

GRUNDLAGEN DER RHEOLOGISCHEN UNTERSUCHUNGEN VON THERMOPLASTSCHMELZEN I.

Von

L. MACSKÁSI, I. MONDVAI und L. HALÁSZ

Lehrstuhl für Kunststoff- und Gummiindustrie, Technische Universität
Budapest

Eingegangen am 6. Mai 1977

Vorgelegt von Prof. Dr. Gy. HARDY

1. Die Erklärung des viskosen Fließens auf Grund der Molekularstruktur

Nach Auffassung von EYRING ist das Fließen eine monomolekulare Reaktion, wobei der elementare Prozeß als ein Übergang zwischen zwei Gleichgewichtszuständen durch ein Potenzialgefälle dargestellt wird. Diese Theorie nimmt ein System an, dessen Struktur während des Überganges vom Ruhezustand in das Fließen unverändert bleibt, d. h. die Abnahme der Viskosität mit wachsender Schubspannung wird durch die Verringerung der Aktivierungsenergie verursacht. Diese Aussagen sind sehr angreifbar, da die Aktivierungsenergie des Fließens im linearen Polymer mit ansteigender Schubspannung ständig zunimmt [1]. Außerdem bleibt die Struktur des Polymers während des Fließens nicht unverändert.

Die Ergebnisse von KARGIN und seinen Mitarbeitern [2—5] wurden von BARTENEW verwendet. Nach seiner Feststellung zeigen die Polymerschmelzen eine molekulare Überstruktur, deren Maß von der Temperatur abhängig ist. Im viskosen Fließzustand zerfallen die molekularen Kettenbündel, die in kristallinen und amorphen Polymeren vorhanden sind. Infolge der zurückbleibenden Kettenbündel bleibt ein Teil der molekularen Ordnung auch im Schmelzzustand erhalten. Die Mikrobündel können als Kerne der tatsächlichen Bündel, die sich bei niedrigeren Temperaturen bilden, angesehen werden. Unter den Bedingungen des viskosen Fließens zerfallen bzw. bilden sich neue Mikrobündel. Ihre Lebensdauer ist bei höheren Temperaturen kurz, aber sie ist jedenfalls länger, als die Übergangszeit der freien Segmente zwischen den beiden Gleichgewichtszuständen.

Die primären Strukturelemente der Thermoplasten sind aus gleichen Einheiten aufgebaute Kettenmoleküle. Ein gegebenes Kettenmolekül kann durch den Abstand seiner beiden Enden charakterisiert werden. Unterschiedliche Abstände bedeuten die Entropiedifferenz der einzelnen Kettenmoleküle. Der Übergang der Moleküle von einem in einen anderen Gleichgewichtszustand ist ein Zeitprozeß.

Die Deformationsgeschwindigkeit der Kettenmoleküle wird von der Intensität der zu überwindenden Wechselwirkungsenergien beeinflusst.

Diese Wechselwirkungen hängen außer von den primären Strukturelementen des Polymers auch von den sekundären Struktureigenschaften ab. Das Deformationsvermögen eines gegebenen Moleküls wird durch die Relaxationszeit charakterisiert, die die Übergangszeit zwischen einem gegebenen und einem anderen Gleichgewichtszustand darstellt. Da bestimmte mobile Teile des Moleküls, die sog. Segmente sich frei bewegen können, kann die Verschiebung eines einzigen Fadenmoleküls durch das Produkt der Relaxationszeiten charakterisiert werden.

Die Deformation im Polymer kann durch ein kontinuierliches Deformationsspektrum beschrieben werden, das kurze sowie lange Relaxationszeiten beinhalten kann. Die kürzeren Relaxationszeiten sind den kleinen, die großen den längeren Molekülteilen, sogar ganzen Molekülketten zuzuschreiben. Ist die Verschiebung eines typischen Strukturelementes determinierend, so wird ihre Relaxationszeit den Deformationsprozeß bestimmen. Bei Polymeren mit starrer Molekülkette verschiebt sich durch einen langsamen Prozeß die ganze Kette. Außerdem spielt die Schwingung der einzelnen Kettenglieder auch eine Rolle, wodurch die Relaxation des Polymers durch zwei charakteristische Zeiten definiert werden kann. Bei Deformation flexibler Moleküle findet man kein so scharf unterscheidbares Relaxationsintervall.

In festen Polymeren bilden sich infolge der Wechselwirkungen zwischen den Kettenmolekülen auch molekulare Überstrukturen aus. Die amorphen und kristallinen Polymere enthalten sowohl im Glas- als auch im hochelastischen Zustand verknäuelte Ketten, die unterschiedlich kompliziert aufgebaut sind und aus verschiedener Anzahl von Molekülen bzw. Molekülteilen bestehen. In solchen Polymeren bilden sich außer den Knäueln auch geordnete Zonen, sog. Mikrobündel, in denen die parallel orientierten Kettenteile enthalten sind. Diese Gebilde sind keine stabilen, sondern sich ständig verändernde Elemente mit bestimmter Lebensdauer. Außerdem können in einem Gebilde bandförmig orientierte Kettenteile enthalten sein. In Polymeren mit Kristallstruktur können Bündel, Fibrillen, Kristallite und Spherolite vorkommen.

Das Maß der molekularen Überstruktur ist temperaturabhängig, d. h. die Zersetzungsgeschwindigkeit vermindert sich mit fallender Temperatur, und gleichzeitig nehmen die Volumenkonzentration und die Größe der molekularen Überstrukturelemente zu. In der Nähe der Glas-temperatur hören die dynamischen Ab- und Aufbauprozesse der molekularen Überstrukturen durch die Verringerung der Geschwindigkeit der Segmentbewegung auf. Dadurch stabilisieren sich die durch mechanische Wechselwirkung entstandenen verknäuelten molekularen Überstrukturelemente. Mit zunehmender Temperatur beginnen wieder die Segmentbewegungen, die zum intensiven Ab- und Aufbau und zu der Abnahme der Größe der molekularen Überstrukturelemente führen.

Ein bestimmter molekularer Ordnungszustand bleibt auch im Schmelzzustand erhalten. Wirkt eine andauernde Spannung auf die sich im Ruhezustand befindende Schmelze ein, stellt sich nach einer Übergangsphase das stationäre Fließen ein. Bei einer gegebenen Schergeschwindigkeit gemessen wächst die Spannung in der Übergangsphase mit zunehmender Deformation bis zu einem von der Temperatur, der Deformationsgeschwindigkeit und der Stoffqualität abhängigen Maximum an, und sinkt danach wieder auf einen konstanten Wert des stationären Fließens ab. Ähnlich verändern sich auch die elastische Deformation und die Viskosität.

Diese Daten zeigen, daß die molekulare Überstruktur des Polymers durch den Übergangsprozeß vom Ruhezustand in viskoses Fließen verändert wird, d. h. die Anzahl der in molekularen Überstruktureinheiten fixierten Segmente nimmt ab, und gleichzeitig wächst die freie, verschiebbare Segmentanzahl.

Nach der Aufhebung der Spannungseinwirkung beginnt ein entgegengesetzter Prozeß, indem die molekularen Überstrukturelemente wieder neu gebildet werden. In der Übergangszone der Deformation von linearen Polymeren wächst die charakteristische Spannungsrelaxationszeit bei konstanter Schergeschwindigkeit anfangs an, dann fällt sie als Resultat der Veränderung des Relaxationsspektrums während des Deformationsprozesses wieder ab.

In der Phase vor dem stationären Fließen sind das Ansteigen der Spannung bis zum Strukturspannungswert und die Zunahme der Viskosität auf einen Maximalwert $\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta$ zu beobachten.

Die elastische Deformation und die Normalspannung zeigen einen ähnlichen Verlauf. Der ähnliche Verlauf der Normalspannung folgt dem Verlauf der Schubspannung mit zeitlicher Verschiebung. Das hängt mit der stärkeren Abhängigkeit des Relaxationsspektrums von den längeren Relaxationszeiten zusammen. Das Übergangsintervall wird durch die Änderung der Schubspannung, der Normalspannung und der elastischen Deformation charakterisiert.

Während der stationären Strömung gehen die Ab- und Aufbauprozesse der molekularen Überstruktureinheiten dem charakteristischen Parameter der Scherung entsprechend in ein neues dynamisches Gleichgewicht über. Als rheologisch charakteristische Größe des stationären Fließens werden diese Funktionen der prestationären Phase angesehen. In der stationären Phase können diese Funktionen auf die Werte des anfänglichen Scherungszustandes ($\dot{\gamma} \rightarrow 0, \tau \rightarrow 0$) zurückgeführt werden. Angesichts der Charakterisierung des stationären Fließens bedeutet der strukturelle Abbau der Übergangsphase einen sehr wesentlichen Prozeß. Wenn sich die Polymerschmelze bei einer gegebenen Temperatur im Ruhezustand befindet, dann werden bestimmte molekulare

Überstrukturelemente infolge der durch Wärmebewegung verursachten Segmentbewegungen abgebaut und damit parallel neu gebildet.

Dieser Prozeß wird einerseits von der Geschwindigkeit der Wärmebewegung, andererseits von der Rückbildung, d. h. von der Geschwindigkeit des Relaxationsprozesses beeinflußt. Wenn auf die Polymerschmelze nur eine kleine Spannung einwirkt, die die Stabilität der molekularen Überstruktur nicht überwindet, wird eine Ausstreckung nur auf den die Molekülbündel verbindenden Ketten vollzogen, die sich nach Beendigung der Belastung sofort zurückbildet. Bei größeren Spannungen bzw. Deformationsgeschwindigkeiten beginnt der Abbau der molekularen Überstrukturen, da die Abbaugeschwindigkeit aufgrund der Spannung zunimmt und diese die Relaxationsgeschwindigkeit übertrifft. Daraus folgt, daß die Anzahl der molekularen Überstruktureinheiten so lange abnimmt, bis sich das neue, dynamische Gleichgewicht einstellt.

Im Falle stationären Fließens kann die Viskosität mit dem Relaxationsspektrum der Deformation der Polymerschmelze in Zusammenhang gebracht werden. Bei Einwirkung gegebener Schergeschwindigkeit sinkt die Viskosität η_0 der ruhenden Schmelze auf einen Wert $\eta < \eta_0$ ab.

Nach SPENCER und DILLON [6] ist das Zusammenfallen des Verlaufes der Viskosität und der Schergeschwindigkeit, gemessen bei unterschiedlichen Temperaturen, zu erwarten, wenn der Zusammenhang:

$$\eta(T) = \eta_0(T) \cdot f(\dot{\gamma}) \quad (1)$$

besteht, wobei

- $\eta(T)$ die Temperaturfunktion der momentanen Viskosität
- $\eta_0(T)$ die Temperaturfunktion der maximalen Viskosität
- $f(\dot{\gamma})$ eine, nur von der Schergeschwindigkeit abhängige Funktion

bedeuten.

Dieser Zusammenhang gilt nicht bei größeren Schubspannungen.

Die Temperaturabhängigkeit der Funktion $f(\dot{\gamma})$ wurde von SCHOTT und KAGHAN [7] insofern in Betracht gezogen, daß der Ausdruck $\dot{\gamma}T'/T$ als Argument anstelle der Schergeschwindigkeit gewählt wurde. Dadurch erhielten sie einander deckende Viskosität-Schubspannungsverläufe.

Nehmen wir an, daß die Geschwindigkeit der Ausbildung einer mittleren molekularen Überstruktureinheit durch die Funktion $\varphi(t_r)$ bestimmt wird. Die Abbaugeschwindigkeit wird durch die Schergeschwindigkeit determiniert. Dementsprechend kann die Viskosität durch die Funktion:

$$\eta(T) = \eta_0(T) \cdot f[\dot{\gamma} \cdot \varphi(t_r)] \quad (2)$$

ausgedrückt werden. Der Einfluß des Relaxationsspektrums wird durch eine Relaxationszeit t' in Betracht gezogen:

$$t = t' \cdot \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T')} \cdot \frac{\varrho(T') \cdot T'}{\varrho(T) \cdot T}, \quad (3)$$

wobei ϱ die Dichte des untersuchten Fluidums

T' die Bezugstemperatur

t' die zu der Bezugstemperatur gehörende Relaxationszeit sind.

Man substituiert den Ausdruck (3) in Gl. (2):

$$\eta(T) = \eta_0(T) \cdot f \left[\dot{\gamma} \cdot \eta_0(T) \cdot \frac{\varrho(T') \cdot T'}{\varrho(T) \cdot T} \left(\frac{t'}{\eta_0(T')} \right) \right]. \quad (4)$$

Durch geeignete Wahl der Bezugstemperatur ergibt sich der Ausdruck in runden Klammern als Einheit. Daher ist die Viskosität:

$$\eta(T) = \eta_0(T) \cdot f \left[\dot{\gamma} \eta_0(T) \cdot \frac{\varrho(T') \cdot T'}{\varrho(T) \cdot T} \right]. \quad (5)$$

Die Gl. (5) unterscheidet sich nur im Quotienten $\varrho(T')/\varrho(T)$ von dem Zusammenhang von SCHOTT und KAGHAN. In einem nicht zu großen Temperaturbereich ($\Delta T < 50^\circ \text{K}$) vereinfacht sich das Argument der Funktion f auf $\eta \dot{\gamma}_0(T)$.

Daraus folgt, daß zur Beschreibung des Fließverhaltens von nichtnewtonschen Flüssigkeiten die Kenntnisse über einen Viskosität-Schubspannungsverlauf und über die maximale Viskosität ausreichend sind. Nach der beschriebenen Auswertung der Meßergebnisse, die durch Untersuchungen von Polymeren mit unterschiedlicher Kettenbeweglichkeit erhalten wurden, können die Ergebnisse mit guter Annäherung durch die allgemeine Viskositätsgleichung von WINOGRADOW beschrieben werden:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 + 6,12 \cdot 10^{-3} (\dot{\gamma} \eta_0)^{0,355} + 2,33 \cdot 10^{-4} (\dot{\gamma} \eta_0)^{0,71}, \quad (6)$$

wobei η_0 die maximale Viskosität (P)

η die momentane Viskosität (P)

$\dot{\gamma}$ die momentane Schergeschwindigkeit (1/sec) sind.

Für die in Schubspannung transformierte Form ergibt sich nach HALÁSZ und MONDVAI [8]:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 + 5 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\tau}{\tau^0} \right)^{0,34} + 5,75 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\tau}{\tau^0} \right)^{0,68} + 8,8 \cdot 10^{-13} \left(\frac{\tau}{\tau^0} \right)^{2,38}, \quad (7)$$

wobei τ die momentane Schubspannung (din/cm²)

τ^0 die Bezugsschubspannung (din/cm²) bedeuten.

Die Gültigkeit der Gl. (6) wurde für mehrere Polymere bewiesen, indem die Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Werten unter 20% waren [9]. Es kann festgestellt werden, daß die Funktion f in der Gl. (5) von dem Typ des untersuchten Polymers weitgehend unabhängig ist. Diese Aussage kann durch den gemeinsamen Charakter der auftretenden Deformation beim makromolekularen Fließen von Thermoplasten erklärt werden. Die Ursachen können darin bestehen, daß der Einfluß der Schergeschwindigkeit auf die molekulare Wechselwirkung und auf den Abbau molekularer Überstrukturelemente in großem Maße von der chemischen Struktur des Polymers unabhängig ist.

2. Faktoren, die die Viskosität der Thermoplastschmelzen beeinflussen

Das viskose Fließen von Thermoplastschmelzen wurde von BARTENEV [3–5] in chemisches und in physikalisches Fließen eingeteilt. Das physikalische Fließen kann nur bei linearen Polymeren beobachtet werden, wobei sich die Molekülsegmente durch Einwirkung der Schergeschwindigkeit verschieben. Das chemische Fließen kann durch strukturverändernden Einfluß von chemischen Reaktionen bei höheren Temperaturen oder infolge des Abbruches und der Rekombination der Polymerketten bei niedrigeren Temperaturen und größerer Schergeschwindigkeit ablaufen. Bei der Verarbeitung von Polyolefinen ist das physikalische Fließen von entscheidender Bedeutung.

Es ist bekannt, daß die Mehrheit der thermoplastischen Schmelzen ein nicht-newtonsches Verhalten zeigt. Das bedeutet, daß die Viskosität außer der Temperatur auch von dem Scherungszustand, der durch die Schergeschwindigkeit oder die Schubspannung charakterisiert werden kann, beeinflußt wird [10, 11]. Die Druckabhängigkeit der Viskosität ist nur bei großen Druckwerten von Bedeutung. Die untere Druckgrenze wurde von BRENSCHEDE [12] und MENGES [13] als 1000 kp/cm² festgestellt.

Die Viskosität wird ebenfalls von der Stoffqualität, dem durchschnittlichen Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung beeinflußt. Bei gleicher Temperatur steigt die Viskosität mit wachsendem Molekulargewicht an [14–16].

Ein sehr wesentlicher Gesichtspunkt bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist die Wahl der Schubspannung oder der Schergeschwindigkeit als Konstante. Nach BESTUL und BELCHER [17] gilt:

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_{\tau} > \left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}} \quad (8)$$

Wenn die Viskosität als Funktion der Schubspannung und Temperatur angesehen wird, ist das totale Differential:

$$d\eta = \left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}} dT + \left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)_T d\tau. \quad (9)$$

Bei den Prozessen, in denen die Schergeschwindigkeit konstant ist, gilt:

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}} = \left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)_T \left(\frac{\partial\tau}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_{\tau}. \quad (10)$$

Durch die Umformung der Gl. (10) erhält man:

$$\frac{(\partial\eta/\partial T)_{\tau}}{(\partial\eta/\partial T)_{\dot{\gamma}}} = 1 - \left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)_T \left(\frac{\partial\tau}{\partial\eta}\right)_{\dot{\gamma}}. \quad (11)$$

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß das zweite Glied in Klammern der rechten Seite der Gl. (11) der Schergeschwindigkeit entspricht, erhält man:

$$\frac{(\partial\eta/\partial T)_{\tau}}{(\partial\eta/\partial T)_{\dot{\gamma}}} = 1 - \dot{\gamma} \left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)_T. \quad (12)$$

Es wird angenommen, daß die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der thermoplastischen Schmelze auch durch die Arrheniussche Gleichung beschrieben wird. Bei Einwirkung höherer Temperaturen wird die Temperaturabhängigkeit von A und E ausgeprägter:

$$\eta = A \cdot \exp(E_{\tau}/RT)_{\tau} \quad (13)$$

$$\eta = A \cdot \exp(E_{\dot{\gamma}}/RT)_{\dot{\gamma}} \quad (14)$$

in dem A ein präexponentieller Proportionalitätsfaktor

E_{τ} , $E_{\dot{\gamma}}$ die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens bei konstanter Schubspannung bzw. Schergeschwindigkeit

R die universelle Gaskonstante

T die absolute Temperatur

sind.

Nach partiellem Differenzieren der Gl. (13) und (14) und deren Substitution in Gl. (12) erhält man:

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_{\tau} = -\eta \frac{E_{\tau}}{RT^2}, \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_{\dot{\gamma}} = -\eta \frac{E_{\dot{\gamma}}}{RT^2}. \quad (16)$$

Wird die Gl. (15) durch die Gl. (16) dividiert, ergibt sich:

$$\frac{E_{\tau}}{E_{\dot{\gamma}}} = 1 - \dot{\gamma} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau} \right)_{\tau} . \quad (17)$$

Es ist einzusehen, daß die zwei Aktivierungsenergien gleich werden, wenn sich die Scherbedingungen Null nähern. Dieser Zusammenhang beinhaltet also das newtonsche Verhalten als Grenzfall.

Die die Viskosität beeinflussenden rheologischen Parameter werden in [18] zusammengefaßt, indem die aus den Parametern errechenbaren Funktionen einzeln beschrieben werden.

Hier wird nur ein, in der Literatur von BARTENEW [3] mitgeteilter Ausdruck erwähnt, der für lineare Polymere gültig ist:

$$\eta = C \cdot \eta_1(T) \cdot \eta_2(\tau) \cdot \eta_3(M) \cdot \eta_4(x). \quad (18)$$

Nach Umformung des Ausdruckes erhält man das logarithmische Additionsprinzip der Viskosität:

$$\ln \eta = \ln C + \ln \eta_1(T) + \ln \eta_2(\tau) + \ln \eta_3(M) + \ln \eta_4(x). \quad (19)$$

In der Gl. (19) ist C eine die Kettenstruktur charakterisierende Konstante des Polymeren; $\eta_1(T)$, $\eta_2(\tau)$, $\eta_3(M)$ drücken die Abhängigkeiten der Viskosität von der Temperatur, der Schubspannung und dem Molekulargewicht aus, und $\eta_4(x)$ bedeutet den Einfluß des aktiven Füllstoffes auf die Viskosität. Das logarithmische Additionsprinzip ist nur zwischen bestimmten Temperatur-, Schubspannungs- und Molekulargewichtsgrenzen gültig.

Beim Fließen von linearen Polymeren wirken die Temperatur und die Schubspannung auf die Viskosität unabhängig voneinander.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität kann mit der Gleichung

$$\eta_1(T) = A \cdot \exp(E/RT) \quad (20)$$

beschrieben werden, wobei E die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens ist, die bei einem gegebenen Polymer einen konstanten Wert besitzt. Sie ist unabhängig von der Schubspannung und dem Molekulargewicht. Die letztere Aussage drückt ebenfalls aus, daß die Molekülsegmente statistisch gesehen voneinander unabhängig sind.

Unter Berücksichtigung der Schubspannung hat BARTENEW den Ausdruck

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(-\alpha\tau) \quad (21)$$

empfohlen, indem η_0 und α Konstanten sind. Durch Verminderung des Molekulargewichtes und des Anstiegs der Temperatur zeigt sich das stufenweise Aufheben der Abhängigkeit von der Schubspannung, d. h. es bildet sich das newtonsche Verhalten heraus.

Die Abhängigkeit vom Molekulargewicht wird in Gl. (18) durch das Glied:

$$\eta_3 = M_W^n \quad (22)$$

ausgedrückt, wobei n den Wert 3,5 hat. Für das vierte Glied ergibt sich bei einem Füllstoffgehalt unter 10%:

$$\eta_4 \simeq 1 + ax, \quad (23)$$

wobei x den Füllstoffgehalt und a eine Konstante mit dem Wert zwischen 5 und 10 bedeuten.

Aus den Gleichungen erhält man die Viskosität:

$$\eta = C \cdot M_W^n \cdot \exp[(E/RT) - \alpha\tau], \quad (24)$$

die mit Gl. (21) verglichen wird. Daraus ergibt sich:

$$\eta_0 = C \cdot M_W^n \cdot \exp(E/RT). \quad (25)$$

Zusammenfassung

Die Arbeit beschäftigt sich mit dem viskosen Fließen von Thermoplasten auf Grundlagen der Molekularstruktur und mit den Faktoren, die die Viskosität der Schmelze beeinflussen.

Literatur

1. McKELVEY, J.: Polimerek feldolgozása, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968
2. KARGIN, V. A., SLONJINSKI, G. L.: Bevezetés a polimerek fizikai kémiájába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964
3. BARTENEV, G. M.: Platitscheskie massy Nr. 12, 20 (1964)
4. BARTENEV, G. M.: Plaste und Kautschuk **11**, 641, (1964)
5. BARTENEV, G. M.: Plaste und Kautschuk **15**, 35 (1968)
6. SPENCER, R. S., DILLON, R. E.; J. Pol. Sci. **5**, 595 (1950)
7. SCHOTT, H., KAGHAN, W. S.; J. Appl. Pol. Sci. **5** 175 (1961)
8. HALÁSZ, L., MONDVAI, I.; Műanyag és gumi **7**, 235 (1970)
9. SEMJONOV, V.: Adv. Pol. Sci. **5**, 387 (1968)
10. WILKINSON, W. L.: Non-newtonian Fluids, Pergamon Press, London, Oxford, New York, Paris 1960
11. ULBRECHT, J., MITSCHKA, P.; Nicht-newtonische Flüssigkeiten, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967
12. BRENSCHEDE, B., KLEIN, J.: Rheol. Acta **8**, 71 (1969)
13. MENGES, G., GIEGERICH, P.: Plastverarbeiter, **21**, XVI (1970)
14. WINOGRADOW, G. W., MALKIN, A. J.: Wysokomol. Soed. **7**, 1134 (1965)
15. BUHALTER, V. I., MESTSCHEROWA, F. F.: Platitscheskie massy Nr. 2. 38 (1972)
16. ZOSEL, A.: Rheol. Acta **10**, 215 (1971)
17. BESTUL, A. B., BELCHER, H. V.: J. Appl. Phys. **26**, 781 (1955)
18. MACSKÁSI L., MONDVAI, I., HALÁSZ, L.: Műanyag és Gumi **12**, 374 (1975)

Dr. Levente MACSKÁSI Dr. Imre MONDVAI Dr. László HALÁSZ	} H-1521 Budapest
---------------------------------------------------------------	-------------------