

Quantitative Beschreibung der
nicht linear-viskoelastischen Eigenschaften
viskoelastischer Tensidsysteme

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Fakultät Chemie

der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Reiner Fuchs

Dortmund 2013

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

Sir Isaac Newton (1643 – 1727)

engl. Physiker, Mathematiker und Astronom

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit zwischen Dezember 2003 und Juli 2008 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rehage zunächst an der Universität Duisburg-Essen begonnen und an der Technischen Universität Dortmund beendet.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Rehage

2. Gutachter: Prof. Dr. C. Czeslik

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. R. Weberskirch

Tag der mündl. Prüfung: 09.07.2013

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rehage für das sehr interessante Thema, die stets fruchtbaren Diskussionen über die Ergebnisse und seine Geduld bis zur Vollendung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Czeslik gilt mein Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Rehage danke ich für die vielen anregenden Diskussionen und das stets gute Arbeitsklima. Herrn Dr. Franck, Herrn Dr. Schopferer und Herrn Eiermann von TA Instruments danke ich für ihre Hilfe den Geheimnissen des Rheometers und seiner Software auf die Spur zu kommen um bestmögliche Ergebnisse zu erhalten.

Mein Dank gilt auch allen, die sich an der Minimierung der Anzahl der Rechtschreibfehler beteiligt haben. Insbesondere möchte ich Frau Dr. Schmitte für die konstruktive Kritik bei der ausführlichen Durchsicht dieser Arbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen	3
2.1	Tenside	3
2.2	Gele	7
2.3	Rheologie	8
2.3.1	Newtonsches Gesetz	10
2.3.2	Hooksches Gesetz	12
2.3.3	Kelvin-Voigt-Modell	13
2.3.4	Maxwell-Modell.....	15
2.3.5	Giesekus-Modell	22
2.4	Korrelationen	29
2.4.1	Cox-Merz-Regel [10].....	29
2.4.2	Laun-Regel.....	30
2.4.3	Cole-Cole-Plot	30
2.5	Reptationstheorie	31
2.6	Strömungsdoppelbrechung.....	34
2.6.1	Spannungsoptische Regel	38
3	Experimentelles	39
3.1	Verwendete Chemikalien.....	40
3.1.1	Hexadecyl-trimethyl-ammonium-bromid	40
3.1.2	Hexadecyl-pyridinium-chlorid.....	40
3.1.3	Natriumsalicylat	41
3.2	Probenpräparation	41
3.3	Gerätebeschreibung [54]	42
3.4	OAM (Optical Analysis Module)	44
3.5	Messgeometrien	45
3.5.1	Kegel/Platte	46
3.5.2	Couette-System	47

3.6	Messmethoden	48
3.6.1	Statische Messmethoden	48
3.6.2	Dynamische Testmethoden	50
3.6.3	Transiente Testmethoden	54
3.6.4	Optische Messungen	56
4	Auswertung.....	57
4.1	CPyCl100/NaSal250	58
4.1.1	Deformationstest	58
4.1.2	Zeittest.....	60
4.1.3	Frequenztest	62
4.1.4	Scherratentest.....	67
4.1.5	Zeitlich aufgelöste Schubspannung	70
4.1.6	Zeitlich aufgelöste 1. Normalspannungsdifferenz	73
4.1.7	Relaxationstest	82
4.1.8	Strömungsdoppelbrechung	86
4.2	CTAB60/NaSal350	89
4.2.1	Deformationstest	89
4.2.2	Zeittest.....	91
4.2.3	Frequenztest	92
4.2.4	Scherratentest.....	97
4.2.5	Zeitlich aufgelöste Schubspannung	100
4.2.6	Zeitlich aufgelöste 1. Normalspannungsdifferenz	105
4.2.7	Relaxationstest	108
4.2.8	Strömungsdoppelbrechung	111
5	Diskussion	113
6	Ausblick.....	117
7	Zusammenfassung	118

8	Anhang.....	119
8.1	Lösung der DGL nach Maxwell.....	119
8.2	Mathcad-Programm zur Berechnung des Giesekus-Modells.....	120
8.3	Berechnung und Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Parameter für das Giesekus-Modell	122
8.4	CPyCl100/NaSal250	129
8.4.1	Zeittests mit $\gamma = 500\%$	129
8.4.2	Bestimmung der Parameter für das Giesekus-Modell	132
8.4.3	Überprüfung der internen Berechnung der Daten der Orchestrator-Software	133
8.5	CTAB60/NaSal350	135
8.5.1	Zeittests mit $\gamma = 1000\%$	135
8.5.2	Bestimmung der Parameter für das Giesekus-Modell	137
8.6	OAM	138
8.7	Kalibrierung des ARES.....	141
8.7.1	Drehmoment.....	142
8.7.2	Normalkraft.....	143
8.7.3	Sonstige Kalibrierungen.....	143
8.7.4	Kalibrierung des OAM.....	144
9	Formelzeichen.....	146
9.1	Griechische Symbole	146
9.2	Lateinische Formelzeichen	148
10	Literatur	150

1 Einleitung

Die Rheologie beschäftigt sich mit der Deformation und dem Fließen von Stoffen unter einer äußeren Belastung. Dabei ist die Beschreibung der Fließ- und Deformationseigenschaften von Substanzen von großem Interesse. Das Verhalten der Substanzen bei technischen Prozessen, beispielsweise Pumpen, Rühren oder Extrudieren, ist ebenso wichtig wie die Handhabung der Produkte beim Verbraucher beispielsweise bei der Anwendung von Cremes oder Farben. Auch im Lebensmittelbereich wird auf die rheologischen Eigenschaften der Produkte, beispielsweise bei Saucen oder Brät, geachtet [60]. In der Medizin ist die rheologische Untersuchung von Körperflüssigkeiten (insbesondere von Blut, aber auch von Synovia) ein diagnostisches Verfahren [12].

Das Verhalten all dieser Substanzen aus diesem großen Anwendungsspektrum kann mit sehr einfachen Modellen beschrieben werden. Dabei werden als Randbedingungen ein ideal-elastisches Verhalten (analog einer elastischen Feder) und ein ideal-viskoses Verhalten (analog eines viskosen Dämpfers) festgelegt. Mit einer Kombination aus Federn und Dämpfern, die parallel (Kelvin-Voigt-Modell) und/oder in Reihe (Maxwell-Modell) kombiniert werden können, kann jeweils ein anschauliches Modell erstellt werden, um die rheologischen Eigenschaften einer Substanz zu beschreiben [43].

Für kleine (Scher-)Belastungen der Proben liefern diese Modelle sehr gute Ergebnisse. Bei steigender (Scher-)Belastung werden die Differenzen zwischen den einfachen Modellen und den Messdaten immer größer, da die einfachen Modelle lediglich auf makroskopischen Beobachtungen beruhen und nicht die molekularen Eigenschaften berücksichtigen.

Zur Beschreibung des Verhaltens von durch Entanglements verknüpften viskoelastischen Tensidsystemen unter großen Belastungen bedarf es nicht-linearer Differenzialgleichungssysteme. Das Giesekus-Modell liefert einen einfachen Ansatz zur Berechnung der rheologischen Eigenschaften. Dieses Modell berücksichtigt die Mobilität und die Anisotropie in Abhängigkeit der Konfiguration und der Schubspannung der Probe [26].

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Giesekus-Modell auf seine Gültigkeit bei großen Deformationen deutlich außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs untersucht

werden. Dazu werden statische, dynamische und transiente Testmethoden sowohl im linear-viskoelastischen als auch im nicht-linear-viskoelastischen Bereich verwendet. Die Ergebnisse der rheologischen Messungen werden mit den theoretischen Werten nach dem Maxwell-Modell und nach dem Giesekus-Modell verglichen.

2 Grundlagen

2.1 Tenside

Tenside sind grenzflächenaktive Substanzen; das bedeutet, dass sie sich an der Grenzfläche Wasser/Luft oder Wasser/Öl anlagern können. Sie bestehen aus einer hydrophoben Kette (beispielsweise langkettige Alkane) und einer hydrophilen Kopfgruppe (siehe Abbildung 1). In Abhängigkeit der Kopfgruppe werden die Tenside in verschiedene Gruppen eingeteilt. Die Kopfgruppe anionischer Tenside ist negativ geladen. Häufig werden sie durch Phosphat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen vertreten. Aus positiv geladenen Kopfgruppen (im wesentlichen Ammoniumgruppen) resultieren kationische Tenside. Sind kationische und anionische Gruppen im Molekül vorhanden, können aber aufgrund kovalenter Bindungen nicht dissoziieren, spricht man von amphoteren beziehungsweise zwitterionischen Tensiden. Dabei müssen die beiden funktionellen Gruppen nicht direkt nebeneinander liegen, sondern sie können durch Spacer voneinander getrennt sein. Nichtionische Tenside sind häufig aus Aminoxiden oder Ethergruppen aufgebaut.

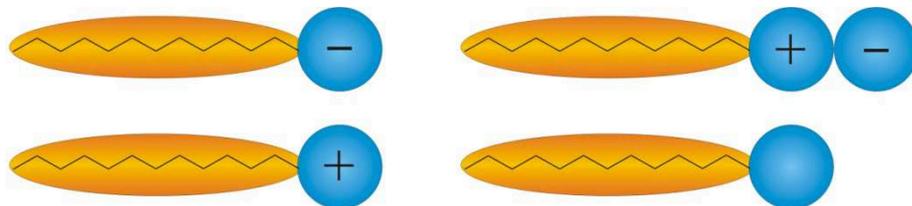


Abbildung 1: Schematische Darstellung verschiedener Tensidtypen

Oben: anionisches, amphoterer,
Unten: kationisches, nichtionisches Tensid

Durch die hydrophoben Ketten lagern sich die Tenside an der Grenzfläche an, um die ungünstigen Wechselwirkungen zu minimieren. Wenn die Grenzfläche belegt ist, weichen die Tenside den ungünstigen Wechselwirkungen durch die Bildung von Mizellen aus. Dabei lagern sie sich zu Aggregaten zusammen und richten in wässrigen Lösungen die hydrophoben Ketten nach innen. Neben der scheinbaren

Entropieabnahme¹ durch den Aufbau einer Ordnung der Mizellen gegenüber den gelösten Tensidmolekülen wirkt auch die Ansammlung von Ladungen der Kopfgruppen der Mizellbildung entgegen. Daraus ergibt sich ein stoffspezifisches Gleichgewicht der abstoßenden, anziehenden und entropischen Kräfte aus dem die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) resultiert. Durch Variation der Tensidkonzentration, der Gegenionen zu den geladenen Kopfgruppen und der Temperatur gibt es unterschiedliche Ausbildungen von Mizellen. Auch die geometrische Struktur der Tensidmoleküle hat einen Einfluss auf die Form der sich bildenden Mizelle. Neben Kugelmizellen können sich Stäbchenmizellen ausbilden. Bei höheren Konzentrationen von Stäbchenmizellen kann sich eine hexagonale Phase ausbilden. Wenn sich die Tenside über die Fläche erstrecken, wird von lamellaren Phasen gesprochen. Diese Strukturen sind in der folgenden Abbildung 2 dargestellt. Daneben kann sich auch eine invershexagonale Phase ausbilden [11].

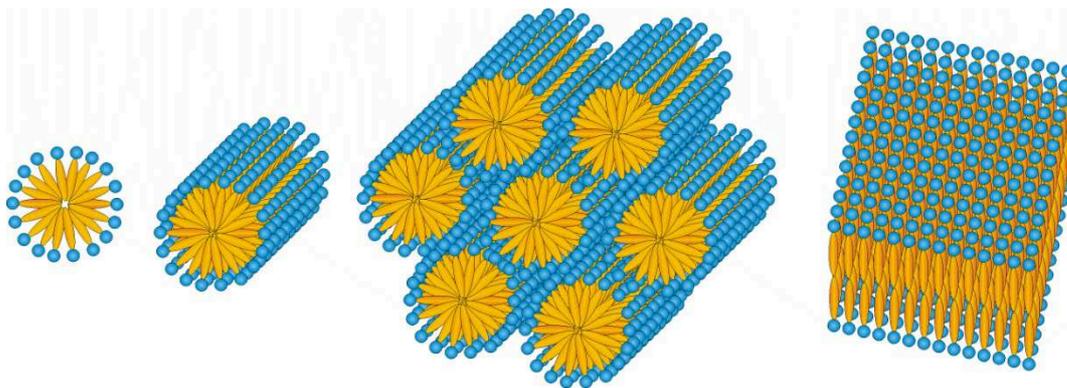


Abbildung 2: Konfiguration verschiedener Mizelltypen

Von links nach rechts: Kugelmizelle, Stäbchenmizelle, hexagonale Phase, lamellare Phase

¹ Die Entropie nimmt bei der Mizellbildung ab, wenn ausschließlich die Tensidmoleküle betrachtet werden. Diese sind jedoch in Lösung von einer Hydrathülle umgeben. Bei der Bildung der Mizelle wird die Hydrathülle der einzelnen Tensidmoleküle aufgelöst und durch eine Hydrathülle um die Mizelle ersetzt. An dieser sind insgesamt weniger Wassermoleküle beteiligt, so dass die Entropie des Gesamtsystems aus Tensidmolekülen und Wasser (in der Größenordnung von 140 J/(mol·K) bei Raumtemperatur) zunimmt [15].

Auch wenn Mizellen thermodynamisch begünstigt sind, sind sie keine starren Objekte [3]. Ihre Struktur fluktuiert zwischen Aufbrechen und Neubildung. Dabei gibt es zwei prinzipielle Vorgänge, die in Abbildung 3 skizziert werden:

- a) Einzelne Tensidmoleküle einer Mizelle werden ausgetauscht.
- b) Die gesamte Mizelle löst sich auf und eine neue Mizelle entsteht an anderer Stelle.

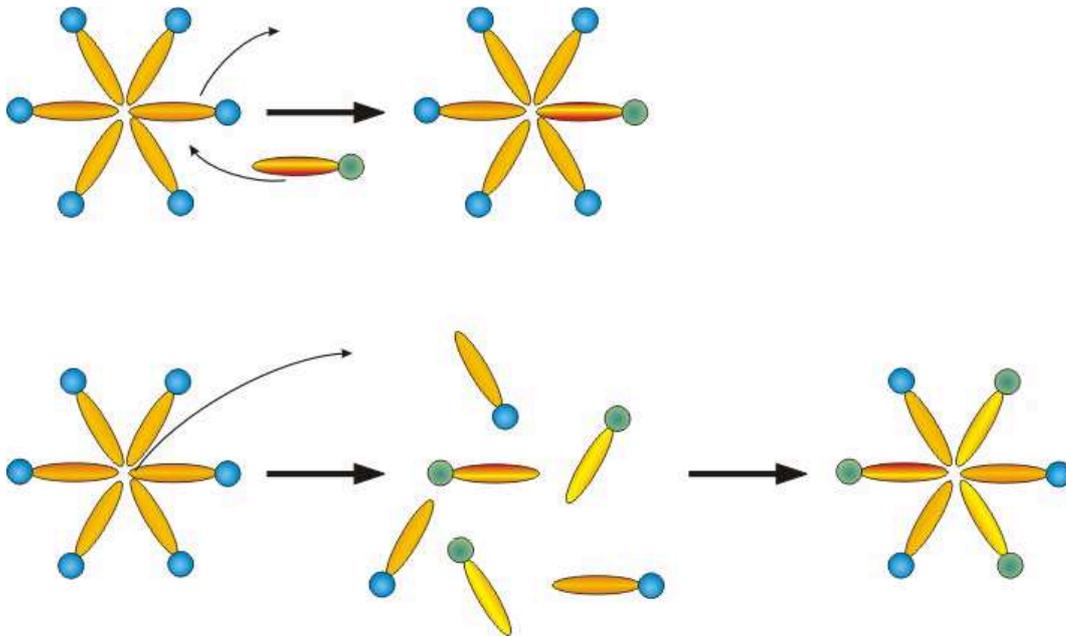


Abbildung 3: Dynamik der Mizellen [48]

Oben: Einzelne Tensidmoleküle werden ausgetauscht (schnell).

Unten: Die Mizelle löst sich komplett auf und bildet sich neu (langsam).

Die Zeitkonstanten für diese beiden Vorgänge unterscheiden sich deutlich voneinander. Der Austausch einzelner Tensidmoleküle erfolgt im Bereich von Mikrosekunden, während der Zerfall und die Reorganisation ganzer Mizellen im Bereich von Millisekunden bis hin zu Sekunden liegt [2][48].

Aus rheologischer Sicht sollten sich stark verdünnte Tensidlösungen mit Tensidkonzentrationen unterhalb der CMC entsprechend des Lösemittels verhalten. Bei einer wässrigen Lösung kann also Newtonsches Verhalten vorausgesetzt werden. Oberhalb der CMC hat die Struktur der Mizellen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften, so können beispielsweise Kugelmizellen über elektrostatische Wechselwirkungen ein Netzwerk aufbauen. Bei entsprechender Länge ist eine Netzwerkbildung auch durch stäbchenförmige (oder fadenförmige beziehungsweise wurmähnliche) Mizellen beispielsweise durch Entanglements wahrscheinlich. Aber

auch ohne Netzwerkbildung weisen stäbchenförmige Mizellen gegenüber Kugelmizellen einen erhöhten Fließwiderstand auf. Abbildung 4 zeigt eine Ausrichtung der Partikel im Strömungsfeld bis zur völligen Orientierung in Strömungsrichtung.

Da sich die fadenförmigen Mizellen analog zu gelösten Polymeren verhalten [52], werden sie auch Pseudopolymere genannt.

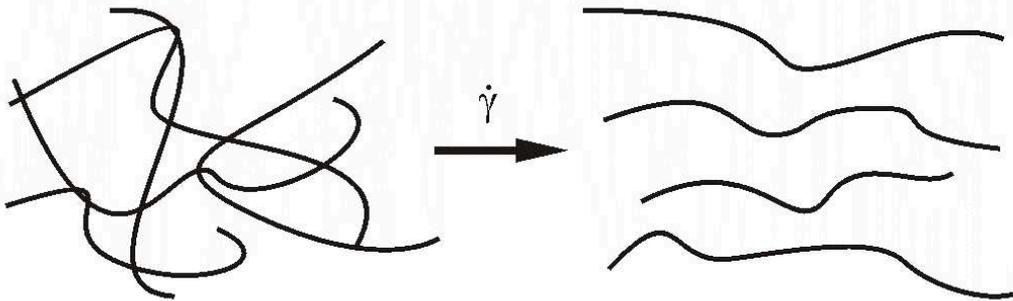


Abbildung 4: Ausrichtung von Entanglements wurmähnlicher Mizellen im Strömungsfeld

In diesem Fall wird bei rheologischen Messungen Strukturviskosität – eine Abnahme der Viskosität bei steigender Scherbelastung durch eine Ausrichtung der Partikel – beobachtet.

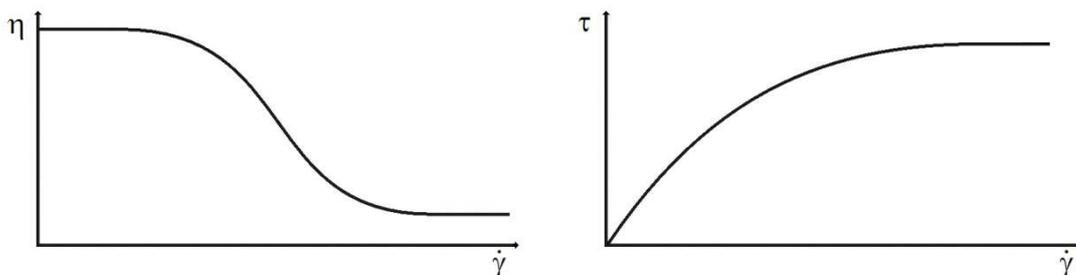


Abbildung 5: Viskosität (mit erstem und zweitem Newtonschen Plateau) und Schubspannung in Abhängigkeit der Scherrate bei strukturviskosen Substanzen

Der erste Plateauwert (erstes Newtonsches Plateau) in der Viskositätskurve in Abbildung 5 entspricht der Nullviskosität η_0 als Grenzwert für unendlich kleine Scherraten. Durch die Strömung werden die Mizellen teilweise ausgerichtet. Da die Strömung noch gering ist, verknäulen sich einige der ausgerichteten Stäbchen wieder und es herrscht ein Gleichgewicht zwischen Ausrichtung und Aufhebung der Orientierung. Im mittleren Teil der Kurve überwiegt die Ausrichtung im

Strömungsfeld und mündet im zweiten Plateau (zweites Newtonsches Plateau), das der vollständigen Ausrichtung im Strömungsfeld entspricht. Auch hier liegt wieder ein Gleichgewicht zwischen Orientierung und Verknäulung vor, das bei hohen Scherraten zu einer orientierten Struktur verschoben ist. Gemessen wird die Unendlich-Viskosität η_{∞} als Grenzwert für eine unendlich große Scherrate. Wenn die Strömung nachlässt, sorgt die Brownsche Molekularbewegung für eine Aufhebung der Orientierung. Aus der Orientierung der Partikel im Strömungsfeld können neben Informationen zur Partikelstruktur beziehungsweise Partikelgeometrie [11] auch rheologische Informationen [33][34] gewonnen werden (siehe Kapitel 2.6).

Tensidsysteme verhalten sich bei geringen Deformationen analog zum Maxwell-Modell. Bei großen Belastungen weisen sie ein Verhalten auf, das auf nicht-lineare Gleichungen basiert. Daher können sie gut als Modellsubstanz herangezogen werden.

2.2 Gele

Der Begriff „Gel“ ist nicht eindeutig festgelegt und es gibt mehrere Definitionen, die ein solches System beschreiben. Laut IUPAC wird bei einem Gel von einem *„kolloidalen System mit einer endlichen, meist ziemlich kleinen Fließgrenze“* [13] gesprochen. Diese Definition ist sehr allgemein gefasst. Im Jahre 1949 gab es bereits eine andere Definition, die das System etwas eingeschränkter und damit genauer beschreibt. Danach ist ein Gel *„ein kohärentes System aus mindestens zwei Komponenten, das für einen Festkörper charakteristische Eigenschaften aufweist, wobei sich sowohl die dispergierte Phase als auch das Dispersionsmittel kontinuierlich über das gesamte System erstrecken“* [29]. Daneben finden sich in der Literatur noch weitere Definitionen, die allesamt versuchen den Begriff „Gel“ näher zu definieren [1][57].

Nach der Definition von Hermans zählen auch Netzwerke, die sich aus Tensidsystemen aufbauen, zu den Gelen. Sie sind durch ein ausgeprägtes viskoelastisches Verhalten gekennzeichnet.

Die Struktur der Mizellen kann in einem weiten Bereich durch eine geeignete Wahl des Tensids und des Gegenions [35] beziehungsweise eines anderen assoziierten

Moleküls (zum Beispiel ein Cotensid oder das Lösemittel) gesteuert werden [53]. Damit können nahezu beliebige Polymersysteme simuliert werden.

Der große Vorteil besteht darin, dass sich diese Tensidsysteme besser mit einem Modell (sei es das ideale oder das Ein-Moden Maxwell-Modell) beschreiben lassen, da sie im Gegensatz zu Polymersystemen kein Relaxationszeitspektrum aufweisen. Dies beruht auf der Dynamik der Mizellen (siehe Abbildung 3). Diese Dynamik beruht auf zwei Zeitkonstanten. Der Austausch eines einzelnen Tensidmoleküls wird durch die Zeitkonstante λ_1 definiert. Der Bruch einer gesamten Mizelle wird durch die zweite Zeitkonstante λ_2 oder λ_{Break} beschrieben. Sie legt die mittlere Lebensdauer einer Mizelle fest. Durch die Dynamik des Mizellenabbaus und des Mizellenaufbaus wird im zeitlichen Mittel ein konstantes Verhalten beobachtet. Auch bezogen auf das räumliche Mittel treten konstante Eigenschaften auf.

Die Dynamik der Mizellen kann über die Reptationstheorie mit der Bewegung dieser Mizelle verknüpft werden. Dies wird in Kapitel 2.5 weiter ausgeführt.

2.3 Rheologie

Die Rheologie beschreibt das Fließverhalten von Proben unter einer mechanischen Belastung. Dazu gibt es unterschiedliche Rheometertypen, um dieses Verhalten zu messen. Das einfachste Verfahren beruht auf der Messung der Zeit, die ein Messkörper benötigt, eine vorgegebene Strecke durch die Probe zurückzulegen. Bei diesen Fallviskosimetern werden ausschließlich statische Daten (Viskosität) gewonnen. Alternativ kann die Viskosität mithilfe eines Kapillarviskosimeters bestimmt werden. Hierfür wird die Zeit gemessen, die die Probe benötigt, durch eine Kapillare zu fließen. Für eine hochviskose Probe kann diese unter Druck durch die Kapillare gepresst werden. Bei Festkörpern kann die Viskosität mittels eines Dehnrheometers vermessen werden. Dabei wird die Probe in eine Vorrichtung eingespannt und dann auseinandergezogen. Umgekehrt ist es auch möglich, diesen Festkörper zwischen zwei Platten einzulegen und dann die Platten zusammenzudrücken. Aus der aufgebrachten Kraft und der Änderung des Plattenabstands kann die Viskosität ermittelt werden.

Zur Untersuchung von flüssigen Proben haben die Rotationsrheometer die größte Verbreitung, weil mit ihnen neben der Viskosität auch weitere Substanzparameter bestimmt werden können. Die Probe wird zwischen zwei Platten aufgetragen. Eine der Platten wird in Rotation versetzt und an einer der Platten erfolgt die Messung des

resultierenden Drehmoments. Häufig ist es angebracht, von den zwei Platten abzuweichen und alternativ ein Messsystem bestehend aus einem Kegel und einer Platte oder zwei koaxialen Zylindern zu verwenden.

Um die Daten, die aus den oben genannten Rheometertypen gewonnen werden, zu interpretieren, bedarf es Modellen, die das Verhalten einer Probe beschreiben. Dieses bewegt sich zwischen rein viskosen Eigenschaften auf der einen Seite und rein elastischen Eigenschaften auf der anderen Seite. Diese beiden Grenzen werden durch das Newtonsche beziehungsweise das Hooksche Gesetz beschrieben.

Reale Substanzen gehorchen nur in Ausnahmefällen einem dieser zwei Grenzfälle. Daher bedarf es bei den sogenannten viskoelastischen Substanzen einer Kombination dieser beiden Gesetze. Daraus bildet sich eine Vielzahl möglicher Kombinationen, von denen jedoch lediglich das Maxwell- und das Kelvin-Voigt-Modell im Folgenden näher betrachtet werden sollten. Durch weitergehende Linearkombinationen des Hookschen- und des Newtonschen Gesetzes lässt sich auch ein sehr komplexes rheologisches Verhalten einer Probe beschreiben.

Messungen haben jedoch gezeigt, dass diese einfachen Modelle das Verhalten einer Probe bei großen Deformationen und Scherbelastungen nicht ausreichend beschreiben können. Daraus resultierende theoretische Überlegungen führen zu dem Schluss, dass die „Geschichte“ einer Probe während der Messung ebenfalls berücksichtigt werden muss. Dies ist mit einfachen linearen Modellsystemen nicht mehr möglich, da Rückkopplungseffekte bedacht werden müssen. Mit der Anzahl der möglichen Parameter steigt naturgemäß auch die Anzahl der möglichen Modelle. Im Rahmen der nicht-linearen Modelle wird das noch einfach gehaltene Giesekus-Modell vorgestellt. Daneben gibt es noch diverse Oldroyd-Modelle [47], die sich jeweils durch die Anzahl der Parameter unterscheiden. Insbesondere das Oldroyd-8-Konstanten-Modell, aus dem das Giesekus-Modell durch eine geeignete Parameterwahl hergeleitet werden kann, kann rheologische Messungen in weiten Bereichen sehr gut beschreiben. Jedoch wird die Interpretation der Ergebnisse durch diese vielen Parameter deutlich erschwert.

2.3.1 Newtonsches Gesetz

Das Newtonsche Gesetz beschreibt den Idealfall des rein viskosen Verhaltens einer Probe. Es kann anhand des statischen Zwei-Platten-Modells hergeleitet werden, das in Abbildung 6 mit den entsprechenden Parametern dargestellt ist.

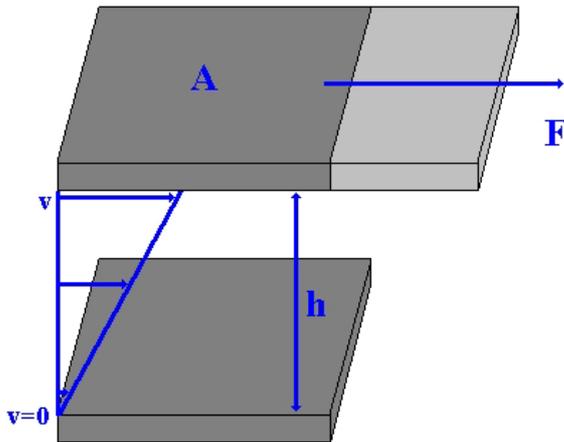


Abbildung 6: Statisches Zwei-Platten-Modell

Zwischen den zwei Platten befindet sich eine Flüssigkeit, die lamellare Schichten ausbildet. Während die untere Platte fixiert ist, kann die obere Platte ausgelenkt werden. Wird eine konstante Kraft F angelegt, stellt sich eine konstante Geschwindigkeit v ein.

$$F \propto v \quad (1)$$

Je größer die Fläche A der Platte ist, desto größer ist die benötigte Kraft F , um sie mit der Geschwindigkeit v zu bewegen.

$$F \propto A \quad (2)$$

Im Gegensatz dazu bewirkt ein wachsender Abstand der Platten zueinander eine Abnahme der benötigten Kraft.

$$F \propto \frac{1}{h} \quad (3)$$

Werden diese Terme zusammengefügt und als Proportionalitätsfaktor die Viskosität η eingesetzt, ergibt sich folgende Gleichung:

$$F = \eta \cdot \frac{A \cdot v}{h} \quad (4)$$

Bei einer rein viskosen Flüssigkeit ist der Proportionalitätsfaktor η konstant.

Bei einer Krafteinwirkung bildet sich innerhalb der Flüssigkeit analog zu Gleichung (3) ein Strömungsprofil aus, das vom Abstand h der beobachteten Schicht zur bewegten Platte abhängt. Dieser Gradient wird als Scherrate $\dot{\gamma}$ bezeichnet.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} \quad (5)$$

Die Scherrate ist an jedem Punkt zwischen den Platten konstant. Das folgt aus Gleichung (4), denn die Geschwindigkeit einer beobachteten laminaren Schicht fällt linear mit dem Abstand. Wird Gleichung (4) durch die Fläche dividiert und die Schubspannung τ als Verhältnis des Kraftvektors zur Plattenfläche eingesetzt, kann das Newtonsche Viskositätsgesetz wie folgt beschrieben werden:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (6)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (7)$$

Diese beiden Gleichungen können auch grafisch in einer Fließ- beziehungsweise Viskositätskurve (siehe Abbildung 7) dargestellt werden.

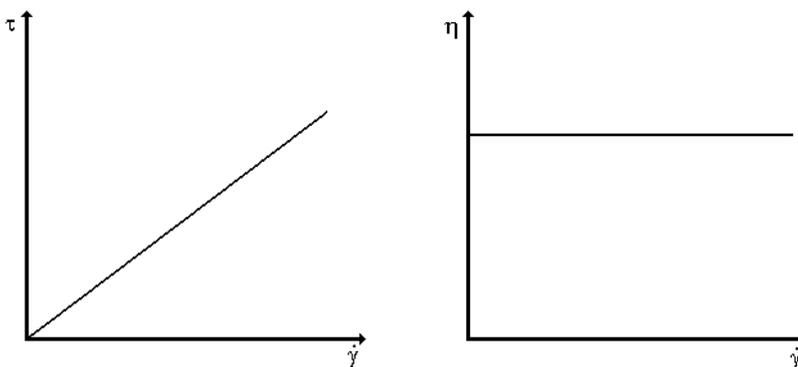


Abbildung 7: Schubspannung und Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate

Anschaulich kann ein rein viskoses Verhalten mit dem Dämpfer-Modell (siehe Abbildung 8) beschrieben werden. Der Kolben wird bei einer anliegenden Kraft mit einer konstanten Geschwindigkeit durch das Dämpfermedium bewegt. Wirkt keine

Kraft mehr auf den Kolben, bleibt dieser stehen. Die Energie, die durch die Belastung auf den Dämpfer übertragen wird, wird in Form von Wärme dissipiert. Die Deformation einer viskosen Substanz ist demnach ein irreversibler Prozess.

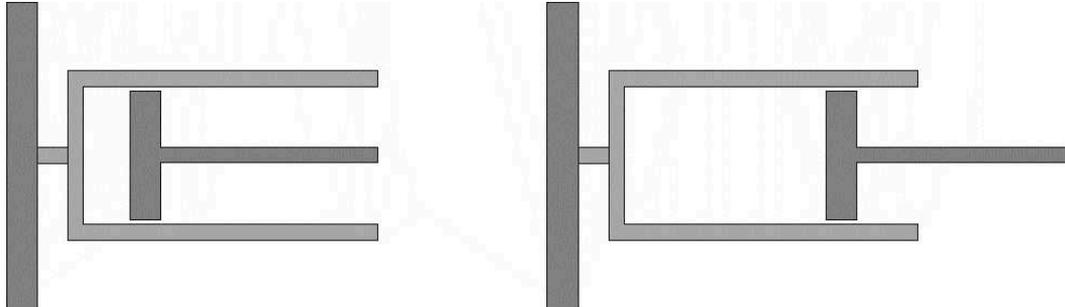


Abbildung 8: Dämpfer-Modell

Links: im Ausgangszustand;

Rechts: im Endzustand nach einer Belastung

2.3.2 Hooksches Gesetz

Der andere Extremfall ist das rein elastische Verhalten, das vom Hookschen Gesetz beschrieben wird. Dies kann anschaulich mit dem Feder-Modell (siehe Abbildung 9) dargestellt werden.



Abbildung 9: Feder-Modell

Links: Ausgangszustand, Mitte: bei maximaler Belastung, Rechts: völlig relaxierter Endzustand

In der Ausgangsposition ist die Feder völlig entspannt. Durch eine angelegte Kraft wird die Feder ausgelenkt. Die Auslenkung ist dabei proportional zur Kraft. Daraus folgt, dass die Feder wieder auf den Ausgangszustand zurückspringt, sobald keine Kraft mehr wirkt. Die Deformation der Feder ist daher ein völlig reversibler Vorgang, da die Rückstellenergie in der Feder gespeichert wird.

Für eine Feder gilt das Hooksche Elastizitätsgesetz.

$$F = D \cdot \Delta l \quad (8)$$

Die Kraft, die benötigt wird eine Feder auszulenken, ist proportional zur Strecke Δl der Auslenkung. Der Proportionalitätsfaktor ist die Federkonstante D .

Allgemeiner kann das Elastizitätsgesetz auch in der Form

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (9)$$

beschrieben werden. Die Zugspannung σ ist das Verhältnis von auslenkender Kraft zur Querschnittfläche. Sie ist proportional zur Dehnung ε beziehungsweise zur relativen Längenänderung $\Delta l/l_0$. Als Proportionalitätsfaktor erhält man den Elastizitätsmodul E , der über die Querkontraktionszahl mit dem Schubmodul G verbunden ist. Damit kann Gleichung (8) umgeformt und die Schubspannung als Funktion der Deformation γ ausgedrückt werden.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (10)$$

2.3.3 Kelvin²-Voigt-Modell

Das rein viskose beziehungsweise rein elastische Verhalten einer Probe stellt die beiden Extrembedingungen dar. Die meisten Substanzen werden durch beide Eigenschaften charakterisiert. Man spricht dann von einem viskoelastischen Verhalten. Das Kelvin-Voigt-Modell beschreibt eine Kombination aus Feder und Dämpfer, die parallel geschaltet und miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 10).

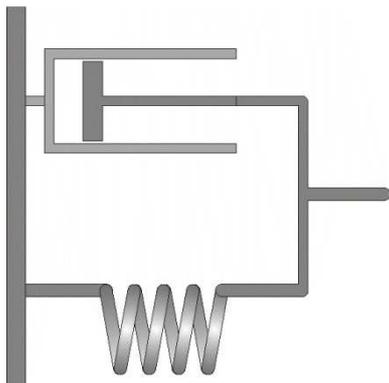


Abbildung 10: Parallele Anordnung von Feder und Dämpfer \Rightarrow Kelvin-Voigt-Modell

² William Thomson wurde 1892 als angesehenes und verdientes Mitglied der Royal Society und der Royal Society of Edinburgh als Baron Kelvin (benannt nach dem Fluss Kelvin) in den Adelsstand erhoben. Der bekanntere Name „Lord Kelvin“ stammt von der allgemeinen Anrede des höheren Adels als Lord [14].

Wird eine Kraft angelegt, wirkt diese auf beide Elemente gleichzeitig. Durch die Verbindung ist jedoch keine unabhängige, sondern nur eine gekoppelte Reaktion möglich. Der Dämpfer bestimmt die Auslenkgeschwindigkeit des Gesamtsystems. Solange die Kraft anliegt, wird das System ausgelenkt. Fällt die Kraft weg, relaxiert das System wieder durch den Dämpfer mit einer zeitlichen Verzögerung. Dabei sorgt die in der Feder gespeicherte Energie für eine nahezu vollständige Relaxation in den Ausgangszustand. Das wird in Abbildung 11 in einem kompletten Belastungs- und Entlastungszyklus dargestellt.

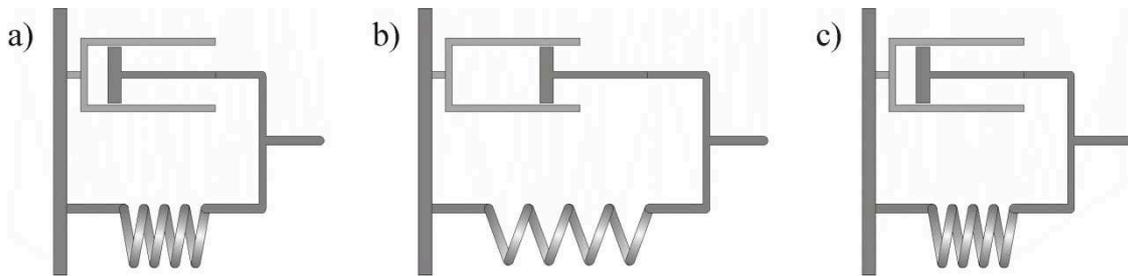


Abbildung 11: Vollständiger Belastungs- und Entlastungszyklus beim Kelvin-Voigt-Modell

a) Ausgangszustand ohne Belastung

b) maximale Auslenkung bei anliegender Kraft

c) Relaxation in den Ausgangszustand nach Ende der Belastung

Da die Feder mit dem Dämpfer fest verbunden ist, entspricht die Gesamtdeformation sowohl der Einzeldeformation des elastischen als auch des viskosen Elements. Analog ist auch die Gesamtscherrate gleich der Scherrate für die Einzelkomponenten.

$$\gamma = \gamma_e = \gamma_v \quad (11)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e = \dot{\gamma}_v \quad (12)$$

Die Gesamtschubspannung setzt sich aus der Summe des elastischen und des viskosen Anteils der Schubspannung zusammen.

$$\tau = \tau_e + \tau_v \quad (13)$$

Für die jeweiligen Schubspannungsanteile werden entsprechend die Gleichungen (6) und (10) zugrunde gelegt.

$$\tau = \tau_e + \tau_v = G \cdot \gamma_e + \eta \cdot \dot{\gamma}_v = G \cdot \gamma + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (14)$$

Dies ist die Differentialgleichung nach Kelvin-Voigt für einen viskoelastischen Festkörper.

2.3.4 Maxwell-Modell

Eine alternative Kombination von Feder und Dämpfer kann durch eine Reihenschaltung erreicht werden. Dieses Modell beschreibt viskoelastische Flüssigkeiten.

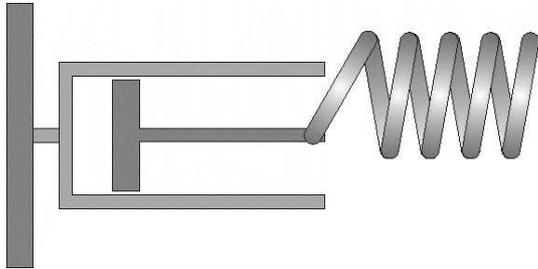


Abbildung 12: Lineare Kombination von Dämpfer und Feder \Rightarrow Maxwell-Modell

Im Gegensatz zum Kelvin-Voigt-Modell können bei einer wirkenden Kraft beide Elemente unabhängig voneinander reagieren. Da die Feder unmittelbar auf die Kraft reagiert, wird sie direkt ausgelenkt. Das Dämpferelement wird während der gesamten Belastungszeit immer weiter ausgelenkt. Sobald die wirkende Kraft nachlässt, reagiert die Feder wiederum unmittelbar und kehrt durch die in ihr gespeicherte Energie wieder in die Ausgangslage zurück. Die Energie, die auf den Dämpfer übertragen wurde, ist als Wärme dissipiert. Daher bleibt der Dämpfer nach der Belastungsphase ausgelenkt. In Abbildung 13 ist ein solcher kompletter Belastungs- und Entlastungszyklus dargestellt.

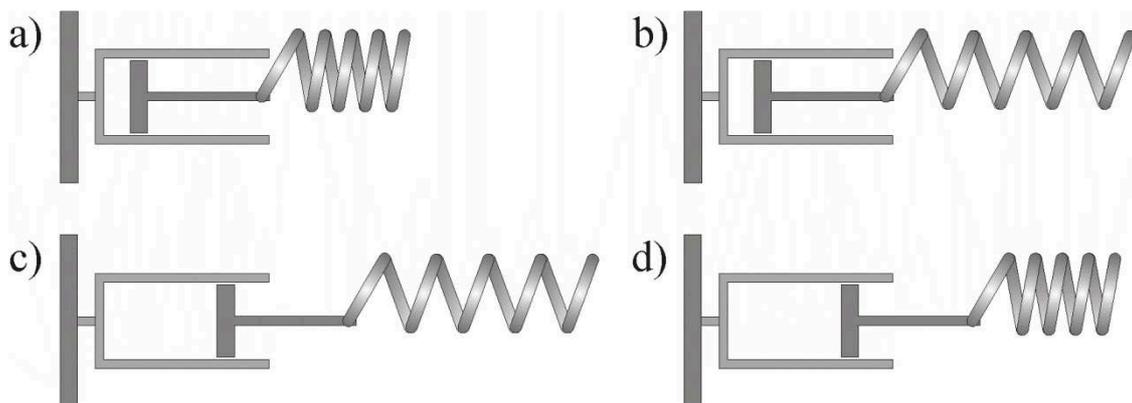


Abbildung 13: Kompletter Belastungs- und Entlastungszyklus beim Maxwell-Modell

a) Ruhezustand

b) schnelle Auslenkung der Feder bei Belastung

c) Auslenkung des Dämpfers bei anliegender Belastung

d) Relaxation der Feder nach Belastung

Die Gesamtdeformation dieses Systems setzt sich aus der Summe der beiden Einzeldeformationen des elastischen und des viskosen Anteils zusammen. Analog setzt sich die Scherrate aus der Summe der Einzelscherraten zusammen.

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \quad (15)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v \quad (16)$$

Die auf beide Komponenten wirkende Schubspannung ist gleich groß und entspricht der Gesamtschubspannung.

$$\tau = \tau_e = \tau_v \quad (17)$$

Ausgehend von Gleichung (16) wird nun die Scherrate für den viskosen Anteil aus Gleichung (6) eingesetzt. Die Scherrate des elastischen Anteils wird aus Gleichung (10) berechnet, indem die zeitliche Ableitung der Deformation gebildet wird. Daraus resultiert die zeitliche Ableitung der Schubspannung. Da diese konstant ist, folgt daraus:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v = \frac{\dot{\tau}_e}{G} + \frac{\tau_v}{\eta} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} \quad (18)$$

Die Lösung für die hier gezeigte Differentialgleichung nach Maxwell für eine viskoelastische Flüssigkeit in einem Relaxationsversuch ist in Kapitel 8.1 dargestellt. Sie lautet für den zeitlichen Verlauf der Schubspannung:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot e^{-\frac{G}{\eta}t} \quad (19)$$

Gleichung (19) beschreibt die Relaxation einer viskoelastischen Flüssigkeit beschrieben. Der Quotient aus Viskosität und Schermodul entspricht der Relaxationszeit λ und τ_0 kann durch das Produkt aus Schubmodul und Deformation dargestellt werden, so dass (19) zu

$$\tau(t) = \gamma_0 \cdot G \cdot e^{-\frac{t}{\lambda}} \quad (20)$$

umgeformt werden kann. Eine Auftragung der Schubspannung gegen die Zeit ist in Abbildung 14 zu sehen.

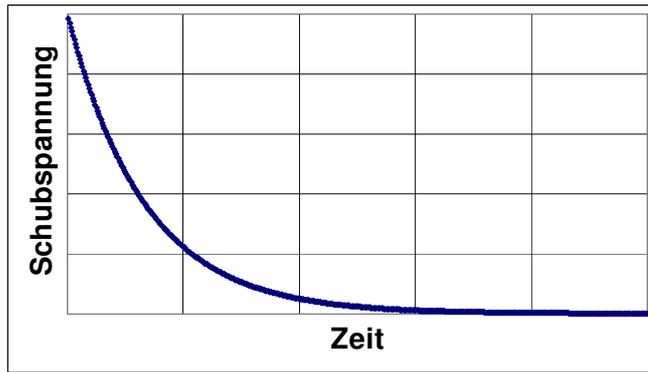


Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der Schubspannung einer viskoelastischen Flüssigkeit

Neben der statischen Deformation ist es auch möglich, die Probe dynamisch zu deformieren. Oszilliert im Zwei-Platten-Modell die obere Platte kontinuierlich (siehe Abbildung 15) vor und zurück, unterliegt die Probe einer sinusförmigen Deformation.

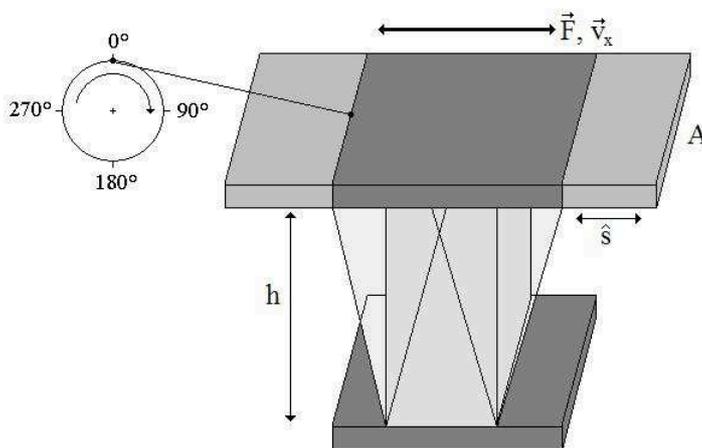


Abbildung 15: Oszillierendes Zwei-Platten-Modell

Die Deformation zum Zeitpunkt t ergibt sich aus der Amplitude der Auslenkung \hat{s} (und damit der Amplitude der Deformation $\hat{\gamma}$) und der Frequenz ω , mit der die Platte schwingt.

$$\gamma(t) = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (21)$$

Die Scherrate stellt die zeitliche Ableitung der Deformation dar. Bei einer oszillierenden Deformation folgt daraus

$$\dot{\gamma}(t) = \hat{\gamma} \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (22)$$

Analog zu den statischen Gleichungen für rein elastisches (10) und rein viskoses (6) Verhalten können diese Gleichungen auch für die Oszillation aufgestellt werden.

$$\tau(t) = G^* \cdot \gamma(t) \quad (23)$$

$$\tau(t) = \eta^* \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (24)$$

Dabei wird als Proportionalitätsfaktor für das elastische Verhalten im Oszillationsversuch der komplexe Schubmodul G^* und für das viskose Verhalten die komplexe Viskosität η^* eingesetzt.

Durch die Phasenverschiebung φ um 90° (beziehungsweise $\pi/2$) zwischen dem zeitlichen Verlauf der Deformation (21) und der Scherrate (22) gibt es auch in der Antwortfunktion auf einen periodischen Deformationsverlauf (25) beziehungsweise einen periodischen Schubspannungsverlauf (26) bei viskoelastischen Substanzen eine Phasenverschiebung δ . Diese ist vom Verhältnis der viskosen zu den elastischen Eigenschaften abhängig.

$$\gamma(t) = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t) \Rightarrow \tau(t) = \hat{\tau} \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (25)$$

$$\tau(t) = \hat{\tau} \cdot \sin(\omega \cdot t) \Rightarrow \gamma(t) = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (26)$$

Gemäß (23) ergibt das Verhältnis der zeitabhängigen Schubspannung zur zeitabhängigen Deformation den komplexen Schubmodul. Über den komplexen Schubmodul und die Phasenverschiebung kann damit ein Rückschluss auf die elastischen Eigenschaften in Form des Speichermoduls G'

$$G' = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} \cdot \cos(\delta) \quad (27)$$

und des Verlustmoduls G'' als Maß für die viskosen Eigenschaften gezogen werden.

$$G'' = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} \cdot \sin(\delta) \quad (28)$$

Durch die Bildung des Verhältnisses von Verlustmodul zu Speichermodul kann demnach auf die rheologischen Eigenschaften geschlossen werden. Mathematisch entspricht das Verhältnis dem Tangens der Phasenverschiebung.

$$\frac{G''}{G'} = \frac{\frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} \cdot \sin(\delta)}{\frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} \cdot \cos(\delta)} = \tan \delta \quad (29)$$

Dieses Verhältnis wird Verlustfaktor oder Dämpfungsfaktor genannt.

Bei der Bildung eines Gels kommt es nach den oben vorgestellten Definitionen zur Ausbildung eines Netzwerkes. Dieses ist dann erfolgt, wenn die elastischen Eigenschaften die viskosen Eigenschaften überwiegen. Wenn der Verlustfaktor den

Wert 1 hat, sind beide Größen gleich und der Sol/Gel-Übergang ist erreicht. Wird der Verlustfaktor kleiner, überwiegen die elastischen Eigenschaften des Netzwerks.

Mathematisch betrachtet können der Schub- und der Verlustmodul auch mit Hilfe einer Gauß'schen Zahlenebene dargestellt werden. Dabei werden der Speichermodul auf der Realachse und der Verlustmodul auf der Imaginärachse abgetragen. Der komplexe Schubmodul ergibt sich aus der Vektoraddition der beiden Moduln.

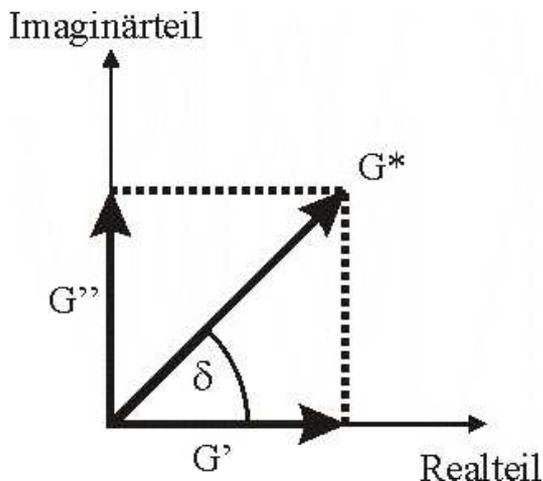


Abbildung 16: Vektordiagramm der rheologischen Größen Speichermodul, Verlustmodul, Verlustfaktor und komplexer Schubmodul

$$G^* = G' + iG'' \quad (30)$$

Die Länge dieses Vektors wird als Betrag aus der Wurzel der Summe der Quadrate der beiden Moduln angegeben. Dieser Betrag des komplexen Schubmoduls wird häufig bei rheologischen Messungen bestimmt.

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (iG'')^2} \quad (31)$$

Analog können die vorgestellten Größen auch aus dem Newtonschen Gesetz über die komplexe Viskosität abgeleitet werden. Da die komplexe Viskosität von der Scherrate abhängt, muss die Phasenverschiebung von 90° (siehe (22)) beachtet werden. Da diese Schreibweise üblicherweise nicht verwendet wird, sei hier lediglich das Ergebnis dargestellt.

$$\eta' = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma} \cdot \omega} \cdot \sin \delta = \frac{G''}{\omega} \quad (32)$$

$$\eta'' = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma} \cdot \omega} \cdot \cos \delta = \frac{G'}{\omega} \quad (33)$$

Analog zum komplexen Schubmodul wird hier vom Realteil und vom Imaginärteil der komplexen Viskosität als Maß für das viskose beziehungsweise elastische Verhalten der Probe gesprochen.

Bei einem Amplituden-Test, bei dem bei einer konstanten Frequenz die Deformation erhöht wird (siehe Abbildung 17 links), sollten den einfachen Modellen zufolge für G' und G'' über den gesamten Messbereich Geraden parallel zur x-Achse erhalten werden. Bei Messungen ist jedoch zu beobachten, dass bei steigender Deformation häufig zuerst der Speichermodul und etwas später auch der Verlustmodul abfallen.

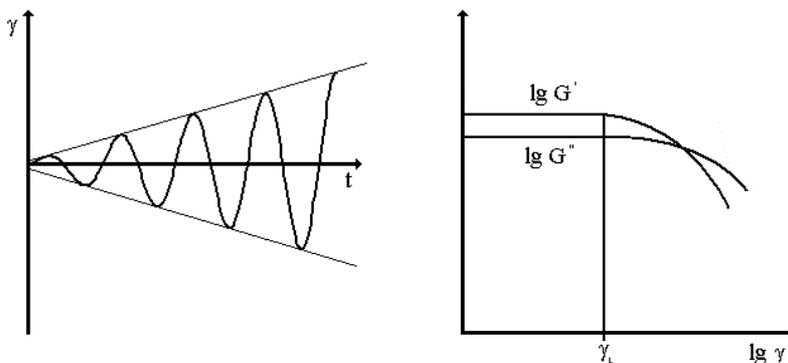


Abbildung 17: Amplituden-Test: bei konstanter Frequenz steigt die Amplitude der Deformation

Es kommt zu Rückkopplungseffekten, die nur noch über nicht-lineare Gleichungssysteme zu beschreiben sind. Daher wird die Deformation zu Beginn des Abfallens der Moduln als Grenze gesetzt, bis zu der Messungen nach dem Maxwell-Modell ausgewertet werden können. Bei Messungen unterhalb dieser Grenzdeformation γ_L wird vom linear-viskoelastischen Bereich (LVE-Bereich) gesprochen.

Wird statt der Deformation die Frequenz variiert, erhält man einen Frequenztest (siehe Abbildung 18), bei dem das Verhalten der Probe bei konstanter Deformation untersucht wird.

Bei kleinen Frequenzen hat die Probe ausreichend Zeit der Scherbelastung durch Strukturänderungen (viskoses Fließen) auszuweichen. Daher dominiert in diesem Bereich G'' über G' . Mit steigender Frequenz gewinnen die elastischen Anteile an

Bedeutung, bis beide Moduln gleich groß werden. Die zugehörige Frequenz (cross-over-Frequenz ω_c) entspricht dem Kehrwert der Relaxationszeit.

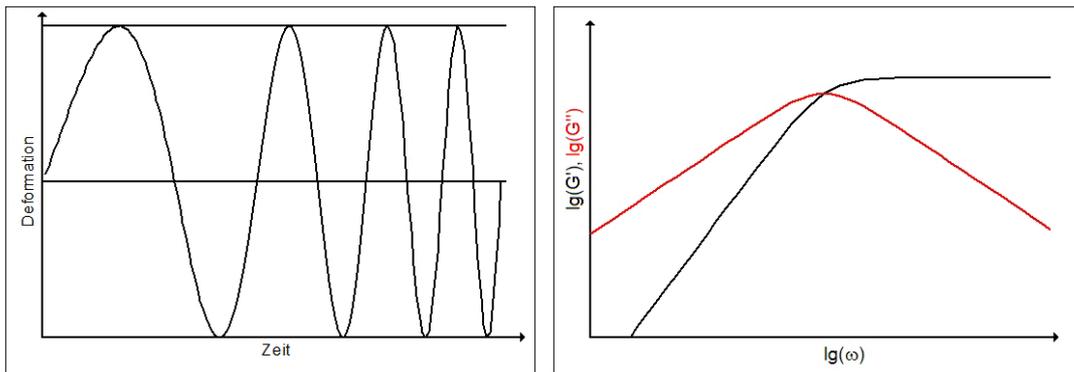
$$\lambda = \frac{1}{\omega_c} \quad (34)$$

Steigt die Frequenz darüber hinaus, kann die Probe der wirkenden Kraft nicht mehr ausweichen und die elastischen Eigenschaften dominieren über die viskosen Eigenschaften. Der Speichermodul steigt dabei auf einen Plateauwert an, der das völlig elastische Verhalten eines Festkörpers repräsentiert.

Dieses Verhalten kann mit folgenden Formeln beschrieben werden:

$$G' = G_0 \frac{\omega^2 \cdot \lambda^2}{1 + \omega^2 \cdot \lambda^2} \quad (35)$$

$$G'' = G_0 \frac{\omega \cdot \lambda}{1 + \omega^2 \cdot \lambda^2} \quad (36)$$



**Abbildung 18: Frequenztest: bei konstanter Deformation steigt die Frequenz
rechts: doppellogarithmische Auftragung nach dem Maxwell-Modell**

2.3.5 Giesekus-Modell

Wird der LVE-Bereich verlassen, bedarf es nicht-linearer Modellsysteme, um die Messungen zu interpretieren. Es gibt sehr viele Modelle, die das Verhalten im nicht-linear-viskoelastischen Bereich beschreiben. Häufig sind dies rein theoretische Ansätze.

Zum Giesekus-Modell gibt es bereits mehrere Arbeiten, die die Vorhersagen des Modells mit Messdaten belegen [17][49].

Das Giesekus-Modell stimmt bei der Beschreibung des linear-viskoelastischen Verhaltens mit dem Maxwell-Modell überein. Im nicht-linear-viskoelastischen Bereich können ebenfalls viele Parameter berechnet werden. Grenzen gibt es beim Auftreten von scherinduzierten Phasenübergängen und Scherinstabilitäten (beispielsweise der Bildung von Taylor-Wirbeln).

Das Giesekus-Modell beruht auf einer nicht-linearen Beschreibung des Schubspannungstensors, betrachtet die Abhängigkeit der Parameter von der Scherrate und basiert dabei auf dem Oldroyd-8-Konstanten-Modell.

Zur Beschreibung der nicht-linearen Prozesse ist es sinnvoll, die Größen Deformation, Scherrate und Schubspannung in tensorieller Schreibweise statt der bei den einfachen Gleichungen ausreichenden skalaren Schreibweise zu verwenden.

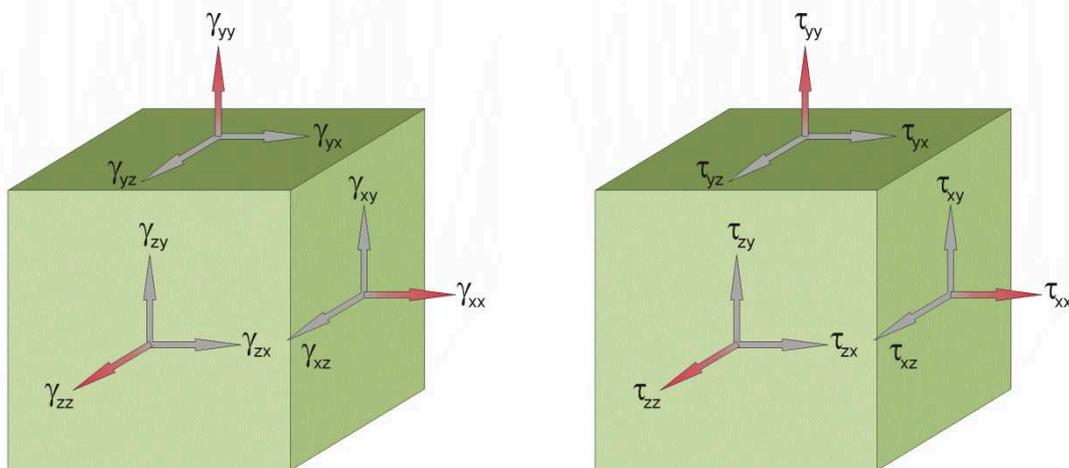


Abbildung 19: Deformations- und Schubspannungstensor

Die Indizes x , y und z beziehen sich auf die Achsen im kartesischen Koordinatensystem. Da Tensoren grundsätzlich nicht an die drei Raumkoordinaten gebunden sind, werden sie üblicherweise mit numerischen Indizes versehen. In der Tensorschreibweise wird der Tensor fett gedruckt dargestellt. Im Ruhezustand ist der Deformationstensor gleich Null, da in allen Raumrichtungen keine Deformation anliegt.

$$\boldsymbol{\gamma} = \begin{bmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33} \end{bmatrix} \quad (37)$$

Für den totalen Schubspannungstensor $\boldsymbol{\pi}$ gilt:

$$\boldsymbol{\pi} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{bmatrix} \quad (38)$$

Durch den hydrostatischen Druck P eines betrachteten Volumenelements der Probe werden in alle drei Raumrichtungen gleich große Normalspannungen entsprechend dem Druck induziert.

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{bmatrix} \quad (39)$$

Damit setzt sich der totale Schubspannungstensor $\boldsymbol{\pi}$ unter Belastung aus zwei Komponenten zusammen: dem hydrostatischen Druck und der belastungsabhängigen Komponente.

$$\boldsymbol{\pi} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tau_{11} + P & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} + P & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} + P \end{bmatrix} \quad (40)$$

Zur Herleitung des Newtonschen und des Hookschen Gesetzes und der Modelle nach Kelvin-Voigt und Maxwell aus dieser tensoriellen Darstellung sei auf die Dissertation von Peter Fischer [17] verwiesen.

Zur Beschreibung nicht-linearer Effekte, zu denen unter anderem Strukturviskosität und Dilatanz und die entsprechenden zeitabhängigen Effekte Thixotropie (Strukturabbau unter zeitlich konstanter Belastung) und Rheopexie (Strukturaufbau unter zeitlich konstanter Belastung) gehören, werden neben den klassischen

mechanischen Ansätzen auch molekulartheoretische Ansätze (beispielsweise einfache Modelle für Polymerketten oder Berücksichtigung der hydrodynamischen Wechselwirkungen) verwendet.

Ausgangspunkt zur Herleitung des Giesekus-Modells ist das Oldroyd-8-Konstanten-Modell [17][26]:

$$\begin{aligned} & \boldsymbol{\tau} + \lambda \boldsymbol{\tau}_{(1)} + \frac{1}{2} \lambda_3 \{ \boldsymbol{\gamma}_{(1)} \cdot \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{\gamma}_{(1)} \} + \frac{1}{2} \lambda_5 (\text{tr } \boldsymbol{\tau}) \boldsymbol{\gamma}_{(1)} + \frac{1}{2} \lambda_6 (\boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\gamma}_{(1)}) \boldsymbol{\delta} \\ & = \eta \left\{ \boldsymbol{\gamma}_{(1)} + \lambda_K \boldsymbol{\gamma}_2 + \lambda_4 \{ \boldsymbol{\gamma}_{(1)} \cdot \boldsymbol{\gamma}_{(1)} \} + \frac{1}{2} \lambda_7 (\boldsymbol{\gamma}_{(1)} : \boldsymbol{\gamma}_{(1)}) \boldsymbol{\delta} \right\} \end{aligned} \quad (41)$$

Die Parameter λ_3 bis λ_7 werden zur Herleitung des Giesekus-Modells vernachlässigt.

Im Gegenzug werden die Einflüsse des Lösemittels ($\boldsymbol{\tau}_S$) und des gelösten Polymers ($\boldsymbol{\tau}_P$) auf die Schubspannung getrennt voneinander berücksichtigt.

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_S + \boldsymbol{\tau}_P \quad (42)$$

Ein neu eingeführter Parameter, der Anisotropiefaktor α , modifiziert den Schubspannungstensor für den Polymeranteil.

$$\boldsymbol{\tau}_P + \lambda \cdot \boldsymbol{\tau}_{P(1)} - \alpha \frac{\lambda}{\eta} \{ \boldsymbol{\tau}_P \cdot \boldsymbol{\tau}_P \} = \eta_P \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (43)$$

Für den Anteil des Lösemittels an der Schubspannung wird von rein viskosem Verhalten ausgegangen. Er wird mit dem Newtonschen Gesetz in tensorieller Form beschrieben.

$$\boldsymbol{\tau}_S = \eta_S \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (44)$$

Der Beitrag der Lösemittelviskosität zur Schubspannung beziehungsweise zur Nullviskosität wird im Allgemeinen vernachlässigt. Damit vereinfacht sich die Zustandsgleichung auf den Polymeranteil aus Gleichung (43). Der Bezug zum Polymer fällt weg und wird allgemein für die gesamte Probe gesetzt.

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda \cdot \boldsymbol{\tau}_{(1)} - \alpha \frac{\lambda}{\eta} \{ \boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{\tau} \} = \eta \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (45)$$

³ Der Term „tr $\boldsymbol{\tau}$ “ bezeichnet die Summe der Diagonalglieder = Spur des Tensors (von engl. *trace*)

$\text{tr } \boldsymbol{\tau} = \tau_{11} + \tau_{22} + \tau_{33}$

Im Gegensatz zu den kontinuumsmechanischen Ansätzen werden beim Giesekus-Modell auch die molekularen Eigenschaften der Probe berücksichtigt. Dafür wird der Schubspannungstensor mit einem Konfigurationstensor \mathbf{C} verknüpft, in den die Beweglichkeit der Moleküle und deren Geometrie beziehungsweise die daraus resultierende Anisotropie im Scherfeld eingeht.

$$\boldsymbol{\tau}_i + \eta_{0,i} \frac{\partial \mathbf{C}_i}{\partial t} = 0 \quad (46)$$

Aus der tensoriellen Ableitung nach der Zeit folgt

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \frac{D\mathbf{C}}{Dt} - \left[\mathbf{C} \cdot \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^* \cdot \mathbf{C} \right] \quad (47)$$

Der Konfigurationstensor wird mit dem Deformationstensor verknüpft.

$$\mathbf{C}_i = \mathbf{1} + 2\boldsymbol{\gamma}_i \quad (48)$$

Dieser Term wird in Gleichung (46) eingefügt. Zusammen mit der zeitlichen Ableitung des Deformationstensors erhält man eine Verknüpfung des Schubspannungstensors mit dem Scherratentensor.

$$\boldsymbol{\tau}_i + 2\eta_{0,i} \frac{\partial \boldsymbol{\gamma}_i}{\partial t} = 2\eta_i \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (49)$$

$$\boldsymbol{\tau}_i + \lambda_i \frac{\partial \boldsymbol{\tau}_i}{\partial t} = 2\eta_i \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (50)$$

Neben der Konfiguration hat auch die Mobilität einen Einfluss auf die Schubspannung. Bisher wurde die Mobilität durch eine skalare Größe bei der Viskosität berücksichtigt. Durch eine Erweiterung mit einem nicht-isotropen Mobilitätstensor \mathbf{B}_i beziehungsweise einem relativen Mobilitätstensor $\boldsymbol{\beta}_i$ ist die Mobilität nicht länger von der individuellen Konfiguration sondern von der durchschnittlichen Konfiguration abhängig, die durch den Konfigurationstensor \mathbf{C}_i vorgegeben ist.

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_i &= \boldsymbol{\beta}_i \cdot \mathbf{B}_i \\ \boldsymbol{\beta}_i &= \frac{\mathbf{B}_i}{B_i} \end{aligned} \quad (51)$$

Neben der Erweiterung des Schubspannungstensors um den relativen Mobilitätstensor erfolgt eine Beschränkung auf einen Ein-Moden-Ansatz mit $i=1$ [25].

$$\boldsymbol{\beta} \boldsymbol{\tau} + \lambda \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} = 2\eta \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (52)$$

$$\boldsymbol{\tau} = 2\gamma \frac{\eta}{\lambda} \quad (53)$$

$$\boldsymbol{\beta}\boldsymbol{\tau} + \eta_0 \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = 0 \quad (54)$$

Mit der Einführung einer linearen Abhängigkeit zwischen relativem Mobilitätstensor und Mobilitätsfaktor folgt daraus Gleichung (55).

$$\boldsymbol{\beta} = \mathbf{1} + \alpha(\mathbf{C} - \mathbf{1}) = (1 - \alpha)\mathbf{1} + \alpha\mathbf{C} \quad (55)$$

Zusätzlich wird eine Beschreibung des Schubspannungstensors eines deformierten inkompressiblen Systems mit den Hookschen Gesetz angenommen.

$$\boldsymbol{\tau} = 2G\boldsymbol{\gamma} = G(\mathbf{C} - \mathbf{1}) \quad (56)$$

Werden diese beiden Annahmen in den Ein-Moden-Ansatz (54) eingesetzt und G substituiert, erhält man

$$\begin{aligned} (1 + \alpha(\mathbf{C} - \mathbf{1})) \cdot G(\mathbf{C} - \mathbf{1}) + \eta \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} &= 0 \\ (1 + \alpha(\mathbf{C} - \mathbf{1})) \cdot (\mathbf{C} - \mathbf{1}) + \lambda \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} &= 0 \end{aligned} \quad (57)$$

2.3.5.1 Anwendung des Ein-Moden-Ansatzes auf eine einfache Scherströmung

Wird eine auf molekularer Ebene isotrope Probe in x-Richtung geschert und dabei die Schubspannung betrachtet, können lediglich für die Komponenten τ_{12} und τ_{21} von Null verschiedene Werte beobachtet werden. Der Schubspannungstensor lautet damit:

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{bmatrix} 0 & \tau_{12} & 0 \\ \tau_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (58)$$

Ist die Probe auf molekularer Ebene nicht isotrop, erfolgt im Strömungsfeld eine Ausrichtung der Substanz. Im unbelasteten Zustand kann ein Polymerknäuel annähernd als Kugel beschrieben werden. Im Strömungsfeld erfolgt eine Deformation zu einem Ellipsoid, bei dem die Hauptachse in Richtung des Strömungsfeldes ausgerichtet ist. Durch die damit induzierten Rückstellkräfte wirkt der hydrostatische Druck nicht mehr isotrop und muss bei der Betrachtung der Schubspannung berücksichtigt werden. Die Probe weist daher auch Normalspannungen auf.

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & 0 \\ \tau_{21} & \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{33} \end{bmatrix} \quad (59)$$

Der Konfigurationstensor hat die gleichen Komponenten wie der Schubspannungstensor.

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{21} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{33} \end{bmatrix} \quad (60)$$

Daraus folgt für die tensorielle Ableitung des Konfigurationstensors nach der Zeit:

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \begin{bmatrix} \dot{C}_{11} - 2\dot{\gamma}C_{12} & \dot{C}_{12} - \dot{\gamma}C_{22} & 0 \\ \dot{C}_{21} - \dot{\gamma}C_{22} & \dot{C}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{C}_{33} \end{bmatrix} \quad (61)$$

Eingesetzt in Gleichung (54) können daraus vier unabhängige Differentialgleichungen gebildet werden:

$$\beta_{11}\tau_{11} + \beta_{12}\tau_{12} + \eta\dot{C}_{11} - 2\eta\dot{\gamma}C_{12} = 0 \quad (62)$$

$$\beta_{21}\tau_{21} + \beta_{22}\tau_{22} + \eta\dot{C}_{22} = 0 \quad (63)$$

$$\beta_{33}\tau_{33} + \eta\dot{C}_{33} = 0 \quad (64)$$

$$\beta_{12}\tau_{11} + \beta_{22}\tau_{12} + \eta\dot{C}_{12} - \eta\dot{\gamma}C_{22} = 0 \quad (65)$$

Drei dieser vier Gleichungen sind gekoppelt, während Gleichung (64) ungekoppelt ist. Da sich der Schubspannungs- und der relative Mobilitätstensor auf das gleiche Koordinatensystem mit den gleichen Achsen beziehen, folgt daraus:

$$\beta_{12}(\tau_{11} - \tau_{22}) = (\beta_{11} - \beta_{22})\tau_{12} \quad (66)$$

Wird für (49) eine homogene stationäre Scherströmung angenommen, folgt für $\alpha \in [0; 1]$

$$\alpha \mathbf{C}^2 + (1 - 2\alpha)\mathbf{C} - (1 - \alpha)\mathbf{1} - \lambda(\mathbf{C} \cdot \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^* \cdot \mathbf{C}) = 0 \quad (67)$$

Daraus folgt vereinfacht folgendes Gleichungssystem:

$$\alpha(C_{11}^2 + C_{12}^2) + (1 - 2\alpha)C_{11} - (1 - \alpha) - 2\lambda\dot{\gamma}C_{12} = 0 \quad (68)$$

$$\alpha(C_{22}^2 + C_{12}^2) + (1 - 2\alpha)C_{22} - (1 - \alpha) = 0 \quad (69)$$

$$\alpha C_{33}^2 + (1 - 2\alpha)C_{33} - (1 - \alpha) = 0 \quad (70)$$

$$\alpha(C_{11} + C_{22})C_{12} + (1 - 2\alpha)C_{12} - \lambda\dot{\gamma}C_{22} = 0 \quad (71)$$

Auch in diesem Fall sind drei der vier Gleichungen miteinander gekoppelt. Gleichung (70) ist nicht mit den anderen Gleichungen gekoppelt und hat für beliebige Werte für α eine eindeutige Lösung mit $C_{33}=1$.

Werden die erste und zweite Normalspannungsdifferenz (N_1 und N_2)

$$\begin{aligned} C_{22} - C_{11} &= N_1 \\ C_{33} - C_{22} &= N_2 \end{aligned} \quad (72)$$

eingeführt und C_{12} als τ_{12} gesetzt, kann dieses Gleichungssystem für $\alpha=0$, $\alpha=1$ und $\alpha=0,5$ gelöst werden. Die ersten beiden Fälle ergeben das Maxwell-Modell [26].

Das stationäre Verhalten kann für $\alpha=0,5$ aus dem Gleichungssystem (68)-(71) bestimmt werden [26].

$$\tau = \frac{G_0}{2\lambda\dot{\gamma}} \left(\sqrt{1+4\lambda^2\dot{\gamma}^2} - 1 \right) \quad (73)$$

$$\eta = \frac{\eta_0}{2\lambda^2\dot{\gamma}^2} \left(\sqrt{1+4\lambda^2\dot{\gamma}^2} - 1 \right) \quad (74)$$

$$N_1 = \frac{1}{\lambda^2\dot{\gamma}^2} \frac{1-\tau}{\sqrt{\tau}} \quad (75)$$

$$N_2 = \frac{-0,5}{\lambda^2\dot{\gamma}^2} (\sqrt{\tau} - 1) \quad (76)$$

Daraus können die Normalspannungskoeffizienten

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 2\eta\lambda \\ \Psi_2 &= -0,5\eta\lambda \end{aligned} \quad (77)$$

abgeleitet werden. Das Verhältnis der Normalspannungskoeffizienten beträgt in diesem Fall 0,25 und entspricht damit dem allgemeinen Verhältnis $0,5 \cdot \alpha$.

$$-\frac{\Psi_2}{\Psi_1} = -\frac{-0,5\eta\lambda}{2\eta\lambda} = 0,25 = \frac{\alpha}{2} \text{ mit } \alpha=0,5 \quad (78)$$

2.3.5.2 Anwendung des Ein-Moden-Ansatzes auf Spannversuche

Für Spannversuche gelten die folgenden Randbedingungen:

$$\dot{\gamma}(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq 0 \\ \dot{\gamma} & \text{für } t > 0 \end{cases} \quad (79)$$

Zur Aufstellung des Gleichungssystems werden die zeitlichen Ableitungen des Konfigurationstensors benötigt.

$$\begin{aligned} \dot{C}_{11} &= \lambda \frac{\partial C_{11}}{\partial t}; & \dot{C}_{22} &= \lambda \frac{\partial C_{22}}{\partial t} \\ \dot{C}_{33} &= \lambda \frac{\partial C_{33}}{\partial t}; & \dot{C}_{12} &= \lambda \frac{\partial C_{12}}{\partial t} \end{aligned} \quad (80)$$

Damit werden aus dem Gleichungssystem (68)-(71) die folgenden drei gekoppelten Differentialgleichungen gewonnen:

$$\dot{\tau} + (\alpha(N_1 - 2N_2) + 1)\tau = \lambda\dot{\gamma}(1 - N_2) \quad (81)$$

$$\dot{N}_1 + (\alpha(N_1 - 2N_2) + 1)N_1 = 2\lambda\dot{\gamma}\tau \quad (82)$$

$$\dot{N}_2 + (1 - \alpha N_2)N_2 = \alpha\tau^2 \quad (83)$$

Für den Zeitpunkt $t=0$ gilt außerdem

$$\tau(0) = N_1(0) = N_2(0) = 0 \quad (84)$$

Für dieses Gleichungssystem ist nur noch in einigen speziellen Fällen eine analytische Lösung möglich [23].

Daher werden die theoretisch zu erwartenden Daten für einen Vergleich mit Messwerten mittels des Computerprogramms Mathcad numerisch nach dem Runge-Kutte-Verfahren bestimmt. Eine Beschreibung des Rechenweges ist in Kapitel 8.2 zu finden.

Insbesondere für die Bestimmung des Anlaufverhaltens vor dem Erreichen des stationären Zustandes bedarf es numerischer Näherungsverfahren.

2.4 Korrelationen

2.4.1 Cox-Merz-Regel [10]

Insbesondere, aber nicht ausschließlich bei Polymerschmelzen wird ein Zusammenhang der Scherviskosität (gemessen im statischen Scherratentest) mit der komplexen Viskosität (aus dynamischen Frequenztests) beobachtet.

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad (85)$$

Diese Übereinstimmung gilt bei gleichen Zahlenwerten für die Scherrate und die Frequenz.

In späteren Arbeiten wurde diese Relation für diverse Spezialfälle angepasst oder unter bestimmten Voraussetzungen ein mathematischer Zusammenhang hergestellt [51].

2.4.2 Laun-Regel

Einen analogen Zusammenhang hat Laun für den ersten Normalspannungskoeffizienten und den Speichermodul entdeckt [38].

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{2 \cdot G'(\omega)}{\omega^2} \left[1 + \left(\frac{G'}{G''} \right)^2 \right]^{0,7} \quad (86)$$

Diese Gleichung kann vereinfacht dargestellt werden:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{G'(\omega)}{\omega^2} \right) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \left(\frac{N_1(\dot{\gamma})}{2 \cdot \dot{\gamma}^2} \right) \quad (87)$$

Für kleine Frequenzen beziehungsweise kleine Scherraten entsprechen sich die Absolutwerte des Quotienten aus erster Normalspannungsdifferenz dividiert durch die Scherrate und des Quotienten aus Speichermodul dividiert durch die Frequenz wie in Gleichung (87) dargestellt.

2.4.3 Cole-Cole-Plot

Der Cole-Cole-Plot – ursprünglich aus der Physik stammend – stellt eine Auftragung des Imaginärteils gegen den Realteil komplexer Zahlen dar.

Beim Maxwell-Modell gilt:

$$G'' = \sqrt{G' \cdot (G - G')} \quad (88)$$

In erster Näherung kann mit dem Cole-Cole-Plot überprüft werden, ob Messdaten mit dem Maxwell-Modell beschrieben werden können. Bei der Auftragung von G'' gegen G' muss sich in dem Fall, analog zu Abbildung 20, ein Halbkreis mit dem Durchmesser G ergeben.

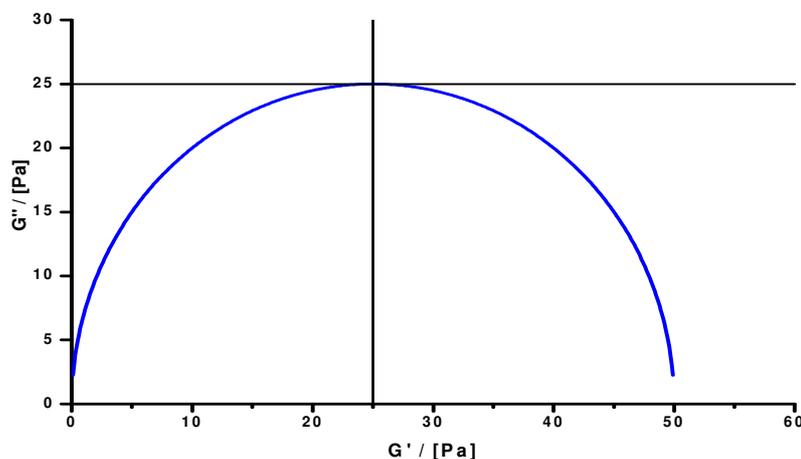


Abbildung 20: Cole-Cole-Plot

2.5 Reptationstheorie

Grundsätzlich wird bei der Reptationstheorie ein einzelnes Molekül betrachtet, dessen Beweglichkeit durch die Umgebung vorgegeben ist. Andere Moleküle in der Umgebung bilden Hindernisse, denen das betrachtete Molekül ausweichen muss.

Damit bildet sich ein Korridor, der das Molekül umhüllt und durch den es sich bewegen kann. Dieser Korridor ist neben der Umgebung auch von der Struktur des betrachteten Moleküls abhängig. Eine Fortbewegung kann nur durch Reptation (schlangenförmige Fortbewegung) erfolgen, die durch die Zeitkonstante $\lambda_{\text{Reptation}}$ festgelegt ist. Sie entspricht der Zeit, die das Molekül benötigt, den Korridor zu verlassen. Die Triebkraft dieser Bewegung kann die Brownsche Molekularbewegung oder auch eine von außen einwirkende Kraft sein.

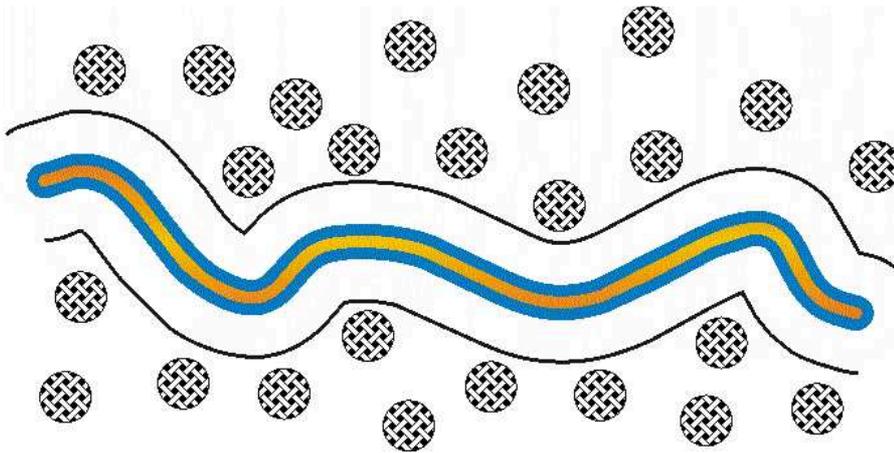


Abbildung 21: Fadenförmige Mizelle in einem Korridor eines Netzwerks

In Abbildung 21 ist eine fadenförmige Mizelle dargestellt, die sich entlang eines Korridors durch ein Netzwerk bewegt. Die Hindernisse im Netzwerk (durch andere fadenförmige Mizellen) sind unabhängig von der Ausrichtung der Mizellen, die auch parallel zum Korridor liegen können, durch die gefüllten Kreise dargestellt.

Mit einer linearen Zustandsgleichung vom Maxwell-Typ können über den Relaxationsmodul $G(t, \gamma)$ und die Viskosität $\eta(\infty, \dot{\gamma})$ die makroskopischen Eigenschaften beschrieben werden.

Der zeitliche Verlauf des Relaxationsmoduls ist dabei unabhängig von der Deformation.

$$G(t, \gamma) = G(t) \quad (89)$$

Im Ruhezustand, also zum Zeitpunkt $t=0$, gilt

$$G(t=0) = G_0 \quad (90)$$

Die Viskosität ist im linear-viskoelastischen Bereich unabhängig von der auf die Probe wirkenden mechanischen Belastung und wird durch die Nullviskosität beschrieben.

$$\eta(\infty, \dot{\gamma}) = \eta_0 \quad (91)$$

Der zeitliche Verlauf wird analog zum Relaxationsmodul bestimmt.

$$\eta(t, \dot{\gamma}) = \eta(t) \quad (92)$$

Zusätzlich wird noch ein Relaxationsexponent [41][42] ε für die Zeitkonstante λ_ε eingeführt. Damit kann das zeitliche Verhalten der Schubspannung τ_{12} beschrieben werden.

$$\tau_{12} = \tau_0 \cdot e^{-\left(\frac{t}{\lambda_\varepsilon}\right)^\varepsilon} \quad (93)$$

Mit dem Hookschen Gesetz (10) folgt daraus

$$G(t) = \frac{\tau_{12}(0) \cdot e^{-\left(\frac{t}{\lambda_\varepsilon}\right)^\varepsilon}}{\gamma_{12}} = G_0 \cdot e^{-\left(\frac{t}{\lambda_\varepsilon}\right)^\varepsilon} \quad (94)$$

Im Falle reiner Reptation kann das System ausschließlich einer Bewegung entlang des Korridors folgen. Sofern fadenförmige Mizellen eine wesentlich größere mittlere Lebensdauer haben als die Reptationszeit ($\lambda_{\text{Break}} \gg \lambda_{\text{Reptation}}$), können sie mit Polymeren gleichgesetzt werden. In diesem Fall wird der Relaxationsexponent $\varepsilon=0,25$ gesetzt [22].

$$G(t) = G_0 \cdot e^{-\left(\frac{t}{\lambda_{\text{Reptation}}}\right)^{0,25}} \quad (95)$$

Das Relaxationsverhalten ist bei der reinen Reptation mit einem Relaxationszeitspektrum verbunden. Daher kann es nicht mit einem Ein-Moden Maxwell-Modell, sondern nur durch ein Multi-Moden Maxwell-Modell beschrieben werden [21][50].

Diese Theorie wurde von Cates für physikalische Vernetzungen mit Kettenbrüchen und Rekombination modifiziert [7][8][9] und gilt somit auch für Netzwerke aus fadenförmigen Mizellen. Neben der Reptationszeit gewinnt die Lebenszeit der

Mizellen an Bedeutung, die im Gegensatz zur oben genannten Beschreibung deutlich kleiner als die Reptationszeit ($\lambda_{\text{Break}} \ll \lambda_{\text{Reptation}}$) ist.

Durch den Bruch der Mizelle wird der zur Fortbewegung benötigte Korridor kürzer. Die restlichen Fragmente bewegen sich durch ihren eigenen Korridor. Die verbleibenden Fragmente verlieren jedoch die Information über die ursprünglich ausgeübte Kraft, der sie durch ihre Reptation ausweichen wollten. Damit erfolgt die Relaxation mit dem Bruch der Mizelle. Da die Lebensdauer deutlich kleiner als die Reptationszeit ist, folgt daraus eine monoexponentielle Schubspannungsrelaxation entsprechend des Ein-Moden-Maxwell-Modells. Der in Gleichung (93) eingefügte Relaxationsexponent hat damit den Wert $\varepsilon=1$ Gleichung (94) vereinfacht sich zu:

$$G(t) = G_0 \cdot e^{-\left(\frac{t}{\lambda}\right)} \quad (96)$$

Die Relaxationszeit λ entspricht dem geometrischen Mittel aus mittlerer Lebensdauer der Mizellen und der Reptationszeit.

$$\lambda = \sqrt{\lambda_{\text{Break}} \cdot \lambda_{\text{Reptation}}} \quad (97)$$

Wenn die Lebensdauer und die Reptationszeit in der gleichen Größenordnung sind ($\lambda_{\text{Break}} \cong \lambda_{\text{Reptation}}$), muss der Relaxationsexponent angepasst werden. Er bewegt sich dann in einem Intervall zwischen 0,25 und 1 ($\varepsilon \in [0,25; 1]$).

Das entspricht einem breiten Relaxationszeitspektrum analog zu den Polymeren. Es kann mit dem Ein-Moden-Maxwell-Modell beschrieben werden, wenn n verschiedene Relaxationszeiten angenommen werden, auf die jeweils das Ein-Moden-Maxwell-Modell angewandt wird. Das Gesamtverhalten wird durch die Summe beschrieben.

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G(t)_i \cdot e^{-\left(\frac{t}{\lambda_i}\right)} \quad (98)$$

Damit beschreibt die Reptationstheorie den Zusammenhang zwischen der Kinetik der Mizellen und ihren rheologischen Parametern entsprechend des Maxwell-Modells. Nicht-lineare Effekte können mit dieser Theorie jedoch nicht beschrieben werden.

2.6 Strömungsdoppelbrechung

„Einfache“ Lichtbrechung tritt auf, wenn das Licht eine Phasengrenze zwischen zwei Medien unterschiedlicher optischer Dichte durchquert. Dabei wird der Lichtstrahl entsprechend des Snellius'schen Brechungsgesetzes (99) in das optisch dichtere Medium hinein gebrochen [28].

$$n_1 \cdot \sin(\alpha_{\text{Einfall}}) = n_2 \cdot \sin(\alpha_{\text{Ausfall}}) \quad (99)$$

Unter Doppelbrechung versteht man die durch Anisotropie einer Substanz hervorgerufene Aufteilung eines Lichtstrahles in zwei Teilstrahlen:

- den ordentlichen Strahl, dessen elektrischer Feldvektor senkrecht zur optischen Achse verläuft und
- den außerordentlichen Strahl, dessen elektrischer Feldvektor auch parallele Anteile zur optischen Achse aufweist.

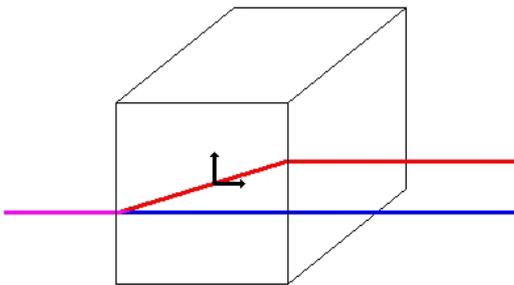


Abbildung 22: Durch Doppelbrechung hervorgerufene Strahlteilung

Diese Strahlteilung, wie sie in Abbildung 22 dargestellt ist, beruht auf der Wechselwirkung des elektrischen Feldvektors des Lichtes mit der elektrischen Umgebung der Materie. Anhand des Alkans in Abbildung 23 ist anschaulich dargestellt, dass ein in der Abbildung senkrecht stehender E-Vektor (blau) überwiegend mit C-H-Bindungen wechselwirkt, während ein dazu senkrecht ausgerichteter E-Vektor (rot) überwiegend mit C-C-Bindungen interagiert.

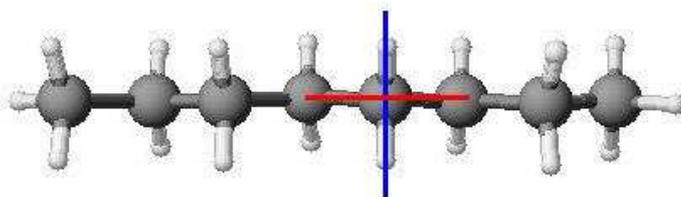


Abbildung 23: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Wechselwirkungen je nach Ausrichtung des elektrischen Feldvektors

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie kann zwei Effekte hervorrufen [36]:

- eine Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit und daraus resultierend eine Phasenverschiebung zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl nach dem Durchgang durch die Materie (Abbildung 24 links)
- eine Änderung der Intensität nach dem Durchgang durch die Materie (beispielsweise durch Adsorption oder durch Streuung) (Abbildung 24 rechts).

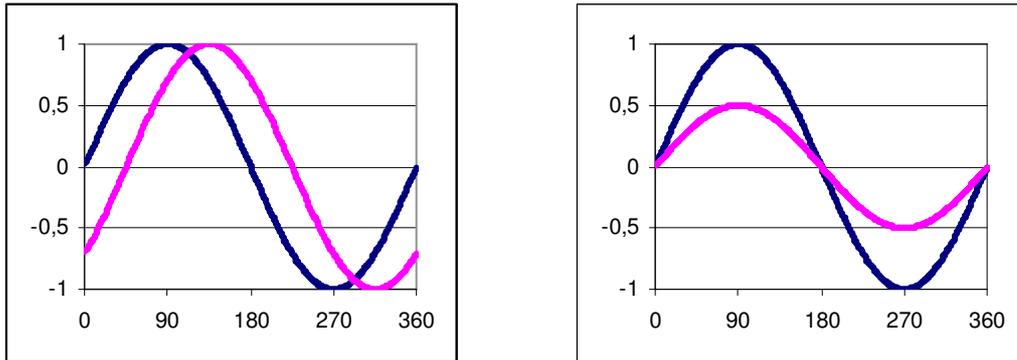


Abbildung 24: Auswirkungen der Doppelbrechung (links: Phasenverschiebung) und des Dichroismus (rechts: Intensitätsänderung)

Die Brechzahl (oder der Brechungsindex) kann mathematisch in diese beiden Effekte, die Phasenverschiebung n' als Realteil und die Intensitätsänderung n'' als Imaginärteil der Brechzahl, zerlegt werden [20].

$$n = n' + in'' \quad (100)$$

In einem Medium (beispielsweise in einem Kristall) breitet sich Licht entlang der drei Hauptachsen jeweils mit einer spezifischen Geschwindigkeit aus.

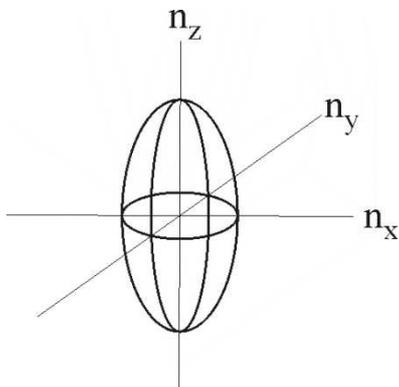


Abbildung 25: Rotationsellipsoid mit den eingezeichneten Hauptachsen und den zugehörigen Brechzahlen

Als Maßeinheit wird die Brechzahl n_x , n_y und n_z (siehe Abbildung 25) angegeben, die das Verhältnis zwischen Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes im Medium entlang der Hauptachse v_x , v_y und v_z und im Vakuum c angibt.

$$n = \frac{c}{v} \quad (101)$$

Wenn alle drei Brechzahlen gleich sind, ist das Medium optisch isotrop. Unterscheidet sich mindestens eine der Brechzahlen ($n_I \neq n_{II}$), so ist das Medium anisotrop und es kann eine Abweichung der Ausbreitungsgeschwindigkeit und der Intensität des Lichtes in Abhängigkeit der Einstrahlrichtung gemessen werden.

Die Differenz der Eigenwerte der Phasenverschiebung entspricht der Doppelbrechung und die der Intensitätsänderung entspricht dem Dichroismus [20].

$$\begin{aligned} \Delta n' &= |n'_I - n'_{II}| \Rightarrow \text{Doppelbrechung} \\ \Delta n'' &= |n''_I - n''_{II}| \Rightarrow \text{Dichroismus} \end{aligned} \quad (102)$$

Werden viele optisch anisotrope Teilchen betrachtet, die sich im Raum frei bewegen können, so kann nur eine statistische Verteilung gemessen werden, die einem optisch isotropen Medium entspricht [20].

Bei geeigneten physikalischen Eigenschaften der Partikel kann durch äußere Kräfte eine Orientierung der Teilchen herbeigeführt werden. Die Ausrichtung im magnetischen [58] oder elektrischen Feld [11][18] wird zur Messung der Magnetbeziehungweise Elektrodoppelbrechung genutzt. Die Spannungsdoppelbrechung beruht auf dem Anlegen einer mechanischen Spannung und wird häufig bei der Werkstoffprüfung [27] verwendet.

Wie in Abbildung 26 dargestellt, beruht die Strömungsdoppelbrechung auf einem externen Strömungsfeld, in dem sich anisometrische Partikel (beispielsweise stäbchenförmige Mizellen) ausrichten. In allen Fällen ist vorauszusetzen, dass die Orientierung anhand der physikalischen Eigenschaft mit der Hauptachse der Brechzahl übereinstimmt [20].

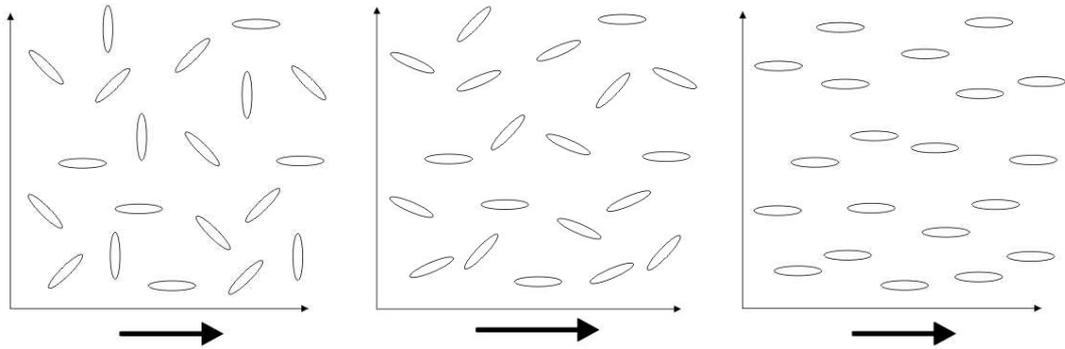


Abbildung 26: Ausrichtung anisometrischer Partikel im Strömungsfeld

völlig statistische Verteilung

teilweise Orientierung

völlige Orientierung

Der Ausrichtung im Strömungsfeld steht die Brownsche Molekularbewegung entgegen, die eine vollständige Ausrichtung, wie im rechten Teil von Abbildung 26 dargestellt, verhindert.

Die Ausrichtung der Partikel kann über den Auslöschwinkel χ beschrieben werden, der eine Funktion der Scherrate der angelegten Strömung ist. In Abbildung 27 ist der Auslöschwinkel zwischen Hauptachse des Partikels n_I und Strömungsrichtung bei einer vorgegebenen Scherrate in einer Couette-Messzelle eingezeichnet[33].

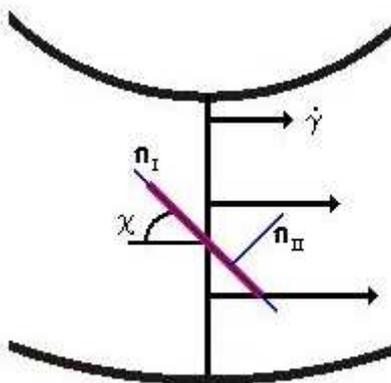


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Auslöschwinkels

Der Auslöschwinkel ist mit der Rotationsdiffusionskonstante D_R verknüpft. Für kleine Scherraten gilt nach Peterlin und Stuart der einfache Zusammenhang [11]

$$\chi(\dot{\gamma}) = \frac{\pi}{4} - \frac{\dot{\gamma}}{12D_R} \quad (103)$$

Die Rotationsdiffusionskonstante der Partikel kann über geometrische Daten (dem Verhältnis der beiden Halbachsen p und der Länge des Partikels L) und der Viskosität des Lösemittels beschrieben werden [6][45].

$$D_R = \frac{3kT}{\pi\eta L} \left(\ln(p) - 0,76 + 7,5 \left(\ln\left(\frac{1}{2p}\right) - 0,27 \right)^2 \right) \quad (104)$$

Somit können aus der Messung des Auslöschwinkels bei kleinen Scherraten Informationen zur Geometrie der Partikel erlangt werden.

2.6.1 Spannungsoptische Regel

Unter der Bedingung, dass die Hauptachsen des Brechungsindextensors mit den Hauptspannungsachsen die gleiche Ausrichtung haben, gibt es einen mathematischen Zusammenhang über einen stoffspezifischen spannungsoptischen Koeffizienten [33].

$$\Delta n = C \cdot \Delta \tau \quad (105)$$

Damit können rheologische Größen mit dem Orientierungswinkel korreliert werden [34].

$$\tau_{21} = \frac{\Delta n}{2C} \cdot \sin(2\chi) \quad (106)$$

$$\tau_{11} - \tau_{22} = N_1 = \frac{\Delta n}{C} \cdot \cos(2\chi) \quad (107)$$

Durch die Kombination von (106) und (107) gibt es eine direkte Verknüpfung der rheologischen Daten mit dem Orientierungswinkel [40][59].

$$\tan(2\chi) = \frac{2\tau_{21}}{N_1} \quad (108)$$

Humbert und Decruppe haben die Gültigkeit der spannungsoptischen Regel für ein CTAB/NaSal-System nachgewiesen [32].

3 Experimentelles

In ausführlichen Vorversuchen wurden von Peter Fischer Kombinationen aus einer Matrix mit mehreren Tensiden und mehreren Salzen in jeweils unterschiedlichen Konzentrationen getestet[17]. Dabei wurde ein Kriterienkatalog aufgestellt, dem die ausgewählten Tensidsysteme genügen mussten. Folgende messtechnische Parameter und Stoffeigenschaften waren zu beachten.

- lineares Verhalten bei Oszillationsdeformationsversuchen
- Übereinstimmung mit dem Ein-Moden Maxwell-Modell bei Frequenzoszillationsversuchen
- Relaxationszeit im Frequenzoszillationsversuch durch die Messdaten dargestellt ($\lambda^{-1} = \omega$ mit $\omega \in [10^{-3}; 10^3] \text{s}^{-1}$ (Messbereich des Rheometers))
- Plateaubildung des Speichermoduls bei hohen Frequenzen
- Messbarkeit der Nullviskosität im Scherratenversuch im linearen Bereich
- Plateaubestimmung der Schubspannung im nicht-linearen Bereich bei hohen Scherraten möglich
- Messung der ersten Normalspannungsdifferenz möglich
- kein Schäumen bei hohen Scherraten oder bei hohen Deformationen
- keine scherinduzierten Phasenübergänge
- niedriger Krafft-Punkt (unterhalb 20°C)

Zwei Tensid/Gegenion-Systeme, die auch in dieser Arbeit verwendet werden, entsprechen den Anforderungen:

- a) Hexadecyl-pyridinium-chlorid (Cetyl-pyridinium-chlorid, CPyCl) und Natriumsalicylat (NaSal) im Verhältnis von 100 mmol/L zu 250 mmol/L \Rightarrow im Folgenden als „CPyCl100/NaSal250“ bezeichnet.
- b) Hexadecyl-trimethyl-ammonium-bromid (Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid, CTAB) und Natriumsalicylat (NaSal) im Verhältnis von 60 mmol/L zu 350 mmol/L \Rightarrow im Folgenden als „CTAB60/NaSal350“ bezeichnet.

3.1 Verwendete Chemikalien

3.1.1 Hexadecyl-trimethyl-ammonium-bromid

Alternative Namen: Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid

CTAB

HTAB

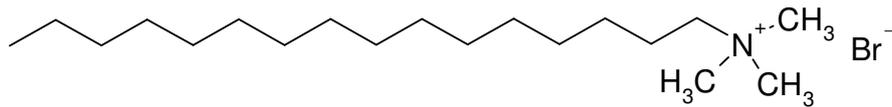


Abbildung 28: Strukturformel CTAB

Hersteller: AMRESCO

High Purity Grade: >99%

Molgewicht 364,09 g/mol

Hersteller: Merck-Schuchardt

Zur Synthese: >97%

3.1.2 Hexadecyl-pyridinium-chlorid

Alternative Namen: Cetyl-pyridinium-chlorid

CPyCl

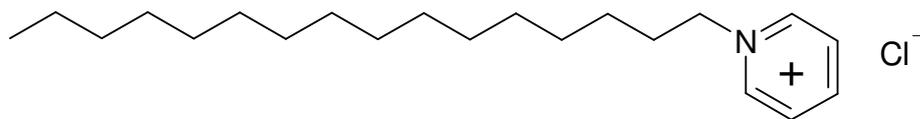


Abbildung 29: Strukturformel CPyCl

Hersteller: Fluka

Purum: >98%

Molgewicht 358,01 g/mol

3.1.3 Natriumsalicylat

Alternative Namen NaSal

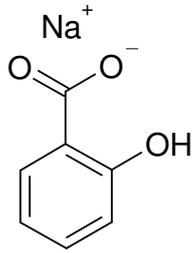


Abbildung 30: Strukturformel NaSal

Hersteller: BDH Prolabo Chemikalien

RECTAPUR: 99,8%

3.2 Probenpräparation

Für beide Tensidsysteme wird Reinstwasser⁴ in einem Becherglas unter Rühren auf 60°C – 70°C erhitzt und das Tensid unter starkem Rühren langsam hinzugefügt. Im Anschluss wird Natriumsalicylat langsam zugegeben. Die stark schäumende Lösung wird mindestens 30 Minuten gerührt. Nachdem die Probe abgekühlt ist, ruht sie zur Einstellung des Gleichgewichts mindestens 48 Stunden. In dieser Zeit rahmen die Bläschen auf und der Schaum zerfällt. Die Einwaagen für das Tensid und das Salz sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Einwaagen zum Ansetzen der Lösungen

Substanz	Molgewicht	Einwaage
Cetyltrimethylammoniumbromid 60 mmol/L	364,09 g/mol	5,461 ± 0,001 g
Cetylpyridiniumchlorid 100 mmol/L	358,01 g/mol	8,950 ± 0,001 g
Natriumsalicylat 250 mmol/L	160,11 g/mol	10,007 ± 0,001 g
Natriumsalicylat 350 mmol/L	160,11 g/mol	14,010 ± 0,001 g

⁴ ELGA Purelab Ultra Reinstwassersystem

3.3 Gerätebeschreibung [56]

Die Messungen der rheologischen Parameter wurden mit einem Advanced Rheometric Expansion System (kurz: ARES) der Firma TA Instruments durchgeführt. Dieses Rheometer kann Messungen mittels statischer oder dynamischer Scherung ausführen. Dazu wird eine Scherung über den Motor erzeugt und das resultierende Drehmoment am Transducer (Force Rebalance Transducer with Normal Force FRTN1 = kraftkompensierender Messwertwandler mit Normalkraftmessung) gemessen. Die Deformationsamplitude und die Deformationsfrequenz wird über die Steuersoftware (TA Orchestrator Version V7.0.8.23) vorgegeben. In Abbildung 31 ist im rechten Bild der schematische Aufbau des Rheometers dargestellt.

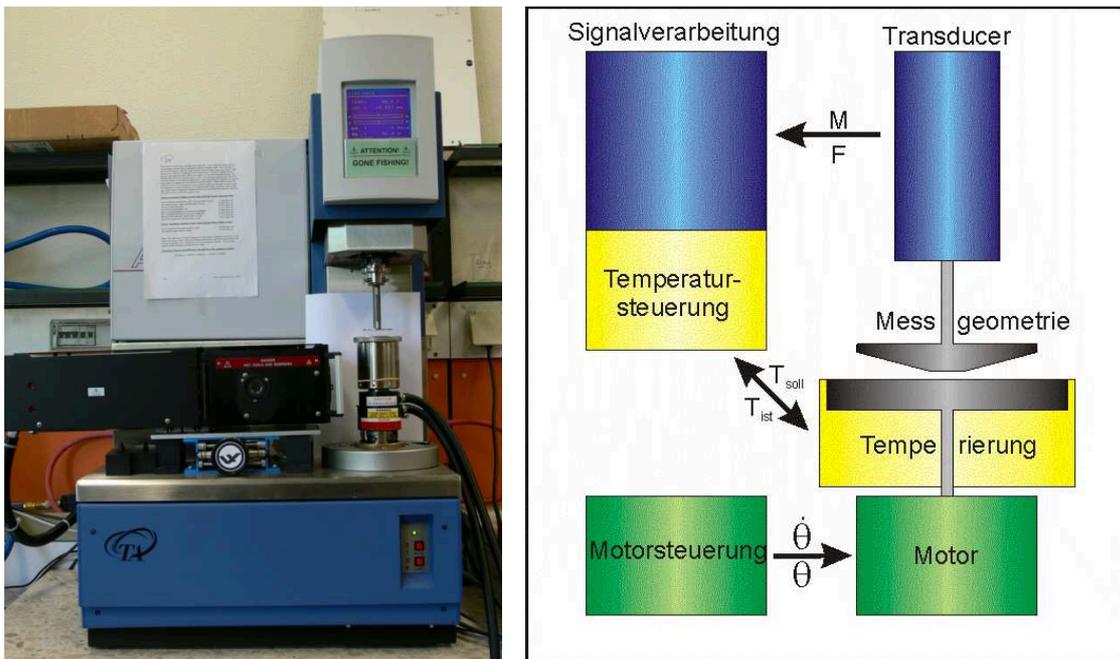


Abbildung 31: links: Foto des ARES

rechts: Schematischer Aufbau

Im dynamischen Modus oszilliert der Motor symmetrisch um eine Nullposition, die maximal um $\pm 0,5$ rad abweicht. Durch die Software wird eine Auslenkung vorgegeben und die resultierende Deformation und das Drehmoment gemessen.

Tabelle 2: Spezifikationen des Motors [56]

Parameter	Dynamischer Modus	Statischer Modus
Auslenkwinkel	0,005 – 500 mrad	nicht verfügbar
Frequenzbereich	$1 \cdot 10^{-3} - 500 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$	nicht verfügbar
Rotationsgeschwindigkeit	nicht verfügbar	$2 \cdot 10^{-6} - 200 \text{ rad/s}$

Im statischen Modus werden über den Motor eine Scherrate und eine Drehrichtung vorgegeben. Gemessen werden die tatsächlich anliegende Scherrate, das Drehmoment und die Normalkraft.

Der Transducer hat zwei Messbereiche für die Bestimmung des Drehmoments, die manuell oder automatisch gewechselt werden können. Die Spezifikationen des Transducers sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Spezifikation des Messwertaufnehmers [56]

(kursive Angabe: Umrechnung in das SI-System)

Drehmoment	
kleiner Messbereich	0,002 – 20 g·cm <i>= $1,96 \cdot 10^{-7} - 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}$</i>
großer Messbereich	1 – 1000 g·cm <i>= $9,81 \cdot 10^{-5} - 9,81 \cdot 10^{-2} \text{ Nm}$</i>
maximale Arbeitsfrequenz	200 rad/s
Normalkraft	
Messbereich	2 – 2000 gmF <i>= $1,96 \cdot 10^{-2} - 19,6 \text{ N}$</i>

Die Temperatur kann über ein Wasserbad (für die Couette-Zellen oder für die selbst angefertigten Platten), über ein Peltier-Element oder über einen Heißluftofen (beide für Kegel/Platte- oder Platte/Platte-Geometrien) gesteuert werden. Dafür gibt es mehrere Temperatursensoren (Platinum Resistance Thermometers PRT), die in Verbindung mit der Steuersoftware und einem Julabo-Thermostat (FS18 MW) einen Regelkreis bilden.

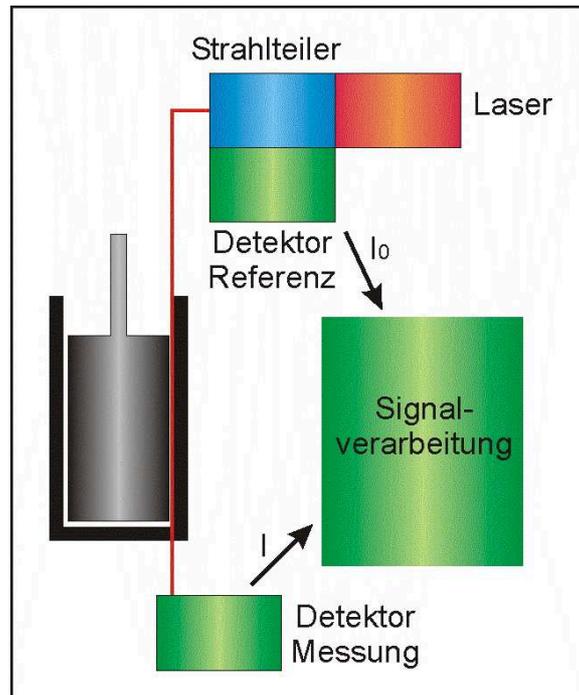
Die Rohdaten für Drehmoment, Schubspannung und Normalkraft können über eine externe 12 Bit Datenerfassungsbox (NI DAQ-Pad 6020E) aufgezeichnet werden.

3.4 OAM (Optical Analysis Module)

Das optische Analyse-Modul kann optional an das ARES montiert werden und dient der Messung des Dichroismus und der Doppelbrechung von Proben. Mit Hilfe des Rheometers kann eine Scherströmung angelegt werden und damit beispielsweise die Strömungsdoppelbrechung beobachtet werden.



Abbildung 32: Anbau des OAM



Schematischer Aufbau des OAM

In Abbildung 32 ist neben einem Foto des OAM der schematische Aufbau dargestellt. Es gibt drei hervorzuhebende Baugruppen: die optische Messgeometrie, den Laser und die Detektoren mit der zugehörigen Auswerteeinheit. Für das OAM gibt es sowohl eine Platte/Platte- als auch eine Couette-Geometrie. Die Platten und der Boden des Couette-Bechers bestehen aus Quarzglas, damit der Laserstrahl die Messgeometrie passieren kann. Der Laser dient als Quelle für einen kollimierten Lichtstrahl. Dieser durchläuft am Ausgang des Lasers einen linearen Polarisationsfilter. Vor dem Strahlteiler, der den Laserstrahl in einen Messstrahl und einen Referenzstrahl aufteilt, durchläuft das Licht ein rotierendes $\lambda/2$ -Plättchen. Das $\lambda/2$ -Plättchen hat bei linear polarisiertem Licht außer der Änderung des Vorzeichens keinen Einfluss. Durch die Rotation wird jedoch mit der doppelten Frequenz rotierendes polarisiertes Licht erzeugt. Der Referenzstrahl durchquert vor dem Detektor erneut einen linearen Polarisationsfilter. Dadurch wird der Lichtstrahl mit der Rotationsgeschwindigkeit

moduliert. Das ermöglicht durch die beiden Detektoren (Referenz und Messung) eine lock-in Verstärkung. Der Messstrahl wird nach dem Strahlteiler umgelenkt, durch die optische Messgeometrie geleitet und trifft auf den Messdetektor. Bei der Messung der Doppelbrechung wird vor den Detektor noch ein zirkularer Polarisationsfilter geschaltet.

In der Signalverarbeitungseinheit wird nach den Gleichungen (109) und (110) aus der Intensität des Referenzsignals I_0 und des Messsignals I der Dichroismus beziehungsweise die Doppelbrechung berechnet.

$$I = I_0 \begin{pmatrix} 1 + \sin\left(2\pi \cdot \Delta n' \cdot \frac{d}{\lambda}\right) \cdot \sin(2\chi) \cdot \cos(4\omega \cdot t) \\ + \sin\left(2\pi \cdot \Delta n' \cdot \frac{d}{\lambda}\right) \cdot \cos(2\chi) \cdot \sin(4\omega \cdot t) \end{pmatrix} \quad (109)$$

$$I = I_0 \begin{pmatrix} 1 + \tanh\left(2\pi \cdot \Delta n'' \cdot \frac{d}{\lambda}\right) \cdot \sin(2\chi) \cdot \sin(4\omega \cdot t) \\ + \sin\left(2\pi \cdot \Delta n'' \cdot \frac{d}{\lambda}\right) \cdot \cos(2\chi) \cdot \cos(4\omega \cdot t) \end{pmatrix} \quad (110)$$

3.5 Messgeometrien

Abhängig von der zu untersuchenden Probe können unterschiedliche Messgeometrien genutzt werden. Für Gele und höher viskose Proben stehen Kegel/Platte- und Platte/Platte-Geometrien mit einem Durchmesser von 50 mm zur Verfügung.

Niederviskose Proben werden in einer Couette-Zelle mit einem Volumen von 15 mL (innerer und äußerer Durchmesser: 32 mm / 34 mm; Zylinderlänge: 33,4 mm) oder 4 mL (innerer und äußerer Durchmesser: 16,5 mm / 17 mm; Zylinderlänge: 13,2 mm) vermessen. Liegt die Viskosität im Bereich von Wasser, also in der Größenordnung von 1 mPas, kann auf ein Doppelwand-Couette-System zurückgegriffen werden.

Für optische Messungen gibt es ein Platte/Platte-System aus Quarzglas (Durchmesser 32 mm) und ein Couette-System (innerer und äußerer Durchmesser: 30 mm / 34 mm; Zylinderlänge: 20 mm) mit einem Boden aus Quarzglas.

Die verwendeten Geometrien werden im Folgenden kurz beschrieben.

3.5.1 Kegel/Platte

Das Kegel/Platte-Messsystem besteht aus einer Platte, die mit dem Motor verbunden ist und einem Kegel, der mit dem Transducer verbunden ist. Die wichtigen Parameter sind in Abbildung 33 dargestellt. Der Öffnungswinkel β des Kegels beträgt üblicherweise $1^\circ - 4^\circ$ (beziehungsweise $0,02 \text{ rad} - 0,08 \text{ rad}$). Die zur Verfügung stehenden Titan-Kegel haben einen Winkel von $0,02 \text{ rad}$ beziehungsweise $0,0404 \text{ rad}$. Der Radius beträgt in beiden Fällen 25 mm .

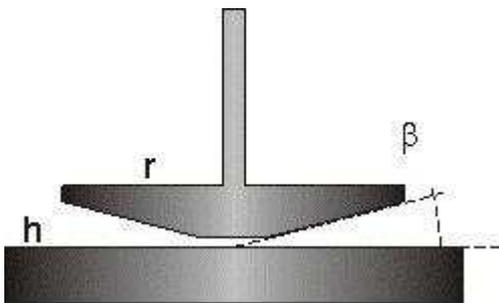


Abbildung 33: Kegel/Platte-Messgeometrie

Aus den Abmessungen der Messgeometrie können in Verbindung mit den Messwerten die rheologischen Daten berechnet werden.

Die Schubspannung ergibt sich aus dem gemessenen Drehmoment (Nm) und der dritten Potenz des Kegelradius. Dieser muss daher sehr genau bestimmt werden.

$$\tau = \frac{3}{2\pi \cdot r^3} \cdot M \quad (111)$$

Die Deformation wird aus dem Kegelöffnungswinkel (rad) und dem Auslenkwinkel (rad) berechnet.

$$\gamma = \frac{1}{\beta} \cdot \theta \quad (112)$$

Die Scherrate ist abhängig vom Kegelöffnungswinkel (rad) und der Drehzahl (1/min).

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi}{30 \cdot \beta} \cdot n \quad (113)$$

3.5.2 Couette-System

Für niederviskose Proben wird ein Couette-Messsystem verwendet. Es kommt dann zum Einsatz, wenn das Drehmoment beim Platte/Platte- oder Kegel/Platte-System zu gering ist. Um die Bildung von Taylor-Wirbeln zu minimieren, dreht sich der äußere Zylinder.

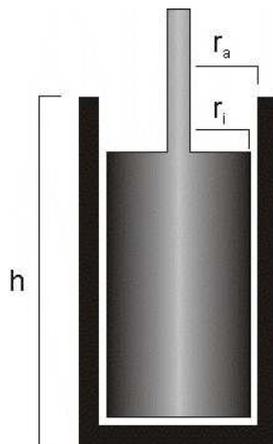


Abbildung 34: Couette-Geometrie

Der Spalt im Couette-System ist durch die Radien des inneren und äußeren Zylinders fest vorgegeben. Um lineare Strömungsverhältnisse im Spalt zu erzeugen, muss der Spalt klein sein. Das maximale Verhältnis der beiden Radien (siehe Gleichung (114)) ist in der ISO-Norm 3219 festgelegt [43].

$$\frac{r_a}{r_i} \leq 1,2 \quad (114)$$

In der vorliegenden Arbeit wird das Couette-System ausschließlich für die optischen Messungen verwendet, da bei der optischen Platte/Platte-Geometrie die Schichtdicke zu gering ist.

Die Durchmesser der beiden Zylinder betragen 34 mm und 30 mm. Damit beträgt das Durchmesser Verhältnis 1,13 bei einer Spaltbreite von 2 mm.

3.6 Messmethoden

Die Messverfahren können in zwei Klassen unterteilt werden – statische und dynamische Messungen. Bei den statischen Messungen wird eine konstante Belastung vorgegeben. Bei dynamischen Messungen wird die Messgröße kontinuierlich verändert, zum Beispiel in Form einer Sinusschwingung.

Bei der Beschreibung der Messmethoden werden jeweils die Grenzen des Rheometers tabellarisch für die beiden verwendeten Geometrien (Kegel/Platte- und optisches Couette-System) angegeben.

3.6.1 Statische Messmethoden

3.6.1.1 Scherratentest

Der Scherratentest ist eine statische Messung, bei der eine konstante Scherrate angelegt wird. Die Scherrichtung kann im oder gegen den Uhrzeigersinn gewählt werden (siehe Abbildung 35 links). Falls sich die Probe in Bezug auf die Scherrichtung anisotrop verhält, kann die Messung, wie in Abbildung 35 rechts, in beide Drehrichtungen für einen Messpunkt erfolgen.

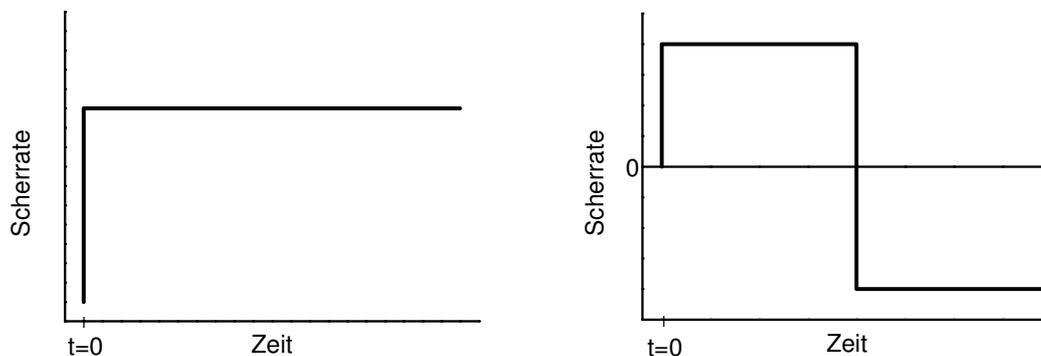


Abbildung 35: Möglichkeiten der Vorgabe der Scherrate beim Scherratentest

Es können sowohl die Viskosität als auch die Normalkraft detektiert werden. Die Messung wird für unterschiedliche Scherraten wiederholt, um das Verhalten der Viskosität zu beschreiben. Die Messdauer für jeden Messpunkt und die Zeit zwischen zwei Messpunkten kann in der Steuersoftware vorgegeben werden. In Abbildung 36 wird links der Verlauf der Viskosität bei verschiedenen Scherraten im Falle des rein

newtonschen Verhaltens wiedergeben. Auf der rechten Seite dieser Abbildung ist der Verlauf bei strukturviskosem Verhalten zu sehen.

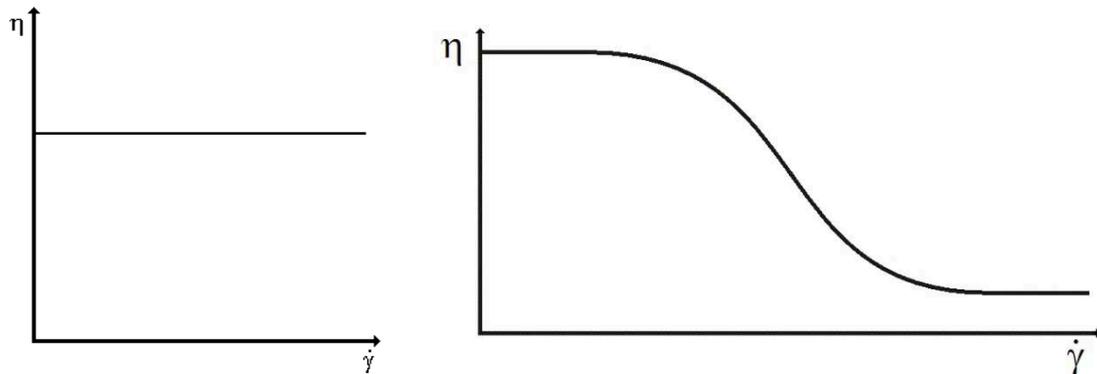


Abbildung 36: Verlauf der Viskosität bei unterschiedlichen Scherraten für links: newtonsches Verhalten rechts: Strukturviskosität

Die Steuersoftware setzt in Abhängigkeit der verwendeten Messgeometrie die in Tabelle 4 dargestellten Grenzen für die Scherrate.

Tabelle 4: Grenzen der Scherrate beim ARES-Rheometer für einen Scherratentest

Geometrie	Minimale Scherrate	Maximale Scherrate
Kegel/Platte, Ø 50mm, $\beta=0,02$ rad	$1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
Couette, optisch	$1,81 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$1,81 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$

Aus dem Scherratentest können Messfehler (beispielsweise Taylor-Wirbel, Schaumbildung, scherinduzierte Phasen oder Probenaustrag) erkannt werden, wenn man das grundsätzliche Verhalten der Probe bereits kennt.

Zum Vergleich der Daten, werden die Achsen normiert. Durch die Multiplikation mit der Relaxationszeit ergeben sich die dimensionslose normierte Frequenz ζ und die dimensionslose normierte Scherrate χ .

$$\begin{aligned} \zeta &= \omega \cdot \lambda \\ \chi &= \dot{\gamma} \cdot \lambda \end{aligned} \tag{115}$$

Die Scherviskosität und die komplexe Viskosität werden durch Division durch die Nullviskosität ebenfalls normiert. Dies wird durch den Index n dargestellt.

$$\eta_n(\chi) = \frac{\eta(\dot{\gamma})}{\eta(0)}$$

$$\left| \eta^* \right|_n(\zeta) = \frac{\left| \eta^* \right|(\omega, \gamma)}{\left| \eta^* \right|(0,0)} \quad (116)$$

3.6.2 Dynamische Testmethoden

Bei dynamischen Messungen werden unabhängig von der Frequenz jeweils 2^{11} Messpunkte aufgenommen. Durch den Zeitbedarf für eine einzelne Messung bedarf es zur Sammlung dieser 2048 Datensätze bei hohen Frequenzen mehrerer kompletter Schwingungen. Bei Frequenzen unter 2 rad/s genügt ein einzelner Zyklus der sinusförmigen Schwingung, während bei Frequenzen bis zu 500 rad/s bis zu 64 komplette Zyklen herangezogen werden. Das entspricht lediglich 32 Messpunkten pro Zyklus beziehungsweise einem Abstand von knapp 16 rad. Auch bei sehr niedrigen Frequenzen wird mindestens ein kompletter Zyklus zur Berechnung benötigt. Damit ist die Messdauer umgekehrt proportional zur Frequenz der Messung.

Die Signalverarbeitungseinheit des ARES-Rheometers führt eine digitale Kreuzkorrelation der gemessenen Daten durch. Dazu werden die Amplitude und die Phasenverschiebung der Messdaten mit der induzierten Deformation und Spannung verglichen. Diese Daten werden in Relation zu zwei Sinuskurven gesetzt, die um 90° phasenverschoben sind. Am Ende der Rechnung erhält man ein Vektordiagramm analog zu Abbildung 16 (Kapitel 2.3.4), aus dem sich dann die Moduln und die Phasenverschiebung ermitteln lassen.

3.6.2.1 Amplitudentest

Bei einem Amplitudentest wird für einen einzelnen Messpunkt eine konstante Deformationsamplitude über die Zeit der Datenaufnahme (siehe 3.6.2) vorgegeben. Die jeweils anliegende Deformation folgt aus einer sinusförmigen Schwingung, deren Frequenz für alle Messpunkte gleich bleibt.

$$\gamma(t) = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega t) \quad (117)$$

Die Messung wird dann für weitere Deformationsamplituden wiederholt, um das Verhalten des Speicher- und Verlustmoduls zu beobachten. Schematisch ist der

Versuchsablauf in Abbildung 37 wiedergegeben. Dabei bleibt die Zeitspanne zur Aufnahme der Messdaten für einen Datenpunkt unberücksichtigt.

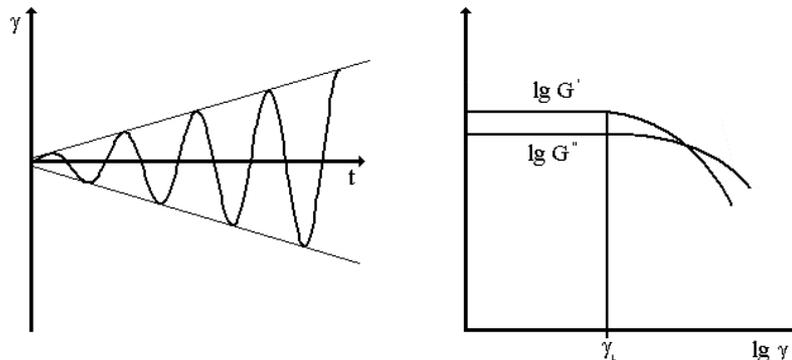


Abbildung 37: Amplituden-Test: bei konstanter Frequenz steigt die Amplitude der Deformation

Die Steuersoftware setzt in Abhängigkeit der verwendeten Messgeometrie die in Tabelle 5 dargestellten Grenzen für die Scherrate.

Tabelle 5: Grenzen der Frequenz und der Deformation für einen Amplitudentest

Geometrie	Frequenzbereich	Deformationsbereich
Kegel/Platte, Ø 50mm, $\beta=0,02$ rad	$1 \cdot 10^{-3} - 500 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^3 \%$
Couette, optisch	$1 \cdot 10^{-3} - 500 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$	$4,52 \cdot 10^{-3} - 451,56 \%$

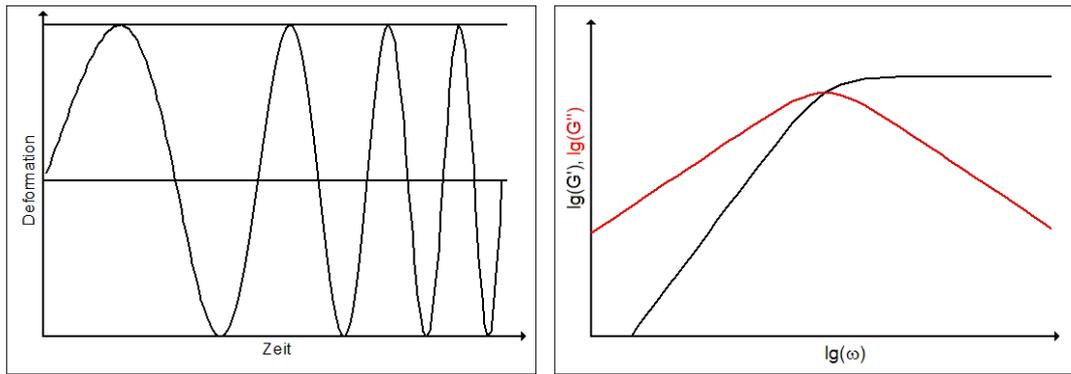
Der Amplitudentest ist wichtig, um die Grenze des linear-vikoelastischen Bereichs zu bestimmen, da diese Deformation die Grenze für Frequenz- oder Zeittests festlegt. Alternativ ist diese Grenze wichtig, um die Art der Auswertung (Maxwell-Modell oder Giesekus-Modell) festzulegen.

3.6.2.2 Frequenztest

Bei einem Frequenztest wird eine konstante Frequenz über die Zeit vorgegeben. Die jeweils anliegende Deformation folgt aus einer sinusförmigen Schwingung, deren Deformationsamplitude für alle Messpunkte gleich bleibt.

$$\gamma(t) = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega t) \quad (118)$$

Die Messung wird dann für weitere Frequenzen wiederholt, um das Verhalten des Speicher- und Verlustmoduls zu beobachten. Schematisch ist der Versuchsablauf in Abbildung 38 wiedergegeben.



**Abbildung 38: Frequenztest: bei konstanter Deformation steigt die Frequenz
rechts: doppellogarithmische Auftragung nach dem Maxwell-Modell**

Die Steuersoftware setzt in Abhängigkeit der verwendeten Messgeometrie die in Tabelle 6 aufgeführten Grenzen für die Scherrate.

Tabelle 6: Grenzen der Frequenz und der Deformation für einen Frequenztest

Geometrie	Frequenzbereich	Deformationsbereich
Kegel/Platte, \varnothing 50mm, $\beta=0,02$ rad	$1 \cdot 10^{-3} - 500 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^3 \%$
Couette, optisch	$1 \cdot 10^{-3} - 500 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$	$4,52 \cdot 10^{-3} - 451,56 \%$

Neben dem Verlauf der Moduln sind beim Frequenztest insbesondere der Schnittpunkt der beiden Moduln und das Verhältnis zueinander interessant. Der Schnittpunkt von G' und G'' wird cross-over-Punkt genannt und bezeichnet den Punkt, an dem die viskosen und elastischen Eigenschaften gleich groß sind. Der Kehrwert der cross-over-Frequenz entspricht der Relaxationszeit des Systems. Das Verhältnis von G'' zu G' , also der Verlustfaktor (siehe (29), Kapitel 2.3.4), zeigt an, ob die elastischen oder viskosen Eigenschaften überwiegen.

3.6.2.3 Zeittest

Bei einem Zeittest bleiben sowohl die Deformationsamplitude als auch die Frequenz der Sinusschwingung über die gesamte Messzeit konstant. Letztlich kann man sich die beiden zuvor genannten Testmethoden Amplitudentest und Frequenztest aus vielen verschiedenen Zeittests zusammengesetzt vorstellen.

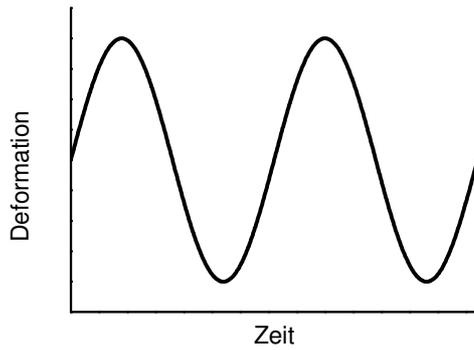


Abbildung 39: Vorgabe beim Zeittest mit konstanter Deformationsamplitude und Frequenz

Ein Zeittest kann angewandt werden um:

- a) das zeitliche Verhalten einer Probe zu messen. Dabei werden zeitabhängige Phänomene (Thixotropie und Rheopexie) beobachtet. Alternativ kann die Bildung von Netzwerken verfolgt und aus dem Schnittpunkt der beiden Moduln G' und G'' der Gelpunkt ermittelt werden.
- b) Das Erreichen des Gleichgewichtszustands einer Probe zu untersuchen. Dies kann vor allem bei langen Zeitkonstanten notwendig sein. In Abbildung 40 ist die Einstellung eines solchen Gleichgewichtes bei Erreichen eines Plateauwertes dargestellt. Aus den Plateauwerten verschiedener Zeittests kann anschließend der oben erwähnte Frequenztest zusammengesetzt werden.

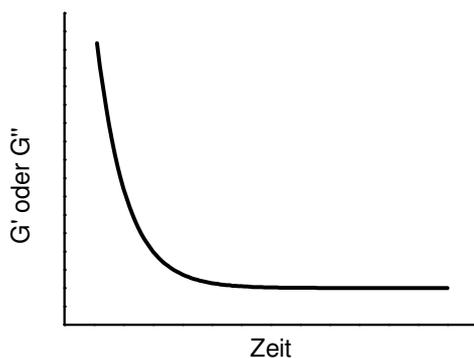


Abbildung 40: Beispiel für die Beobachtung einer Gleichgewichtseinstellung

Als Grenzen für die Frequenz und Deformationsamplitude gelten die Werte aus Tabelle 6.

3.6.3 Transiente Testmethoden

Bei transienten Testverfahren wird ein instationärer Zustand vermessen. Das kann durch die Beobachtung des Zustandes während einer Belastungsveränderung erfolgen. Sowohl ein sprunghafter Anstieg als auch ein sprunghafter Abfall der Scherbelastung erzeugt bis zur Einstellung des neuen Gleichgewichtszustandes transiente Bedingungen. Ebenso kann die Scherbelastung oszillieren und damit das System kontinuierlich auf diesen instationären Zustand reagieren.

Gemessen wird die zeitabhängige Reaktion der Probe auf die Belastungsvorgabe. Die Messung erfolgt zwischen sehr kurzen Zeitspannen im Bereich weniger Sekunden bis hin zu Stunden. Dabei ist die Samplingrate des Messwertaufnehmers bei schneller Reaktion des Systems auf die Belastungsänderung wichtig. Die Orchestrator-Software zeichnet je nach Messdauer die Messdaten circa alle 10 Millisekunden auf. Damit ist die beobachtbare Zeitskala nach unten entsprechend begrenzt, da es für eine sinnvolle Messung mehrerer Messpunkte zur Wiedergabe des Verlaufs im instationären Zustand bedarf.

3.6.3.1 Relaxationstest

Bei einem Relaxationstest wird eine Deformation vorgegeben, die sprunghaft ansteigt. Im Anschluss an diesen Deformationssprung wird die Reaktion der Probe in bis zu vier Zeitzonen mit jeweils maximal 350 Datenpunkten festgehalten.

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \gamma_0 \text{ für } t < t_2 \\ \gamma(t) &= \hat{\gamma} \text{ für } t \geq t_2 \end{aligned} \tag{119}$$



Abbildung 41: Vorgabe der Deformation (links) und gemessene Reaktion der Schubspannung (rechts) einer viskoelastischen Probe bei einem Relaxationstest

Abbildung 41 zeigt eine Deformationssprungvorgabe von einer geringen Grunddeformation der Probe auf den Maximalwert. Aus dem Verlauf der Relaxationskurve können Informationen über die Relaxationszeit des Systems gewonnen werden. Bei einer viskoelastischen Probe gehorcht die Relaxation der Schubspannung einer exponentiellen Abnahme.

$$\tau(t) = \hat{\gamma} \cdot G_0 \cdot e^{\frac{-t}{\lambda}} \quad (120)$$

Der Relaxationsmodul $G(t)$ wird direkt aus der Schubspannung und der Deformationsamplitude berechnet.

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\hat{\gamma}} \quad (121)$$

Vor dem Deformationssprung wird üblicherweise eine geringe Grunddeformation vorgegeben, um Spannungen, die durch die Probenvorbereitung (Einfüllen und Einstellen der Messgeometrie) entstehen, auf ein reproduzierbares Level zu bringen. Um insbesondere bei einer schnellen Relaxation den Verlauf präzise wiederzugeben, werden mehrere Zeitzonen nach dem Deformationssprung vorgegeben, in denen jeweils die maximal möglichen 350 Messpunkte aufgezeichnet werden. Jede Zone umfasst dabei mindestens 3,5 Sekunden (350 Messpunkte bei einem minimalen Zeitbedarf von 10 Millisekunden pro Punkt).

Tabelle 7 zeigt die mögliche Spannbreite des Deformationssprungs.

Tabelle 7: Deformationsbereich für einen Relaxationstest

Geometrie	Deformationsbereich
Kegel/Platte, \varnothing 50mm, $\beta=0,02$ rad	$2,5 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^3$ %
Couette, optisch	$4,52 \cdot 10^{-3} - 451,56$ %

3.6.3.2 Arbitrary Waveshape Test

Prinzipiell entspricht ein Arbitrary Waveshape Test einem Zeittest – jedoch auf einer anderen Zeitskala. Bei diesem Test werden die Messgrößen in Abhängigkeit der Schwingung bestimmt. Neben einer sinusförmigen Schwingung kann auch eine völlig freie Funktion für die Deformation angegeben werden. Die Deformationsamplitude darf dabei die Grenzwerte aus Tabelle 8 nicht überschreiten. Prinzipiell sind höhere Frequenzen einstellbar, jedoch begrenzt die zeitliche Auflösung zweier benachbarter Punkte in der Größenordnung von circa 10 Millisekunden den messtechnisch sinnvollen Frequenzbereich.

Tabelle 8: Bereich der Deformationsamplitude beim Arbitrary Waveshape Test

Geometrie	Bereich der Deformationsamplitude
Kegel/Platte, Ø 50mm, $\beta=0,02$ rad	$2,5 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^3$ %
Couette, optisch	$4,52 \cdot 10^{-3} - 451,56$ %

3.6.4 Optische Messungen

Bei den optischen Messungen wird die Belastung der Probe mittels Orchestrator-Software durch einen der zuvor beschriebenen statischen, dynamischen oder transienten Tests vorgegeben. Die optische Datenaufnahme erfolgt durch die RheOptic Software (Version 1.2). Zur Koordination der beiden Programme wird die Datenaufnahme der RheOptic-Software im Remote-Modus ausgeführt, bei dem die Orchestrator-Software ein Synchronisationssignal zum Messbeginn vorgibt.

Die RheOptic-Software misst zeitabhängig die Intensität des Lichtes am Detektor. Über die Zeitskala können die optischen Daten dann mit der Belastung der Probe korreliert werden.

4 Auswertung

Die Gültigkeit des Giesekus-Modells soll anhand verschiedener Messmethoden sowohl im linear-viskoelastischen, als auch im nicht-linear-viskoelastischen Bereich überprüft werden. Im LVE-Bereich ist zudem eine Übereinstimmung mit dem Maxwell-Modell zu erwarten.

Für beide untersuchten Tensidsysteme (CPyC1100/NaSal250 und CTAB60/NaSal350) werden im ersten Schritt die Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs durch Messungen festgestellt.

Danach folgen ein Zeit- und ein Frequenztest um die dynamischen Eigenschaften zu untersuchen. Aus Frequenztests im linear-viskoelastischen Bereich werden die Parameter Ruheschermodul G_0 und Relaxationszeit λ , die sowohl für die Berechnung der Daten nach dem Maxwell-Modell als auch nach dem Giesekus-Modell benötigt werden, ermittelt.

Anschließend wird in Scherratentests die Viskosität gemessen und zusätzlich entsprechend der Cox-Merz-Regel mit der komplexen Viskosität aus den Frequenztests verglichen.

Die Reaktion der Probe auf eine nicht-statische (sinusförmige) Belastung wird mit zeitlich aufgelösten Schubspannungs- und Normalkraftmessungen untersucht.

Den Abschluss bildet die Messung der Relaxation der Probe nach einem Deformationssprung.

Die Messungen werden jeweils nahe an der Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs und deutlich im nicht-linear-viskoelastischen Bereich bei einer möglichst hohen Deformation durchgeführt. Dabei begrenzen reproduzierbare Ergebnisse mit möglichst wenigen intrinsischen Messfehlern (beispielsweise Probenaustrag oder Schaumbildung) die wählbare Deformation.

4.1 CPyCl100/NaSal250

4.1.1 Deformationstest

Zur Abgrenzung der beiden zu untersuchenden Bereiche (LVE und n-LVE) wird die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs mittels eines Deformationstests ermittelt. Diese Grenze wird durch den Verlauf des Speichermoduls aus Abbildung 42 bestimmt.

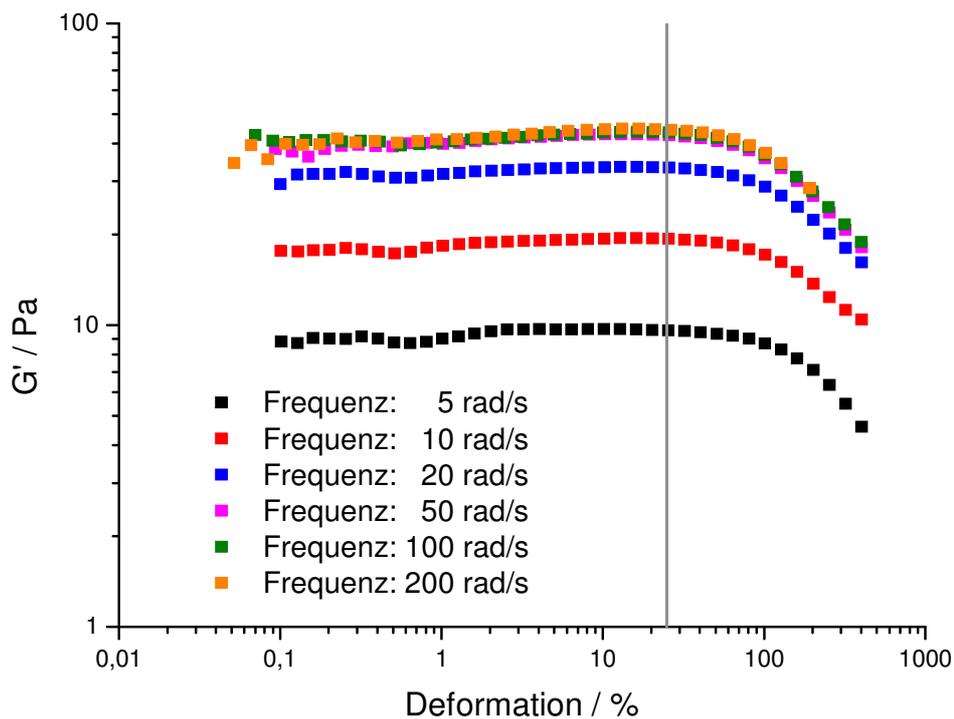


Abbildung 42: Deformationstests für verschiedene Frequenzen - Speichermodul

Aufgetragen wird der Speichermodul gegen die Deformation im Bereich von 0,05% bis 500% bei verschiedenen Frequenzen. Die Grenze des möglichen Messbereichs liegt bei einer Frequenz von 500 rad/s bereits bei einer Deformation von circa 30%. Bei dieser Deformation kann keine Ausbildung eines Plateaus mehr beobachtet werden. Dies ist auf Fließanomalien, wie Schaumbildung und Austrag der Probe aus der Messgeometrie, zurückzuführen.

Die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs ist durch die senkrechte Linie bei einer Deformation von 25% gekennzeichnet. Diese Grenze ist sehr konservativ gesetzt, reicht aber auch bei einer großzügigeren Auslegung nicht an die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs nach den Messungen von P. Fischer ($\gamma_L = 85\%$) heran [17].

Die ermittelte Grenze entspricht dem typischen linear-viskoelastischen Bereich von Polymerlösungen, der bis zu einer Grenzdeformation von circa 50% reicht [43].

Bei der Auftragung des Verlustmoduls gegen die Deformation (Abbildung 43) streut die Auftragung stark. Insgesamt schwanken die Messwerte bei hohen Frequenzen (insbesondere für $\omega > 200$ rad/s) für den Verlustmodul im Bereich einer Größenordnung und es bildet sich kein konstanter Plateauwert aus. Auch in diesem Diagramm wird die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs (entnommen aus Abbildung 42) durch eine senkrechte Linie bei einer Grenzdeformation von 25% gekennzeichnet.

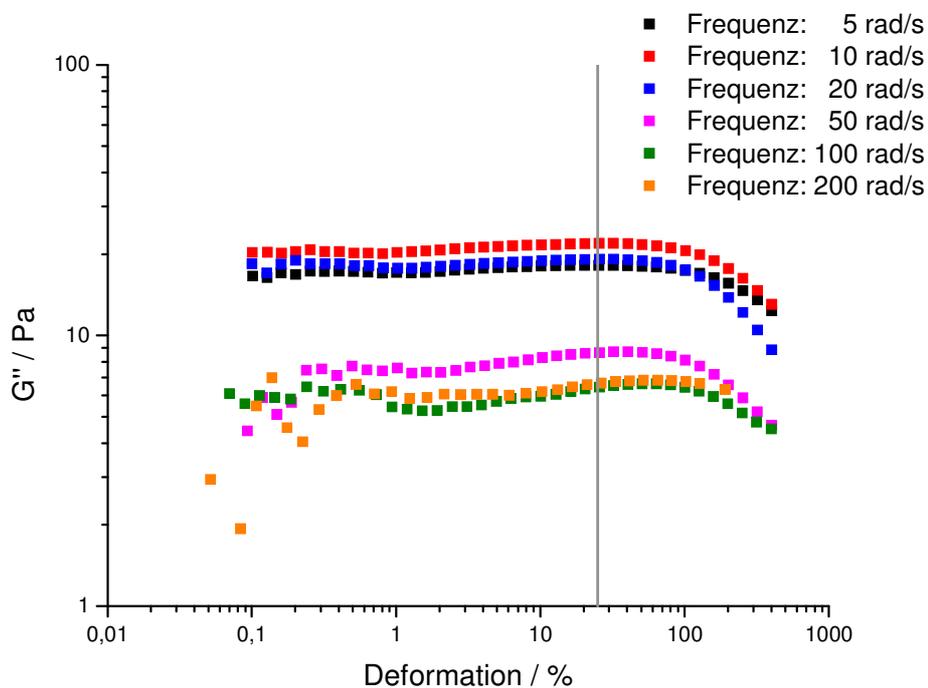


Abbildung 43: Deformationstests für verschiedene Frequenzen – Verlustmodul

4.1.2 Zeittest

Dynamische Messverfahren müssen im Gleichgewichtszustand durchgeführt werden, da das transiente Verhalten (beispielsweise durch das Anlaufverhalten, das bei der zeitlich aufgelösten Schubspannung in Kapitel 4.1.5 untersucht wird) die Ergebnisse verfälschen kann. Es ist daher besonders bei großen Belastungen der Probe (beispielsweise durch hohe Deformationen) notwendig, während der Messung diesen Gleichgewichtszustand abzuwarten. Hierfür bietet die Steuersoftware die Option, zusätzliche Wartezeiten vor oder während der Messung einzufügen. Ob die Messung im Gleichgewichtszustand erfolgt, kann mit einem Frequenztest, der aus einzelnen Zeitmessungen zusammengefügt wird, überprüft werden. In Abbildung 44 ist ein solcher Vergleich dargestellt. Bei einer Deformation von 500% wird ein Frequenztest einmal mit Standardvorgaben (Wartezeit von 0,5 Zyklen oder 3 Sekunden⁵) und einmal mit einer um den Faktor 30 verlängerten Wartezeit (15 Zyklen oder 90 Sekunden) durchgeführt. Diese Daten werden mit Zeittests über einen Zeitraum von 600 Sekunden (siehe Kapitel 8.4.1) verglichen. In den einzelnen Zeittests ist kein zeitabhängiges Verhalten zu beobachten. Die drei Messkurven, die in Abbildung 44 dargestellt sind, sind deckungsgleich, so dass die Wartezeit zwischen den einzelnen Messpunkten genügt um von einem stationären Zustand auszugehen. Auch der „Knick“ im Verlauf des Speichermoduls im Bereich um 5 rad/s wird sowohl durch die Frequenz- als auch durch die Zeittests beschrieben.

⁵ Diese Wartezeit wird jeweils zu Beginn eines Messzyklus eingefügt, nachdem der Motor mit der neuen Frequenzvorgabe oszilliert. In dieser Zeit werden keine Messdaten aufgenommen. Angegeben wird die Wartezeit in Zyklen, also vollständigen Sinusschwingungen, oder als Zeit. Die Steuersoftware wählt den jeweils längeren Zeitraum aus, um beide Anforderungen zu erfüllen. Bei hohen Frequenzen dominiert die Zeitangabe, während bei niedrigen Frequenzen die Anzahl der Zyklen dominiert.

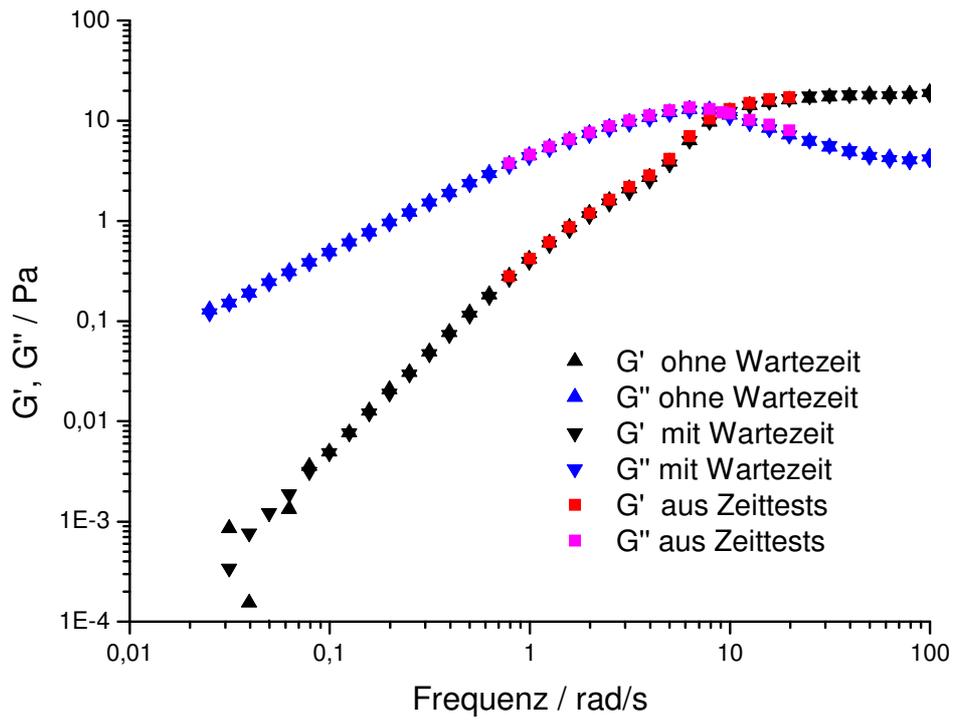


Abbildung 44: Vergleich von Frequenztest mit Verlust- und Speichermoduln aus Zeittests bei einer Deformation von 500%

4.1.3 Frequenztest

Im linear-viskoelastischen Bereich stimmt das Giesekus-Modell für das CPyC1100/NaSal250-System mit dem Maxwell-Modell überein. Dies wird anhand von Frequenztests bei Deformationen von 10% und 20% in Abbildung 45 belegt. Neben zwei unterschiedlichen Deformationen werden auch unterschiedliche Wartezeiten im Laufe der Messung verglichen und diese Messdaten den Berechnungen aus dem Maxwell-Modell und dem Giesekus-Modell gegenüber gestellt. Die Parameter für das Giesekus-Modell werden aus dem Speichermodul der drei Frequenztests durch eine nicht-lineare Kurvenanpassung an das Maxwell-Modell (siehe Kapitel 8.4.2) ermittelt. Aus den drei Messungen werden jeweils die Mittelwerte für den Schubmodul zu $G_0 = 45 \text{ Pa}$ und für die Relaxationszeit zu $\lambda = 0,098 \text{ s}$ bestimmt. Der gemessene Schubmodul stimmt sehr gut mit den früheren Messungen von P. Fischer ($G_0 = 45 \pm 2 \text{ Pa}$) überein, während die gemessene Relaxationszeit gegenüber den Daten von P. Fischer ($\lambda = 0,08 \pm 0,02 \text{ s}$) etwas größer ist [17]. In Kapitel 8.3 wird auf die Problematik der Berechnung und Reproduzierbarkeit der Parameter eingegangen.

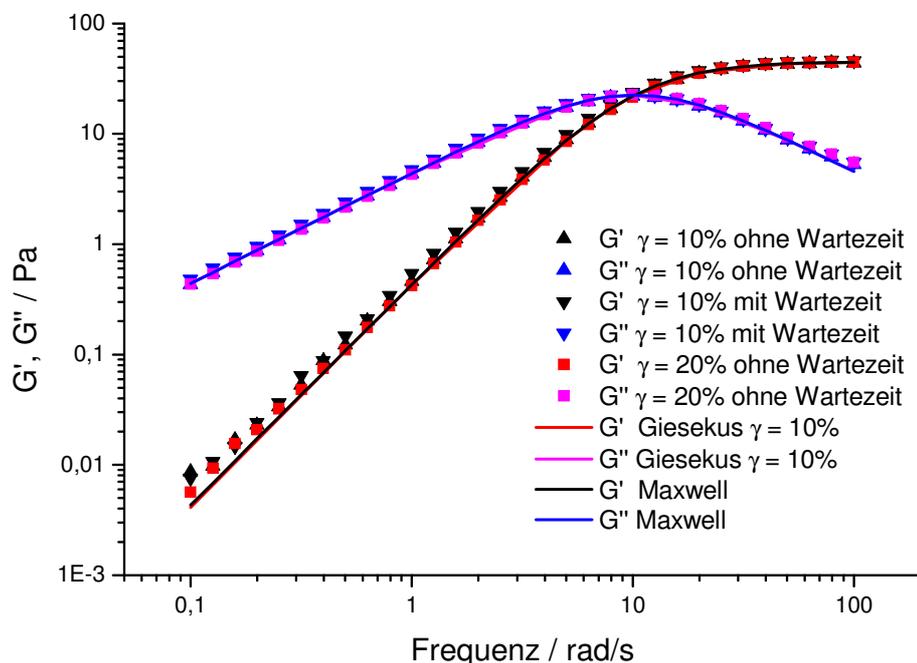


Abbildung 45: Vergleich Frequenztests mit dem Maxwell-Modell und dem Giesekus-Modell im linear-viskoelastischen Bereich

Auch der Cole-Cole-Plot aus Abbildung 46 bestätigt das ideale Verhalten nach dem Maxwell-Modell.

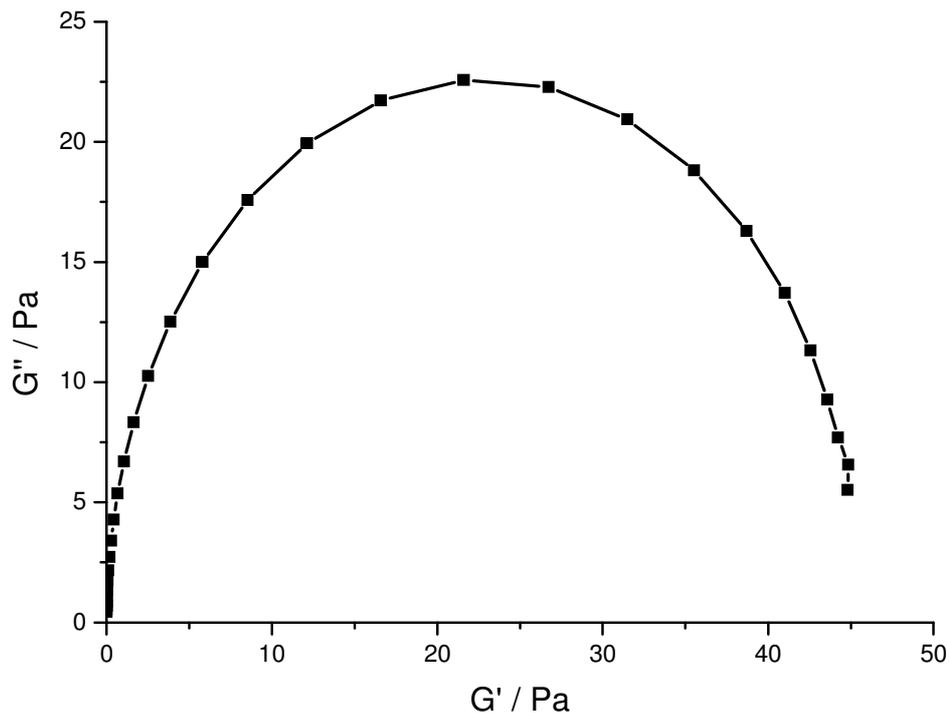


Abbildung 46: Cole-Cole-Plot für den Frequenztest bei 20% Deformation

Der Halbkreis hat einen Radius von circa 22,5 Pa. Gemäß

$$G'' = \sqrt{G'(G_0 - G')} \quad (88)$$

wird auch anhand dieser Auftragung der Wert für den Schubmodul auf 45 Pa bestimmt.

Bei steigender Deformation werden steigende Abweichungen zum Maxwell-Modell analog zur Abweichung des Speichermoduls in Abbildung 42 erwartet. Wie bereits bei der Vorstellung des Zeittests (Kapitel 4.1.2) beschrieben, erfolgt die Messung nach der Vorgabe der jeweils neuen Frequenz erst im Gleichgewichtszustand der Probe. Die Simulation des Frequenztests nach dem Giesekus-Modell wird mit den Parametern, die aus den Frequenztests im linear-viskoelastischen Bereich ermittelt wurden, durchgeführt. Ihr Verlauf ist in Abbildung 47 als durchgezogene Linie eingezeichnet, während die Messpunkte mit den Symbolen dargestellt werden.

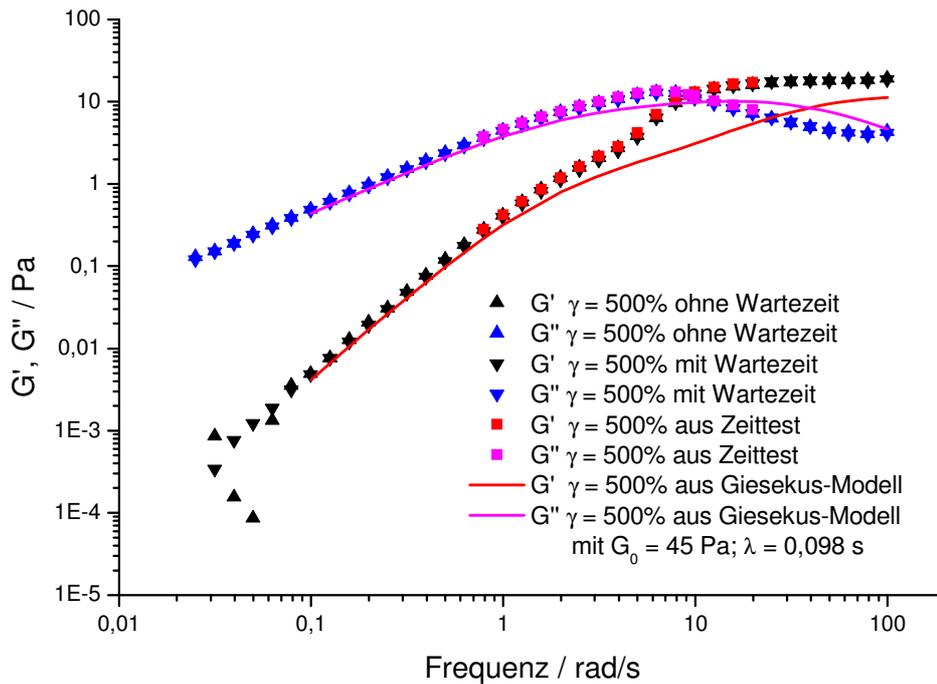


Abbildung 47: Vergleich Frequenztests mit dem Giesekus-Modell im nicht-linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformation von 500%

Bei niedrigen Frequenzen kommt es zu einer sehr guten Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation sowohl für den Speicher- als auch den Verlustmodul. Auch der „Knick“ im Speichermodul wird durch die Simulation wiedergegeben. Dieser ist jedoch, passend zum verschobenen cross-over-Punkt, deutlich gedehnter.

Auffällig ist die große Abweichung beim cross-over-Punkt, der nach dem Giesekus-Modell erst bei einer deutlich höheren Frequenz (circa 40 rad/s versus circa 10 rad/s bei den Messungen) zu erwarten wäre. Die Abweichung in den Moduln ist mit ca. 30% deutlich geringer (circa 8,5 Pa bei der Simulation versus circa 11,5 Pa bei der Messung). Auch diese Abweichung kann nicht mit der Reproduzierbarkeit der Bestimmung des Schubmoduls (siehe Kapitel 8.3) erklärt werden. Die Ursache ist zum Teil in den Algorithmen der Auswertesoftware zu suchen. Bei einem Frequenztest wird die Schubspannung in Abhängigkeit der Frequenz und der Deformation gemessen. Das Schubspannungssignal wird einer diskreten Fourier Transformation unterzogen, um die Moduln der entsprechenden fundamentalen Frequenz zu erhalten. Bei hohen Deformationen und Frequenzen im Bereich der Relaxationszeit ist das Schubspannungssignal jedoch deutlich deformiert und zeigt stark ausgeprägte Spitzen. Darauf wird in Kapitel 4.1.5 näher eingegangen. Diese Deformation des Schubspannungsverlaufs wird im Rahmen der Simulation nach dem Giesekus-Modell

berücksichtigt. Jedoch bleibt eine signifikante Differenz zwischen den gemessenen und den simulierten Werten.

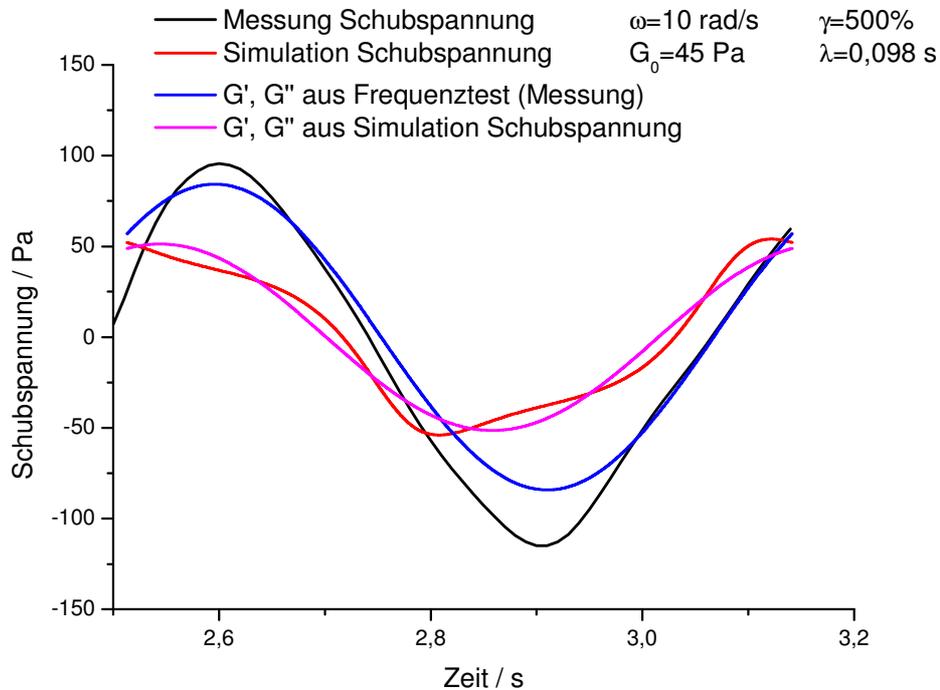


Abbildung 48: Vergleich der Schubspannung zwischen Messung und Simulation und der zurückgerechneten Schubspannung aus G' und G'' aus der Simulation und einem Frequenztest.

In Abbildung 48 sind verschiedene Schubspannungsverläufe für eine Deformation von 500% bei einer Frequenz von 10 rad/s eingezeichnet. Der nach dem Giesekus-Modell simulierte Verlauf der Schubspannung unter den gegebenen Parametern ist als rote Linie einer Schubspannungsmessung (schwarze Linie) gegenübergestellt. Zusätzlich sind noch die Verläufe, die nach (122) aus den Moduln G' und G'' der Simulation (magenta Linie) und eines gemessenen Frequenztests (blaue Linie) berechnet werden, dargestellt. Die deutlichen Unterschiede zwischen Simulation und Messung sind auch in der Rückrechnung zu sehen. Beide Schubspannungskurven, die auf Messdaten zurückzuführen sind, ähneln sich zwar, weichen jedoch bezogen auf die Amplitude signifikant voneinander ab.

$$\tau = G' \cdot \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega t) + G'' \cdot \hat{\gamma} \cdot \cos(\omega t) \quad (122)$$

Der Cole-Cole-Plot für den nicht-linear-viskoelastischen Bereich (siehe Abbildung 49) zeigt deutliche Abweichungen von der idealen Form. Die Verschiebung des cross-over-Punktes bedingt die Differenz zwischen den gemessenen und simulierten Daten.

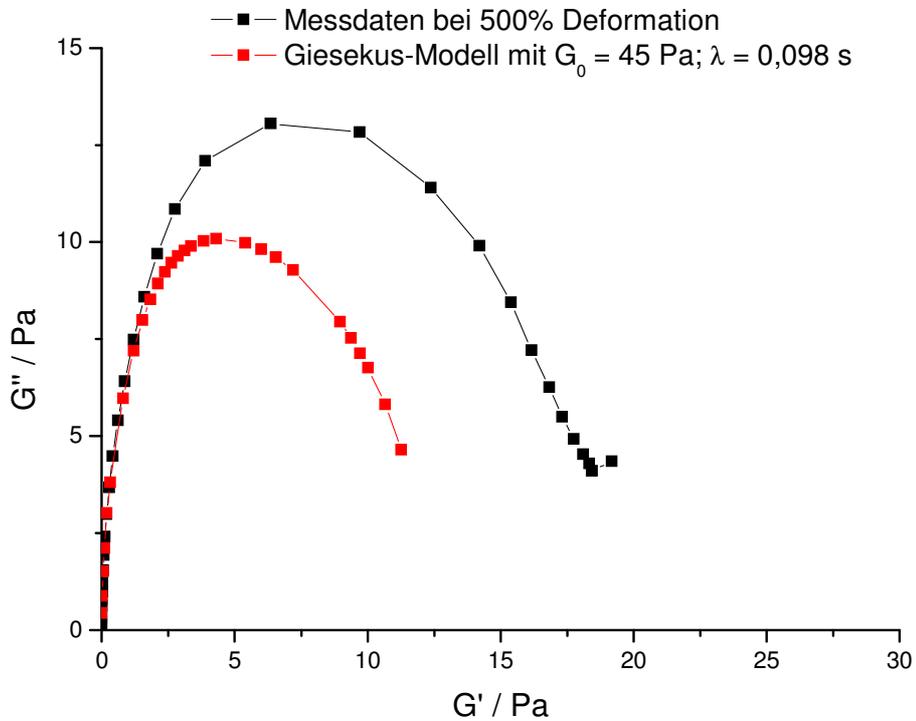


Abbildung 49: Cole-Cole-Plot für den Frequenztest bei 500% Deformation

4.1.4 Scherratentest

Die Messung der Viskosität erfolgt unter statischen Bedingungen. Bei steigender Scherbelastung wird eine Ausrichtung der Tensidketten beobachtet. In Abbildung 50 sind mehrere Messungen durch die schwarzen Symbole dargestellt. Sie werden mit dem Maxwell-Modell und dem Giesekus-Modell verglichen. Zusätzlich ist die komplexe Viskosität, die bei einem Frequenztest mit 20% Deformation gemessen wurde, mit den blauen Symbolen eingefügt. Nach der semiempirischen Cox-Merz-Regel entsprechen sich die komplexe Viskosität und die Scherviskosität bei gleichem einheitenlosen Absolutwert von Frequenz und Scherrate.

Da (insbesondere beim CTAB60/NaSal350-System) der Plateauwert bei niedrigen Scherraten und damit die Nullviskosität schwierig zuverlässig zu bestimmen ist, wird die Nullviskosität zur Normierung der Viskosität aus den Parametern G_0 und λ berechnet.

$$\eta(0) = |\eta^*|(0,0) = G_0 \cdot \lambda \quad (123)$$

Daraus ergibt sich eine Nullviskosität von 4,41 Pas. Die Abweichung zur Nullviskosität aus den Scherratentests ist gering, da die Plateauwerte der normierten Scherviskositäten nahe bei 1 liegen.

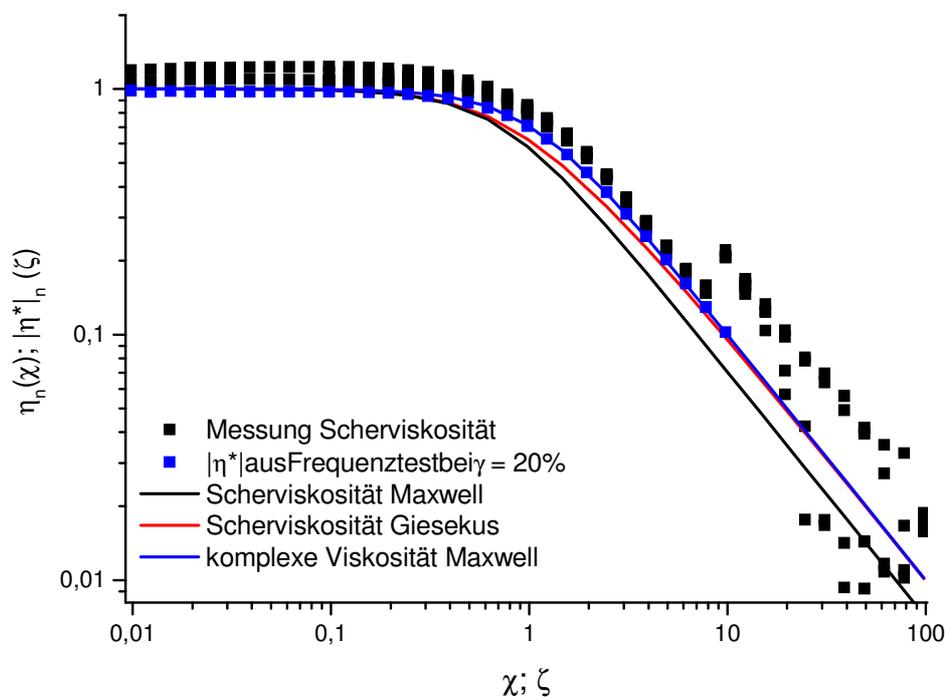


Abbildung 50: Vergleich der normierten Viskosität aus einem Scherratentest und einem Frequenztest im linear-viskoelastischen Bereich mit dem Maxwell- und dem Giesekus-Modell

Im linear-viskoelastischen Bereich gibt es eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten und den Modellrechnungen (siehe Abbildung 50). Da der Frequenztest im linear-viskoelastischen Bereich sehr gut mit den Simulationen übereinstimmt und die Parameter zur Berechnung der Modelle aus diesem Frequenztest gewonnen wurden, gibt es eine ebenfalls sehr gute Übereinstimmung der normierten komplexen Viskosität mit der Berechnung der komplexen Viskosität nach dem Maxwell-Modell.

Bei den Messdaten der Scherviskosität ist der reproduzierbare Sprung bei circa 10 (umgerechnet circa 100 rad/s) auffällig. Dieser wurde auch von P. Fischer beobachtet und der Schaumbildung zugeordnet [17]. Abbildung 51 zeigt ein Foto bei einer Scherrate etwas unterhalb von 100 rad/s.

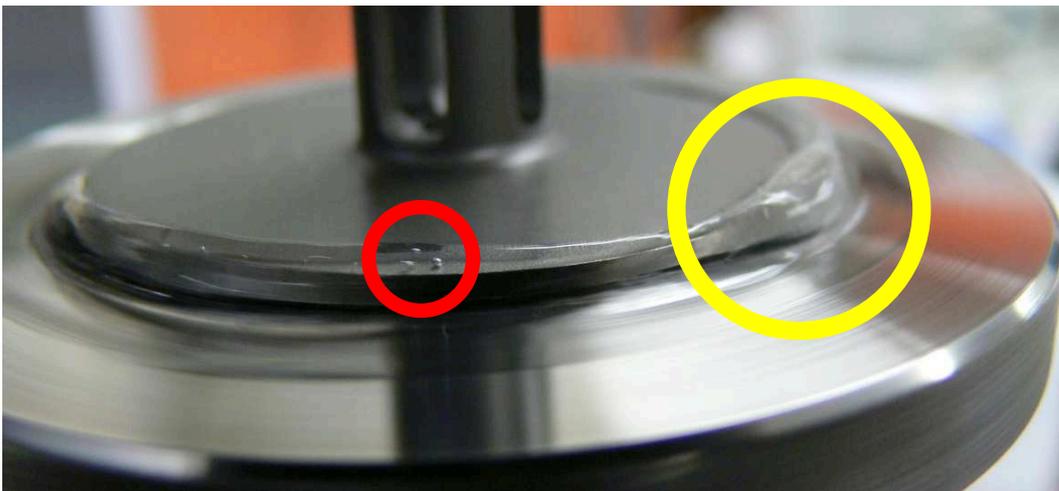


Abbildung 51: Verhalten der Probe bei hohen Scherraten

Neben der beginnenden Schaumbildung (rote Markierung) zieht sich die Probe aus der Geometrie heraus und bildet eine Welle, die sich auf den Kegel erstreckt (gelbe Markierung).

Am Ende des Versuchs sind sehr viele Luftbläschen zu beobachten, die sich über die gesamte Probe verteilen.

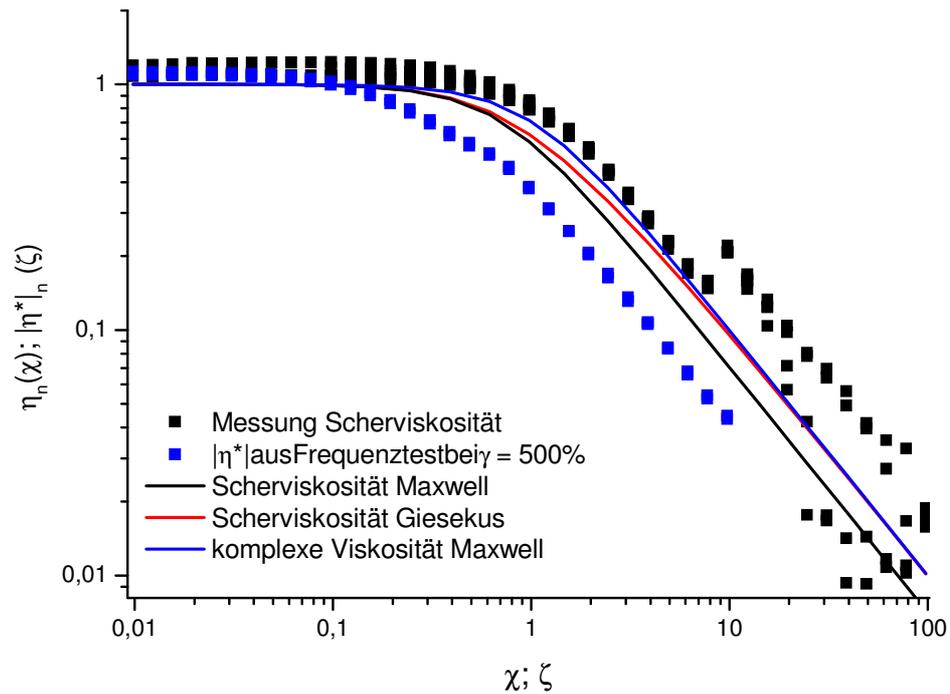


Abbildung 52: Vergleich der normierten Viskosität aus zwei Frequenztests mit dem Giesekus-Modell im nicht-linear-viskoelastischen Bereich bei 500% Deformation

Abbildung 52 zeigt die Gegenüberstellung der komplexen Viskosität aus Frequenztests bei einer Deformation von 500% mit den Modellrechnungen. Die Messdaten weichen signifikant von den berechneten Werten ab.

4.1.5 Zeitlich aufgelöste Schubspannung

Im Gegensatz zum Frequenztest, bei dem die Daten über mindestens eine komplette Sinusschwingung gesammelt werden, wird bei der zeitlich aufgelösten Messung jeder der 300 gespeicherten Messpunkte separat betrachtet. Insbesondere Anlaufphänomene können so gut beobachtet werden. Bei den Arbitrary-Waveshape-Tests wird die Deformation in Form einer zeitabhängigen Funktion vorgegeben. Zur Messung der zeitabhängigen Schubspannung folgt die Deformation einer Sinusfunktion.

$$\gamma = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega t) \quad (124)$$

Zunächst wird wiederum eine Messung im linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformationsamplitude von 20% betrachtet. Durch die begrenzte zeitliche Auflösung von ca. 10 Millisekunden pro Messpunkt (siehe Kapitel 3.6.3.2) können diese Messungen nur bei entsprechend niedrigen Frequenzen ausgeführt werden.

In Abbildung 53 wird eine Messung bei einer Frequenz von 0,5 rad/s und einer Deformationsamplitude von 20% dem Maxwell- und dem Giesekus-Modell gegenübergestellt.

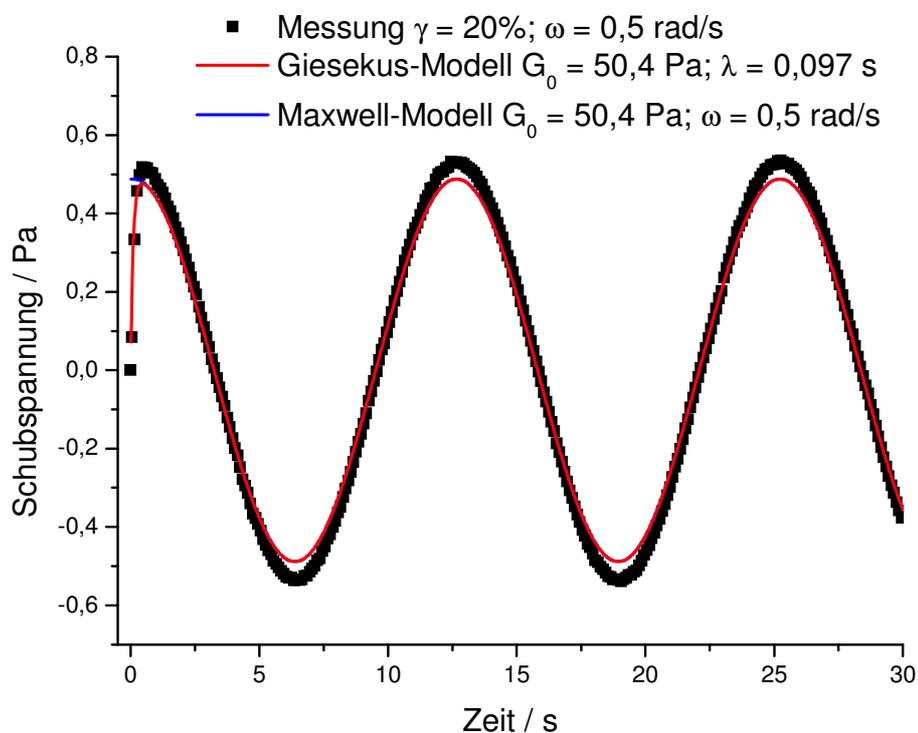


Abbildung 53: Vergleich der Schubspannung im linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformationsamplitude von 20% zwischen Messung, Maxwell-Modell und Giesekus-Modell

Bei der Messung und beim Giesekus-Modell ist sehr gut der Anlauf der ersten Messpunkte zu sehen. Es gilt als Randbedingung, dass bei der Messung ohne Deformation keine Schubspannung vorhanden sein kann und diese erst leicht zeitlich verzögert das Maximum erreicht. Das Maxwell-Modell kennt diesen Anlauf nicht.

Im weiteren Verlauf der Messung sind die Vorhersagen nach dem Maxwell- und dem Giesekus-Modell deckungsgleich und geben sehr gut den Verlauf der Messung wieder. Die Abweichung beträgt lediglich circa 10%.

Wird der gleiche Test bei einer deutlich höheren Deformationsamplitude von 1000% im nicht-linear-viskoelastischen Bereich wiederholt, kann eine deutliche Deformation der im linear-viskoelastischen Bereich sinusförmigen Schubspannungskurve, wie in Abbildung 54 dargestellt, beobachtet werden. Dieser Verlauf kann nicht mehr mit dem Maxwell-Modell beschrieben werden. Die Amplitude der Schubspannung weicht um den Faktor zwei voneinander ab.

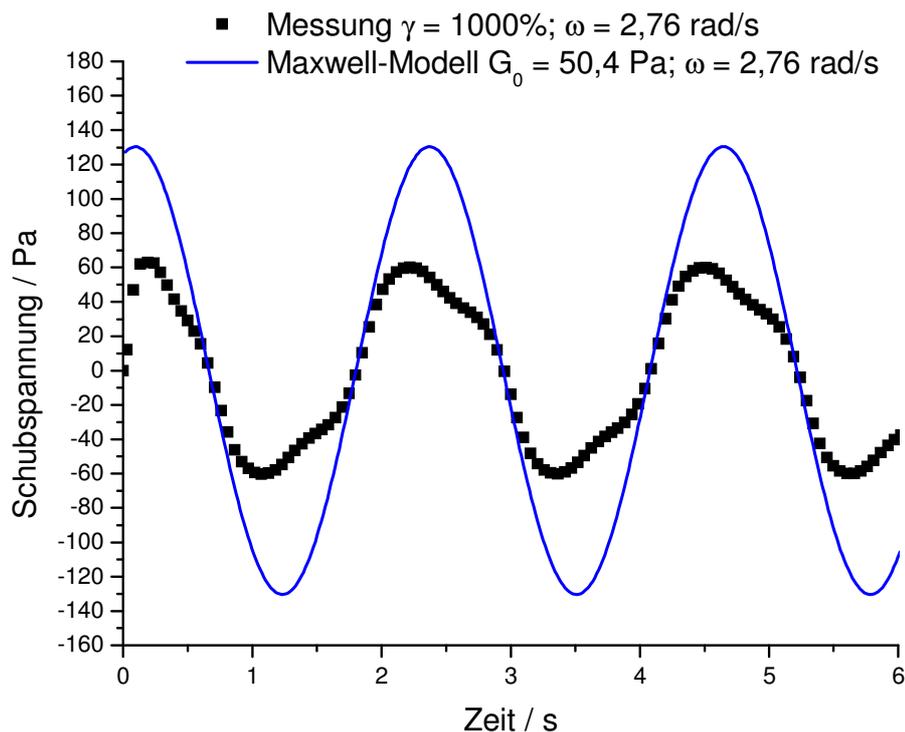


Abbildung 54: Vergleich der Schubspannung im nicht-linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformationsamplitude von 1000% zwischen Messung und Maxwell-Modell

In Abbildung 55 werden die Messdaten mit dem Giesekus-Modell verglichen. Die Amplitude der Messdaten liegt deutlich höher als nach der Simulation erwartet. Auch wird die Form um die Maxima nicht genau wiedergegeben, während die Flanken sehr gut übereinstimmen. Dieses „Überschwingen“ kann daraus resultieren, dass der

Transducer den Schwingungsverlauf nicht schnell genug nachvollziehen kann. Alternativ kann auch die Kraftübertragung durch die Trägheit des Gesamtsystems (angefangen bei der Beschleunigung der unteren Platte, über die Kraftfortpflanzung durch die Messprobe bis zur Beschleunigung des Messkegels) beeinflusst sein. Zudem werden die Daten bei der Erfassung durch die Orchestrator-Software geglättet, so dass auch daraus eine Abweichung resultiert.

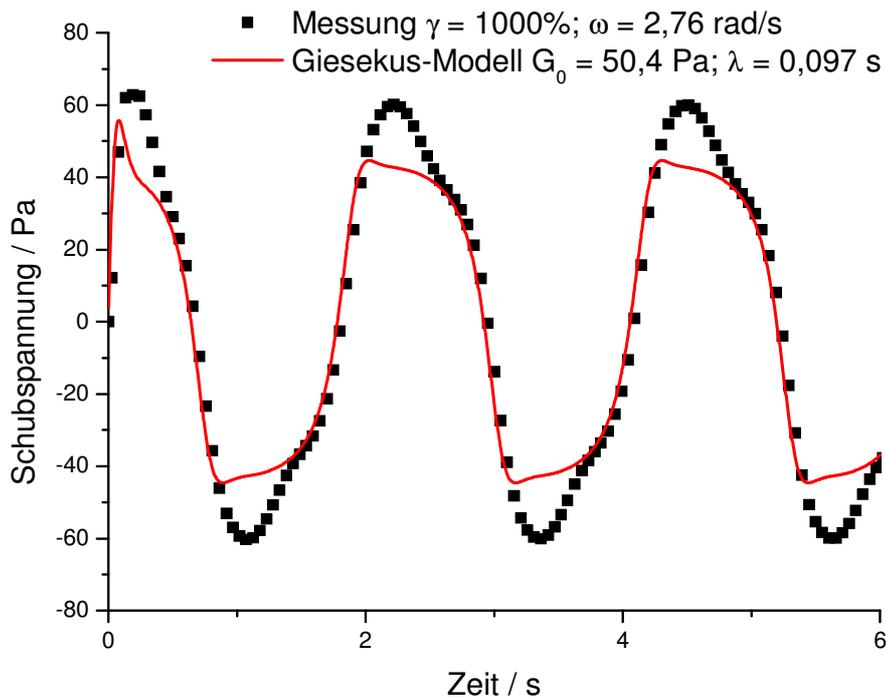


Abbildung 55: Vergleich der Schubspannung im nicht-linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformationsamplitude von 1000% zwischen Messung und Giesekus-Modell

Bei der Modellrechnung ist sehr gut die Anlaufschwingung zu erkennen, die deutlich von den folgenden Schwingungen abweicht. Die Amplitude ist höher und das Maximum ist deutlich schmaler. Die Messdaten stellen das nicht signifikant dar.⁶

⁶ Die Schubspannung der ersten Amplitude beträgt 62 Pa, während die Schubspannung der folgenden Amplituden nur noch 60 Pa beträgt. Das Maximum wird jedoch nur durch wenige Messpunkte beschrieben, so dass die genaue Amplitude nicht bestimmt werden kann.

4.1.6 Zeitlich aufgelöste 1. Normalspannungsdifferenz

Die Messung der Normalkraft erfolgt bei für die zeitlich aufgelösten Tests hohen Frequenzen und Deformationen, da der untere Messbereich aufgrund des Detektors relativ hoch liegt (siehe Kapitel 3.3, Tabelle 3). Erst ab einer Frequenz von 2,76 rad/s und einer Deformationsamplitude von 500% wird eine Normalkraft detektiert (siehe Abbildung 57), deren Streuung gering genug ist, um einen sinusförmigen Verlauf nachzuvollziehen. Die Differenz zwischen Maximum und Minimum beträgt lediglich circa 10 gm^f⁷. Die Umrechnung in die erste Normalspannungsdifferenz erfolgt nach [56] mit der Formel

$$N_1 = \frac{200}{\pi \cdot r^2} \cdot F_Z \quad (125)$$

Bei der Rohdatenerfassung ist das Vorzeichen der Normalkraft umgekehrt und die geräteseitige Kalibrierung fließt nicht in die Kraftmessung ein. Eine Synchronisation der externen Datenerfassung mit der ausgeführten Messung ist für viele Testverfahren nicht vorgesehen, so dass zusätzlich auch die Zeitskala angepasst werden muss. In Abbildung 56 werden die Rohdaten der Messung miteinander verglichen. Dabei ist zu erkennen, dass die Basislinie bei steigender Deformation (sehr gut bei der Frequenz von 5,52 rad/s und in der Ausschnittsvergrößerung zu erkennen) sinkt.

⁷ Als Maß für die wirkende Kraft wird die Gewichtskraft gemessen, die auf den Transducer wirkt und als gm^f (gram force) angegeben ist. Die Einheit gm^f entspricht der Gewichtskraft, die auf der Erde auf eine Masse von 1 g einwirkt. Übertragen in das SI-System gilt: 1 gm^f = 9,81 mN.

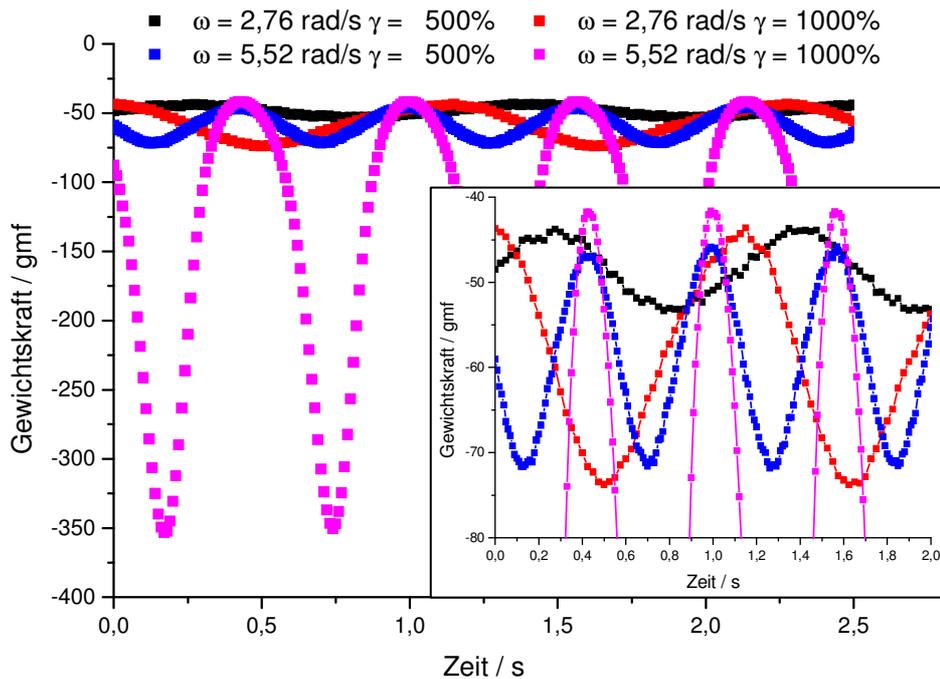


Abbildung 56: Vergleich der Rohdaten der Messungen mit Ausschnittsvergrößerung

Für einen Vergleich der Messdaten mit den simulierten Daten nach dem Giesekus-Modell bedarf es also einer Verschiebung auf der Ordinate. Diese Korrektur wird wie folgt berechnet:

1. Das Vorzeichen der Messdaten wird durch Multiplikation mit -1 umgekehrt.
2. Die Basislinie der Messung aus dem Mittelwert der Messpunkte im stationären Zustand ermittelt.
3. Die Basislinie der Simulation wird aus dem Mittelwert der Datenpunkte im stationären Zustand ermittelt.
4. Die Differenz der Basislinien wird zu den Messdaten hinzugefügt, um beide Kurven auf das gleiche Niveau anzupassen.

In der Zeitachse gibt es ebenfalls einen Versatz, da die Messung der Normalkraft nicht synchron zum Anlaufen des Motors erfolgt.

Die zeitliche Verschiebung wird wie folgt korrigiert:

1. Ein Mittelwert wird aus dem Versatz der Maxima (mindestens 3) zwischen Messung und Simulation im stationären Zustand bestimmt.
2. Ein Mittelwert wird aus dem Versatz der Minima (mindestens 3) zwischen Messung und Simulation im stationären Zustand bestimmt.

3. Da die Simulation bereits ein deutlich nicht-lineares Verhalten aufweist und die beiden Mittelwerte voneinander abweichen, wird der Mittelwert aus den beiden vorherigen Mittelwerten ermittelt und als Versatz zu der Zeitachse der Messdaten addiert.

Im Folgenden ist immer von den beschriebenen Anpassungen auszugehen, wenn von den Messdaten der Normalspannungsdaten (oder der 1. Normalspannungsdifferenz) die Rede ist.

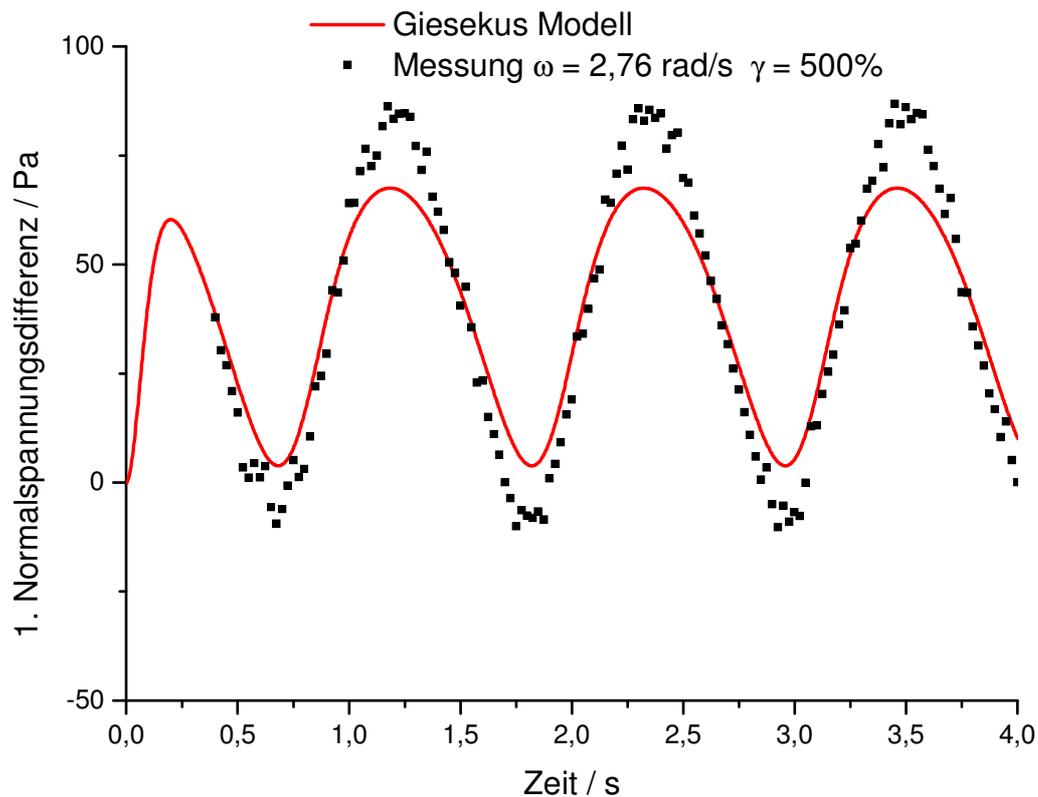


Abbildung 57: Vergleich der gemessenen 1. Normalspannungsdifferenz mit dem Giesekus-Modell bei einer Frequenz von 2,76 rad/s und einer Deformationsamplitude von 500%

Nach dem Giesekus-Modell entspricht der Verlauf der 1. Normalspannungsdifferenz bei diesen Bedingungen bereits einer deformierten Sinusschwingung. Die Deformation der Schwingung ist in den Messdaten jedoch nicht nachzuvollziehen. Die Basislinie der Schwingung ist von Null verschieden und steigt bei steigender Deformation und bei steigender Frequenz (siehe Vergleich in Abbildung 58).

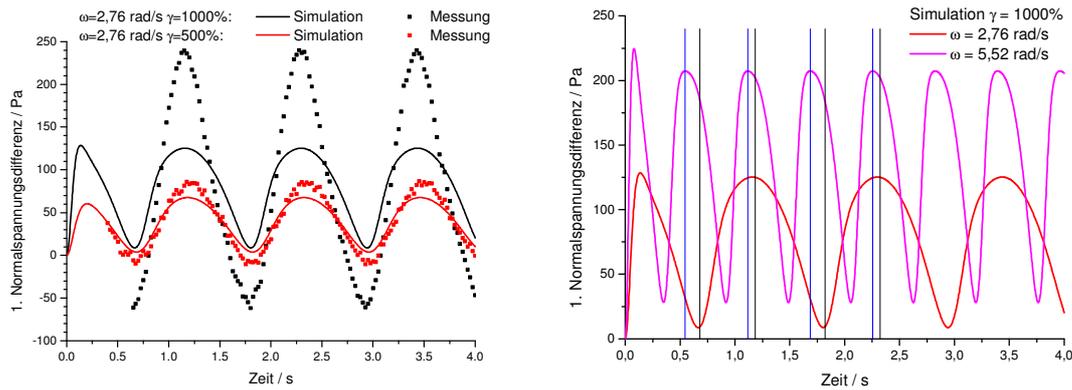


Abbildung 58: Einfluss der Deformationsamplitude (links) und der Frequenz (rechts) auf die Lage der Basislinie der 1. Normalspannungsdifferenz

Im rechten Diagramm von Abbildung 58 ist ein Vergleich der simulierten Daten nach dem Giesekus-Modell bei zwei Frequenzen, die sich um den Faktor 2 unterscheiden, aufgetragen. Dabei fällt auf, dass es eine recht gute Übereinstimmung in der zeitlichen Lage der Extremwerte gibt, wenn die Maxima beider Kurven übereinander liegen (entsprechend jedem zweiten Maximum bei der höheren Frequenz). Treffen ein Maximum und ein Minimum aufeinander, gibt es einen größeren Versatz.

Bei einer Verdopplung der Deformationsamplitude auf 1000% (Abbildung 59) ist bei den Messdaten eine leichte Deformation der Sinusschwingung zu erkennen, die jedoch noch deutlich von den simulierten Werten abweicht.

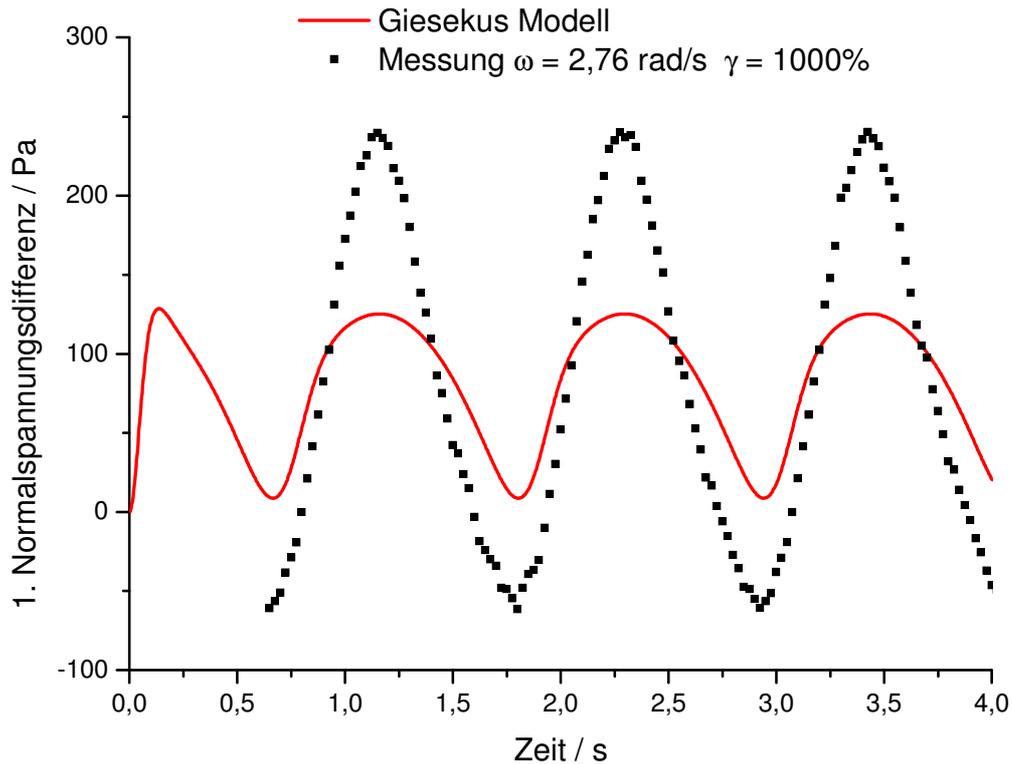


Abbildung 59: Vergleich der gemessenen 1. Normalspannungsdifferenz mit dem Giesekus-Modell bei einer Frequenz von 2,76 rad/s und einer Deformationsamplitude von 1000%

Wird ausgehend von Abbildung 57 nicht die Deformationsamplitude sondern die Frequenz verdoppelt (Abbildung 60), ist auch in diesem Fall nur eine leichte Deformation der Sinusschwingung zu erkennen, die ebenfalls deutlich von den simulierten Werten abweicht.

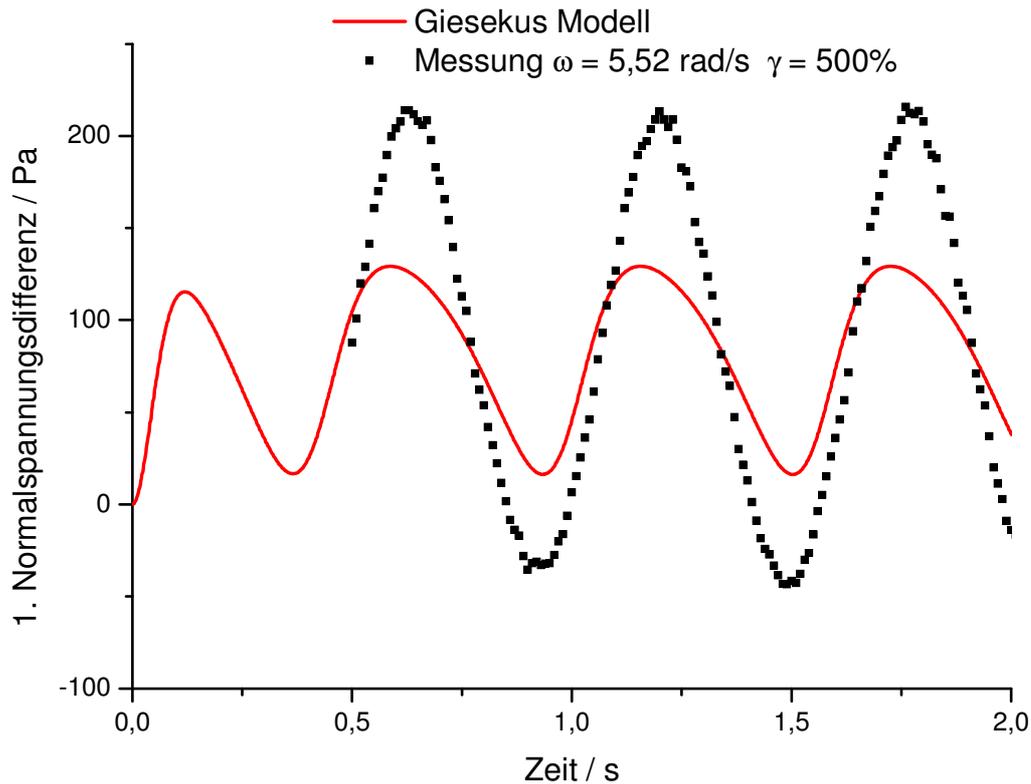


Abbildung 60: Vergleich der gemessenen 1. Normalspannungsdifferenz mit dem Giesekus-Modell bei einer Frequenz von 5,52 rad/s und einer Deformationsamplitude von 500%

Das Produkt aus Deformationsamplitude und Frequenz entspricht formal einer Scherrate. Daher sollte der Verlauf der 1. Normalspannungsdifferenz bei gleichen formalen Scherraten annähernd gleich sein. Dies wird mit den in Abbildung 61 dargestellten Verläufen der simulierten Daten und mit den in Abbildung 62 gezeigten Messdaten bestätigt.

Dagegen sind im Anlaufverhalten der Simulationen deutliche Unterschiede zu erkennen. Bei der höheren vorgegebenen Deformationsamplitude liegt die Amplitude der Anlaufschwingung über den Maxima der folgenden Schwingungen, während bei der niedrigeren vorgegebenen Deformationsamplitude das Maximum der Anlaufschwingung unterhalb der Maxima der folgenden Schwingungen liegt.

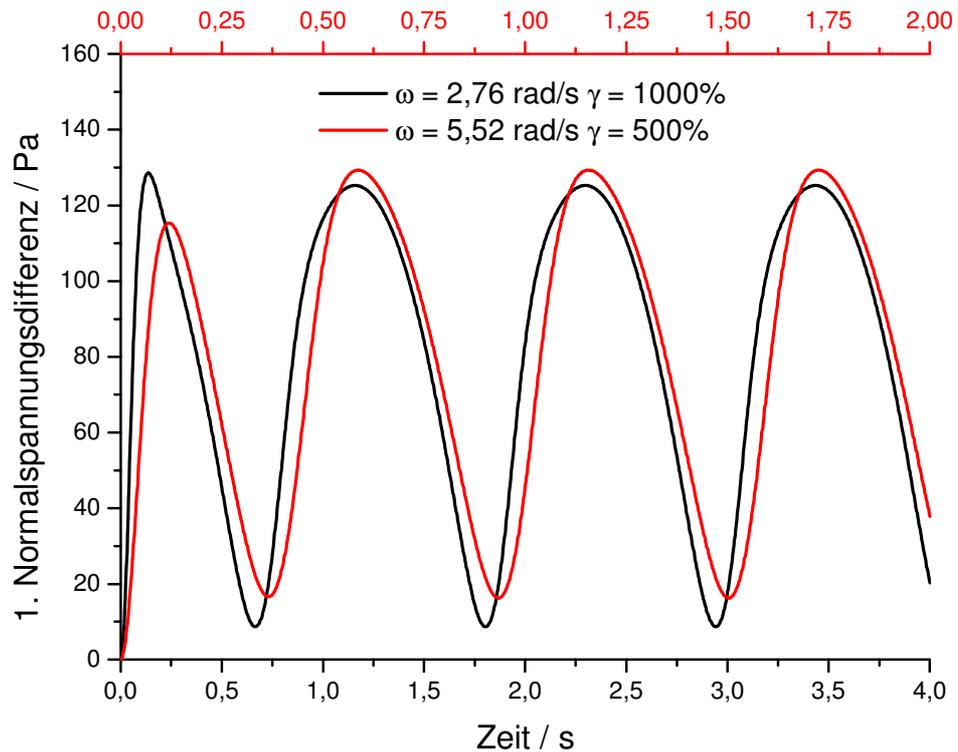


Abbildung 61: Vergleich der Simulationen für Messungen mit einer Frequenz von 2,76 rad/s (untere Zeitachse) bei einer Deformationsamplitude von 1000% mit einer Frequenz von 5,52 rad/s (obere Zeitachse) bei einer Deformationsamplitude von 500%

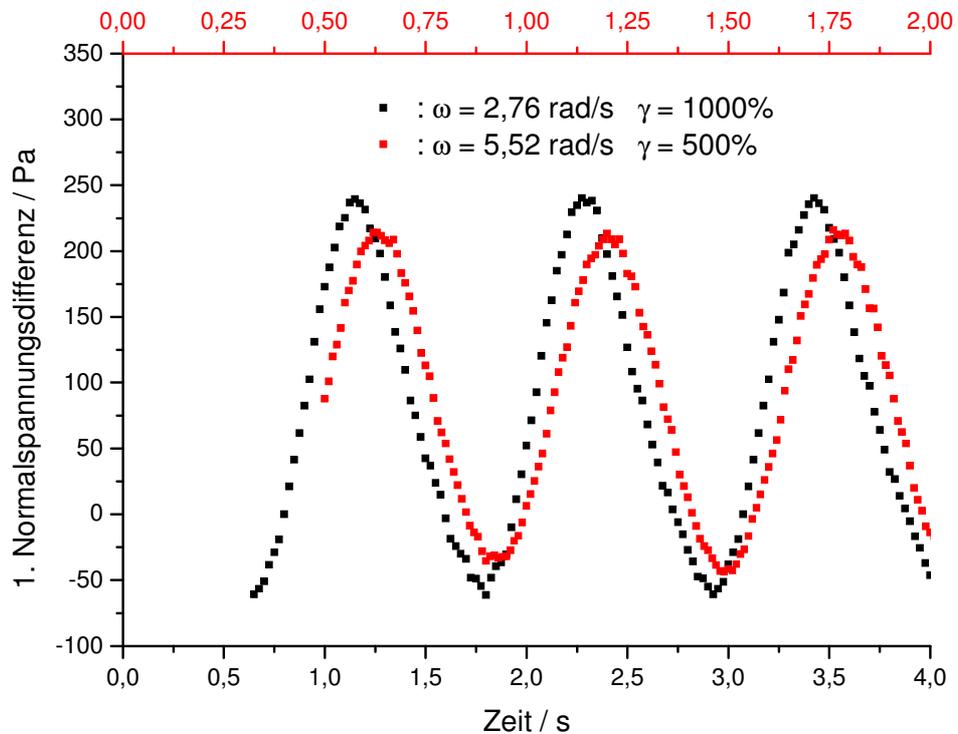


Abbildung 62: Vergleich der Messungen mit einer Frequenz von 2,76 rad/s (untere Zeitachse) bei einer Deformationsamplitude von 1000% mit einer Frequenz von 5,52 rad/s (obere Zeitachse) bei einer Deformationsamplitude von 500%

Bei den drei vorherigen Messungen sind die Messwerte der Normalkraft sehr klein im Verhältnis zum maximalen Messbereich des Transducers (unter 5%). Bei der folgenden Messung mit einer Deformationsamplitude von 1000% bei einer Frequenz von 5,52 rad/s (Abbildung 63) liegt die gemessene Normalkraft in der Größenordnung von 20% des maximalen Messbereichs. Die Abweichungen zwischen Simulation und Messdaten bewegen sich bei den niedrigen Normalkräften im Bereich bis 300%, während die Abweichung in Abbildung 63 über 1000% beträgt.

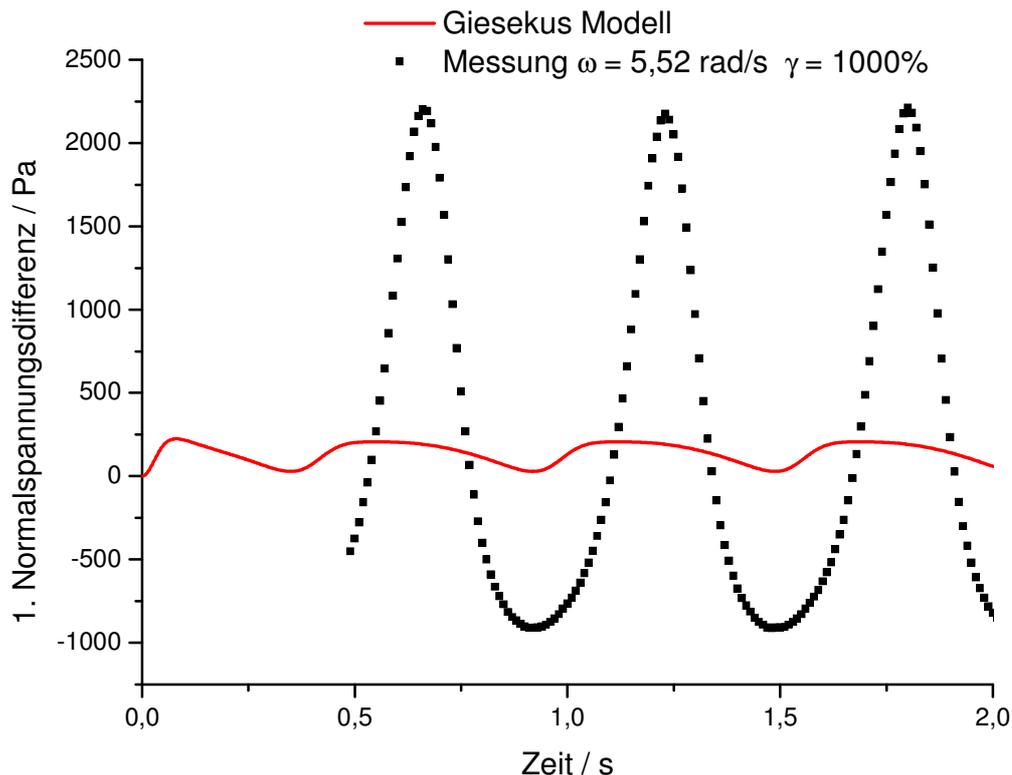


Abbildung 63: Vergleich der gemessenen 1. Normalspannungsdifferenz mit dem Giesekus-Modell bei einer Frequenz von 5,52 rad/s und einer Deformationsamplitude von 1000%

Zudem weicht der Verlauf der Kurve zwischen Simulation und Messung stark ab. Werden die Simulationsdaten größer dargestellt (Abbildung 64), ist zu erkennen, dass das Vorzeichen der beiden Datensätze gegensätzlich zu sein scheint, denn bei der Simulation bilden die „Spitzen“ der deformierten Sinusschwingung die Minima, während sie bei den Messdaten den Maxima entsprechen.

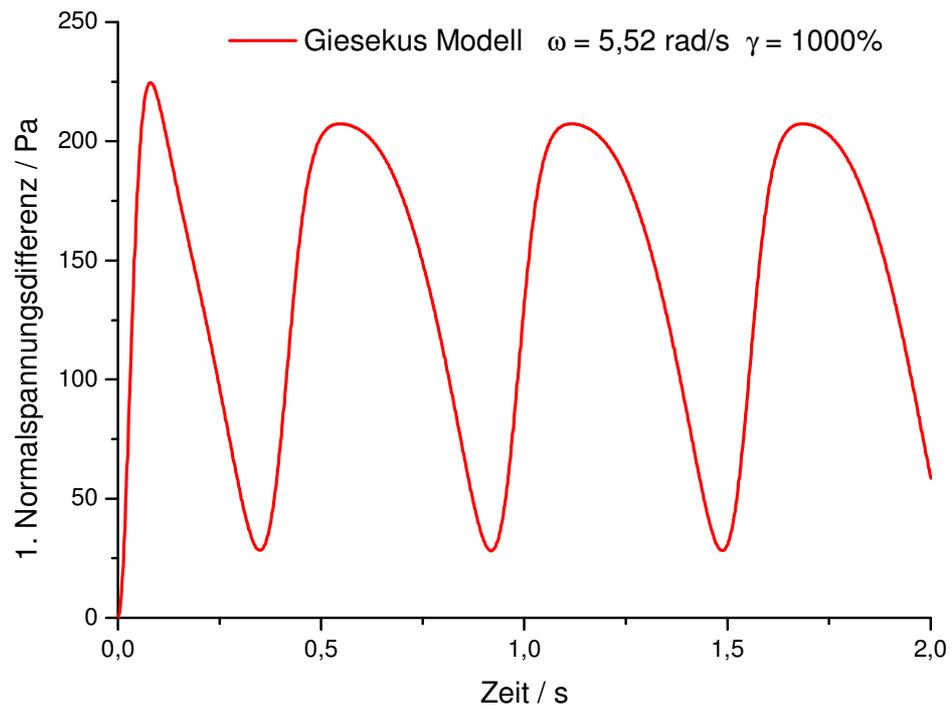


Abbildung 64: Vergrößerte Darstellung der simulierten Daten aus Abbildung 63.

4.1.7 Relaxationstest

Beim Relaxationstest wird der Motor in einem Schritt auf die gewünschte Deformation beschleunigt. Gemessen wird der Relaxationsmodul $G(t)$. Der Relaxationsmodul kann in die dynamischen Parameter Speicher- und Verlustmodul konvertiert und damit mit einem Frequenztest verglichen werden.

Abbildung 65 zeigt einen Relaxationstest nach einem Deformationssprung auf $\gamma = 20\%$. Die Relaxation erfolgt bei diesem System im linear-viskoelastischen Bereich innerhalb der ersten Sekunde. Danach streuen die erhaltenen (und wegen zu geringer Kräfte nicht mehr zuverlässig detektierten) Messdaten sehr stark.

Das Plateau bei sehr geringen Zeiten ist nicht stark ausgeprägt. Der Relaxationsmodul hat einen Startwert von etwas über 40 Pa und ist damit vergleichbar mit dem Ruhescherm modul G_0 .

Die Relaxation wird mit zwei verschiedenen Gleichungen beschrieben. Beim einfachen Modell wird von einem exponentiellen Abfall ausgegangen, der von der Relaxationszeit abhängt.

$$G(t) = G_0 \cdot e^{-\frac{t}{\lambda}} \quad (126)$$

Das genauere Modell zur Bestimmung des Relaxationsverhaltens berücksichtigt zusätzlich noch die Deformation und den Anisotropiefaktor.

$$G(t) = \frac{G_0}{e^{\frac{t}{\lambda}} + 2 \cdot \alpha^2 \cdot \gamma^2 \left(1 - \cosh\left(\frac{t}{\lambda}\right) \right) + \alpha \cdot \gamma^2 \left(e^{\frac{t}{\lambda}} - 1 \right)} \quad (127)$$

Für kleine Deformationen im linear-viskoelastischen Bereich ergeben beide Modelle die gleichen Ergebnisse.

Das Rauschen der Messdaten oberhalb von circa 0,9 s, das die untere Grenze des Messbereichs markiert, muss für die Anpassung ausgelassen werden. Die Anpassung der Messdaten an beide Modelle ergibt die gleichen Parameter. Der Wert für G_0 liegt mit 50,9 Pa etwas über 10% oberhalb des Wertes, der aus einem Frequenztest bestimmt wird.

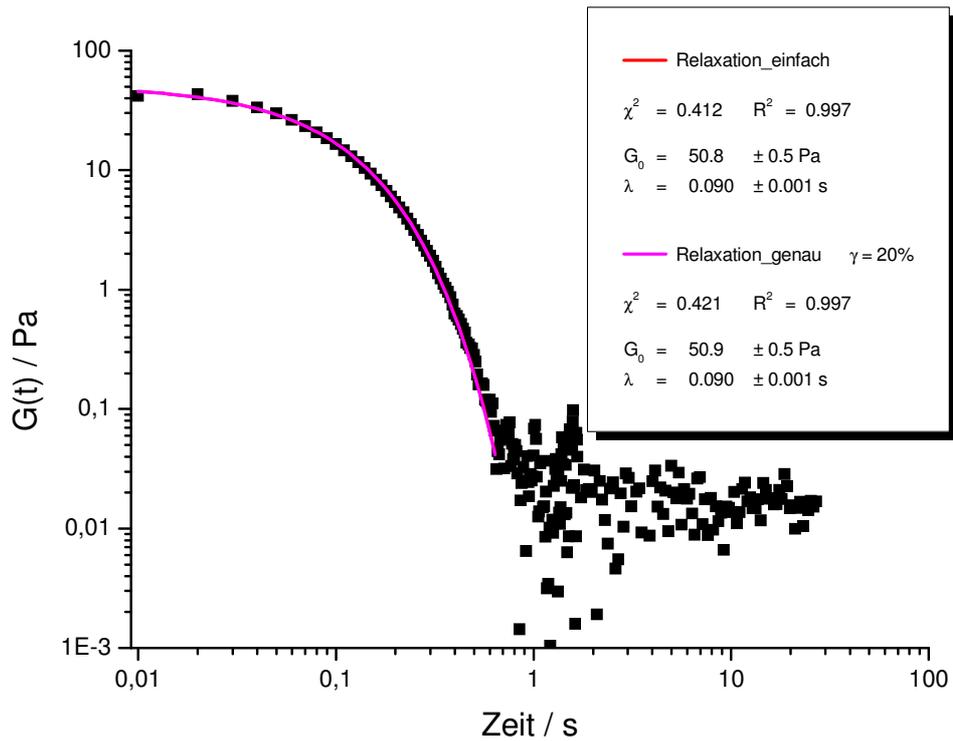


Abbildung 65: Relaxationstest nach Sprung auf 20% Deformation

Mit der Orchestrator-Software werden diese Daten im Bereich der zuverlässigen Messpunkte in einen dynamischen Frequenztest konvertiert.

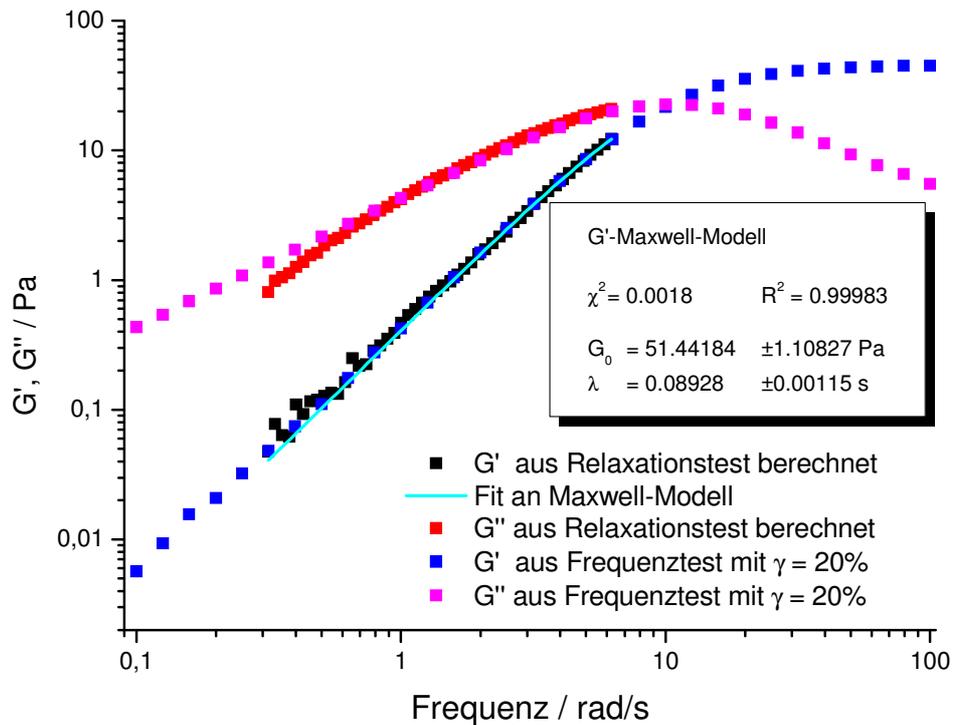


Abbildung 66: Vergleich der transformierten Daten mit einem Frequenztest bei $\gamma = 20\%$

In Abbildung 66 sind diese berechneten Werte eingezeichnet und werden mit einem Frequenztest bei 20% Deformation verglichen. Zusätzlich werden die umgerechneten Messdaten für den Speichermodul aus dem Relaxationstest mit dem Maxwell-Modell angefitet, um die Parameter G_0 und λ zu vergleichen. Die Fit-Daten belaufen sich auf $G_0 = 51,44$ Pa und $\lambda = 0,089$ s und stimmen damit sehr gut mit dem Frequenztest überein. Dies wird auch durch den Vergleich mit dem Speicher- und dem Verlust-Modul bestätigt, wobei die Übereinstimmung beim Speichermodul etwas besser ist.

Bei der Konvertierung der Daten aus dem Relaxationstest resultiert nur ein sehr kleiner Frequenzbereich von etwas über einer Dekade, der den Übergang in den Plateaubereich nicht erfasst.

Im nicht-linear-viskoelastischen Bereich wird ein Relaxationstest bei einem Deformationsprung auf $\gamma = 500\%$ vermessen (siehe Abbildung 67). Auffallend ist das scheinbare Plateau bei circa 10 Pa. Dieses ist in mehreren Messungen reproduzierbar.

Für die Anpassung an die beiden Modelle zum Relaxationsverhalten werden die ersten 9 Messpunkte mit dem Sprung und dem Plateau ausgelassen. Der Rauschbereich ab circa 0,9 Sekunden wurde ebenfalls nicht berücksichtigt. Daraus resultieren nur wenige Messpunkte, die zur Anpassung an die Messdaten herangezogen werden können. Die Fit-Parameter χ^2 und R^2 sind sehr gut, dafür weichen die Parameter G_0 und λ von den Werten im LVE-Bereich ab.

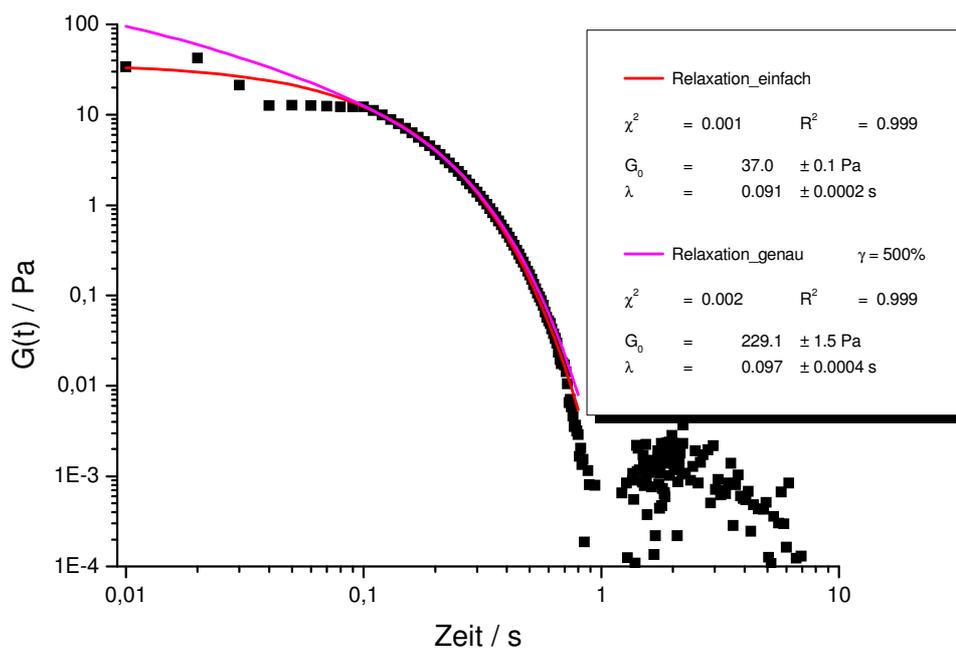


Abbildung 67: Relaxationstest nach Sprung auf 500% Deformation

In Abbildung 68 sind die konvertierten Messdaten des Relaxationstests einem Frequenztest bei 500% Deformation gegenübergestellt. Der konvertierte Frequenzbereich beträgt weniger als eine Dekade und ein Vergleich ist daher nur eingeschränkt möglich. Der Speichermodul zeigt noch eine gute Übereinstimmung mit dem Frequenztest, während der Verlauf des Verlustmoduls starke Abweichungen zum Frequenztest zeigt. Der Modul des cross-over-Punktes stimmt gegenüber dem Frequenztest etwas besser mit dem Giesekus-Modell überein, während bei der Frequenz eine schlechtere Übereinstimmung zu beobachten ist.

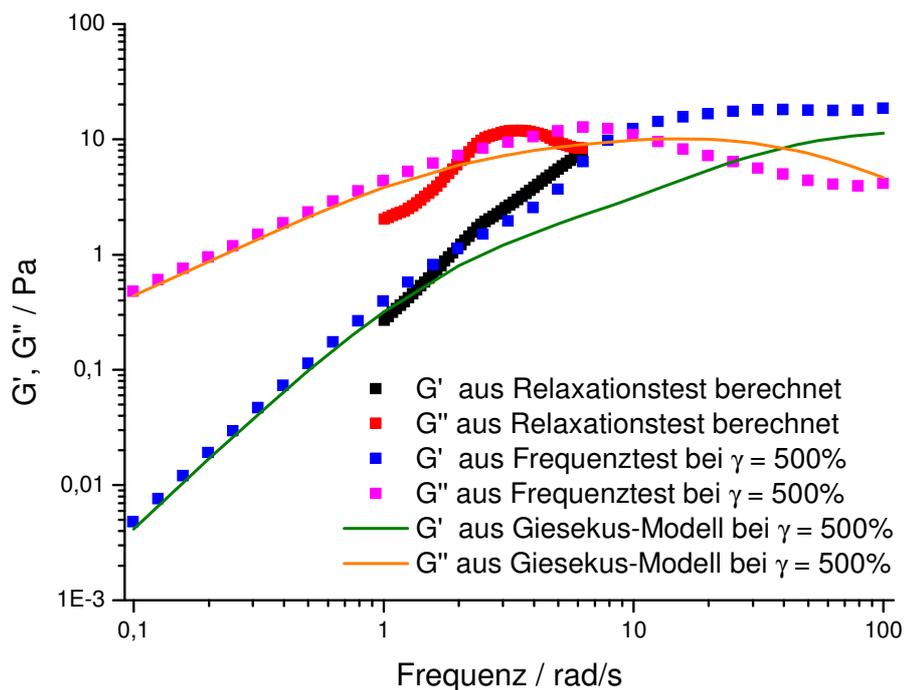


Abbildung 68: Vergleich der transformierten Daten mit einem Frequenztest bei $\gamma = 500\%$

4.1.8 Strömungsdoppelbrechung

Zur Messung des Orientierungswinkels in Abhängigkeit der Scherrate werden zwei parallele Messungen benötigt: ein Step-Rate-Test zur Vorgabe der Scherrate und die optische Messung. Beide Messungen erfolgen synchronisiert, so dass die Korrelation der beiden Messungen über die Zeitskala erfolgt.

In Abbildung 69 ist der Verlauf des Orientierungswinkels in Abhängigkeit der Scherrate dargestellt. Die Scherrate wird jeweils über 180 Sekunden konstant gehalten. Über die Orchestrator-Software ist lediglich die Vorgabe von vier Zonen mit jeweils maximal 350 Datenpunkten möglich, so dass für den Bereich der Scherrate zwischen $0,001 \text{ s}^{-1}$ bis 50 s^{-1} insgesamt drei Messungen bei einer Auflösung von 60 Datenpunkten pro vorgegebener Scherrate ($\frac{1}{3} \text{ sample/s}$) notwendig sind.

Besonders auffällig ist eine sehr starke Streuung der gemessenen Orientierungswinkel im Bereich zwischen -45° bis $+45^\circ$ für eine Scherrate von 10 s^{-1} und 20 s^{-1} (grün dargestellte Messpunkte – keine Darstellung der positiven Winkelwerte). Zusammen mit dem Anstieg des Orientierungswinkels bei 5 s^{-1} deuten die Messwerte auf eine scherinduzierte Phasenumwandlung hin.

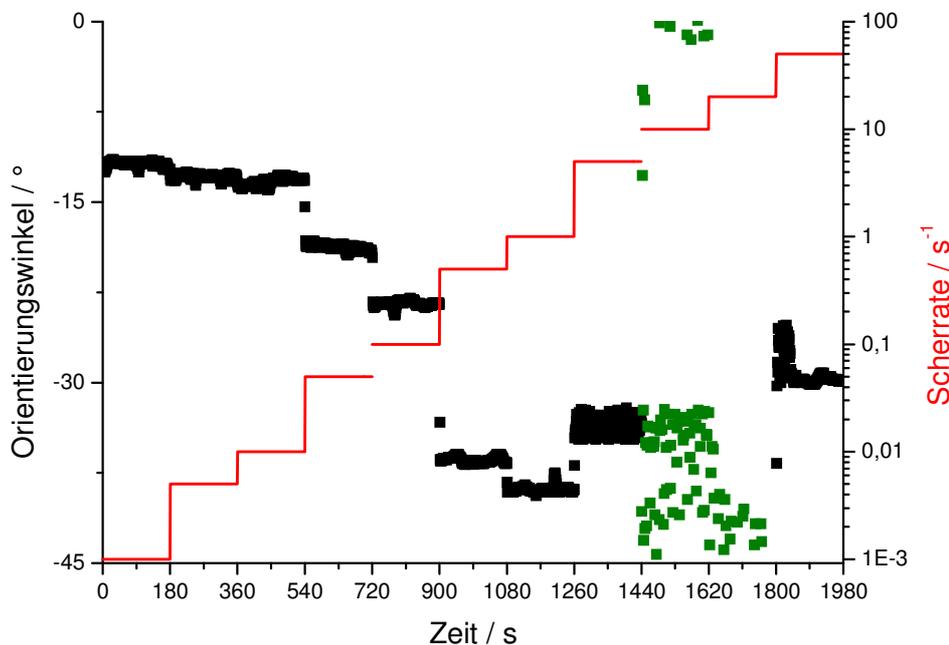


Abbildung 69: Orientierungswinkel in Abhängigkeit der Scherrate

Bei einer weiteren Erhöhung der Scherrate werden anschließend wieder Orientierungswinkel mit einer geringen Streuung, jedoch mit einem deutlich kleineren Winkel gemessen.

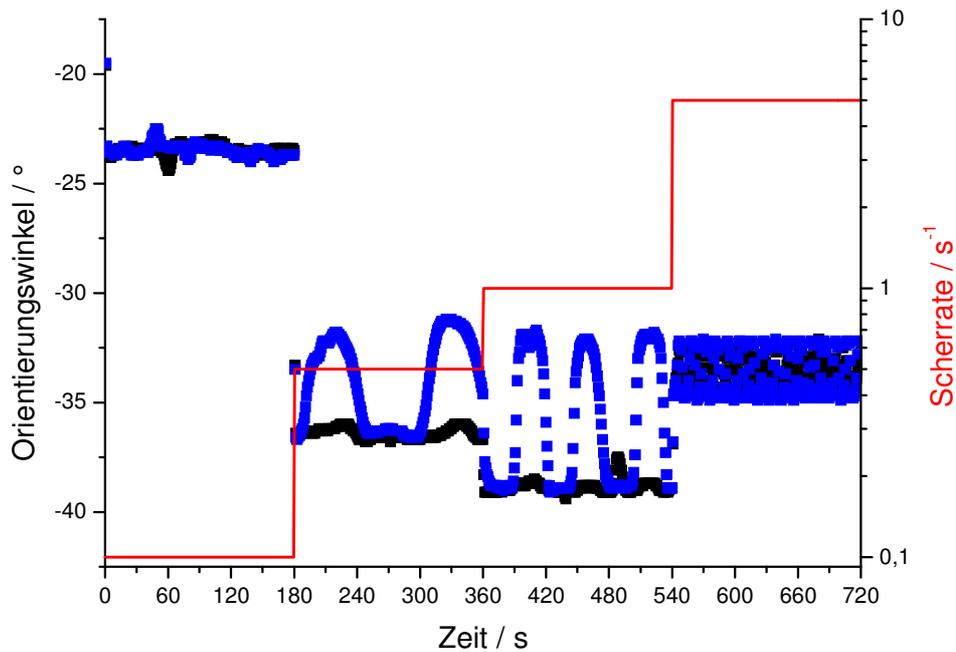


Abbildung 70: Auswirkung von Bläschen oder Partikeln im Strahlungsweg

Die starke Streuung in Abbildung 69 beruht nicht auf Partikeln oder Bläschen im Strahlungsweg, denn diese würden sich deutlich bei Scherraten um 1 s^{-1} als periodische Schwankungen bemerkbar machen. In Abbildung 70 sind die Auswirkungen in den blauen Punkten deutlich zu erkennen. Bei einer Scherrate von $0,5 \text{ s}^{-1}$ beträgt der Abstand der beiden Signalspitzen 120 Sekunden und entsprechend beträgt der Abstand bei einer Scherrate von 1 s^{-1} 60 Sekunden. Die schwarzen Punkte entsprechen den Daten aus Abbildung 69.

Wird der jeweilige Orientierungswinkel gegen die Scherrate aufgetragen, erhält man Abbildung 71. Dabei wurde der Winkel auf einen Startwert von 45° verschoben. Die Werte für eine Scherrate von 10 s^{-1} und 20 s^{-1} wurden wegen der starken Streuung der gemessenen Daten bei dieser Auftragung ausgelassen.

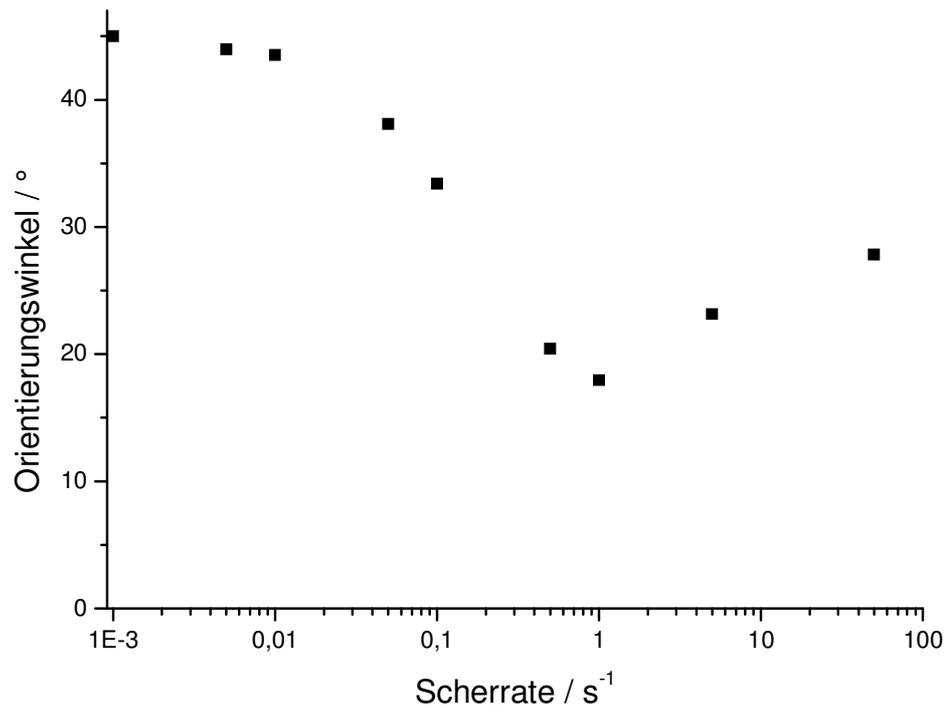


Abbildung 71: Auftragung des Orientierungswinkels gegen die Scherrate

4.2 CTAB60/NaSal350

4.2.1 Deformationstest

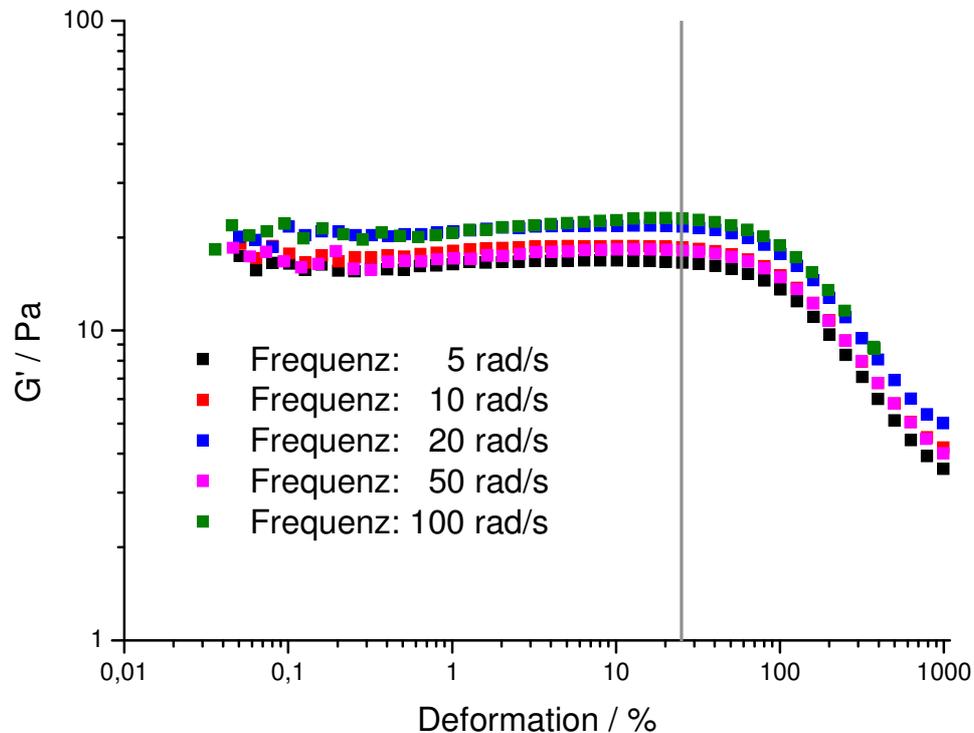


Abbildung 72: Deformationstests für verschiedene Frequenzen - Speichermodul

Aufgetragen wird der Speichermodul gegen die Deformation im Bereich von 0,05% bis 1000% bei verschiedenen Frequenzen. Bei einer Frequenz von 100 rad/s ist die Grenze des Messbereichs bereits bei circa 370% Deformation erreicht. Bei höheren Frequenzen sinkt diese Grenze.

Die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs ist durch die senkrechte Linie bei einer Deformation von 25% gekennzeichnet.

Das entspricht dem typischen linear-viskoelastischen Bereich von Polymerlösungen, der bis zu einer Grenzdeformation von circa 50% reicht [43].

Bei der Auftragung des Verlustmoduls gegen die Deformation (Abbildung 73) streut die Auftragung sehr stark. Bei höheren Frequenzen (ab 20 rad/s) bildet sich kein Plateauwert aus. Insgesamt schwanken die Messwerte für den Verlustmodul im Bereich einer Größenordnung. Auch in diesem Diagramm wird die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs (entnommen aus Abbildung 72) durch eine senkrechte Linie gekennzeichnet.

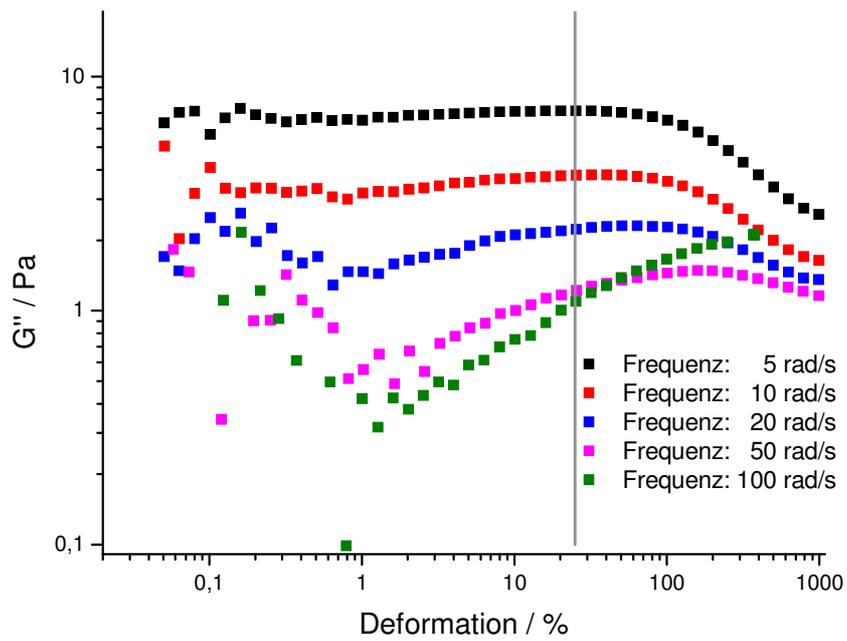


Abbildung 73: Deformationstests für verschiedene Frequenzen - Verlustmodul

4.2.2 Zeittest

In Abbildung 74 wird analog zum CPyCl100/NaSal250-System (siehe 4.1.2) ein Frequenztest aus einzelnen Zeittests aufgebaut, um zu überprüfen, ob sich das System während des Frequenztests bei einer Deformation von 1000% im Gleichgewicht befindet.

Auch bei diesem System wird die Schulter im Frequenztest wiedergegeben.

Die Messungen belegen keinen Unterschied zwischen einer Messung mit Wartezeit zu einer Messung ohne Wartezeit.

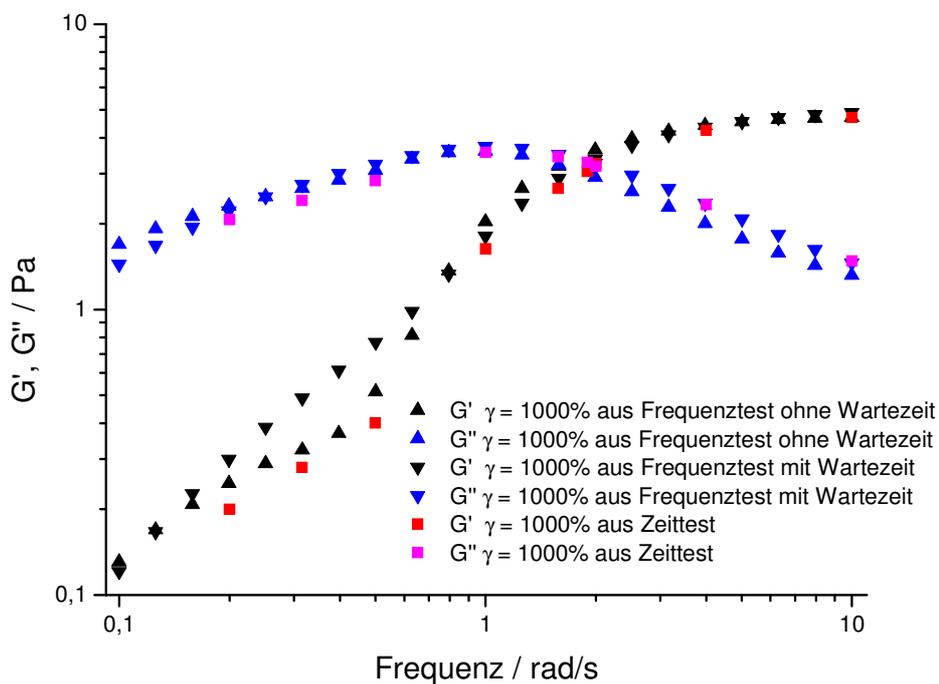


Abbildung 74: Vergleich von Frequenztest mit Verlust- und Speichermoduln aus Zeittests bei einer Deformation von 500%

4.2.3 Frequenztest

Auch für das CTAB60/NaSal350-System stimmt das Giesekus-Modell im linear-viskoelastischen Bereich mit dem Maxwell-Modell überein. Dies wird anhand eines Frequenztests bei 20% Deformation in Abbildung 75 dargestellt. Die Messdaten werden mit den Berechnungen nach dem Maxwell-Modell und nach dem Giesekus-Modell verglichen. Die Parameter für das Giesekus-Modell werden aus dem Speichermodul des Frequenztests analog zum CPyCl100/NaSal250-Systems (siehe Kapitel 8.5.2) ermittelt. Es ergeben sich die Werte für den Schubmodul $G_0 = 22,5$ Pa und die Relaxationszeit $\lambda = 0,81$ s.

Im Gegensatz zum CPyCl100/NaSal250-System stimmt bei diesem System die gemessene Relaxationszeit gut mit den Ergebnissen von P. Fischer ($\lambda = 0,7 \pm 0,1$ s) überein. Der gemessene Schubmodul wurde gegenüber den früheren Messungen von P. Fischer ($G_0 = 27,7 \pm 1$ Pa) deutlich niedriger bestimmt [17].

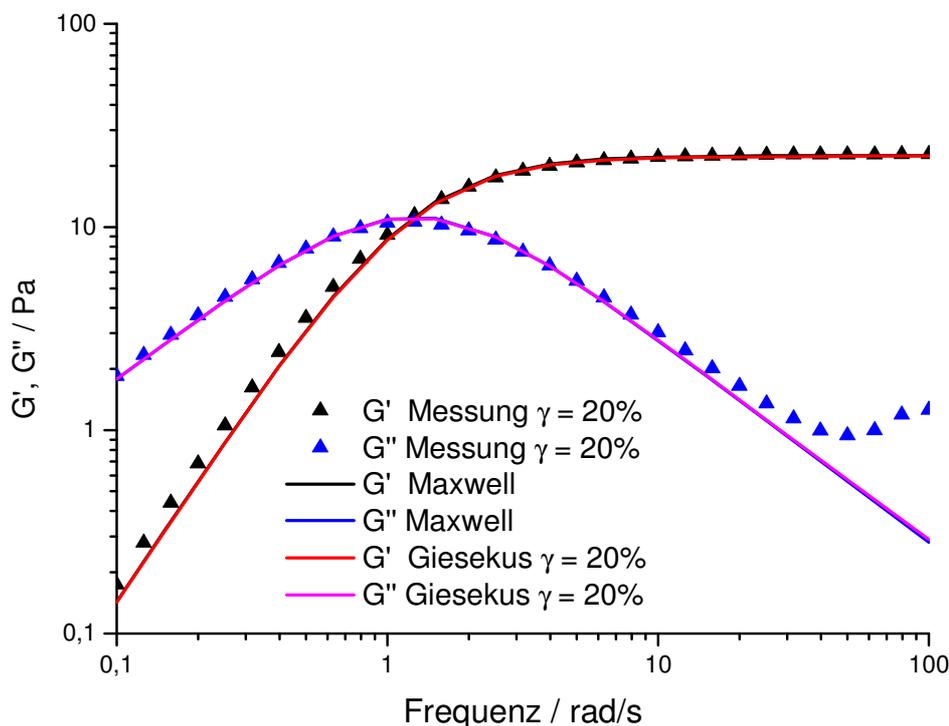


Abbildung 75: Vergleich Frequenztests mit dem Maxwell-Modell und dem Giesekus-Modell im linear-viskoelastischen Bereich

Der Cole-Cole-Plot aus Abbildung 76 bestätigt das ideale Verhalten nach dem Maxwell-Modell. Der Halbkreis hat einen Durchmesser von knapp über 22 Pa. Damit

wird auch durch diese Form der Auftragung der Wert für den Schubmodul auf etwas über 22 Pa bestimmt.

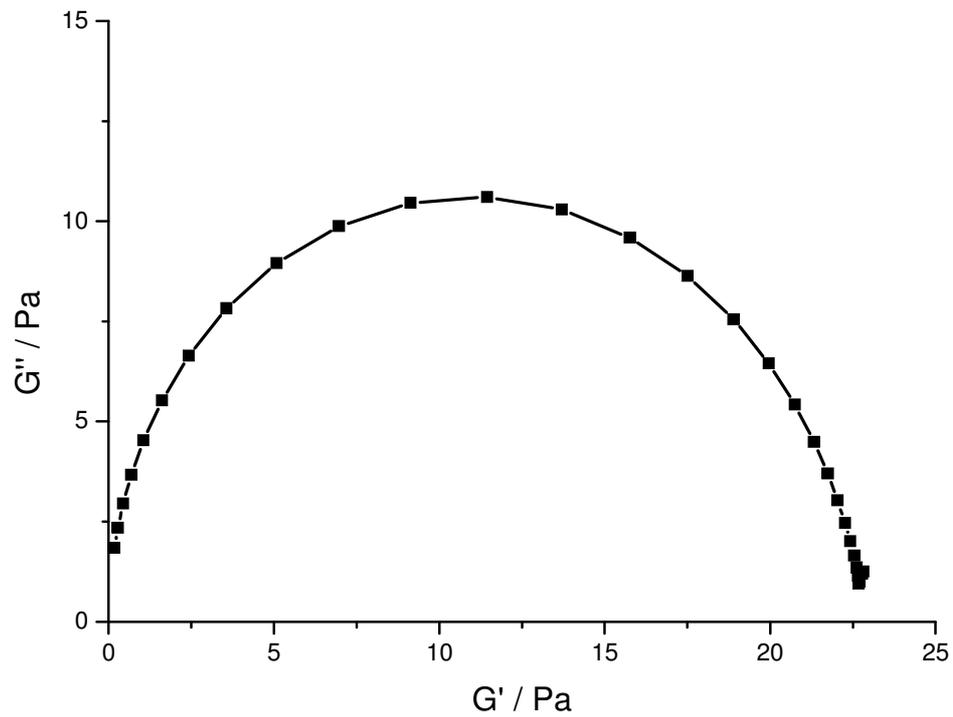


Abbildung 76: Cole-Cole-Plot für den Frequenztest bei 20% Deformation

Im nicht-linear viskoelastischen Bereich erfolgt die Messung des Frequenztests bei einer Deformation von 1000%. Analog zum CPyC1100/NaSal250-System werden mehrere Messungen mit unterschiedlichen Wartezeiten durchgeführt.

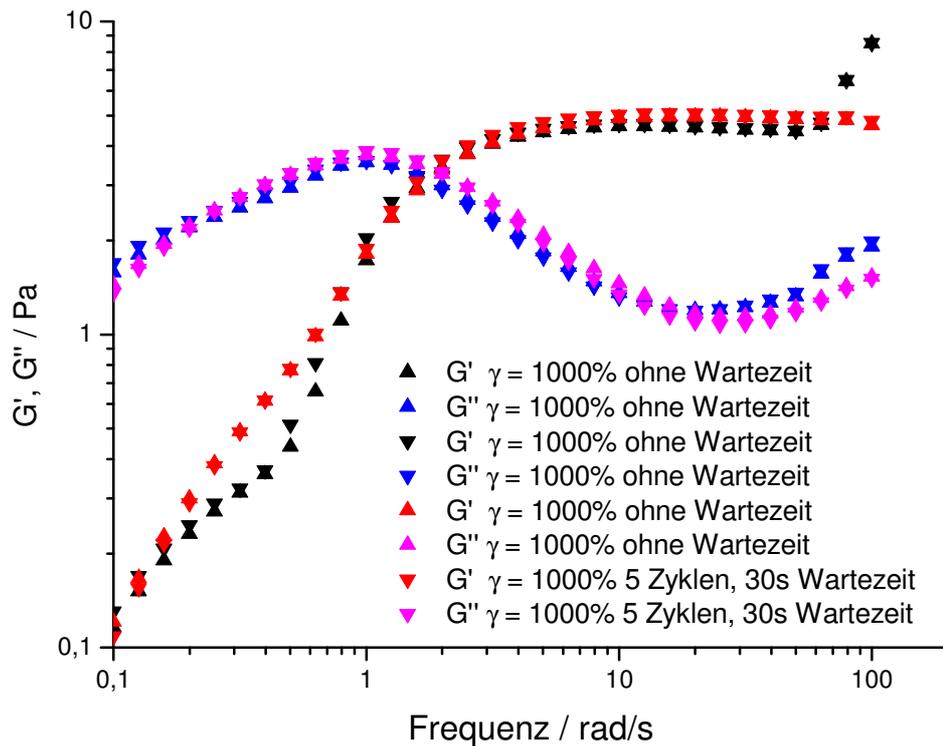


Abbildung 77: Messdaten von Frequenztests bei 1000% Deformation

Auffällig an Abbildung 77 ist der Verlauf des Speichermoduls. Jeweils zwei Messungen zeigen einen „Knick“, wie er auch beim CPyCl100/NaSal250-System zu sehen ist (siehe Abbildung 47) und auch durch Zeittests bestätigt wird. Zwei alternative Messungen, davon eine Messung mit zusätzlicher Wartezeit zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes, zeigen diesen „Knick“ nicht. Auch am Ende des Messbereichs bei einer Frequenz von 100 rad/s sind Unterschiede bei den gleichen Paarungen zu beobachten. Zwei Kurven gehen in ein Plateau über, während die anderen beiden Kurven nach dem Plateau wieder ansteigen.

Werden diese Messdaten mit dem Giesekus-Modell verglichen, ergeben sich große Abweichungen – unabhängig davon, ob die aktuell bestimmten Parameter oder die Parameter von P. Fischer verwendet werden. Für beide Parametersätze sind die simulierten Daten in Abbildung 78 eingefügt. Zusätzlich ist der Verlauf nach dem Maxwell-Modell eingezeichnet. Gegenüber diesem ist die Abweichung groß, weil der LVE-Bereich bei der gewählten Deformation deutlich überschritten wird. Die Differenz der beiden Giesekus-Kurven ist klein im Verhältnis zur Abweichung zu den Messdaten. Analog zum CPyCl100/NaSal250-System (siehe Abbildung 47) weicht die

Frequenz des cross-over-Punktes deutlich stärker zwischen Messung und Simulation ab als die Moduln. Auch bei diesem System wirkt die Frequenzachse gedehnt.

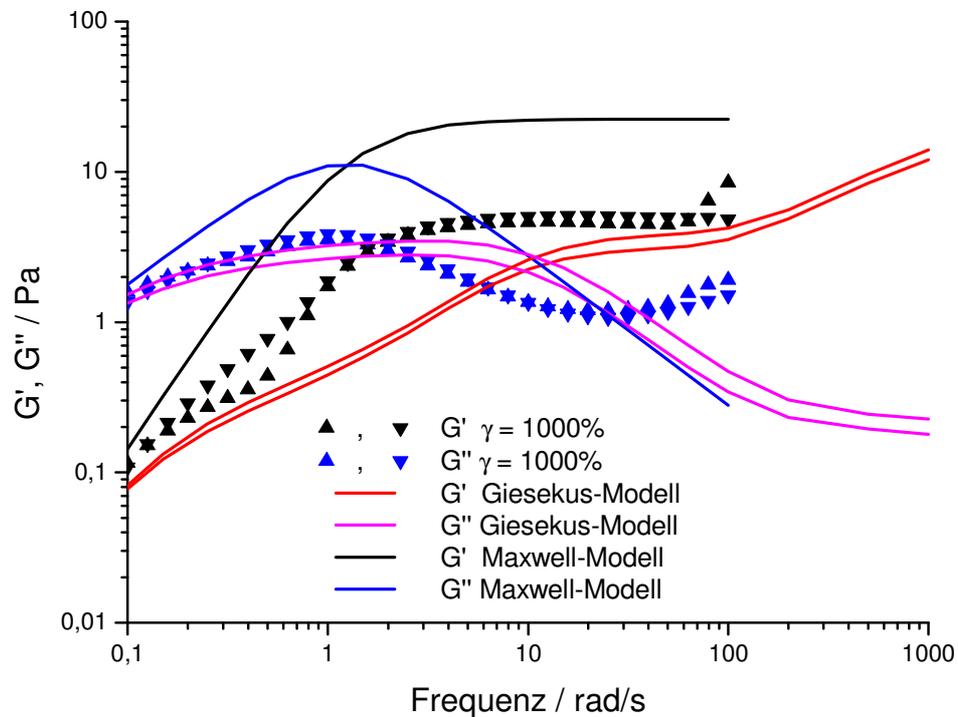


Abbildung 78: Vergleich Frequenztests mit dem Maxwell-Modell und dem Giesekus-Modell im nicht-linear-viskoelastischen Bereich bei 1000% Deformation

Die Messdaten können mit beiden Modellen nicht sinnvoll beschrieben werden. Es gibt jedoch einzelne Ähnlichkeiten:

- Bei niedrigen Frequenzen (bis circa 0,5 rad/s beim Speichermodul und bis circa 1 rad/s beim Verlustmodul) gibt es gute Übereinstimmung mit den Berechnungen nach dem Giesekus-Modell. Sowohl die Steigung als auch die absoluten Werte (beim Speichermodul zumindest bei den Messdaten mit „Knick“) werden wiedergegeben.
- Der „Knick“ im Verlauf des Speichermoduls wird nach dem Giesekus-Modell ebenfalls vorausgesagt – jedoch sehr viel gedehnter und mit daraus resultierend niedrigeren Steigungen.
- Bei hohen Frequenzen steigt der Speichermodul (zumindest bei den Messdaten mit dem „Knick“) nach dem Plateauwert wieder an. Das Plateau ist bei den Messdaten ausgeprägter.
- Die Moduln des cross-over-Punktes sind bei dem Giesekus-Modell und den Messdaten nahezu gleich groß.

Es gibt jedoch auch deutliche Abweichungen der Messdaten zu den Daten nach dem Giesekus-Modell:

- Der cross-over-Punkt weicht bei der Frequenz um rund eine Dekade ab. Die Frequenz wird eher durch das Maxwell-Modell beschrieben. Das ist auf das bereits in Kapitel 4.1.3 beschriebene Auswerteverfahren der Messsoftware zurückzuführen.
- Bei hohen Frequenzen steigt der gemessene Verlustmodul an. Dies ist wahrscheinlich auf Scherinstabilitäten zurückzuführen. Insbesondere die Schaumbildung kann häufig beobachtet werden. Davon abgesehen wird der Verlustmodul unter Berücksichtigung der Dehnung der Kurve durch den in der Frequenz stark verschobenen cross-over-Punkt gut wiedergegeben.

In dem Cole-Cole-Plot (siehe Abbildung 79) treten die Abweichungen zwischen den Messdaten und der Modellrechnung und auch gegenüber dem linear-viskoelastischen Verhalten deutlich zu Tage. Im LVE-Bereich ergäbe sich ein Halbkreis, während sich bei dieser Messung eine Ellipse ergibt, deren Halbachsen sich sowohl bei den Messdaten als auch bei den simulierten Werten annähernd um den Faktor 2 unterscheiden.

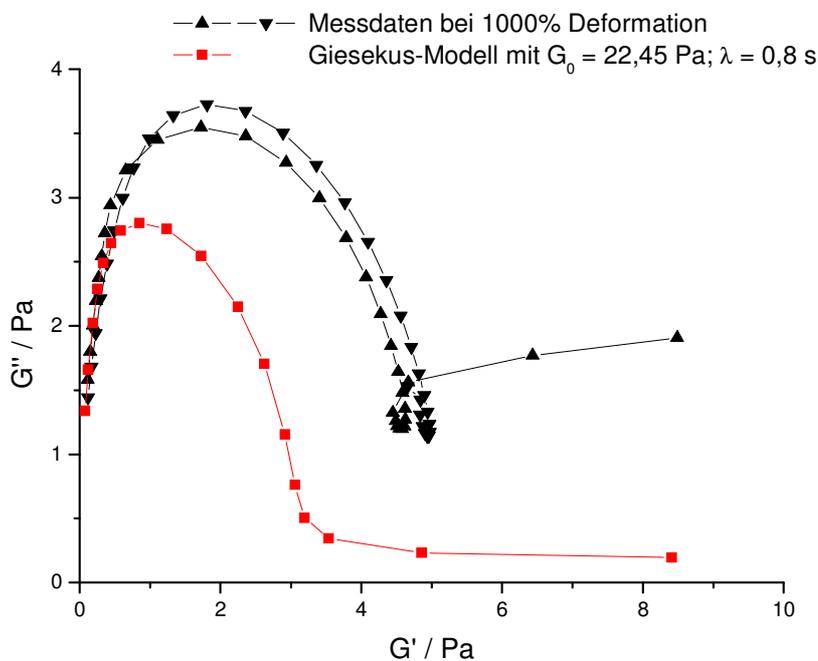


Abbildung 79: Cole-Cole-Plot für den Frequenztest bei 1000% Deformation

4.2.4 Scherratentest

Im linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformationsamplitude von 20% wird die komplexe Viskosität sehr gut durch das Maxwell- und das Giesekus-Modell beschrieben (siehe Abbildung 80). Mit steigender Scherrate werden die Abweichungen zu den Messungen der Scherviskosität immer größer. Der Verlauf der Scherviskosität bei steigender Scherrate weist Wendepunkte auf, die auf Scherinstabilitäten (beispielsweise Schaumbildung oder scherinduzierte Phasen) hinweisen.

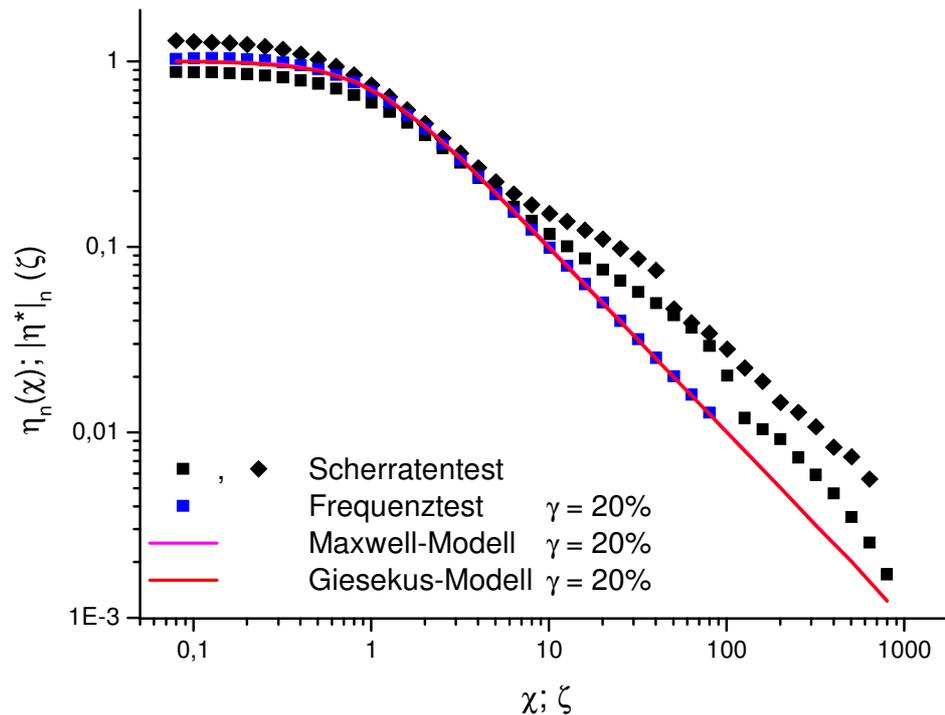


Abbildung 80: Vergleich der normierten Viskosität aus einem Scherraten- und einem Frequenztest mit dem Maxwell- und dem Giesekus-Modell im linear-viskoelastischen Bereich

Im nicht-linear-viskoelastischen Bereich gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen komplexen Viskosität und der Berechnung nach dem Giesekus-Modell (siehe Abbildung 81). Die blauen Datenpunkte repräsentieren keine Messung, sondern sie wurden nach den Parametern von P. Fischer ($\lambda = 0,7$ s; $\eta_0 = 19,46$ Pas) normiert.

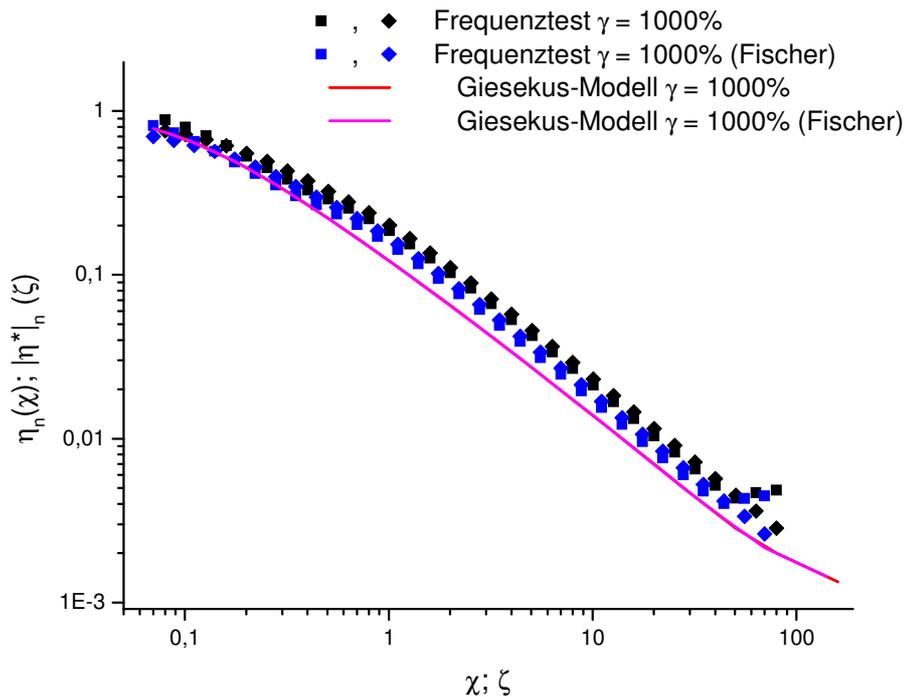


Abbildung 81: Vergleich der normierten Viskosität aus zwei Frequenztests mit dem Giesekus-Modell im nicht-linear-viskoelastischen Bereich bei 1000% Deformation

Durch die Normierung der Viskositätsdaten können die Messungen beider Tensidsysteme miteinander verglichen werden. Legt man die Simulationen nach dem Giesekus-Modell zugrunde, ist in Abbildung 82 die Übereinstimmung gegeben.

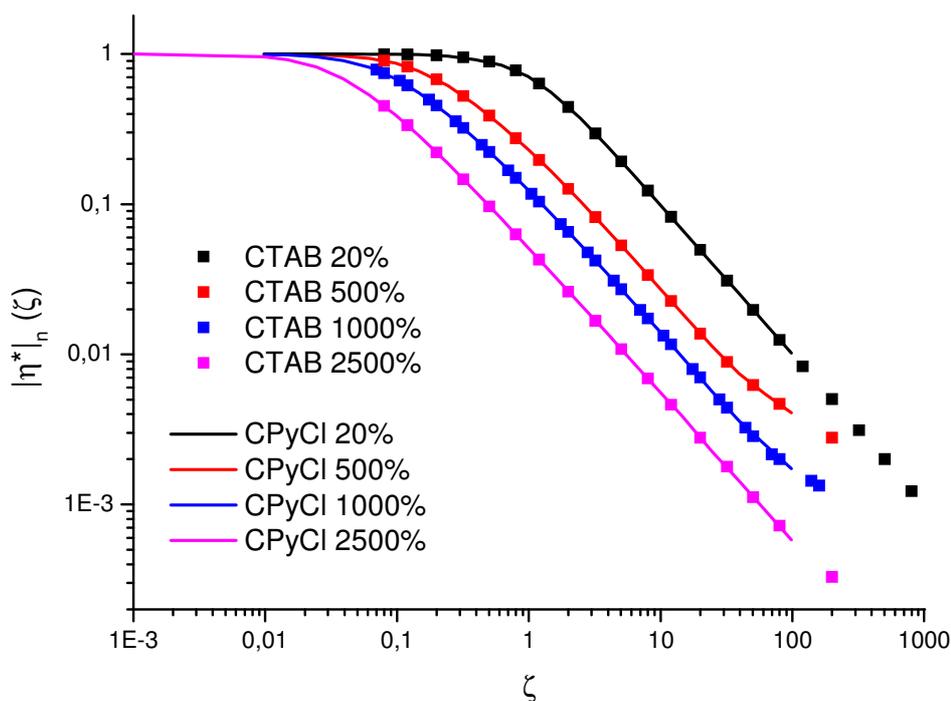


Abbildung 82: Vergleich der Simulation nach dem Giesekus-Modell der normierten Viskositäten bei verschiedenen Deformationen für beide Tensidsysteme

Bei dem CTAB60/NaSal350-System sind für eine Deformation von 1000% die Berechnungen mit zwei unterschiedlichen Parametersätzen (eigene Messung: $G_0 = 22,5 \text{ Pa}$; $\lambda = 0,8 \text{ s}$ und P. Fischer: $G_0 = 27,8 \text{ Pa}$; $\lambda = 0,7 \text{ s}$) aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Deformation der Übergang vom Plateau in eine lineare Abhängigkeit bei niedrigeren Frequenzen erfolgt. Die Steigung ist bei allen Kurven gleich.

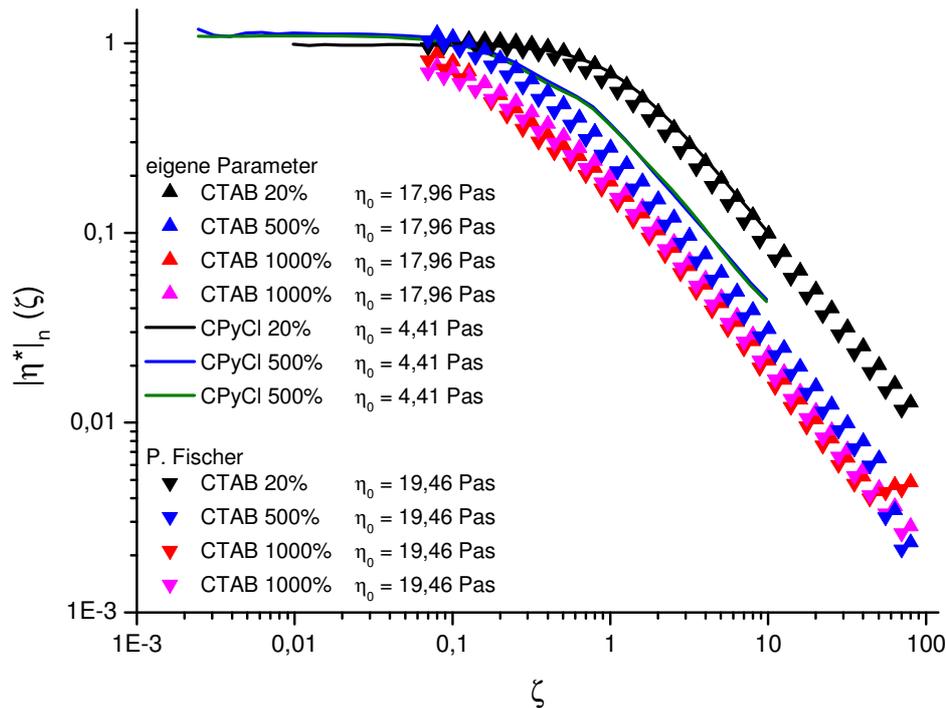


Abbildung 83: Vergleich der gemessenen komplexen Viskosität für beide Tensidsysteme

In Abbildung 83 ist die normierte komplexe Viskosität für beide Tensidsysteme aufgetragen. Da der Plateaubereich beim CTAB60/NaSal350-System nicht ausgeprägt ist, wird die Nullviskosität nach (123) berechnet. Bei der kleinsten Deformation sind beide Systeme deckungsgleich. Bei einer Deformation von 500% gibt es bereits deutliche Unterschiede zwischen beiden Systemen. Da in Abbildung 81 die Übereinstimmung bei einer Deformation von 1000% mit dem Giesekus-Modell gegeben ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Messung bei einer Deformation von 500% abweicht. Die Messung eines Frequenztests für das CPyCl100/NaSal250-System bei einer Deformation von 1000% war nicht reproduzierbar möglich.

Werden die blauen Messpunkte für das CTAB60/NaSal350-System außer Acht gelassen, bestätigen die Messdaten aus Abbildung 83 die Erwartungen nach dem Giesekus-Modell aus Abbildung 82.

4.2.5 Zeitlich aufgelöste Schubspannung

In Abbildung 84 ist eine Messung im linear-viskoelastischen Bereich bei 10% Deformation gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass die erste Schwingung eine niedrigere Amplitude aufweist als die folgenden Schwingungen. Das Giesekus-Modell kann dieses Anlaufverhalten gut beschreiben. Nach dieser ersten Schwingung befindet sich das System im Gleichgewicht – erkennbar an der konstanten Amplitude.

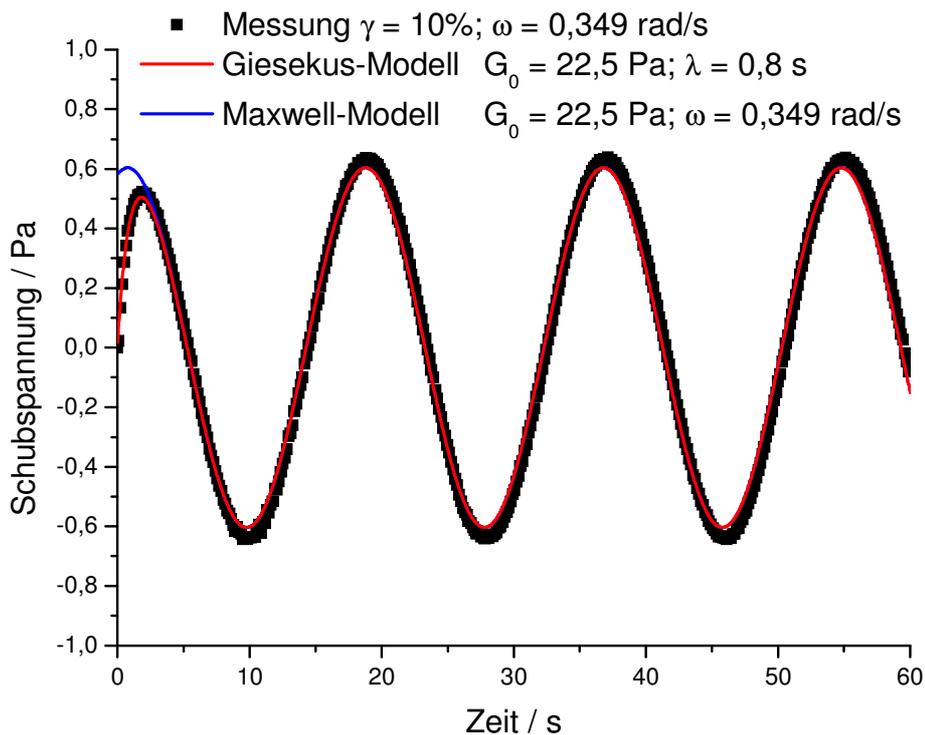


Abbildung 84: Vergleich der Schubspannung im linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformationsamplitude von 10% zwischen Messung, Maxwell-Modell und Giesekus-Modell

Wird der linear-viskoelastische Bereich verlassen, kommt es bei steigender Deformation zu immer größeren Diskrepanzen zum Maxwell-Modell. Neben der deutlich niedrigeren Amplitude verändert sich auch die Form der Antwortschwingung, wie in Abbildung 85 zu sehen. Die Schubspannung gehorcht einer überlagerten und damit deformierten Sinusschwingung.

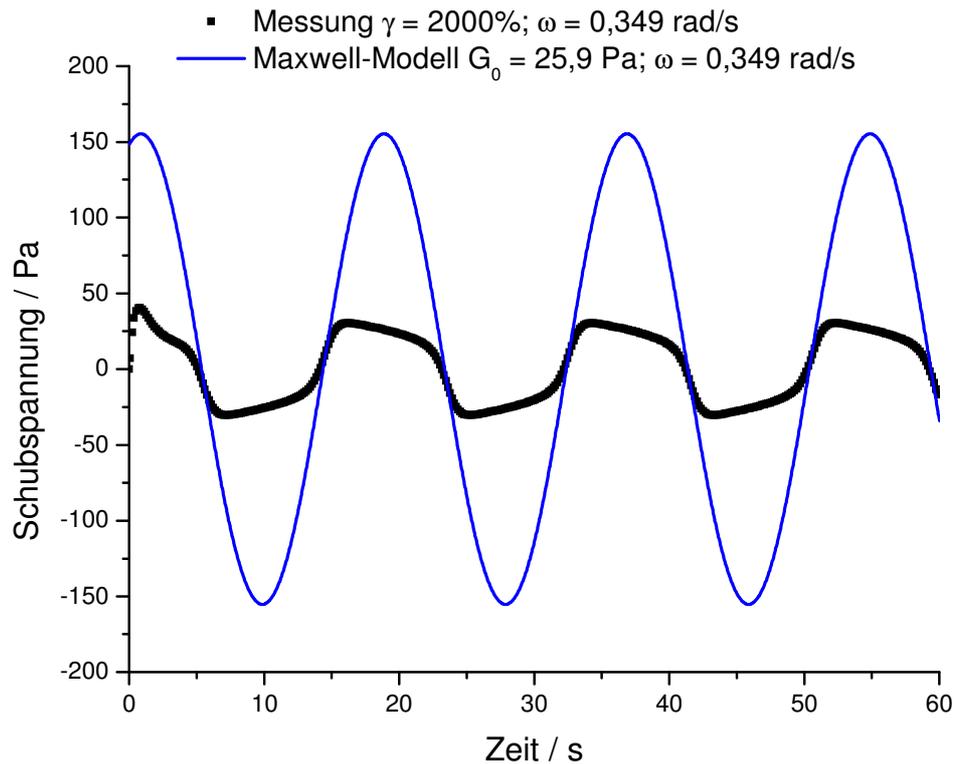


Abbildung 85: Vergleich der Schubspannung im nicht-linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformationsamplitude von 2000% zwischen Messung und Maxwell-Modell

In Abbildung 86 ist die Ordinate gestreckt, so dass die deformierte Sinusschwingung besser zu erkennen ist. Wird der Verlauf der Schubspannung mit den aus einem Frequenztest im linear-viskoelastischen Bereich ermittelten Parametern nach dem Giesekus-Modell simuliert, folgt daraus der Verlauf der blauen Kurve. Analog zur Messung im linear-viskoelastischen Bereich ist auch hier ein Anlaufverhalten über eine Schwingung zu erkennen, die gut mit dem Modell beschrieben werden kann.

Im Giesekus-Modell sind jeweils deutliche „Spitzen“ zu erkennen, die von den Messdaten nur bedingt wiedergegeben werden. Dennoch ist eindeutig zu sehen, dass sowohl bei der Messung als auch in der Simulation die Steigung vor dem Extrempunkt jeweils dem Betrag nach größer ist als nach dem Extrempunkt.

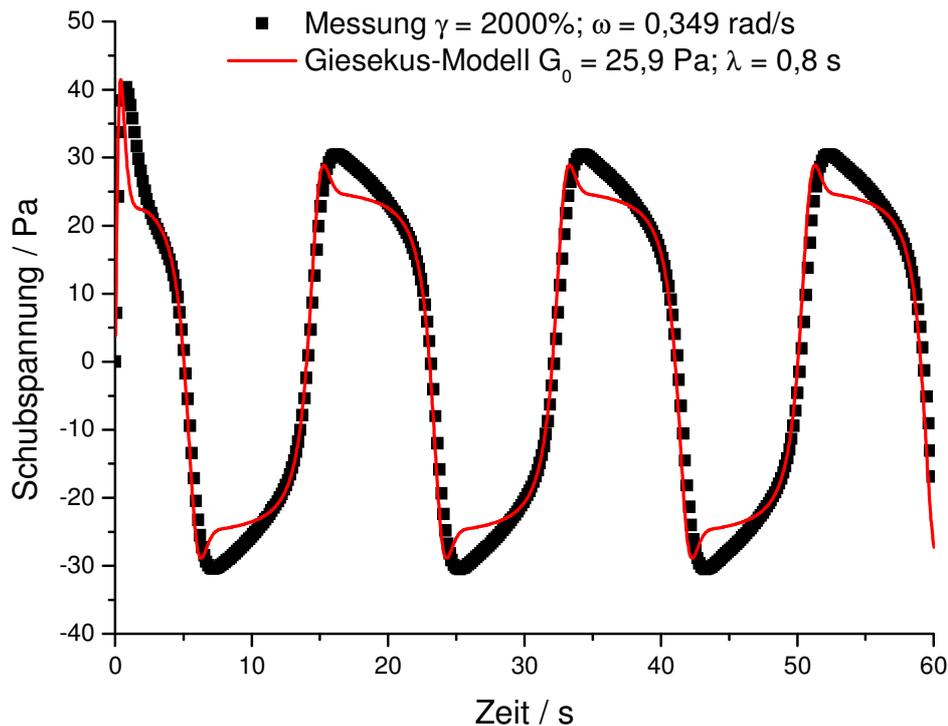


Abbildung 86: Vergleich der Schubspannung im nicht-linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformationsamplitude von 2000% zwischen Messung und Giesekus-Modell

Mit steigender Deformation wird die Sinusschwingung stärker deformiert und die „Spitze“ auf der steigenden Flanke wird immer ausgeprägter. In der folgenden Abbildung 87 wird der Verlauf der Schubspannung nach dem Giesekus-Modell bei unterschiedlichen Deformationen dargestellt. Besonders auffällig ist die erste „Spitze“ beim Anlaufverhalten der Schubspannung. Bereits nach einer halben Schwingungsperiode befindet sich das System im Gleichgewicht – erkennbar an der konstanten Amplitude der Schubspannungskurve. Die Parameter zur Berechnung entstammen einer Messung im linear-viskoelastischen Bereich ($G_0 = 22,5 \text{ Pa}$; $\lambda = 0,8 \text{ s}$; $\omega = 0,349 \text{ rad/s}$).

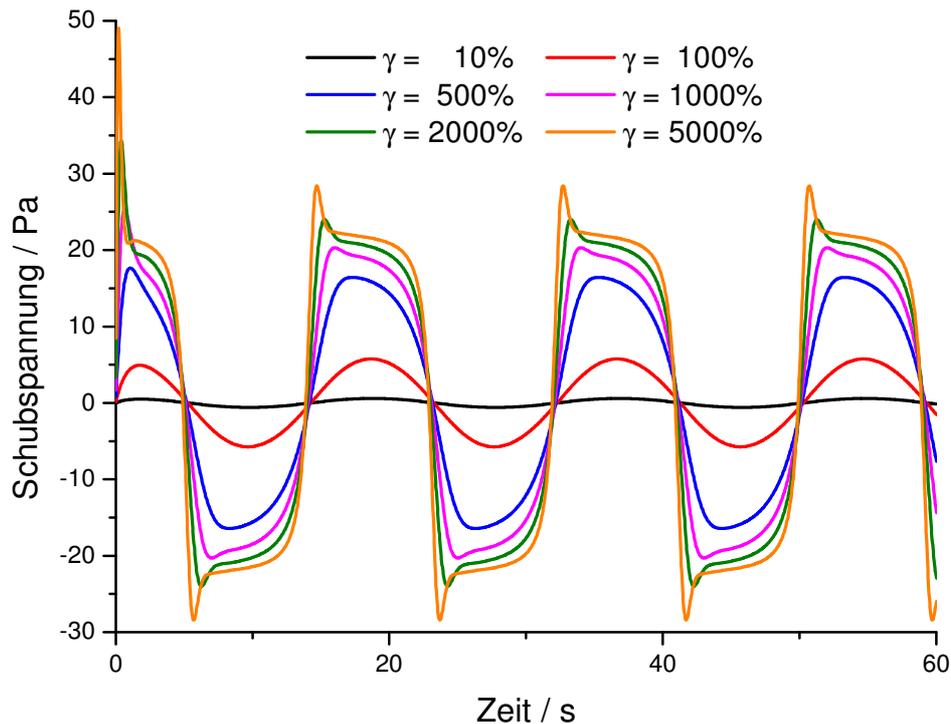


Abbildung 87: Simulation des Schubspannungsverlaufs nach dem Giesekus-Modell bei steigender Deformationsamplitude ($G_0 = 22,5 \text{ Pa}$; $\lambda = 0,8 \text{ s}$; $\omega = 0,349 \text{ rad/s}$)

Bei der Berechnung der Schubspannung bei konstanter Deformation mit unterschiedlichen Frequenzen fällt auf, dass die Abweichungen der Kurvenform von einer Sinusschwingung bei Frequenzen (in rad/s) in der Größenordnung der Relaxationszeit (in s) am größten sind. In Abbildung 88 ist der Verlauf der Schubspannung bei unterschiedlichen Frequenzen dargestellt. Die Zeitachse ist durch Multiplikation mit der Frequenz normiert, um den Kurvenverlauf vergleichen zu können. Die Phasenverschiebung resultiert aus den unterschiedlichen Zeiten, die für das Erreichen des ersten Maximums während der Anlaufphase benötigt werden. Der Gleichgewichtszustand ist unter den vorgegebenen Bedingungen ($G_0 = 22,5 \text{ Pa}$; $\lambda = 0,8 \text{ s}$; $\gamma = 1000\%$) erst nach der ersten kompletten Schwingung erreicht.

In der Ausschnittvergrößerung Abbildung 89 ist zu sehen, dass die Abweichung des Kurvenverlaufs von der erwarteten Sinusschwingung bei den Frequenzen zwischen $0,349 \text{ rad/s}$ und $1,396 \text{ rad/s}$ am größten ist. Bei deutlich kleineren und größeren Frequenzen ist ein sinusförmiger Verlauf zu erkennen.

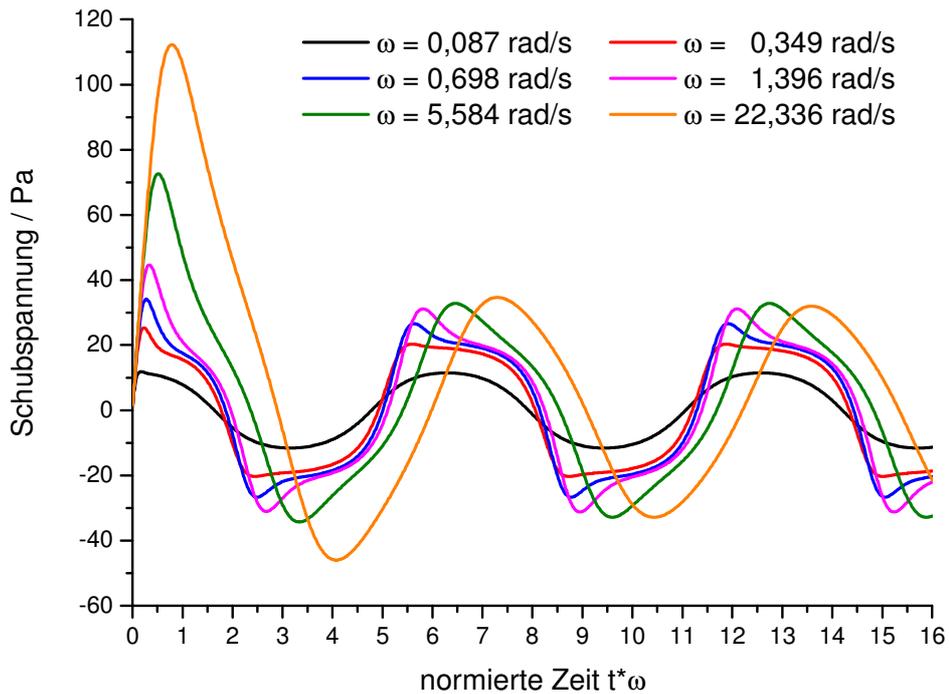


Abbildung 88: Simulation des Schubspannungsverlaufs nach dem Giesekus-Modell bei steigender Frequenz ($G_0 = 22,5 \text{ Pa}$; $\lambda = 0,8 \text{ s}$; $\gamma = 1000\%$)

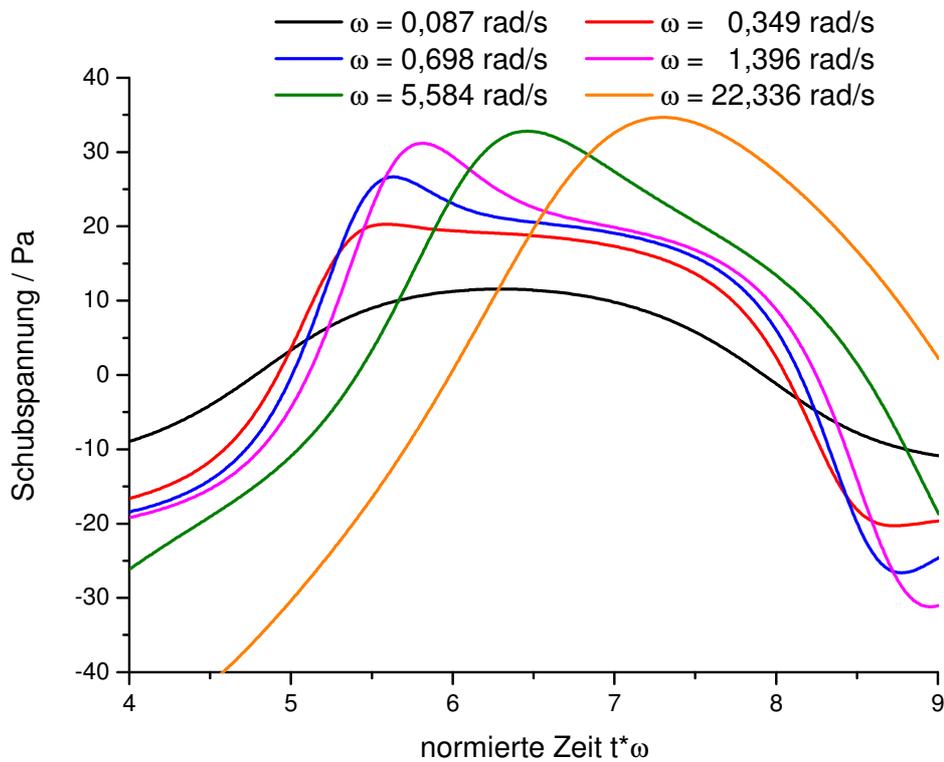


Abbildung 89: Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 88

4.2.6 Zeitlich aufgelöste 1. Normalspannungsdifferenz

Die Messung der 1. Normalspannungsdifferenz erfolgt analog zum anderen System bei den Frequenzen 2,76 rad/s und 5,52 rad/s und bei den Deformationsamplituden von 500% und 1000%. Die untere Grenze für die Messung einer reproduzierbaren Normalspannungsdifferenz liegt bei 0,69 rad/s.

Auch bei diesem Tensidsystem werden sehr kleine Normalspannungskräfte und daraus resultierend kleine Normalspannungsdifferenzen gemessen.

Die Verschiebung der gemessenen Daten erfolgt nach dem oben beschriebenen Schema (siehe Seite 74f.).

Die gemessenen Normalspannungsdifferenzen können nicht mit den erwarteten Werten nach dem Giesekus-Modell in Übereinstimmung gebracht werden.

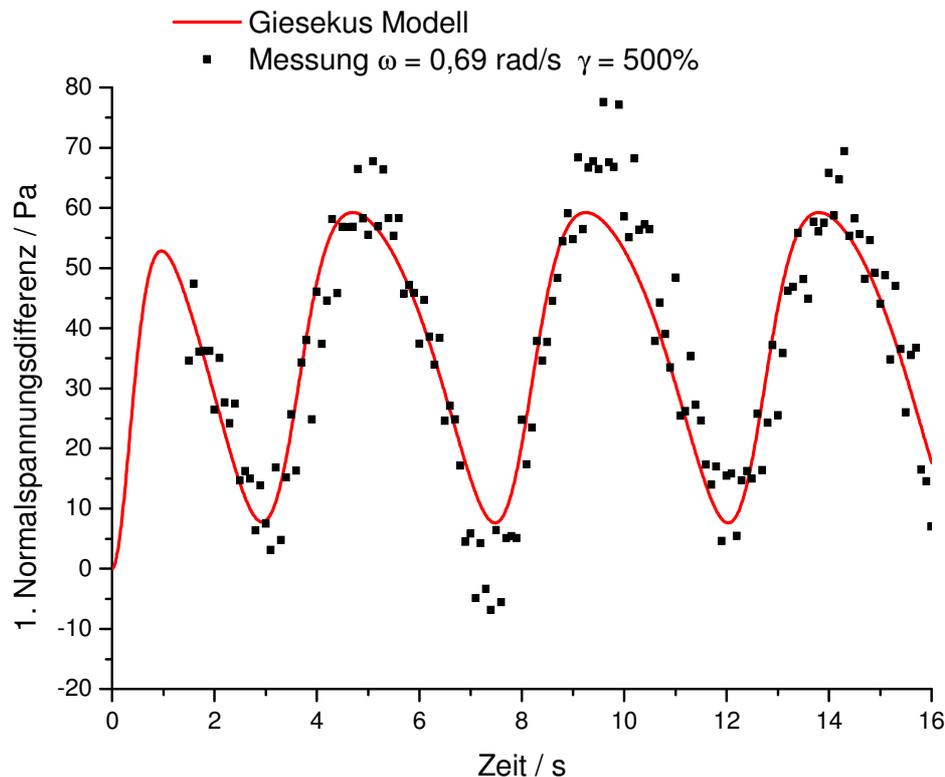


Abbildung 90: Vergleich der gemessenen 1. Normalspannungsdifferenz mit dem Giesekus-Modell bei einer Frequenz von 0,69 rad/s und einer Deformationsamplitude von 500%

In Abbildung 90 ist die untere reproduzierbar messbare Normalspannungsdifferenz der Simulation nach dem Giesekus-Modell gegenübergestellt. Der Abstand der Messwerte beträgt lediglich knapp 90 Pa. Die bereits starke Deformation der Sinusschwingung nach dem Giesekus-Modell kann nicht nachvollzogen werden.

Auch bei steigenden Frequenzen und/oder steigender Deformation kommt es nicht zu einer befriedigenden Übereinstimmung.

In den folgenden Abbildungen werden die Messdaten für Deformationsamplituden von 500% und 1000% bei den Frequenzen von 2,76 rad/s (Abbildung 91) und 5,52 rad/s (Abbildung 92) dem Giesekus-Modell gegenübergestellt.

Besonders auffallend ist, dass die Deformation der sinusförmigen Schwingung nach dem Giesekus-Modell bei den Frequenzen oberhalb von 0,69 rad/s weniger stark ausgeprägt ist.

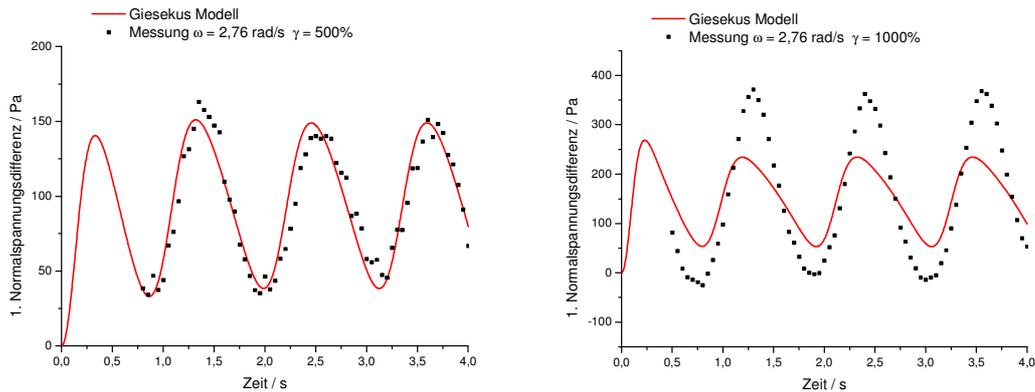


Abbildung 91: Vergleich der 1. Normalspannungsdifferenz mit dem Giesekus-Modell bei einer Frequenz von 2,76 rad/s und einer Deformationsamplitude von 500% (links) und 1000% (rechts)

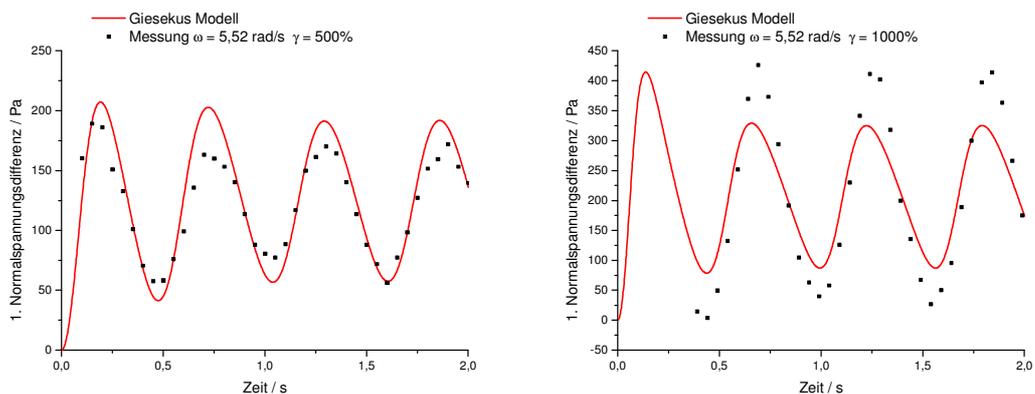


Abbildung 92: Vergleich der 1. Normalspannungsdifferenz mit dem Giesekus-Modell bei einer Frequenz von 5,52 rad/s und einer Deformationsamplitude von 500% (links) und 1000% (rechts)

Die gemessenen Normalkräfte sind insgesamt sehr klein. Beim CPyC1100/NaSal250-System wurde bei der hohen Frequenz in Verbindung mit der hohen Deformation eine relativ zu den anderen drei Messungen hohe Normalkraft gemessen. Dies lässt darauf

schließen, dass auch bei diesem System bei weiter steigender Frequenz und einer höheren Deformationsamplitude größere Normalkräfte gemessen werden könnten.

Die Messung höherer Frequenzen scheidet jedoch aus, weil durch die zeitliche Auflösung der Messdaten die einzelnen Schwingungen nicht mehr ausreichend nachvollzogen werden können.

4.2.7 Relaxationstest

Abbildung 93 zeigt einen Relaxationstest nach einem Deformationssprung auf $\gamma = 10\%$. Die Relaxation erfolgt bei diesem System im linear-viskoelastischen Bereich innerhalb der ersten fünf Sekunden. Danach streuen die erhaltenen (und wegen zu geringer Kräfte nicht mehr zuverlässig detektierten) Messdaten sehr stark.

Das Plateau bei sehr geringen Zeiten ist nur durch wenige Messpunkte belegt. Der Relaxationsmodul hat einen Startwert von etwas über 20 Pa und ist damit vergleichbar mit dem Ruheschermodul G_0 .

Auch die Anpassung an die beiden Modelle ergibt bis 3 s die erwarteten Werte für beide Parameter.

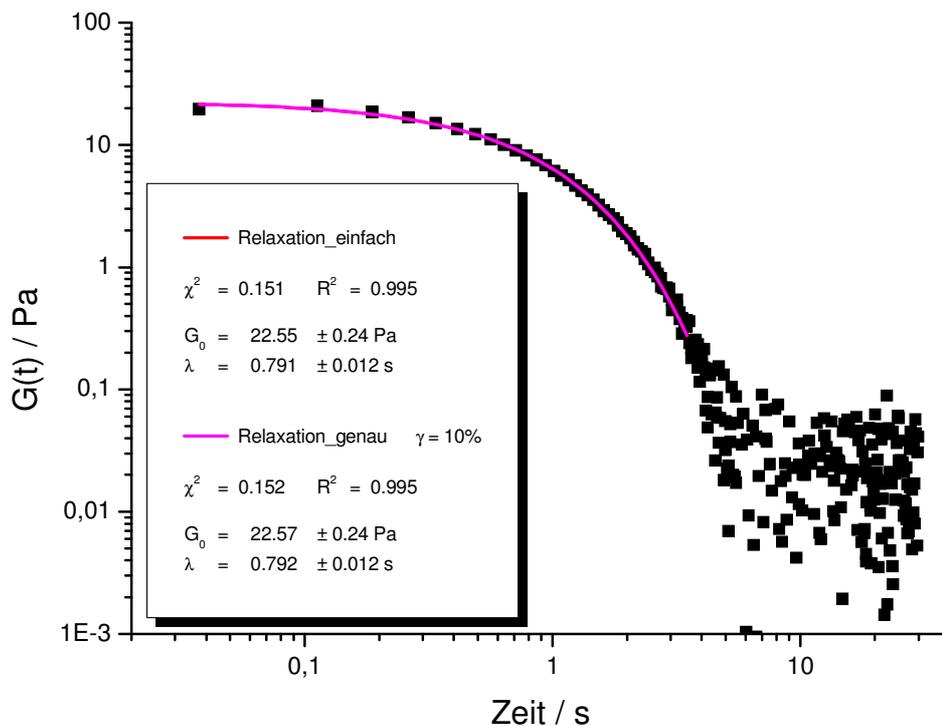


Abbildung 93: Relaxationstest nach Sprung auf 10% Deformation

Mit der Orchestrator-Software werden diese Daten in einen dynamischen Frequenztest konvertiert. In Abbildung 94 sind diese berechneten Werte eingezeichnet und werden mit einem Frequenztest bei 10% Deformation verglichen. Zusätzlich werden die umgerechneten Messdaten für den Speichermodul aus dem Relaxationstest mit dem Maxwell-Modell angefitet, um die Parameter G_0 und λ zu vergleichen. Die Fit-Daten belaufen sich auf $G_0 = 21,78$ Pa und $\lambda = 0,82$ s und stimmen damit sehr gut mit dem

Frequenztest überein. Das wird auch durch den Vergleich mit dem Speicher- und dem Verlust-Modul bestätigt.

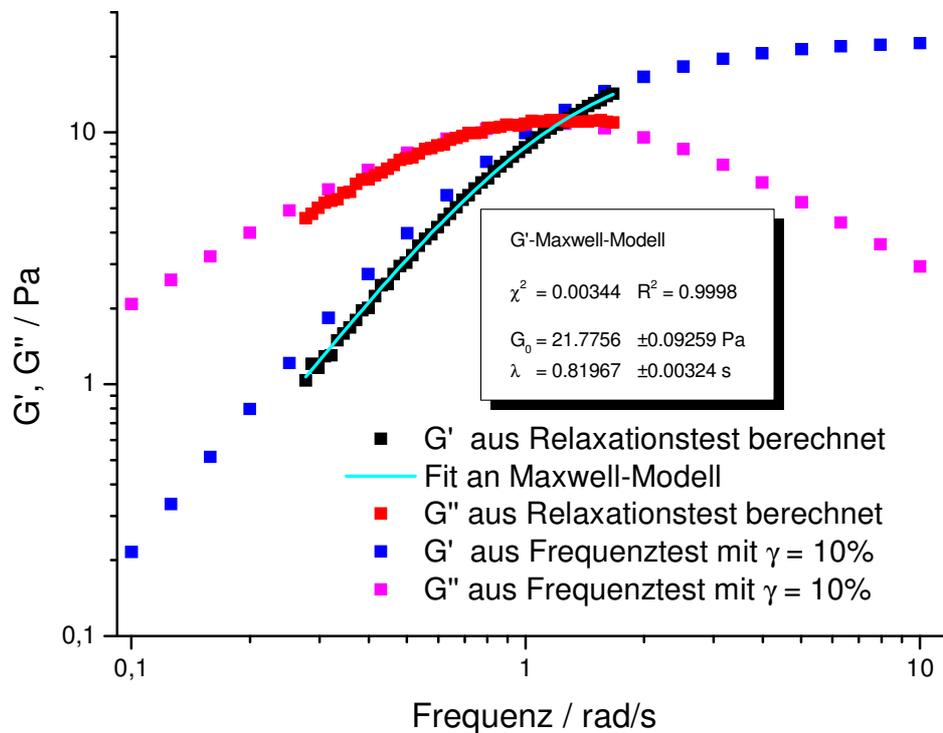


Abbildung 94: Vergleich der transformierten Daten mit einem Frequenztest bei $\gamma = 10\%$

Bei der Konvertierung der Daten aus dem Relaxationstest resultiert nur ein sehr kleiner Frequenzbereich von knapp einer Dekade, der den Übergang in den Plateaubereich nicht erfasst.

Im nicht-linear-viskoelastischen Bereich wird ein Relaxationstest bei einem Deformationssprung auf $\gamma = 1000\%$ vermessen (siehe Abbildung 95). Dabei ist ein ausgeprägtes Anlaufverhalten zu beobachten, das circa 50 Millisekunden bis zum Erreichen der vorgegebenen Deformation (rote Linie) andauert. Der Relaxationsmodul steigt in dieser Zeit auf einen gemessenen Maximalwert von circa 100 Pa an. Die Trägheit des Systems muss bei der Berechnung der Parameter in (127) in Form einer Zeitverschiebung t_0 berücksichtigt werden.

$$G(t-t_0) = \frac{G_0}{e^{\frac{t-t_0}{\lambda}} + 2 \cdot \alpha^2 \cdot \gamma^2 \left(1 - \cosh\left(\frac{t-t_0}{\lambda}\right)\right) + \alpha \cdot \gamma^2 \left(e^{\frac{t-t_0}{\lambda}} - 1\right)} \quad (128)$$

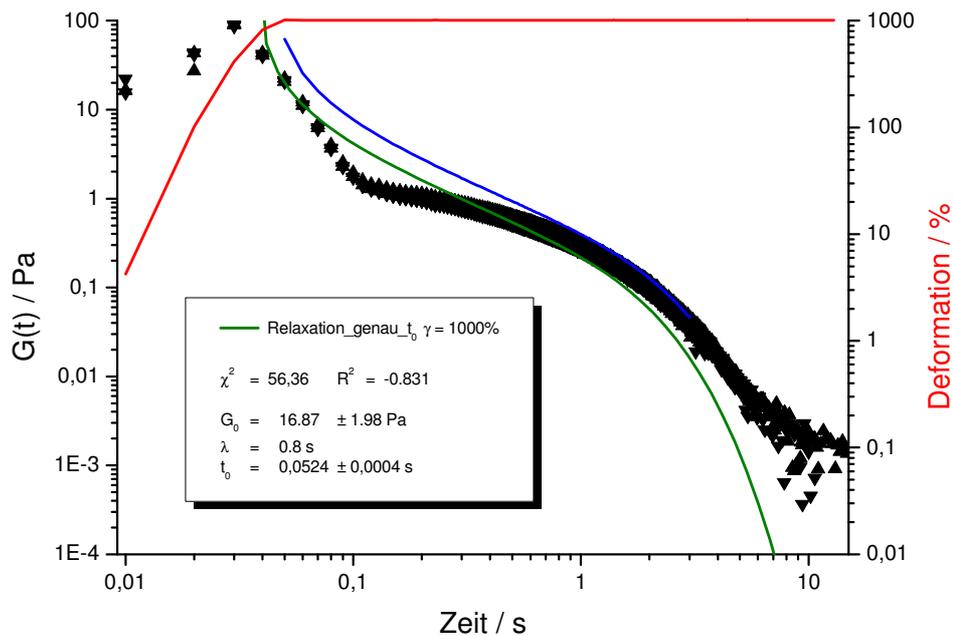


Abbildung 95: Relaxationstest nach Sprung auf 1000% Deformation

Aus der Kurvenanpassung ergibt sich eine Zeitverschiebung von circa 0,05 Sekunden. Die Kurvenanpassung (grüne Linie) ist nicht ideal, kann jedoch den steilen Abfall am Anfang der Relaxation darstellen. Der Wert von G_0 ist mit knapp 17 Pa eine gute Näherung. Zusätzlich ist der Verlauf der Relaxation nach dem genauen Modell mit den Standardparametern ($G_0 = 22,5 \text{ Pa}$, $\lambda = 0,8 \text{ s}$, $t_0 = 0,05 \text{ s}$) als blaue Linie eingezeichnet. Die Gleichung ermöglicht jedoch die Variation sehr vieler Parameter, so dass der Anpassungsalgorithmus in Origin häufig nicht verwertbare Daten berechnet (beispielsweise negative Werte für G_0 und/oder λ).

4.2.8 Strömungsdoppelbrechung

Für das CTAB60/NaSal350-System konnte keine reproduzierbare Messung der Strömungsdoppelbrechung durchgeführt werden. Abbildung 96 zeigt drei verschiedene Messungen. Die schwarz dargestellten Messpunkte zeigen im Bereich um 1 s^{-1} den typischen oszillierenden Verlauf einer Probe mit Luftbläschen beziehungsweise Partikeln. Der annähernd konstante Orientierungswinkel bei höheren Scherraten beruht vorwiegend auf einer starken Ablenkung des Lasers bei der Messung (siehe Abbildung 110 in Kapitel 8.6).

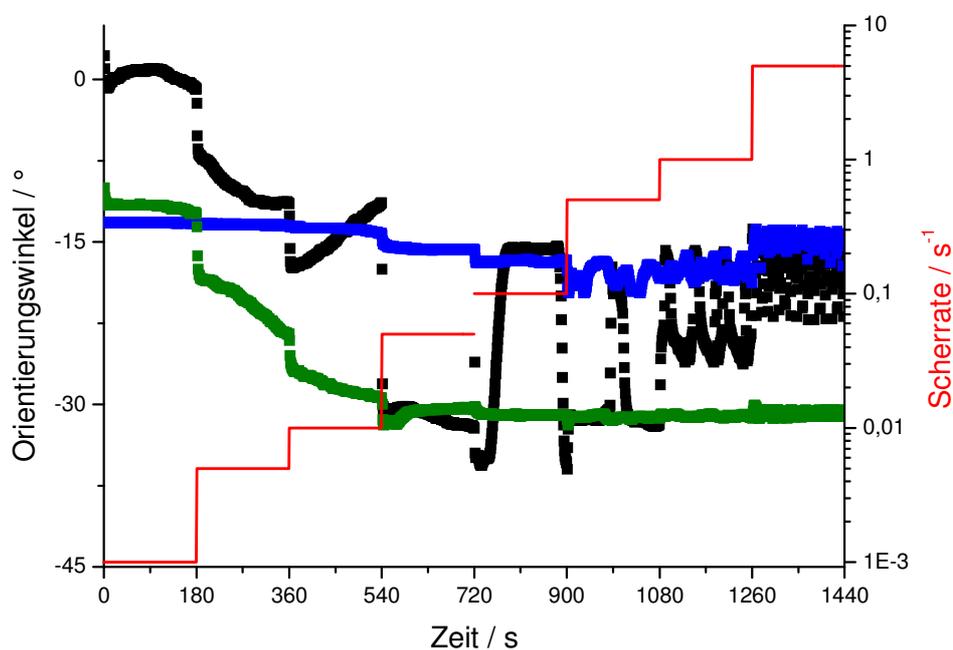


Abbildung 96: Vergleich mehrerer Messungen des Orientierungswinkels in Abhängigkeit der Scherrate

Auch bei der Messung des Dichroismus, der die Abnahme der Transparenz der Probe (zum Beispiel durch Absorption oder Streuung) beschreibt, ist in Abbildung 97 zu erkennen, dass die Messdaten nicht reproduziert werden können. Hierfür wurde die Scherrate kontinuierlich gesteigert und die durch den Laser erzeugte Spannung am Detektor gemessen. Die starke Streuung der Messdaten ist ebenfalls auf die oben genannte Ablenkung des Lasers zurückzuführen.

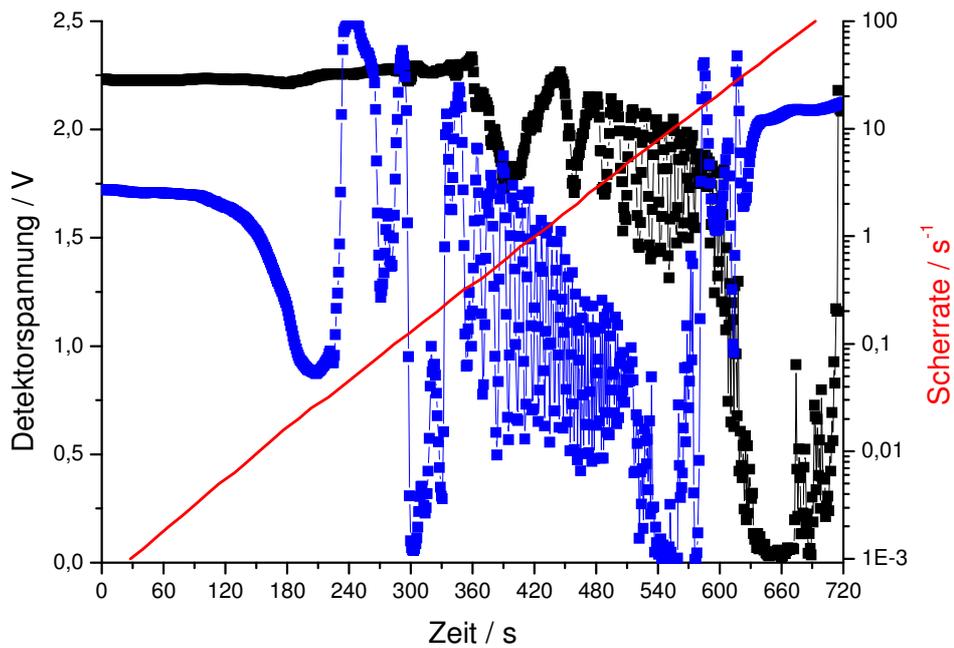


Abbildung 97: Messung der Detektorspannung in Abhängigkeit der Scherrate bei einer Messung des Dichroismus

Ein direkter Nachweis der Bildung von scherinduzierten Phasen ist aus den optischen Messungen nicht abzuleiten. Dies ist jedoch bereits gut mit bloßem Auge erkennbar, wenn ein größeres Volumen der Probe schnell von Hand gedreht wird. Die Eintrübung ist in Abbildung 109 (Kapitel 8.6) auf den Fotos zu erkennen.

5 Diskussion

Eine Übereinstimmung des Giesekus-Modells mit dem Maxwell-Modell für den linear-viskoelastischen Bereich ist mathematisch bestätigt und kann auch mit den durchgeführten Messungen belegt werden. Abweichungen bewegen sich im Bereich der Messungenauigkeiten.

Im nicht-linear-viskoelastischen Bereich gibt es bei hohen Deformationen größere Abweichungen zwischen der Berechnung des Giesekus-Modells und den Messdaten. Die Parameter zur Berechnung nach dem Giesekus-Modell wurden aus den Messungen im LVE-Bereich bestimmt, die mit dem Maxwell-Modell in Übereinstimmung zu bringen sind. Daher sind Zweifel an dem Parametersystem zu vernachlässigen.

Die vorliegenden Messdaten deuten darauf hin, dass das Giesekus-Modell das nicht-lineare dynamische Verhalten zwar deutlich besser beschreiben kann als das einfache Maxwell-Modell, jedoch bei hohen Deformationen nicht ausreichend genau ist oder – die wahrscheinlichere Erklärung – einen anderen Effekt beschreibt.

Für beide Tensidsysteme kann der zeitlich aufgelöste Schubspannungsverlauf sowohl im LVE- als auch im n-LVE-Bereich durch das Giesekus-Modell wiedergegeben werden. Es gibt zwar kleine Abweichungen im Verlauf des Maximums (die Ausprägung der Spitzen wird durch die Messung nicht nachvollzogen), während die Flanken sehr gut beschrieben werden.

Die gemessenen Normalspannungsdifferenzen sind in allen Fällen nicht mit den Daten nach dem Giesekus-Modell in Übereinstimmung zu bringen. Eine denkbare Ursache wäre ein defekter oder falsch justierter Normalkraftdetektor worauf die Kalibrierungsdaten (siehe Kapitel 8.7.2) jedoch nicht hinweisen. Alternativ könnte es Probleme beim Messverfahren, beispielsweise eine falsche Deformationsvorgabe beim Arbitrary Waveshape Test, geben. Dem widersprechen aber die gut in Übereinstimmung zu bringenden Ergebnisse der zeitlich aufgelösten Schubspannungsmessungen. Diese Abweichungen lassen sich somit am besten mit dem Verhalten der Proben erklären.

Der Frequenztest im LVE-Bereich stimmt erwartungsgemäß sehr gut mit dem Giesekus-Modell überein. Die Abweichungen im n-LVE-Bereich treten deutlich insbesondere im Bereich des cross-over-Punktes hervor. Die Moduln des cross-over-Punktes sind für beide Proben miteinander vergleichbar, während für das Giesekus-Modell die Frequenz circa um den Faktor 6 höher ausfällt. Die Abweichungen sind insgesamt für das CTAB60/NaSal350-System deutlich größer, als für das CPyCl100/NaSal250-System. Den gemessenen „Knick“ im Verlauf des Speichermoduls knapp vor dem cross-over-Punkt gibt das Giesekus-Modell gut wieder, wenn auch deutlich gedehnter als in der Messung zu sehen. Insgesamt scheint der Kurvenverlauf gestreckt zu sein. Der dafür zuständige Faktor müsste jedoch deformationsabhängig sein, denn im LVE-Bereich sind die Messdaten und die nach dem Giesekus-Modell berechneten Werte deckungsgleich. Ob die einsetzende Schaumbildung für die Abweichungen verantwortlich ist, kann aus den vorliegenden Daten nicht ermittelt werden. Der Effekt, zusammen mit dem Austritt der Probe aus dem Messspalt, hat jedoch einen starken Einfluss, da der Radius des Kegels in die Berechnung der Schubspannung mit der dritten Potenz (Kapitel 3.5.1, Gleichung (111)) eingeht.

Die Messung der Scherviskosität und der komplexen Viskosität entsprechen einander im linear-viskoelastischen Bereich, wie die Cox-Merz-Regel voraussagt. Auch bei höheren Deformationen scheint diese Regel für beide Systeme noch Gültigkeit zu besitzen, obwohl die Abweichungen beim CPyCl100/NaSal250-System deutlich sind. Diese Probe zeigt bei den Messungen das im vorherigen Absatz beschriebene Verhalten, so dass die Messwerte eingeschränkt zuverlässig sind. Die nach dem Giesekus-Modell berechneten normierten Viskositäten beider Tensidsysteme bei verschiedenen Deformationen sind deckungsgleich und werden im linear-viskoelastischen Bereich für beide Systeme bestätigt. Bei einer Deformation von 500% weicht das CTAB60/NaSal350-System deutlich vom CPyCl100/NaSal250-System, das dem erwarteten Verlauf (paralleler Abfall zu den Messungen im LVE-Bereich) entspricht, ab. Bei einer Deformation von 1000% entspricht der Verlauf wieder dem erwarteten Verhalten.

Auch bei den Relaxationsversuchen gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen dem Giesekus-Modell und den Messdaten für den LVE-Bereich, während die Abweichungen im n-LVE-Bereich sehr groß sind. Der generelle Kurvenverlauf (insbesondere für das CTAB60/NaSal350-System mit einem „Knick“) wird jedoch gut abgebildet. Die ermittelten Parameter G_0 und λ weichen im n-LVE-Bereich teilweise stark von den Werten aus den anderen Messungen ab. Durch die Vielzahl an Parametern für das genauere Modell zur Berechnung des Relaxationsverhaltens ermittelt Origin abhängig von den Startwertvorgaben teilweise nicht passende Fit-Parameter (beispielsweise negative Werte für G_0 und λ). Für das CTAB60/NaSal350-System ist kein Parametersatz mit einer sehr guten Qualität und sinnvollen Parametern zu finden. Die schnell vorgegebene hohe Deformation scheint einen großen Einfluss auf den Messverlauf zu haben, so dass die gemessenen Werte nicht dem tatsächlichen Verhalten der Probe entsprechen (beispielsweise durch Schaumbildung und Probenaustrag, wie bereits beim Frequenztest beobachtet). Auch sind Verfälschungen der Messdaten durch Ungenauigkeiten des Messsystems (beispielsweise durch die Trägheit des Transducers) nicht auszuschließen.

Die Messungen der Strömungsdoppelbrechung liefern keine reproduzierbaren Ergebnisse, weisen jedoch auf scherinduzierte Phasenumwandlungen hin. Das kann auch direkt durch ein schnelles Drehen des Glaskolbens beobachtet werden. Eine weitergehende Auswertung der Messungen soll hier, aufgrund nicht wiederholbarer Ergebnisse, nicht weiter betrachtet werden. Die starke Ablenkung des Lasers durch die Probe (bis außerhalb des Detektorbereichs) lässt keine reproduzierbare Messung zu. Da diese Probleme auch mit Wasser auftreten, ist ein überwiegender Einfluss durch die speziellen Eigenschaften der viskoelastischen Proben auszuschließen und ein Problem mit dem Aufbau des Messsystems anzunehmen. Die sich im Couette-System bei der Rotation bildende Oberflächenwelle ist wahrscheinlich maßgeblich für die Ablenkung des Laserstrahls verantwortlich. Beim Platte-Platte-System erfolgt die optische Messung am äußersten Rand, so dass sich die Bedingungen am Plattenrand negativ auf die Messung auswirken.

Die gute Übereinstimmung der Messdaten für die zeitlich aufgelöste Schubspannung mit dem Giesekus-Modell ist bei den anderen rheologischen Messungen nicht gegeben. Die Ursache dafür ist nicht eindeutig zu bestimmen, jedoch werden bei den Messungen Auffälligkeiten wie Schaumbildung, Probenaustritt, etc. beobachtet, die einen nicht quantifizierbaren Einfluss auf die Messergebnisse haben. Zusätzlich deuten die Messungen der zeitlich aufgelösten Schubspannung auf einen Trägheitseffekt des Messsystems (Transducer) hin. Eine abschließende Beurteilung zur Gültigkeit des Giesekus-Modells kann auf der Grundlage dieser Messungen nicht getroffen werden.

Bei viskoelastischen Tensidlösungen, die wurmartige Mizellen ausbilden, wurde der shear-banding Effekt mit NMR-Mikroskopie nachgewiesen [5]. Selbst angefertigte Videoaufnahmen zeigen Indizien für diesen Effekt, jedoch kann der Nachweis nicht zweifelsfrei erbracht werden. Weitergehende Untersuchungen in diese Richtung könnten zeigen, dass das Giesekus-Modell diesen Effekt beschreiben könnte.

6 Ausblick

Für die Zukunft müssten neue Messungen mit einem Rheometer erfolgen, dessen Trägheit des Transducers so gering wie möglich und dessen Samplingrate größer als 100/s sind. Damit sollte sich der Verlauf der zeitlich aufgelösten Schubspannung genauer wiedergeben lassen. Es sollten auch andere, alternative Modell-Systeme in Betracht gezogen werden. Besonders bei der Verwendung von Tensidsystemen bei hohen Deformationen und hohen Frequenzen muss auch die Möglichkeit der Schaumbildung berücksichtigt werden.

Weitergehende Untersuchungen sollten die Gültigkeit des Giesekus-Modells im Hinblick auf den shear-bending-Effekt überprüfen. Dieser wurde mittels der „regular perturbation theory“ mit Oldroyd B Fluiden für ein Kegel/Platte-System berechnet[38].

Die Messung der Strömungsdoppelbrechung könnte durch die Verwendung einer geschlossenen Zelle, die blasenfrei bis zum Rand gefüllt wird, optimiert werden. Durch eine größere Detektorfläche können größere Abweichungen des Laserstrahls kompensiert werden. Eine Verkürzung des Lichtweges nach Durchgang durch die Probe verringert die Ablenkung. Die Ausrichtung und Kalibrierung des OAM ist aufwendig und fehleranfällig. Technische Hilfestellungen (z.B. Führungsschienen zur Auflage des Polarisationsfilters in einer definierten Position oder eine automatische Detektion des Intensitätsmaximums) vereinfachen die Handhabung und minimieren die potentiellen Fehler.

7 Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Gültigkeit des Giesekus-Modells werden mit zwei verschiedenen Tensid-Systemen, die in früheren Versuchen als geeignete Testsysteme ermittelt wurden, unterschiedliche dynamische rheologische Messungen durchgeführt. Dabei dient eine Versuchsreihe im linear-viskoelastischen Bereich dazu, die für das Giesekus-Modell benötigten Parameter zu bestimmen. Zusätzlich wird diese Messreihe zur Kontrolle des Tensidsystems verwendet. Abweichungen vom Maxwell-Modell würden auf experimentelle Fehler hinweisen.

Im linear-viskoelastischen Bereich deckt sich das Giesekus-Modell mit dem Maxwell-Modell, dessen Gültigkeit durch vielfältige Messungen allgemein anerkannt ist.

Bei hohen Deformationen außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs weichen das Giesekus- und das Maxwell-Modell stark voneinander ab. Das Giesekus-Modell kann die zeitlich aufgelöste Schubspannung sehr gut beschreiben (abgesehen von potentiellen Trägheitseffekten des Messsystems), während bei anderen Messungen (Frequenztest, zeitlich aufgelöste 1. Normalspannungsdifferenz) die Abweichungen sehr groß sind. Diese Abweichungen lassen sich zum Teil durch Messprobleme (Schaumbildung, Probenaustritt, Trägheit des Messsystems) erklären. Da sie sich jedoch nicht quantifizieren lassen, ist damit keine Aussage zur Gültigkeit des Giesekus-Modells für diese Messungen möglich.

Frühere Untersuchungen der Tensidsysteme mit statischen Messverfahren zeigten eine gute Übereinstimmung mit Messungen außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs.

Insgesamt beschreibt das Giesekus-Modell das Verhalten der Probe außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs besser als das Maxwell-Modell. Gegenüber den anderen Modellen sind die geringe Anzahl an benötigten Parametern und deren einfacher Zugang durch rheologische Messungen im linear-viskoelastischen Bereich von Vorteil.

Um die generelle Gültigkeit des Giesekus-Modells zu bestätigen, sind weitere Messungen mit weiteren, auch unterschiedlichen Proben notwendig.

8 Anhang

8.1 Lösung der DGL nach Maxwell

Die Lösung für einen Relaxationsversuch wird ausgehend von der Differentialgleichung nach Maxwell hergeleitet. Bei einem Relaxationsversuch wird die Probe einer definierten konstanten Belastung ausgesetzt. Die Spannung der Probe nimmt mit der Zeit ab und strebt einem Grenzwert entgegen.

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} \quad (18)$$

Da die Belastung konstant bleibt, ändert sich die Deformation der Probe mit der Zeit nicht.

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} = 0 \quad (129)$$

Im folgenden Schritt erfolgt die Multiplikation mit dem Schubmodul,

$$\frac{d\tau}{dt} + \frac{G}{\eta} \cdot \tau = 0 \quad (130)$$

die Trennung der Variablen

$$\frac{1}{\tau} d\tau = -\frac{G}{\eta} dt \quad (131)$$

und die Integration beider Seiten. Dabei dient das Sternchen zur Unterscheidung zwischen Integrationsvariable und Integrationsgrenze.

$$\int_{\tau_0}^{\tau(t)} \frac{1}{\tau} d\tau = -\frac{G}{\eta} \int_0^t dt^* \quad (132)$$

$$[\ln \tau]_{\tau_0}^{\tau(t)} = -\frac{G}{\eta} \cdot [t^*]_0^t$$

Werden die Grenzen eingesetzt und der natürliche Logarithmus aufgelöst, folgt daraus eine Beschreibung für den zeitlichen Verlauf der Schubspannung.

$$\ln \tau(t) - \ln \tau_0 = \ln \frac{\tau(t)}{\tau_0} = -\frac{G}{\eta} \cdot t \quad (133)$$

$$\frac{\tau(t)}{\tau_0} = e^{-\frac{G}{\eta} t}$$

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot e^{-\frac{G}{\eta} t} \quad (19)$$

8.2 Mathcad-Programm zur Berechnung des Giesekus-Modells

Drei aus der Tensorgleichung abgeleitete Differenzialgleichungen bilden die Grundlage für die Berechnung der Daten nach dem Giesekus-Modell.

$$\frac{d\sigma_{21}}{dt} = \hat{\gamma} \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot \left(\frac{\eta}{\lambda} + \sigma_{22} \right) - \frac{\alpha}{\eta} \cdot \sigma_{12} \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22}) - \frac{\sigma_{12}}{\lambda} \quad (134)$$

$$\frac{d\sigma_{11}}{dt} = 2 \cdot \hat{\gamma} \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot \sigma_{12} - \frac{\alpha}{\eta} \cdot \left[(\sigma_{12})^2 + (\sigma_{11})^2 \right] - \frac{\sigma_{11}}{\lambda} \quad (135)$$

$$\frac{d\sigma_{22}}{dt} = -\frac{\alpha}{\eta} \cdot \left[(\sigma_{12})^2 + (\sigma_{22})^2 \right] - \frac{\sigma_{22}}{\lambda} \quad (136)$$

Danach werden die Startbedingungen abgefragt:

➤ Vektor mit Startbedingungen	$y = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
➤ Relaxationszeit [s]	λ
➤ Anisotropiefaktor	α
➤ Amplitude der Deformation	$\hat{\gamma}$
➤ Kreisfrequenz [1/s]	ω
➤ Ruheschermodul [Pa]	G_0

Folgendes Gleichungssystem beschreibt das Giesekus-Modell:

$$D(t, y) = \begin{bmatrix} \hat{\gamma} \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot (G_0 + y_2) - \frac{\alpha}{\eta} \cdot y_0 \cdot (y_1 + y_2) - \frac{y_0}{\lambda} \\ 2 \cdot \hat{\gamma} \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot y_0 - \frac{\alpha}{\eta} \cdot \left[(y_0)^2 + (y_1)^2 \right] - \frac{y_1}{\lambda} \\ -\frac{\alpha}{\eta} \cdot \left[(y_0)^2 + (y_2)^2 \right] - \frac{y_2}{\lambda} \end{bmatrix} \quad (137)$$

Das Verhalten der Probe wird für die ersten fünf Schwingungen simuliert und jede Periode dabei mit 2^{14} Datenpunkten beschrieben.

Das Gleichungssystem wird mit der Funktion *rkfest*(*y*, *Anfang*, *Ende*, *Punkte*, *D*) numerisch mit dem Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung [43] gelöst. Als Ergebnis wird die Schubspannung in Abhängigkeit der Zeit berechnet.

Um ein eventuelles Anlaufverhalten herauszufiltern, beruhen die weiterführenden Rechnungen lediglich auf der letzten vollständigen Schwingung. Diese wird erhalten, indem neue Zeit- und Schubspannungsvariablen angelegt und mit den Werten nach der vierten Schwingung belegt werden. Darauf wird mit der Funktion *fft(Schubspannungneu)* eine Fast-Fourier-Transformation nach dem Cooley-Tukey-Algorithmus [43] angewandt. Der Real- und Imaginärteil der Lösung wird entsprechend Gleichung (30) dem Speicher- beziehungsweise Verlustmodul zugeordnet.

Ein Frequenztest wird durch Wiederholung der Berechnung mit unterschiedlichen Frequenzvorgaben gebildet.

8.3 Berechnung und Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Parameter für das Giesekus-Modell

Es gibt mehrere Wege die Parameter Ruheschermodul G_0 und Relaxationszeit λ , die für das Giesekus-Modell benötigt werden, zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Parameter mit der Software OriginPro 7.5 (v7.5714 (B714) der OriginLab Corporation) aus einem nicht-linearen Fit des Speichermoduls eines Frequenztests im linear-viskoelastischen Bereich bei einer Deformation von 20% an das Maxwell-Modell ermittelt.

$$G' = G_0 \frac{\omega^2 \cdot \lambda^2}{1 + \omega^2 \cdot \lambda^2} \quad (35)$$

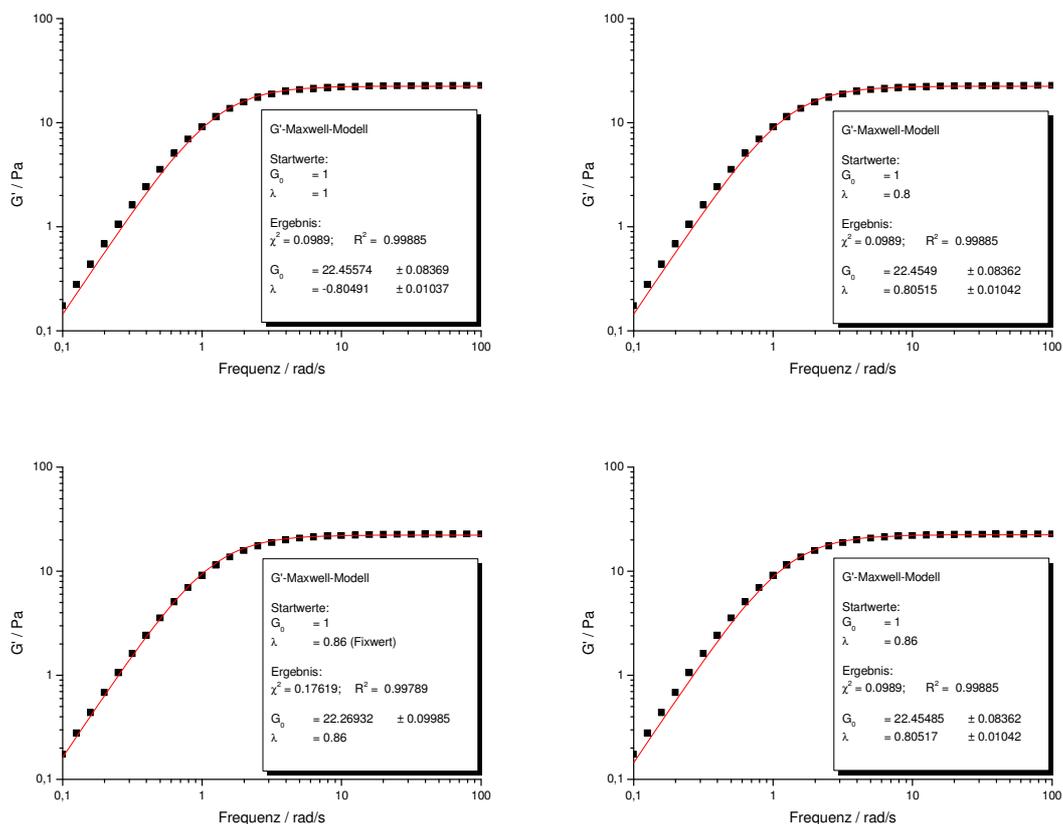


Abbildung 98: Ermittlung der Parameter für das Giesekus-Modell aus dem Speichermodul eines Frequenztests für das CTAB60/NaSal350-System bei einer Deformation von 20%

Abbildung 98 zeigt die Ergebnisse einer nicht-linearen Kurvenanpassung nach dem Maxwell-Modell mit unterschiedlichen Startparametern für die Anpassungsfunktion.

Die Vorgabe von Startwerten für die Iterationsschritte zur Kurvenanpassung hat einen Einfluss auf die ermittelten Parameter. Die zugrunde liegende Gleichung hat mehrere Lösungen, von denen jedoch nur eine sinnvolle Ergebnisse ergibt.

Wird für die beiden Parameter jeweils der Zahlenwert 1 als Ausgangspunkt für die Kurvenanpassung vorgegeben, folgt daraus eine negative Relaxationszeit (-0,81 Sekunden). Bei Vorgabe des positiven Wertes der berechneten Relaxationszeit wird dann auch die Relaxationszeit zu 0,81 Sekunden berechnet. Die Abweichungen der Ergebnisse für den Ruheschermodul liegen bei unter 0,1%.

Neben dem Speichermodul kann auch der Verlustmodul zur Bestimmung der Parameter herangezogen werden. Allerdings ist diese Messung bei hohen Frequenzen üblicherweise weniger genau und folgt nicht mehr dem erwarteten Kurvenverlauf. Dafür ist das Maximum der Kurve ein guter Ansatzpunkt für einen geeigneten Fit.

$$G'' = G_0 \frac{\omega \cdot \lambda}{1 + \omega^2 \cdot \lambda^2} \quad (138)$$

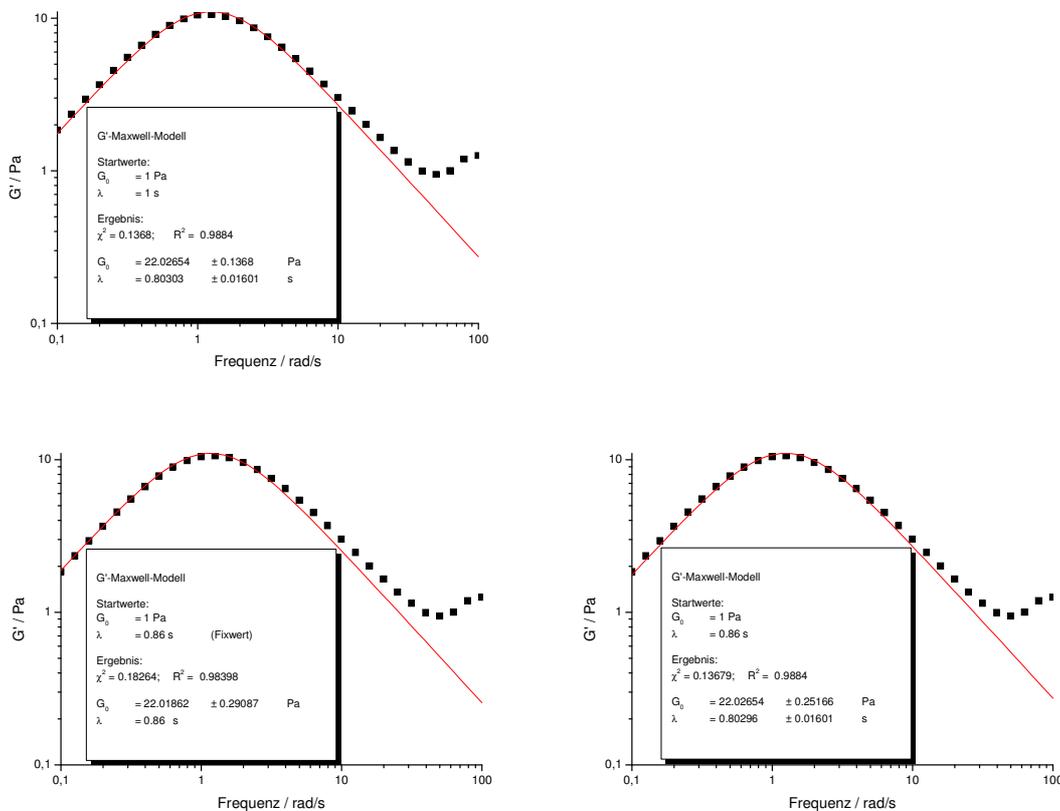


Abbildung 99: Ermittlung der Parameter für das Giesekus-Modell aus dem Verlustmodul eines Frequenztests für das CTAB60/NaSal350-System bei einer Deformation von 20%

Die Messdaten des Verlustmoduls können ebenfalls, wie in Abbildung 99 zu sehen, sehr gut an das Maxwell-Modell angepasst werden. Unabhängig von den Startwerten für die Kurvenanpassung wird der Ruheschermodul mit einer Abweichung unter 0,1% bestimmt. Die Berechnung der Relaxationszeit ergibt in beiden Fällen 0,8 Sekunden.

Unterschiedliche Frequenztests im linear-viskoelastischen Bereich weisen untereinander gewisse Abweichungen auf. Die leicht unterschiedlichen Verläufe des Speicher- und Verlustmoduls resultieren in abweichenden Parametern aus der Kurvenanpassung.

Der folgenden Abbildung 100 liegen Frequenztests im linear-viskoelastischen Bereich für das CTAB60/NaSal350-System zugrunde.

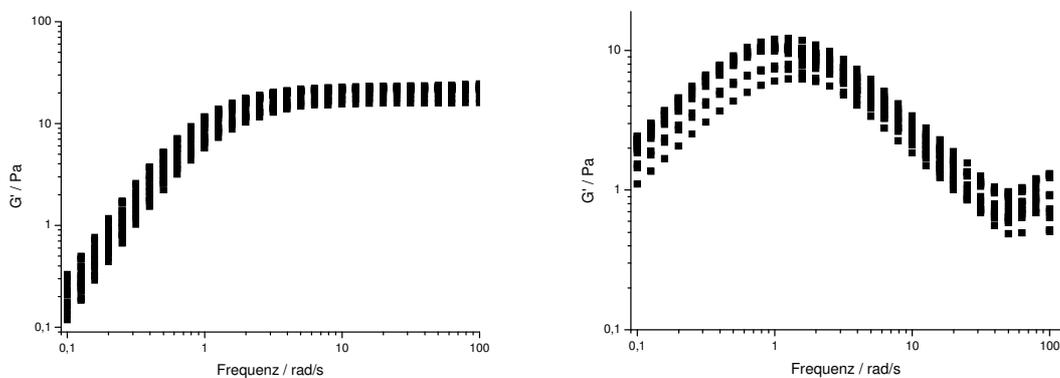
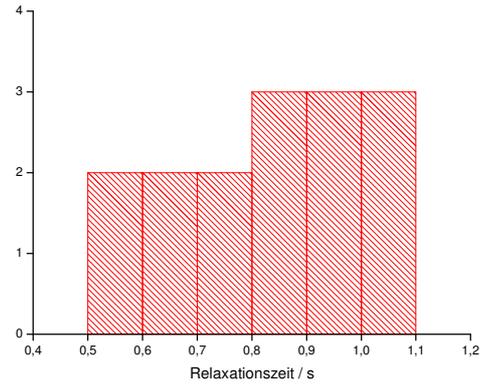
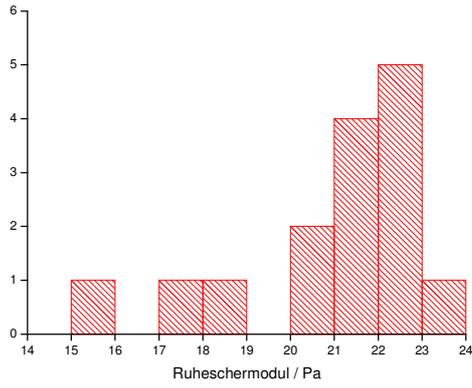


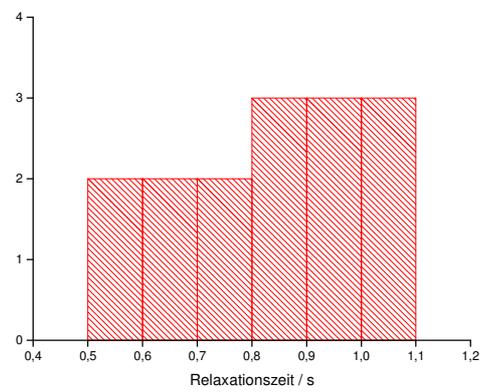
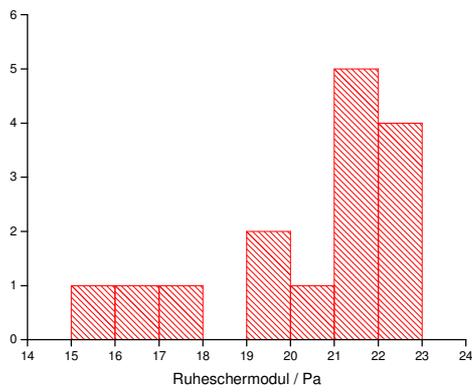
Abbildung 100: Überlagerung von Frequenztests im linear-viskoelastischen Bereich
links: Speichermodul **rechts: Verlustmodul**

Diese Frequenztests wurden entsprechend der oben beschriebenen Verfahren ausgewertet.

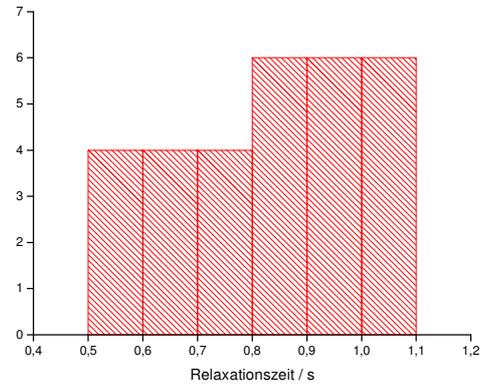
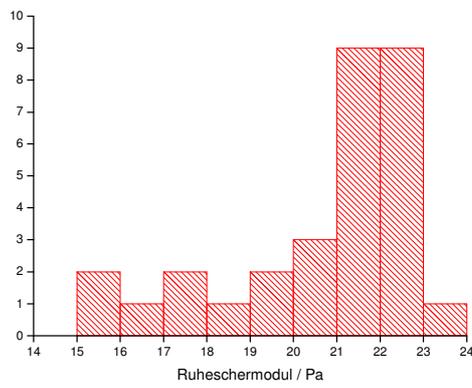
Die folgenden Histogramme der Abbildung 101 zeigen in der linken Spalte die Häufigkeiten der berechneten Ruheschermodule und auf der rechten Seite die der berechneten Relaxationszeiten. Die erste Reihe entspricht der Auswertung der Speichermoduln, der zweiten Reihe liegen die Verlustmoduln zugrunde und in der letzten Zeile wird jeweils ein für beide Verfahren kumuliertes Histogramm dargestellt.



a) Berechnung aus Speichermodul



b) Berechnung aus Verlustmodul



c) Kumulierte Darstellung

Abbildung 101: Häufigkeitsverteilung der berechneten Moduln und Zeiten

Für den Ruheschermodul ist zu erkennen, dass eine signifikante Häufung im Bereich um 22 Pa auftritt. Die Relaxationszeit streut jedoch in einem weiten Bereich zwischen 0,5 Sekunden und 1,1 Sekunden. Diese breite Verteilung stellt eine Fehlerquelle dar, die die Simulationsergebnisse beeinflusst, die großen Abweichungen aus Abbildung 78 jedoch nicht erklären kann. Wird die Simulation mit den beiden Grenzen für die Relaxationszeit (0,5 s und 1,1 s) bei einem Wert für den Ruheschermodul von 22,5 Pa durchgeführt, erhält man das folgende Diagramm (Abbildung 102), in dem zum Vergleich noch die Messdaten gegenübergestellt sind.

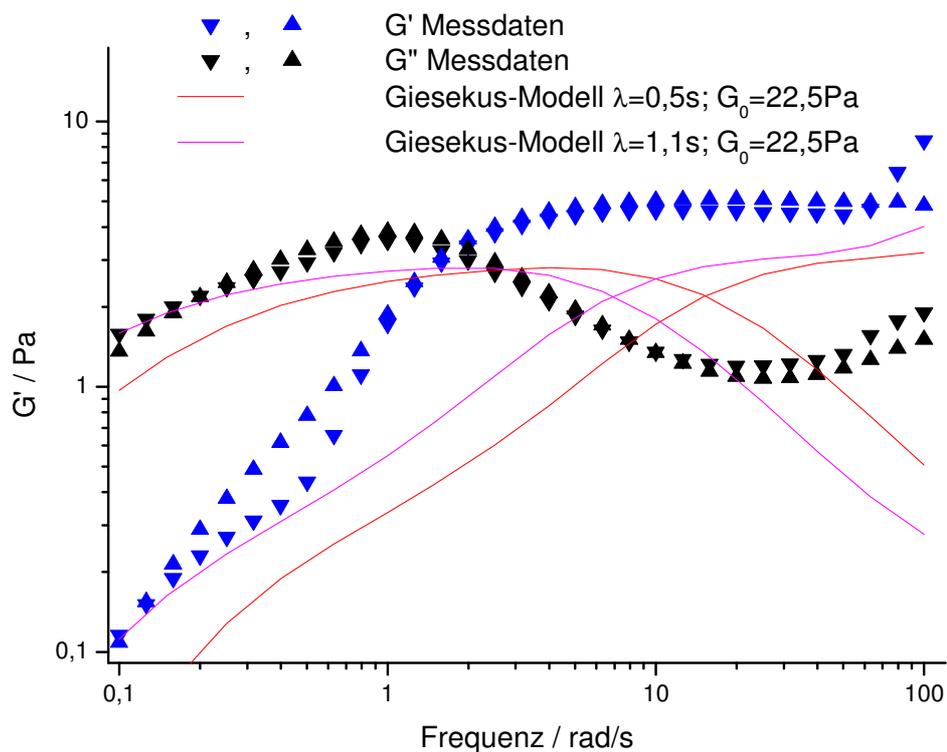


Abbildung 102: Darstellung der simulierten Daten nach dem Giesekus-Modell für die maximale Spanne der Relaxationszeiten

Der Einfluss einer Variation des Ruheschermoduls ist bereits in Abbildung 78 dargestellt.

Die Relaxationszeit kann alternativ aus dem Kehrwert der Frequenz des cross-over-Punkts eines Frequenztests ermittelt werden. Wird dieser Wert als nicht zu variierende Größe bei der Anpassung vorgegeben, weicht der Ruhescherm modul um wenige Prozent von den zuvor ermittelten Werten ab. Der cross-over-Punkt ist üblicherweise nur mit einer Genauigkeit im Bereich von 1% abzulesen, da der Punkt nur selten genau durch einen Messpunkt getroffen wird und daher eine lineare Interpolation notwendig ist.

Wird dieser Kehrwert der Frequenz des cross-over-Punkts auch als Variable für die Anpassung zugelassen, ergeben sich ebenfalls die bereits zuvor ermittelten Werte mit sehr geringen Abweichungen.

Der Ruhescherm modul ist alternativ auch aus dem Maximum eines Cole-Cole-Plots zu ermitteln. Die Ablesegenauigkeit ist dabei vergleichbar zur Ablesegenauigkeit der Relaxationszeit aus dem cross-over-Punkt.

Viel wichtiger als die Methode zur Bestimmung der beiden Parameter ist die Qualität der Messdaten, aus denen diese Parameter berechnet werden sollen. Bei den üblicherweise auftretenden Schwankungen der Messdaten von 10% und mehr bei Wiederholungsmessungen dieser Proben, sind vergleichbar große Fehler auch bei den berechneten Parametern zu erwarten.

Da die Messung des Verlustmoduls bei hohen Frequenzen immer einen Anstieg zeigt, der nicht durch das Modell beschrieben werden kann und daher die Ergebnisse etwas verfälscht, wird zur Bestimmung der Parameter auf den Speichermodul zurückgegriffen. Als Startvorgaben werden sowohl für die Relaxationszeit als auch für den Ruhescherm modul die Zahlenwerte 1 verwendet. Falls aus der Anpassung nicht verwertbare Ergebnisse resultieren (beispielsweise negative Zeiten) oder die Fit-Kurve nicht gut mit den Messdaten übereinstimmt, werden die Ausgangsparameter angepasst.

Werden beide Parameter manuell angepasst, bis der cross-over-Punkt durch die simulierten Daten beschrieben werden kann, kann die Abweichung der gemessenen Daten zu dem Modell bestimmt werden. Der durch die simulierten Daten dargestellte Kurvenverlauf in Abbildung 103 weicht noch immer deutlich von den Messdaten ab, kann aber zumindest den cross-over-Punkt beschreiben. Die zugrundeliegenden Parameter unterscheiden sich deutlich zu den aus den Messungen berechneten Werten. Die Relaxationszeit ist vier- bis fünfmal so groß, während der Ruheschermodul 50% größer ausfällt.

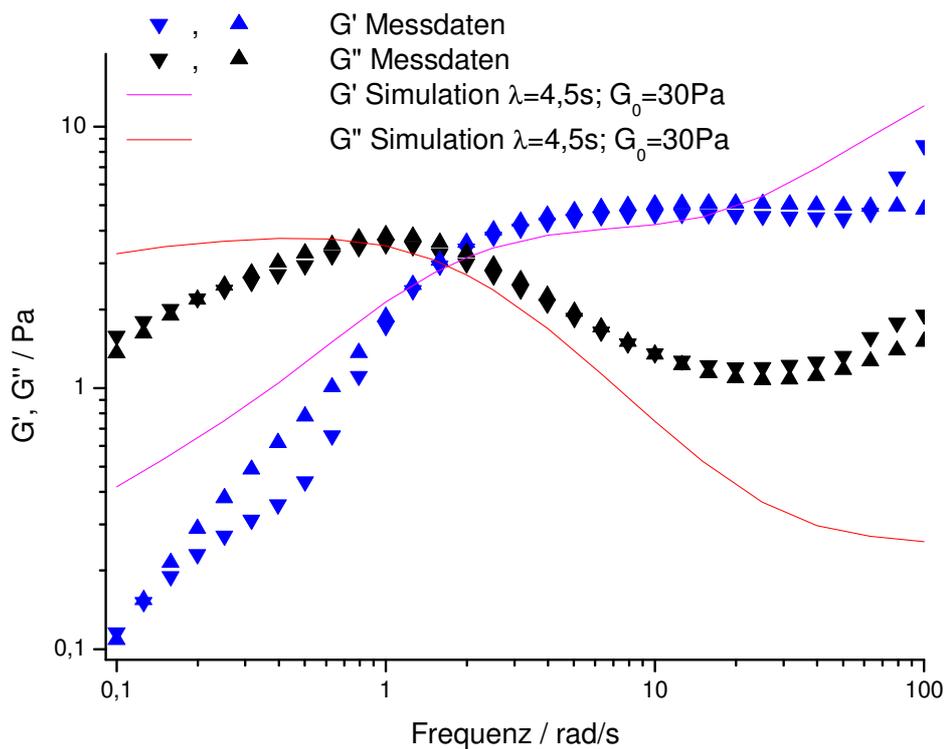
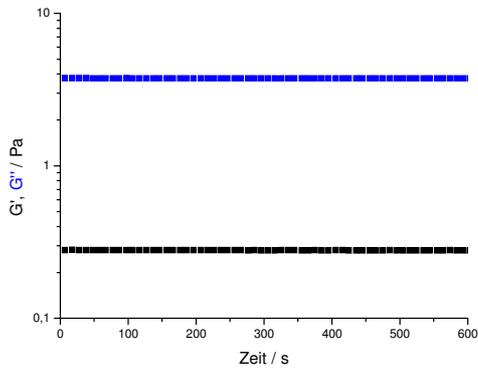


Abbildung 103: Anpassung der Parameter zur Beschreibung des cross-over-Punktes

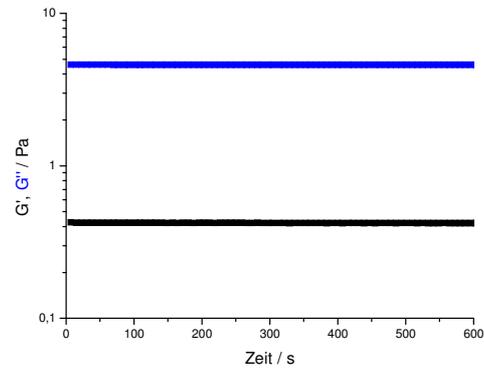
8.4 CPyCl100/NaSal250

8.4.1 Zeittests mit $\gamma = 500\%$

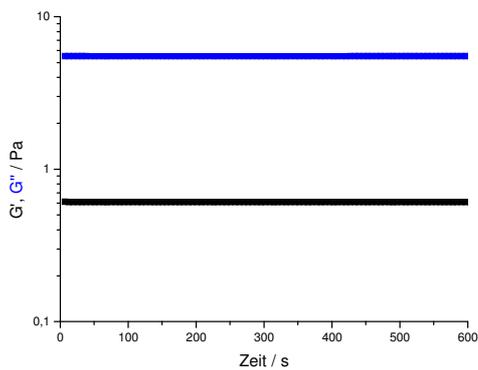
Die folgenden Zeittests über eine Laufzeit von jeweils 10 Minuten dienen der Überprüfung des Gleichgewichtszustandes während der Messung eines Frequenztests.



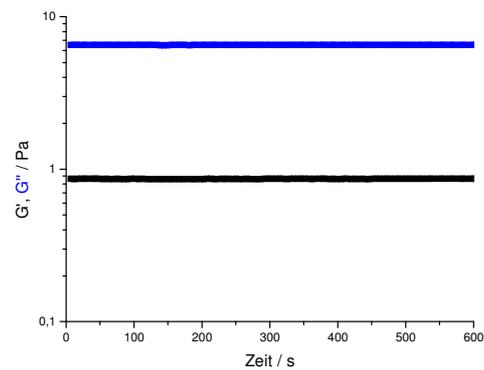
a) $\omega = 0,79$ rad/s



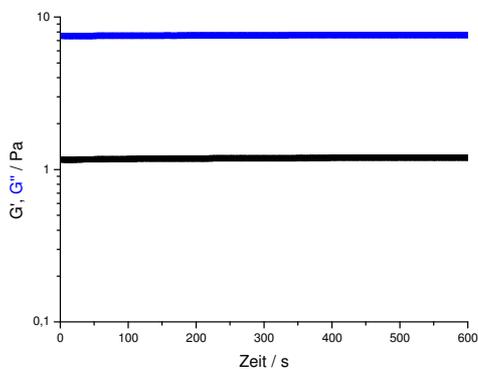
b) $\omega = 1$ rad/s



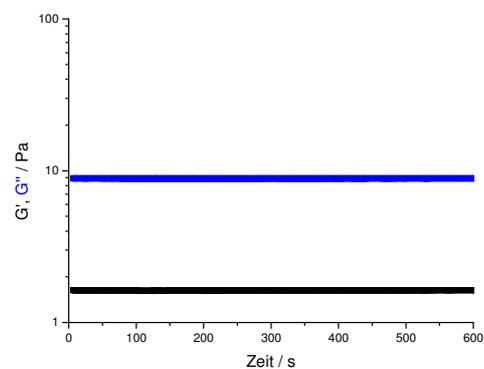
c) $\omega = 1,25$ rad/s



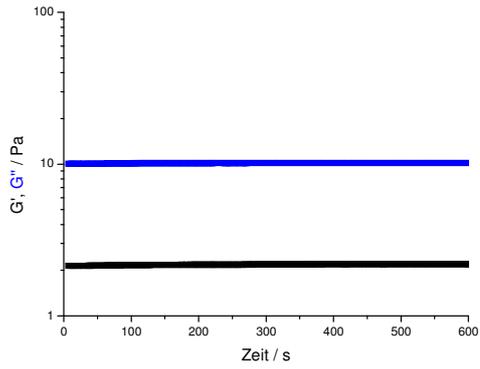
d) $\omega = 1,58$ rad/s



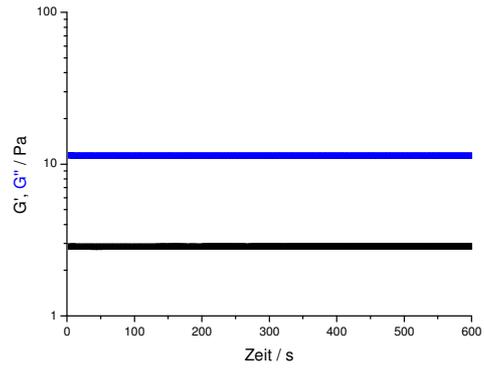
e) $\omega = 1,99$ rad/s



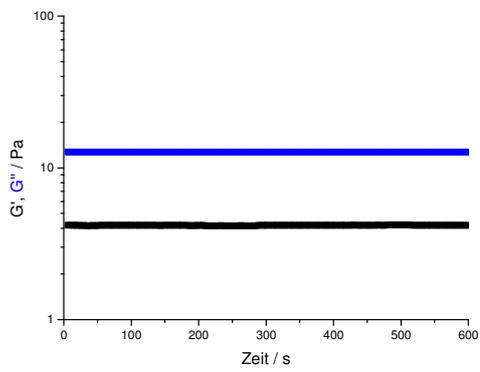
f) $\omega = 2,5$ rad/s



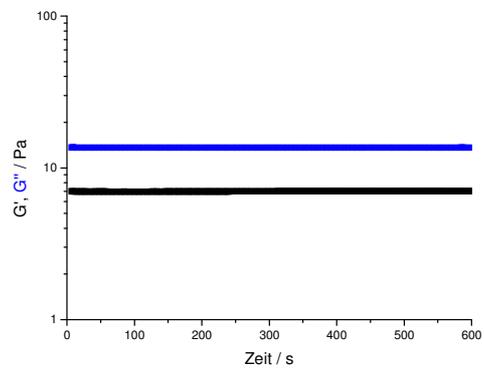
g) $\omega = 3,15$ rad/s



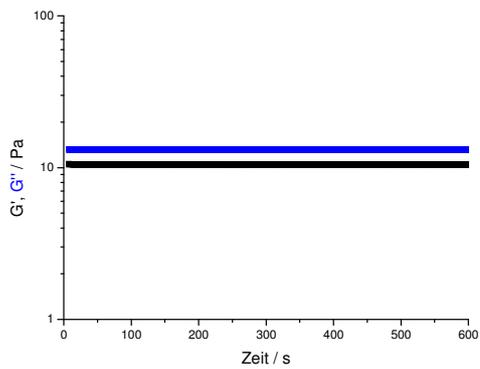
h) $\omega = 3,96$ rad/s



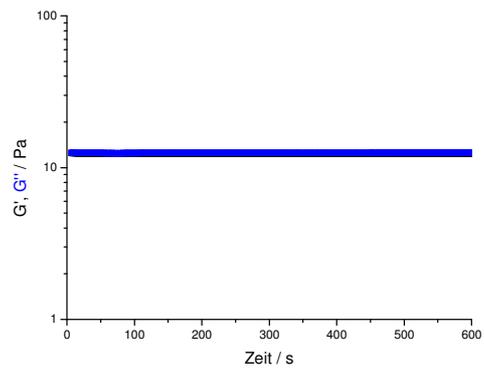
i) $\omega = 4,99$ rad/s



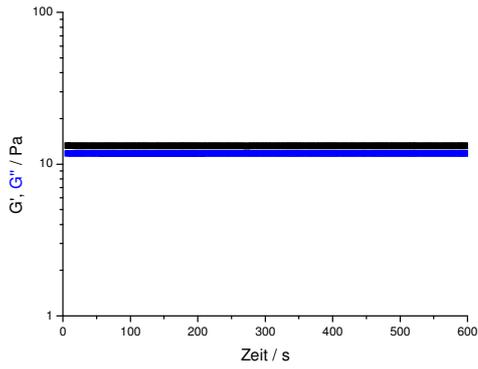
j) $\omega = 6,28$ rad/s



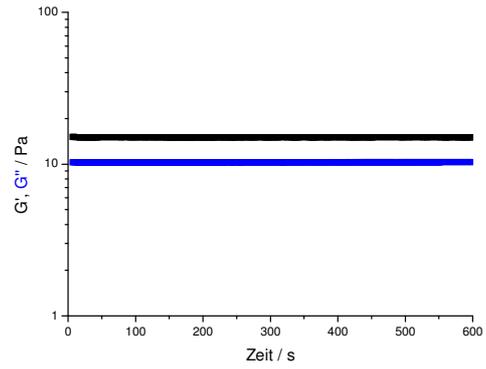
k) $\omega = 7,91$ rad/s



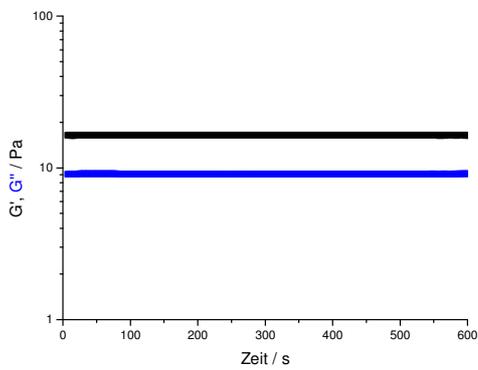
l) $\omega = 9,2$ rad/s



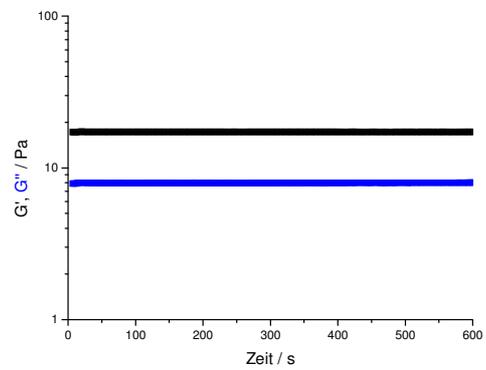
m) $\omega = 9,95 \text{ rad/s}$



n) $\omega = 12,53 \text{ rad/s}$



o) $\omega = 15,77 \text{ rad/s}$



p) $\omega = 19,86 \text{ rad/s}$

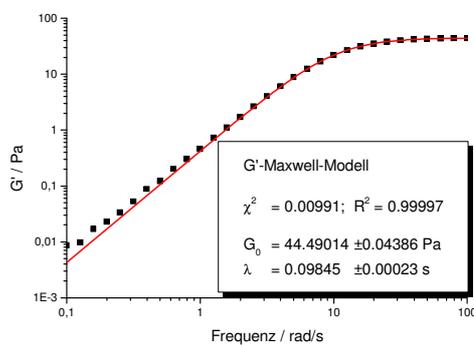
Abbildung 104: Zeittests zur Generierung eines Frequenztests

Eine zeitliche Änderung ist nicht nachweisbar, so dass keine zusätzliche Wartezeit zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes notwendig ist.

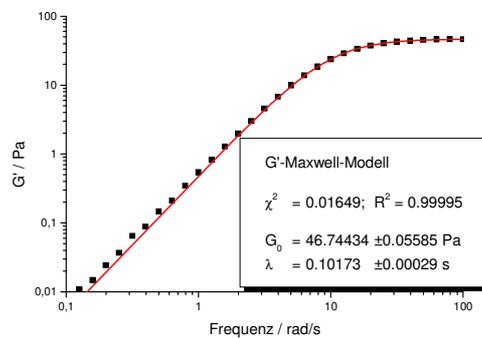
8.4.2 Bestimmung der Parameter für das Giesekus-Modell

In Abbildung 105 sind drei Messreihen mit den jeweiligen Anpassungsparametern aufgeführt.

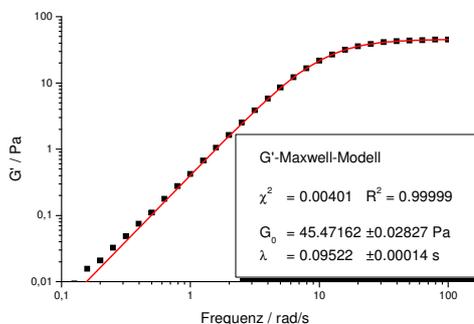
Wenn die Probe während einer Messung nicht irreversibel verändert wurde (beispielsweise durch Probenaustrag oder Blasenbildung), wurde direkt im Anschluss ein Frequenztest bei einer Deformation von 20% durchgeführt, um einen aktuellen Parametersatz zu erhalten und eine potentielle Alterung beziehungsweise Veränderung der Probe auszuschließen.



a) $\gamma = 10\%$ ohne Wartezeit



b) $\gamma = 10\%$ mit Wartezeit



c) $\gamma = 20\%$ ohne Wartezeit

Abbildung 105: Ermittlung der Parameter für das Giesekus-Modell

Der Ruheschermodul beträgt bei diesen drei Messungen zwischen 44,5 Pa und 46,7 Pa. Die Relaxationszeit wurde zwischen 95 Millisekunden und 102 Millisekunden bestimmt.

8.4.3 Überprüfung der internen Berechnung der Daten der Orchestrator-Software

Die mit dem externen Datenlogger aufgenommenen Daten der Normalkraft-Messung sind nicht mit den Daten der Orchestrator Software identisch. Neben einem umgekehrten Vorzeichen ist auch der Offset-Wert verschieden. Zur Überprüfung wurden StepRate-Tests ausgeführt, die neben der Datenaufnahme über die externe DAQ-Box eine Messung der Normalkraft (und 1. Normalspannungsdifferenz) über die Orchestrator-Software erlauben. In den folgenden Abbildung 106 sind die gemessenen Daten beider Methoden gegenübergestellt.

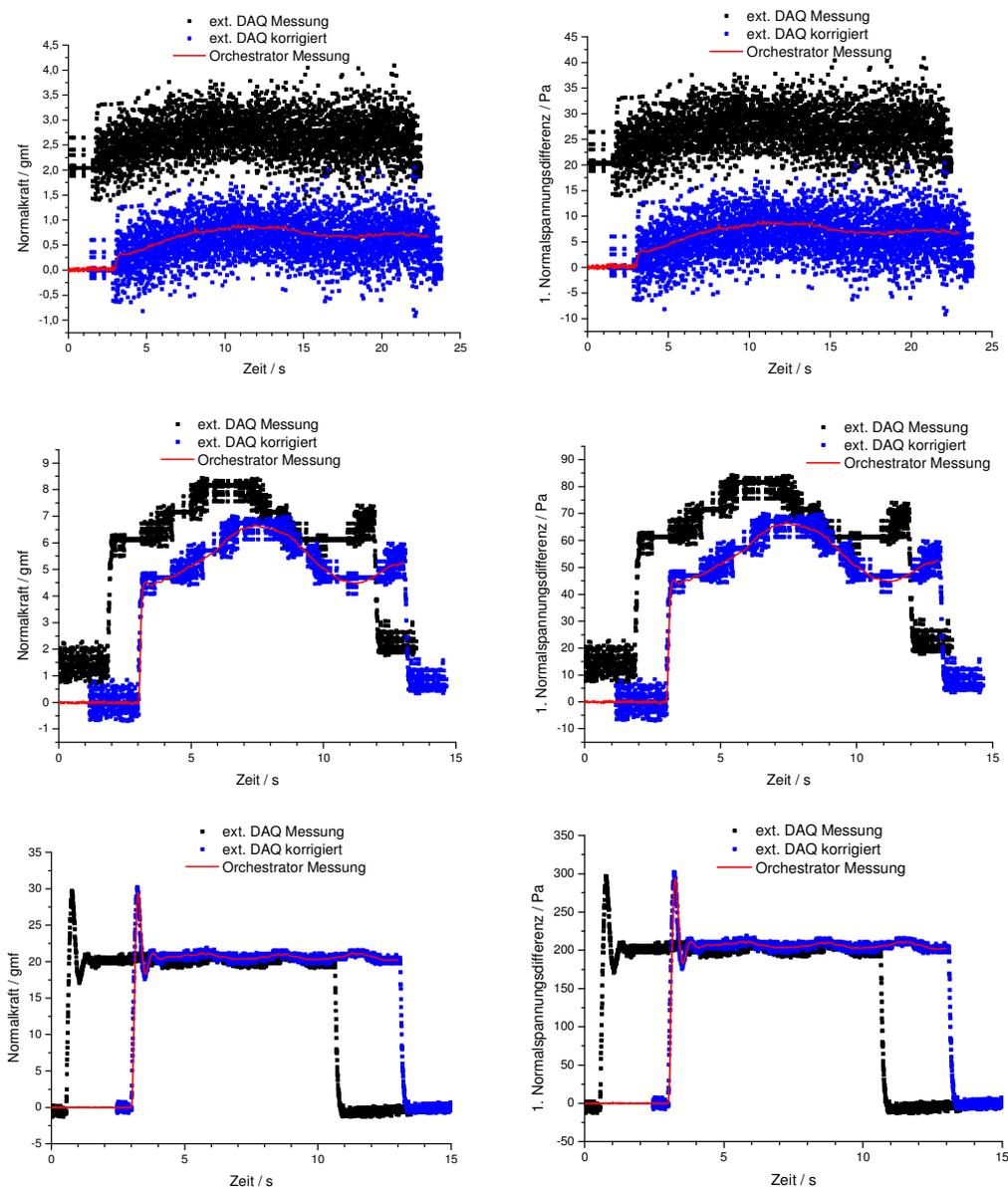


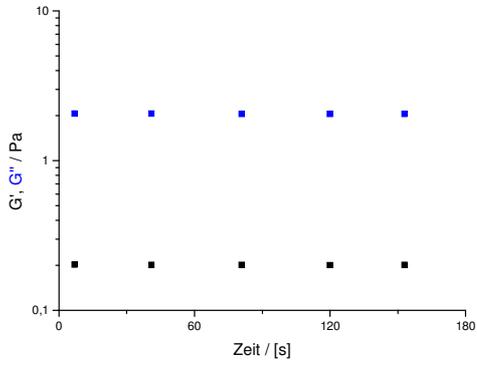
Abbildung 106: Gegenüberstellung der Daten der externen Datenaufnahme mit der Orchestrator-Software. Scherraten von oben nach unten: 5 s^{-1} , $27,6 \text{ s}^{-1}$ und $55,2 \text{ s}^{-1}$.

Die Zeitachse muss dabei manuell korrigiert werden, da eine Synchronisation der externen Datenaufnahme mit dem Start der Messung nicht möglich ist. Der erste aufgenommene Messwert der DAQ-Box wird auf den Wert 0 gesetzt, so dass eine manuelle Korrektur erfolgen muss, denn neben der zu erkennenden Streuung (insbesondere bei kleinen Normalkräften) liegt die Basislinie einer Normalkraft-Messung nicht unbedingt bei 0.

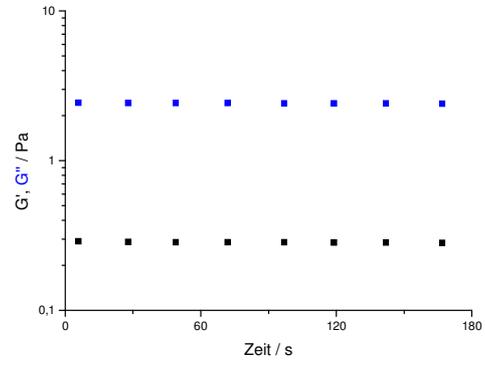
Diese Messungen zeigen, dass die extern aufgenommenen Normalkraft-Daten einen variablen Offset haben und auf der Zeitachse verschoben sind. Diese Korrekturen müssen manuell ausgeführt werden.

8.5 CTAB60/NaSal350

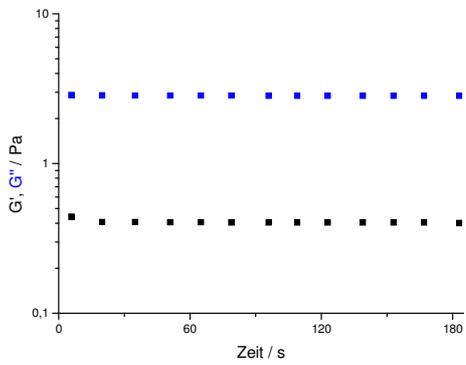
8.5.1 Zeittests mit $\gamma = 1000\%$



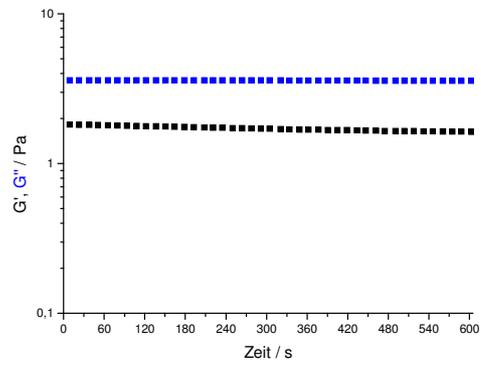
a) $\omega = 0,2 \text{ rad/s}$



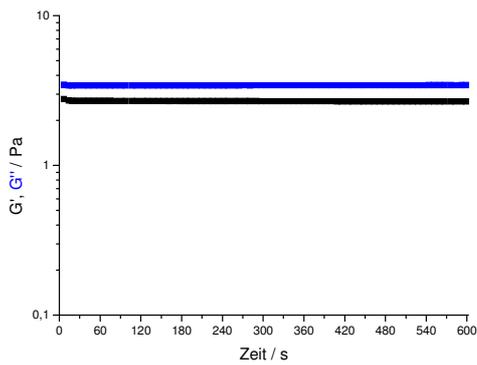
b) $\omega = 0,316 \text{ rad/s}$



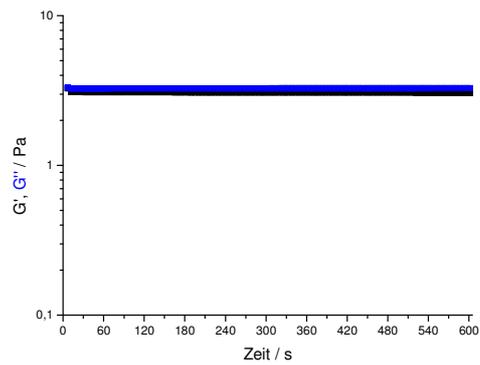
c) $\omega = 0,5 \text{ rad/s}$



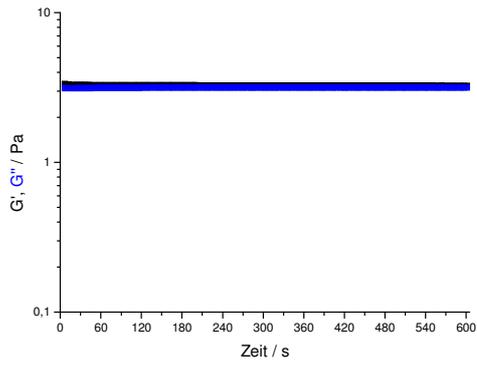
d) $\omega = 1 \text{ rad/s}$



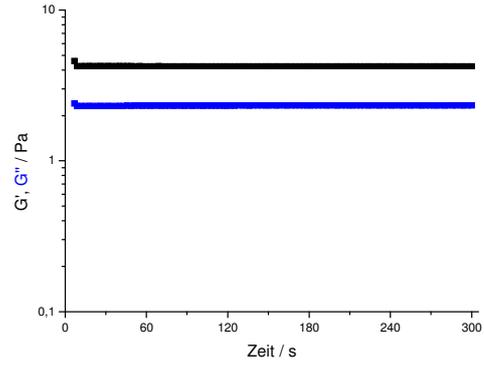
e) $\omega = 1,58 \text{ rad/s}$



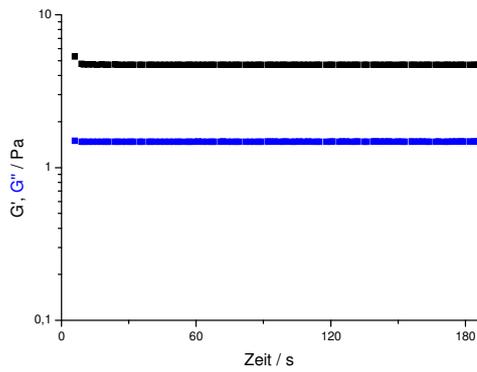
f) $\omega = 1,9 \text{ rad/s}$



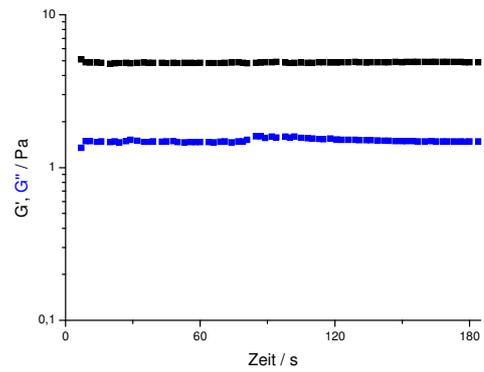
g) $\omega = 2$ rad/s



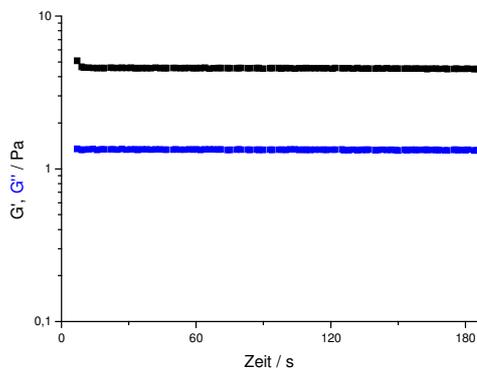
h) $\omega = 4$ rad/s



i) $\omega = 10$ rad/s



j) $\omega = 20$ rad/s

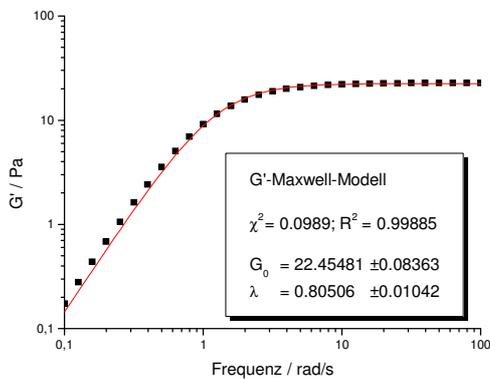


k) $\omega = 50$ rad/s

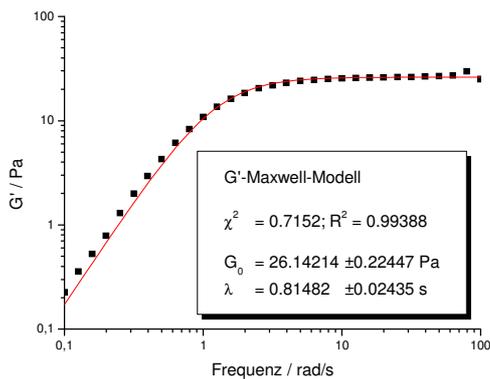
Abbildung 107: Zeittests zur Generierung eines Frequenztests

8.5.2 Bestimmung der Parameter für das Giesekus-Modell

Beim CTAB60/NaSal350-System schwanken die Messungen des Frequenztest deutlich stärker als beim anderen Tensidsystem. In Abbildung 108 sind alternativ zwei Messungen aufgeführt, deren Werte für G_0 sich um knapp 20% unterscheiden.



a) $\gamma = 20\%$ ohne Wartezeit



b) $\gamma = 10\%$ ohne Wartezeit

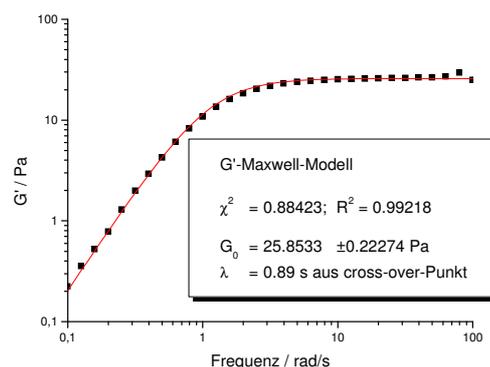


Abbildung 108: Ermittlung der Parameter für das Giesekus-Modell

Durch die feste Vorgabe der Relaxationszeit aus dem cross-over-Punkt des Frequenztests folgt ein geringerer Fehler für den Schubmodul, als würden beide Parameter gleichzeitig angepasst (links).

Für dieses Tensidsystem wurde der Ruheschermodul zwischen 22,5 Pa und 26,1 Pa berechnet. Die Relaxationszeit beträgt zwischen 805 Millisekunden und 815 Millisekunden gegenüber 890 Millisekunden aus dem cross-over-Punkt.

8.6 OAM

Durch Rotation eines 500 mL Messkolbens mit dem CTAB60/NaSal350-System ist eine leichte Trübung (Abbildung 109 in der Ausschnittvergrößerung links oben im Vergleich zum unteren Bild) zu erkennen.

Bei den optischen Messungen tritt dieser Effekt deutlich stärker auf. Der Laserstrahl wird bereits bei sehr geringen Scherraten deutlich abgelenkt, so dass der Detektor nicht mehr getroffen wird. Daraus resultieren falsche, nicht reproduzierbare und oszillierende Messdaten.

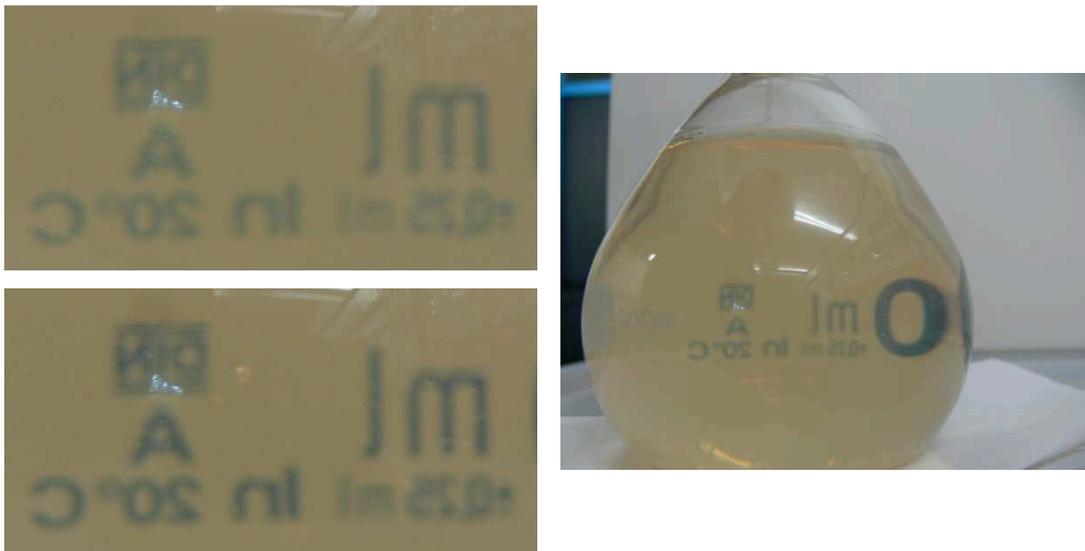


Abbildung 109: Scherinduzierte Phase beim CTAB60/NaSal350-System

Der Laserstrahl wird bei Messungen mit hohen Scherraten oszillierend abgelenkt – teilweise deutlich über den Rand des Detektors hinaus (Abbildung 110).



Abbildung 110: Ablenkung des Lasers beim CTAB60/NaSal350-System

Durch diese Ablenkung werden völlig falsche Lichtintensitäten (durch die Spannung am Detektor) gemessen. Das ist in der Gegenüberstellung der Scherrate zur gemessenen Spannung am Detektor in Abbildung 111 nachzuvollziehen. Zusätzlich sind die typischen Intensitätsschwankungen mit einem Abstand von 60 Sekunden im Bereich von 1 s^{-1} für ein Bläschen oder ein Partikel im beobachteten Spalt zu sehen.

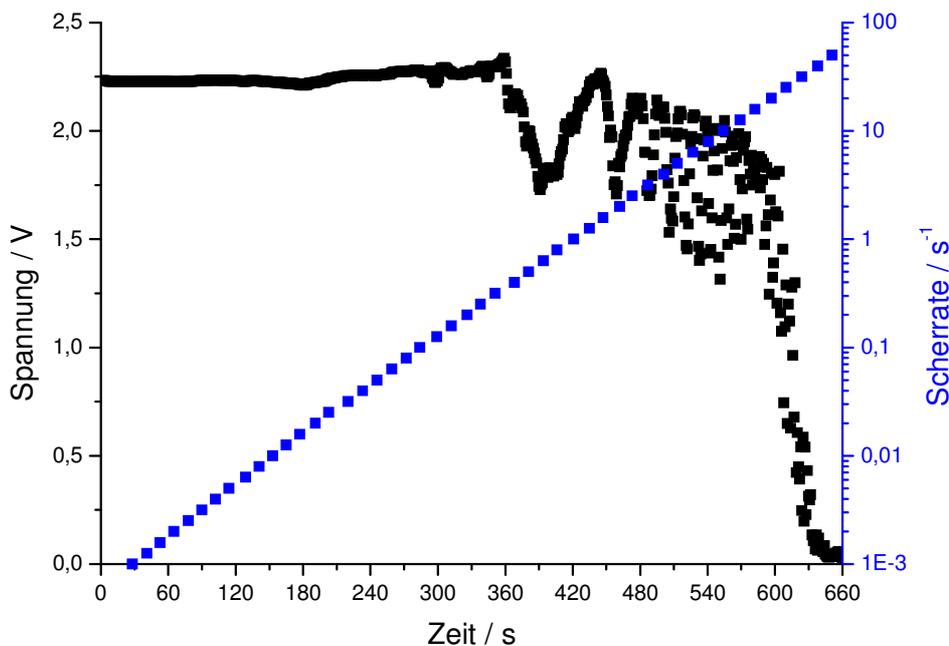


Abbildung 111: Schwankung der Spannung am Detektor bei steigender Scherrate (mit logarithmischer Skalierung)

Oberhalb einer Scherrate von circa 3 s^{-1} nimmt die Schwankung stark zu und führt letztlich zu einer kompletten Ablenkung des Laserstrahls, so dass der Detektor nicht mehr getroffen wird.



Abbildung 112: Innerer Zylinder des optischen Couette-Systems von unten mit Fenster auf der linken Seite (rote Markierung).

Mit steigender Scherrate ist zunächst eine Welle auf der Oberfläche zu erkennen, die sich am Fenster des inneren Zylinders des Couette-Systems (siehe Abbildung 112) auftürmt. Diese Welle resultiert aus dem Weissenberg-Effekt, der durch die Rotation der viskoelastischen Lösung auftritt.

Auch mit reinem Wasser kann die Oszillation des Laserstrahls reproduziert werden. Dabei wird das Fenster bei weiterer Erhöhung der Scherrate auch überspült. Dafür ist neben der leichten Koaxialitätsabweichung der Messgeometrien die Zentrifugalkraft verantwortlich.

Bessere Messbedingungen würde eine geschlossene und komplett befüllte Messzelle bieten, bei der keine Oberflächeneffekte auftreten können.

8.7 Kalibrierung des ARES

Das Rheometer wurde regelmäßig einer Kalibrierung laut Handbuch [56] unterzogen. Diese wurde mit einem Frequenztest mit einer bekannten Probe und mit Scherratentests von Silikonölen überprüft.

Die Kalibrierung zur Messung des Drehmoments erfolgt durch eine spezielle Vorrichtung (siehe Abbildung 113), an die im Abstand von 2,5 cm zur Achse des Transducers über eine Umlenkrolle ein Gewicht angehängen werden kann.



Abbildung 113: Foto der Kalibrierungsvorrichtung mit eingehängten Gewichten für die Kalibrierung der Normalkraft und des Drehmoments

8.7.1 Drehmoment

Das Drehmoment M wird durch die Gleichung

$$M = r \cdot m \quad (139)$$

mit der Masse m und dem Abstand zur Achse r verknüpft. Dieser Wert wird in der Orchestrator-Software unter dem Eintrag *Utilities – Service – Transducer – XducerCal* gemäß der Anleitung eingetragen.

Die Überprüfung der Kalibrierung erfolgt mittels einer PDMS-Probe, die dem Kalibrierset zum ARES beiliegt. Bei 30°C wird der cross-over-Punkt bei einem Frequenztest im Bereich zwischen 0,1 rad/s und 100 rad/s bei einer Deformation von 5% mit 2 Platten mit 25 mm Durchmesser und einem Abstand von 2 mm bestimmt (siehe Abbildung 114).

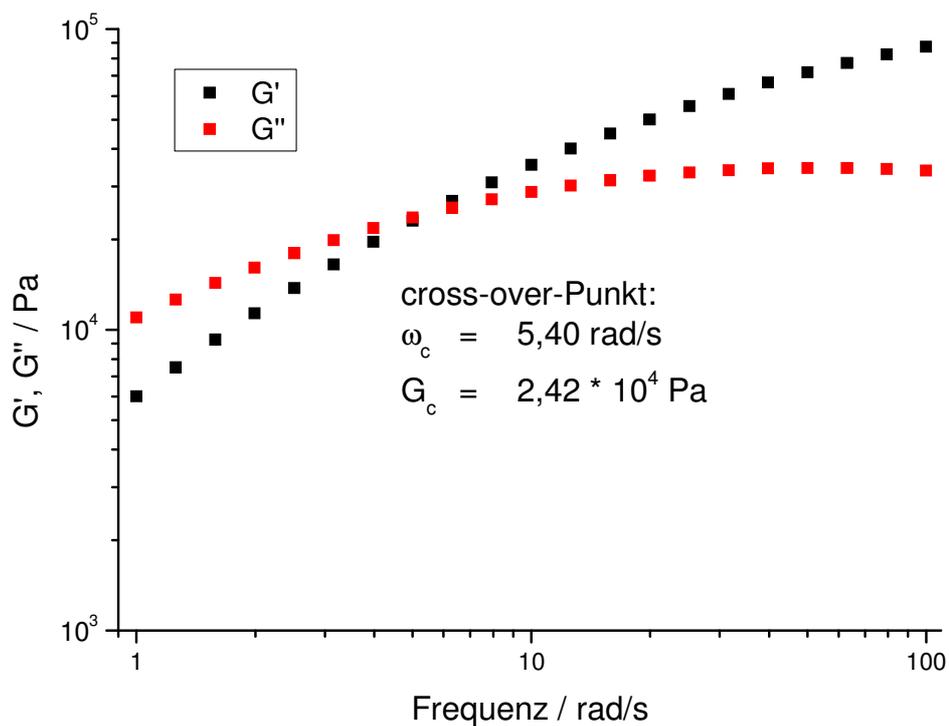


Abbildung 114: Frequenztest zur Kalibrierung

Die Daten der Probe lauten:

$$\omega_c = 5,46 \text{ rad/s} \quad \pm 5\%$$

$$G_c = 2,565 \cdot 10^4 \text{ Pa} \quad \pm 8\%$$

Damit beträgt die Abweichung des cross-over-Punkts in Abbildung 114 1% für die Frequenz beziehungsweise 8% für die Moduln und liegt damit im Toleranzbereich der Daten der Probe.

Zusätzlich wurden zur Überprüfung Viskositätsmessungen von Silikonölen mit vorgegebenen Viskositäten von 50 cSt, 350 cSt und 1000 cSt durchgeführt.

8.7.2 Normalkraft

Die Kalibrierung der Normalkraft wird mit der gleichen Vorrichtung ausgeführt, indem ein Gewicht direkt an die Achse des Transducers gehängt wird. Die Masse wird ebenfalls im oben genannten Programmteil entsprechend bei den Normalkraftkalibrierungsdaten eingetragen.

Die Masse des Gewichtssatzes zur Kalibrierung wurde ebenfalls überprüft. Die Abweichungen zum Nominalwert der jeweiligen Gewichte betragen weniger als 1%.

8.7.3 Sonstige Kalibrierungen

Die Umsetzung der Motorvorgaben wurde im Rahmen der Installation und nach dem Austausch des Motors durch einen Service-Mitarbeiter der Firma TA Instruments durchgeführt. Zusätzliche Überprüfungen des Motors wurden nicht durchgeführt.

8.7.4 Kalibrierung des OAM

Nach jeder Installation des OAM an das Rheometer erfolgt eine Überprüfung (und gegebenenfalls erforderliche Justierung) der Laserausrichtung und eine anschließende Kalibrierung.

Die Ausrichtung des Lasers wird durch zwei schwarze Platten mit einem kleinen Loch in einem großen Plattenabstand überprüft. Die gemessene Intensität des Laserstrahls erzeugt am Detektor bis zu einem Plattenabstand von über 10 cm eine nahezu konstante Spannung mit minimalen Schwankungen.

Der Laser läuft vor jeder Messung 20 – 30 Minuten vor, um eine konstante Intensität zu erreichen.

8.7.4.1 Intensität

Sowohl für den Dichroismus als auch für die Doppelbrechung wird die Intensität am Messdetektor mit dem Referenzdetektor abgeglichen. Für den Dichroismus wird ein Glasfenster vor den Detektor geschoben, während für die Doppelbrechung ein Polarisationsfilter vor den Detektor geschoben wird.

Das Grundsignal des Detektors wird ohne Lichteinfall auf Null gesetzt und die untere Quarzplatte mit aufgelegtem Polarisationsfilter durch eine Drehung des Motors bis zur Detektion der maximalen Spannung gedreht. Dieser Maximalwert wird in der RheOptics-Software auf den Faktor 1 zum Referenzdetektor normiert.

8.7.4.2 Phasenwinkel

Für den Dichroismus wird die Glasplatte vor den Detektor montiert. An der Platine zur Motorsteuerung wird die Spannung zwischen den Messpunkten TP3 und TP7 abgegriffen, worüber die Position des Motors bestimmt wird. Der Motor wird gedreht, bis die Spannung +7,85 V beträgt und anschließend auf die Quarzplatte der Polarisationsfilter mit der Transmissionsachse auf der 3 Uhr- und 9 Uhr-Position aufgelegt. Der Winkel in der Software wird auf 0° gesetzt.

Ohne Bewegung des Filters oder des Motors wird die Glasplatte vor dem Detektor gegen den Polarisationsfilter ausgetauscht und die RheOptics-Software auf den Doppelbrechungsmodus umgestellt. Der Motor wird dann um 45° gedreht. Das entspricht einer abgegriffenen Spannung von -7,85 V. Der Winkel in der Software wird nun auf 45° gesetzt.

Die Überprüfung der Kalibrierung des Dichroismus erfolgt mit den Polarisationsfiltern auf der Quarzplatte und vor dem Detektor. Dazu wird ein Step-Rate-Test mit der Orchestrator-Software ausgeführt, so dass in einer Minute eine komplette Umdrehung gemacht wird.

Durch die Rotation des Polarisationsfilters ist in Abbildung 115 für den Winkel ein Sägezahnmuster im Bereich von -45° bis $+45^\circ$ zu erwarten. Der Dichroismus ist in vier Quadranten unterteilt, die jeweils konstante Werte mit wechselnden Vorzeichen haben.

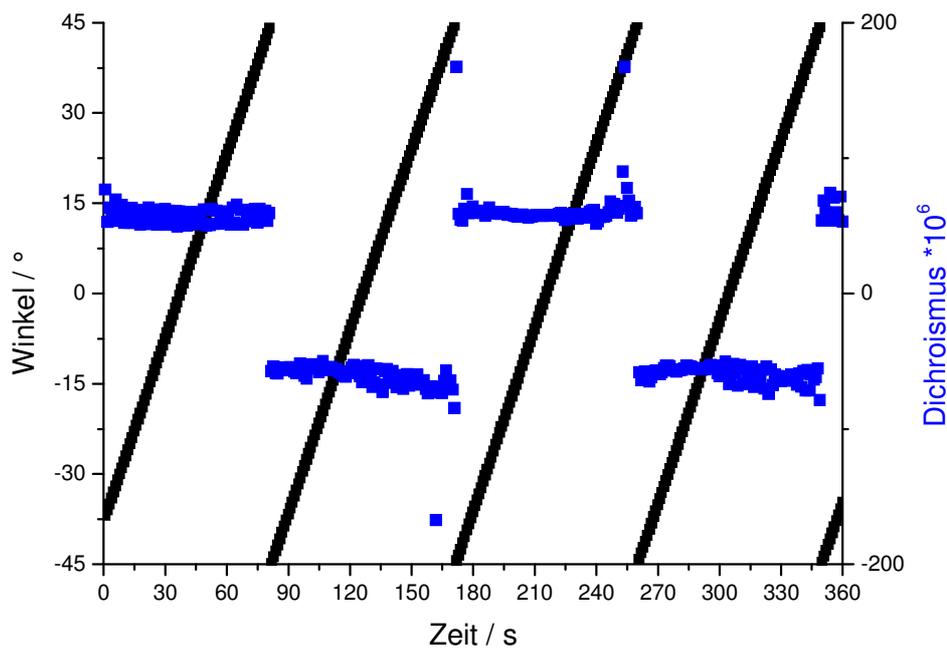


Abbildung 115: Überprüfung der Kalibrierung des OAM

9 Formelzeichen

9.1 Griechische Symbole

α	Anisotropiefaktor
β	Kegelöffnungswinkel
β_i	relativer Mobilitätstensor
γ	Deformation
$\boldsymbol{\gamma}$	Deformationstensor
γ_e	elastischer Anteil der Deformation
γ_L	Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs
γ_v	viskoser Anteil der Deformation
$\hat{\gamma}$	Amplitude der Deformation
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$\dot{\gamma}_e$	elastischer Anteil der Scherrate
$\dot{\gamma}_v$	viskoser Anteil der Scherrate
δ	Phasenverschiebung
ε	Dehnung
ε	Relaxationsexponent der Reptationstheorie
ζ	normierte Frequenz
η	(Scher-)Viskosität
η^*	komplexe Viskosität
η'	Realteil der komplexen Viskosität
η''	Imaginärteil der komplexen Viskosität
η_S	Viskosität des Lösemittels
$\eta(\infty, \dot{\gamma})$	stationäre Scherviskosität
λ	Relaxationszeit
λ_1	Zeitkonstante für den Austausch eines Tensidmoleküls einer Mizelle
λ_2	Zeitkonstante für den Zerfall (oder Bruch) einer Mizelle
λ_{Break}	Zeitkonstante für den Zerfall (oder Bruch) einer Mizelle
ρ	Dichte der Lösung
σ	Zug- oder Druckspannung
τ	Schubspannung

Formelzeichen

τ	Schubspannungstensor
τ_e	elastischer Anteil der Schubspannung
τ_p	Anteil des gelösten Polymers an der Schubspannung
τ_s	Anteil des Lösemittels an der Schubspannung
τ_v	viskoser Anteil der Schubspannung
χ	Auslöschwinkel
χ	normierte Scherrate
Ψ_1	Erster Normalspannungskoeffizient
Ψ_2	Zweiter Normalspannungskoeffizient
ω	Kreisfrequenz
ω_c	cross-over-Frequenz

9.2 Lateinische Formelzeichen

A	Fläche der Platten im Zwei-Platten-Modell
\mathbf{B}_i	Mobilitätstensor
c	Lichtgeschwindigkeit
C	spannungsoptischer Koeffizient
\mathbf{C}_i	Konfigurationstensor
d	Spaltbreite im Couette-System
D	Federkonstante
D_R	Rotationsdiffusionskonstante
E	Elastizitätsmodul, Dehnmodul
F	Kraft
F_z	Kraft in z-Richtung
g_c	Fallbeschleunigung
G	Schubmodul
G^*	komplexer Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G_0	Ruhschermodul
$G(t, \gamma)$	Relaxationsmodul
h	Abstand der Platten im Zwei-Platten-Modell
h	Spalt im Kegel-Platte-Messsystem
I	Intensität
I_0	Referenzintensität
Δl	Auslenkungsstrecke im Feder-Modell
l_0	Ausgangslänge
L	Länge des Partikels
m	Masse
M	Drehmoment
n	Brechzahl
n	Drehzahl
N_1	Erste Normalspannungsdifferenz
N_2	Zweite Normalspannungsdifferenz
p	Verhältnis der beiden Halbachsen des Rotationsellipsoids

Formelzeichen

r	Radius des Kegels oder der Platte
R_a	Radius des äußeren Zylinders im Couette-System
R_i	Radius des inneren Zylinders im Couette-System
\hat{s}	Amplitude der Auslenkung
t	Zeit
v	Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts
v	Geschwindigkeit

10 Literatur

- [1] Almdal, K., Dyre, J., Hvidt, J., Kramer, O.; *Polymer Gels and Networks*; 1 (1); **1993**; S. 5-17
- [2] Aniansson, E. A. G., Wall, S. N., Almgren, M., Hoffmann, H., Kielmann, I., Ulbricht, W., Zana, R., Lang, J., Tondre, C.; Theory of the Kinetics of Micellar Equilibria and Quantitative Interpretation of Chemical Relaxation Studies of Micellar Solutions of Ionic Surfactants; *Journal of Physical Chemistry*; 80 (9); **1976**; S. 905-922
- [3] Blankshtein, D., Thurston, G. M., Benedek, G. B.; Phenomenological theory of equilibrium thermodynamic properties and phase separation of micellar solutions; *Journal of Chemical Physics*, 85 (12); **1986** ;S. 7268-7288
- [4] Brackman, J. C.; The interaction between water-soluble polymers and surfactant aggregates; Dissertation: Reichsuniversität Groningen; **1990**
- [5] Britton, M. M., Callaghan, P. T.; Two-Phase Shear Band Structures at Uniform Stress ; *Physical Review Letters*; 78 (26); **1997**; S. 4930-4933
- [6] Broersma, S.; Rotational Diffusion Constant of a Cylindrical Particle; *Journal of Chemical Physics*; 32 (6); **1960**; S. 1626-1631
- [7] Cates, M. E.; Dynamics of Surfactant Solutions; *Physica Scripta Topical Issues*; T49A; **1993**; S. 107-110
- [8] Cates, M. E.; Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions; *Macromolecules*; 20 (9); **1987**; S. 2289-2296
- [9] Cates, M. E., Candau, S. J.; Statistics and dynamics of worm-like surfactant micelles; *Journal of Physics: Condensed Matter*; 2 (33); **1990**; S. 6869-6892
- [10] Cox, W. P., Merz, E. H.; Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities; *Journal of Polymer Science*; 28 (118); **1958**; S. 619-622

- [11] Dörfler, H.-D.; Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie; Springer Verlag; **2002**
- [12] Ernst, E.; Hämorheologie: Theorie, Klinik, Therapie; Schattauer Verlag; **1989**
- [13] Everett, D. H.; International Union of Pure and Applied Chemistry, Division of Physical Chemistry, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II, Part I; *Pure and Applied Chemistry*, 31 (4), **1972**, S. 579-638
- [14] Falbe, J., Regitz, M. (Hrsg); Römpp Lexikon Chemie; Band 3; 10. völlig überarbeitete Auflage; Thieme Verlag; **1997**
- [15] Falbe, J., Regitz, M. (Hrsg); Römpp Lexikon Chemie; Band 4; 10. völlig überarbeitete Auflage; Thieme Verlag; **1998**
- [16] Fischer, P., Rehage, H.; Non-linear flow properties of viscoelastic surfactant solutions; *Rheologica Acta*; 36 (1); **1997**; S. 13-27
- [17] Fischer, P.; Nicht-lineare rheologische Phänomene in viskoelastischen Tensidlösungen; Wissenschaftlicher Buchverlag Dr. Fleck; **1995**
- [18] Fredericq, E., Houssier, C.; Electric Dichroism and Electric Birefringence; Clarendon Press; **1973**
- [19] Fuller, G. G.; OPTICAL RHEOMETRY; *Annual Review of Fluid Mechanics*; 22; **1990**; S. 387-417
- [20] Fuller, G.G.; Optical Rheology of Complex Fluids; Oxford University Press, **1995**
- [21] Gennes, P. G. de; Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles; *Journal of Chemical Physics*; 55 (2); **1971**; S. 572-579
- [22] Gennes, P. G. de; Scaling Concepts in Polymer Physics; Cornell University Press; 1st Edition; **1979**
- [23] Giesekus, H.; A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility; *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*; 11; **1982**; S. 69-109
- [24] Giesekus, H.; Der Spannungstensor des visko-elastischen Körpers; *Rheologica Acta*; 1 (4-6); **1961**; S. 395-404

- [25] Giesekus, H.; Die Elastizität von Flüssigkeiten; *Rheologica Acta*; 5 (1); **1966**; S. 29-35
- [26] Giesekus, H.; Phänomenologische Rheologie; Springer Verlag; **1994**
- [27] Grellmann, W., Seidler, S. (Hrsg.); Kunststoffprüfung; Hanser Fachbuchverlag; **2005**
- [28] Hecht, E.; Optik; 4. überarbeitete Auflage; Oldenbourg Wissenschaftsverlag; **2005**
- [29] Hermans, P. H.; Gels; *Colloid Science*; Vol. 2; **1949**; S. 483-651
- [30] Hofmann, S.; Untersuchung des scherinduzierten Verhaltens mehrkomponentiger Tensidlösungen – mit besonderer Berücksichtigung der Mizellstruktur und der intermizellaren Wechselwirkung; Dissertation: Universität Bayreuth; **1994**
- [31] Holz, T., Fischer, P., Rehage, H.; Shear relaxation in the nonlinear-viscoelastic regime of a Giesekus fluid; *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*; 88 (1-2); **1999**; S. 133-148
- [32] Humbert, C., Decruppe, J. P.; Flow birefringence and stress optical law of viscoelastic solutions of cationic surfactants and sodium salicylate; *The European Physical Journal B*; 6 (4); **1998**; S. 511-518
- [33] Janeschitz-Kriegl, H.; Flow birefringence of elastico-viscous polymer systems, *Advances in Polymer Science*, Vol. 6, **1969**; S. 170-318
- [34] Janeschitz-Kriegl, H.; Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence; Springer Verlag; **1983**
- [35] Kadoma, I. A., Ylitalo, C., Egmond, J. W. van; Structural transitions in wormlike micelles; *Rheologica Acta*; 36 (1); **1997**; S. 1-12
- [36] Knarr, M.; Rheologische Untersuchung und Modellierung der Sol-Gel-Charakteristika von Methylcellulose und κ -Carrageenan; Dissertation: Universität Hamburg; **2003**
- [37] Kulicke, W.-M.; Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen; Hüthig & Wepf Verlag; **1986**

- [38] Kumar, S., Larson, R. G.; Shear banding and secondary flow in viscoelastic fluids between a cone and plate; *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*; 95 (2-3); **2000**; S. 295-314
- [39] Laun, H. M.; Prediction of Elastic Strains of Polymer Melts in Shear and Elongation; *Journal of Rheology*; 30 (3); **1986**; S. 459-501
- [40] Lodge, A. S.; A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymer solutions; *Transactions of the Faraday Society*; 52; **1956**; S. 120-130
- [41] Marrucci, G.; The Doi-Edwards model without independent alignment; *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*; 21 (3); **1986**; S. 329-336
- [42] Marrucci, G., Grizzuti, N.; The Doi-Edwards model in slow flows. Predictions on the Weissenberg effect; *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*; 21 (3); **1986**; S. 319-328
- [43] Mathcad 13.0; Programminterne Hilfedatei; Mathsoft Engineering & Education, Inc.
- [44] Mezger, T.; Das Rheologie Handbuch; Vincentz Verlag; **2000**
- [45] Nam, J. G., Hyun, K., Ahn, K. H., Lee, S. J.; Prediction of normal stress under large amplitude oscillatory shear flow; *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*; 150 (1); **2008**; S. 1-10
- [46] Newman, J., Swinney, H. L., Day, L. A.; Hydrodynamic properties and structure of fd virus; *Journal of Molecular Biology*; 116 (3); **1977**; S. 593-603
- [47] Oldroyd, J. G.; The Hydrodynamics of Materials whose Rheological Properties are Complicated; *Rheologica Acta*; 1 (4-6); **1961**; S. 337-344
- [48] Patist, A., Jha, B. K., Oh, S.-G., Shah, D. O.; Importance of Micellar Relaxation Time on Detergent Properties; *Journal of Surfactants and Detergents*; 2 (3); **1999**; S. 317-324
- [49] Pflaumbaum, M.; Rheologische Untersuchungen an viskoelastischen Tensidsystemen; Dissertation: Universität Duisburg-Essen; **2002**

- [50] Rehage, H., Hoffmann, H.; Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research; *Molecular Physics*; 74 (5); **1991**; S. 933-973
- [51] Renardy, M.; Qualitative correlation between viscometric and linear viscoelastic functions; *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*; 68 (1); **1997**; S. 133-135
- [52] Schurtenberger, P., Scartazzini, R., Luisi, P. L.; Viscoelastic properties of polymerlike reverse micelles; *Rheologica Acta*; 28 (5); **1989**; S. 372-381
- [53] Schurtenberger, P., Scartazzini, R., Magid, L. J., Leser, M. E., Luisi, P. L.; Structural and Dynamic Properties of Polymer-like Reverse Micelles; *Journal of Physical Chemistry*; 94 (9); **1990**; S. 3695-3701
- [54] Scurtu, N. D.; Stability Analysis and Numerical Simulation of Non-Newtonian Fluids of Oldroyd Kind; Dissertation: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg; **2005**
- [55] Spenley, N. A., Cates, M. E., McLeish, T. C. B.; Nonlinear Rheology of Wormlike Micelles; *Physical Review Letters*; 71 (6); **1993**; S. 939-942
- [56] TA Instruments; ARES Rheometer Rheometrics Series User Manual; Revision F; September **2004**
- [57] Tanaka, T.; Gels; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; Vol.7; **1987**; S. 514-531
- [58] Vulfson, S. G.; Molecular Magnetochemistry; Gordon and Breach Science Publishers; **1998**
- [59] Wales, J. L. S., Janeschitz-Kriegl, H.; Strömungsdoppelbrechung in makromolekularen Flüssigkeiten; *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*; 250 (11-12); **1972**; S. 1142-1149
- [60] Weipert, D., Tscheuschner, H.-D., Windhab, E. (Hrsg.); Rheologie der Lebensmittel; Behr's Verlag; **1999**