am Fließverhalten durch Düsenplatten mit kleinem  $L/R$  interessiert sind.

Zur Trennung von „elastischem“ und „geometrischem“ Anteil schlug *Bagley*<sup>12</sup> seinerzeit eine Auftragung der Endkorrekturwerte  $e$  gegen die korrigierte Schubspannung, d. h. gegen den halben Neigungsfaktor der Geraden in Abb. 6 vor, wobei er wiederum eine Gerade erhielt, die auf die Schubspannung Null und damit auch auf  $D \rightarrow 0$  extrapoliert und deren Ordinatenabschnitt als die „geometrische Einlaufkorrektur“ betrachtet wurde. Im Gegensatz zu *Bagley* erhielten wir bei entsprechender Auswertung unserer Meßdaten keinen geradlinigen Zusammenhang, so daß eine zuverlässige Extrapolation nicht möglich war. *Hayahara* und *Takao* setzten in einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>14</sup> den bei hinreichend kleinem  $D$  bestimmten Endkorrekturwert  $e$  gleich der geometrischen

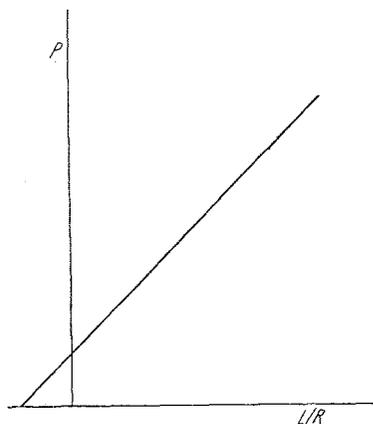


Abb. 6. Auftragung nach *Bagley* (schematisch)

Einlaufkorrektur. Bei einem derartigen Vorgehen erhalten wir bei Viskose sehr geringe Werte für die geometrische Einlaufkorrektur, die gegenüber der Gesamtkorrektur und damit — unter Zugrundelegung der Vorstellungen von *Bagley* und von *Hayahara* und *Takao* — auch gegenüber dem visko-elastischen Anteil vernachlässigbar wären. Jedoch wies *Janeschitz-Kriegl*<sup>15</sup> kürzlich darauf hin, daß schon rein überlegungsmäßig die „geometrische“ Einlaufkorrektur bei Polymerlösungen nicht a priori als klein gegenüber dem viskoelastischen Anteil angesehen werden kann, und *Meissner*<sup>16</sup> zeigte experimentell, daß die in der Einlaufzone dissipierte Energie vom Geschwindigkeitsgefälle abhängig ist und bei Polyäthylenschmelzen recht beträchtliche Werte annehmen kann. Die bisher publizierten Möglichkeiten einer rechnerischen Auftrennung der beiden Energieanteile müssen also offensichtlich als fragwürdig angesehen

<sup>13</sup> *J. Klein* und *H. Fußer*, *Chemie-Ing.-Techn.* **39**, 931 (1967); *J. Klein*, Vortrag anlässlich der Arbeitstagung der Sektion Rheologie des Vereins Österreichischer Chemiker (Graz 1967).

<sup>14</sup> *T. Hayahara* und *S. Takao*, *J. appl. Polymer Sci.* **11**, 735 (1967).

<sup>15</sup> *H. Janeschitz-Kriegl*, Diskussionsbemerkung anlässlich der Arbeitstagung der Sektion Rheologie des Vereins Österreichischer Chemiker (Graz 1965).

<sup>16</sup> *J. Meissner*, *Materialprüf.* **5**, 107 (1963).

Tabelle 9. Zusammenstellung der Meßergebnisse zur Anwendung der Bagley-Korrektur

D	τ-Werte für $L/R = 368$ bzw. 370		berechnet aus der Bagley-Korrektur mit Düsenplatten des Durchmessers			Halber Neigungsfaktor der „Bagley-Geraden“ für Düsenplatten des Durchmessers			Endkorrektur e, berechnet mit Düsenplatten des Durchmessers		
	experimentell ermittelt		0,5 mm	0,25 mm	0,8 mm	0,5 mm	0,25 mm	0,8 mm	0,5 mm	0,25 mm	0,8 mm
	( $2,39 \cdot 10^5$ )*	( $2,58 \cdot 10^5$ )*	( $2,58 \cdot 10^5$ )*	$3,15 \cdot 10^5$		( $2,48 \cdot 10^5$ )	$3,07 \cdot 10^5$		( $14,9$ )*	$10,01$	
5 · 10 <sup>5</sup>	1,21	1,14	1,34	1,25	1,11	1,11	1,30	1,21	10,61	10,72	10,64
4	( $2,10$ )*	2,22	2,71	1,29 · 10 <sup>5</sup>	1,20	1,07	1,25 · 10 <sup>5</sup>	1,17	10,2	10,53	9,94
3	( $1,81$ )*	1,87	2,26		1,15	1,04 · 10 <sup>5</sup>		1,13	9,69		9,29
2	1,53	1,53	1,81		1,1	9,9 · 10 <sup>4</sup>		1,07	9,47		8,62
1,5	1,38	1,35	1,59		1,04 · 10 <sup>5</sup>	9,3		1,02 · 10 <sup>5</sup>	9,5		7,98
1 · 10 <sup>5</sup>	1,24	1,17	1,39	1,28 · 10 <sup>5</sup>	9,71 · 10 <sup>4</sup>	8,4		9,52 · 10 <sup>4</sup>	8,19		7,36
9 · 10 <sup>4</sup>	1,16	1,10	1,29 · 10 <sup>5</sup>		8,95	8,2		8,78	7,28		6,73
8	1,11	1,06			8,08	7,7		7,95	5,95		6,1
7	1,06	1,01 · 10 <sup>5</sup>			6,15	6,2		6,63	4,51		4,37
6	1,00 · 10 <sup>5</sup>	9,48 · 10 <sup>4</sup>			5,74	5,74		6,13	4,07		4,07
5	9,4 · 10 <sup>4</sup>	9,04			5,06	5,06		5,68	3,45		3,45
4	8,75	8,38			4,04 · 10 <sup>4</sup>	4,04 · 10 <sup>4</sup>		5	2,88		2,88
3	7,9	7,68						4,04 · 10 <sup>4</sup>	2,12		2,12
1 · 10 <sup>4</sup>	6,9	6,37 · 10 <sup>4</sup>									
8 · 10 <sup>3</sup>	6,4										
6	5,8										
4	5,1										
2 · 10 <sup>3</sup>	4 · 10 <sup>4</sup>										

\* Keine Meßwerte, sondern durch Extrapolation bestimmt.

nach Unsitter  
viskosimeter  
mit Struktur

werden, so daß wir von ihrer generellen Anwendung abgesehen haben. Unsere derzeitige Meßanordnung ermöglicht es noch nicht, beide Anteile experimentell getrennt zu erfassen. Es wird daher im folgenden ausschließlich ihre Summe unter der Bezeichnung „*Bagley-Korrektur*“ betrachtet.

Die in Tab. 9 zusammengefaßten Ergebnisse sollen einen Eindruck von Größe und Anwendbarkeit der *Bagley-Korrektur* vermitteln. Zu einem vorgegebenen Geschwindigkeitsgefälle  $D$  wurde jeweils der durch Ausgleichsrechnung erhaltene experimentelle  $\tau$ -Wert der langen Glaskapillare ( $L/R = 368$  bzw.  $370$ ) eingetragen. Diesem experimentellen wurden berechnete  $\tau$ -Werte für die gleiche Kapillare gegenübergestellt, die aus experimentellen Daten an Düsenplatten mit kleinem  $L/R$  mit Hilfe der *Bagley-Korrektur* erhalten wurden. Die Übereinstimmung zwischen direkt gemessenem und über die *Bagley-Korrektur* berechnetem Wert ist bei den Düsenplatten mit den Durchmessern  $0,5$  und  $0,8$  mm bis zu  $D = 2 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$  recht gut; lediglich bei den Düsenplatten mit sehr enger Bohrung ( $0,25$  mm) treten insbesondere bei  $D > 2 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$  größere Abweichungen auf. Mit eingetragen in Tab. 9 sind außerdem die Endkorrekturwerte  $e$  und die Steigung der einzelnen Korrekturgeraden nach *Bagley*, wobei zur Bestimmung dieser Größen jeweils die mit mehreren Düsenplatten gleichen Durchmessers, aber unterschiedlicher Länge der Bohrung aufgenommenen Fließkurven dienen. Während die Steigung der *Bagley*-Geraden mit wachsendem Geschwindigkeitsgefälle stets monoton zunimmt, scheint die Endkorrektur  $e$  bei den Düsenplatten mit sehr enger Bohrung ( $0,25$  mm), nicht aber bei denen mit  $0,5$  bzw.  $0,8$  mm Bohrung bei hohem  $D$  ein Maximum zu durchlaufen. Dies kann möglicherweise durch die Strömungsverhältnisse vor der Düsenbohrung bedingt sein, allerdings bedarf das bis jetzt vorliegende Einzelergebnis noch einer weiteren experimentellen Bestätigung.

Abschließend sei die Auswertung unserer Meßergebnisse zur Strahlaufweitung beim Verlassen der Düsenbohrung noch kurz erwähnt. Trägt man die relative Querschnittsaufweitung gegen  $\log D$  auf (Abb. 7, 8 und 9), so nimmt in dieser Darstellung die Aufweitung zunächst linear zu, um nach Durchlaufen eines Maximums dann wieder bis auf den Wert 1 abzufallen. Je kürzer die Kapillare, desto größer ist die Aufweitung. Auch bei konstantem  $L/R$  finden wir für die engere und damit auch kürzere Düse eine stärkere Aufweitung. Das Maximum der Aufweitung verschiebt sich mit steigendem Lochdurchmesser in Richtung kleinerer  $D$ -Werte und liegt bei den Düsenplatten

mit Lochdurchmesser  $0,25$  mm etwa bei  $D = 2 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$

mit Lochdurchmesser  $0,50$  mm etwa bei  $D = 1 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$

mit Lochdurchmesser  $0,80$  mm etwa bei  $D = 0,6 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ .

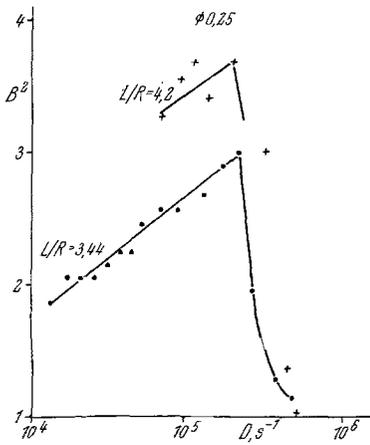


Abb. 7

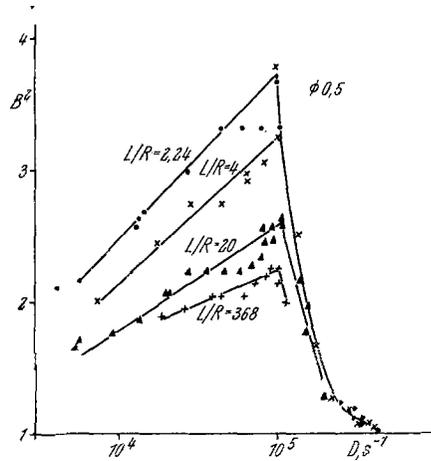


Abb. 8

Abb. 7. Relative Querschnittsaufweitung  $B^2$  des aus der Kapillare (Düse) ausfließenden Strahls in Abhängigkeit von  $\log D$ . Durchmesser der Düsen etwa 0,25 mm. Parameter  $L/R$

Abb. 8. Relative Querschnittsaufweitung  $B^2$  des aus der Kapillare (Düse) ausfließenden Strahls in Abhängigkeit von  $\log D$ . Durchmesser der Düsen etwa 0,5 mm. Parameter  $L/R$

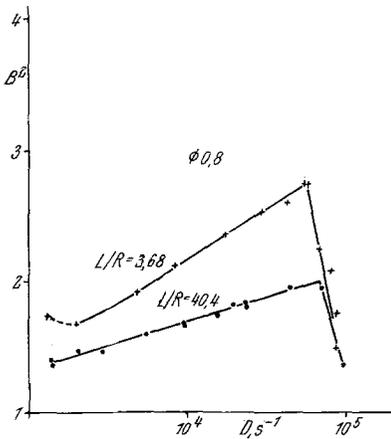


Abb. 9

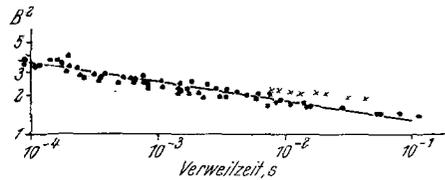


Abb. 10

Abb. 9. Relative Querschnittsaufweitung  $B^2$  des aus der Kapillare (Düse) ausfließenden Strahls in Abhängigkeit von  $\log D$ . Durchmesser der Düsen etwa 0,8 mm. Parameter  $L/R$

Abb. 10. Logarithmus der relativen Querschnittsaufweitung des Viskosestrahls als Funktion des Logarithmus der mittleren Verweilzeit der Lösung im Düsenkanal

Die Meßwerte streuen dabei zum Teil erheblich. Wir haben deshalb sämtliche auf den ansteigenden Kurvenästen in den Abb. 7, 8 und 9 liegenden Einzelwerte der relativen Querschnittsaufweitung  $B^2$  in einem logarithmischen Koordinatensystem gegen die mittlere Verweilzeit  $\bar{t}$  der Lösung im Düsenkanal aufgetragen, wobei  $\bar{t} = \frac{4L}{DR}$  ist. Die Meßpunkte streuen hierbei um eine Gerade (Abb. 10), wobei nur die mit der langen Glaskapillare erhaltenen Punkte eine gewisse systematische Abweichung aufweisen. Der Geraden  $\log B^2 = a - b \log \bar{t}$  würde im normalen Koordinatensystem eine Hyperbel der Form  $B^2 = a \bar{t}^{-b}$  entsprechen, wobei  $a$  und  $b$  in einem weiten Bereich nicht vom Geschwindigkeitsgefälle abhängen. Falls sich dieses Ergebnis bei weiteren Versuchsreihen bestätigt, hätten wir damit für Viskoselösungen ein wesentlich anderes Verhalten hinsichtlich der Strahlaufweitung gefunden als *Bagley*<sup>17</sup> und auch *Meissner*<sup>18</sup> für Schmelzen, die eine deutliche Abhängigkeit der aus der Aufweitung berechneten Relaxationszeiten vom Geschwindigkeitsgefälle feststellten.

Die hier zur Diskussion gestellten Gedankengänge zur Auswertung von Fließkurven, vor allem zur Frage des Wendepunktes und zur Endkorrektur, stellen durchaus keinen Abschluß-, sondern vielmehr einen Situationsbericht dar, und sollten uns vor allem helfen, offene Probleme klarer zu erkennen und frühere, wie auch künftige Meßergebnisse kritischer zu beurteilen. Abgesehen von der noch offenen Frage einer zuverlässigen Bestimmung der dissipativen Einlaufkorrektur bei Spinndüsen und der Notwendigkeit einer synoptischen Auswertung der Meßergebnisse von Fließverhalten und Strahlaufweitung sollte u. E. ein Hauptanliegen künftiger rheologischer Arbeiten an Spinnlösungen die numerische Auswertung der Fließkurven sein, sowohl im Hinblick auf eine Streuungsanalyse wie auch im Hinblick auf eine zweckmäßige Speicherung der Meßergebnisse.

Für sorgfältige experimentelle Mitarbeit danken wir Frau *M. Versäumer*.

Die Viskosespinnlösungen wurden im Technikum der Viskose-Abteilung (Leiterin Frau Dr. *A. Gröbe*) hergestellt, wofür wir den beteiligten Mitarbeitern dieser Abteilung ebenfalls danken.

<sup>17</sup> *E. B. Bagley, S. H. Storey und C. D. West, J. appl. Polymer Sci. 7, 1661 (1963).*

<sup>18</sup> *J. Meissner, Kunststoffe 57, 702 (1967).*