

**“Dehnrheologie verdünnter, halbkonzentrierter und
konzentrierter Polymerlösungen untersucht mit Capillary
Breakup Extensional Rheometry (CaBER)”**

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.- Chem. Oliver Arnolds
aus Brühl (Rheinl.)

Referent: Prof. Dr. N. Willenbacher

Korreferent: Prof. Dr. Clasen

Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.2011

Für meine Eltern

“Il semble que la perfection soit atteinte non quand il n'y a plus rien à ajouter, mais quand il n'y a plus rien à retrancher.”

Antoine de Saint-Exupéry (1900-1944, franz. Schriftsteller und Flieger)

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde von mir unter der Leitung von Prof. Dr. Norbert Willenbacher in der Zeit von Oktober 2007 bis Juni 2011 am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik des Karlsruher Institutes für Technologie angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Mein Dank gilt besonders:

- Meinem Doktorvater Prof. Dr. Norbert Willenbacher bin ich für die Überlassung des Themas und der hervorragenden technischen Ausrüstung sowie für die Anregung und Unterstützung bei der Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.
- Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Christian Clasen für sein Interesse an meiner Arbeit und für die freundliche Übernahme des Korreferates.
- Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Hans Buggisch für seine zahlreichen konstruktiven Anregungen und seine stets freundliche Hilfsbereitschaft.
- Serdeczne podziękowania dla „małej Kati“ Dr. Katarzyna Niedźwiedź, za dużo przydatnych pomysłów, za wspaniałą atmosferę w pracy, za ciekawe wycieczki po całej Europie, oraz za krytyczny przegląd mojej pracy.
- Ferner danke ich Herrn Dr. Bernhard Hochstein und Herrn Dr. „Papa“ Claude Oelschlaeger für ihr Interesse an der vorliegenden Arbeit und ihre stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.
- Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Manfred Wilhelm, ganz besonders Herrn Dr. Christopher „Kiki“ Klein möchte ich für die umfangreiche Einführung, Hilfe und Unterstützung bei den Schermessungen danken.
- Herrn Dr. Norman Mechau vom Institut für Nanotechnologie des Karlsruher Institutes für Technologie für die freundliche und vor allem sehr nützliche Unterstützung bei meinen Versuchen am Inkjet – Printer.
- Meiner Diplomandin Frau Dipl.- Ing. Anne Kowalczyk für Ihre wertvollen Messungen und ihre tatkräftige Unterstützung bei diversen Exkursionen. Ich danke meinen Studienarbeitern Herrn Dominik Garella und Herrn Dipl.-Ing. Dirk Sachsenheimer. Ihre Messungen waren für meine Arbeit sehr wichtig.

- Meinen Studenten Frank Bossler, Prateek Jain und Christopher Woodson für ihre Hilfe bei den Messungen.
- Herrn Dietmar Paul und Herrn Andreas Merk für die Realisierung der Verbesserungen am CaBER – Gerät sowie Herrn Stephan Pfeiffer für die Programmierung der Bildverarbeitungssoftware.
- Für eine schöne, abwechslungsreiche und vor allem lustige Zeit möchte ich mich bei meinen Zimmerkolleginnen und Kollegen Frau Dr. Erin Koos, Frau Dr. „Mama Jan“ Sudaporn Vesaratchanon und Herrn Paul Pwelzyk, sowie meinen stets freundlichen und gut gelaunten Nachbarinnen aus dem Nebenzimmer, Kristina Georgieva, „Herrin“ Yana Peykova, Wiebke Maaßen und Beate Oremek bedanken.
- Meinen ehemaligen Kollegen der Basell GmbH Herrn Dr. Iakovos Vittorias, Christoph Wischerath, Herrn Hans Simon, Herrn Helge Vogt, Herrn Alfons Biedermann, Frau Martina Krause, Herrn Jürgen Hähnel und Herrn Klaus Peter Müller, die mich praktisch und mental hervorragend ausgebildet haben, mich während meines Studiums freundschaftlich unterstützten und damit den Grundstein zum Gelingen des Studiums und der anschließenden Doktorarbeit gelegt haben. Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Ausbilder, Herrn Jürgen Schließer für die jahrelange freundschaftliche Unterstützung und sein stetiges Interesse an meinem Werdegang.
- Meinen Eltern, die durch ihre materielle sowie moralische Unterstützung mein Studium und damit diese Doktorarbeit erst möglich gemacht haben.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theorie	6
2.1	Polymersynthese und Charakterisierung	6
2.2	Polymerlösungen	10
2.3	Rheologie von Polymeren und Polymerlösungen	18
2.3.1	Scherrheologie	18
2.3.2	Dehnrheologie	22
2.3.3	Viskoelastische Modelle	23
2.3.4	Grundlegende Betrachtung zum CaBER Experiment	33
2.3.5	Kräftebilanzen im CaBER – Experiment	36
2.3.6	Vergleich zwischen Scher- und Dehnexperiment	40
3.	Messmethoden	42
3.1	Dehnmessungen – CaBER	42
3.2	Bestimmung der Axialkraft und der Dehnviskosität aus der Fadendurchbiegung im Schwerefeld	47
3.3	Oszillatorische Scherexperimente	49
3.4	Oszillatorische Quetschströmung mit Piezo-Axial-Vibrator	52
3.5	Inkjetprinter	54
3.6	Oberflächenspannung	55
4.	Probencharakterisierung	56
4.1	PEO – Lösungen	56
4.2	Silikonöle	59
4.3	Wässrige und organische Lösungen von Sterocoll D	60
5.	Experimentelle Ergebnisse	71
5.1	PEO – Lösungen	71
5.1.1	Oszillatorische und statische Scherexperimente	71
5.1.2	CaBER – Messungen an Polyethylenoxid – Lösungen	77
5.1.3	Vergleich zwischen Scher- und Dehnrelaxationszeiten halbverdünnter und konzentrierter PEO – Lösungen	83
5.1.4	Anwendung der Dämpfungsfunktion auf das Relaxationsverhalten von PEO - Lösungen	87
5.1.5	Korrelation der CaBER – Messungen mit Fadenabriss und Tropfenbildung beim Inkjet – Printing	89
5.2	Silikonölmischungen	93
5.2.1	Oszillatorische Scherexperimente	93
5.2.2	CaBER – Messungen an Silikonölmischungen	97
5.3	Bestimmung der Zugkraft und der Dehnviskosität niederviskoser Fluide durch CaBER - Messungen	100
5.3.1	Polyethylenoxid – Lösungen	100
5.3.2	Silikonölmischungen	103
5.4	Wässrige und organische Acrylat – Verdicker – Lösungen	108
5.4.1	Scherexperimente	108
5.4.2	CaBER - Messungen	111
6.	Zusammenfassung	122
6.1	Erweiterung der Optik und Verbesserungen zur Fadencharakterisierung	122
6.2	Vergleich der Scher- und Dehneigenschaften von Polymerlösungen auf Basis der Relaxationszeiten	123
6.3	Inkjet – Printing	124
6.4	Sterocoll – Lösungen	125

6.5 Kraftmessungen.....	126
7. Ausblick	128
8. Anhang	132
8.1 Theoretische Beschreibung des CaBER – Experimentes.....	132
8.2 Zusätzliche Abbildungen.....	141
8.3 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	141
8.3.1 Abkürzungen	141
8.3.2 Griechische Symbole.....	142
8.3.3 Lateinische Symbole	143
8.4 Literaturverzeichnis.....	145
8.5 Abbildungsverzeichnis	150
8.6 Tabellenverzeichnis.....	154
8.7 Summary	155
Lebenslauf	160

1 Einleitung

Die uniachsiale Dehnviskosität ist eine fundamentale Materialeigenschaft, die den Widerstand eines Materials gegen eine Dehndeformation charakterisiert. Sie wurde erstmalig im Jahr 1906 von Trouton wissenschaftlich erwähnt, der zeigte, dass bei der uniaxialen Dehnung eines Zylinders aus Newtonischen Materialien der Wert der Dehnviskosität dem dreifachen Wert ihrer Scherviskosität entspricht (Trouton, 1906). Aus dieser grundlegenden Überlegung entwickelte sich die Dehnrheologie als Lehre, die sich mit dem Verformungs- und Fließverhalten von Materie bei Dehnvorgängen beschäftigt. Inzwischen ist sie zu einem der attraktivsten Teilgebiete der rheologischen Forschung geworden. Dabei wird ein großer Anteil der Dehnexperimente für chemieingenieurwissenschaftliche Studien eingesetzt. Dehnströmungen treten z.B. beim Faserspinnen, Thermoformen, Folienblasen, Spritzgießen, Tintenstrahldruck sowie diversen Beschichtungsvorgängen auf. Dennoch wird die Entwicklung einer mikrostrukturellen Beschreibung des Dehnverhaltens durch die mangelnde Verfügbarkeit zuverlässiger, experimenteller Daten beeinträchtigt. Während die Scherviskosität als eine Funktion der Scherrate bestimmt werden kann, ist die Ermittlung der Dehnviskosität viel schwieriger. Haupthinderungsgrund ist, dass mit den meisten kommerziell erhältlichen Dehnrheometern kein stationäres Fließen erreicht werden kann.

Seit Ende der 1960er Jahre sind kommerziell erhältliche Rheometer zur Bestimmung des rheologischen Verhaltens von Polymerschmelzen bei uniaxialer Dehnung bekannt (Meissner 1969). Dank weiterer Entwicklungen, unter anderem von Münstedt (Münstedt, 1979) und Sentmanat (Sentmanat, 2004), können Dehneigenschaften von Polymerschmelzen inzwischen mit hoher Genauigkeit gemessen werden. Schulze et al. (Schulze 2001) sowie Sentmanat et al. (Sentmana 2005) belegten in ihren Arbeiten die Vergleichbarkeit der Daten, die für Polymerschmelzen mit unterschiedlichen Dehnrheometern bestimmt wurden.

Wird ein Polymer in einem Lösungsmittel aufgelöst, besitzt diese Mischung eine – im Vergleich zum reinen Polymer – geringe Viskosität. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, wie bei Polymerschmelzen üblich, die Polymerlösung in eine Halterung einzuspannen und dann die Probe definiert zu dehnen. Seit Anfang der 1990er Jahre sind Rheometer zur Messung der Dehnviskosität von Polymerlösungen bekannt (Sridhar 1991). Bei diesen Verfahren wird eine Flüssigkeitsprobe mit konstanter Dehnrates gestreckt. Die rheometrische Messung basiert auf der Bestimmung der Axialkraft, die in dem gestreckten Flüssigkeitsfaden auftritt. Dabei besteht das Problem darin, dass bei niederviskosen bzw. gering elastischen

Flüssigkeiten so geringe Kräfte auftreten, dass diese nicht genau genug gemessen werden können. Für diese Flüssigkeiten wurden alternative Verfahren entwickelt, die z.B. den Druckverlust in einer Porenströmung auswerten (Durst 1981) oder nach dem Prinzip des Opposed-Jet-Rheometers arbeiten (Fuller 1987). Der Nachteil dieser Methoden besteht darin, dass die erzeugte Flüssigkeitsbewegung keine reine Dehnströmung ist, sondern einen hohen Scheranteil aufweist. Außerdem sind innerhalb der erzeugten Dehnströmungen unterschiedliche Dehnungszustände der Fluidelemente anzutreffen, so dass sich die gemessenen Größen nicht auf eine Dehnung beziehen lassen. Ein im Jahr 1990 von Shridar (Sridhar 1990) gestarteter Rundversuch, bei dem eine Standardpolymerlösung an verschiedene Forschergruppen geschickt wurde, hatte zum Ziel, die Dehnviskosität mit unterschiedlichen Messgerätetypen zu bestimmen. 1993 wurde ein Vergleich zwischen diesen Messmethoden publiziert (James 1993). Dabei variierten die gemessenen Dehnviskositäten sowohl zwischen Messgeräten gleicher als auch unterschiedlicher Bauart um mehrere Zehnerpotenzen. Kürzlich wurde von Schubert und Münstedt ein neuartiges Dehnrheometer zur Bestimmung der Dehnviskosität niederviskoser Polymerfluide vorgestellt. Kernstück des Rheometers bildet ein Strömungskanal mit hyperbolischem Querschnittsverlauf, in dessen Zentrum eine konstante Hencky – Dehnrate auf das strömende Fluid wirkt. Die Dehnrate wird aus dem Strömungsgeschwindigkeitsprofil berechnet, das mittels Laser-Doppler-Anemometrie mit hoher örtlicher und zeitlicher Auflösung ermittelt werden kann (Schubert 2007). Nachteil dieses Verfahrens ist der hohe experimentelle Aufwand und die Einschränkung auf transparente, doppelbrechende Materialien zur Ermittlung der Spannung aus Doppelbrechung.

Die Entwicklung einer Messmethode zur zuverlässigen Bestimmung der Dehnviskosität von niederviskosen Polymerlösungen stellt also nach wie vor eine Herausforderung dar. Inzwischen gibt es eine Reihe von Variationen unterschiedlicher Messinstrumente, um die Viskosität in Dehnung zu bestimmen. Heutzutage gehören FiSER (filament stretching extensional rheometer) (Sridhar 1991, Tirtaatmadja, 1993) und das CaBER (capillary breakup extensional rheometer) zu den am häufigsten verwendeten Geräten, um die Fließeigenschaften von niederviskosen Flüssigkeiten in Dehnung zu charakterisieren. Bei beiden Methoden wird ein Flüssigkeitstropfen zwischen zwei zylindrische Platten gebracht, die Probe durch Separation der Platten gedehnt und die Verjüngung der so entstandenen Flüssigkeitssäule zeitlich erfasst. Beim FiSER – Verfahren wird mit einer konstanten Dehnrate (d.h. exponentieller Abzugsgeschwindigkeit) gedehnt und dabei zusätzlich die Zugkraft gemessen. Die Dehnviskosität kann dann als Funktion von Dehnrate und Gesamtdehnung bestimmt

werden. Viele Flüssigkeiten von technischer Bedeutung bilden jedoch in diesem Experiment keine stabilen Fäden oder die resultierenden Kräfte sind zu klein, so dass die Bestimmung der Dehnviskosität nicht möglich ist.

Bei der CaBER – Methode besteht keine Möglichkeit, die Dehnrage konstant zu halten, da die Fadenverjüngung allein durch das Gleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und Kapillarkraft zu Stande kommt. Zur Ermittlung der Dehnviskosität müssen bei diesem Verfahren die Gesamtdehnung und die Dehnrage bestimmt sowie Annahmen zu den jeweils gültigen Stoffgesetzen gemacht werden.

Erste FiSER- und CaBER – Experimente wurden an Polymerlösungen durchgeführt. Diese Lösungen bilden in den CaBER – Experimenten zylindrische Fäden aus, deren Durchmesser exponentiell abfallen. Aus dieser exponentiellen Durchmesserabnahme kann die Relaxationszeit in Dehnung, λ_E , ermittelt werden. Dabei wurden für PS (Polystyrol) – Boger – Fluide mit Konzentrationen nahe an der Überlappungskonzentration c^* Relaxationszeiten in Dehnung gefunden, die Zimmrelaxationszeiten λ_Z entsprechen (Bazilevskii 1997). Für PEO – Lösungen mit $c \approx c^*$ haben Oliveira et al. $\lambda_E \approx \lambda_S$ gefunden, wobei λ_S die längste Relaxationszeit ist, die man aus oszillatorischer Scherung erhält (Oliveira 2005). Auf der einen Seite konnte sowohl für PEO – Lösungen (Tirtaatmadja 2006, Christanti 2001a, Christanti 2001b) als auch für PS Lösungen (Clasen et al. 2006) klar gezeigt werden, dass die Dehnrelaxationszeit selbst weit unter c^* signifikant variieren kann. Es wurden Werte im Bereich $1 < \lambda_E / \lambda_Z < 10$ für Konzentrationen von $0,01 < c/c^* < 1$ gefunden. Andererseits sind aber auch für stark verdünnte Lösungen bis zu Konzentrationen von 0,2 ppm Relaxationszeitverhältnisse von $\lambda_E / \lambda_Z < 1$ dokumentiert (Bazilevskii 1997).

In FiSER – Experimenten zeigten auch niedermolekulare Polymerflüssigkeiten eine signifikante Dehnverfestigung (Tirtaatmadja 1993, Rothstein 2009). Viskoelastische Flüssigkeiten mit wurmartigen Mizellen zeigen ein ähnliches Fließverhalten wie Polymerlösungen (Bhardwaj 2007). Im Gegensatz zu den Polymerlösungen können wurmartige Mizellen aber unter hoher elastischer Deformation zerbrechen, was im Experiment zu großen Unterschieden zwischen den Ergebnissen aus FiSER- und CaBER – Experimenten führt.

Letztere Methode wird immer stärker zur Untersuchung der Dehneigenschaften komplexer Fluide herangezogen (Bazilevskii 2001, Kheirandish 2008a, Webster 2008). Der Vorteil der CaBER – Technik liegt darin, dass sie einen großen Viskositätsbereich von ca. $5 \cdot 10^{-2}$ Pas bis ca. 10 Pas abdeckt, unkompliziert in der Durchführung und schnell ist. Dabei benötigt sie nur

geringe Probenmengen ($V < 0,1 \text{ mL}$). Außerdem können für viele Flüssigkeiten hohe Hencky Dehnungen von bis zu $\varepsilon = 7$ erreicht werden.

Flüssigkeiten mit viskoelastischen Eigenschaften, wie Polymerlösungen, werden in vielen industriellen Anwendungen verwendet. Viele dieser Flüssigkeiten werden durch ihr scherverdünnendes und dehnverfestigendes Verhalten rheologisch charakterisiert.

Bei den technisch relevanten Fluiden handelt es sich in der Regel um komplexe, mehrphasige Formulierungen. Deren Fließeigenschaften werden jedoch häufig durch sog. Rheologie – Additive oder Verdicker gezielt eingestellt. Neben Biopolymeren (Polysaccharide wie Xanthan, Stärke, Carragene und insbesondere Cellulosederivate) und anorganischen Verbindungen (Kieselsäuren, Bentonite) zählen die synthetischen Polymere wie Polyacrylate und Polyurethane zu den wichtigsten Substanzklassen für diesen Anwendungszweck (Han 2004). Daher ist das Verständnis der dehnrheologischen Eigenschaften solcher viskoelastischer Polymerlösungen von grundlegender Bedeutung für die weitere verfahrenstechnische Optimierung der o.g. Prozesse, ebenso wie für die Formulierung hierfür geeigneter Produkte.

Ziel dieser Arbeit war es, die dehnrheologischen Eigenschaften komplexer industriell relevanter Verdickerlösungen zu untersuchen. Als Referenz wurden zusätzlich Experimente für Newtonische Flüssigkeiten (Silikonöle) sowie niederviskose Modellsysteme (Polyethylenoxid – Lösungen) durchgeführt und deren absolute Dehnviskosität bestimmt. Eine Bestimmung der absoluten Dehnviskosität ist für komplexe Fluide wie im Fall der Acrylat – Verdickerlösungen bis jetzt nicht so leicht realisierbar, da alle bisherigen Methoden zur Datenauswertung von CaBER – Experimenten davon ausgehen, dass das Fluid zylindrische Fäden ausbildet und keine Normalspannungen in Zugrichtungen aufbaut. Letzteres stellt eine grobe Vereinfachung dar, die bis jetzt nicht experimentell überprüft wurde. Zudem bilden ausschließlich schwach viskoelastische Fluide zylindrische Fäden aus. Bisher ist nur eine Arbeit bekannt, in der versucht wurde das CaBER-1 um einen Normalkraftsensor zu erweitern (Klein et al., 2008). Dabei kam der empfindlichste kommerziell erhältliche piezo-elektrische Kraftsensor zum Einsatz, der Kräfte bis hinunter zu $0,05 \text{ mN}$ detektieren kann. Damit gelang für das relativ hochviskose Fluid „UHU Kraft Alleskleber“ die Messung der Axialkraft während der Fadenerzeugung. Während des eigentlichen CaBER Experimentes, der Verjüngung des Fadens nachdem die Platten ihre Endposition erreicht haben, erwies sich der Kraftsensor trotz oversampling des Signals jedoch als zu unsensibel. Eine Kraftmessung beim CaBER Experiment während des Prozesses der

Fadenverjüngung, nachdem die Platten ihre Endposition erreicht haben, erfordert also einen deutlich empfindlicheren Kraftsensor.

Aus diesem Grund wurde im Zuge dieser Arbeit nicht nur der am Institut entwickelte optische Aufbau des CaBER – Messgerätes weiter verbessert, sondern das Gerät auch um die Möglichkeit der Kraftmessung bei horizontaler Verstreckung erweitert, indem die Fadendurchbiegung während der Filamentverjüngung beobachtet wurde. Die daraus gewonnenen Resultate sollen als Grundlage für die Entwicklung hochempfindlicher Kraftsensoren dienen.

Kapitel 2 behandelt die theoretischen Grundlagen der Polymersynthese und der Polymercharakterisierung. Im weiteren Verlauf werden Polymerlösungen thermodynamisch und rheologisch betrachtet. Hierbei liegt der Fokus auf Scher- und Dehnexperimenten sowie der Modellierung des Fließverhaltens niederviskoser Polymerlösungen.

Eine Einführung in die bei dieser Arbeit verwendeten Messmethoden wird in Kapitel 3 dargestellt. Diese beinhaltet die Charakterisierungsmöglichkeiten mittels oszillatorischer Schermessung und Piezo-Axial-Vibratoren sowie dehnrheologische Untersuchungen. Ergänzend werden hier auch die Messungen am Tensiometer und am Inkjet – Printer beschrieben.

In Kapitel 4 werden die untersuchten Proben dargestellt. Hierbei handelte es sich um wässrige Polyethylenoxid (PEO) – Lösungen und Silikonölmischungen sowie kommerziell erhältliche Acrylat (Sterocoll D) – BASF SE – Verdicker. Von letzteren wurden Lösungen sowohl in Wasser als auch in organischen Lösemitteln hergestellt.

Die experimentelle Präsentation und Diskussion der erhaltenen Messergebnisse ist grundlegender Inhalt von Kapitel 5. Für alle zuvor beschriebene Stoffsysteme wurden zunächst oszillatorische Schermessungen durchgeführt, die im weiteren Verlauf zum Vergleich mit den Dehnmessungen herangezogen wurden. Hierbei wird zunächst ein direkter Vergleich des Fließverhaltens in Scher- und Dehnströmung für die untersuchten Proben angestellt. Ferner wird die Erweiterung der CaBER – Messmethode um eine Kraftmessung besprochen. Damit wurde das Messverfahren weiter verbessert und ermöglicht so die Bestimmung der Dehnviskosität. Ferner wird in diesem Kapitel am Beispiel des Inkjet – Printers auf die praktische Anwendbarkeit des Dehnexperimentes eingegangen.

In Kapitel 6 wird eine Zusammenfassung aller präsentierten Ergebnisse und des derzeitigen Forschungsstandes dargestellt. Zusätzlich zu möglichen weiteren Anwendungsmöglichkeiten werden Vorschläge für zukünftige Arbeiten und Verbesserungen an der CaBER – Methode gegeben.

2 Theorie

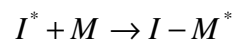
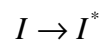
2.1 Polymersynthese und Charakterisierung

Polymere, Untermenge Makromoleküle bestehen im einfachsten Fall aus einer großen Anzahl, N , identischer molekularer Einheiten, die über kovalente Bindungen miteinander verbunden sind. Gewöhnlich repräsentieren sie organische Komponenten, die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Halogene usw. enthalten.

Der Polymerisationsprozess erfolgt allgemein in drei Schritten:

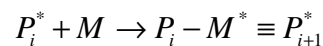
1. Startreaktion:

Im ersten Schritt werden reaktive Zentren I^* generiert, die dann mit den Monomeren M den Polymerisationsprozess aktivieren.



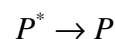
2. Kettenwachstumsreaktion:

Während des Propagierungsschrittes werden weitere Monomere mit den reaktiven Intermediaten verbunden. Diese Reaktion wiederholt sich solange, bis alle Monomere verbraucht sind.



3. Abbruchsreaktion:

Im letzten Schritt, der Abbruchsreaktion, werden die reaktiven Intermediate zerstört. Die Reaktanten werden inaktiv und bilden so das Kettenende.



Bleiben die reaktiven Zentren im speziellen Fall einer nicht spontanen Abbruchsreaktion aktiv, spricht man von einer lebenden Polymerisation. Im Gegensatz zu den typischen Polymerisationsprozessen muss in diesem Fall ein spezieller Inhibitor hinzugefügt werden, nachdem alle Monomere verbraucht sind. Die lebende Polymerisation ist besonders effektiv, wenn Anionen als reaktive Zentren benutzt werden.

Synthetische Polymere sind polydispers, das bedeutet, eine Probe ist stets eine Mischung von Molekülen mit unterschiedlichen Kettenlängen und Molmassen. Sie werden über den Mittelwert der Molmasse und der Molmassenverteilung definiert. In der Praxis finden meistens die zahlengewichtete, M_n und die massengewichtete, M_w mittlere Molmasse Anwendung. Bei der zahlengewichteten Molmasse wird die Masse jedes einzelnen vorkommenden Moleküls bei der Bildung des Mittelwerts mit der Zahl von Molekülen dieser Masse gewichtet:

$$M_n = \frac{1}{N} \sum_i N_i M_i \quad (2.1)$$

Hierbei ist N_i die Zahl der Moleküle in der Probe mit der Masse M_i und N die Gesamtzahl der Moleküle, aus denen die Probe besteht. Die massengewichtete mittlere Molmasse ist der Mittelwert, den man erhält, wenn die Molmasse eines Moleküls mit seinem Massenanteil an der gesamten Probe gewichtet wird:

$$M_w = \frac{1}{m} \sum_i m_i M_i \quad (2.2)$$

In diesem Ausdruck ist m_i die Gesamtmasse aller Moleküle mit der Molmasse M_i und m die Gesamtmasse der Probe.

Das Verhältnis zwischen massen- und zahlengewichteter mittleren Molmasse M_w / M_n wird als Polydispersität bezeichnet. Ein hoher Wert der Polydispersität bedeutet gleichzeitig eine breitere Molmassenverteilung. Molmassen und Molmassenverteilungen werden gewöhnlich in verdünnten Lösungen mittels Osmometrie oder Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt.

Molmassenverteilungen können zwischen den verschiedenen Polymerkomponenten stark variieren. Abb. 2.1 zeigt in idealisierter Form die Molmassenverteilungen.

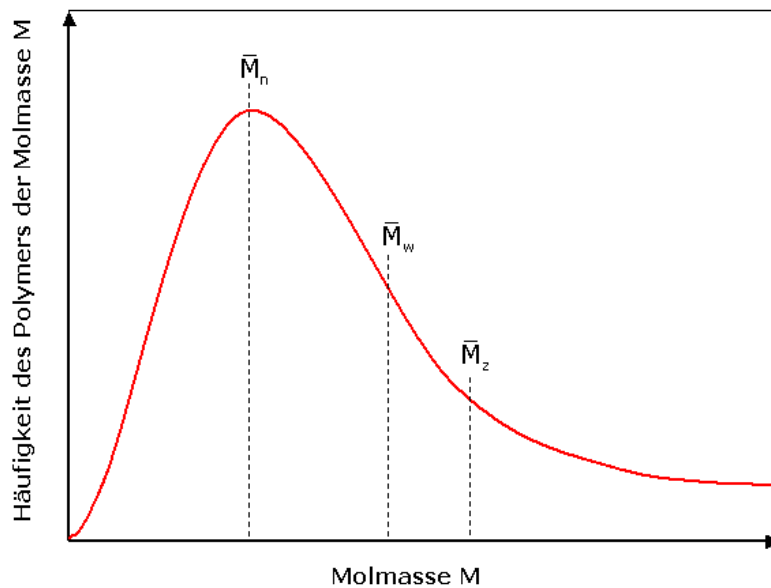


Abb. 2.1: Typische Molmassenverteilung eines Polymers.

Von Polymeren existieren viele unterschiedliche Strukturtypen, die alle das gleiche Gerüst von kovalent miteinander verbundenen Kohlenstoffatome besitzen, an die wiederum die Wasserstoffatome angehängt sind. Strukturvariationen ergeben sich hauptsächlich durch Änderung von Verzweigungen, die sich auf die Materialeigenschaften auswirken. Eine kleine Übersicht der Verzweigungsstrukturen ist in Abb. 2.2 dargestellt. Defekte der Polymergerüststruktur machen einen geringeren Anteil der Strukturvariationen bei Polymeren aus. Diese Defekte sind beim Polyethylen z.B. meistens Vinylgruppen, welche sich oft am Ende einer Molekülkette befinden. Verzweigungen und andere Strukturdefekte schränken den Kristallisationsgrad im festen Zustand ein. Je weniger Strukturdefekte in einer Kette vorliegen, desto höher ist der Kristallisationsgrad des Polymers. Mit zunehmendem Kristallisationsgrad nimmt auch die Dichte des Materials zu. Liegt also eine hohe Anzahl von Verzweigungen vor, besitzt der Feststoff eine niedrigere Dichte (z.B. LDPE; engl. LDPE = Low Density Polyethylene) (Strobl, 2007).

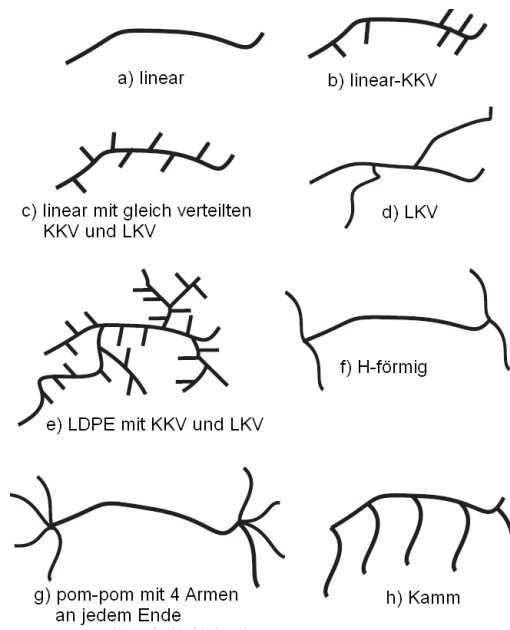


Abb. 2.2: Typische Kettenstrukturen für Polymere (Vittorias, 2006).

2.2 Polymerlösungen

Thermodynamik von Polymerlösungen

Eine Lösung kann als homogene Mischung von zwei oder mehr Substanzen definiert werden. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck löst sich ein Polymer in einem Lösungsmittel, wenn beim Lösen die freie Mischungsenthalpie (freie Gibbs - Energie)

$$\Delta G_m = G_{12} - (G_1 + G_2) \quad (2.3)$$

frei wird (G_{12} = freie Enthalpie der Lösung; G_1, G_2 = freie Enthalpie von Lösungsmittel und Polymer). Da die freie Gibbs - Energie von der Enthalpie H und der Entropie S über

$$G = H - TS \quad (2.4)$$

abhängig ist, kann ΔG_m auch über

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (2.5)$$

ausgedrückt werden. Hierbei ist die Mischungsentropie ΔS_m immer positiv, da das Polymer in Lösung eine größere Anzahl von Anordnungen einnehmen kann als im festen Zustand. Die Mischungsenthalpie ΔH_m ist im Idealfall (d.h. ohne Wechselwirkungen) 0.

Thermodynamik idealer Lösungen

Ideale Lösungen sind Mischungen von Molekülen mit identischer Größe, bei denen die Energien von ähnlichen und unähnlichen Molekülwechselwirkungen gleich sind, d.h. $\Delta H_m = 0$. Nimmt man an, dass nach dem Mischen keine Veränderungen in den Rotations-, Vibrations- und Translationsentropien auftreten. Daher ist ΔS_m nur von einer kombinatorischen, konfigurrellen Entropieänderung abhängig. Dieser ist positiv, weil die Anzahl unterscheidbarer räumlicher Anordnungen der Moleküle zunimmt, wenn sie gemischt

werden. Aus diesem Grund ist ΔG_m negativ und somit die Bildung einer idealen Lösung stets bevorzugt.

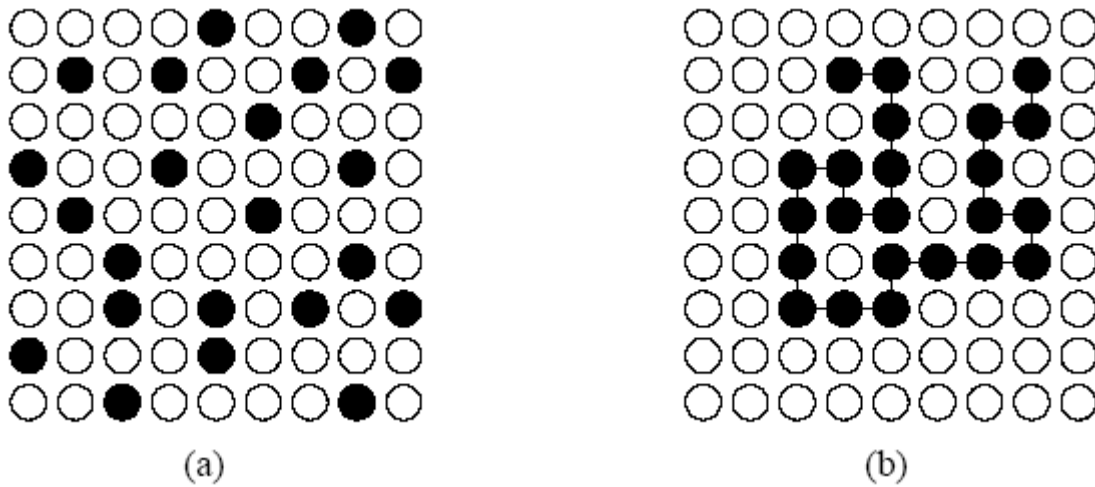


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Flüssigkeitsgitters: (a) gelöste Moleküle (●) und Lösungsmittelmoleküle (○) sind von gleicher Größe; (b) Polymermoleküle sind in niedermolekularem Lösungsmittel gelöst.

Somit lässt sich ΔS_m nach dem Modell eines Flüssigkeitsgitters berechnen (Abb. 2.3): N_1 Lösungsmittelmoleküle und N_2 Polymermoleküle besetzen $N_1 + N_2$ Gitterplätze. Die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten ist:

$$\Omega = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}. \quad (2.6)$$

Für $\Delta S_m = k \ln \Omega$ folgt dann:

$$\Delta S_m = k \ln \left(\frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \right). \quad (2.7)$$

Mit der Stirlings'schen Näherung $\ln N! = N \ln N - N$, der Einführung von Molzahlen $n_1 = N_1 / N_A$ und $n_2 = N_2 / N_A$ sowie den Molenbrüchen

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{bzw.} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (2.8)$$

folgt:

$$\Delta S_m = -R[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]. \quad (2.9)$$

Für ΔG_m folgt bei idealem Verhalten ($\Delta H_m = 0$) und mit $R = k \cdot N_A$:

$$\Delta G_m = RT[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]. \quad (2.10)$$

Von Gleichung (2.10) können wichtige thermodynamische Zusammenhänge idealer Lösungen (z.B. das Raoult'sche Gesetz) abgeleitet werden. Allerdings verhalten sich relativ wenige Lösungen ideal und es bedarf einiger Modifikationen am Modell des Flüssigkeitsgitters, um es generell anwendbar zu machen. So wird in Gleichung (2.10) nicht berücksichtigt, dass

- a) die Polymermoleküle viel größer als die Lösungsmittelmoleküle sind und
- b) ΔH_m in der Regel nicht null ist.

Paul Flory und Maurice Huggins (Flory 1941, Huggins 1941) haben unabhängig voneinander eine modifizierte Theorie des Flüssigkeitsgitters vorgeschlagen, sowohl die großen Unterschiede zwischen Polymer- und Lösungsmittelmolekülgröße als auch die intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigt.

Flory – Huggins – Theorie

Mit Hilfe der Flory – Huggins – Theorie (Flory 1941, Huggins 1941) kann ΔG_m für nichtideale Polymerlösungen bestimmt werden. Dabei wird angenommen, dass die Polymermoleküle aus Ketten von Segmenten bestehen und jedes Segment genauso groß ist, wie ein Lösungsmittelmolekül.

Zur Berechnung von ΔS_m wird berücksichtigt, dass jedes Polymermolekül aus n Monomereinheiten besteht. N_2 Polymermoleküle besetzen demnach $n \cdot N_2$ Gitterplätze (Abb. 2.3b):

$$\Delta S_m = -k \left(N_1 \ln \left[\frac{N_1}{(N_1 + nN_2)} \right] + N_2 \ln \left[\frac{N_2}{(N_1 + nN_2)} \right] \right) \quad (2.11).$$

Durch Multiplikation mit N_A und Einführung der Volumenbrüche

$$\phi_1 = \frac{N_1}{(N_1 + nN_2)} \quad \text{bzw.} \quad \phi_2 = \frac{nN_2}{(N_1 + nN_2)} \quad (2.12)$$

folgt:

$$\Delta S_m = -R [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2]. \quad (2.13)$$

Gleichung (2.13) ist vergleichbar mit dem Ausdruck für ideale Lösungen in Gleichung (2.10). Der einzige Unterschied ist, dass die Molenbrüche aus Gleichung (2.10) durch die korrespondierenden Volumenbrüche ersetzt wurden. Tatsächlich ist Gleichung (2.13) ein allgemeiner Ausdruck für athermische Mischungen und kann zu Gleichung (2.10) reduziert werden, wenn $n = 1$ ist.

Nachdem ein Ausdruck für ΔS_m abgeleitet wurde, besteht der zweite Abschnitt der Flory – Huggins – Theorie darin, einen Term zu entwickeln, der die intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigt. Dabei wird angenommen, dass es in der Polymerlösung folgende Wechselwirkungsenergien gibt:

- Lösungsmittel – Polymer ϵ_{12}
- Lösungsmittel – Lösungsmittel ϵ_{11}
- Polymer – Polymer ϵ_{22}

Wird das Polymer gelöst, muss für jeden Polymer – Lösungsmittel – Kontakt ein Lösungsmittel – Lösungsmittel- und ein Polymer – Polymer – Kontakt weichen. Für die Energiedifferenz $\Delta \epsilon$ gilt daher:

$$\Delta \epsilon_{12} = \epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}). \quad (2.14)$$

Wenn p_{12} die Gesamtzahl der Kontakte ist, so gilt:

$$\Delta G_m^{Kontakt} = p_{12} \Delta \epsilon_{12}. \quad (2.15)$$

Mit Ausnahme der Segmente an den Kettenenden ist jedes Segment mit zwei Nachbarsegmenten verbunden. Daher grenzen an jedes Polymermolekül $(z-2)x+2$ Gitterplätze. Wobei x die Zahl der besetzten Gitterplätze und z die Koordinationszahl ist.

Ist x groß und $(z-2)x \gg 2$, kann die Gesamtzahl der angrenzenden Gitterplätze als $N_2(z-2)x$ angenommen werden. Auf Basis der mean-field – Näherung wird ein Bruchteil dieser Gitterplätze von Lösemittelmolekülen besetzt und es folgt:

$$p_{12} = N_2(z-2)x\phi_1. \quad (2.16)$$

Aus dieser Gleichung kann x eliminiert werden und man erhält:

$$p_{12} = (z-2)N_1\phi_2, \quad (2.17)$$

weil $xN_2\phi_1 = N_1\phi_2$ ist. Kombiniert man die beiden Gleichungen (2.15) und (2.17), erhält man:

$$\Delta G_m^{Kontakt} = (z-2)N_1\phi_2\Delta \epsilon_{12} \quad (2.18)$$

Der Gitterparameter z und der Wechsel der freien Gibbs Energie $\Delta \epsilon_{12}$ sind nicht leicht zugänglich und werden durch Einführung eines Polymer – Lösungsmittel – Wechselwirkungsparameters

$$\chi = (z-2)\Delta \epsilon_{12} / k_b T \quad (2.19)$$

bestimmt.

Unter Berücksichtigung, dass $\Delta G_m = \Delta G_m^{Kontakt} - T\Delta S_m$ ist, können die Gleichungen (2.13), (2.18) und (2.19) zu

$$\Delta G_m = RT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi n_1 \phi_2] \quad (2.20)$$

kombiniert werden.

Für ideale Lösungen mit $x = 1$ und $\chi = 0$ geht diese Gleichung über in Gleichung (2.10).

Für Mehrkomponentensysteme wie Polymerlösungen ist es wichtig zu wissen, wie sich die thermodynamischen Parameter ändern, wenn der Anteil einer Komponente bei konstantem Druck und Temperatur geändert wird. Dies erfordert die Einführung der partiellen molaren freien Gibbs – Energie:

$$\Delta \bar{G}_1 = \left(\frac{\delta(\Delta G_M)}{\delta n_1} \right) = RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right] \quad (2.21)$$

Verdünnte Polymerlösungen

Für verdünnte Polymerlösungen ist der Volumenanteil des Polymers ϕ_2 sehr gering. Daher kann der logarithmische Term von Gleichung (2.21) durch Reihenentwicklung,

$\ln \phi_1 = \ln(1 - \phi_2) \cong -\phi_2 - \frac{\phi_2^2}{2} - \frac{\phi_2^3}{3}$, angenähert werden. Diese ergibt dann:

$$\Delta \bar{G}_1 = -\frac{RT \phi_2}{x} + RT \left(x - \frac{1}{2} \right) \phi_2^2 \quad (2.22)$$

Die Flory-Huggins-Theorie besagt, dass Exzess – Beitrag $\Delta \bar{G}_1^E = RT \left(\chi - \frac{1}{2} \right) \phi_2^2$ ist.

Hierbei ergibt sich die Größe $-RT \phi_2^2 / 2$ durch die Verbindungen der Kettensegmente, während die Größe $RT \phi_2^2 / 2$ durch die Kontaktwechselwirkungen bestimmt wird. Wenn $\chi = 1/2$ ist gleichen sich beide Effekte aus und die verdünnten Polymerlösungen verhalten sich ideal, d.h. als ob die Polymersegmente nicht verbunden wären. Flory führte den Begriff „ θ – Bedingungen“ ein um diesen idealen Zustand zu charakterisieren. Diese werden nur bei einer bestimmten Temperatur erreicht, für die $\Delta \bar{G}_1^E = 0$ ist. Die Temperatur wird als θ – Temperatur bezeichnet.

In Tabelle 2.1 sind beispielsweise die θ – Temperaturen für verschiedene Polymer-Lösungsmittelsysteme angegeben.

Tab. 2.1: θ -Temperaturen einiger Polymerlösungen (Brandrup, 1975).

Polymer	LM	θ [K]
Polyethylen	Diphenylether	421
Polystyrol atakt.	Cyclohexan	308
Polystyrol atakt.	Decalin	304
Polypropylen isotakt.	Diphenylether	418
Polyacrylsäure	Dioxan	303
PMMA	4-Heptanon	307

Löslichkeitsparameter von Polymeren

Da Polymere entweder in oder aus der Lösung verarbeitet werden oder mit Lösungsmitteln in Berührung kommen, ist die Wechselwirkung Lösungsmittel-Polymer Inhalt vieler Arbeiten. Dabei ist das allgemeine Ziel, eine Voraussage über die Wechselwirkung Polymer-Lösungsmittel mit Hilfe von Kenngrößen der Polymeren und der Lösungsmittel machen zu können. In der Praxis lässt sich dies nach einer von Hildebrand vorgeschlagenen Methode erreichen (Hildebrand 1959). Diese Methode geht davon aus, dass Lösungsmittel- und Polymermoleküle jeweils durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten werden. Die Enthalpie der Mischung beträgt:

$$\Delta H_m^{contact} = V_m \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (2.23)$$

Dabei ist V_m das molare Volumen der Mischung, δ_1 und δ_2 sind die Löslichkeitsparameter der Komponenten 1 und 2. Der Löslichkeitsparameter δ_l einer Flüssigkeit ist die Quadratwurzel der Verdampfungsenergie pro Volumeneinheit:

$$\delta_l = [(\Delta H_v - RT)/V]^{1/2} \quad (2.24)$$

ΔH_v ist die Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit und V das molare Volumen.

Eine Lösung tritt ein, wenn

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (2.25)$$

wird. ΔH_m und ΔS_m sind beim Lösen positiv. Daraus folgt, dass ΔG_m nur dann negativ wird, wenn ΔH_m möglichst wenig positiv ist, das bedeutet die Differenz $\delta_1 - \delta_2$ möglichst klein ausfällt. Eine gute Löslichkeit ist also nur dann zu erwarten, wenn die δ_1 - und δ_2 -Werte für ein Polymer-Lösungsmittel-System sehr ähnlich sind. Bei der Abschätzung der Polymerlöslichkeit liegt das Problem in der empirischen Bestimmung von δ_2 , da Polymere praktisch nicht verdampfen. Dazu gibt man Polymere in geringer Konzentration in verschiedene Lösungsmittel und beobachtet deren Quellvermögen. Das beste Lösungsmittel ist am größten Quellvermögen und der damit verbundenen höchsten Viskosität der Lösung erkennbar. Die Löslichkeitsparameter berücksichtigen nicht die Einflüsse von Wasserstoffbrücken, kristallinen Bereichen usw. Tabelle 2.2 enthält Werte für δ .

Tab. 2.2: Löslichkeitsparameter einiger Lösungsmittel (Brandrup, 1975).

Lösungsmittel	$\delta / (\text{cal cm}^{-3})^{1/2*}$	Polymer	$\delta / (\text{cal cm}^{-3})^{1/2*}$
Aceton	9,9	Polyethylen	7,9
Tetrachlorkohlenstoff	8,6	Polystyrol	9,1
Chloroform	9,3	Poly(methylmethacrylat)	9,45
Cyclohexan	8,2	Polypropylen	8,1
Methanol	14,5	Poly(vinylchlorid)	8,9
Benzol	9,2	Nylon 66	13,6
Wasser	23,4	Polyacrylnitril	15,4

2.3 Rheologie von Polymeren und Polymerlösungen

Mit Rheologie wird die Wissenschaft bezeichnet, die sich mit der Deformation und dem Fließen von Materie beschäftigt. Rheologische Untersuchungen beschränken sich nicht nur auf das Fließverhalten von Flüssigkeiten, sondern behandeln auch das Deformationsverhalten von Festkörpern.

Die Rheologie hat sich zu einer wissenschaftlichen Methode entwickelt, die bei der Qualitätskontrolle, Produktentwicklung, Produktoptimierung sowie Prozessentwicklung oft von entscheidender Bedeutung ist.

2.3.1 Scherrheologie

In den einfachsten Fällen kann zwischen idealem viskosem und idealem elastischem Verhalten unterschieden werden. Ideale viskose Materialien, wie z.B. Wasser, fließen unter der Einwirkung externer Kräfte und kehren danach nicht mehr in ihren Ausgangszustand zurück. Dieses Verhalten wird durch das Newtonsche Gesetz beschrieben:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.26)$$

Wobei σ die Schubspannung, η die Viskosität und $\dot{\gamma}$ die Scherrate ist.

Im Gegensatz dazu kehren ideal elastische Materialien in ihren primären Zustand zurück, nachdem die Krafteinwirkung beendet ist. Die Stoffe folgen dem Hookeschen Gesetz:

$$\sigma = G_0 \gamma \quad (2.27)$$

Hierbei ist G_0 der elastische Modul und γ die Deformation.

Polymere und Polymerlösungen sind viskoelastisch. Ihre Eigenschaften liegen zwischen den beiden Extremen, dem elastischen Festkörper und der Newtonschen Flüssigkeit. Sie zeigen bei angelegter, konstanter Deformationsspannung einen zeitabhängigen Deformationsverlauf. Bei konstanter Deformation relaxiert die Deformationsspannung.

Die Scherbeanspruchung lässt sich am einfachsten anhand eines Zwei-Platten-Modells (Abb. 2.4) erklären.

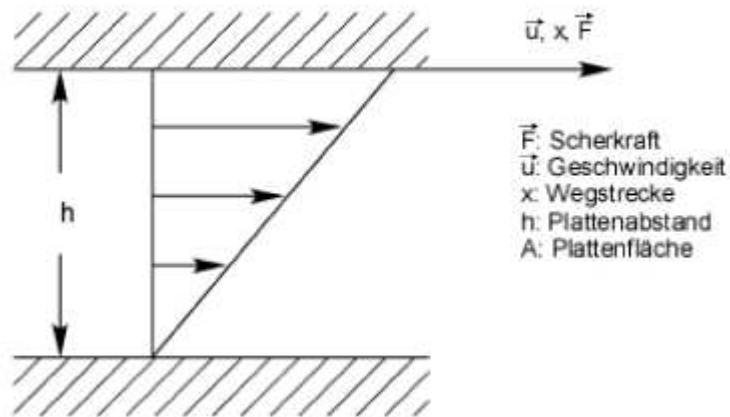


Abb. 2.4: Zwei-Platten-Modell der Scherung einer Newtonschen Flüssigkeit (Hochstein 2010).

Dieses Modell setzt sich aus zwei gleich großen Platten der Fläche, A , zusammen, die von einer Flüssigkeit mit der Schichtdicke, h_s , getrennt werden. Bei dem Versuch, eine Platte gegenüber der anderen Platte mit der relativen Geschwindigkeit, u , zu verschieben, muss pro Flächeneinheit die Kraft, F/A , angewendet werden.

Die Scherdeformation, γ , ist das Verhältnis aus verschobener Länge und Kantenlänge, x und hängt mit dem Auslenkwinkel φ zusammen.

$$\gamma = \frac{x}{h} \quad (2.28)$$

Mit der Auslenkung s und dem Plattenabstand h gilt für den Auslenkwinkel φ die Beziehung:

$$\tan \varphi = \frac{h}{x} \quad (2.29)$$

Die Scherdeformation ist dimensionslos.

Zwischen der Deformation γ und der Scherrate $\dot{\gamma}$ besteht die Beziehung:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} \quad (2.30)$$

bzw.:

$$\eta_s = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.31)$$

Die Scherrate wird auch als zeitliche Deformationsrate oder Deformationsgeschwindigkeit bezeichnet.

Im Vergleich zur stetigen Scherung ist die oszillatorische Scherung unter Verwendung kleiner Amplituden eine schonende Prüfmethode, weil die Ruhestrukturen der Probe kaum verändert werden. Ein großer Vorteil der dynamischen Messung ist die Möglichkeit, periodische Signale mit großer Genauigkeit messen zu können, da Störsignale anderer Periodizität leicht herausgefiltert werden können.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.32)$$

Wenn sich das Material linear viskoelastisch verhält, ist die resultierende Spannung:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.33)$$

Die gesamte Schubspannung ist:

$$\sigma(t) = G'(\omega)\gamma_0 \sin(\omega t) + G''(\omega)\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.34)$$

Daraus ergeben sich:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad \text{und} \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (2.35)$$

Es muss berücksichtigt werden, dass Gleichung (2.35) nur für kleine Amplituden, also nur unter linear viskoelastischen Bedingungen, bei denen die Viskosität unabhängig von der Scherrate ist, Gültigkeit besitzt. Der erste Teil auf der rechten Seite der Gleichung, welcher $G'(\omega)$ beinhaltet, ist mit der Deformation in Phase und mit $G''(\omega)$ proportional phasenverschoben, wie in Abb. 2.5 gezeigt. Die Größe $G'(\omega)$ beschreibt den elastischen Teil und wird als Speichermodul bezeichnet. $G''(\omega)$ stellt das Verlustmodul da und steht für den viskosen Teil. Die Beziehung der beiden Modulen zueinander wird beschrieben durch:

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (2.36)$$

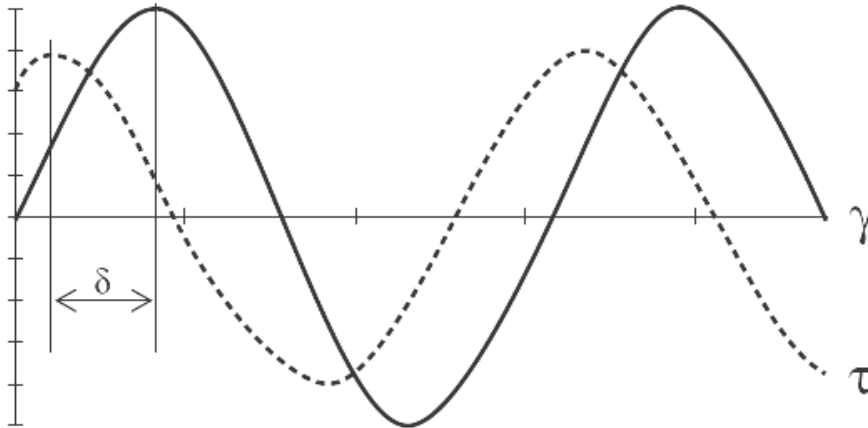


Abb. 2.5: Deformation als Funktion der Zeit für ein ideal viskoses Material (Mezger, 2006).

Hierbei ist δ der sog. Phasenverschiebungs- bzw. Verlustwinkel. Ist $\tan \delta > 1$ besitzt die Probe hauptsächlich flüssigkeitsähnliche Eigenschaften, sie ist weniger viskos und scheint zu fließen. Ist dagegen $\tan \delta < 1$ dominiert das elastische (festkörperähnliche) Verhalten.

Abb. 2.6 zeigt den typischen Verlauf von G' , G'' und η für viskoelastische Materialien.

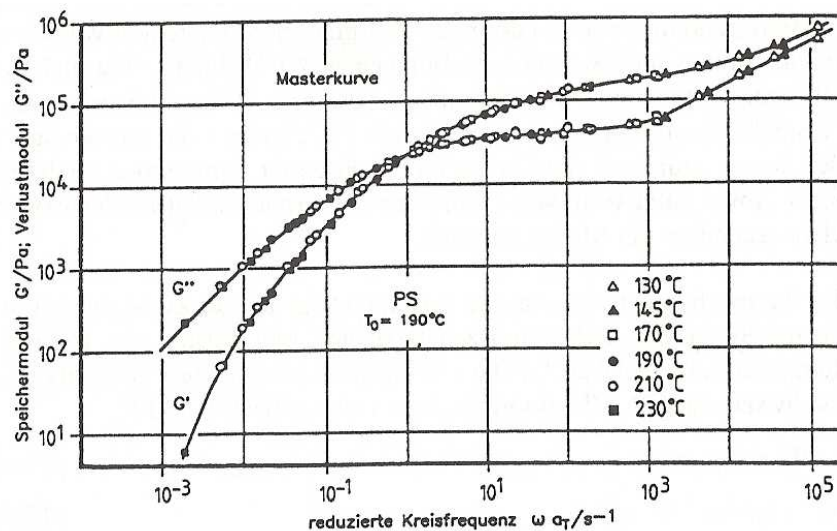


Abb. 2.6: Typische G' und G'' Funktionen als Funktion der Frequenz (Pahl 1991).

2.3.2 Dehnrheologie

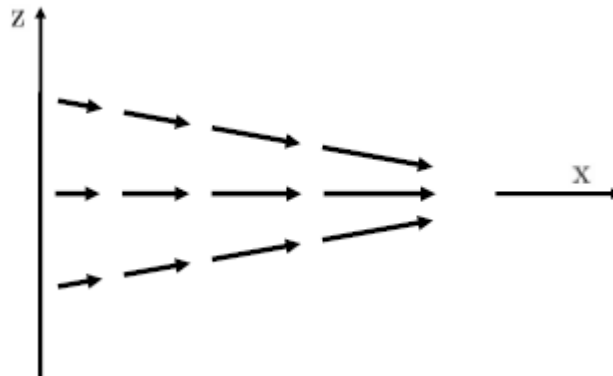


Abb. 2.7: Strömungsverlauf in Dehnung (Pahl 1991)

In Abb. 2.7 ist gezeigt, dass bei der hier ausschließlich betrachteten uniaxialen Dehnung die Stromlinien konvergieren. Im Gegensatz zur Scherströmung, bei der sich der Betrag des Geschwindigkeitsvektors senkrecht zur Fließrichtung ändert (vgl. Abb. 2.4), liegt der Geschwindigkeitsgradient bei der Dehnströmung in Strömungsrichtung. Ist u_x der Betrag des Geschwindigkeitsvektors in x – Richtung, so ergibt sich die Dehngeschwindigkeit bei uniaxialer Dehnung ist zu:

$$\dot{\epsilon} = \frac{du_x}{dx} \quad (2.37)$$

Die Definition der Dehnung betrachtet man am besten an einem zylindrischen Stab, der sich von seiner Anfangslänge l_0 aufgrund einer wirkenden Normalspannung auf eine Länge l verformt (s. Abb. 2.8).

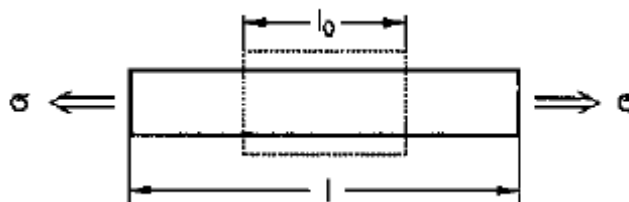


Abb. 2.8: Uniaxiale Dehnung eines Zylinders der Anfangslänge l_0 unter einer Zugspannung σ (Pahl 1991).

Üblicherweise wird in der Dehnrheologie die Dehnung nach Hencky verwendet:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \quad (2.38)$$

Hieraus ergibt sich die Dehngeschwindigkeit zu:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt} \quad (2.39)$$

Die Normalspannung wird durch die Kraft, die normal zur Endfläche des gedehnten Volumenelementes steht, bezogen auf die Querschnittsfläche, hervorgerufen:

$$\sigma = \frac{F_N}{A} \quad (2.40)$$

Analog zu Gleichung (2.31) lässt sich die Dehnaviskosität η_E angeben:

$$\eta_E = \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}} \quad (2.41)$$

2.3.3 Viskoelastische Modelle

Boltzmannsches Superpositionsprinzip

Um die allgemeine, beschreibende Theorie des Deformationsverhaltens polymerer Werkstoffe ableiten zu können, wird die Gültigkeit einiger Postulate vorausgesetzt. Der Theorie des linearen Deformationsverhaltens von Polymeren liegt dabei das elementare Superpositionsprinzip von Boltzmann (Boltzmann, 1874) zugrunde, das besagt, dass die Materialfunktionen unabhängig von der angelegten Spannung oder Deformation sind.

Das bedeutet, dass die resultierende Spannung, σ , zweier Deformationen, $\gamma_1 + \gamma_2$, gleich der Summe der Einzelspannungen, $\sigma_1 + \sigma_2$, der beiden Deformationen, γ_1 und γ_2 , ist. In diesem Fall liegt linear viskoelastisches Verhalten vor.

Weil in den meisten Fällen die Materialfunktionen theoretisch nicht vollständig bestimmt werden können, verwendet man mechanische Modelle, die auch linear viskoelastische Modelle genannt werden. Sie sind aus linearen Federn (engl. spring) und linearen Dämpfern (Reibungskolben, engl. dash pot) über starre Verbindungen zusammengesetzt. Die zwei einfachsten und zugleich wichtigsten Modellkombinationen sind das Maxwell-Modell (serielle Schaltung von Feder und Dämpfer) und das Voigt-Kelvin-Modell (parallele Schaltung von Feder und Dämpfer). Die Feder beschreibt darin den elastischen Anteil im Material und der Dämpfer den viskosen Anteil. Das Voigt-Kelvin – Modell wird allerdings im Folgenden nicht weiter betrachtet, da es nur zur Beschreibung viskoelastischer Festkörper geeignet ist.

Maxwell-Modell

Das Maxwell-Modell beschreibt eine viskoelastische Flüssigkeit. Es besteht aus einem Dämpfer mit der Viskosität η und einer Feder mit der Federkonstanten G (Modul des elastischen Anteils), die in Serie geschaltet sind.

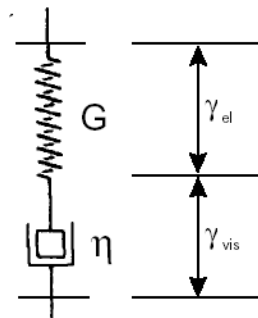


Abb. 2.9: Maxwell-Element.

Setzt man nach dem Boltzmannschen Superpositionsprinzip reine Additivität der Deformation voraus, so gilt für die gesamte Deformation:

$$\gamma = \gamma_{el} + \gamma_{vis} \quad (2.42)$$

wobei $\gamma_{el.}$ dem idealen elastischen (Hook Gesetz) und $\gamma_{visc.}$ dem viskosen Anteil (Newtonsches Gesetz) entspricht.

Somit erhält man nach Differenzierung nach der Zeit:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{el} + \dot{\gamma}_{vis} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\dot{\sigma}}{\eta} \quad (2.43)$$

$$\dot{\gamma}\eta = \tau\dot{\sigma} + \sigma \quad (2.44)$$

wobei $\tau = \eta/G$ eine charakteristische Relaxationszeit darstellt.

Nach Lösung der Differentialgleichung (2.43) erhält man die Materialfunktion.

Bei Spannungs-Relaxationsexperimenten wird das Material durch einen plötzlichen Deformationssprung um γ_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ deformiert und die Deformation dann konstant gehalten:

$$\gamma(t) = 0 \text{ für } t < 0 \quad (2.45)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{ für } t > 0$$

Für die zeitabhängige Deformation gilt dann:

$$\dot{\gamma}(t) = 0 \text{ für } t > 0 \quad (2.46)$$

Für die Schubspannung erhält man eine monoton mit der Zeit abfallende Funktion, bei der die Geschwindigkeit der Schubspannungsabnahme direkt proportional zur Schubspannung ist. Diese Abnahme kann mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung beschrieben werden:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -k\sigma \quad (2.47)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante ist. Nach Umstellung der Gleichung (2.47) erhält man:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -kdt \quad (2.48)$$

Um nun einen Ausdruck für die Schubspannung in Zeiteinheiten zu erhalten muss ab dem Zeitpunkt $t = 0$, an dem die Schubspannung σ am größten ist, bis zu einer Zeit t und einer Schubspannung $\sigma(t)$ integriert werden:

$$\int_{\sigma(0)}^{\sigma(t)} \frac{d\sigma}{\sigma} = -\int_0^t kdt \quad (2.49)$$

Berechnet man diesen Ausdruck, ergibt sich eine Beziehung zwischen der Schubspannung und der Experimentalzeit t :

$$\ln \sigma(t) - \ln \sigma(0) = -kt = -\frac{t}{\lambda_m} \quad (2.50)$$

Weil die Geschwindigkeitskonstante die Dimension einer reziproken Zeit hat, kann sie leicht durch eine Zeitkonstante λ_m ersetzt werden. Die Lösung von Gleichung (2.50) ergibt einen exponentiellen Ausdruck für die Schubspannung:

$$\sigma(t) = \sigma(0) \exp\left(-\frac{t}{\lambda_m}\right) \quad (2.51)$$

Diese Gleichung beschreibt nach dem Maxwell – Modell den zeitlichen Verlauf der Schubspannung beim plötzlichen Anlegen einer Deformation. Die charakteristische Zeit für die Abnahme der Schubspannung λ_m ist durch das Verhältnis der Viskosität zum Schermodul gegeben:

$$\lambda_m = \frac{\eta}{G_0} \quad (2.52)$$

Wird nun Gleichung (2.51) durch die angelegte Deformation dividiert, erhält man einen Ausdruck in Form des Schermoduls. Dieser Term $G(t)$ wird als Relaxationsfunktion oder Modul beschrieben:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \exp\left(-\frac{t}{\lambda_m}\right) \quad (2.53)$$

Ist die Experimentalzeit im Vergleich zu λ_m sehr kurz, tendiert der exponentielle Term zu 1. Unter diesen Umständen tendiert die Relaxationszeit zum Modul der Feder. Die Antwort ist in diesem Fall also die der Feder, so dass man nach Division der Anfangsschubspannung durch die Deformation den Modul der Feder erhält:

$$G(t) = G_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda_m}\right) \quad (2.54)$$

Dieser Ausdruck beschreibt die zeitliche Abnahme des Schermoduls. Die sehr kurze zeitliche Antwort ist die der Feder:

$$G(t \rightarrow 0) = G_0 \quad (2.55)$$

Die Feder speichert die elastische Energie. Mit der Zeit wird diese Energie an den Dämpfer übertragen. Ein Experiment bei dem die zeitliche Abnahme der Schubspannung beobachtet wird, wird Spannungs – Relaxations – Experiment genannt. Für ein einfaches Maxwell – Modell benötigt man nur zwei der drei Modellparameter, um die zeitliche Abnahme der Schubspannung zu beschreiben. Die drei Parameter sind der elastische Modul G_0 , die Viskosität η und die Relaxationszeit λ_m . Der in Gleichung (2.54) beschriebene exponentielle Abfall repräsentiert eine lineare Antwort. Dieses Materialverhalten wird viskoelastisches Verhalten genannt.

Werden nicht nur einzelne aus zwei Kugeln bestehende und mit einer Kugel verbundene Hanteln sondern wie in Abb. 2.10 gezeigt, ganze Polymerketten berücksichtigt, gibt es zwei grundlegende Modelle, die die Dynamik der Polymerkette beschreiben: das Rouse-Modell und das Zimm-Modell. Mit Hilfe dieser Modelle ist es z.B. möglich, Relaxationszeiten von Polymerlösungen realistisch abzuschätzen. Beide Modelle beschreiben kurze, nicht verhakte Ketten.

Rouse – Modell

Das Rouse-Modell war das erste molekulare Modell für die Beschreibung der Polymerdynamik. Wie in Abb. 2.10 gezeigt, wird hierbei eine Kette von N Kugeln angenommen, die durch eine Feder mit der Länge b_k miteinander verbunden sind. Über die Federn können die Kugeln miteinander wechselwirken. Das Lösungsmittel kann ohne hydrodynamische Wechselwirkungen mit der Kette durch diese hindurch fließen, wobei jede einzelne Kugel durch ihren eigenen Reibungskoeffizienten ζ charakterisiert wird. Somit gilt für den Reibungskoeffizienten der gesamten Kette im Rouse-Modell:

$$\zeta_R = N\zeta \quad (2.56)$$

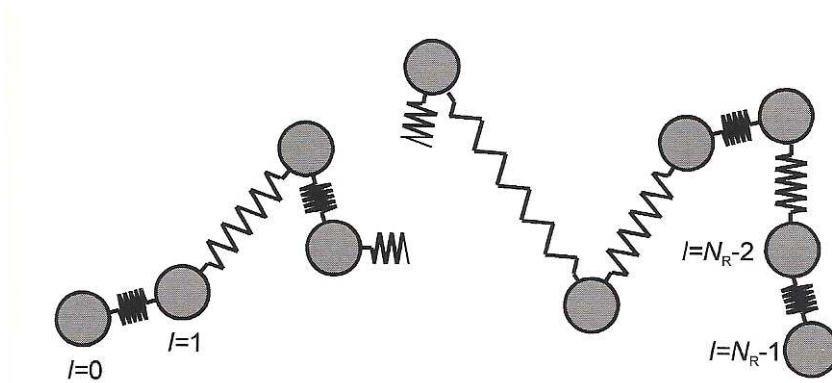


Abb. 2.10: Beispiel einer Polymerkette aus mehreren elastischen Hanteln.

Die viskose Reibungskraft, die die Polymerkette erfährt, wenn sie mit einer Geschwindigkeit zurückgezogen wird, ist:

$$\vec{f} = -N\zeta\vec{v} \quad (2.57)$$

Die Beziehung zwischen Diffusions – Koeffizient und Reibungs – Koeffizient wird mit Hilfe der Einstein – Beziehung beschrieben:

$$D = \frac{k_b T}{\zeta} \quad (2.58)$$

Aus der Einstein – Beziehung wird dann der Diffusionskoeffizienten der Rouse-Kette erhalten:

$$D_R = \frac{k_b T}{\zeta_R} = \frac{k_b T}{N \zeta} \quad (2.59)$$

Innerhalb einer charakteristischen Zeit diffundiert das Polymer über eine Distanz, die der Größenordnung des Polymers entspricht, diese Zeit wird als Rouse-Zeit λ_R bezeichnet:

$$\lambda_R \approx \frac{R^2}{D_R} \approx \frac{R^2}{k_b T / (N \zeta)} = \frac{\zeta}{k_b T} N R^2 \quad (2.60)$$

Polymere sind fraktale Objekte, deren Größe mit den Monomereinheiten durch ein Potenzgesetz in Verbindung steht:

$$R \approx b_k N^\nu \quad (2.61)$$

Der Kehrwert der fraktalen Dimension des Polymers ist ν . Für eine ideale Kette ist $\nu = 1/2$ und die fraktale Dimension ist $1/\nu = 2$. Die Rouse – Zeit einer solchen fraktalen Kette kann als Produkt der Zeitskalen für die Bewegung individueller Kugeln, der sog. Kuhn – Monomer – Relaxationszeit

$$\lambda_0 \approx \frac{\zeta b_k^2}{k_b T} \quad (2.62)$$

und einem Potenzgesetz, das die Monomereinheiten in der Polymerkette berücksichtigt

$$\lambda_R \approx \frac{\zeta b_k^2}{k_b T} N R^2 = \frac{\zeta b_k^2}{k_b T} N^{1+2\nu} \approx \lambda_0 N^{1+2\nu} \quad (2.63)$$

beschrieben werden.

Bei einer idealen Rouse – Kette ist $\nu = 1/2$ und die Rousezeit ist proportional zum Quadrat der Monomere in der Kette:

$$\lambda_R \approx \lambda_0 N^2 \quad (2.64)$$

Rouse gelang es (Rouse, 1953) für den Fall einer idealen, linearen Kette ($\nu = 1/2$) λ_R genau zu berechnen:

$$\lambda_R \approx \frac{1}{6\pi^2} \cdot \frac{\zeta b_k^2}{k_b T} N^2 \quad (2.65)$$

Da in einer Polymerlösung mit der Scherviskosität η der Reibungskoeffizient proportional zu ηb_k ist, folgt aus Gleichung (2.65):

$$\lambda_R \approx \frac{\eta b_k^3}{k_b T} N^2 \quad (2.66)$$

Die Polymerlösung zeigt für kurze Zeiten elastisches Verhalten. Dagegen kann sie im Fall von langen Zeiten ($t > \lambda_R$) als einfache Flüssigkeit angenommen werden. Dazwischen verhält sich die Polymerlösung viskoelastisch.

Zimm – Modell

Bewegt sich eine Polymerkette durch ein Lösungsmittel, zieht sie das sie umgebene Lösemittel mit sich und erfährt aufgrund von Viskosität einen Widerstand. Die Kraft, die auf das Lösungsmittel im Abstand r wirkt, nimmt mit ca. $1/r$ ab. Diese Kraft, die von der Bewegung der Kette herrührt, besitzt eine große Reichweite und wird hydrodynamische Wechselwirkung genannt. Bewegt sich im Fall eines Kugel-Feder-Modells (Abb. 2.10) eine Kugel der Kette, so wirkt diese Kraft auch auf die anderen Kugeln der Kette. Das Rouse – Modell ignoriert jedoch diese hydrodynamischen Wechselwirkungen und nimmt an, dass die Kugeln nur mit ihren direkten über die Federn verbundenen Nachbarn interagieren. Für Polymerschmelzen ist diese Annahme gerechtfertigt, jedoch nicht für verdünnte Polymerlösungen. Hierbei sind die hydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen den Monomeren und der Polymerkette und dem sie umgebenden Lösungsmittel stark. Bewegt sich das Polymer, zieht es das von ihm durchdrungene Lösungsmittel mit sich. Aus diesem Grund eignet sich das Zimm – Modell am besten, um die Polymerdynamik in einer verdünnten

Lösung zu beschreiben, da es das vom Polymer durchdrungene Lösungsmittel als festes Objekt annimmt, das sich ebenfalls durch das Lösungsmittel bewegt.

Der Reibungskoeffizient der Polymerkette kann auch für das Zimm – Modell bestimmt werden. Wird angenommen, dass die Polymerkette das sie umgebene Lösemittelvolumen mit sich zieht, dann bewegt sich die Polymerkette als feste Kugel der Größe $R \approx b_k N^v$. Der Reibungskoeffizient der Kugel der Größe R , die durch das Lösemittel mit der Viskosität η_s bewegt wird, ist dann nach dem Stokeschen Gesetz:

$$\zeta_z \propto \eta_s R \quad (2.67)$$

Die Länge der Kette ist wiederum $R \propto b_k N^v$. Mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten, für den analog zum Rouse – Modell $D_z = \frac{k_B T}{\zeta_z}$ gilt, kann die sog. Zimm-Zeit bestimmt werden:

$$\lambda_z \propto \frac{R^2}{D_z} \propto \frac{\eta_s}{k_b T} R^3 \propto \frac{\eta_s b_k^3}{k_b T} N^{3v} \quad (2.68)$$

Zimm konnte 1956 λ_z genau berechnen (Zimm 1956):

$$\lambda_z = \frac{1}{2\sqrt{3}\pi} \frac{\eta_s}{k_b T} b_n^3 N^{3v} \quad (2.69)$$

Die Zimm – Zeit ist proportional zum von der Kette durchdrungenen Flüssigkeitsvolumen. Anhand der Exponenten von N ist erkennbar, dass sie im Gegensatz zur Rouse – Zeit weniger stark von der Kettenlänge abhängig ist. Vergleicht man Gleichung (2.65) und (2.69) miteinander, fällt auf, dass die Zimm – Zeit in verdünnten Lösungen kürzer als die Rouse – Zeit ist. Dies liegt daran, dass die Zimm – Kette bei ihrer Bewegung durch das Lösungsmittel einen geringeren Reibungswiderstand als die Rouse – Kette erfährt und sich dadurch schneller bewegen kann.

Röhren – Modelle

Polymere, deren Molmassen einen bestimmten vom jeweiligen Material abhängigen Wert überschreiten, bilden durch Kettenüberlappungen temporäre Verhakungen aus. Das Polymer ist umso mehr verhakt, je länger die Kette ist. Diese temporären Verzweigungsstellen wirken als physikalisches Hindernis auf die freie Beweglichkeit der Kette und beeinflussen so das Relaxationsverhalten des Polymers bei mechanischer Deformation wie z.B. Scherung oder Dehnung. Wird eine einzelne Kette angenommen, bilden diese topologischen Hindernisse eine Grenzlinie zur Normalen in Kettenrichtung. Diese Situation kann am besten mit einer Röhre beschrieben werden, die aus den benachbarten Ketten gebildet wird. Die Grundüberlegung ist hierbei, dass sich die Kette nur längs ihrer Kontur entlang bewegen kann (De Gennes 1971).

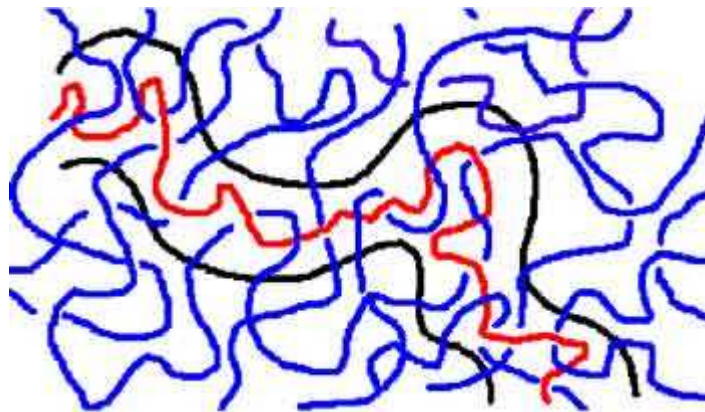


Abb. 2.11: Illustration des Röhrenmodells. Die Polymere sind als dünne Fäden idealisiert dargestellt.

Unter Berücksichtigung des Röhrenmodells wurde das Reptations – Modell von de Gennes vorgeschlagen, um die Viskoelastizität und die Diffusion in konzentrierten Polymerlösungen und Schmelzen zu beschreiben (De Gennes 1971). In diesem Modell kann sich die Kette (rot) aufgrund der Verhakungen, wie in Abb. 2.11 dargestellt, nur in einem begrenzten Raum, also innerhalb der Röhre (schwarz) bewegen. Annäherungsweise kriecht sie entlang der Röhre. Nach einer spezifischen Zeit wird die Kette es schaffen, die ursprüngliche Röhre zu verlassen und sich in einer neuen Röhre abzugrenzen. Der Kettenrelaxationsprozess in der Röhre kann als Diffusion ihrer Konturlinie beschrieben werden. Als kurvilinearer Diffusionskoeffizient, D , der die Bewegung der Kette entlang der Röhre beschreibt, wird der Diffusionskoeffizient aus dem Rouse – Modell angenommen (s. Gleichung (2.59)).

Damit die Polymerkette aus ihrer ursprünglichen Röhre der Länge L diffundieren kann, wird die Reptationszeit, τ_d , benötigt:

$$\tau_d \approx \frac{L^2}{D} \quad (2.70)$$

Somit kann eine Beziehung zwischen der längsten Relaxationszeit und dem Molekulargewicht abgeleitet werden:

$$\tau_d \propto \zeta N^3 \propto M_w^3 \quad (2.71)$$

Es zeigt sich, dass τ_d proportional zu M_w^3 ist. Allerdings ist der experimentell gefundene Skalierungsexponent größer als 3:

$$\tau_d \sim M_w^{3,4} \quad (2.72)$$

Die gleiche Beziehung kann auch für die Schernullviskosität, $\eta_0(M_w)$, gefunden werden, was eine besonders wichtige rheologische Tatsache darstellt, da hier explizit die Molmasse mit einer experimentell bestimmten Materialeigenschaft korreliert wird.

2.3.4 Grundlegende Betrachtung zum CaBER Experiment

Zur Ermittlung der dehnreologischen Daten aus dem CaBER – Experiment wird der Fadendurchmesser in Abhängigkeit der Zeit $D(t)$ bestimmt. Die treibende Kraft hierfür ist die Oberflächenspannung Γ des Fluids. Aus diesen beiden Messgrößen lassen sich die dehnreologischen Standardgrößen bei einer zylindrischen Fadenkontur und der Annahme, dass die erste Normalspannung, $\sigma_I = 0$ wie folgt berechnen (Gareth 2000 Anna 2001):

$$N_1 = \frac{2\Gamma}{D(t)} \quad (2.73)$$

$$\dot{\epsilon} = -\frac{2}{D(t)} \frac{dD(t)}{dt} \quad (2.74)$$

$$\eta_E = \frac{N_I}{\dot{\varepsilon}} = -\frac{\Gamma}{\frac{dD(t)}{dt}} = \frac{\Gamma}{D_0} \cdot 3\lambda_E \cdot e^{t/3\lambda} \quad (2.75)$$

$$\varepsilon(t) = 2 \ln \left(\frac{D_0}{D(t)} \right) \quad (2.76)$$

Darin ist N_I die 1. Normalspannungsdifferenz, Γ die Grenzflächenspannung des Fluids gegen Luft und D_0 der Anfangsdurchmesser des Fluidfadens. In den Gleichungen (2.73) bis (2.76) wird davon ausgegangen, dass $\sigma_I = 0$ ist und das Fluid zylindrische Fäden ausbildet. Letzteres trifft jedoch nur für schwach viskoelastische Fluide zu, Abweichungen von der zylindrischen Fadenkontur treten bereits bei newtonischen Fluiden auf (McKinley 2000). Für eine Reihe von Stoffgesetzen wurde die zeitliche Entwicklung des Fadendurchmessers berechnet. Für schwach viskoelastische Fluide wird in einem großen Zeitbereich beobachtet, dass $D(t)$ exponentiell abnimmt. In diesem Fall gilt:

$$\ln \left(\frac{D(t)}{D_0} \right) \propto -\frac{1}{3\lambda_E} t \quad (2.77)$$

Unter Verwendung von Gleichung 2.41 ergibt sich dann die Dehngeschwindigkeit zu:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{2}{3\lambda_E} = \text{const.} \quad (2.78)$$

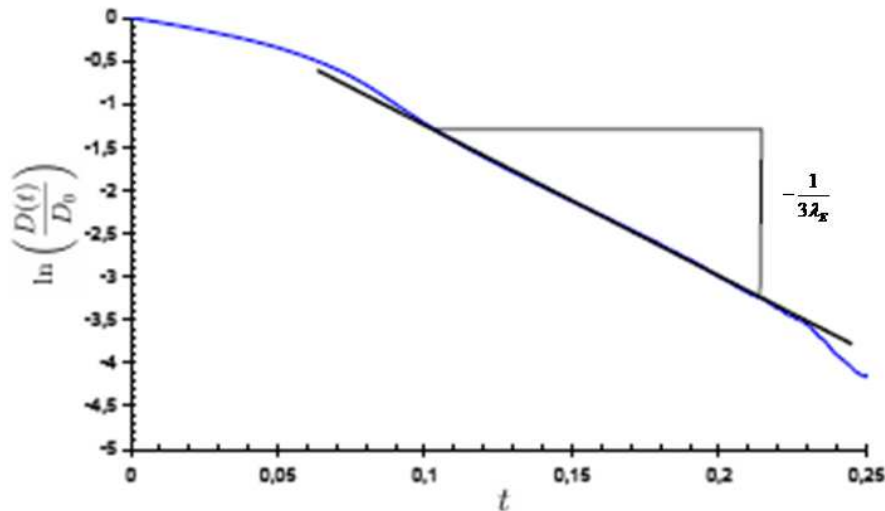


Abb. 2.12: Verlauf des normalisierten Fadendurchmessers über der Zeit und Bestimmung der Relaxationszeit in Dehnung für ein viskoelastisches Fluid.

Die Annahme $\sigma_I = 0$ ist bisher experimentell nicht überprüft worden. Abweichungen von dieser Annahme zeigen sich jedoch in strömungsmechanischen Simulationen des CaBER Experiments für Fluide mit verschiedenen viskoelastischen Stoffgesetzen, aber auch für visko-plastische Stoffe.

Bei Power-Law – Fluiden führt diese Annahme zu folgender Gleichung:

$$D_m(t) = D_0 \Phi(p) \left(\frac{\Gamma}{c} \right) (t_{ab} - t)^p \quad (2.79)$$

Der Vorfaktor $\Phi(p)$ lässt sich numerisch mit der folgenden Gleichung

$$\Phi_{num} = 0.0709 + 0.2338(1-p) + 0.5479(1-p)^2 + 0.2848(1-p)^3 \quad (2.80)$$

für $p \geq 0,6$ ermitteln.

Ein Bingham – Fluid verhält sich bei niedrigen Schergeschwindigkeiten wie ein starrer Festkörper und fließt bei hohen Scherraten wie eine viskose Flüssigkeit. Dementsprechend bleibt bei Bingham – Fluiden der Fadendurchmesser in der ersten Phase des Dehnversuches nahezu konstant. Gegen Ende des Versuches dominieren dann die viskosen Effekte und der Filamentdurchmesser nimmt linear mit der Zeit ab:

$$D_m(t) = \frac{2\Gamma}{\sqrt{3}\tau_y} \left[1 - \exp\left(\frac{\tau_y(t-t_{ab})}{2\sqrt{3}\eta_\infty}\right) \right] \quad (2.81)$$

mit der Fließgrenze τ_y , der Fadenabrisszeit t_{ab} und der Scherviskosität η .

Lediglich für Newton – Fluide existiert eine Lösung für $D(t)$, die von dieser Annahme unabhängig ist.

Hierbei nimmt der Fadendurchmesser linear mit der Zeit ab, es gilt die Beziehung:

$$D_m(t) = 2 \frac{2X-1}{6} \left(\frac{\Gamma}{\eta_s} \right) (t_{ab} - t) \quad (2.82)$$

mit $\frac{\Gamma}{\eta_s}$ als kapillare Geschwindigkeit, d.h. Geschwindigkeit der Abnahme des

Fadendurchmessers einer viskosen Flüssigkeit und der Abrisszeit t_{ab} .

Unter der Bedingung, dass die Reynoldszahl null beträgt, d.h. sehr langsame Strömungsgeschwindigkeiten bzw. sehr viskose Fluide, ergibt sich für den Faktor $X = 0,7127$

bzw. für den gesamten Vorfaktor $\frac{2X-1}{6} = 0,0709$ (McKinley 2000).

2.3.5 Kräftebilanzen im CaBER – Experiment

Wie in Kapitel 2.3.4 erwähnt, bildet sich bei leicht viskoelastischen Fluiden ein zylindrisches Fadenprofil aus. Um das CaBER – Experiment beschreiben zu können stehen die Massenbilanzen und zwei Kräftebilanzen zur Verfügung. Im Folgenden werden zusätzlich Vereinfachungen getroffen. In der Betrachtung wird die Schwerkraft, sowie die Trägheit vernachlässigt und symmetrischer Fadenquerschnitt, d.h. $A(x,t) = A(-x,t)$, angenommen. Des Weiteren ermöglicht die Beschränkung auf einen „schlanken“ Faden eine eindimensionale Betrachtung. Dies gilt für inkompressible Fluide.

Massenerhaltung

Aus der Kontinuitätsgleichung (Oertel 2009):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = 0 \quad (2.83)$$

ergibt sich mit der Gesamtmasse m , dem Endabstand bei beiden Messplatten h , sowie der variablen Querschnittsfläche $A(x,t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m}{Ah} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{m}{Ah} \right) = 0 \quad (2.84)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial(uA)}{\partial x} = 0 \quad (2.85)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + u \frac{\partial A}{\partial x} + A \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (2.86)$$

Bei einem zylindrischen Fadenprofil ändert sich die Querschnittsfläche nicht:

$$\frac{\partial A}{\partial x} = 0 \quad (2.87)$$

Unter Verwendung der Dehngeschwindigkeit:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (2.88)$$

ergibt sich für Gleichung (2.86):

$$\frac{\partial A}{\partial t} + A \dot{\epsilon} = 0 \quad (2.89)$$

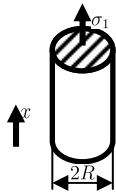
Unter der Voraussetzung einer konstanten Dehngeschwindigkeit, $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0$ ergibt sich als Lösung der Differenzialgleichung (2.89):

$$A = A_0 \exp(-\dot{\epsilon}_0 t) \quad (2.90)$$

Kräftebilanzen am zylindrischen Faden

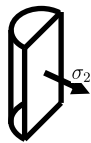
Die Kräfte am Faden, lassen sich in x -Richtung integral in z -Richtung differentiell bilanzieren. Durch einen gedanklichen Schnitt des Fadens, lassen sich die Spannungen σ_1 und σ_2 einführen.

Kräftegleichgewicht in axialer Richtung, wobei $F(t)$ die längs des Fadens konstante Kraft bezeichnet:



$$F(t) = \sigma_1 \cdot \frac{\pi}{4} D(t)^2 + \pi \cdot D(t) \cdot \Gamma \quad (2.91)$$

Kräftegleichgewicht in radialer Richtung (infinitesimale Fläche durch den Fadenmittelpunkt):



$$\begin{aligned} \sigma_2 \cdot D(t) dx + 2 dx \cdot \Gamma &= 0 & \left| \cdot \frac{\pi}{4} D(t) \right. \\ \sigma_2 \cdot A(t) + \Gamma \cdot \sqrt{\pi \cdot A(t)} &= 0 & (2.92) \end{aligned}$$

In den Bilanzen (2.91) und (2.92) ist D der Durchmesser und $A = \pi D^2 / 4$ die Querschnittsfläche des Fluidfadens, Γ die Grenzflächenspannung, sowie σ_1 die Spannung in axialer Richtung und σ_2 die Spannung quer zum Fluidfaden.

Bildet man die Differenz der beiden Bilanzgleichungen (2.91 – 2.92) ergibt sich:

$$F(t) = (\sigma_1 - \sigma_2) \cdot A(t) + \Gamma \cdot \sqrt{\pi \cdot A(t)} \quad (2.93)$$

hierbei bezeichnet $(\sigma_1 - \sigma_2) = N_1$ die 1. Normalspannungsdifferenz.

Durch Einsetzen der externen Kraft $F(t)$ und Umformung folgt für die Normalspannungsdifferenz:

$$N_1 = \frac{F(t)}{A} - \Gamma \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (2.94)$$

Mit Kenntnis der tatsächlich wirkenden Kraft $F(t)$ kann die Dehnviskosität berechnet werden:

$$\eta_E(t) = \frac{N_1(t)}{\dot{\epsilon}(t)} = \frac{F(t) - \Gamma \sqrt{\pi \cdot A(t)}}{A(t) \cdot \dot{\epsilon}(t)} \quad (2.95)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.74) für die Dehnrates $\dot{\epsilon}$ erhält man die Bestimmungsgleichung für die wahre Dehnviskosität:

$$\eta_E(t) = \frac{-2F(t) + \Gamma \cdot \pi \cdot D(t)}{\pi D(t) \cdot \frac{\partial D(t)}{\partial t}} = \frac{-2F(t)}{\pi D(t) \cdot \frac{\partial D(t)}{\partial t}} + \frac{\Gamma}{\frac{\partial D(t)}{\partial t}} \quad (2.96)$$

Die Kenntnis von $F(t)$ und $D(t)$ ermöglicht somit die direkte Bestimmung der wahren Dehnviskosität niederviskoser Flüssigkeiten mit Hilfe der CaBER-Methode.

Die hier angegebenen Gleichungen gelten für den Fall zylindrischer Fäden und für Fäden bei denen die Krümmung der Fadenkontur in axialer Richtung vernachlässigbar ist.

Mit der üblicherweise beim CaBER Experiment gemachten Annahme: $\sigma_1 = 0$ folgt aus Gl. (2.91) für die Kraft $F(t)$:

$$F(t) = \pi \cdot \Gamma \cdot D(t) \quad (2.97)$$

und die Normalspannungsdifferenz σ bzw. die Dehnviskosität η_E können gemäß Gleichung (2.73) bzw. (2.75) berechnet werden.

Kräftebilanzen am nicht - zylindrischen Flüssigkeitsfaden

Für die engste Stelle eines nicht – zylindrischen Flüssigkeitsfadens erhält man aus der Gleichgewichtsbilanz in radialer Richtung:

$$\sigma_2 = -\Gamma \left(\frac{1}{|R_1|} - \frac{1}{|R_2|} \right) \quad (2.98)$$

Hierbei ist R_1 der Radius des Fluidfadens und R_2 der Radius der Krümmung in axialer Richtung an der engsten Stelle.

Für die Kräftebilanz in axialer Richtung gilt auch für nicht – zylindrische Fäden Gleichung (2.73) und die Dehnrate an der engsten Stelle kann weiterhin nach Gleichung (2.74) berechnet werden. Damit ergibt sich für die Normalspannungsdifferenz an der engsten Stelle:

$$N_1 = (\sigma_1 - \sigma_2) = \frac{F(t) - \Gamma\pi D(t)}{\pi D^2(t)/4} + \Gamma \left(\frac{1}{|R_1|} - \frac{1}{|R_2|} \right) \quad (2.99)$$

und für die Dehnviskosität:

$$\eta_E(t) = \frac{N_1(t)}{\dot{\epsilon}(t)} = \frac{\frac{F(t) - \Gamma\pi D(t)}{\pi D^2(t)/4} + \Gamma \left(\frac{1}{|R_1|} - \frac{1}{|R_2|} \right)}{-\frac{2}{D(t)} \frac{\partial D(t)}{\partial t}} \quad (2.100)$$

Somit kann aus CaBER-Experimenten mit simultaner Kraftmessung die wahre Dehnviskosität beliebiger Flüssigkeiten ohne Annahmen zum Stoffgesetz direkt bestimmt werden. Es ist jedoch zu beachten, dass die Dehngeschwindigkeit nicht vorgegeben werden kann, sondern sich abhängig von den Fluideigenschaften einstellt. Außer bei exponentiell abnehmendem Fadendurchmesser ist die Dehngeschwindigkeit zeitlich nicht konstant, zudem kann die Vorgeschichte, nämlich der Deformationssprung zu Beginn des Experimentes, eine Rolle spielen.

2.3.6 Vergleich zwischen Scher- und Dehnexperiment

Für die untersuchten, schwach viskoelastischen Fluide erhält man im CaBER – Experiment zylindrische Fäden. Allerdings ist nicht klar belegt, ob die erste Normalspannung $\sigma_1 = 0$ ist.

Daher wird aus den mittels CaBER – Experiment gewonnenen Daten zunächst keine Dehnviskosität, sondern die Relaxationszeit in Dehnung λ_E berechnet und mit der längsten Scherrelaxationszeit λ_S verglichen. Für verdünnte Lösungen gilt $\lambda_S = \lambda_E$. Aufgrund der großen Gesamtdeformation können jedoch bei höheren Polymerkonzentrationen nicht-lineare Effekte eine Rolle spielen. Für einfache faktorisierte Integralmodelle können diese nicht-linearen Effekte durch Dämpfungsfunktionen beschrieben werden. Die zwei hier verwendeten Dämpfungsfunktionen basieren auf den Modellen von Soskey und Wagner (Details s. Anhang).

Die Dämpfungsfunktion nach Soskey liefert für den Zusammenhang zwischen λ_E und λ_S :

$$\lambda_E = \lambda_S \left(1 - \frac{4}{3} b \right) \quad (2.101)$$

Dämpfungsfunktion nach Wagner: $\lambda_E = \lambda_S (1 - 2n)$ (2.102)

Die Modellparameter b und n können aus der stetigen Scherung bestimmt werden wie im Anhang beschrieben.

3. Messmethoden

In diesem Teil werden die verwendeten Geräte sowie die Durchführung der einzelnen Versuche beschrieben.

3.1 Dehnmessungen – CaBER

Zur Charakterisierung der Dehnströmung wurde das CaBER 1 Rheometer (Thermo Haake) verwendet. Die zu vermessende Flüssigkeit befindet sich zwischen zwei Edelstahlplatten, es stehen 4, 6 oder 8 mm Durchmesser zur Verfügung. Da das kommerziell erhältliche Dehnrheometer nur die Möglichkeit bietet, per Lasermikrometer den Fadendurchmesser im Mittelpunkt des Fadens zu vermessen, wurde das Rheometer um einen optischen Aufbau erweitert, der es erlaubt, das gesamte Fadenprofil bei hoher Raum- und Zeitauflösung zu erfassen (Niedzwiedz 2009). Der gesamte Geräteaufbau ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Hierbei befindet sich die Hochgeschwindigkeitskamera vom Typ Fastcam-X 1024 PCI (Photron Inc., USA) im Vordergrund. Zur Messung wurde die Kamera mit telezentrischen Objektiven ausgestattet. Für die Bildverarbeitung ist die Berücksichtigung von telezentrischen Aufbauten von großer Bedeutung. Bei konventionellen Bildverarbeitungssystemen mit entozentrischen Objektiven und diffuser Beleuchtung, entstehen Bilddefekte, welche bei einer detaillierten quantitativen Analyse nicht mehr vernachlässigt werden können. Als häufigste Fehler treten chromatische und achromatische Abbildungsfehler sowie Krümmung des Bildbereiches oder Abbildungsverzerrungen auf. Bei telezentrischen Systemen wird nur das Licht, welches parallel zur optischen Achse in das Objektiv eintritt, analysiert. Größe und Gestalt eines Bildes, das mit einer solchen Linse aufgenommen wurde, hängen somit nicht von der Entfernung des Objektes zur Linse und seiner Position im Bildfeld ab. Durch dieses Verfahren können die meisten Bilddefekte eliminiert werden. Solange sich das Objekt im telezentrischen Feld des Objektivs befindet, wird es immer bei gleicher Größe und in seinen reellen Dimensionen dargestellt.

Zur Verfügung standen Objektive mit 1,06x, 5,00x oder 20,0x Vergrößerung, was bei der hier verwendeten CCD – Kamera einer Pixelgröße von 16,13 μm , 3,55 μm und 0,70 μm entsprach. Um die Bildunschärfe durch Beugungseffekte an den Objektträgern zu reduzieren und einen

bestmöglicher Kontrast zwischen Fluidfaden und Hintergrund sicher zu stellen, wird die Probe mit einer blauen, telezentrischen LED-Lichtquelle bestrahlt. Die Lichtquelle befindet sich auf der Rückseite des CaBER – Gerätes. Beleuchtet wird durch ein Loch, das in die Führung der Platten, zwischen die das Fluid platziert wurde, eingefräst ist. Um eine parallele Ausrichtung von Beleuchtung und Objektiv sicher zu stellen, wird die Kamera auf eine Halterung montiert, welche in alle drei Raumrichtungen x , y und z beweglich ist (s. Abb. 3.1).

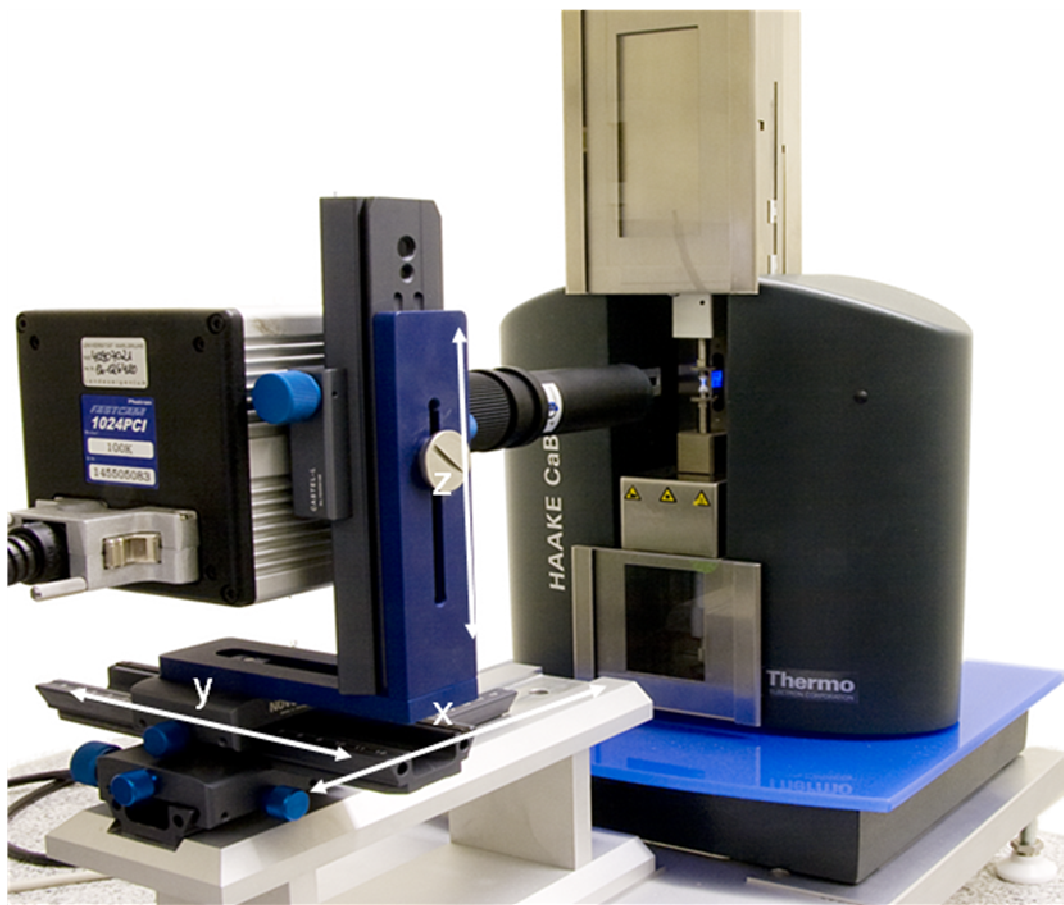


Abb. 3.1: CaBER – Messgerät.

Eine Aufstellung über die in dieser Arbeit verwendeten Objektive und die daraus resultierenden Auflösungen findet sich in Tab. 3.1.

Tab. 3.1: Parameter der verwendeten Objektive.

Mag	$\mu\text{m} / \text{Pixel}$	Bildfläche / mm
1	16	16,5 x 16,5
5	3,5	3,6 x 3,6
20	0,7	0,72 x 0,72

Die mit der Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommenen Bilder werden als TIF – Datei gespeichert und zur Ermittlung des Fadendurchmessers sowie seiner Kontur mit dem am Karlsruher Institut für Technologie entwickelten Bildverarbeitungsprogramm „Diameters“ analysiert. Das Programm Diameters sucht im ausgewählten Bildausschnitt jede Bildzeile vom Anfang und vom Ende her nach der fallenden Kante der Lichtintensität ab. Der Bereich dazwischen wird als das gesuchte Objekt angenommen.

Wendepunktmethode

Hierbei wird zunächst die Kante lokalisiert, indem nach den zwei benachbarten Pixeln mit der dem Betrag nach höchsten Intensitätsdifferenz gesucht wird. Die Differenz wird als Näherung für die Ableitung verwendet, um den Wendepunkt in der Intensitätskurve auf ca. zwei Pixel genau zu lokalisieren. Dabei werden Intensitätsunterschiede, die vom Betrag her kleiner sind als ein vorgegebener Schwellwert (sog. Noise) sowie steigende Kanten ignoriert. Ist der Intensitätsverlauf durch die vier Pixel um den vorläufigen Wendepunkt linear, so wird die Mitte dieses Bereichs als Wendepunkt gesetzt.

FWHM – Full Width Half Max – Methode

Bei diesem Verfahren zur Bildverarbeitung wird zunächst die Kante lokalisiert, indem nach zwei benachbarten Pixeln mit der niedrigsten (fallenden Kante) Intensitätsdifferenz gesucht wird. Dabei werden Intensitätsunterschiede, die vom Betrag her kleiner sind als ein vorgegebener Schwellwert (Noise) sowie steigende Kanten ignoriert. Die Wendepunktbestimmung der Intensitätskurve verläuft analog der o.g. Wendepunktmethode. Um eine genauere Auflösung zu erreichen, wird hier jedoch in unmittelbarer Nähe um den Wendepunkt eine Polynomkurve an den Intensitätsverlauf angepasst. Die Position der Kante wird dann auf der halben Höhe der angepassten Kurve abgelesen. Mit dieser Methode ist eine Auflösung bis auf Subpixelniveau möglich.

Verlauf der CaBER Messung

In Abb. 3.2 ist der prinzipielle Verlauf einer Messung am CaBER anhand einzelner repräsentativer Bilder, die mit der Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen wurden, dargestellt.

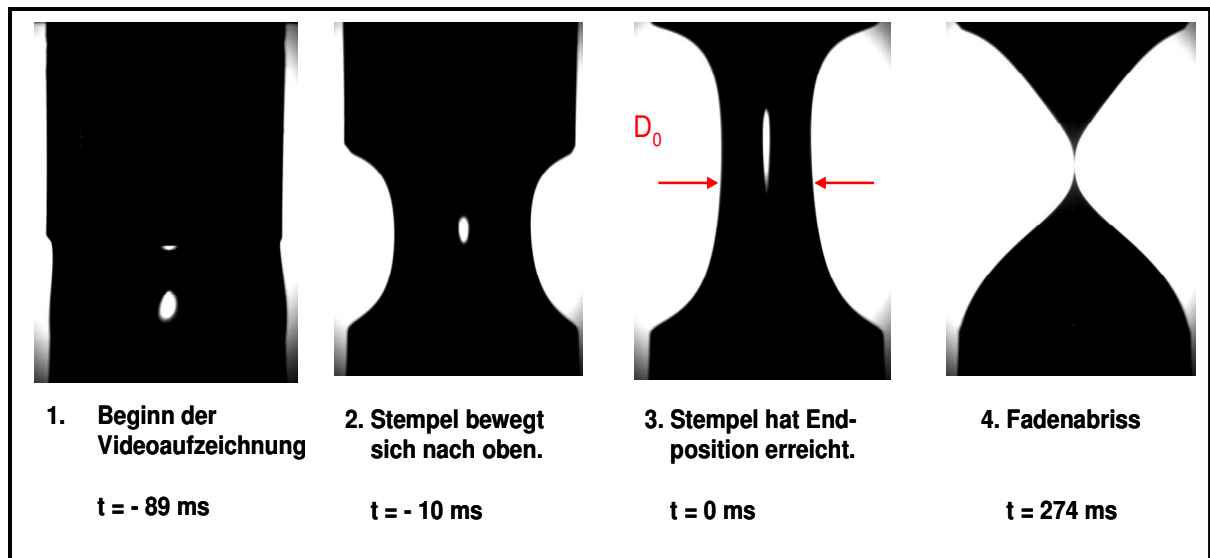


Abb. 3.2: Verlauf der CaBER-Messung.

Im ersten Bild ist der Beginn der Video-Aufzeichnung zu sehen. Die Stempel bewegen sich noch nicht.

Das nächste Bild zeigt die Aufwärtsbewegung des oberen Stempels. Der Flüssigkeitsfaden wird gebildet.

Das dritte Bild zeigt den oberen Stempel in Endposition und das CaBER – Experiment beginnt.

Das letzte Bild zeigt den Faden eine Millisekunde nachdem er abgerissen ist ($t = 274\text{ms}$). Die Fadenabrisszeit berechnet sich aus der zeitlichen Differenz der Bilder 3 und 4.

Aus Abb. 3.2 ist zu sehen, dass der Beginn des eigentlichen CaBER – Experimentes nicht mit dem Start der CaBER – Messung, nämlich dem Start der Kameraaufnahmen, übereinstimmt. Der Start der CaBER – Messung ist durch das Auseinanderfahren der Stempel gekennzeichnet. Der obere Stempel wird nach oben gezogen, während der untere in Position bleibt. Hat der obere Stempel in der voreingestellten „strike time“ seine gewünschte Position erreicht, arretiert er dort.

Bedingt durch die Massenträgheit der Flüssigkeit bewegt sich diese jedoch noch ein Stück weiter nach oben und staut sich am oberen Stempel, bevor sie sich in die Abwärtsbewegung

begibt. Somit durchwandert eine Flüssigkeitsansammlung den oberen Bereich des ausgebildeten Fadens analog dem Modell einer wandernden Perle auf einer Schnur.

Wie aus Abb. 3.3 zu erkennen ist, entsteht dadurch eine Longitudinalschwingung, die bei geeigneter Auftragung des Durchmessers über einem kurzen Zeitintervall, nach Beginn der Messung sehr anschaulich dargestellt werden kann. Hierbei ist D_0 der Durchmesser des Fluidfadens direkt nachdem der Stempel seine Endposition erreicht hat und arretiert ist.

Als Beginn der durch die Oberflächenspannung dominierten Fadenverjüngung wird der Zeitpunkt definiert, nachdem die Fluidansammlung den Faden durchlaufen hat. Dieser Punkt ist aufgrund der hohen zeitlichen Auflösung der Kamera bei 1000 fps (bei maximaler räumlicher Auflösung, d.h. 1024 x 1024 Pixel) vom Experimentator leicht zu bestimmen. Abbildung 3.3 soll die Notwendigkeit, den Startpunkt des Experiments auf eben beschriebene Weise festzulegen, verdeutlichen.

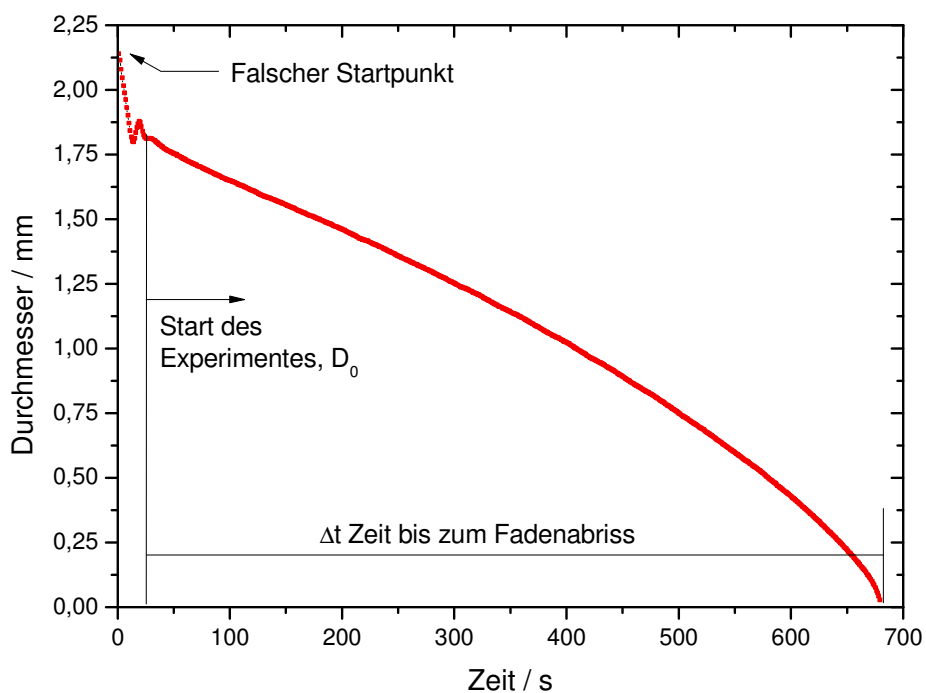


Abb. 3.3: Fadendurchmesser gemessen an der Abrissstelle über Zeit.

Zur Auswertung der von der Kamera aufgenommenen Daten ist es notwendig, den Start des Experimentes manuell in eine geeignete Bildbearbeitungs-Software einzugeben. Hat die oben beschriebene Flüssigkeitsansammlung zum angegebenen Zeitpunkt den Faden noch nicht durchwandert, so entspricht der von der Software ermittelte Anfangsdurchmesser des Fadens dem der dickeren Ansammlung und ist somit falsch.

In Abb. 3.3 fällt der normierte Fadendurchmesser kurz nach Start des Experiments um ca. 15% ab, erst danach beginnt das eigentliche Experiment der Fadenverjüngung unter dem Einfluss der Oberflächenspannung. Die CaBER – Messung wird erst ab diesem neu definierten Startpunkt ausgewertet und der Durchmesser des Filamentes am Startpunkt als Anfangsdurchmesser D_0 bezeichnet.

3.2 Bestimmung der Axialkraft und der Dehnviskosität aus der Fadendurchbiegung im Schwerfeld

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals während eines CaBER-Experiments eine direkte Kraftbestimmung durchgeführt. Hierzu wurde der gesamte CaBER-Aufbau um 90 Grad gedreht (siehe Abb. 3.4). Der Faden wird somit horizontal verstreckt. Die Kontur des Fadens wurde mittels Hochgeschwindigkeitskamera detektiert. Aus der durch die Schwerkraft verursachten Durchbiegung des Filamentes konnte dann die Axialkraft berechnet werden.

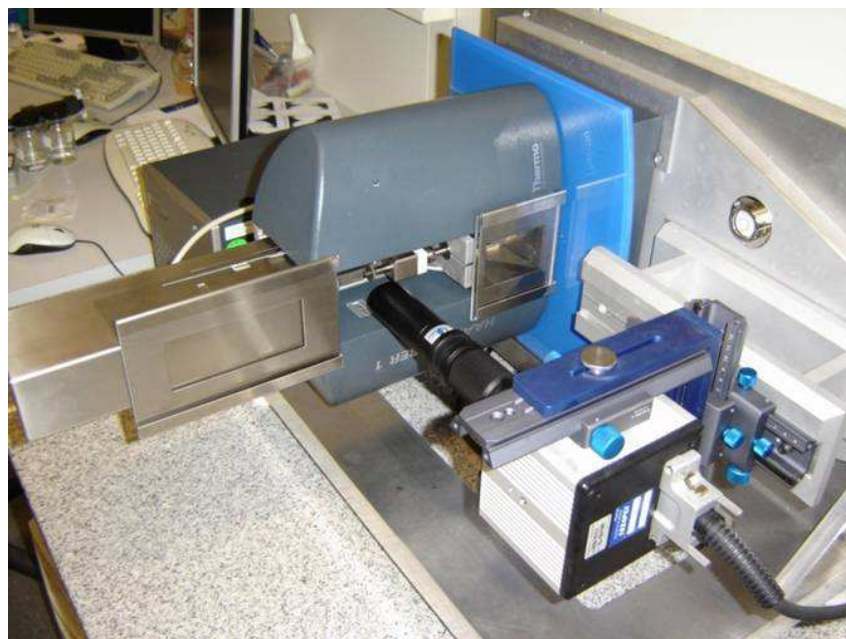


Abb. 3.4: Um 90° gekipptes CaBER zur Bestimmung der Axialkraft im Faden.

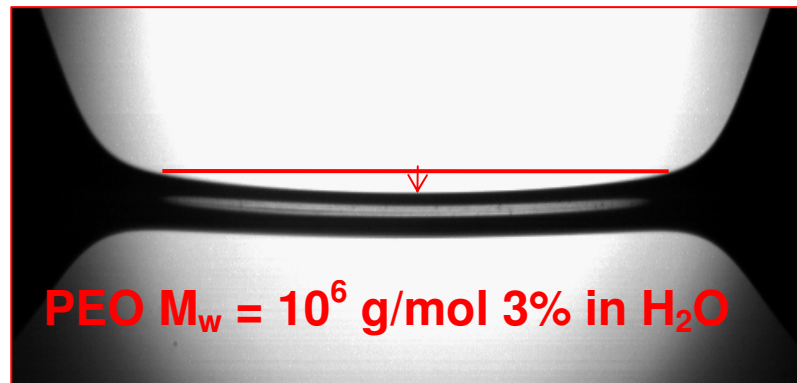


Abb. 3.5: Fadenkontur einer 3%igen PEO – Lösung ($M_w = 106 \text{ g/mol}$) bei horizontaler Verstreckung.

Unter Berücksichtigung der Bernoullischen Annahmen und Kräftebilanzen für schubstarre Balken (Gross 1989) lautet das Kräftegleichgewicht für den horizontalen zylindrischen Faden im Schwerfeld:

$$F(t) \cdot w'' = \rho\pi \frac{D(t)^2}{4} g \quad (3.1)$$

Darin ist w'' die Krümmung der Fadenachse und g die Erdbeschleunigung.

Gl. (3.1) lässt sich nach der gesuchten Axialkraft auflösen:

$$F(t) = \frac{\rho\pi \frac{D(t)^2}{4} g}{w''} \quad (3.2)$$

Zunächst werden bildanalytisch oberer und unterer Rand des Fadens ermittelt und hieraus die Koordinaten der neutralen Faser berechnet (s. Abb. 3.5). Zur Bestimmung der Kraft $F(t)$ wird nur der mittlere Bereich des Fadens, in dem der Durchmesser annähernd konstant ist, ausgewertet. Bei konstantem Fadendurchmesser ist eine parabolische Durchbiegung des Fadens zu erwarten. Dementsprechend wird an die experimentell bestimmten Koordinaten der neutralen Faser ein Polynom zweiten Grades angepasst aus dem sich unmittelbar die konstante Krümmung w'' ergibt. Die so erhaltene Axialkraft wird im Folgenden als $F_{\text{exp.}}$, die im Vergleich dazu herangezogene Axialkraft unter der Annahme, dass $\sigma_1 = 0$ ist, als $F_{\text{calc.}} = \pi \cdot \Gamma \cdot D$ bezeichnet.

3.3 Oszillatorische Scherexperimente

Um die rheologischen Eigenschaften eines Fluids zu ermitteln, können unterschiedliche Messeinrichtungen verwendet werden. Die Auswahl des Rheometers hängt ab von den Eigenschaften des zu vermessenden Fluids und dem gewünschten Scherbereich bei der Messung. In Abb. 3.6 sind einige Rotationsrheometerbauarten dargestellt.

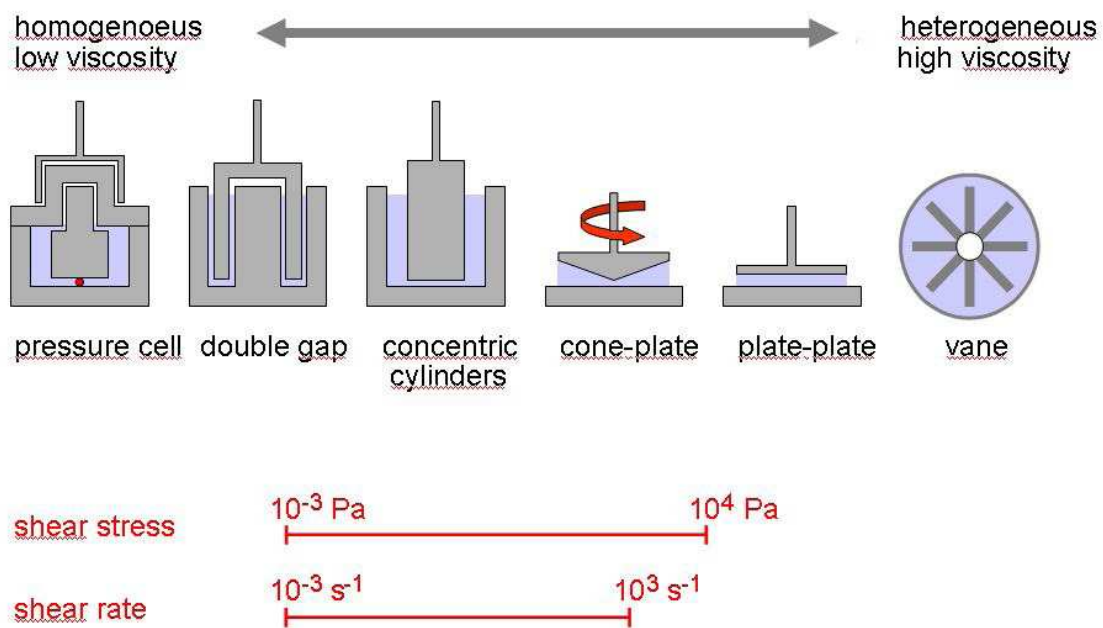


Abb. 3.6: Bauarten von Rotationsrheometern.

In dieser Arbeit wurde vorwiegend ein Rotationsrheometer mit Kegel-Platte – Geometrie verwendet, weswegen im Folgenden am Beispiel dieser Geometrie die Messmethode vorgestellt wird.

Die Kegel-Platte – Geometrie besteht aus einem drehbaren Messkegel und einer unbeweglichen Platte (s. Abb. 3.7).

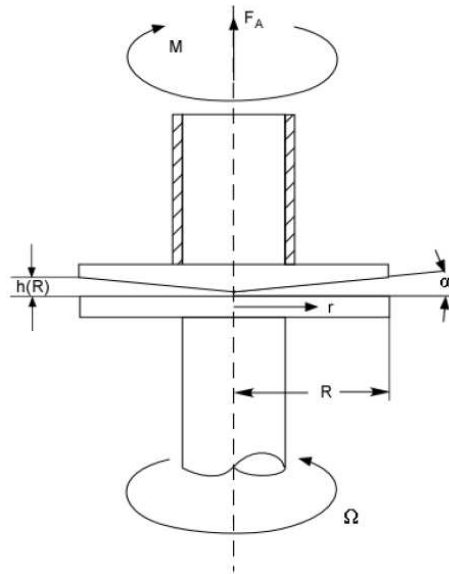


Abb. 3.7: Geometrie eines Kegel-Platte – Systems.

Für den Kegel sind Winkel zwischen $0,5^\circ$ und 4° gebräuchlich (Mezger, 2006). Die Spalthöhe in einem Kegel-Platte – System berechnet sich folgendermaßen:

$$h(r) = r \tan \alpha \quad (3.3)$$

bzw. für kleine Winkel:

$$h(r) \approx r \cdot \alpha \quad (3.4)$$

Ein Volumenelement im Abstand r von der Rotationsachse hat die Geschwindigkeit:

$$v(r) = r \cdot \omega = r \cdot 2\pi \cdot f \quad (3.5)$$

Die Scherrate ist unabhängig von r , d.h. im gesamten Scherspalt gleich:

$$\dot{\gamma} = \frac{v(r)}{h(r)} = \frac{\omega}{\alpha} \quad (3.6)$$

Das von der Flüssigkeit übertragene Drehmoment kann sowohl am Kegel, als auch an der Platte abgenommen werden. Das Drehmoment berechnet sich folgendermaßen:

$$M = \int_0^R r \cdot r \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \quad (3.7)$$

Daraus ergibt sich die Schubspannung, σ , zu:

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (3.8)$$

Und die Viskosität, η_s , zu:

$$\eta = \frac{3M}{2\pi R^3} \cdot \frac{\alpha}{\omega} \quad (3.9)$$

Mit den vorgestellten Messsystemen können nun folgende Versuche durchgeführt werden:

1. Stetige Messungen:

- Spannversuch:

Die Schergeschwindigkeit wird vorgegeben und die Schubspannung wird gemessen (Pahl 1991).

- Relaxationsversuch:

Die Deformation wird vorgegeben und die Schubspannung wird gemessen. Diese Messmethode wird gewöhnlich dann verwendet, wenn das Fluid von selbst verläuft, bzw. keine Fließgrenze besitzt.

- Kriechversuch:

Die Schubspannung wird vorgegeben und die Deformation wird gemessen. Dieser Versuch wird durchgeführt bei Stoffen, die eine Fließgrenze besitzen.

2. Oszillationsversuch:

Der Messkörper gibt eine Schwingung der Deformation bzw. der Schubspannung vor, gemessen wird dementsprechend die Schubspannung, bzw. die Deformation.

Oszillationsversuche können bei fast allen Fluiden und sogar auch Feststoffen durchgeführt werden. Durch nur kleine anliegende Deformationen wird die Ruhestuktur der Probe wenig beeinflusst und es können gleichzeitig viskose und

elastische Eigenschaften erfasst werden (Mezger 2006). Bei Oszillationsversuchen gibt es zwei Arten der Versuchsdurchführung:

- Amplitudensweep:

Die Amplitude variiert und die Frequenz wird konstant gehalten. Dieser Test wird meist durchgeführt, um die Grenze des linear – viskoelastischen Bereichs (LVB) zu ermitteln. Im LVB ist die Struktur der untersuchten Substanz noch intakt, bei Verlassen des LVB ist kann die Struktur verändert, bzw. zerstört werden.

- Frequenzsweep:

Die Frequenz variiert und die Amplitude wird konstant gehalten. Dieser Test wird durchgeführt, um das zeitabhängige Deformationsverhalten von Stoffen zu untersuchen. Das Kurzzeitverhalten wird bei hoher Frequenz und das Langzeitverhalten bei niedriger Frequenz ermittelt.

3.4 Oszillatorische Quetschströmung mit Piezo-Axial-Vibrator

Die oszillatorischen Squeeze flow Experimente wurden mit einem Piezo – Axial – Vibrator (PAV), der einen Frequenzbereich von 10 – 36.000 rad/s abdeckt, durchgeführt. Bei diesen Messungen wird die Probe zwischen zwei kreisrunden Platten mit einem Durchmesser von 20 mm und Spaltbreiten von 31 – 58 μm , die durch unterschiedliche Deckel eingestellt werden können, platziert. Die obere Platte ist durch Schrauben mit der Basisplatte verbunden. Die untere Platte wird durch zwei Paare piezoelektrischer Aktuatoren angetrieben. Durch Anlegen einer Sinusspannung über einen lock-in Amplifier oszilliert die Platte um ihre Ausgangsposition. Zwei weitere piezoelektrische Sensorpaare liefern das Antwortsignal (Crassous 2005). Als Referenz wurden Messungen mit einer leeren Zelle vorgenommen, um die gewünschten rheologischen Größen aus dem Verhältnis der Spannungen mit und ohne Probenbeladung U/U_0 und die Differenz der Phasenverschiebung $\varphi_1 - \varphi_0$ zu erhalten. Alle Messungen wurden bei 20° C durchgeführt. Ein schematischer Aufbau der Messzelle ist in Abbildung 3.8 zu sehen.

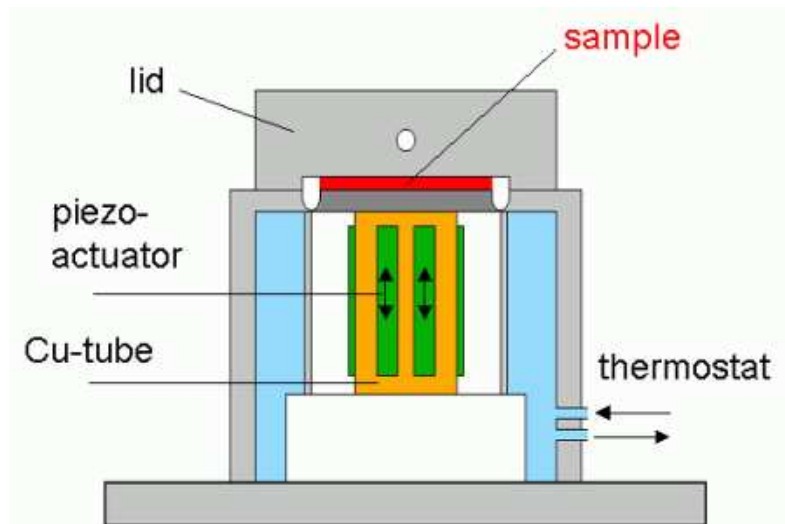


Abb. 3.8: Schematischer Aufbau des Piezo – Axial – Vibrators (Kirschenmann 2003).

3.5 Inkjetprinter

Zur Untersuchung des Einflusses der Polymerkonzentration und Molmasse auf das Sprühverhalten von viskoelastischen Polymerlösungen wurde ein Dimatix Material Printer (DMP) der 2800er Serie verwendet. Dieses System ist in der Lage, mikroskopisch kleine Flüssigkeitströpfchen zu erzeugen. Es besteht aus dem DMP – 2800 und den Patronen DMC 11610, aus denen das Fluid über 16 einzeln ansteuerbare Düsen mit einem Durchmesser von $25\ \mu\text{m}$ versprüht werden kann.

Der schematische Aufbau des Druckers ist in Abb. 3.9 dargestellt. Die Druckeinheit besteht aus dem Druckkopf und der darauf aufgesteckten Patrone. Durch Anlegen eines elektrischen Impulses an den piezoelektrischen Transducer (PZT) im Druckkopf geraten die darin enthaltenen piezokeramischen Platten in eine periodische Schwingung und generieren so eine akustische Welle in der Flüssigkeit. Wird diese Welle bei geeigneten Bedingungen durch Resonanz verstärkt, kann die Flüssigkeit aus der Düse austreten. An den PZT können Spannungen von 0 – 40 V angelegt werden. In dieser Arbeit wurden Messungen bei 15, 20, 30 und 40 V durchgeführt und das Verhalten der Flüssigkeitsablösung und Tropfenbildung mit einer sog. Dropwatch – Einheit aufgenommen.

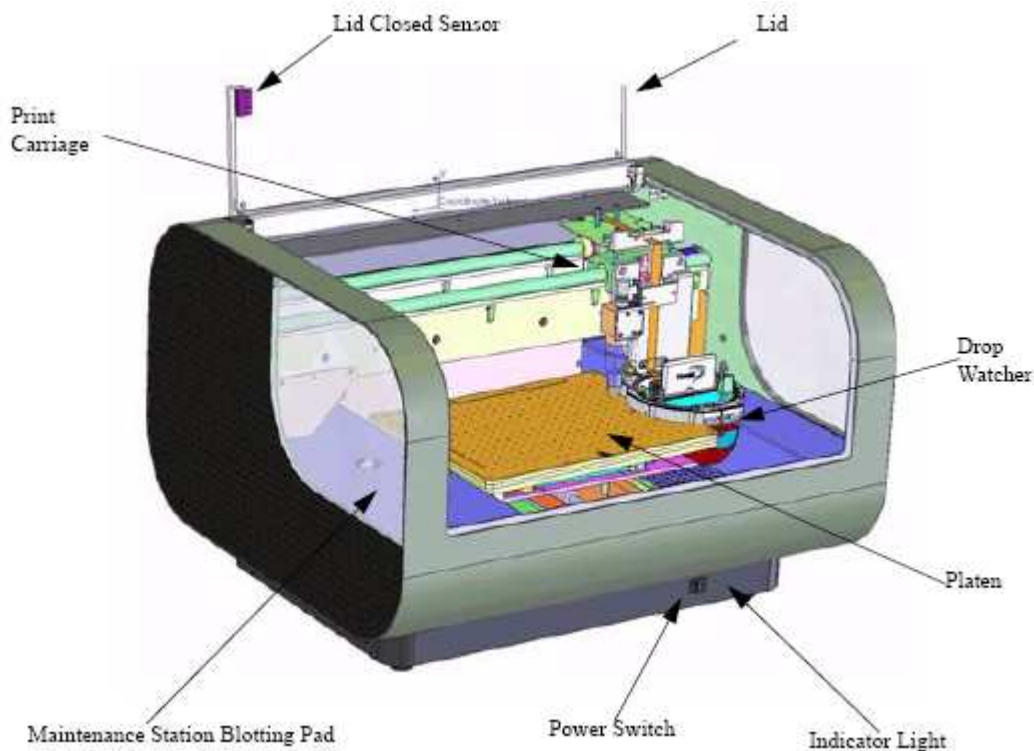


Abb. 3.9: Inkjetprinter DMP 2800 (Dimatix 2007).

3.6 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde experimentell mit einem Tensiometer des Typs DCAT 11 (DataPhysics), ausgestattet mit einer Platin-Iridium Wilhelmy-Platte bei Raumtemperatur bestimmt.

Diese Methode funktioniert folgendermaßen: eine Platinplatte definierter Geometrie mit aufgerauter Oberfläche wird mit der zu vermessenden Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Die aus der Benetzung resultierende Wilhelmy-Kraft, \vec{F}_w wird gemessen und aus dieser wird dann die Oberflächenspannung Γ nach folgender Formel berechnet:

$$\Gamma = \frac{\vec{F}_w}{l_u} \cos \theta \quad (3.10)$$

l_u beschreibt den benetzten Umfang der Platte und θ bezeichnet den Benetzungswinkel zwischen Platte und Flüssigkeit. Für den angenommenen Benetzungswinkel von 0° , d.h. vollständige Benetzung ist $\cos \theta = 1$.

4. Probencharakterisierung

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Polymere, die in den hier durchgeführten Experimenten verwendet wurden. Darüber hinaus wird die Herstellung der Polymerlösungen, die aus Gründen der Reproduzierbarkeit immer auf die gleiche Art und Weise durchgeführt wurde, dargelegt.

4.1 PEO - Lösungen

Polyethylenoxid (PEO) hat eine lineare Struktur, die in Abb. 4.1 dargestellt ist. Die Monomereinheit, die hierbei die Polymerkette bildet, ist die $(\text{CH}_2)_2\text{-O}$ - (Ethylenoxid)-Gruppe. Es wurde PEO mit den Molmassen 10^4 , $3,5 \cdot 10^4$, 10^6 und $2 \cdot 10^6$ g/mol (Aldrich Chemical Co., UK) verwendet. Die Proben lagen als Granulat vor und wurden ohne weitere Reinigung oder Stabilisierung weiter verwendet.

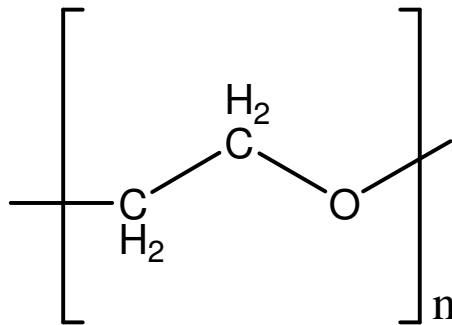


Abb. 4.1: Struktur von Polyethylenoxid.

Wässrige Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,5 und 5 wt.% an PEO (abhängig von der Molmasse des Polymers) wurden hergestellt (s. Tab. 4.1), in dem das Polymergranulat in destilliertem Wasser dispergiert und bei 350 rpm so lange geschüttelt wurde, bis eine homogene Lösung vorlag. Nach Probenvorbereitung wurden alle Lösungen

für mindestens 72 Stunden und im weiteren Verlauf zwischen den einzelnen Messserien, um eine Alterung der Proben zu vermeiden, bei 5° C gelagert.

Durch Zugabe von 8 mmol/l Sodium Dodecylsulfat (SDS) zu den PEO – Lösungen der Molmasse $M_w = 10^6$ und $2 \cdot 10^6$ g/mol, mit Konzentrationen von 1% und 2% wurden Polymerlösungen mit reduzierter Oberflächenspannung hergestellt. Mit den o.g. Konzentrationen ergab sich ein maximales Verhältnis der Stoffmengenkonzentrationen von $SDS / PEO = 1 / 1600$.

Es ist bekannt, dass PEO und SDS in wässrigen Lösungen Komplexe bilden können, die Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften nehmen. Dies tritt allerdings erst SDS / PEO – Verhältnissen von ca. 20.000 (Miller 2009) auf, sodass in dieser Arbeit ein Effekt von SDS auf die Fließeigenschaften von PEO – Lösungen nicht beobachtet werden konnte. Die Ausgangsdaten zur Charakterisierung der untersuchten Proben sind in den Tab. 4.1 erfasst.

Tab 4.1: Ausgangsdaten der vermessenen PEO – Lösungen. Der Fehler der Oberflächenspannung beträgt ± 1 mN/m.

M_w / g/mol	c / %	Γ / mN/m	
10.000	5,0	61,9	
	7,5	60,6	
	10,0	58,8	
	12,0	59,5	
	15,0	60,6	
	20,0	60,4	
	25,0	59,5	
	30,0	58,9	
	50,0	53,4	
	35.000	2,0	59,6
3,5		55,4	
5,0		57,9	
7,5		59,5	
10,0		59,1	
15,0		57,1	
30,0		55,3	
10^6		1,0	61,2
	1,5	61,3	
	2,0	62,2	
	2,5	63,7	
	3,0	53,7	
	4,0	55,4	
	5,0	56,3	
	+ SDS	1,0	38,5
	+ SDS	2,0	38,2
	$2 \cdot 10^6$	0,5	62,2
		1,0	65,7
		1,5	62,8
2,0		65,2	
+ SDS		1,0	38,5
+ SDS	2,0	37,0	

4.2 Silikonöle

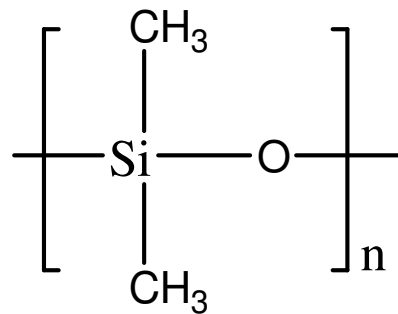


Abb. 4.2: Struktur von Polydimethylsiloxan.

Abb. 4.2 zeigt die Struktur von Polydimethylsiloxan (PDMS), welches auch als Silikonöl bekannt ist. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen PEO – Lösungen verhalten sich Silikonöle selbst bei hohen Scherraten und großen Frequenzen newtonisch. Im Zuge dieser Arbeit sollte mit Hilfe von PDMS – Mischungen unterschiedlicher Molmasse versucht werden, eine den PEO – Lösungen ähnliche Viskosität und eine ähnlich niedrige Frequenz der einsetzenden Scherverdünnung zu erreichen.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Silikonöle unterschiedlicher Molmasse lagen als klare Flüssigkeit vor. Zur Herstellung der Mischungen wurden die Silikonöle AK 100 mit $M_w = 12.000 \text{ g/mol}$ und AK 10^6 mit $M_w = 170.000 \text{ g/mol}$ (Wacker GmbH) verwendet. Es wurden Proben mit den Massenanteilen $w(\text{AK } 10^6) = 1\%, 5\%, 10\%, 20\%$ und 30% hergestellt. Die Proben wurden in Essigsäureethylester dispergiert, mit einem Magnetrührer solange gemischt, bis eine homogene Mischung entstanden war und der Ester per Vakuumdestillation am Rotationsverdampfer bei 50° C entfernt. Danach wurden die Proben für 72 Stunden unter leichtem Luftstrom gehalten, um eventuell noch vorhandenen Ester auszutreiben.

4.3 Wässrige und organische Lösungen von Sterocoll D

Sterocoll D ist ein kommerzielles Produkt der BASF SE, die Struktur ist in Abb. 4.3 dargestellt. Dieser Verdicker wird aus einer Emulsionspolymerisation (Abb. 4.4) bei niedrigen pH – Werten als konzentrierte, wässrige Dispersion (Feststoffgehalte 25%, pH 2 – 3,5) gewonnen.

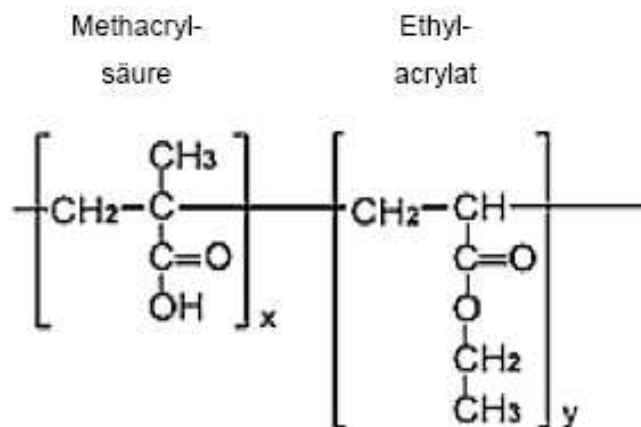


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Struktur von Sterocoll D.

Die eingesetzten Monomere Methacrylsäure (MAA) und Ethylacrylat (EA) werden im sauren Milieu durch Zugabe eines Emulgators in einem Tropfen (\varnothing 20 – 50 μm) stabilisiert (Schuler 2007). Die heterogene radikalische Polymerisation, initiiert durch wasserlösliche Radikale, findet nach Fitch und Roe in der wässrigen Phase statt (Sütterlein 1976). Danach reagieren echt gelöste Monomere mit den Initiatoren. Die thermodynamisch kontrollierte Teilchenbildung erfolgt durch Überschreiten des Löslichkeitsgleichgewichts gebildeter Oligomerradikale. Keime von Polymerpartikeln bilden sich, die mit Emulgatormolekülen stabilisiert werden. Die daraus entstehenden Polymerpartikel ($\varnothing \sim 100\text{nm}$) besitzen in der Regel eine kugelförmige Gestalt mit einer engen Größenverteilung (Kheirandish 2008). Die Molmassenverteilung von Verdickern auf der Basis von Acrylsäureestern ist allerdings generell durch die chemische Zusammensetzung und deren Aufbau breit verteilt ($10^4 - 10^7$ g/mol).

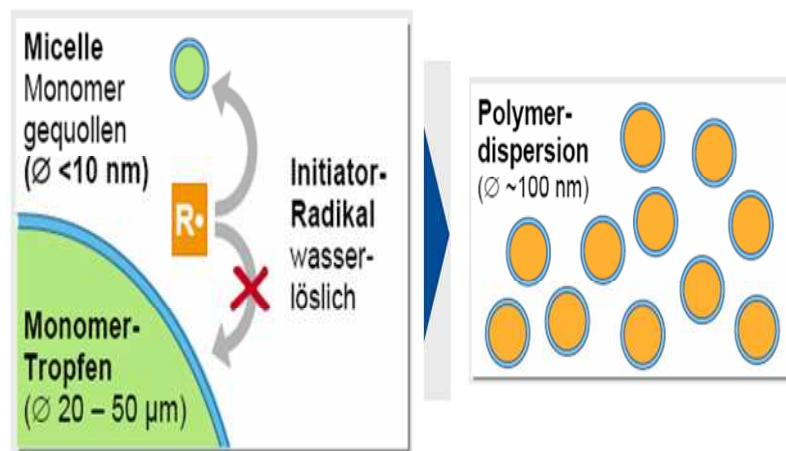


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation (Schuler, 2007).

Der verbleibende Emulgator und der Initiator aus der Emulsionspolymerisation bilden die Nebenkomponten der Verdickerlösung. Die Hauptkomponenten Methacrylsäure und Ethylacrylat formen ein lineares Copolymer (Abb. 4.3). Außerdem ist in Sterocoll D die Acrylsäure (AA) am Aufbau des Copolymers beteiligt. Da Acrylsäure und Methacrylsäure die gleichen chemischen Eigenschaften aufweisen (sie unterscheiden sich lediglich in einer Alkylgruppe) werden diese zusammen mit EA ins Verhältnis gesetzt. Die Zusammensetzung der Monomere Methacrylsäure (33%), Acrylsäure (11%) und Ethylacrylat (56%), speziell bei Sterocoll D, ergeben ein molares Verhältnis von etwa 1:1 (Kheirandish 2008).

Die beschriebenen wässrigen Dispersionen werden auch als alkalisch quellfähige Emulsionspolymere (=alkali swellable emulsion polymers, ASE) bezeichnet. Bei der Neutralisation der schwachen Acrylsäuregruppen setzt die verdickende Wirkung der ASE ein. Durch die Dissoziation der Säuregruppen bei pH-Werten von 7 bis 9 quillt das Copolymer und löst sich partiell in Wasser. Die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen der geladenen Polymerketten mit den hydrophoben Gruppen führen zur Zusammenlagerung der Ethylacrylate (Ng 2001). Die verdickende Wirkung beruht auf der Ausbildung einer ionischen Mikrogelstruktur bei Zugabe einer Base (Dai 2000).

Unterstützt wird die Ausbildung der ionischen Mikrogelstruktur durch Zugabe eines Vernetzers. Im Falle des Sterocoll D ist dies Diallylphtalat (0,15% DAP) (Wohlleben 2006). In Abb. 4.5 ist die Struktur des vernetzten MAA/EA Copolymers dargestellt.

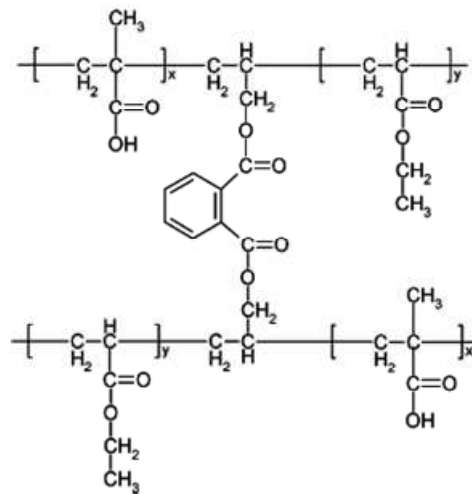


Abb. 4.5: Vernetztes MAA/EA Copolymer mit DA (Wang 2005).

Die heterogene Struktur von Verdickerlösungen ausgelöst durch parallel existierende gelöste langkettige Polymere und schwach vernetzte gequollene Mikrogelpartikel ermöglicht keine direkte Einteilung in ein rheologisches Modell. Jedoch kann auf Grund der Zusammensetzung darauf geschlossen werden, dass die Neutralisation des Verdickers Sterocoll D zu einem hoch elastischen und stark scherverdünnenden Verhalten führt (Kheirandish 2008).

Die Einflüsse auf die Steigerung der Viskosität ist vielseitig diskutiert und auf einige Abhängigkeiten zurückzuführen. Dabei spielen das molare Verhältnis, die Ionenstärke und damit die Salzkonzentration, die Vernetzungsdichte und die Lösemittelqualität die ausschlaggebenden Rollen.

Wie Abb. 4.6 zeigt, konnten Wang et al. (Wang 2005) durch statische und dynamische Lichtstreuexperimente belegen, dass die Bildung von Mikrogelpartikeln, bzw. deren Ausdehnung proportional zum molaren Verhältnis ist, während die Ausdehnung mit zunehmender Vernetzungsdichte abnimmt.

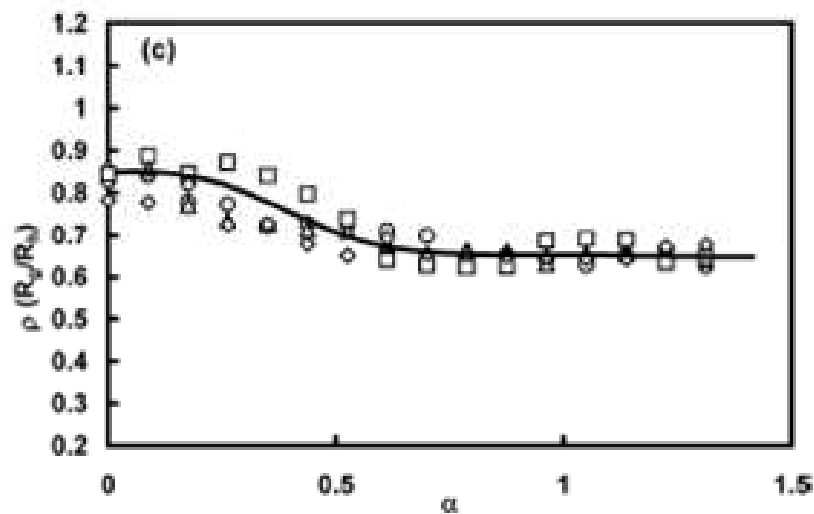


Abb. 4.6: Lichtstreuexperimente vernetzter MAA/EA Copolymere mit DAP bei steigendem Neutralisationsgrad α , molares Verhältnis 20:80 (MAA:EA) mit 0,5 – 4 % DAP (Wang 2005).

Außerdem konnten Aussagen dazu getroffen werden, dass die Mikrogelpartikel während der Neutralisation als monodispers verteilte harte Kugeln (s. Abb. 4.6, hier entspricht ρ der Packungsdichte) vorliegen. Mit Annäherung an den gewünschten pH Wert von 8 – 9 (Grad der Neutralisation $\alpha > 1 \rightarrow \rho \approx 0,6$) ändert sich der Aufbau zu einer „core-shell“ Struktur von Polymerpartikeln (Wang 2005).

Die Ionenstärke und Lösemittelqualität beeinflussen dagegen die Dissoziation der Säuregruppen der MAA/EA Copolymere, die partielle Löslichkeit und die Wechselwirkung der hydrophoben Gruppen. Nach Dai et al. kann z.B. der Einfluss der hydrophoben Wechselwirkungen gezeigt werden, indem die MAA/EA Copolymere gelöst werden. Die vorgestellte Methode beruht hier auf einer Dialyse mit deionisiertem Wasser und anschließendem Lösen in einem unpolarem Lösemittel (Dai 2000).

Für die Durchführung der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde eine Reihe von Verdickerlösungen aus Sterocoll D in verschiedenen Lösemitteln scher- und dehnreologisch charakterisiert. Zum Erstellen dieser Lösungen stand Sterocoll D in Dispersion mit 25 % Feststoffanteil und einem pH-Wert von 2,5 – 3 zur Verfügung. Ebenfalls wurde Sterocoll D als Feststoff, gewonnen durch Trocknung und Dialyse, verwendet.

4. Probencharakterisierung

Erstellt wurden die Proben durch Zugabe des Polymers in die jeweilige Lösungsmittelkombination aus Wasser und organischem Lösungsmittel. Bei Erstellung der Proben aus der 25%-igen Dispersion von Sterocoll D wurde dabei vereinfachend angenommen, dass die Dispersion 75 % Wasser enthält. Sämtliche zusätzlichen Inhaltsstoffe blieben unberücksichtigt.

Alle Proben wurden auf einen Massenanteil des Polymers von ca 2% eingestellt. Die Neutralisation der so hergestellten Proben wurde mit 25%-iger Ammoniak (NH₃) – Lösung in Wasser vorgenommen und mit Hilfe einer Einstabmesskette (pH-Meter) überwacht. Das Abbruchkriterium der Neutralisation war die sich einstellende Transparenz der Probe, die mit der verdickenden Wirkung einhergeht. Das Erreichen eines gewissen pH-Wertes eignet sich nicht als Abbruchkriterium der Neutralisation, da nicht alle Proben im gleichen pH-Wert – Bereich verdicken.

Die wasserfreien Proben wurden mit Sterocoll D als Feststoff angesetzt und mit der wasserfreien Base Ethomeen neutralisiert. Hier kam aufgrund des Wasseranteils der Ammoniaklösung eine Neutralisation der Proben mit Ammoniaklösung nicht in Frage.

Alle Proben lösten sich binnen 24 h und wurden auf einer Schüttelmaschine bei 250 rpm geschüttelt, bis die Proben transparent wurden. Danach wurde der pH-Wert erneut kontrolliert und gegebenenfalls auch erneut eingestellt.

In dieser Arbeit wurde mit fünf verschiedenen organische Lösungsmitteln gearbeitet: Wasser, Ethanol, Ethylenglykol, Isopropanol (IPA) und Aceton.

Bei Wasser, Ethanol, Ethylenglykol und IPA handelt es sich um polar-protische Lösungsmittel. Aceton gehört zur Gruppe der Ketone und stellt somit ein polar-aprotisches Lösungsmittel dar.

Aus jedem der oben genannten Lösemittel wurden Proben angesetzt. Um den Einfluss eines Lösemittels auf die Probe diskutieren zu können, sind für jedes Lösemittel Proben mit hohem sowie mit niedrigem Lösemittelgehalt bei gleichbleibender Polymerkonzentration von 2% erstellt worden.

Der Erstellung der Proben lagen dabei folgende allgemeine Schemata zugrunde:

2% Sterocoll D, 19% Wasser, 79% org. Lösemittel

2% Sterocoll D, 79% Wasser, 19% org. Lösemittel

Jede dieser Proben wurde einmal mit Sterocoll D aus der Suspension und einmal mit festem Sterocoll D, gewonnen aus Dialyse und Trocknung, hergestellt.

Zusätzlich wurde eine Verdünnungsreihe erstellt, bei der 2% Sterocoll in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol gelöst wurde. Der Ethanolanteil der Proben wurde dabei zwischen 0% und 100% Ethanol variiert und in Schritten von 10% erhöht.

Die Neutralisation der Proben aus der Ethanol-Verdünnungsreihe erfolgte ebenfalls mit Ammoniaklösung.

Vergleich aller Lösemittel

Bereits vor der rheologischen Charakterisierung können Aussagen über den Lösemiteleinfluss auf die Proben getroffen werden.

Es gelang bei keinem der untersuchten Lösemittel, eine wasserfreie Probe zu erstellen. Die hohen pH-Werte von ca. 12 konnten mit der wasserfreien Base Ethomeen aufgrund des zu geringen eigenen pH-Werts nicht erreicht werden. Konnte die Probe doch bis zum Beginn der Verdickung titriert werden, war der Anteil an zugegebener Base gegenüber dem Probenvolumen nicht mehr vernachlässigbar.

Die Vergleichbarkeit mit anderen Proben war z.B. aufgrund der nun geringeren Polymerkonzentration nicht mehr gewährleistet.

Keine der verdickten wasserfreien Proben war stabil. Bereits nach einem Tag flockte das Polymer aus oder es bildeten sich inhomogene Zonen am Boden des Probengefäßes.

Es kann also angenommen werden, dass sich mit hydrophoben Lösemitteln keine stabilen wasserfreien Proben mit einer Konzentration an Sterocoll D von 2% herstellen lassen.

Aceton als Lösungsmittel

Bei den Proben mit 79% Aceton zeigte sich die bereits genannte Inhomogenität der Probe. Bei den Proben mit 19% Aceton stellte sich innerhalb weniger Tage eine deutliche Braunfärbung der Probe ein.

Eine mögliche Erklärung für die Braunfärbung ist die Bildung von Nitroso-Verbindungen (NO_x), für die eine solche Bräunung oftmals charakteristisch ist. Da die Proben mit Ammoniak neutralisiert wurden, ist die Bildung von Stickstoffverbindungen also nicht auszuschließen.

4. Probencharakterisierung

Wie in Abb. 4.7 dargestellt besitzt Aceton ein acides C-Atom, also ein C-Atom mit Elektronenmangel, welches als Angriffspunkt für das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms im Ammoniak dienen könnte.

Die folgende Abbildung soll schematisch den Ausgangspunkt zur Bildung von Stickstoffverbindungen darstellen.

Aus den o.g. Beobachtungen lässt sich folgern, dass die mit Aceton vorbereiteten Proben den Ausgangsstoff Sterocoll D nicht mehr in relevanten Mengen enthalten. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit mit anderen Lösemitteln wurden die Proben mit Aceton als Lösungsmittel von weiteren Untersuchungen ausgeschlossen.

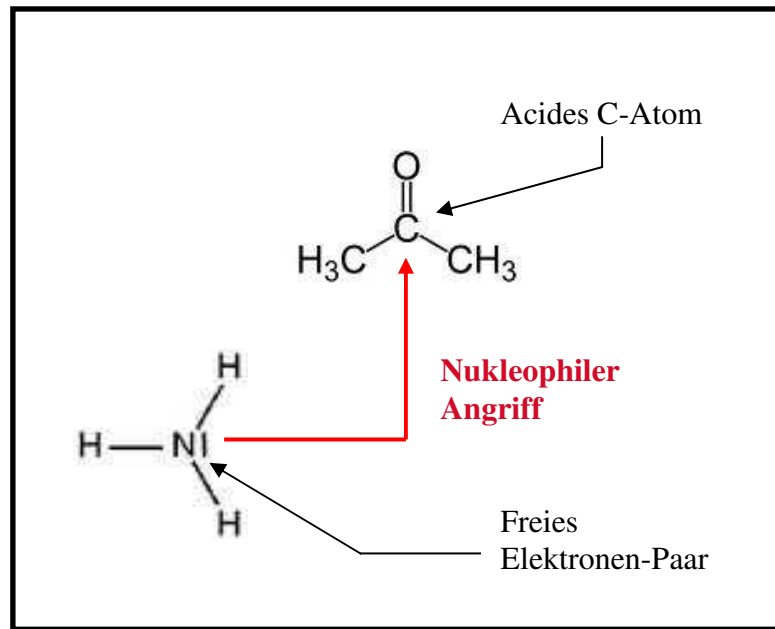


Abb. 4.7: Nucleophile Addition an Keto-Gruppe des Aceton Moleküls.

In der Abb. 4.8 sind die braun gefärbten Proben mit 19% Aceton zu sehen. Zum Vergleich ist in Bild 3 eine typische transparente Probe mit 19% Ethanol dargestellt.



Abb 4.8: Bild 1: 19% Aceton, 78% H₂O, 1% Ammoniak Lösung und 2% Sterocoll D. Ansatz aus Feststoff.
Bild 2: 19% Aceton, 78% H₂O, 1% Ammoniak Lösung und 2% Sterocoll D. Ansatz aus Suspension.
Bild 3: 19% Ethanol, 78% H₂O, 1% Ammoniak Lösung und 2% Sterocoll D.
Ansatz aus Suspension.

pH-Werte der Verdicker - Lösungen

In Abb. 4.9 ist die Zusammenlagerung der Ethylacrylatgruppen zu hydrophoben Assoziaten schematisch dargestellt.

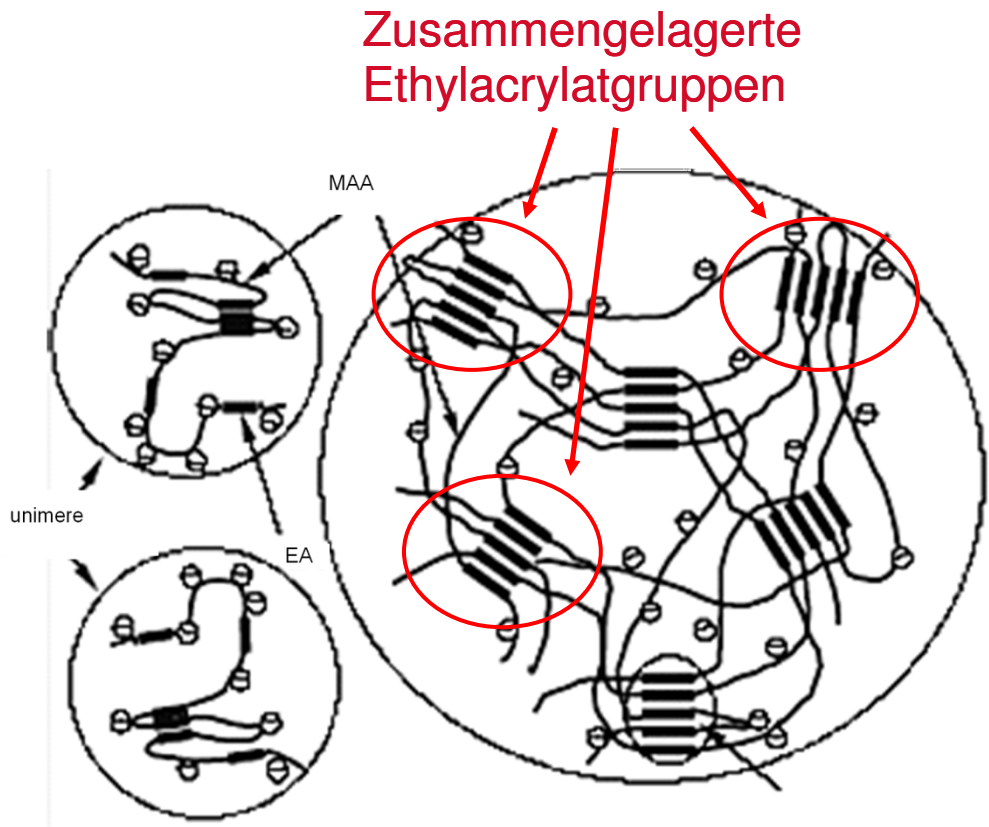


Abb. 4.9: Zusammenlagerung der Ethylacrylatgruppen. (Dai, S, Ravi, P, Tam, 2008).

Organische Lösemittel sind in der Lage, die Permittivität ϵ_r und damit die Reichweite der elektrostatischen Abstoßung zwischen den dissoziierten Säuregruppen zu reduzieren. Um die Auswirkungen des Lösemittels auf die Bildung der hydrophoben Assoziate zu untersuchen, wurden Sterocoll D – Lösungen in verschiedenen Wasser / Ethanol – Gemischen angesetzt. Abb. 4.10 zeigt die pH-Werte der Proben aus der Ethanol-Verdünnungsreihe.

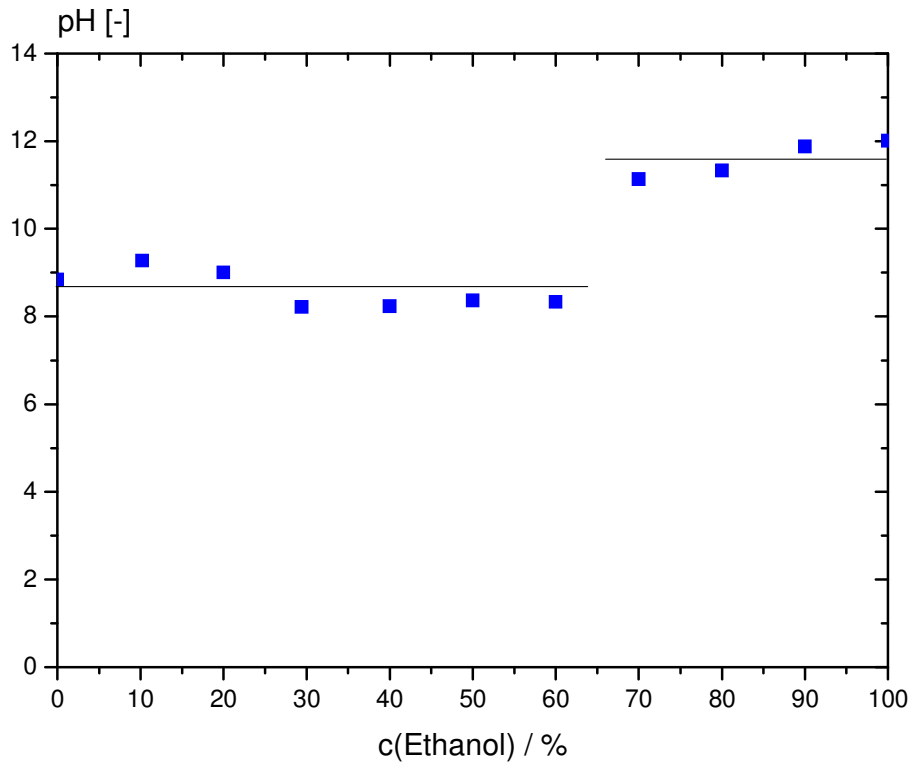


Abb. 4.10: pH-Werte der Proben in Abhängigkeit vom Ethanolgehaltes.

Hier ist auffällig, dass oberhalb einer Ethanolkonzentration von 60% der pH – Wert der Proben von ca. 9 auf 12 erhöht werden muss, um Transparenz bzw. verdickende Effekte zu beobachten. Mit steigendem Lösemittelanteil steigt der hydrophobe Charakter des Gemischs aus Lösungsmittel und Wasser. Es kommt somit erst bei höheren pH-Werten zur Dissoziation der Säuregruppen.

Ausgehend von dieser Vorstellung, also partielle Löslichkeit und Aufquellen des Polymeren unter Dissoziation der Säuregruppen, ist dieser Anstieg im pH-Wert zu erklären. Durch weitere Basenzugabe erhöht sich der pH-Wert, wodurch sich das Gleichgewicht zwischen H^+ und OH^- Ionen in der Lösung weiter verschiebt. Das System wirkt dieser Auslenkung aus dem Gleichgewicht durch Abgabe von Protonen entgegen. Die Säuregruppen des Polymers dissoziieren, wodurch das Polymer aufquillt und in Lösung geht.

Eine dieses Modell bestätigende Beobachtung kann man auch bei der Neutralisation von Proben mit noch ungelöstem Feststoff machen. Liegt noch nicht gelöstes Polymer vor, geht dieses nach Ende der Neutralisation unter Abspaltung von H^+ Ionen in Lösung, wodurch der pH-Wert wieder in den sauren Bereich absinkt.

Eine Erhöhung des pH-Werts der Proben ohne Verknüpfung mit weiteren Mechanismen, hätte automatisch eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Flüssigkeit zur Folge, da die Zahl der Ladungsträger steigt. In der folgenden Abbildung ist die Leitfähigkeit der Proben der Verdünnungsreihe über der Ethanolkonzentration aufgetragen.

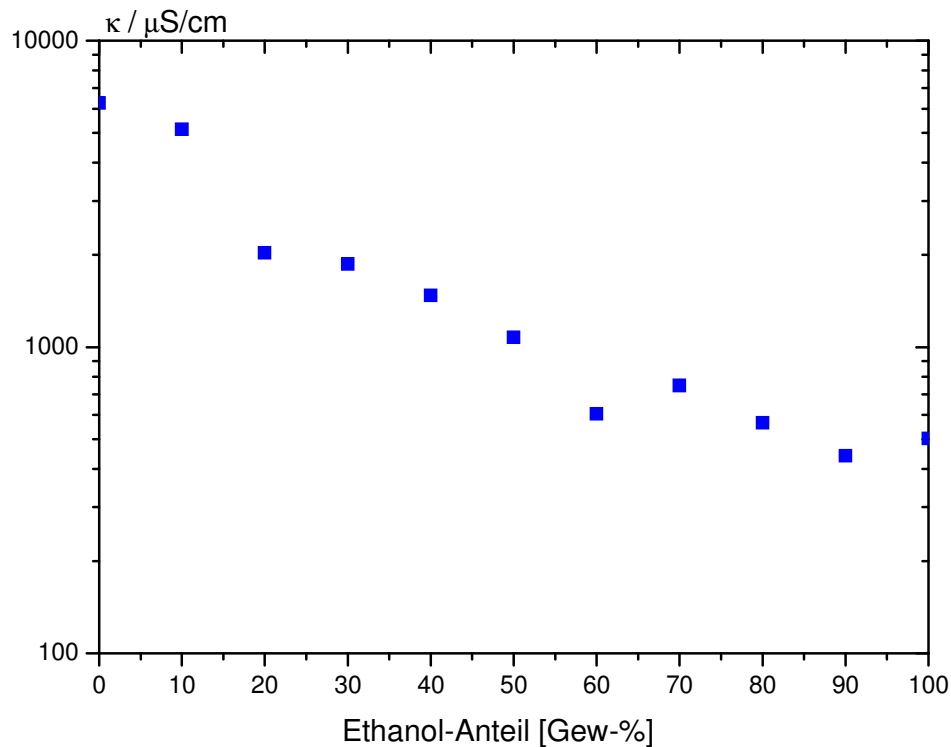


Abb. 4.11: Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Ethanolgehalts der Proben.

Die Leitfähigkeit ist abhängig von der Menge der in Lösung befindlichen Ladungsträger sowie der Ionenbeweglichkeit der jeweiligen zur Leitfähigkeit beitragenden Ionen. In dieser Abbildung ist zu sehen, dass trotz des hohen pH-Werts der Proben mit einem Ethanolanteil größer als 60 %, die Leitfähigkeit nicht ansteigt, sondern konstant niedrige Werte zeigt.

Die hohe Leitfähigkeit der Proben mit geringem Ethanolanteil könnte an Base-Überschüssen liegen, da hier die Proben schon bei geringen pH-Werten (ca. pH = 6,5), transparent werden und verdicken. Dieser pH – Wert kann schnell erreicht bzw. überschritten werden. Bei allen Messungen war der Eigenanteil des Ethanol – Wasser – Gemisches an der Leitfähigkeit vernachlässigbar klein.

5. Experimentelle Ergebnisse

5.1 PEO – Lösungen

5.1.1 Oszillatorische und statische Scherexperimente

Für hochmolekulare PEO Proben ($M_w \geq 10^6$ g/mol) wurden die Scherexperimente an einem ARES – Rheometer (TA Instruments, USA) durchgeführt. Das Gerät war mit einer Kegel-Platte – Geometrie ($d = 50$ mm, Kegelwinkel $\alpha = 0,01$ rad) ausgestattet war. Die Messtemperatur wurde mit einem Wasser – Thermostaten geregelt und betrug $T = 20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Es wurden oszillatorische Messungen durchgeführt, das Messinstrument arbeitete dabei im deformationsgesteuerten Modus. Vor den Frequenztests wurde für jede Probe der linear – viskoelastische Bereich mit Hilfe von Amplitudensweeps bei $\omega = 3,14$ rad/s ermittelt. Alle Frequenzsweeps wurden danach in diesem Bereich bei Frequenzen von 0,01 bis 100 rad/s und Deformationsamplituden von $\gamma_0 < 100\%$ durchgeführt.

Um möglichst vollständige Informationen über die PEO – Proben, insbesondere über den Bereich um den Schnittpunkt der G' - G'' Kurven zu erhalten, wurden zur Ermittlung der viskoelastischen Eigenschaften bei hohen Frequenzen oszillatorische Quetschströmungsexperimente mit dem PAV im Frequenzbereich von 100 – 36.000 rad/s durchgeführt. Eine Erweiterung des Frequenzbereiches mittels konventioneller Scherrheometrie unter Anwendung des TTS – Prinzips ist nicht möglich, da die Viskositätsänderungen aufgrund der geringen Polymerkonzentration klein sind.

Lösungen mit PEO niedrigerer Molmasse ($M_w = 10^4$ g/mol und $3,5 \cdot 10^4$ g/mol) waren so niederviskos, dass die Schernullviskositäten nicht aus Oszillationsexperimenten, sondern aus stetiger Scherung im Bereich von $\dot{\gamma} \sim 0$ bis 100 s^{-1} ermittelt werden musste. Die Messungen hierfür wurden am MARS – Rheometer mit einer Kegel-Platte – Geometrie ($d = 60$ mm, Kegelwinkel $\alpha = 0,017$ rad) durchgeführt.

Messergebnisse der PEO – Proben mit hohem Molekulargewicht

Die Messdaten für PEO – Proben mit hohem Molekulargewicht sind in den Abb. 5.1 am Beispiel von repräsentativen Messkurven für PEO mit $M_w = 10^6$ g/mol bei unterschiedlichen Polymerkonzentrationen dargestellt. Abb 5.1 a zeigt den Verlust- und Speichermodul, Abb. 5.1 b die Viskositätsfunktion.

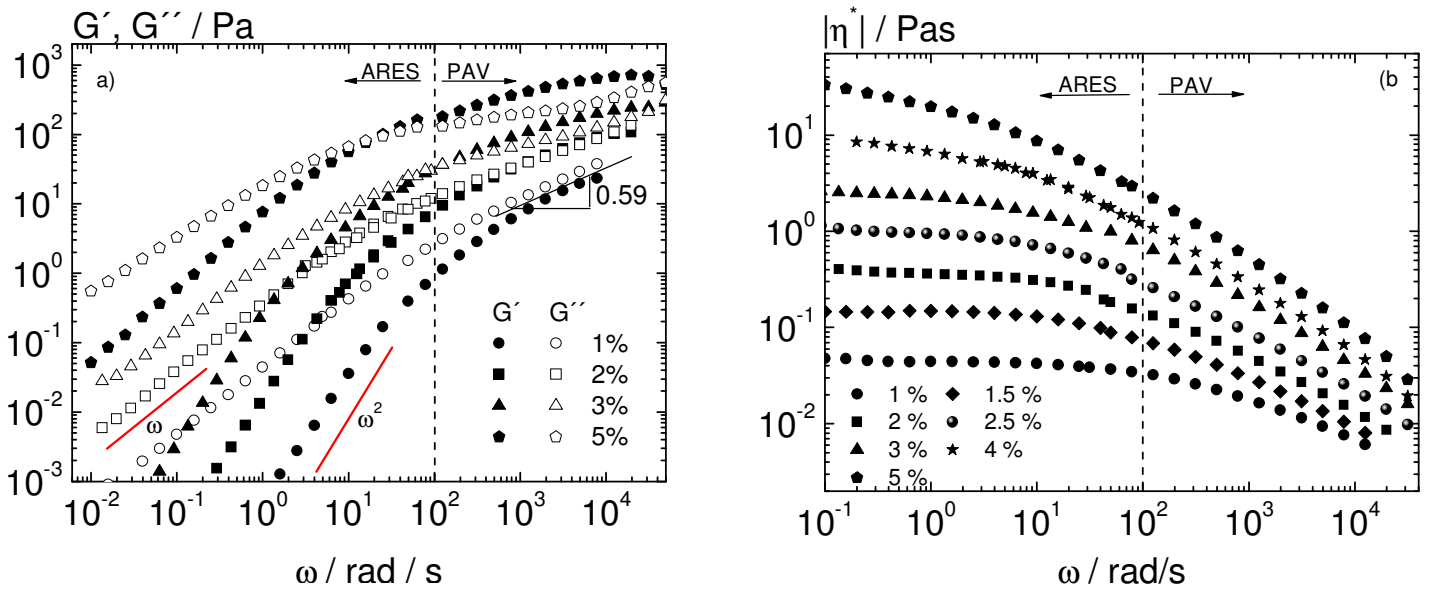


Abb.5.1: Repräsentative Messergebnisse für PEO – Lösungen mit Molekulargewicht $M_w = 10^6$ g/mol bei unterschiedlichen Konzentrationen.

a) Speicher- und Verlustmodul.

b) Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega}$.

Die Daten für Schub- und Speichermodul sowie die daraus folgenden komplexen Scherviskositäten als Funktion der Kreisfrequenz sind für eine Konzentrationsreihe von PEO – Lösungen der Molmasse $M_w = 10^6$ g/mol sind in den Abb. 5.1 zu sehen.

Wie erwartet ist darin zu erkennen, dass die Modulen und damit auch die komplexe Viskosität mit steigender Polymerkonzentration zunehmen. Für $c(\text{PEO}) = 1\%$ nähern sich die G' -, G'' -Kurven im beobachteten Frequenzbereich immer weiter an, schneiden sich jedoch noch nicht. Ab einer Konzentration von $c = 2\%$ schneiden sich die G' -, G'' -Kurven bei einer Kreisfrequenz, die mit zunehmender Polymerkonzentration immer weiter abfällt. Dies deutet darauf hin, dass die Moleküle ab dieser Konzentration damit beginnen, sich zu verhaken. Für $M_w = 10^6$ g/mol weisen die Moduldaten im Bereich von $c(\text{PEO}) \leq 3\%$ eine charakteristische Steigung von $G' \sim \omega^2$ und $G'' \sim \omega$ auf. Hierbei zeigt die Lösung mit einer Konzentration von

1% das typische Zimm – Relaxationsverhalten mit einem Skalierungsexponenten von $\nu = 0,59$ im Hochfrequenzbereich für ein Polymer in einem guten Lösungsmittel. Außerdem ist, wie erwartet, aus den Viskositätsfunktionen mit zunehmender Polymerkonzentration ein zunehmendes scherverdünnendes Verhalten zu beobachten. Ähnliche Resultate erhält man auch für PEO – Lösungen mit der Molmasse $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol. Die charakteristische Scherrelaxationszeit, λ_s , wurde mittels:

$$\lambda_s = \frac{G'}{G''\omega} \quad (5.1)$$

aus dem niederfrequenten Bereich der G' -, G'' - Daten berechnet.

Gleichung (5.1) setzt allerdings voraus, dass die Bedingungen $G' \sim \omega^2$ und $G'' \sim \omega$ erfüllt sind. Dies ist für die Konzentrationen $c > 3\%$ der Molmasse $M_w = 10^6$ g/mol, bzw. für die Konzentrationen $c > 2\%$ der Molmasse $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol nicht der Fall und demzufolge kann auch kein Plateau zur Ermittlung der Schernullviskosität in den untersuchten Frequenzbereichen nachgewiesen werden. Aus diesem Grund konnte die charakteristische längste Relaxationszeit für Molmassen von $M_w = 10^6$ g/mol bis zu einer Konzentration von $c = 3\%$, für Molmassen von $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol bis zu einer Konzentration von $c = 2\%$ ermittelt werden. Wie erwartet steigt λ_s mit zunehmender Polymerkonzentration und Molmasse stark an. Dieses Phänomen wird in Kapitel 6 weiter diskutiert.

Aus den Oszillationssmessungen wurden im Weiteren die Schernullviskositäten ermittelt. Diese sind in Tab. 5.1 dargestellt.

5. Experimentelle Ergebnisse

Tab. 5.1: Physikalische Eigenschaften der vermessenen PEO – Lösungen mit $M_w = 10^4$ g/mol ($c^* = 15,63\%$), $M_w = 3,5 \cdot 10^4$ g/mol ($c^* = 5,68\%$), $M_w = 10^6$ g/mol ($c^* = 0,41\%$, $c_e = 2,48\%$) und $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol ($c^* = 0,24\%$, $c_e = 1,44\%$). Bei allen Versuchen wurde ein Anfangsabstand von 3 mm verwendet. Der Fehler für η_0 wurde mit Hilfe der Standardabweichung aus drei Messungen ermittelt. Für die niedermolekularen PEO – Lösungen wurde ein von $\pm 0,001$ Pas und für die Fadenabbrisszeit t_{ab} bei allen Lösungen ein Fehler von $\pm 0,001$ s angenommen.

M_w / g/mol	c / %	$c[\eta]$ / ml/g	c/c^*	η_0 / Pas	h_f / mm	ε_h	t_{ab} / s	
10.000	1,0	0,16	0,06	0,002	7	0,85	0,006	
	5,0	0,82	0,32	0,007	7	0,85	0,007	
	7,5	1,24	0,50	0,005	7	0,85	0,009	
	10,0	1,65	0,66	0,007	7	0,85	0,009	
	12,0	1,98	0,79	0,01	7	0,85	0,010	
	15,0	2,47	0,99	0,015	7	0,85	0,012	
	20,0	3,30	1,32	0,027	7	0,85	0,013	
	25,0	4,12	1,65	0,046	--	--		
	30,0	4,94	1,98	0,079	--	--		
	50,0	8,24	3,30	0,653	--	--		
35.000	2,0	0,88	0,35	0,003	7	0,85	0,008	
	3,5	1,53	0,61	0,005	7	0,85	0,009	
	5,0	2,19	0,88	0,007	7	0,85	0,011	
	7,5	3,28	1,31	0,015	7	0,85	0,013	
	10,0	4,38	1,75	0,027	7	0,85	0,017	
	15,0	6,57	2,63	0,073	--	--	--	
	30,0	13,13	5,25	5,335	--	--	--	
10^6	1,0	6,0	2,4	$0,05 \pm 0,01$	7	0,85	0,042	
	1,5	9,0	3,7	$0,15 \pm 0,02$	7	0,85	0,127	
	2,0	12,0	4,8	$0,40 \pm 0,04$	7	0,85	0,339	
	2,5	15,0	6,0	$1,00 \pm 0,1$	7	0,85	0,622	
	3,0	17,9	7,2	$2,61 \pm 0,26$	8	0,98	0,837	
	4,0	24,0	9,6		10	1,20	1,213	
	5,0	30,0	12,0		10	1,20	3,210	
	+ SDS	1,0	6,0	2,4	$0,05 \pm 0,01$	7	0,85	0,048
	+ SDS	2,0	12,0	4,8	$0,39 \pm 0,04$	7	0,85	0,388
	$2 \cdot 10^6$	0,5	5,1	2,0	$0,05 \pm 0,01$	7	0,85	0,150
1,0		10,3	4,2	$0,22 \pm 0,02$	7	0,85	0,186	
1,5		15,4	6,2	$1,09 \pm 0,10$	7	0,85	0,924	
2,0		20,5	8,2	$3,80 \pm 0,40$	8	0,98	3,727	
+ SDS		1,0	10,3	4,2	$0,20 \pm 0,02$	7	0,85	0,202
+ SDS		2,0	20,5	8,2	$3,93 \pm 0,40$	7	0,85	3,714

Wässrige PEO – Lösungen mit PEO niedrigem Molekulargewicht

Die Messergebnisse an wässrigen PEO – Lösungen mit niedriger Molmasse sind in Abb. 5.2 dargestellt.

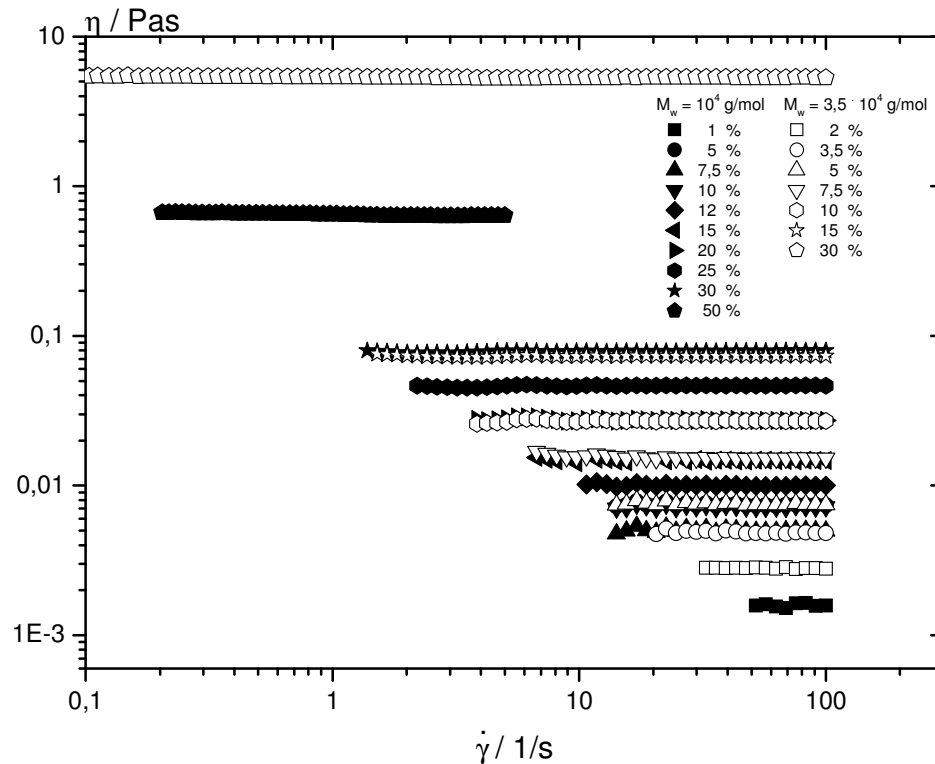


Abb. 5.2: Scherviskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit für PEO – Lösungen niedriger Molmasse.

Wie erwartet nimmt die Scherviskosität mit zunehmender Konzentration und Molmasse der Polymeren zu. Alle in Abb. 5.2 dargestellten Viskositätsfunktionen weisen im aufgenommenen Schergeschwindigkeitsbereich vor allem aufgrund der niedrigen Molmasse aber auch aufgrund des geringen Polymeranteils in der wässrigen Lösung idealviskoses Verhalten auf.

Abb. 5.3 zeigt die Schernullviskosität für PEO – Lösungen mit Molmassen von $M_w = 10^4$, $2 \cdot 10^4$, $3,5 \cdot 10^4$, 10^6 und $2 \cdot 10^6$ g/mol unterschiedlicher Konzentration als Funktion der intrinsischen Viskosität $c[\eta]$. Zur Berechnung von $c[\eta]$ wurde die Beziehung

$$[\eta] = 1,25 \cdot 10^{-4} M_w^{0,78} \quad (5.2)$$

für $M_w \geq 10^4$ g/mol verwendet (Bailey 1976).

Die Überlappungskonzentration c^* wurde mit Hilfe von

$$c^* = \frac{2,5}{[\eta]} \quad (5.3)$$

berechnet.

Die hier untersuchten Lösungen decken einen breiten Konzentrationsbereich vom verdünnten Regime ($c < c^*$), über halbkonzentrierte Lösungen, bei denen sich die Moleküle überlappen, jedoch nicht verhaken ($c^* < c < c_e$) bis hin zu konzentrierten Lösungen, bei denen die Polymermoleküle verhakt sind ($c > c_e$). Es werden die bekannten Skalierungsbeziehungen $\eta_0 \sim c^\alpha$ mit $\alpha = 1, 2$, und $14/3$ für die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche gefunden, die in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen vorangegangener Arbeiten liegen (Rubinstein 2003). Somit sind die Proben scherrheologisch vollständig charakterisiert. Diese Daten dienen im Weiteren als Referenz für die Diskussion der Dehnexperimente und der Tintenstrahldruckversuche.

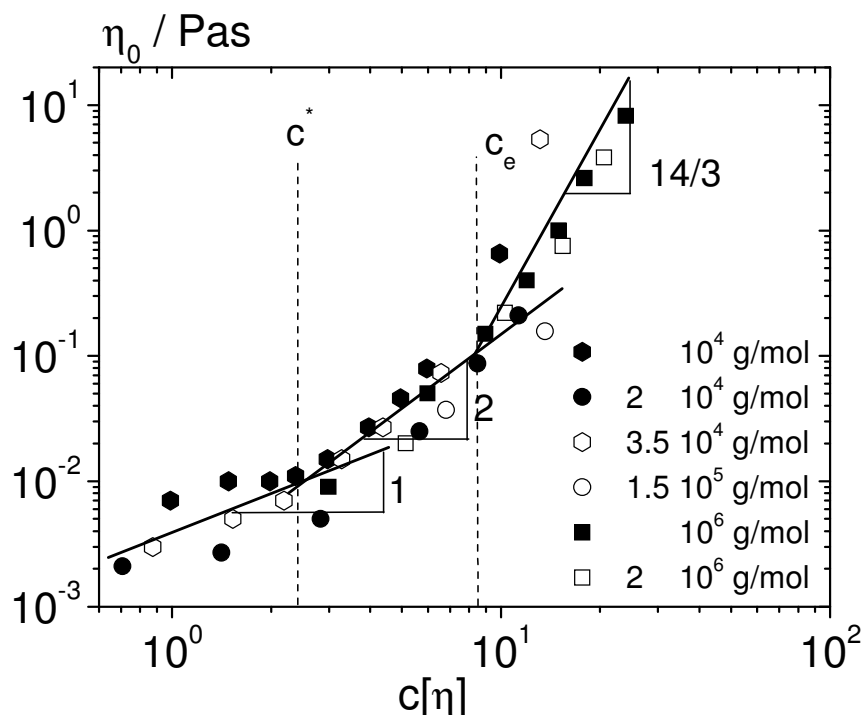


Abb. 5.3: Konzentrationsabhängigkeit der Schernullviskositäten unterschiedlicher PEO – Lösungen mit M_w zwischen 10.000 und 2000.000 g/mol. Die Proben mit 20.000 g/mol und 150.000 g/mol wurden extern vorbereitet. Eine ausführliche rheologische Charakterisierung dazu lässt sich in (Rathgeber 2009) finden.

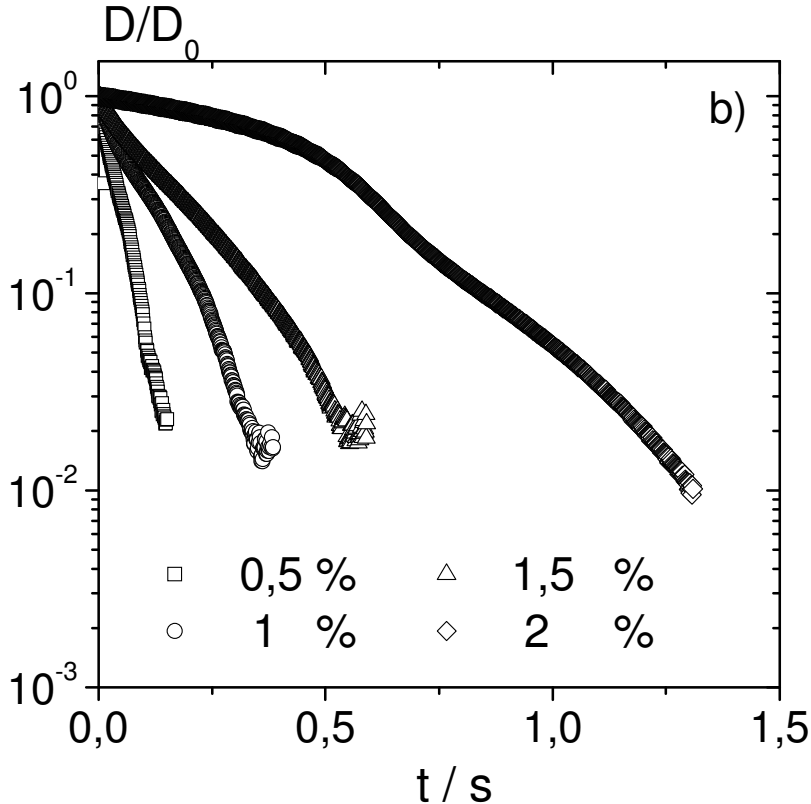
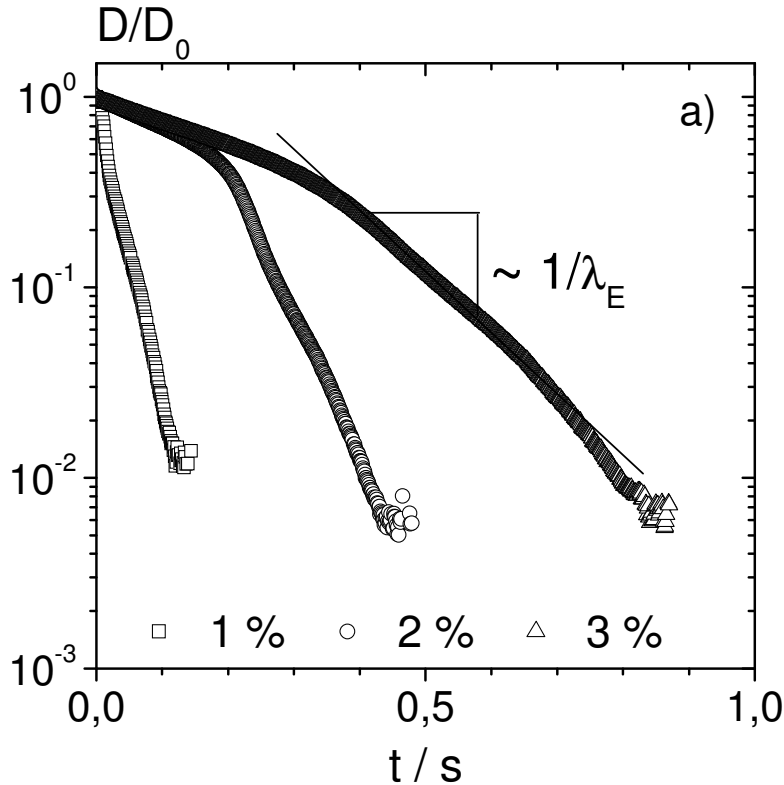
5.1.2 CaBER – Messungen an Polyethylenoxid – Lösungen

Dehnrheologische Messungen wurden am CaBER 1 – Rheometer (Thermo Haake, Deutschland) bei Raumtemperatur ($T = 20^\circ \text{C}$) durchgeführt. Der Durchmesser beider Messplatten betrug 6 mm. Aus vorangegangenen Experimenten ging hervor, dass sowohl Veränderungen der Dehnzeit als auch des Endabstandes keinen Einfluss auf das Fadenverdünnungsverhalten hatten. Daher wurden die Messbedingungen den jeweiligen Proben auf Basis der Schernullviskositäten so angepasst, dass die Platten innerhalb von 40 ms bei konstanter Geschwindigkeit von einem Anfangsabstand von 3 mm auf einen Endabstand zwischen 7 und 10 mm gebracht wurden (Details s. Tabelle 5.1).

Proben mit hohem Molekulargewicht

Die untersuchten hochmolekularen PEO – Lösungen bilden im CaBER – Experiment stabile Flüssigkeitsfäden aus, die mit Ausnahme der Regionen nahe an den Endplatten, nach kurzer Induktionszeit von zylindrischer Gestalt sind.

Der Anfangsdurchmesser des Fadens im Filamentmittelpunkt, D_0 , wird hauptsächlich durch die Verhältnisse von Anfangsabstand und Endabstand der Platten h/h_0 kontrolliert. Die zeitliche Entwicklung des Fadendurchmessers ist für Molmassen von $M_w = 10^6 \text{ g/mol}$ in Abb. 5.4 aufgetragen. Daraus ist zu erkennen, dass die Fadenlebensdauer mit zunehmender Polymerkonzentration bzw. Molmasse stark zunimmt. Bei allen untersuchten PEO – Proben brechen die Filamente unter Bildung einer sog. Perle – auf – Kette – Struktur auf. Abhängig von der Konzentration der PEO – Lösung tritt diese Struktur bei einem Durchmesser Verhältnis im Bereich von $D/D_0 = 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ auf. Für Konzentrationen von $c \leq 3\%$ tritt in der Zeit zwischen Induktion und o.g. Instabilitäten ein Übergangsbereich auf, in dem der zeitlichen Verlauf der Fadenverjüngung exponentiell beschrieben werden kann. In diesem Bereich wird die charakteristische Dehnrelaxationszeit, λ_E , nach Gleichung (2.77) bestimmt.



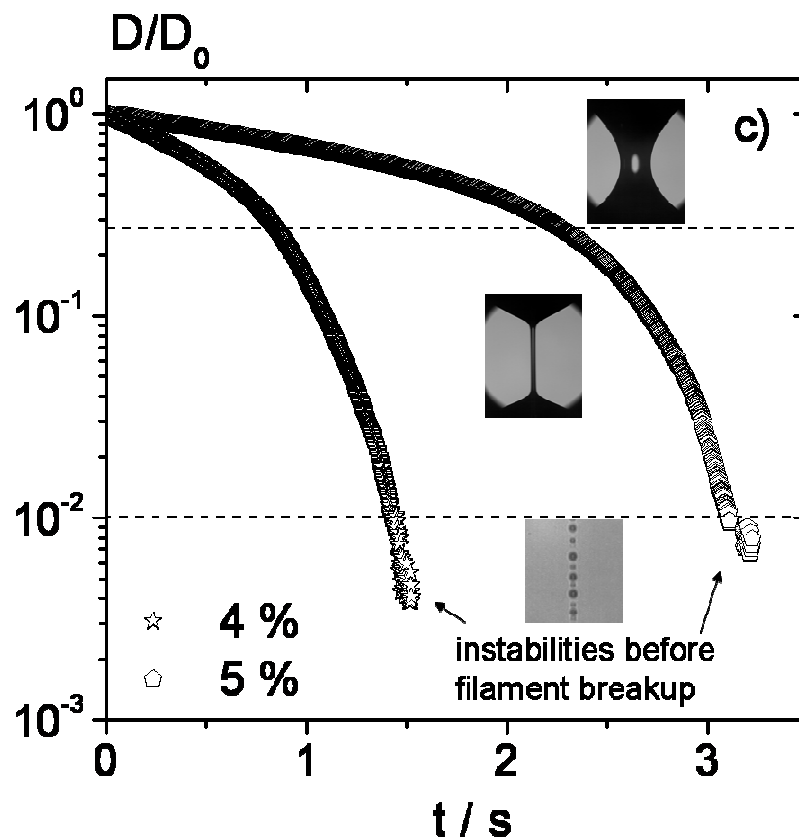


Abb. 5.4: Normierter Fadendurchmesser im CaBER – Experiment für PEO – Lösungen. Die Zeit $t = 0$ ist definiert als die Zeit, bei der die obere Platte ihre Endposition erreicht hat.

- a) $M_w = 10^6$ g/mol und $c = 1\%, 2\%, 3\%$
- b) $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol und $c = 0.5 - 2\%$
- c) $M_w = 10^6$ g/mol und $c = 4\%, 5\%$

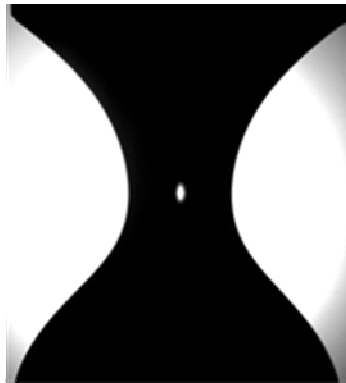
Bilder der charakteristischen Fadenkontur sind in Abb. c) zu sehen. Die unterschiedlichen Stadien der Fadenverjüngung sind durch gestrichelte Linien voneinander getrennt.

Für Konzentrationen $> 3\%$ zeigen die Flüssigkeitsfäden immer noch eine zylindrische Fadenkontur, jedoch tritt keine exponentielle Verjüngung der Fäden mehr auf. Die Bedingungen zur Erfüllung von Gleichung 2.72 sind somit nicht mehr gegeben, folglich kann die charakteristische Relaxationszeit in Dehnung für höhere Konzentrationen nicht bestimmt werden.

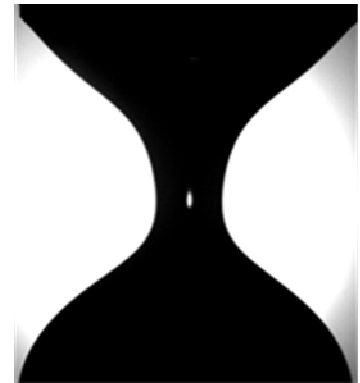
Proben mit niedrigem Molekulargewicht

Auf Grund der geringen Viskositäten der niedermolekularen Proben, die für Inkjetprinting – Versuche verwendet wurden, und der damit verbundenen kurzen Fadenlebensdauer, war es im CaBER – Experiment per Bildanalyse nicht möglich, die Fadenlebensdauer mit der Bildverarbeitungssoftware zu ermitteln. Auch eine Bestimmung mit dem Lasermikrometer

wäre zu ungenau gewesen, da die Filamente nie in der Fadenmitte, sondern meistens am unteren Ende des Fadens aufbrachen. Aus diesem Grund sind in Abb. 5.5 und Abb. 5.6 exemplarische Fadenkonturen zweier PEO – Lösungen bei gleicher Konzentration, jedoch mit unterschiedlichen Molmassen zu sehen.



$t = 0$ ms



$t = 4,5$ ms

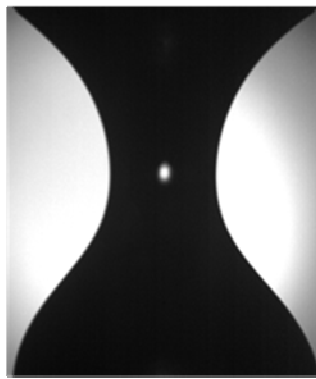


$t = 7,5$ ms

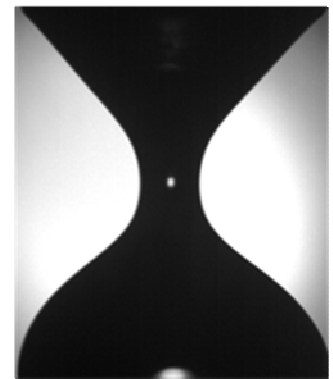


$t = 9$ ms

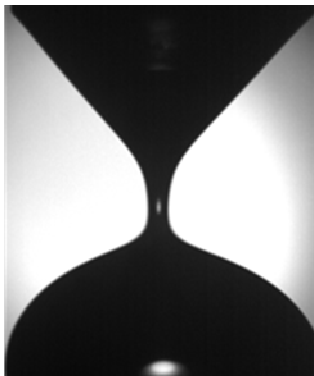
Abb. 5.5: Fadenprofile einer PEO – Lösung der Molmasse $M_w = 10^4$ g/mol und $c = 10$ %.



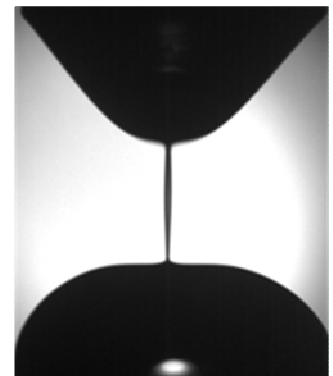
t = 0 ms



t = 8 ms



t = 13 ms



t = 16 ms

Abb. 5.6: Fadenprofile einer PEO – Lösung der Molmasse $M_w = 3,5 \cdot 10^4$ g/mol, $c = 10\%$.

Auch hier nimmt die Fadenlebensdauer mit zunehmender Polymerkonzentration und Molmasse zu. Dies wird in Abb. 5.7 gezeigt, wo die Fadenabrisszeiten gegen das Produkt aus Schernullviskosität und Anfangs – Henckydehnung ϵ aufgetragen wurden. Hierbei lassen sich zwei Bereiche mit niedermolekularem bzw. hochmolekularem PEO klar durch die Steigung der Fadenlebensdauern abgrenzen. Diese beträgt für niedrige Viskositäten im Molmassenbereich von $10^4 - 3,5 \cdot 10^4$ g/mol $\epsilon = 0,3$ und für höhere Viskositäten im Bereich von $10^6 - 2 \cdot 10^6$ g/mol $\epsilon = 3,3$. Es erfolgt also für geringe Viskositäten zunächst ein langsamer Anstieg der Fadenabrisszeiten. Mit zunehmender Molmasse und daraus resultierender höherer Viskosität nimmt auch die Fadenabrisszeit deutlicher zu. Die Fadenabrisszeiten aller untersuchten niedermolekularen PEO – Lösungen lagen unter 15 ms, die hier untersuchten hochmolekularen Lösungen erreichten eine Fadenabrisszeit von mindestens 42 ms. Wie auch bei den hochmolekularen PEO – Lösungen verjüngen sich die Filamente mit der Zeit immer weiter, jedoch ohne eine vollständige zylindrische Fadenkontur anzunehmen. Schließlich schnüren sie am unteren Ende des Fadens ein und reißen ab. Aufgrund der kurzen Lebensdauer und der nichtzylindrischen Fadenkontur war es nicht

möglich, die Relaxationszeit der hier verwendeten PEO – Lösungen in Dehnung zu bestimmen.

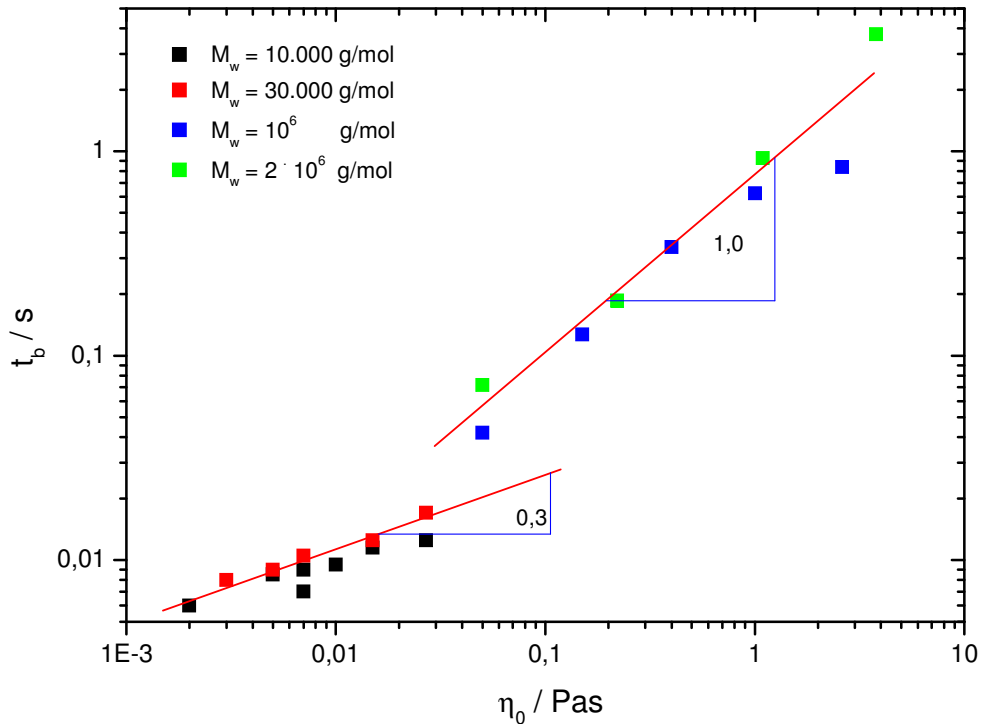


Abb. 5.7: Fadenabrisszeiten gegen Produkt aus Schernullviskosität und Anfangs – Henckydehnung.

Vergleich zwischen Hoch- und Niedermolekulargewichtsproben

Wie in den Abb. 5.3 sowie der Tabellen 5.1 zu entnehmen ist, ändern sich zwar in Abhängigkeit von Konzentration und Molmasse die Schernullviskositäten und Relaxationszeiten, die Oberflächenspannung verbleibt jedoch bei allen gemessenen Proben ohne SDS – Zusatz im Bereich zwischen ca. $\Gamma = 54 - 61 \text{ mN/m}$. Diese Werte entsprechen den von Cao und Kim (Cao 1994) gemachten Beobachtungen.

5.1.3 Vergleich zwischen Scher- und Dehnrelaxationszeiten halbverdünnter und konzentrierter PEO – Lösungen

Bei Proben der Molmasse von 10^6 g/mol und einer Konzentration von $c < 3\%$ tritt im CaBER – Experiment zwischen Induktion und Fließinstabilitäten kurz vor Fadenabriss ein Übergangsbereich auf, in dem der zeitliche Verlauf der Fadenverjüngung durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden kann. In diesem Bereich wird die Dehnrelaxationszeit mit Hilfe von Gleichung (2.77) bestimmt. Für Konzentrationen von $c > 3\%$ behalten die Filamente im Übergangsbereich immer noch ihre zylindrische Gestalt, jedoch ist ein exponentieller Verlauf der Fadenverjüngung nicht mehr zu erkennen. Somit kann die Dehnrelaxationszeit für höhere Konzentrationen in diesem Molmassenbereich nicht mehr ermittelt werden. Ähnliche Resultate wurden auch für Lösungen der Molmasse $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol beobachtet. In diesem Fall wurden eine exponentielle Fadenverjüngung bis zu einer Konzentration von $c = 2\%$ und darüber hinaus komplexere Abfälle des Durchmessers mit der Zeit beobachtet. Dieser Befund korrespondiert mit den Resultaten, die für die Scherrelaxationszeiten bei oszillatorischer Scherung, abhängig von der Molmasse des Polymers, für Konzentrationen von $c = 3\%$ für $M_w = 10^6$ g/mol bzw. $c = 2\%$ für $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol bestimmt wurden. Ein Vergleich der charakteristischen Relaxationszeiten in Scherung und Dehnung ist in Abb. 5.8 für PEO – Lösungen mit $M_w = 10^6$ g/mol und $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol dargestellt. Hierbei wurden charakteristische Steigungen von $\lambda_S \sim c^{(8/3)}$ und $\lambda_E \sim c^{(4/3)}$ gefunden. Alle in dieser Arbeit ermittelten Relaxationszeiten können Tab. 5.2 entnommen werden.

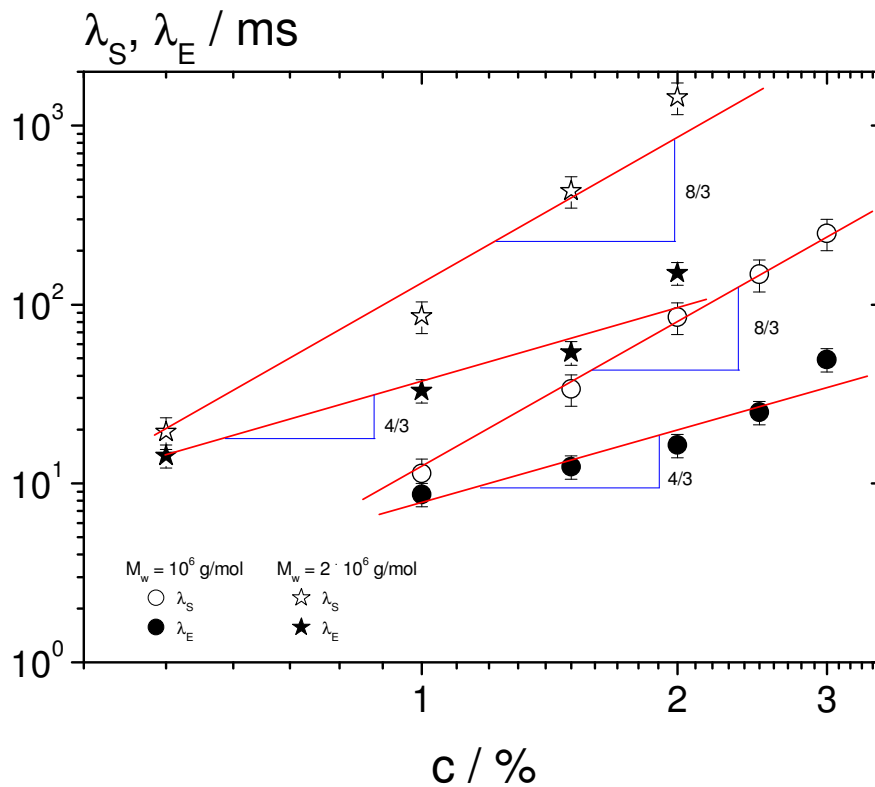


Abb. 5.8: λ_E und λ_S gegen die Konzentration für $M_w = 10^6$ g/mol und $2 \cdot 10^6$ g/mol.

Bemerkenswert ist, dass für die hier untersuchten Lösungen bei oszillatorischer Scherung immer höhere Relaxationszeiten gefunden wurden, als im Dehnexperiment. Wie aus Abb. 5.9 zu erkennen ist, nimmt das Verhältnis λ_E/λ_S mit zunehmender Konzentration und Molmasse ab. Dabei beträgt die Steigung der Ausgleichsgeraden $\lambda_E/\lambda_S \sim c^{-4/3}$. Bei Konzentrationen in Nähe der Übelappungskonzentration c^* liegt das Verhältnis λ_E/λ_S in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an Polystyrol – Boger – Fluiden (Anna 2001) und wässrigen PEO – Lösungen (Oliveira 2006) mit $c = c^*$ nahe am Wert Eins. Der starke Abfall des Verhältnisses λ_E/λ_S mit $c[\eta]$ ist vermutlich auf das starke nichtlineare Verhalten bei großen Deformationen im CaBER – Experiment für Konzentrationen $c \gg c^*$ zurückzuführen, dies gilt jedoch nicht für verdünnte Lösungen, die auch bei hohen Deformationen newtonsches Fließverhalten zeigen.

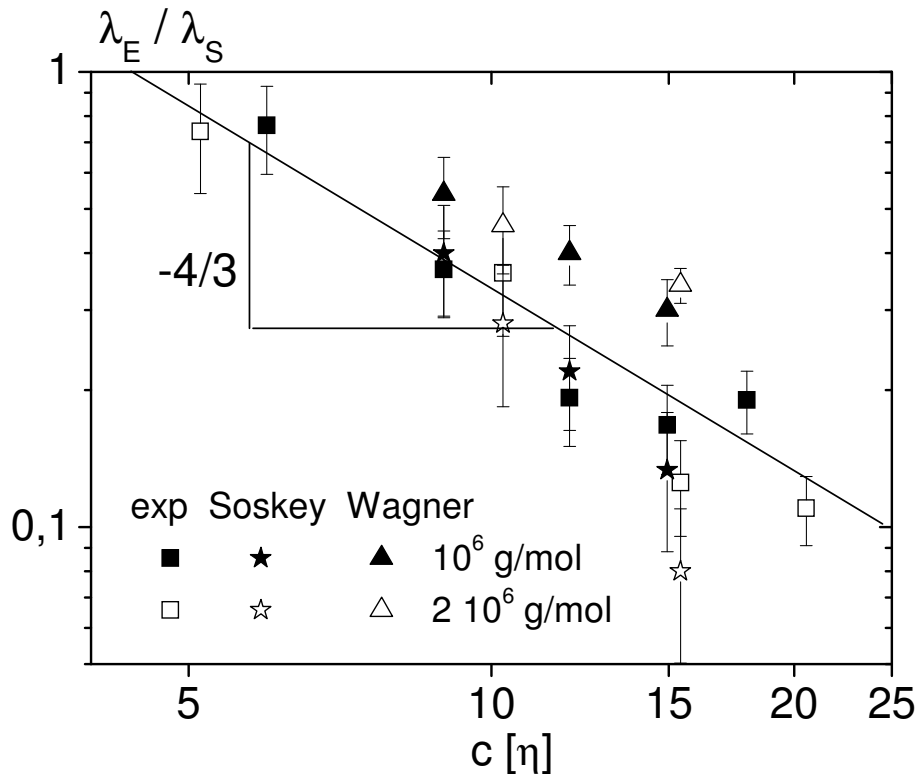


Abb. 5.9: Verhältnis λ_E/λ_S gegen Konzentration multipliziert mit intrinsischer Viskosität für Lösungen mit $M_w = 10^6$ g/mol und $2 \cdot 10^6$ g/mol. Experimentell bestimmte Werte werden hier mit den auf Basis des Wagner- bzw. Soskeymodells berechneten Werten verglichen, wobei die Daten für λ_S aus den Experimenten übernommen wurden.

Alle in dieser Arbeit untersuchten PEO – Lösungen zeigten unabhängig von Konzentration oder Molmasse, dass der Fadenabriss durch das Auftreten einer Fließinstabilität induziert wurde, die schließlich (wie in Abb.5.3c gezeigt) in einer Perle-auf-Kette – Struktur resultierte. Für viskoelastische Flüssigkeiten wurde dieses Phänomen erstmalig durch (Goldin 1969) beschrieben seitdem intensiver studiert (z.B. (Chang 1999); (Christanti 2001a+b); (Oliveira 2005) und (Oliveira 2006)). Für PEO – Lösungen mit $c \approx c^*$ konnte direkt gezeigt werden, dass die Perle-auf-Kette – Struktur von einer fließinduzierten Phasenseparation begleitet wird: das Lösemittel wird hierbei in den Perlen angereichert, während die Filamente, die die Perlen miteinander verbinden, hauptsächlich aus verreckten Polymerketten bestehen (Sattler 2008). Davon ausgehend ist zu erwarten, dass bei Konzentrationen $c > c^*$ die Perle-auf-Kette – Struktur erst Recht durch Phasenseparation erzeugt wird. In Abb. 5.10 ist der Durchmesser der Hauptperlen als von Funktion von $c[\eta]$ aufgetragen. In dieser Abbildung ist auch ein Bild der Perlenstruktur für $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol und $c = 2\%$ zu sehen. Offensichtlich variiert der

Tropfendurchmesser nur in einem sehr engen Bereich zwischen 5 und 10 μm und scheint mit steigendem $c[\eta]$ geringfügig zu zunehmen.

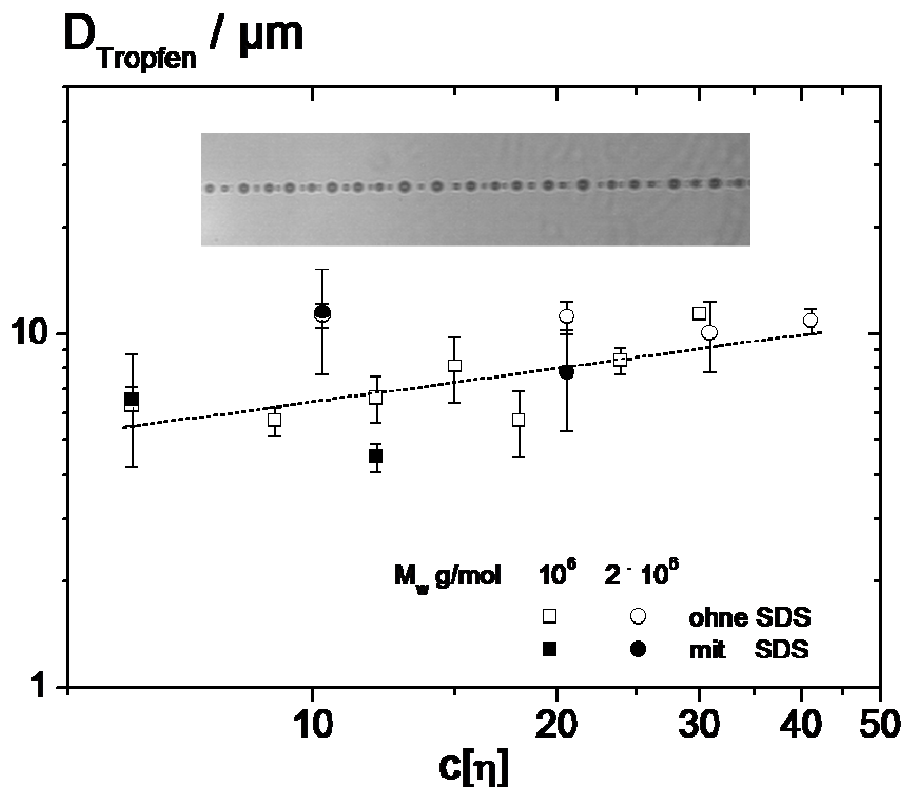


Abb. 5.10: Perlengröße nach Fadenabriss für PEO – Lösungen mit $M_w = 10^6$ g/mol und $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol.

Dies ist bemerkenswert, da die Viskosität der Lösung und die damit korrespondierende Ohnesorgezahl:

$$\text{Oh}^{-1} = \frac{\sqrt{d\rho\Gamma}}{\eta_0} \quad (5.4)$$

welche gewöhnlich zur Charakterisierung des Abrissverhaltens von Fluidfäden- oder Strahlen verwendet wird, über drei Größenordnungen im untersuchten $c[\eta]$ – Bereich variiert. Ebenso nimmt die Deborahzahl, $De = \lambda_s \cdot \dot{\epsilon}$ (Anna 2001), die für den Fadenabriss von viskoelastischen Flüssigkeiten relevant ist, von 1 bis 10 zu. Schließlich wurde in dieser Arbeit auch noch die Oberflächenspannung und damit die Kapillarzahl, $Ca = \eta \dot{\epsilon} D/\Gamma$, durch die Zugabe von SDS um den Faktor 3/5 variiert. Auch dies scheint keinen signifikanten Effekt auf das Auftreten der Perlen-auf-Kette – Struktur zu haben. Diese Resultate unterstützen die These, dass die Strukturbildung für Konzentrationen $c > c^*$ durch fließinduzierte

Phasenseparation kontrolliert sein könnte, die hauptsächlich durch die Gesamtdeformation bestimmt wird, die der Faden während der Ausdehnung erfährt (Sattler 2008).

5.1.4 Anwendung der Dämpfungsfunktion auf das Relaxationsverhalten von PEO - Lösungen

In dieser Arbeit wurde versucht, die in Abschnitt 5.1.3 dargestellten Unterschiede zwischen der Relaxationszeit in Scherung und der Relaxationszeit in Dehnung durch Anwendung einer einfachen, Integralgleichung, die eine Dämpfungsfunktion enthält und für die nichtlineare Antwort steht, zu erklären (Details zur Berechnung s. Anhang). Im Grenzbereich der großen Deformationen resultiert dieser Ansatz in einem linearen Verhältnis zwischen λ_E und λ_S , welches in den Gleichungen (2.101) und (2.102) für das Soskey- bzw. für das Wagnermodell angegeben ist. Die Parameter b und n wurden für die Konzentrationen $c < c_e$ aus den Daten der stetigen Scherung gewonnen. Nur in den Fällen, bei denen die Fadenverjüngung durch eine einzelne Relaxationszeit in Dehnung, λ_E , beschrieben werden kann, macht eine Analyse des Verhältnisses λ_E/λ_S Sinn. Für diese Lösungen ist $G(s)$ durch das Zimm – Modell gut repräsentiert. Mit Hilfe der Cox-Merz – Regel können die Parameter b und n aus der in Abb. 5.1 dargestellten Viskositätsfunktion ermittelt werden. Solange die Bedeutung der Nichtlinearitäten mit steigender Konzentration zunimmt, nimmt das Verhältnis λ_E/λ_S mit zunehmender Konzentration ab. Abb. 5.9 vergleicht die λ_E/λ_S – Werte, die direkt aus den Scher- und Dehnexperimenten erhalten wurden mit den auf Basis der Dämpfungsfunktionen nach Soskey (Gleichung (2.101)) und Wagner (Gleichung (2.102)) berechneten Werten, wobei in diesem Fall λ_S aus den Scherexperimenten übernommen wurde. Offensichtlich trifft die einfache Annahme einer faktorisierten Integralgleichung, die eine Dämpfungsfunktion beinhaltet, den richtigen Trend eines mit zunehmender Konzentration abfallenden λ_E/λ_S – Verhältnisses. Die auf dem Soskeymodell basierenden Vorhersagen stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein, während die mit Hilfe des Wagnermodells berechneten λ_E/λ_S – Werte leicht über den experimentellen Befunden lagen.

Alle in dieser Arbeit ermittelten Größen für die PEO – Lösungen hohen Molekulargewichtes sind in Tab. 5.2 dargestellt.

5. Experimentelle Ergebnisse

Tab. 5.2: Rheologische Eigenschaften hochmolekularen PEO – Lösungen mit $M_w = 10^6$ g/mol ($c^* = 0,41\%$, $c_e = 2,48\%$) und $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol ($c^* = 0,24\%$, $c_e = 1,44\%$). Der Fehler der Oberflächenspannung beträgt ± 1 mN/m, die Fehler für η_0 , λ_E und λ_S wurde mit Hilfe der Standardabweichung aus drei Messungen ermittelt. Die Power-law – Exponenten n und b für die Dämpfungsfunktionen nach Soskey und Wagner wurden aus stetigen Scherexperimenten für Lösungen bestimmt, für die das Zimm – Modell angewendet werden kann. Der Fehler für n und b beträgt $\pm 0,02$.

M_w / g/mol	c / %	c[η] / ml/g	c/c*	c/c _e	Γ / mN/m	η_0 / Pas	λ_S / ms	λ_E / ms	b / -	n / -	
10^6	1,0	6,0	2,4	0,4	61,2	$0,05 \pm 0,01$	$11,4 \pm 2,3$	$8,7 \pm 1,3$			
	1,5	9,0	3,7	0,6	61,3	$0,15 \pm 0,02$	$33,7 \pm 6,7$	$12,4 \pm 1,9$	0,45	0,23	
	2,0	12,0	4,9	0,8	62,2	$0,40 \pm 0,04$	85 ± 17	$16,4 \pm 2,5$	0,60	0,30	
	2,5	15,0	6,1	1,0	63,7	$1,00 \pm 0,1$	147 ± 29	$24,7 \pm 3,7$	0,65	0,35	
	3,0	17,9	7,3	1,2	53,7	$2,61 \pm 0,26$	250 ± 50	$49,3 \pm 7,4$			
	4,0	24	9,8	1,6	55,4						
	5,0	30	12,2	2,0	56,3						
+ SDS	1,0	6,0	2,4	0,4	38,5	$0,05 \pm 0,01$	$12,2 \pm 2,4$	$9,6 \pm 1,4$			
+ SDS	2,0	12,0	4,9	0,8	38,2	$0,39 \pm 0,04$	68 ± 14	$16,3 \pm 2,4$			
$2 \cdot 10^6$	0,5	5,1	2,1	0,3	62,2	$0,05 \pm 0,01$	$19,4 \pm 3,9$	$14,3 \pm 2,1$			
	1,0	10,3	4,2	0,7	65,7	$0,22 \pm 0,02$	86 ± 17	$32,8 \pm 4,9$			
	1,5	15,4	6,3	1,0	62,8	$1,09 \pm 0,10$	431 ± 86	$53,8 \pm 8,1$	0,54	0,27	
	2,0	20,5	8,3	1,4	65,2	$3,80 \pm 0,40$	1438 ± 287	150 ± 22	0,69	0,33	
	+ SDS	1,0	10,3	4,2	0,7	38,5	$0,20 \pm 0,02$	93 ± 19	$25,6 \pm 3,8$		
	+ SDS	2,0	20,5	8,3	1,4	37,0	$3,93 \pm 0,40$	1319 ± 264	138 ± 21		

5.1.5 Korrelation der CaBER – Messungen mit Fadenabriss und Tropfenbildung beim Inkjet – Printing

Wässrige PEO – Lösungen finden auch in technischen Anwendungen, z.B. als Verdicker in Inkjet- und Coatingprozessen Verwendung. In dieser Arbeit sollte daher das Verhalten von verdünnten PEO – Lösungen beim Inkjet – Versuch charakterisiert und mit dem Fadenabrissverhalten und dem Fadenprofil im CaBER – Experiment korreliert werden. Außerdem sollten für den am Institut für Nanotechnologie (INT) des Karlsruher Institutes für Technologie befindlichen Drucker Einstellungen gefunden werden, aus denen sich die Druckbarkeit für Polymerlösungen direkt ableiten lässt.

Das in dieser Arbeit verwendete Druckprofil bestand daraus, dass die zuvor eingestellte Spannung für $3,7 \mu\text{s}$ an die Druckeinheit angelegt wurde. Dieser Vorgang wiederholte sich solange alle $7,8 \mu\text{s}$ bis genug Aufnahmen mit der Dropwatch – Einheit aufgezeichnet waren. Wie Abb. 5.13 zeigt ließen sich mit dem in dieser Arbeit verwendeten Druckprofil PEO – Lösungen, die aus Polymeren mit den Molmassen $M_w = 10^4 \text{ g/mol}$ und $M_w = 3,5 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$ angesetzt waren, bis zu einer reziproken Ohnesorgezahl $\text{Oh}^{-1} = 2,47$ drucken, die gemäß Gleichung (5.4) berechnet wurde.

Für D wurde hier der Durchmesser der im Druckkopf verwendeten Kapillare, der $25 \mu\text{m}$ betrug, eingesetzt. Als Dichte ρ wurde konstant $1,0 \text{ g/ml}$ angenommen. Alle getesteten Polymerlösungen, die o.g. Grenzwert überschritten, verstopften den Druckkopf. Da alle Parameter außer η_0 konstant sind, ist $\text{Oh}^{-1} \sim \eta_0^{-1}$.

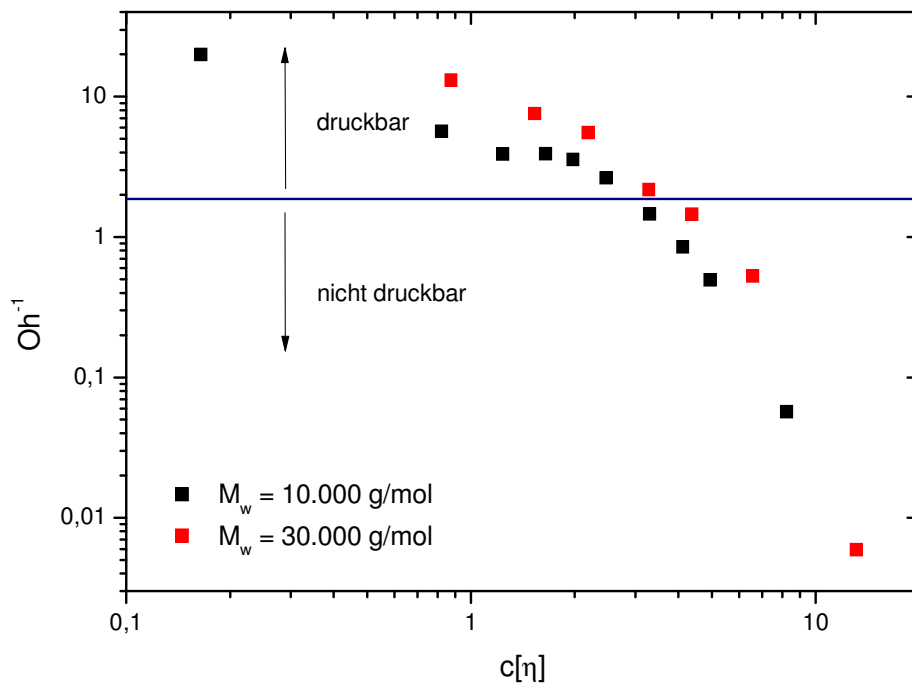
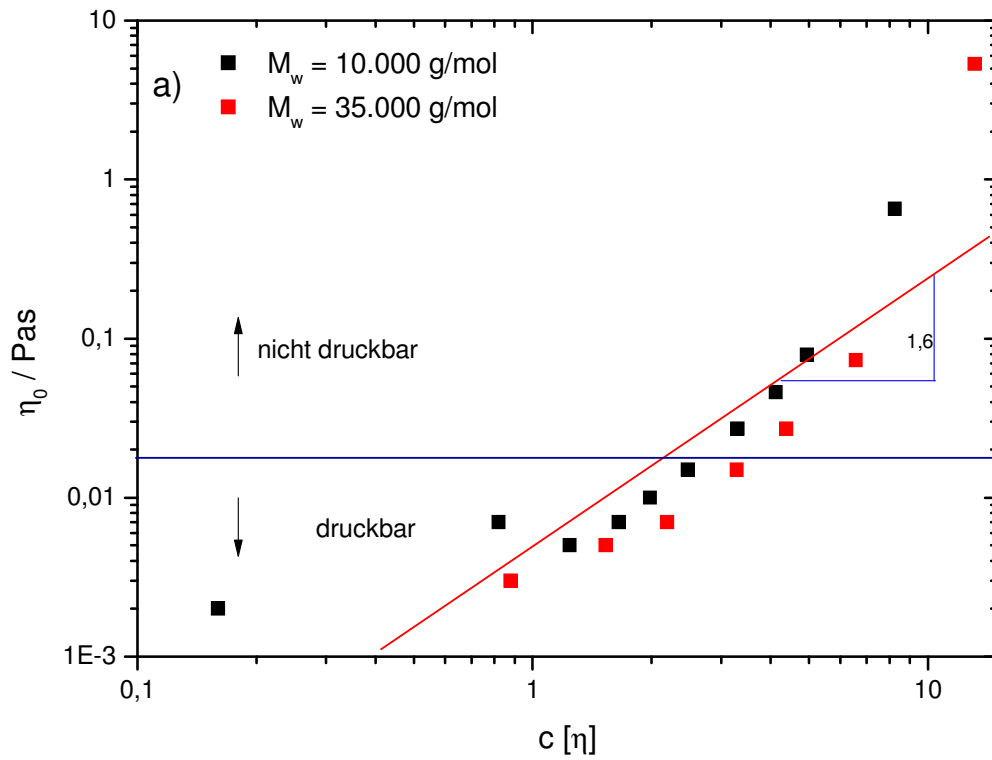


Abb. 5.13: a) Schernullviskosität gegen Produkt aus Konzentration und intrinsischer Viskosität.

b) Reziproke Ohnesorgezahl gegen Produkt aus Konzentration und intrinsischer Viskosität.

Polymerlösungen oberhalb der blauen Linie ließen sich drucken.

Aus den gewonnenen Daten ist zu erkennen, dass die Viskosität und damit verbunden die Molmasse sowie die Kettenlänge des Polymers entscheidenden Einfluss auf die Druckbarkeit der Polymerlösungen nehmen. Im CaBER – Experiment konnte mit Erhöhung der Polymerkonzentration eine zunehmende Stabilisierung des zylindrischen Fadenprofils erreicht werden. PEO – Lösungen, bei der die Polymerkonzentrationen so hoch waren, um eine vollständige zylindrische Fadenstruktur zu gewährleisten, ließen sich allerdings nicht mehr drucken.

In Abb. 5.14 sind die Tropfenprofile von zwei verschiedenen PEO – Lösungen dargestellt. Beide Tropfen weisen bei unterschiedlicher Molmasse und gleicher Konzentration eine identische Kontur auf. Nach dem Herausschleudern des Tropfens aus der Kapillare bildet sich ein Ausläufer, welcher schnell an Länge gewinnt und bei Erreichen der Sichtfeldgrenze an seinem Ende einen Satellitentropfen auszubilden scheint. Ferner geht aus den Abb. 5.14a und 5.14b hervor, dass nicht nur die Tropfengeschwindigkeit mit zunehmender Molmasse und Konzentration des Polymers abnimmt, sondern auch die Größe des Satellitentropfens zunimmt. Für eine genauere Vermessung des Fluidtropfens war die Kameraauflösung nicht ausreichend genug, so dass in dieser Arbeit nur qualitative Ergebnisse präsentiert werden können.

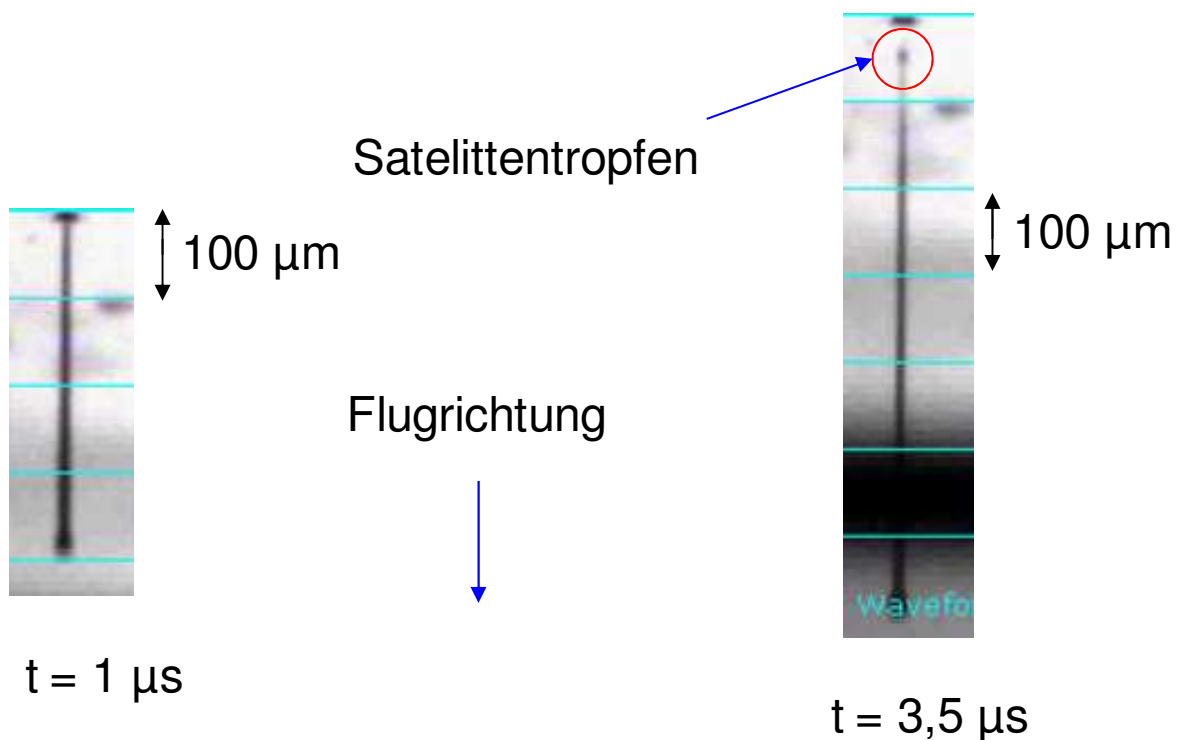


Abb. 5.14a: Tropfenprofil einer PEO – Lösung der Molmasse 10^4 g/mol bei einer Konzentration von $c = 10\%$.

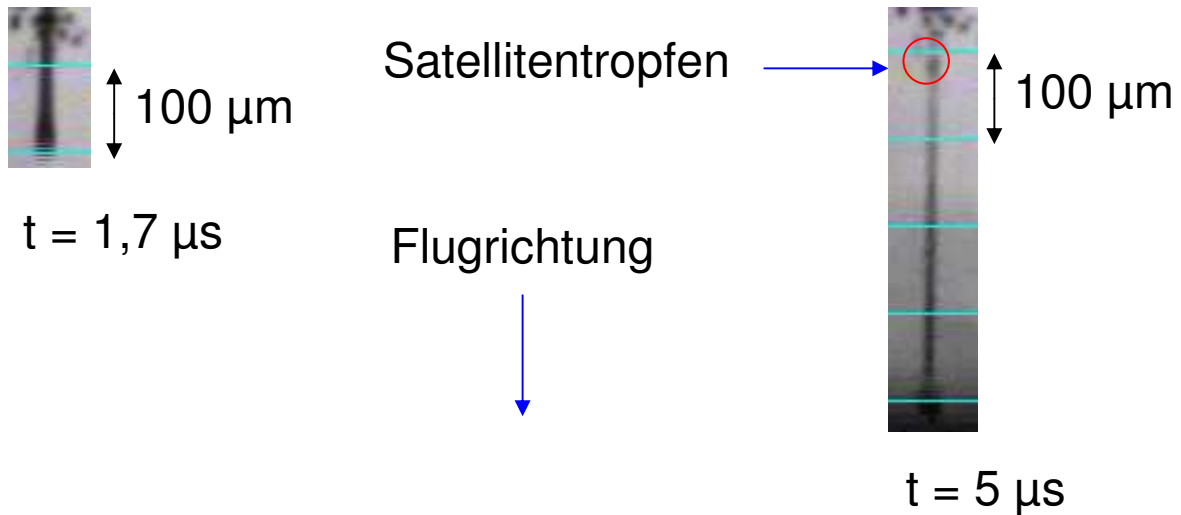


Abb. 5.14b: Tropfenprofil einer PEO – Lösung der Molmasse $3,5 \cdot 10^4$ g/mol bei einer Konzentration von $c = 10\%$.

In Abb. 5.15 ist die Tropfengeschwindigkeit im Druckversuch als Funktion des Produktes von Konzentration und intrinsischer Viskosität dargestellt. Diese lag bei dem verwendeten Druckprofil und einer Spannung von 40 V zwischen 0,9 und 4,5 m/s, während sich, wie in Abb. 5.14 bereits gezeigt, die wesentliche Struktur des Flüssigkeitstropfens nicht änderte.

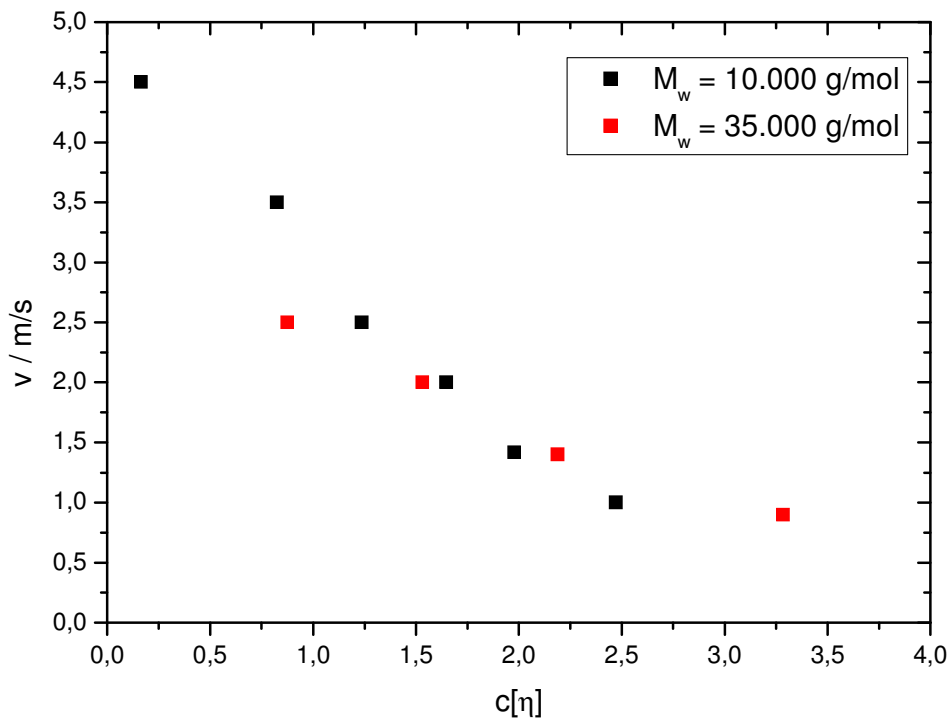


Abb. 5.15: Tropfengeschwindigkeit bei 40 V gegen Produkt aus Konzentration und intrinsischer Viskosität.

5.2 Silikonölmischungen

5.2.1 Oszillatorische Scherexperimente

Im Gegensatz zu den untersuchten PEO – Lösungen erstreckt sich der newtonsche Bereich für Silikonöle zu höheren Scherraten bzw. Frequenzen. Im Zuge dieser Arbeit wurde mit Hilfe von PDMS – Mischungen unterschiedlicher Molmassen versucht, eine den PEO – Lösungen ähnliche Viskosität und eine ähnlich niedrige Frequenz der einsetzenden Scherverdünnung zu erreichen. Durch Abmischen von hochmolekularem PDMS mit niedermolekularen Polymerketten unterhalb des Entanglementmolekulargewichtes kann die kritische Scherrate bzw. Frequenz für das Einsetzen der Scherverdünnung im Vergleich zu einem reinen Silikonöl mit gleicher Nullviskosität deutlich reduziert werden. Wie Abb. 5.16 zeigt setzt die Scherverdünnung bei gleicher Viskosität trotzdem bei wesentlich höheren Frequenzen ein als bei den entsprechenden PEO – Lösungen. Zum Vergleich wurde die Fließkurve eines fiktiven AK 3000 gerechnet und in Abb. 5.16 dargestellt.

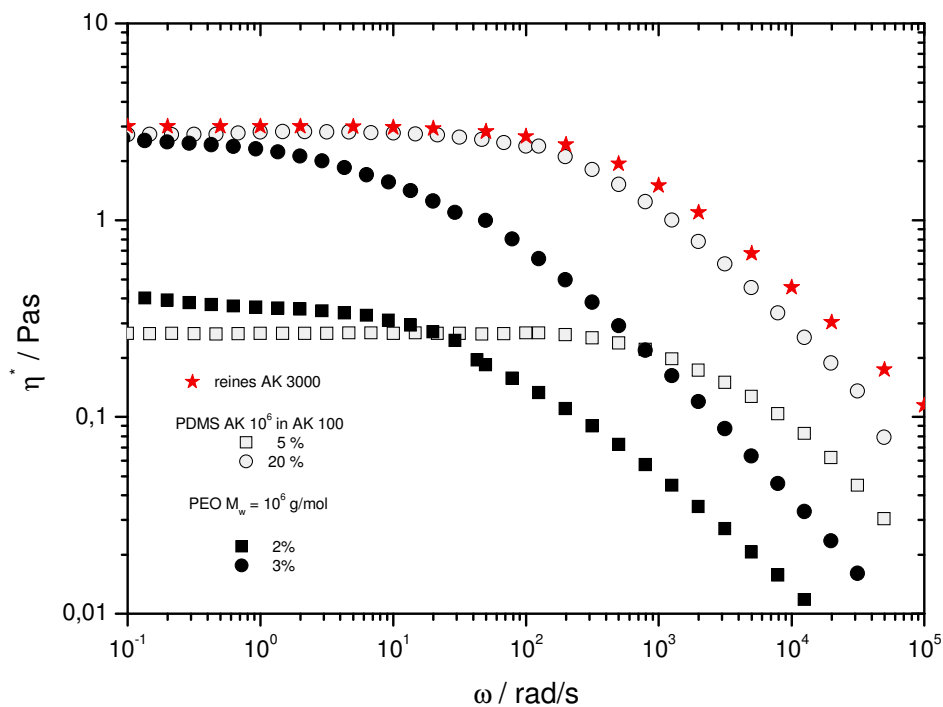


Abb. 5.16: Vergleich der Scherviskositätskurven zwischen ausgesuchten PDMS – Mischungen und PEO – Lösungen.

5. Experimentelle Ergebnisse

Die oszillatorische Scherexperimente an den hier untersuchten Siliconölmischungen wurden mit einem ARES – Rheometer (TA Instruments, USA), das mit einer Kegel-Platte – Geometrie ($d = 50 \text{ mm}$, Kegelwinkel $\alpha = 0,01 \text{ rad}$) ausgestattet war, durchgeführt. Die Messtemperatur betrug $T = 20 \pm 0,2^\circ \text{ C}$. Vor den Frequenztests wurde auch hier für jede Probe der linear – viskoelastische Bereich mit Hilfe von Amplitudensweeps bei $\omega = 3,14 \text{ rad/s}$ ermittelt. Alle Frequenzsweeps wurden danach in diesem Bereich bei Frequenzen von $0,01$ bis 100 rad/s und einer Deformationsamplitude von $\gamma_0 = 100\%$ durchgeführt.

Zur Erweiterung des Frequenzbereiches wurden zur Ermittlung der viskoelastischen Eigenschaften bei hohen Frequenzen oszillatorische Quetschströmungsexperimente mit dem PAV im Frequenzbereich von $100 - 36.000 \text{ rad/s}$ durchgeführt.

In den Abb. 5.17 sind repräsentative Messergebnisse für die Siliconölmischungen AK 10^6 in AK 100 mit unterschiedlichen Anteilen des hochmolekularen Siliconöls AK 10^6 dargestellt. Abb 5.17 a zeigt den Verlust- und Speichermodul, Abb. 5.17 b die Viskositätsfunktion.

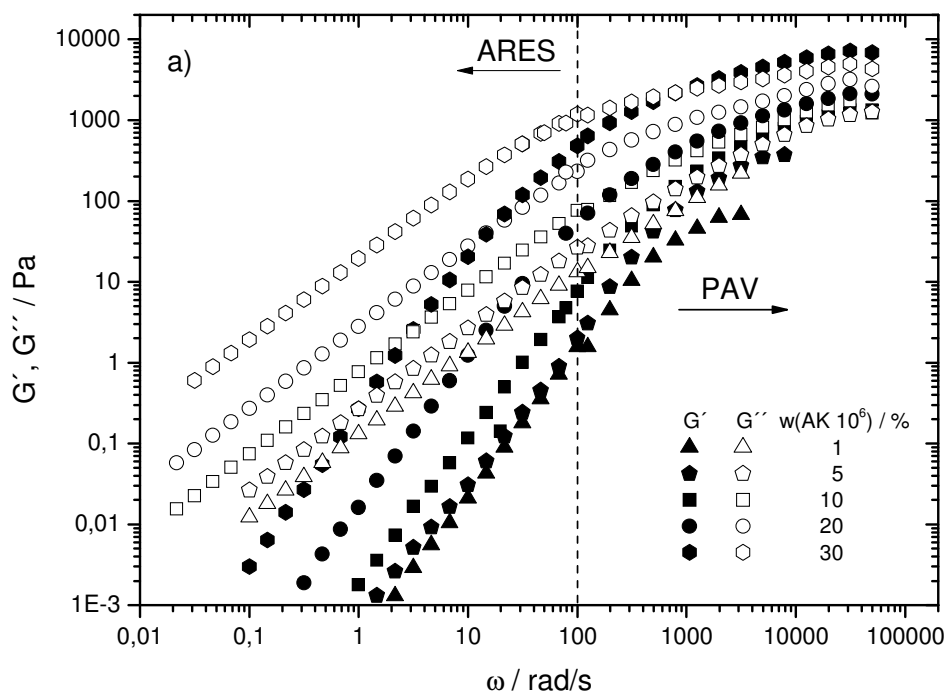


Abb. 5.17a: Verlust- und Speichermodul der Siliconölmischung AK 10^6 in AK 100 .

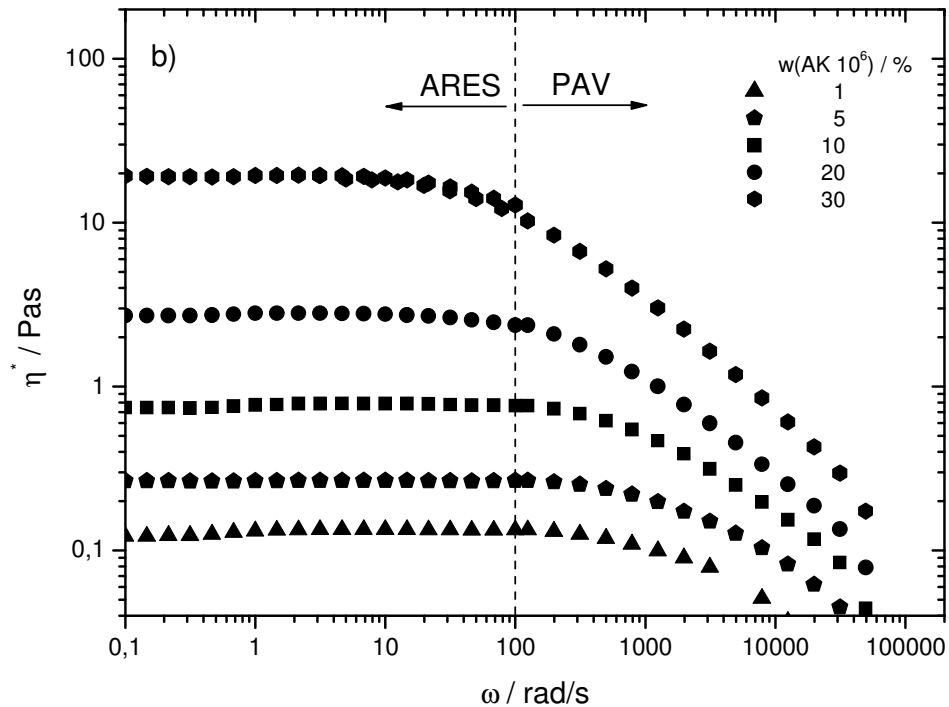


Abb 5.17b: Viskositätsfunktion der PDMS – Mischung AK 10⁶ in AK 100.

Mit steigendem Anteil des hochmolekularen Silikonöls nehmen Verlust- und Speichermodul und damit auch die komplexe Viskosität der Mischung zu. Die G' , G'' - Kurven nähern sich mit zunehmendem Anteil der höhermolekularen Komponente im gemessenen Frequenzbereich immer weiter an. Für c (AK 10⁶) = 1% verlaufen die Kurven im hohen Frequenzbereich nahezu parallel zueinander, während sie sich schließlich bei c (AK 10⁶) = 30% schneiden. Hierbei zeigen alle vermessenen Proben eine charakteristische Steigung von $G' \sim \omega^2$ und $G'' \sim \omega$. Daraus ergaben sich unter Berücksichtigung von Gleichung 5.1 Relaxationszeiten, die in Tab. 5.3 zu finden sind. Alle dargestellten Mischungen sind scherverdünnend, erwartungsgemäß setzt die Scherverdünnung bei umso niedrigeren Frequenzen ein, je höher die Konzentration der hochmolekularen Komponente ist.

In Abb. 5.18 sind die Schernullviskositäten der untersuchten PDMS – Mischungen gegen das Produkt von Konzentration und gewichteter Molmasse der Silikonöle aufgetragen. Im Gegensatz zu den PEO – Lösungen, bei denen auch der Bereich der verdünnten Lösungen abgedeckt werden konnte, lassen sich hier nur zwei Bereiche unterscheiden. Den Überlappungsbereich von c (AK 10⁶) = ca. 1% bis ca. 10% mit der Steigung 2 und den konzentrierten Bereich mit einer Steigung von 14/3, in dem die Polymere verhaken. Ebenso

5. Experimentelle Ergebnisse

wie die PEO – Lösungen zeigen auch die PDMS – Mischungen das charakteristische Verhalten, das für Lösungen linearer, flexibler Polymere erwartet wird.

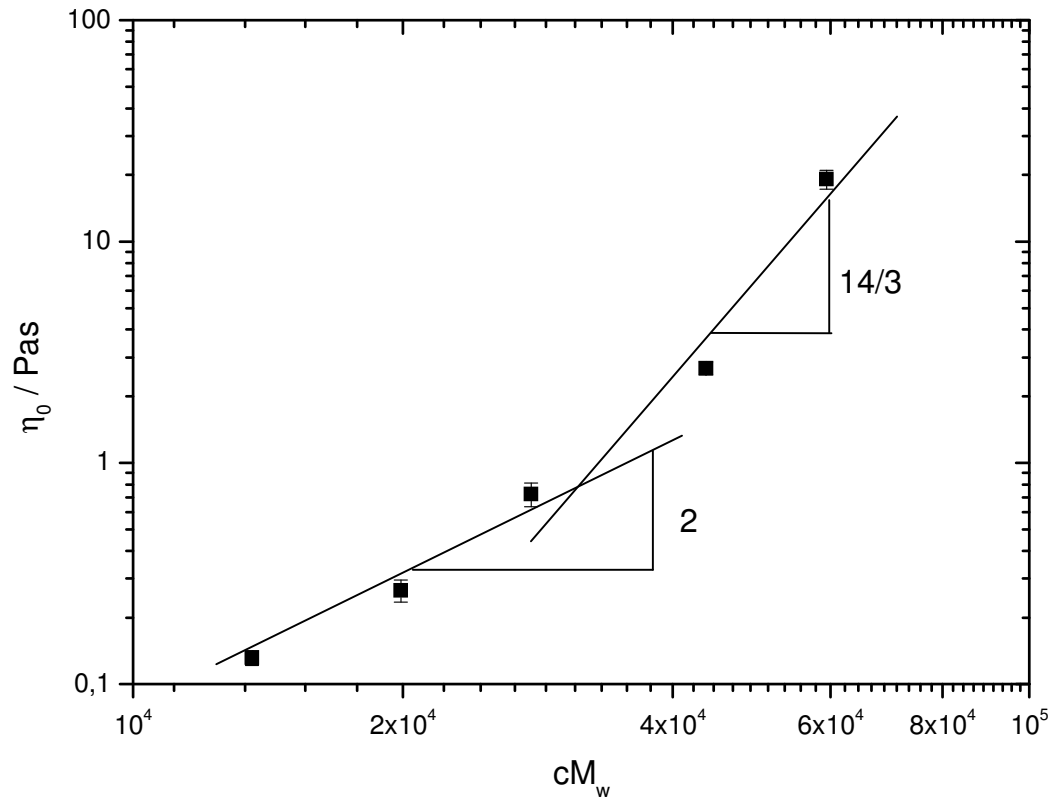
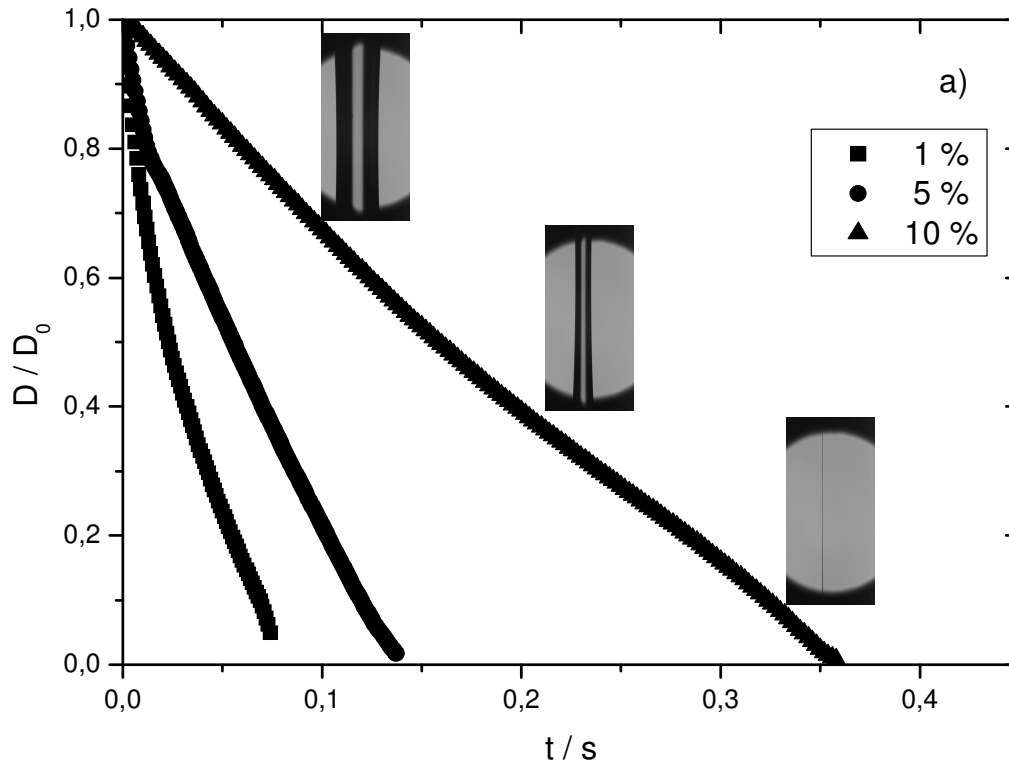


Abb 5.18: Schernullviskositäten aufgetragen gegen das Produkt von Konzentration und gewichteter Molmasse der Silikonölmischungen.

5.2.2 CaBER – Messungen an Silikonölmischungen

Auch hier wurden die dehnrheologische Messungen am CaBER 1 – Rheometer (Thermo Haake, Deutschland) bei Raumtemperatur ($T = 20^\circ \text{C}$) durchgeführt. Dabei wurde die zeitliche Entwicklung der Fadendurchmesser mit dem im Abschnitt 3.3 besprochenem telezentrischen Objektiv bei 5-facher Vergrößerung aufgenommen. Der Durchmesser beider Messplatten betrug 6 mm. Die Dehnzeit betrug bei konstanter Geschwindigkeit 40 ms, wobei der Endabstand den jeweiligen Viskositätsverhältnissen angepasst wurde und wiederum zwischen 7 und 10 mm betrug. Die untersuchten PDMS – Mischungen bildeten im CaBER – Experiment stabile Flüssigkeitsfäden aus, die mit Ausnahme der Regionen nahe an den Endplatten, nach kurzer Induktionszeit von nahezu zylindrischer Gestalt sind.

Abb. 5.19 zeigt die zeitliche Entwicklung des Fadendurchmessers für alle PDMS – Mischungen AK 10^6 in AK 100. Es ist zu erkennen, dass die Fadenlebensdauer mit zunehmender Konzentration der höhermolekularen Komponente stark zunimmt.



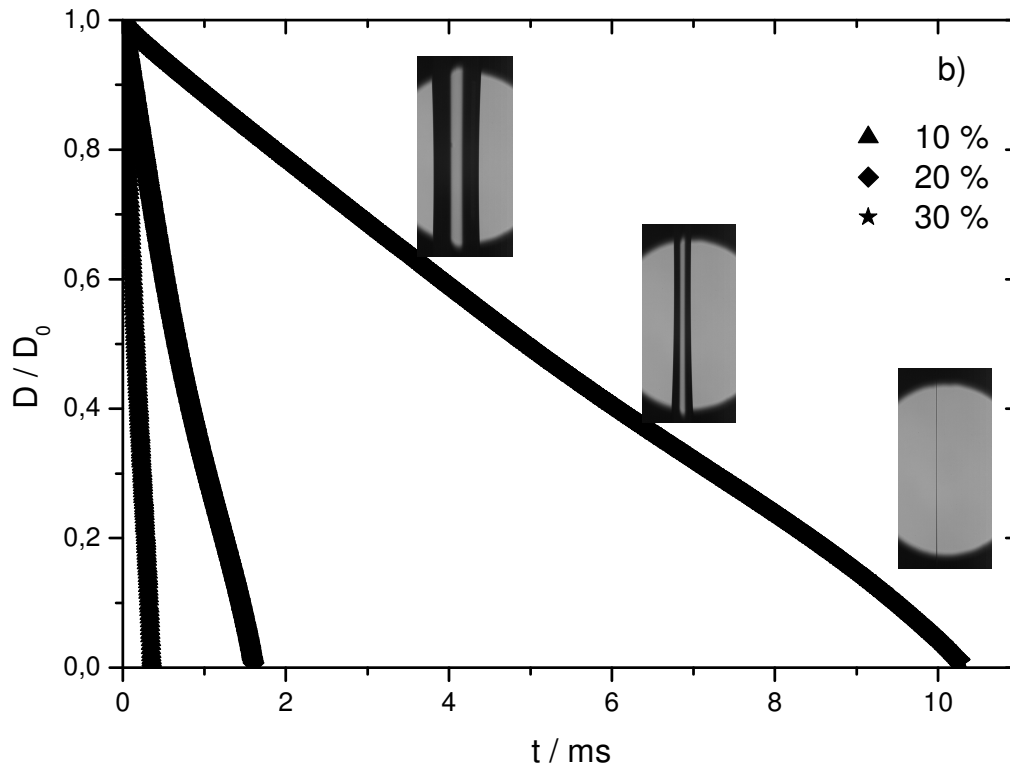


Abb. 5.19: Normierter Fadendurchmesser im CaBER – Experiment für PDMS – Mischungen. Die Zeit $t = 0$ ist definiert als die Zeit, bei der die obere Platte ihre Endposition erreicht hat.

a) AK 10^6 in AK 100, $c = 1\%, 5\%, 10\%$

b) AK 10^6 in AK 100, $c = 10\%, 20\%, 30\%$

Bilder der charakteristischen Fadenkontur sind in Abb. b zu sehen.

Die Filamente brechen jedoch bei etwa gleichen Durchmesserhältnissen von $D/D_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ auf. Im Gegensatz zu den PEO – Lösungen wird keine exponentielle, sondern eine mit der Zeit linear verlaufende Fadenverjüngung beobachtet. Ebenso unterbleibt bei allen PDMS – Mischungen die Ausbildung einer Perle-auf-Kette – Struktur kurz vor Fadenabriss. Die Fadenabrisszeiten und die Steigung der für Newtonische Flüssigkeiten typischen linear verlaufenden Fadenverjüngung können Tab. 5.3 entnommen werden.

Tab 5.3: Rheologische Messdaten der PDMS – Mischungen. Für alle Mischungen betrug die Oberflächenspannung $20 \text{ mN/m} \pm 2 \text{ mN/m}$. Die Fehler für die η_0 und λ_S wurden mittels Standardabweichung aus drei Messungen ermittelt, der Fehler für die Fadenabrisszeit t_b betrug $\pm 0,001\text{s}$.

Sample	λ_S / ms	$\eta_{0\text{S}} / \text{Pas}$	$\text{Slope}_{\text{CaBER}}$	$\eta_{0\text{CaBER}} / \text{Pas}$	t_{ab} / s
1 % AK 10^6 in AK 100	$2,09 \pm 0,38$	$0,12 \pm 0,01$	$-8,68 \pm 0,17$	$0,16 \pm 0,002$	0,074
5 % AK 10^6 in AK 100	$2,12 \pm 0,43$	$0,26 \pm 0,03$	$-6,55 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,002$	0,137
10 % AK 10^6 in AK 100	$2,29 \pm 0,41$	$0,74 \pm 0,09$	$-2,59 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,006$	0,358
20 % AK 10^6 in AK 100	$5,72 \pm 1,18$	$2,70 \pm 0,18$	$-0,56 \pm 0,0006$	$2,53 \pm 0,025$	1,602
30 % AK 10^6 in AK 100	$13,96 \pm 2,37$	$19,20 \pm 1,89$	$-0,09 \pm 0,0001$	$15,76 \pm 0,157$	10,284

Zwar bildeten die PDMS – Mischungen im CaBER Experiment nahezu zylindrische Fäden, jedoch war es aufgrund der linearen Abnahme der Filamentdurchmesser nicht möglich, eine Relaxationszeit in Dehnung zu ermitteln. Nach einer kurzen Anlaufphase stellte sich diese lineare Abnahme des Fadendurchmessers ein. Dies ist charakteristisch für Newtonsche Fluide und auch in diesem Fall zu erwarten, da die charakteristische Relaxationszeit der Mischungen sehr viel kleiner als die Fadenlebensdauern im CaBER – Experiment waren. Im Vergleich zu den PEO – Lösungen wiesen die PDMS – Mischungen bei gleicher Viskosität längere Fadenlebensdauern und kürzere Scherrelaxationszeiten auf. Dies kann damit erklärt werden, dass die Polymerketten des PDMS kürzer sind als die in dieser Arbeit verwendeten Polyethylenoxide und gleichzeitig keine Wasserstoffbrückenbildung stattfinden konnte, welche die Polymerstruktur in wässriger Lösung stabilisiert hätte. Mit Hilfe von Gleichung (2.75) konnte aus der Fadenabrisszeit im CaBER – Experiment und der Oberflächenspannung die Schernullviskosität errechnet werden. Wie in Tab. 5.3 zu sehen ist, stimmen die berechneten Werte gut mit den experimentell erhaltenen Daten überein.

5.3 Bestimmung der Zugkraft und der Dehnviskosität niederviskoser Fluide durch CaBER - Messungen

5.3.1 Polyethylenoxid - Lösungen

Mit der in Abb. 3.4 dargestellten Anordnung wurden für Polyethylenoxidlösungen (PEO, $M_w = 10^6$ g/mol, 1 – 3 w%) sowie für Silikonölmischungen AK 10⁶ in AK 100 (5, 10, 20 und 30 w%) die Axialkräfte ermittelt. Das scher- und dehnreologische Verhalten der Polyethylenoxidlösungen wurde in Abschnitt 5.1 bereits ausführlich diskutiert. Im betrachteten Konzentrationsbereich ($c^* < c < c_e$) zeigen sie Zimm-Verhalten und ihre Scher-Relaxationszeiten λ_s entsprechen etwa ihrer Fadenlebensdauer t_{ab} im CaBER-Experiment. Sie bilden zylindrische Fäden, deren Durchmesser D exponentiell mit der Zeit abnimmt. Abb. 5.20 zeigt die Verhältnisse der gemessenen zu den unter Annahme $\sigma_l = 0$ berechneten Axialkräften für die PEO-Lösungen. Dabei sind nur Daten für den Bereich dargestellt, in dem der Fadendurchmesser mit der Zeit exponentiell abnimmt.

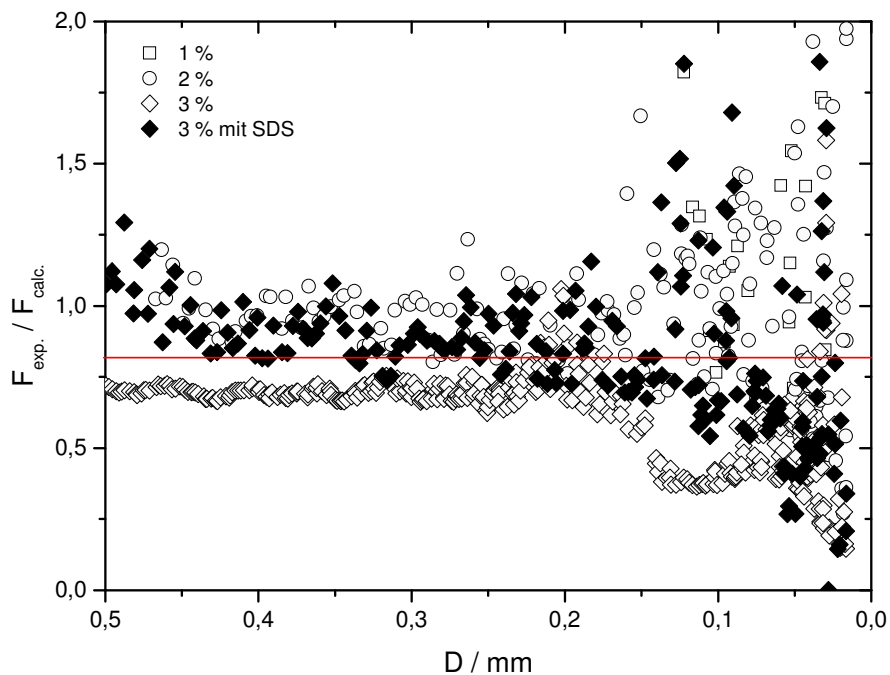


Abb 5.20: Verhältnis der gemessenen zu den berechneten Axialkräften der PEO - Lösungen ($M_w = 10^6$ g/mol).

Die so normierte Axialkraft streut um einen Wert von ca. 0,8, d.h. die experimentell ermittelten Werte liegen nur gering (20 %) unter den mit der Annahme $\sigma_1 = 0$ berechneten Werten. Für die hier untersuchten schwach viskoelastischen PEO Lösungen ist – nach dem derzeitigen Stand der Axialkraftmessung – diese Annahme zumindest näherungsweise gerechtfertigt. Insbesondere bei Fadendurchmessern kleiner 0,2 mm wird jedoch die Bestimmung der Fadenkontur und ihrer Durchbiegung so ungenau, dass die daraus berechneten Kräfte stark streuen. Aussagen zur Gültigkeit der o.g. Annahme $\sigma_1 = 0$ oder eine direkte Bestimmung der Dehnviskosität aus der gemessenen Kraft sind dann nicht mehr möglich.

Durch Einsetzen in:

$$\eta_E(t) = \frac{-2F(t) + \gamma \cdot \pi \cdot D(t)}{\pi D(t) \cdot \frac{\partial D(t)}{\partial t}} = \frac{-2F(t)}{\pi D(t) \cdot \frac{\partial D(t)}{\partial t}} + \frac{\Gamma}{\frac{\partial D(t)}{\partial t}} \quad (5.5)$$

ist es möglich, die Dehnviskosität der in den vorangegangenen Kapiteln rheologisch ausführlich charakterisierten niederviskosen Fluide zu bestimmen. Abb. 5.21 zeigt für wässrige PEO – Lösungen sowohl die aus den Dehnrelaxationszeiten berechneten Viskositätswerte, als auch die mit Hilfe von Gleichung (5.5) ermittelten wahren Dehnviskositätswerte. Beide Dehnviskositäten liegen weit über dem dreifachen Wert der Scherviskosität. Die aus der Dehnrelaxationszeit nach Gleichung (2.75) berechnete Dehnviskosität steigt exponentiell an, dieser Verlauf kann allerdings, ebenso wie ein dehnverfestigendes Verhalten durch die mittels Kraftmessung gewonnen Dehnviskositätswerte im beobachteten Zeitfenster nicht bestätigt werden. Vielmehr verhalten sich die Polymerlösungen im betrachteten Zeitfenster wie newtonsche Flüssigkeiten. Die per Kraftmessung erhaltenen Dehnviskositätswerte ergeben jedoch, dass das Trouton – Verhältnis im beobachteten Konzentrationsbereich mit abnehmender Konzentration von 6 auf ca. 20 ansteigt. Eine Ursache für die starke Streuung ist, dass bei der hierfür erforderlichen Messung aufgrund der Auslenkung des Flüssigkeitsfadens ein Objektiv mit geringer Auflösung verwendet wurde und damit die exakte Auslenkung der Flüssigkeitssäule sowie deren Durchmesser nicht ausreichend genau bestimmt werden konnte. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit ein Dehnviskositätbereich ermittelt, in dem der sich aus der Annahme ergibt, dass die ermittelte Fadenauslenkung mit einem Fehler von 10% behaftet ist. Die oberen und unteren Grenzen dieses Bereiches sind in Abb. 5.21 mit dünnen gestrichelten

Linien, der Mittelwert der zeitlich abhängigen Dehnviskosität mit dicken gestrichelten Linien dargestellt. Dieser Zusammenhang ist für PDMS – Mischungen näher untersucht worden und wird im folgenden Kapitel ausführlich erläutert.

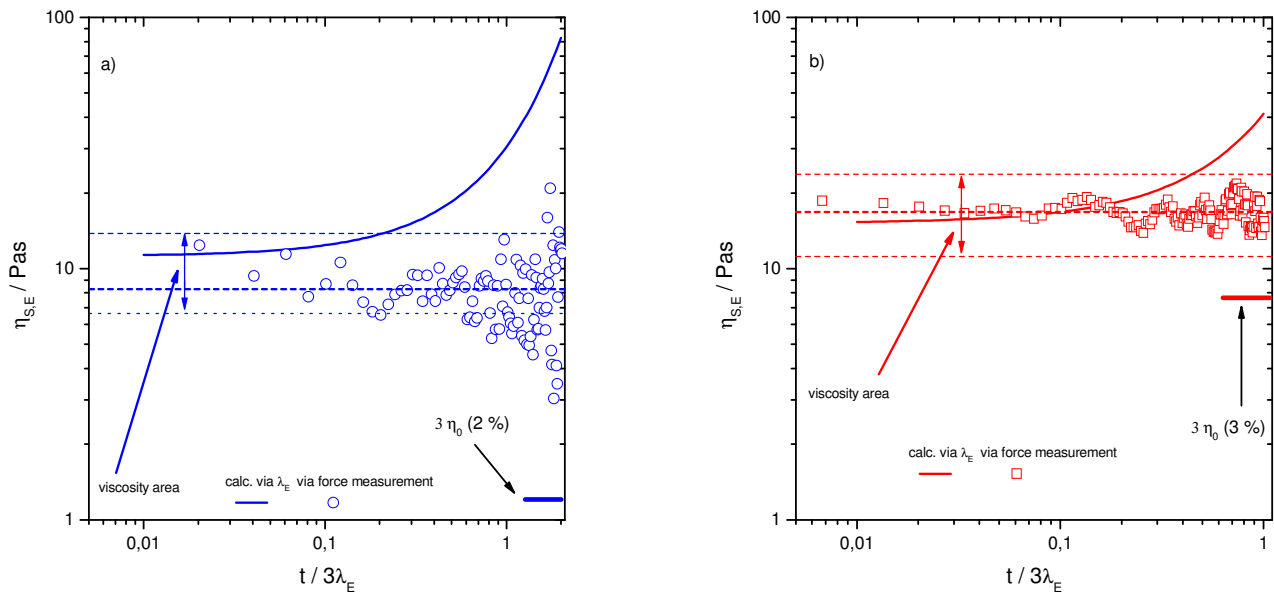


Abb. 5.21: Vergleich zwischen aus Kraftmessungen und Relaxationszeiten ermittelten Dehnviskositäten für PEO – Lösungen von $M_w(\text{PEO}) = 10^6 \text{ g/mol}$ mit Konzentrationen von a) 2% und b) 3%.

5.3.2 Silikonölmischungen

Wie aus Kapitel 5.2 bekannt ist, haben die betrachteten Silikonölmischungen ähnliche Nullviskositäten wie die PEO-Lösungen und sind ebenfalls viskoelastisch. Jedoch sind ihre Scher-Relaxationszeiten λ_S sehr viel kleiner als ihre Fadenlebensdauer t_{ab} . Deshalb zeigen sie im CaBER – Experiment newtonsches Verhalten, bilden nahezu zylindrische Fäden aus und ihr Durchmesser nimmt linear mit der Zeit ab. Abb. 5.22 zeigt die Fadenkontur einer 10%igen AK 10⁶ in AK 100 Mischung zu verschiedenen Zeiten. Ein Fließen des Fadens infolge Schwerkraft konnte bei den kurzen Versuchszeiten ebenso vernachlässigt werden wie der Einfluss der Trägheit.

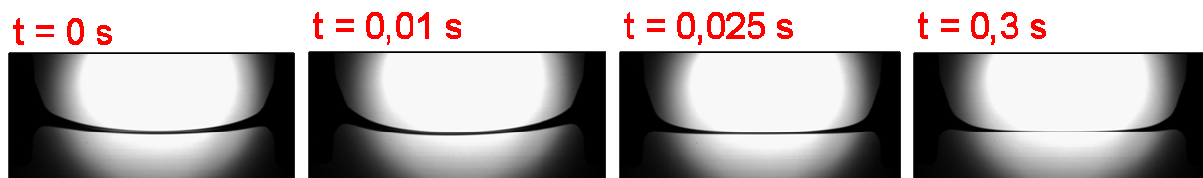


Abb. 5.22: Fadenkontur einer 10%igen AK 10⁶ in AK 100 Mischung zu verschiedenen Zeiten.

In den Abb. 5.23 und 5.24 sind der zeitliche Verlauf des Fadendurchmessers sowie der zeitliche Verlauf der zweiten Ableitung der Fadenauslenkung in der Fadenmitte gezeigt.

Daraus ist zu erkennen, dass erwartungsgemäß sowohl der Fadendurchmesser als auch die 2. Ableitung der Fadenauslenkung mit der Zeit abnehmen. Während der zeitliche Verlauf des Fadendurchmessers annähernd linear abfällt, sind beim zeitlichen Verlauf der Fadenauslenkung deutliche Schwankungen in den Messwerten zu erkennen. Dennoch zeigt sich ein insgesamt nahezu linearer Abfall des zeitlichen Verlaufes der 2. Ableitung der Fadenauslenkung.

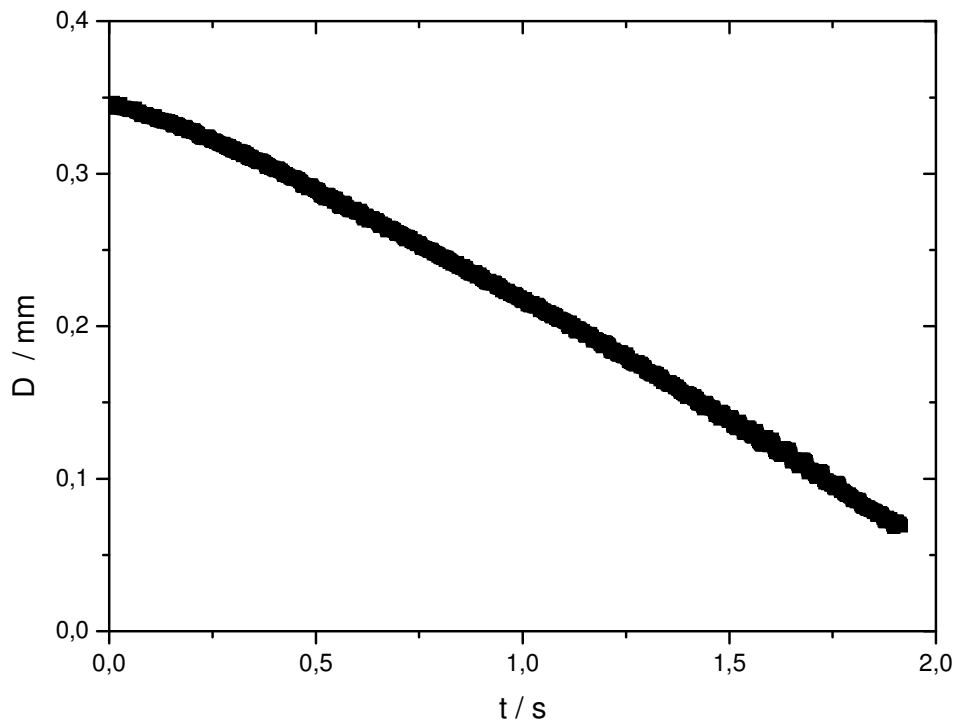


Abb. 5.23: Zeitlicher Verlauf des Fadendurchmessers einer 30%igen AK 10^6 in AK 100 Mischung.

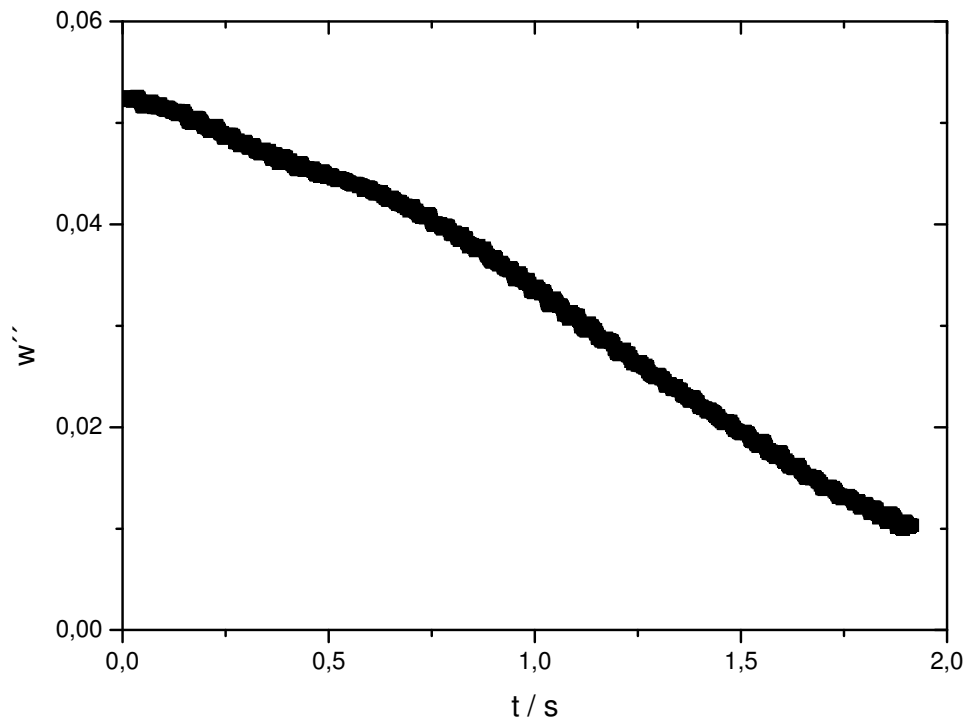


Abb. 5.24: Zeitlicher Verlauf der Fadenkrümmung einer 30%igen AK 10^6 in AK 100 Mischung.

Abb. 5.25 zeigt die Ergebnisse der Axialkraftmessungen für die Silikonöl – Mischungen. Dargestellt sind die Verhältnisse aus den mit dem um 90° gedrehten CaBER ermittelten Axialkräften $F_{\text{exp.}}$, zu den mit der Annahme $\sigma_1 = 0$ berechneten Axialkräften $F_{\text{calc.}}$. Dabei sind nur Daten für den Bereich dargestellt, in dem der Fadendurchmesser linear mit der Zeit abnimmt.

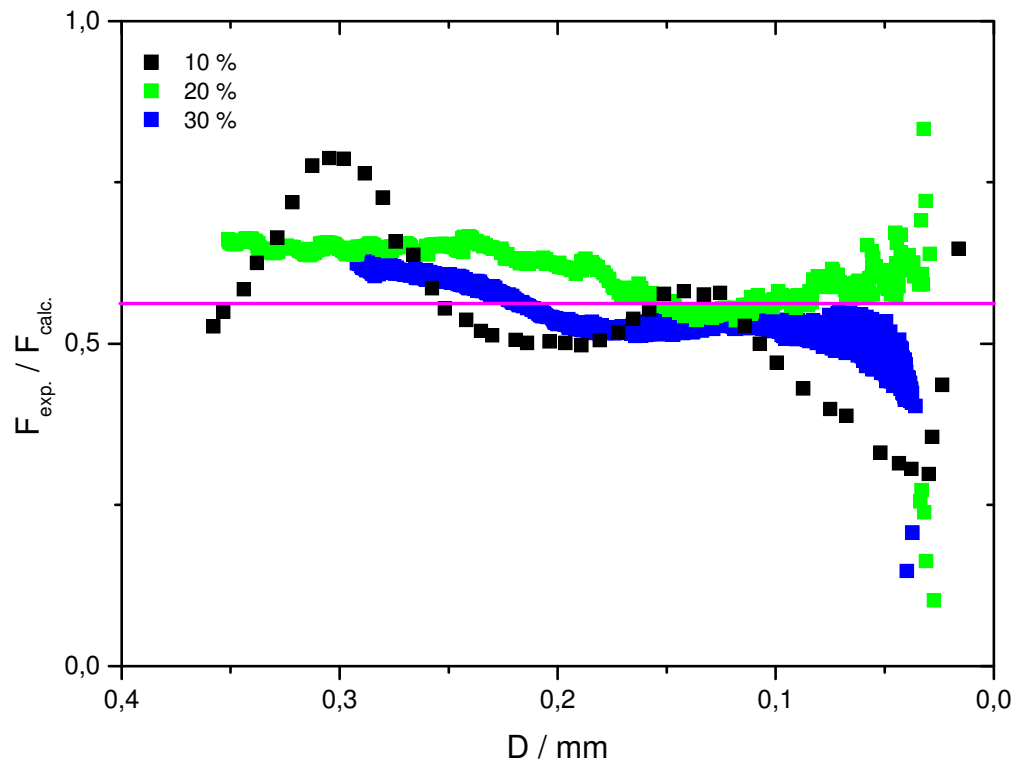


Abb. 5.25: Verhältnis der gemessenen zu den berechneten Axialkräften der Silikonöl-Mischungen (AK 10^6 in AK 100).

Die Axialkraftverhältnisse der Silikonöl-Mischungen konvergieren mit abnehmender Fadendicke und deutlich geringerer Streuung im Vergleich zu den PEO Lösungen zu einem Wert von ca. 0,55. Dies ist nach derzeitigem Kenntnisstand der erste direkte experimentelle Nachweis, dass die Annahme $\sigma_1 = 0$ nicht erfüllt ist.

Aus Sicht der Strömungsmechanik ist dieses Ergebnis zumindest für elastische Fäden nicht zu erwarten (Böhme, 2000).

Abb. 5.26 zeigt für PDMS – Mischungen mit AK 10^6 – Anteilen von 5%, 20% und 30% in AK 100 das Verhältnis $\eta_E / 3\eta_0$. Hierbei wurden die Werte für die Dehnaviskositäten mittels CaBER – Experiment bzw. mit Hilfe der o.g. Kraftmessung bestimmt. Dabei wurde für das

CaBER – Experiment ein experimenteller Fehler von 10% angenommen. Die dargestellten Fehlerbalken für die Kraftmessung berücksichtigen für die Bestimmung der Fadenkrümmung ebenfalls einen experimentellen Fehler von jeweils 10%. Dieser reicht bei keiner PDMS – Mischung aus, um ein Verhältnis von $\eta_E / 3\eta_0 = 1$ zu erreichen. Dazu müsste nach Gleichung (5.6) die Krümmung der Filamente deutlich höhere Werte annehmen.

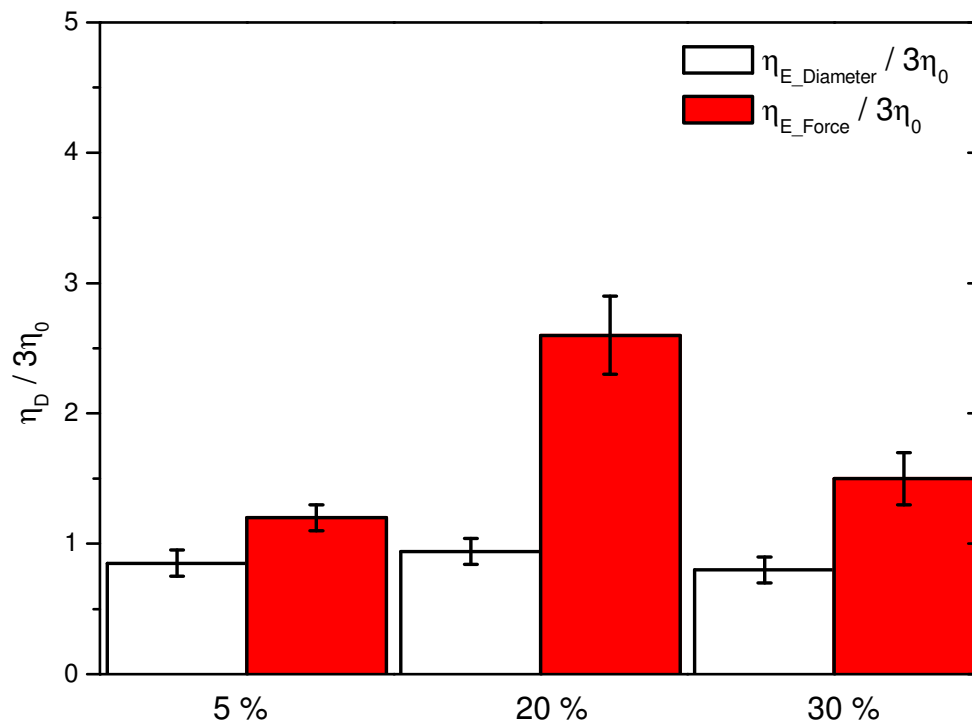


Abb. 5.26: Auf Schermessung normierte Dehnaviskositäten, ermittelt aus der zeitlichen Änderung des Fadendurchmessers $D(t)$ und nach Gl. (2.82) und aus Kraftmessungen nach Gl. (5.5) für PDMS – Mischungen von AK 10⁶ in AK 100.

Der Grund für die hohe Abweichung dieser Werte von den nach Gleichung (2.82) bestimmten Daten liegt vermutlich in der fehlerhaften Bestimmung der Fadenkrümmung. Nach Einsetzen von Gleichung (3.2) in Gleichung (5.5) kommt man zu:

$$\eta_E(t) = -\frac{\rho \frac{D(t)}{2w''} g}{\pi D(t) \cdot \frac{\partial D(t)}{\partial t}} + \frac{\Gamma}{\frac{\partial D(t)}{\partial t}} \quad (5.6)$$

Für Silikonöle ergibt sich aufgrund des Verhältnisses $F_{\text{exp.}} / F_{\text{calc.}} \approx 0,5$ eine Differenz von fast gleich großen Zahlen. Dies macht sich vor allem bei geringen Filamentdurchmessern unterhalb von ca. 200 μm bemerkbar. Kleine Fehler von w'' haben daher einen großen Einfluss auf das Ergebnis der Dehnviskositätsberechnung nach Gleichung (5.6).

5.4 Wässrige und organische Acrylat – Verdicker – Lösungen

5.4.1 Scherexperimente

Die oszillatorischen Scherexperimente wurden an einem MARS – Rheometer (Thermo Haake, Deutschland), das mit einer Kegel-Platte – Geometrie ($d = 60$ mm, Kegelwinkel $\alpha = 0,01$ rad) ausgestattet war, durchgeführt. Die Messtemperatur wurde mit einem Wasser – Thermostaten geregelt und betrug $T = 20 \pm 0,2^\circ$ C. Das Messinstrument arbeitete dabei im deformationsgesteuerten Modus. Vor den Frequenztests wurde für jede Probe der linear – viskoelastische Bereich mit Hilfe von Amplitudensweeps bei $\omega = 3,14$ rad/s ermittelt. Alle Frequenzsweeps wurden danach in diesem Bereich bei Frequenzen von 0,01 bis 100 rad/s und Deformationsamplituden von $\gamma_0 < 100\%$ durchgeführt.

Um den Einfluss der hydrophoben Wechselwirkungen der Ethylacrylat – Gruppen zu untersuchen, wurde Sterocoll D in Wasser / Ethanol – Gemischen gelöst. Die beim Frequenzsweep gemessenen Moduli G' und G'' der Proben der Verdünnungsreihe sind in Abb. 5.27 zu sehen. Die Proben der Ethanol-Verdünnungsreihe zeigen charakteristische Änderungen bezüglich der Scherviskositäten.

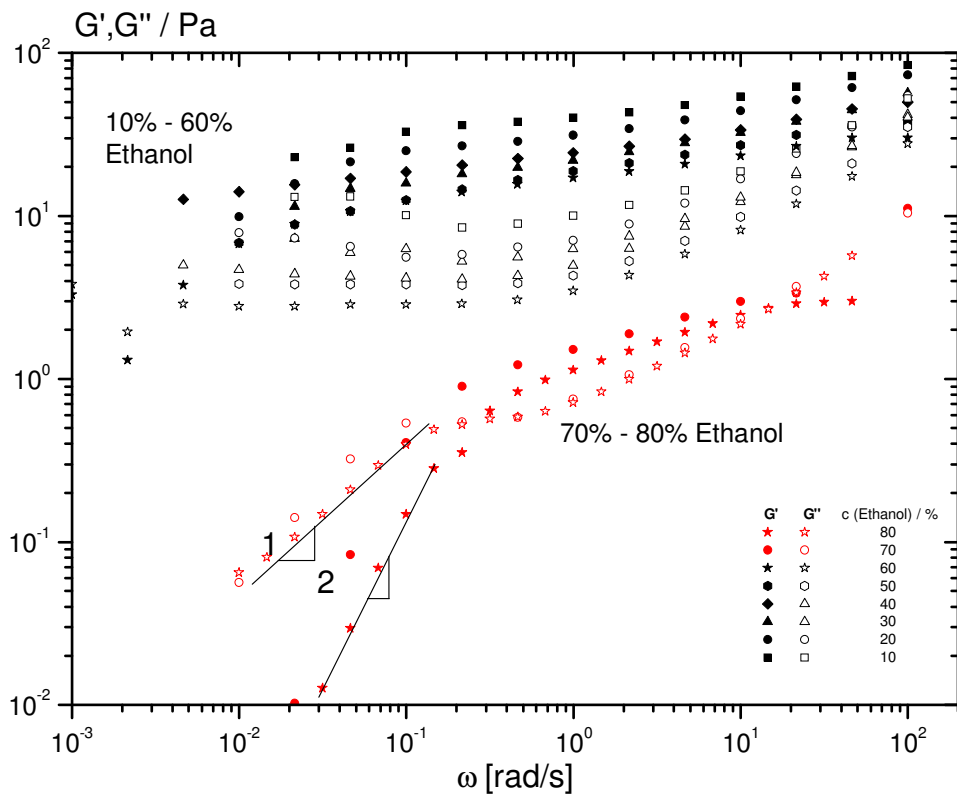


Abb. 5.26: G' und G'' über ω von Sterocoll D in Wasser / Ethanol – Mischungen bei pH = 9 (für $c(\text{Ethanol}) < 70\%$), bzw. pH ≈ 12 (für $c(\text{Ethanol}) \geq 70\%$).

Während die Proben mit Ethanolgehalten kleiner als 60 % noch Gel-Verhalten mit G' deutlich größer als G'' vorweisen, ändert sich der Verlauf der Moduli ab einer Konzentration von 70% Ethanol und geht über in charakteristisches Flüssigkeitsverhalten mit Steigung 1 und 2 im terminalen Fließbereich. In diesem Konzentrationsbereich konnten mit Hilfe von Gleichung (5.1) Relaxationszeiten bestimmt werden. Diese betragen für einen Ethanolgehalt von 70% 5600 ms und für einen Ethanolgehalt von 80% 3400 ms.

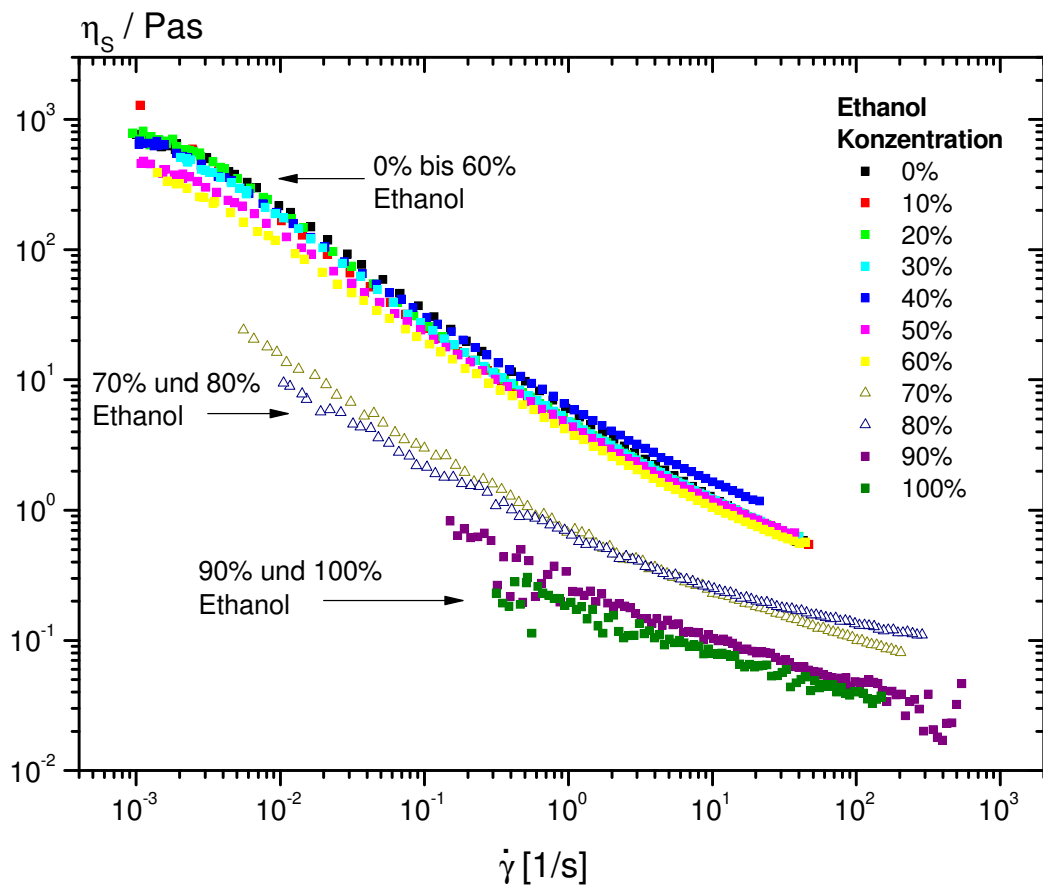


Abb.5.28: Scherviskositäten der Proben aus der Mischungsreihe.

Abb. 5.28 zeigt die Messungen aus stetiger Scherung im Bereich von $\dot{\gamma} = 10^{-3} - 10^3$ 1/s bei einer Schubspannung von $\tau = 1$ Pa. Daraus sind für die Proben mit einer Ethanolkonzentration im Bereich von $c = 0 - 60\%$ nahezu identische stark scherverdünnende Scherviskositätskurven zu erkennen. Im Konzentrationsbereich zwischen 70 und 80% Ethanol erfolgt eine starke Abnahme der Scherviskosität um eine Größenordnung, während der scherverdünnende Charakter dieser Proben geringer wird. Die Viskositäten der Proben mit 90 und 100 % Ethanol liegen nochmals eine Größenordnung unter den Werten für 70 und 80% Ethanol und der Grad der Scherverdünnung ist nochmals abgeschwächt. Bei keiner der aufgeführten Lösungen kann ein Plateau und damit eine Schernullviskosität ermittelt werden.

5.4.2 CaBER - Messungen

Lösemiteleinfluss auf die Fadenformen

Die im CaBER-Experiment gebildeten und von der Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommenen Fadenformen der einzelnen Proben werden in diesem Teil der Arbeit miteinander verglichen.

Gegenübergestellt werden die Fadenformen aller Proben aus Feststoff bzw. Suspension mit gleicher Lösungsmittelkonzentration.

Um den Lösemiteleinfluss auf die Fadenform besser darstellen zu können sind die Fadenformen der lösemittelfreien Proben in Abb. 5.29 als Referenz dargestellt.

Diese Bilder zeigen die gebildeten Fäden jeweils eine Millisekunde (ms) vor Fadenabriss.

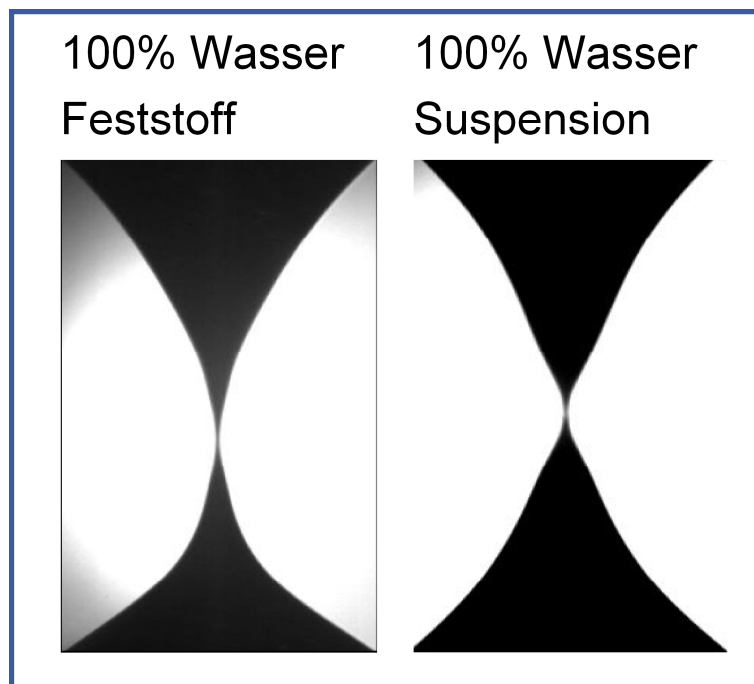


Abb. 5.29: Fadenformen 1 ms vor Abriss: 100% Wasser, Ansätze aus Suspension und Feststoff.

In Abb. 5.29 ist zu erkennen, dass der Faden der Probe aus Suspension kurz vor Fadenabriss viel stärker eingeschnürt wird. Dadurch stellt sich eine stärkere Krümmung als beim Faden der Feststoffprobe ein. Der zylindrische Bereich in der Mitte des Fadens, in dem der Faden abreißt, ist bei beiden Fäden in etwa gleich groß.

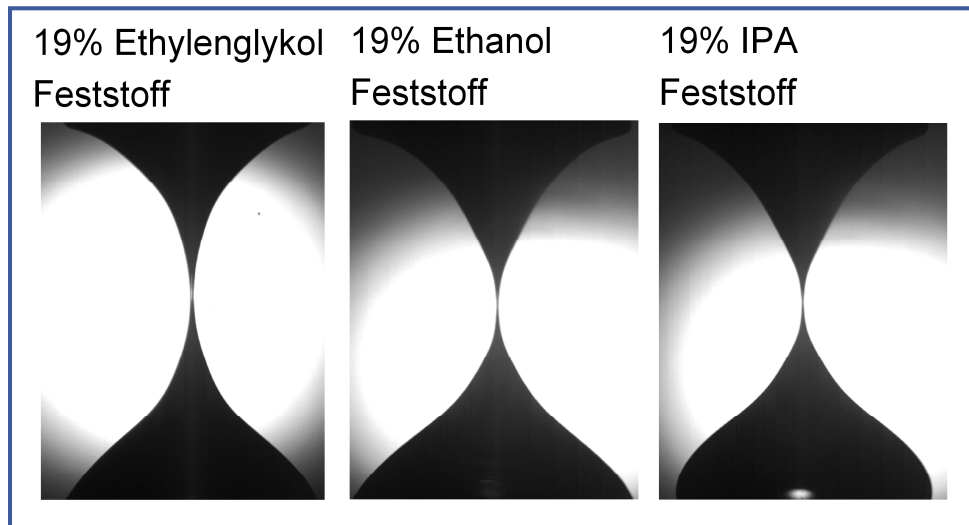


Abb. 5.30: Fadenformen 1 ms vor Abriss: 19% Lösemittel, Ansätze aus Feststoff.

Bei einer organischen Lösemittelkonzentration von 19% sind die sich einstellenden und in Abb. 5.30 gezeigten Fadenformen bei den Feststoffansätzen einheitlich im Erscheinungsbild. Es bildet sich kurz vor Fadenabriss ein zylindrischer Bereich in der Mitte des Fadens, genau dort, wo der Faden im Laufe des Experiments abreißen wird.

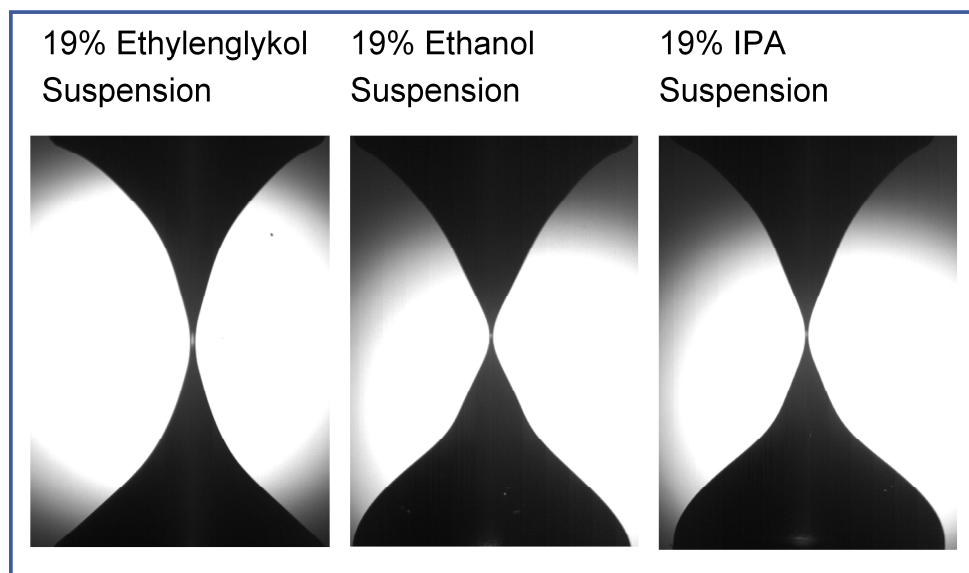


Abb. 5.31: Fadenformen 1 ms vor Abriss: 19% Lösemittel, Ansätze aus Suspension.

Wie aus Abb. 5.31 zu erkennen ist, verhalten sich die aus Suspension mit einer organischen Lösemittelkonzentration von 19% angesetzten Proben, ähnlich wie die Feststoff-Ansätze. Kurz vor Fadenabriss bildet sich ein zylindrischer Bereich aus, allerdings ist dieser etwas

kürzer und die normierten Enddurchmesser der Fäden sind, wie in Abb. 5.34 ersichtlich wird, im Vergleich zu den aus Feststoff angesetzten Proben kleiner.

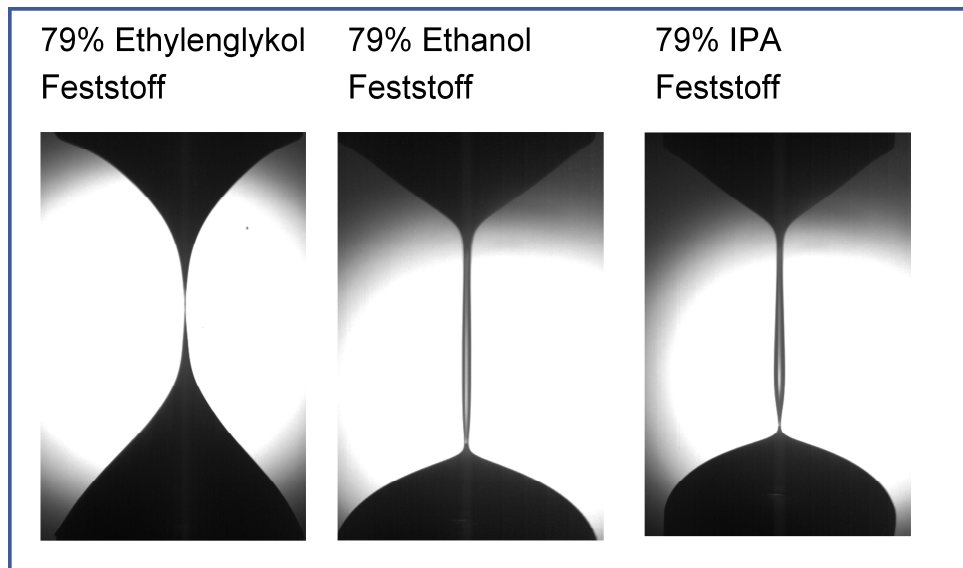


Abb. 5.32: Fadenformen 1 ms vor Abriss: 79% Lösemittel, Ansätze aus Feststoff.

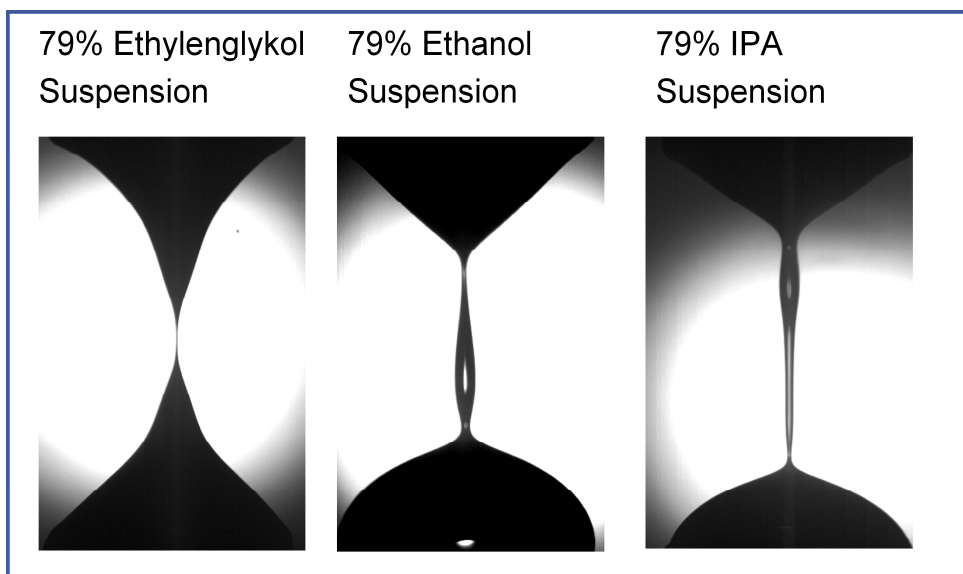


Abb. 5.33: Fadenformen 1 ms vor Abriss: 79% Lösemittel, Ansätze aus Suspension.

Wie in Abb. 5.32 und 5.33 zu sehen ist, zeigt lediglich die Probe mit Ethylenglykol als Lösemittel noch die zuvor bei 19% Lösemittel gesehene Fadenform mit zylindrischem Bereich und Abriss in der Fadenmitte. Wie Abb. 5.32 entnommen werden kann, ist der zylindrische Bereich hier länger als bei den Proben mit einer Lösemittelkonzentration von 19%.

Sowohl für die Probe mit Ethanol als auch die Probe mit IPA (2-Propanol) als Lösungsmittel reißen die Fäden nicht wie bei einem organischen Lösemittelanteil von 19% in der Mitte des zylindrischen Bereichs, sondern am oberen bzw. unteren Fadenende, wobei beim Fadenabriss Satelittentropfen entstehen.

Lösemiteleinfluss auf die Fadenstabilität

Um den Einfluss der Lösemittel auf Fadenform und Fadenkontur zu bestimmen, sind jeweils alle Proben mit 19% bzw. 79% Lösemittel im direkten Vergleich dargestellt.

In den Abb. 5.34 und 5.35 sind für alle Proben mit 19% bzw. mit 79% organischem Lösemittelanteil die Verläufe der normierten Durchmesser über der Zeit dargestellt.

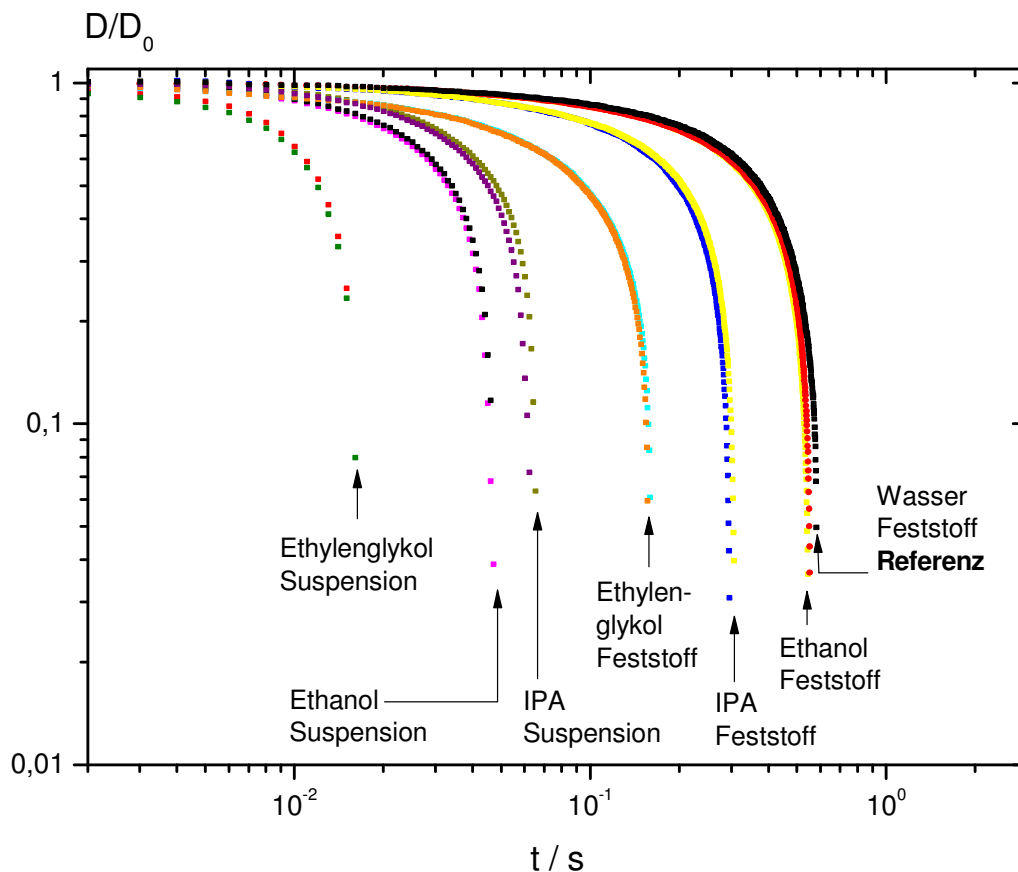


Abbildung 5.34: Normierte Durchmesser aller Proben bestehend aus 19% org. Lösemittel, 79% H_2O , 0,5% Ammoniak – Lösung und 1,5% Sterocoll D.

Die aus Feststoff angesetzten Proben zeigen deutlich höhere Fadenlebensdauern. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass bei einer organischen Lösemittelkonzentration von 19% die

Fadenlebensdauer vornehmlich davon abhängig ist, ob die Probe aus Suspension oder mit fest vorliegendem Sterocoll D angesetzt wurde. Der Lösemiteleinfluss ist hierbei sekundär.

Für geringe Lösemittelkonzentrationen im Vergleich zu Wasser dominiert also der Unterschied zwischen Suspension und Feststoff. Der Lösemiteleinfluss ist untergeordnet. Sortiert man die mit organischen Lösemitteln verdünnten Proben von höchster zu niedrigster Fadenlebensdauer, so ergibt sich folgende Reihenfolge:

Feststoff:	Ethanol, IPA, Ethylenglykol	(A)
Suspension:	IPA, Ethanol, Ethylenglykol	(B)

Eine einheitliche Reihenfolge der organischen Lösemittel bezüglich der zugehörigen Fadenlebensdauern kann dieser Auftragung nicht entnommen werden. Alle mit Lösemittel angesetzten Proben zeigen kleinere Fadenlebensdauern als die Referenz-Probe mit reinem Wasser als Lösemittel.

Bei den Ansätzen aus Feststoff hat die Probe mit Ethanol die höchste Fadenlebensdauer, während bei den Ansätzen aus Suspension IPA (2-Propanol) die höchste Fadenlebensdauer zuzuordnen ist. Weiterhin ist zu sehen, dass die Proben mit dem Lösemittel Ethylenglykol sowohl in Suspension als auch aus Feststoff angesetzt jeweils die geringsten Fadenlebensdauern haben und schon bei geringer Verstreckung abreißen, d.h. hohe D/D_0 – Werte aufweisen.

Trotz unterschiedlicher Fadenlebensdauern zeigen alle Proben ein homogenes Fadenabrissverhalten. Anders als bei linearem PEO tritt hier ebenfalls wie beim Sterocoll FD (Kheirandish 2008a) keine Perle-auf-Kette – Struktur auf. Die in der Lösung befindlichen hydrophoben Assoziat stabilisieren den Faden schlechter als lineare Polymere, daher erfolgt der Fadenabriss bevor, wie im Fall von PEO bereits beschrieben, Entmischung auftreten kann. Im Vergleich der drei verwendeten Lösemittel weist Ethylenglykol die höchste Schernullviskosität auf. Die Probenflüssigkeit setzt also den fadeneinschnürenden Kräften den meisten Widerstand entgegen, wodurch die kapillare Verdünnung des Fadens behindert wird und dieser früher abreißt.

In Abb. 5.35 sind alle Proben mit einem organischen Lösemittelanteil von 79% dargestellt.

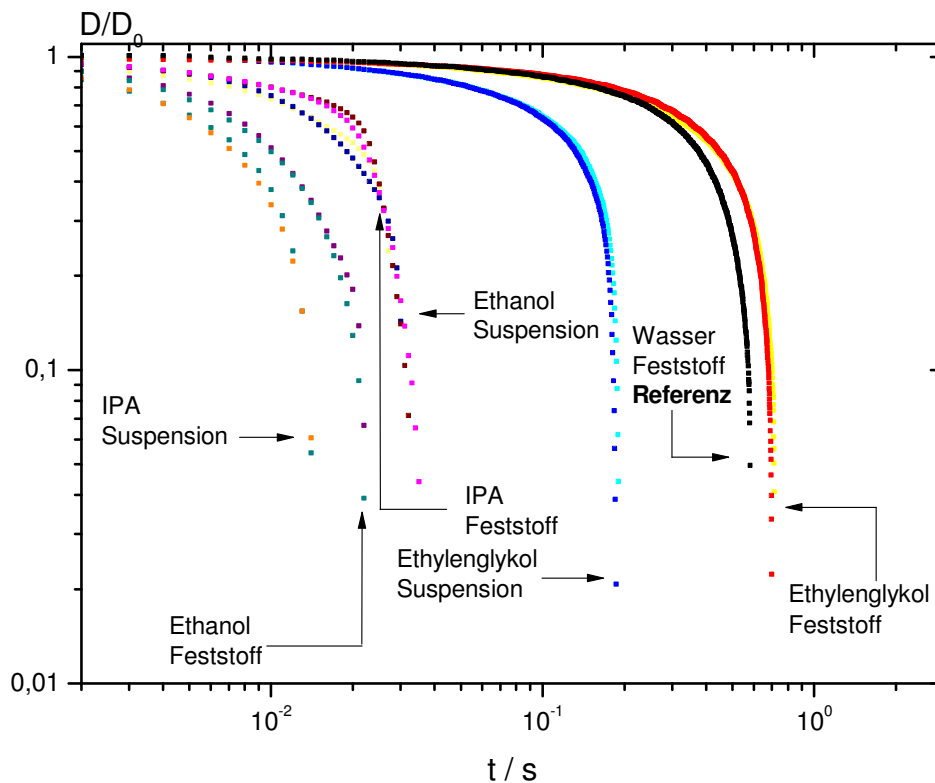


Abbildung 5.35: Normierte Durchmesser aller Proben bestehend aus 79% org. Lösemittelanteil, 19% H₂O, 0,5% Ammoniaklösung und 1,5% Sterocoll D.

Die mit Ethylenglykol angesetzten Proben besitzen in diesem Fall eindeutig die höchsten Fadenlebensdauern, während diesem Lösemittel bei einer Konzentration von 19 % die vergleichsweise niedrigsten Fadenlebensdauern zugeordnet waren. Ebenso verhält es sich mit den erreichten Fadenenddurchmessern. Die Proben mit Ethylenglykol weisen nun die kleinsten Enddurchmesser auf, während bei 19% Ethylenglykol die Enddurchmesser am größten waren. Der Fadendurchmesser bleibt im CaBER – Experiment für einen langen Zeitraum fast konstant und knickt dann plötzlich rapide ein. Dies lässt auf eine scheinbare Dehnfließgrenze hindeuten, während die mit IPA aus Suspension angesetzte Probe eine nahezu lineare zeitliche Durchmesserabnahme aufweist.

Aufgrund der im Vergleich zu Wasser hohen Viskosität des Ethylenglykols ist die Fadenlebensdauer der mit 79% Ethylenglykol angesetzten Probe sogar höher als die der Referenz-Probe, die nur Wasser als Lösemittel enthält.

Sortiert man die Proben hier in gleicher Weise von höchster zu niedrigster Fadenlebensdauer, so ergibt sich folgende Reihenfolge:

Feststoff:	Ethylenglykol, IPA, Ethanol	(C)
Suspension:	Ethylenglykol, Ethanol, IPA	(D)

Die im vorherigen Vergleich angeführte Dominanz des Suspensions- bzw. Feststoffeinflusses ist hier nicht mehr zu beobachten. Aber die jeweiligen Reihenfolgen der Lösemittel bezüglich ihrer Fadenlebensdauer finden sich hier in umgekehrter Reihenfolge wieder.

Die Reihenfolge (A) entspricht also genau der umgekehrten Reihenfolge (C), (B) und (D) verhalten sich analog. Das zeitliche Fadenverjüngungsverhalten ist analog zu den Proben, die mit einem geringeren organischen Lösemittelanteil vorbereitet wurden: auf eine relativ langsame Fadenverjüngung folgt bei allen Proben ab einem D/D_0 – Verhältnis von ca. 0,4 eine vergleichsweise schnelle Abnahme des Fadendurchmessers. Alle Filamente reißen in einem Bereich von $D/D_0 = 0,02$ bis $D/D_0 = 0,05$.

Bei den aus Suspension angesetzten Proben hängt die hier angeführte Reihenfolge der Lösemittel mit ihrer Hydrophobie zusammen. Die Veränderung des hydrophoben Lösemittelcharakters ist in Abb. 5.36 dargestellt.

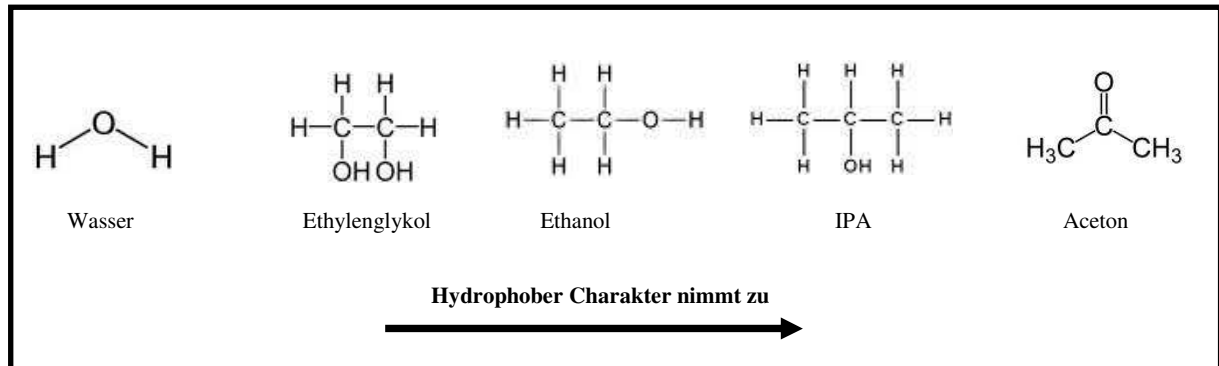


Abb. 5.36: Strukturformeln und hydrophober Charakter der verwendeten Lösemittel.

Wasser ist am hydrophilsten. Dominiert der Wasseranteil das Lösemittelgemisch, so wirken sich hydrophobe Lösemiteileigenschaften stabilisierend auf die Fluidfäden aus. Die Fadenlebensdauer verlängert sich mit zunehmender Hydrophobie der Lösemittel. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass das Schrumpfen der Knäuel bzw. Gelpartikel aufgrund der geringeren Dissoziation der MAA – Gruppen und der aufgrund der reduzierten relativen Dielektrizitätskonstante verringerten Abstoßung der geladenen Gruppen durch das Aufbrechen hydrophober Aggregate umso besser kompensiert werden kann je hydrophober das organische Lösemittel ist.

Dominieren die hydrophoberen Lösemittel anteilmäßig das Gemisch, so verlängert sich die Fadenlebensdauer mit zunehmender Hydrophilie der Lösemittel, weil die Polymerknäuel und Mikrogelaggregate wegen der verringerten Löslichkeit der MAA – Komponente zu stark schrumpfen.

Diese Beobachtung lässt die Schlussfolgerung zu, dass es ein bezüglich der Fadenlebensdauer optimales Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Lösemittleigenschaften geben könnte. In den hier untersuchten Stoffsystemen könnte es sich zwischen ca. 20% und 70% Lösemittel befinden.

Der eben beschriebene Zusammenhang zwischen Lösemittleigenschaften und Fadenlebensdauer bei den Proben-Ansätzen aus der Suspension liegt bei den Probenansätzen aus Feststoff in etwas veränderter Art vor. Hier entspricht die aus dem Diagramm bestimmte Reihenfolge (C) nicht der in Abb. 5.36 dargestellten hydrophoben Reihe der Lösungsmittel. Ethanol und IPA sind in der Reihenfolge (C) gegenüber der hydrophoben Lösungsmittelreihe vertauscht.

Ein Grund hierfür könnte sein, dass durch die Tenside und Additive in der Suspension die Lösemittleigenschaften besonders betont und daraus resultierende Effekte besonders hervorgehoben werden. Ebenso ist nicht ausgeschlossen, dass die Reihenfolge durch Schwankungen des pH-Werts hervorgerufen wurde. Außerdem ist nicht klar, wie sich die unbekannt Tenside und grenzflächenaktiven Oligomere auf die Bildung der Ethylacrylat – Assoziate auswirken.

Ethanol – Verdünnungsreihe

Aus den Messungen und Vergleichen der Proben mit den Lösemitteln Ethylenglykol, Ethanol und IPA ergibt sich eine Abhängigkeit des Verhaltens der Probe von der Lösemittelkonzentration.

Um diese Abhängigkeit besser darstellen zu können und eventuelle Übergangsbereiche im Verhalten der Proben besser eingrenzen zu können, wurde eine Verdünnungsreihe mit dem Lösemittel Ethanol erstellt und vermessen.

Der Ethanolgehalt dieser Proben wurde in 10%-Schritten zwischen 0 und 100% Ethanol variiert. Die Konzentration an Sterocoll D lag dabei konstant bei 2%.

Aufgrund extrem geringer Fadenabrisszeiten der Proben mit hohem Ethanolgehalt wurde der Stempelabstand bei allen CaBER-Messungen der Ethanol-Verdünnungsreihe von 11 mm auf 7 mm herabgesetzt.

In Abb. 5.37 sind Bilder der Fäden einiger charakteristischer Proben aus der Verdünnungsreihe jeweils eine Millisekunde vor Fadenabriss zu sehen.

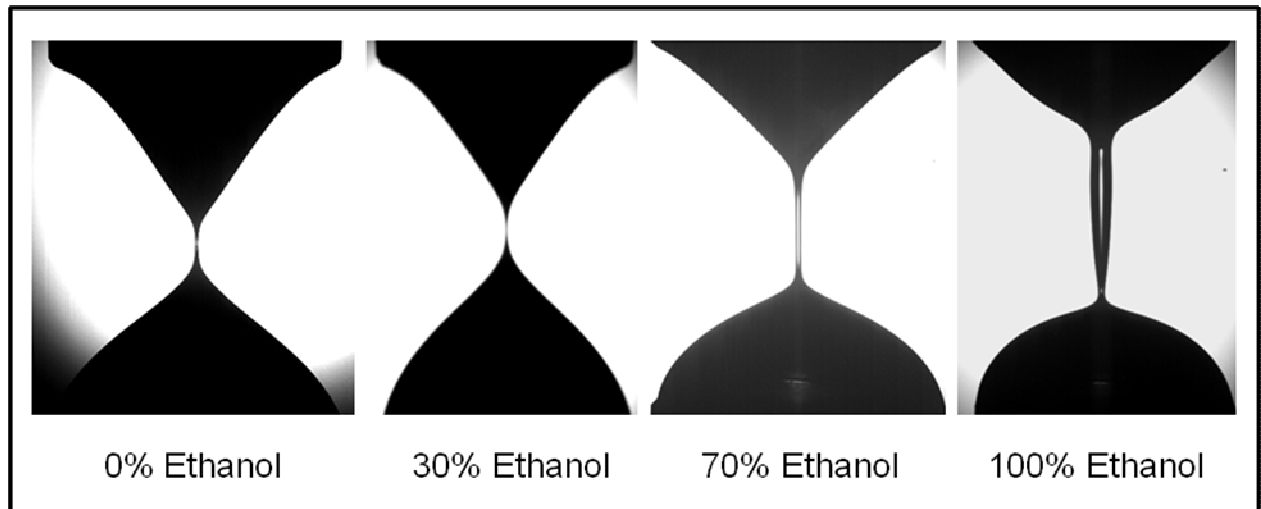


Abb. 5.37: Bild der Fadenform kurz vor Abriss – Proben der Ethanol-Verdünnungsreihe.

Je höher die Ethanolkonzentration ist, desto länger ist der zylindrische Teil des Fadens, der sich erst einige Millisekunden vor Fadenabriss ausbildet. Dieser Verlauf hat sein Maximum bei 70% Ethanol, wo der zylindrische Fadenanteil am längsten ist. Danach bilden die Fäden keine zylindrischen Anteile mehr aus, sondern schnüren nun am oberen und unteren Teil des Fadens ein. Der Fadenabriss erfolgt nicht wie sonst üblich in der Mitte, sondern oben oder unten an den Stellen der Einschnürung.

Vergleich der normierten Fadendurchmesser

In Abb. 5.38 sind die normierten Fadendurchmesser der Proben aus der Ethanol-Verdünnungsreihe über der Zeit aufgetragen. Bis zu einem Ethanolgehalt von 60% ist ebenfalls der bereits zuvor beobachtete linear verlaufende Abfall des Fadendurchmessers zu beobachten. Ab einem D/D_0 – Verhältnis von ca. 0,3 ändert sich die Steigung der Durchmesserabnahme und die Fluidfäden verjüngen schneller.

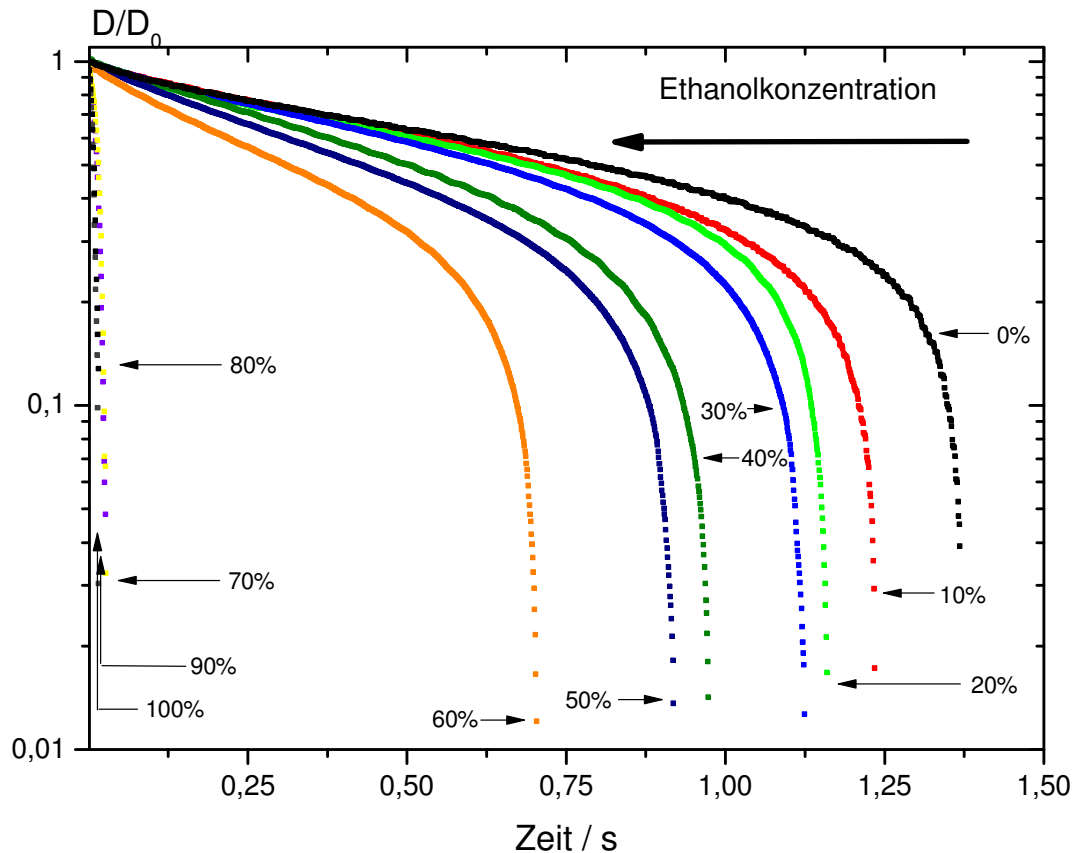


Abb. 5.38: Normierte Fadendurchmesser der Proben bestehend aus 97% Ethanol-Wasser – Gemisch, 1% Ammoniaklösung und 2% Sterocoll D.

Wie auch in Abb. 5.39a dargestellt ist, nehmen die Fadenlebensdauern mit zunehmenden Ethanolgehalt ab. Diese Abnahme erfolgt bis 60% Ethanol noch annähernd linear und nimmt dann sprunghaft auf Werte von ca. 30 ms ab.

Die erreichten Fadenenddurchmesser erreichen bei einer Ethanolkonzentration von 60% ein Minimum. Danach reißen die Filamente wieder bei höheren Durchmessern. Aus Abb. 5.39b ist zu erkennen, dass damit auch die maximal erreichte Henckydehnung, ϵ_{max} , bei einem Ethanolgehalt von 60% liegt.

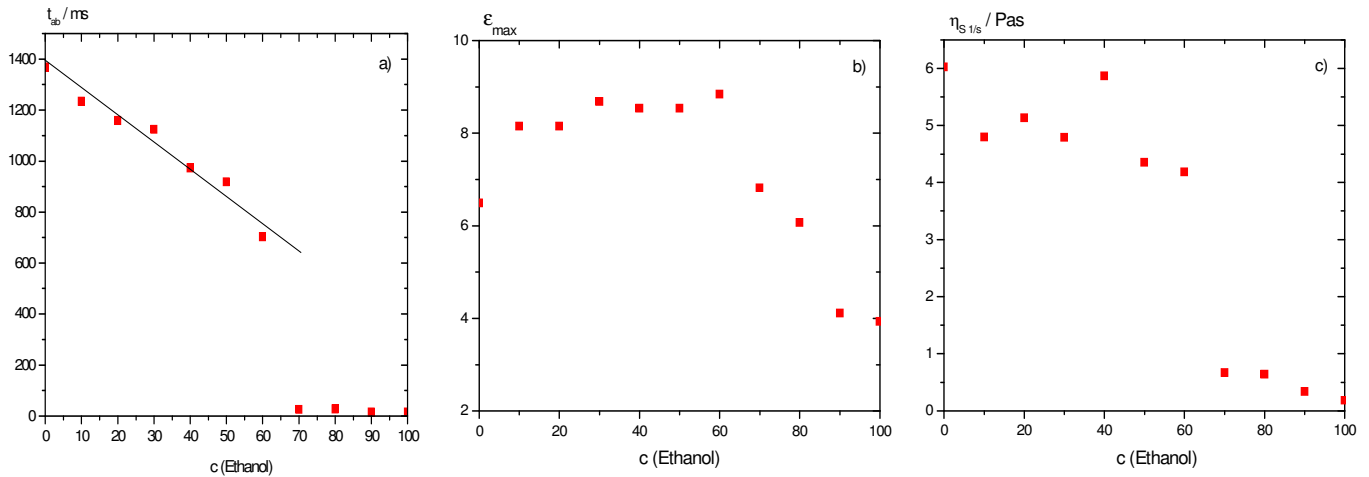


Abbildung 5.39: a) Fadenabrisszeit gegen Ethanolkonzentration für Sterocoll D – Lösungen in 97% Ethanol-Wasser – Gemisch, 1% Ammoniaklösung und 2% Sterocoll D.
 b) Maximale Henckydehnung gegen Ethanolkonzentration für Sterocoll D – Lösungen in 97% Ethanol-Wasser – Gemisch, 1% Ammoniaklösung und 2% Sterocoll D.
 c) Stationäre Scherviskosität bei $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$.

Die drastische Änderung im Fluidverhalten wird begleitet von hohen pH – Werten und abnehmender Leitfähigkeit. Dies deutet daraufhin, dass durch Zugabe von Ethanol die Ethylacetat – Assoziate in der Verdickerlösung aufgebrochen werden. Dies führt dazu, dass die Debye-Länge, die die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkungen charakterisiert, mit zunehmendem Ethanolanteil der Lösung abnimmt, da die relative Permittivität von Ethanol (ca. 25) viel geringer ist als die von Wasser.

Die sprunghafte Änderung der Fadenlebensdauer fällt mit dem sprunghaften Anstieg des pH – Wertes zusammen (s.S.68). Die Interpretation des gefundenen Verhaltens ist jedoch schwierig, einerseits werden hydrophobe EA – Aggregate aufgebrochen, andererseits ändern sich mit dem Anteil des organischen Lösemittels die dielektrischen Eigenschaften und damit Dissoziationsgrad und Löslichkeit der MAA – Gruppen sowie die Reichweite der elektrostatischen Abstoßung. Diese Effekte können für das vorliegende Stoffsystem praktisch nicht getrennt werden.

6. Zusammenfassung

6.1 Erweiterung der Optik und Verbesserungen zur Fadencharakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das CaBER 1 um einen optischen Aufbau, der verschiedene telezentrische Objektive und telezentrische Beleuchtungen umfasst, erweitert. Damit war es bei einer Auflösung von $16 \mu\text{m}/\text{Pixel}$ möglich, die gesamte Fadenkontur bzw. einen Bildausschnitt von $16,5 \times 16,5 \text{ mm}$ mit hoher Genauigkeit zu erfassen. Maximal ist eine optische Auflösung von $0,7 \mu\text{m}/\text{Pixel}$, entsprechend einer Bildfläche von $0,72 \times 0,72 \text{ mm}$, bei einer zeitlichen Erfassung von bis 1000 Bilder pro Sekunde und einer räumlichen Auflösung von 1024×1024 Pixeln möglich.

Dieser Aufbau wurde benutzt um eine Reihe unterschiedlicher wässriger PEO – Lösungen, PDMS – Mischungen sowie Sterocoll D – Lösungen in unterschiedlichen Lösemitteln zu charakterisieren

Die untersuchten hochmolekularen PEO – Lösungen bildeten im CaBER – Experiment zylindrische Fäden aus. Dabei nahm der Fadendurchmesser exponentiell mit der Zeit ab. Aus dem exponentiellen Abfall der Filamentdurchmesser konnten Relaxationszeiten in Dehnung ermittelt werden. Diese waren im Vergleich zu den für die jeweiligen Lösungen gefundenen Scherrelaxationszeiten kürzer.

Auch die in dieser Arbeit untersuchten PDMS – Mischungen zeigten im CaBER – Experiment eine zylindrische Fadenkontur, jedoch nahm im Gegensatz zu den PEO – Lösungen der Fadendurchmesser der PDMS – Mischungen nicht exponentiell, sondern linear mit der Zeit ab. Im Vergleich zu den PEO – Lösungen zeigten die PDMS – Mischungen bei gleicher Viskosität kürzere Scherrelaxationszeiten und längere Fadenlebensdauern.

Das Fadenprofil der Acrylat – Verdickerlösungen auf Basis von Sterocoll D konnte durch Variation der jeweiligen Lösemittel und deren Konzentration verändert werden. Am Beispiel einer Ethanolkonzentrationsreihe konnte außerdem gezeigt werden, dass mit zunehmender Konzentration an organischem Lösemittel der zylindrische Anteil in den Filamenten kurz vor Fadenabriss vergrößert werden kann. Das Maximum der bei Fadenabriss erreichten

Gesamtdehnung wurde bei einer Ethanolkonzentration von $c = 70\%$ erreicht, was darauf schließen lässt, dass bei dieser Konzentration die EA – Assoziante aufbrechen.

6.2 Vergleich der Scher- und Dehneigenschaften von Polymerlösungen auf Basis der Relaxationszeiten

Ein Schwerpunkt der Arbeit war die Bestimmung der Dehn-Relaxationszeiten λ_E und der Vergleich zu den längsten Scher-Relaxationszeiten λ_S von mäßig konzentrierten ($c^* < c < c_e$) und konzentrierten, verhakten ($c > c_e$) Polyethylenoxid (PEO)-Lösungen. Bis zur Verhakungskonzentration c_e kann das Verhalten dieser Lösungen im CaBER-Experiment durch eine einzige Relaxationszeit λ_E charakterisiert werden. Das Verhältnis λ_E/λ_S nimmt mit zunehmender Konzentration und zunehmendem Molekulargewicht ab, und kann mit der starken Deformation bei der Erzeugung und anschließenden Verjüngung der Fäden erklärt werden. Die λ_E/λ_S -Werte für die PEO-Lösungen lassen sich mit Hilfe eines einfachen, faktorisierten Integral-Modells mit einer Relaxationszeit und einer Dämpfungsfunktion quantitativ vorhersagen (Arnolds 2010), für die Acrylat-Verdicker Lösungen wurden in vorangegangenen Arbeiten jedoch λ_E/λ_S -Werte gefunden, die etwa eine Größenordnung niedriger liegen. Dies ist vermutlich auf strömungsinduzierte Strukturänderungen in den dort vorliegenden aggregierten Polymer-Komplexen zurückzuführen (Kheirandish 2008a)

Ausgehend von Masse- und Kräftebilanz konnte ein Ausdruck für die Normalspannungsdifferenz N_I beim CaBER – Experiment aufgestellt werden. Eine alternative Herleitung ermöglichte die Betrachtung eines integralen Materialgesetzes. Die spezifischen Formulierungen der, zur Beschreibung mit einem integralen Materialgesetz notwendigen Dämpfungsfunktionen h nach Soskey (Soskey 1984) und Wagner (Wagner 1990) wurden hierfür verwendet. Ein Koeffizientenvergleich, der auf diesen beiden unterschiedlichen Wegen hergeleiteten Normalspannungsdifferenzen, lieferte einen formalen Zusammenhang der Relaxationszeiten in Dehnung und Scherung. Für die Soskey – Dämpfungsfunktion ergab sich Gleichung (2.101):

$$\lambda_E = \lambda_S \left(1 - \frac{4}{3} b \right)$$

mit dem hierbei auftauchenden Modellparameter b (s.a. Gleichung 2.103 und A.31).

Durch analoge Betrachtung konnte für die Wagner – Dämpfungsfunktion folgender Zusammenhang gefunden werden (Gl. (2.102)):

$$\lambda_E = \lambda_S (1 - 2n)$$

Hierbei tritt der Modellparameter n auf.

Die Modellparameter b bzw. n wurden aus der Scherviskositätsfunktion bestimmt, wobei stillschweigend vorausgesetzt wird, dass nicht – lineare Effekte in Scherung und uniaxialer Dehnung durch die gleiche Dämpfungsfunktion beschrieben werden. Die Gültigkeit dieser Überlegungen wurde an PEO – Lösungen der Molmassen $M_w = 10^6$ g/mol und $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol in einem Konzentrationsbereich von 0,5% bis 5% untersucht. Dabei zeigte sich, dass eine Beschreibung des Relaxationsverhältnisses λ_E/λ_S für diese Lösungen mit dem einfachen hier verwendeten Modell möglich ist.

6.3 Inkjet – Printing

In Druckversuchen mit dem Inkjet – Printer zeigte sich eine Abhängigkeit der Tropfenlänge- und geschwindigkeit von der Molmasse und Konzentration des eingesetzten Polymers. Ferner konnte für PEO – Lösungen mit den am Drucker verwendeten Setup ein Bereich reziproker Ohnesorgezahlen mit $Oh^{-1} < 3,28$, entsprechend einer maximalen Schernullviskosität von $\eta_0 = 0,015$ Pas, ermittelt werden, in dem das Drucken von verdünnten und halbkonzentrierten PEO – Lösungen möglich ist. Proben, die sich drucken ließen, zeigten im CaBER – Experiment kurze Fadenabrisszeiten ($t_{ab} < 15$ ms) und bildeten bis zum Fadenabriss keine vollständigen zylindrischen Fäden aus. Die Proben waren in diesem Fall zu niederviskos und lagen damit an der Grenze des Messbereiches für CaBER – Messungen. Die Tropfengeschwindigkeit ging mit zunehmender PEO – Konzentration von 3,3 m/s bis auf 0,8 m/s zurück, während gleichzeitig die Tropfenlänge abnahm. D.h. unter den gewählten Bedingungen wurden die gedruckten Tropfen kleiner. Im Gegensatz zu den in (Tuladhar 2008) gemachten Beobachtungen war die Bildung von vollständigen Satellitentropfen auch bei geringem Polymeranteil nicht zu erkennen.

6.4 Sterocoll – Lösungen

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war der Lösemittleinfluss auf die rheologischen Eigenschaften von Acrylat – Verdickerlösungen. Dabei gelang die Herstellung von stabilen wasserfreien Proben aus Sterocoll D nur mit Ethanol als Lösemittel. Bei Aceton, Ethylenglycol und Isopropanol konnten keine homogenen Proben erstellt werden.

Die Verwendete Ammoniaklösungen hatte einen Wassergehalt von ca. 75 %. Die bei der Neutralisation eingesetzte Menge ist im Vergleich zum Probenvolumen äußerst gering und der Wassereintrag in die Probe vernachlässigbar klein. Durch den partiellen Austausch von Wasser durch organisches Lösemittel kann die Fadenlebensdauer in einem weiten Bereich variiert werden, wobei durch das organische Lösemittel die Fadenlebensdauer immer verkürzt wird.

Für eine Lösemittelkonzentration von 19 % ist die Fadenlebensdauer vornehmlich davon abhängig, ob die Proben aus Suspension oder Feststoff erstellt wurden und nicht, welches Lösemittel dafür verwendet wurde. Die Proben aus Feststoff zeigten bei allen verwendeten Lösemitteln höhere Fadenlebensdauern als die Proben aus Suspension. Die in der Suspension enthaltenen Tenside könnten die Zusammenlagerung der Ethylacrylatgruppen zu Assoziaten behindert und somit die attraktiven Wechselwirkungen in der Probe abgeschwächt haben.

Weiterhin auffällig war, dass den Proben mit Ethylenglykol die kleinsten Fadenlebensdauern zuzuordnen waren.

Der Vergleich der Lösemittel bei einer Lösemittelkonzentration von 79 % zeigte, dass nun nicht mehr der Unterschied zwischen Suspension und Feststoff dominierte, sondern die Lösemittleigenschaften als Einflussgröße überwogen.

Den Ethylenglykol-Proben aus Feststoff und aus Suspension konnten nun die höchsten Fadenlebensdauern zugeordnet werden.

Lösemittelgüte und Anteil des Lösemittels am Gemisch haben also signifikanten Einfluss auf die Fadenform und -lebensdauer.

Dominierte der Wasseranteil das Lösemittelgemisch, so wirkten sich hydrophobe Lösemittleigenschaften stabilisierend auf die Fäden aus. Die Lebensdauer verlängerte sich mit zunehmender Hydrophobie der Lösemittel.

Dominierten die hydrophoberen Lösemittel anteilmäßig das Gemisch, so verlängerte sich die Fadenlebensdauer mit zunehmender Hydrophilie der Lösemittel.

Für Ethanol wurde an Hand einer Konzentrationsreihe gezeigt, dass mit zunehmender Konzentration an organischem Lösemittel sowohl die Scherviskosität als auch die Fadenabrisszeiten der Lösungen abnahmen. Ursache hierfür ist, dass mit zunehmender organischer Lösemittelkonzentration die hydrophoben Wechselwirkungen der Ethylacrylatgruppen abnehmen. Durch das organische Lösemittel werden intramolekulare EA – Assoziante aufgebrochen, dadurch können die Polymerketten stärker aufquellen, dies wird jedoch durch die Abschwächung der elektrostatischen Wechselwirkungen kompensiert. Darüber hinaus werden intermolekulare Assoziante aufgebrochen, wodurch sich das scheinbare Molekulargewicht erniedrigt.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass die Rheologie von Verdickerlösungen bei gleicher Verdickerkonzentration, durch Variation des Lösemittels und dessen Konzentration beeinflusst werden kann. Der Zusammenhang ist jedoch nicht trivial und hier noch nicht vollständig aufgeklärt, weil die Variation der Lösemittelgüte sowohl die Dissoziation der MAA – Gruppen und deren elektrostatischen Wechselwirkungen als auch die Bildung von EA – Assoziaten beeinflusst.

6.5 Kraftmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für verschiedene Stoffsysteme erstmalig während eines CaBER – Experimentes die Axialkraft bestimmt und diese im Weiteren dazu verwendet, die Dehnviskosität zu ermitteln.

Für viskoelastische Fluide (PEO – Lösungen) wurden Axialkräfte gemessen, die systematisch ca. 10% höher lagen als die Werte, die sich unter der Annahme $\sigma_l = 0$ direkt aus der Oberflächenspannung ergeben. Hierbei zeigt sich, dass die Dehnviskosität mit zunehmender Polymerkonzentration ansteigt, der aus der Dehnrelaxationszeit nach Gleichung (2.78) errechnete exponentielle Anstieg der Dehnviskosität und damit dehnverfestigendes Verhalten kann durch die Kraftmessungen allerdings nicht bestätigt werden. Das Trouton – Verhältnis nimmt mit zunehmender Polymerkonzentration ab und variiert je nach Polymeranteil zwischen 6 und 20.

Bei den newtonschen Fluiden (PDMS – Mischungen) konnte ein Verhältnis zwischen experimentell bestimmter und berechneter Axialkraft von ca. 0,55 gefunden und damit der Nachweis erbracht werden, dass die Annahme $\sigma_l = 0$ nicht erfüllt ist. Die aus den Kraftmessungen ermittelten Dehnviskositäten bestätigten für die PDMS – Mischungen

newtonsches Verhalten, lagen aber um ca. Faktor 2 höher als die theoretisch berechneten Werte. Für hohe Anteile an hochmolekularer Komponente wurden Trouton – Verhältnisse zwischen 4,7 und 8,6 gefunden. Die mit Hilfe der für newtonsche Fluide gültigen Gleichung (2.82) aus der Abnahme des Fadendurchmessers errechneten Dehnviskositäten zeigten dagegen gute Übereinstimmungen mit den theoretisch ermittelten Werten. Ein Trouton – Verhältnis von annähernd 3 konnte hier bestätigt werden. Als Grund für die hohe Abweichung zwischen den aus Fadendurchmesser und Kraftmessung ermittelten Werten kann die durch die optische Auflösung limitierte und somit fehlerhafte Bestimmung der Fadenkrümmung angenommen werden.

7. Ausblick

Die CaBER-Methode ist eine sehr breit anwendbare Methode zur Charakterisierung der Dehnviskosität niederviskoser Fluide. Gemessen wird bei diesem Verfahren lediglich der zeitliche Verlauf des Fadendurchmessers, d.h. die Dehnrage. Zur Berechnung der Dehnviskosität wird in der Literatur praktisch durchgängig angenommen, dass das Fluid keine Spannung σ_l in axialer Richtung aufbaut. In den hier dargestellten Experimenten wurde gezeigt, dass diese Annahme nicht immer gerechtfertigt ist. Unter der Annahme, dass Gleichung (2.97) wenigstens die Größenordnung der Kraft richtig wiedergibt kann damit die zu erwartende Axialkraft abgeschätzt werden. Mit typischen Werten für die Grenzflächenspannung (20 - 70 mN/m) und kleinsten Fadendurchmessern von 10 μm ergeben sich minimal zu detektierende Axialkräfte von:

$$0,6\mu\text{N} \leq F(t) \leq 2,2\mu\text{N}$$

Diese Auflösung kann mit einem neuen innovativen Kraftsensor der Fa. FemtoTools GmbH, ETH-Zürich, Schweiz realisiert werden. Der Kraftsensor basiert auf einem Silizium-Einkristall und nutzt die Kapazitätsänderung des belasteten Kristalls als primäre Messgröße. Der Sensor hat einen Messbereich von 2 – 2000 μN und erreicht eine Auflösung $< 2 \mu\text{N}$ bei einer Abtastrate von 1000 Hz. Der Sensor kann Zug- und Druckkräfte detektieren. Abb. 7.1 zeigt typische Abmessungen des Sensors.

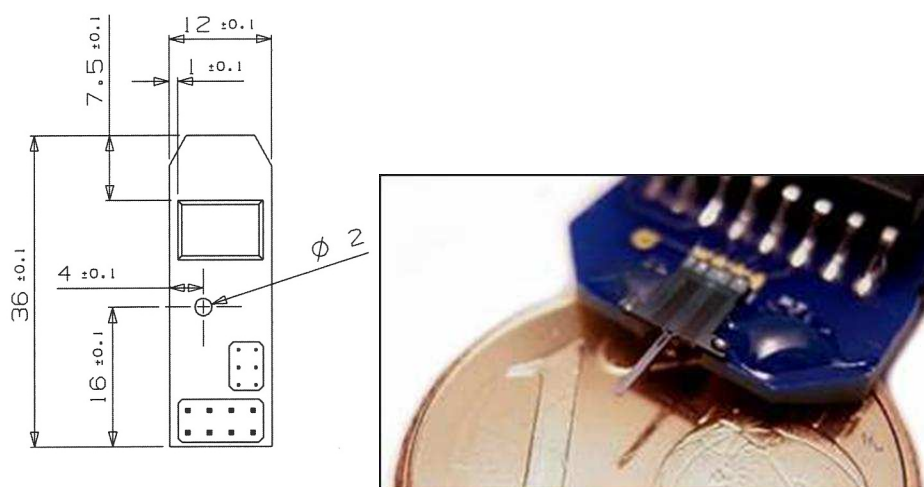


Abb. 7.1: Abmessung und Ansicht des Kraftsensors.

Typische Leistungsdaten des Kraftsensors mit zugehörigem Messverstärker:

Messbereich:	2 – 2.000 μN
Auflösung:	2 μN
Abtastrate:	1.000 Hz
Eigenresonanz:	6.400 Hz
Ausgangssignal:	0 – 5 V
Ausgangssignal ohne Krafteintrag:	2,25 V

In Kombination mit dem bereits vorhandenen optischen Aufbau zur Erfassung der Fadenkontur mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung kann so die wahre Dehnviskosität ohne zusätzliche Modellannahmen bestimmt werden. Dieser erweiterte Aufbau kann dann für systematische Untersuchungen zur Dehnviskosität verschiedener Stoffklassen (Newton Fluid, schwach viskoelastische Polymerlösungen, überwiegend elastische Mikrogelsuspensionen und hochkonzentrierte Emulsionen mit scheinbarer Fließgrenze) verwendet werden. Die simultanen Kraft- und Fadenkonturmessungen können außerdem genutzt werden, um den Gültigkeitsbereich der für unterschiedliche rheologische Stoffgesetze mit den Annahmen zylindrischer Fadenkontur und $\sigma_l = 0$ hergeleiteten Gleichungen für den zeitlichen Verlauf des Fadendurchmessers zu überprüfen, bzw. die Ursache für deren Versagen zu identifizieren. Die in dieser Arbeit untersuchten Fluide bilden dafür eine gute Grundlage: PDMS – Mischungen verhalten sich im CaBER – Experiment newtonisch, PEO – Lösungen verhalten sich in bestimmten Konzentrationsbereichen viskoelastisch, während Sterocoll D – Lösungen überwiegend elastisches Verhalten zeigen.

Verbesserte Konturanalyse horizontal verstreckter Fluide

Weiterhin sollten die Messungen am um 90 Grad gekippten Versuchsaufbau, d.h. mit horizontaler Verstreckung der Fäden, fortgesetzt werden. Dabei soll an schwach viskoelastischen Fluiden, die zylindrische Fäden ausbilden, zunächst die numerische Konturanalyse verbessert und so die Streuung der berechneten Kräfte (vgl. Abb. (5.20) und (5.25)) verringert werden. Dann soll für nicht zylindrische Fäden bildende Fluide die Axialkraft bestimmt werden. Dazu muss die Gleichung der Biegelinie des Fadens unter

Berücksichtigung eines nicht konstanten Fadendurchmessers aufgestellt und gelöst werden. Die Kräftebilanz am horizontal verstreckten Faden (Gl. (3.1)) hat auch für nicht-zylindrische Fäden Gültigkeit und stellt gleichzeitig die Differentialgleichung der Biegelinie des Fadens dar:

$$w''(x,t) = \frac{1}{F(t)} \cdot \frac{\rho \cdot \pi \cdot g}{4} \cdot D(x,t)^2 \quad (7.1)$$

Durch Integration von Gl. (7.1), wobei der Koordinatenursprung an die Stelle der größten Durchbiegung gelegt wird, folgt:

$$w'(x,t) = \frac{1}{F(t)} \cdot \frac{\rho \cdot \pi \cdot g}{4} \cdot \int_0^x D(z,t)^2 dz \quad (7.2)$$

und:

$$w(x,t) = \frac{1}{F(t)} \cdot \frac{\rho \cdot \pi \cdot g}{4} \cdot \int_0^x \int_0^y D(z,t)^2 dz dy \quad (7.3)$$

Gl. (7.2) ist die Gleichung der Biegelinie des nicht-zylindrischen horizontal verstreckten Fluidfadens. Mit Hilfe des vorhandenen optischen Aufbaus kann sowohl die Fadenkontur $D(x,t)$ als auch die Biegelinie $w(x,t)$ erfasst werden. Das Doppelintegral in Gl. (7.3) kann aus dem gemessenen Durchmesser verlauf $D(x,t)$ berechnet werden. Die Kraft $F(t)$ ergibt sich dann aus der Anpassung von Gl. (7.3) an die gemessene Fadendurchbiegung $w(x,t)$.

Diese Messungen könnten zum Vergleich mit der direkten Kraftmessung mit einem hochsensiblen Kraftsensor verwendet werden. Der Vorteil für potentielle Anwender des Verfahrens besteht darin, dass zwar ein hochwertiger optischer Aufbau und eine gute Bildanalytik jedoch kein Kraftsensor benötigt wird. Die Kraftbestimmung aus der Durchbiegung des Fadens wird jedoch voraussichtlich bei dünnen, wenig durchhängenden Fäden an ihre Grenzen stoßen. Die Genauigkeit der Kraftmessung aus der Durchbiegung des Fadens an nicht-zylindrischen Fäden gemäß Gl. (7.3) ist ebenfalls noch zu evaluieren, bei Fäden mit starken Einschnürungen, bei denen die Fadenverjüngung auf einen engen Bereich

um die engsten Stelle beschränkt ist, ist diese Methode vermutlich nicht mehr sinnvoll anwendbar.

Lösemittelgüte und Verdickungsverhalten

Gegenstand weiterer Arbeiten könnte eine genauere Untersuchung des lösungsmittelabhängigen Übergangs im Verhalten der Proben bei verschiedenen hydrophoben Lösungsmitteln sein. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit wäre zu erwarten, dass aufgrund der stärkeren Hydrophobie des Lösemittels EA – Aggregate bei niedrigen Beimischungen aufgebrochen werden können, ohne die elektrostatische Wechselwirkungen und die Dissoziation der MAA – Gruppen zu beeinflussen.

Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt ist der Einfluss der Base auf das Probenverhalten. Über die Wahl des Neutralisationsmittels lässt sich beispielsweise auf Wasser- oder Salzgehalt der neutralisierten Probe Einfluss nehmen. Insbesondere der Einfluss von Salzen auf die rheologischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Acrylat-Verdickelösungen könnte Gegenstand weiterer Arbeiten sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei der Untersuchung von Acrylat – Verdickerlösungen nur polar-protische Lösungsmittel vermessen. Der Einfluss eines polar-aprotischen Lösemittels auf das Verhalten der Probe könnte also in folgenden Arbeiten untersucht werden.

Um den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf scher- und dehn rheologische Eigenschaften der Proben bestimmen zu können, sollten wasserfreie Proben mit Lösemitteln untersucht werden, die keine Wasserstoffbrücken bilden. Als solches Lösemittel bietet sich z.B. Toluol an. Diese Wahl sollte aber auch unter Beachtung des Dampfdrucks und der Toxikologie des Lösemittels getroffen werden.

Eine weitere Voraussetzung für die Erstellung wasserfreier Proben ist die Wahl einer bezüglich der einzustellenden pH-Werte geeigneten und insbesondere auch wasserfreien Base.

Lösungsmittelabhängige Veränderungen an den Eigenschaften von Verdicker-Lösungen könnten auch an Hand von anderen Acrylatverdickern, wie z.B. dem Sterocoll FD, untersucht werden. Der Lösemiteleinfluss auf die Krümmung der Fadenprofile und den Laplace-Druck der Fäden könnte ebenfalls in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

8. Anhang

8.1 Theoretische Beschreibung des CaBER – Experimentes

Integrales Materialgesetz

Die Betrachtung integraler Stoffmodelle ist komplex, da zur genauen Betrachtung nicht nur rheologische Kenntnisse, sondern auch Grundlagen in Kontinuumsmechanik, sowie Tensorrechnung benötigt werden. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine Herleitung verzichtet und die notwendigen Grundgleichungen als gegeben betrachtet.

Relaxierende Fluide werden häufig durch integrale Materialgesetze beschrieben. Diese geben einen Zusammenhang zwischen dem Extraspannungstensor \mathbf{T} (darunter versteht man alle Spannungen, die einem Fluidelement aufgeprägt werden ohne den thermodynamischen Druck) und dem relativen Deformationsgeschwindigkeitstensor \mathbf{C}_t , welcher die vergangene Geschichte der relativen Verzerrung beinhaltet. Für ein isotropes und inkompressibles Fluid hat die Einfachintegralbeziehung folgende Gestalt (Böhme, 2000):

$$\mathbf{T} = \int_0^{\infty} [m_1(s, I, II)(\mathbf{C}_t^{-1} - \mathbf{1}) + m_2(s, I, II)(\mathbf{C}_t - \mathbf{1})] ds \quad (\text{A.1})$$

Hierbei sind m_1 und m_2 die skalaren Gedächtnisfunktionen, die in erster Linie von der retardierten Zeit s (die Zeit, bei der es zu einer Beanspruchung des Systems deren Auswirkungen zur aktuellen Zeit noch vorhanden sind kommt) sowie der ersten und zweiten Invarianten des Cauchyschen Verzerrungstensors bzw. dessen inversem Tensor, abhängen. Die Invarianten berechnen sich als Summe auf der Hauptdiagonalen der Verzerrungstensoren:

$$I = \text{sp} \mathbf{C}_t^{-1} \qquad II = \text{sp} \mathbf{C}_t \quad (\text{A.2})$$

Die mit Gleichung (A.1) angegebene Integralbeziehung lässt sich gemäß (Böhme, 2000) in eine vereinfachte, aber dennoch recht allgemeine Form überführen. Dazu wird ein Einfachintegralmodell angenommen und von einem konstanten Verhältnis der Normalspannungsdifferenzen bei stetiger Scherströmung ausgegangen.

$$T = -\int_0^{\infty} \frac{dG}{ds} ((1-\psi)(C_t^{-1} - 1)h - \psi(C_t - 1)h) ds \quad (\text{A.3})$$

Hierbei ist h die Dämpfungsfunktion, $\psi = -\frac{N_2}{N_1}$ das Verhältnis der Normalspannungsdifferenzen und G die Relaxationsfunktion. Das integrale Materialgesetz (Gleichung (A.3)) ist unabhängig von der Beanspruchungsart. Somit besteht die Möglichkeit, Scher- und Dehnströmungen mit nur einem Materialgesetz zu beschreiben. Im Folgenden wird von dieser vereinfachten Integralgleichung ausgegangen.

Anwendung des integralen Materialgesetzes auf einachsige Dehnströmungen

Für den Fall der einachsigen Dehnung sind die Cauchyschen Verzerrungstensoren gegeben durch:

$$C_t = \begin{pmatrix} \exp(-2\varepsilon) & 0 & 0 \\ 0 & \exp(\varepsilon) & 0 \\ 0 & 0 & \exp(\varepsilon) \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

$$C_t^{-1} = \begin{pmatrix} \exp(2\varepsilon) & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-\varepsilon) & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-\varepsilon) \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

Daraus ergeben sich die Invarianten gemäß Gleichung (A.2) zu:

$$I = \exp(2\varepsilon) + 2\exp(-\varepsilon) \quad II = \exp(-2\varepsilon) + 2\exp(\varepsilon) \quad (\text{A.6})$$

Für die weitere Betrachtung wird der einfachste, sinnvolle Sonderfall angenommen und das Verhältnis der Normalspannungsdifferenz $N_2/N_1 = \psi = 0$ gesetzt.

Für die Relaxationsfunktion wird angenommen, dass das System durch nur eine Relaxationszeit beschrieben werden kann. Diese Einschränkung vereinfacht den Vergleich zwischen Scherung und Dehnung.

Somit ist die Relaxationsfunktion gegeben durch:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{s}{\lambda_s}\right) \quad (\text{A.7})$$

wobei λ_s die charakteristische Relaxationszeit in Scherung ist.

Damit folgt aus Gleichung (A.3) für die Normalspannungsdifferenz:

$$N_1 = \sigma_1 - \sigma_2 = -\int_0^{\infty} \frac{dG}{ds} (\exp(2\varepsilon) - \exp(-\varepsilon)) h ds \quad (\text{A.8})$$

$$N_1 = \frac{G_0}{\lambda_s} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{s}{\lambda_s}\right) (\exp(2\varepsilon) - \exp(-\varepsilon)) h ds \quad (\text{A.9})$$

Nun ist es nötig, einen Ausdruck für die Dehnung ε zu finden, welcher eine möglichst gute Annäherung an das CaBER – Experiment bietet. Das ruckartige Verstrecken, lässt sich durch die mathematische Operation der Delta-Distribution $\delta(t)$ beschreiben. Diese liefert nur an der Stelle $t = 0$ einen Beitrag. Somit ist die Dehngeschwindigkeit gegeben durch:

$$\dot{\varepsilon} = \begin{cases} m \cdot \delta(t) + \dot{\varepsilon}_0 & \text{für } t \geq 0 \\ 0 & \text{für } t < 0 \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

Hierbei charakterisiert m das Maß der anfänglichen (großen) Dehnung. Daraus lässt sich die Dehnung wie folgt berechnen (Böhme, 2000):

$$\varepsilon = \int_0^s \dot{\varepsilon}(t-s) ds = \begin{cases} \dot{\varepsilon}_0 s & \text{für } s < t \\ m + \dot{\varepsilon}_0 t & \text{für } s \geq t \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

Wobei weiterhin angenommen wird, dass die Dehngeschwindigkeit konstant ist.

$$\varepsilon_0 = \frac{2}{3\lambda_E} \quad (\text{A.12})$$

Hiermit lässt sich das Integral aus Gleichung (A.9) in zwei Bereiche aufteilen. Somit ergibt sich für die 1. Normalspannungsdifferenz:

$$\begin{aligned} N_1 = & \frac{G_0}{\lambda_s} \int_0^t \exp\left(-\frac{s}{\lambda_s}\right) (\exp(2\dot{\varepsilon}_0 s) - \exp(-\dot{\varepsilon}_0 s)) h ds + \\ & \frac{G_0}{\lambda_s} \int_t^\infty \exp\left(-\frac{s}{\lambda_s}\right) (\exp(2m + 2\dot{\varepsilon}_0 t) - \exp(-m - \dot{\varepsilon}_0 t)) h ds \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Unter der Annahme der großen Anfangsdehnung m besitzt nur der zweite Summand in Gleichung (A.13) einen nennenswerten Beitrag. Aus dem gleichen Grund ist die abklingende Exponentialfunktion ebenfalls zu vernachlässigen. Somit ergibt sich:

$$N_1 = \frac{G_0}{\lambda_s} \int_t^\infty \exp\left(-\frac{s}{\lambda_s}\right) \exp(2m + 2\dot{\varepsilon}_0 t) h ds \quad (\text{A.14})$$

Da die Dämpfungsfunktion nur von den beiden Invarianten I und II abhängt, lässt sich das Integral lösen:

$$N_1 = G_0 h(I, II) \exp(2m + 2\dot{\varepsilon}_0 t) \exp\left(-\frac{t}{\lambda_s}\right) \quad (\text{A.15})$$

Die Dämpfungsfunktion

Für die Dämpfungsfunktion kann die Abkürzung

$$J = (\alpha I + (1 - \alpha) II) \quad (\text{A.16})$$

formuliert werden.

Im Weiteren werden die Dämpfungsfunktionen nach Soskey (Soskey 1984):

$$h = \frac{1}{1 + a(J - 3)^b} \quad (\text{A.17})$$

sowie eine Vereinfachung der Dämpfungsfunktion nach Wagner (Wagner 1990):

$$h = \frac{1}{1 + a((I - 3)(II - 3))^n} \quad (\text{A.18})$$

genauer betrachtet. In (Wagner 1990) wird $n = 0,5$ angenommen, was im Falle des Vergleichs mit der Relaxationszeit zu keinem brauchbaren Ergebnis führt.

Zunächst soll der einfachste Fall einer Dämpfungsfunktion angenommen werden:

$$h = 1 \quad (\text{A.19})$$

Somit folgt aus Gleichung (A.15):

$$N_1 = G_0 \exp(2m + 2\dot{\epsilon}_0 t) \exp\left(-\frac{t}{\lambda_s}\right) \quad (\text{A.20})$$

$$N_1 = G_0 \exp(2m) \exp\left(\left(2\dot{\epsilon}_0 - \frac{1}{\lambda_s}\right)t\right) \quad (\text{A.21})$$

Aus einem Koeffizientenvergleich der zeitabhängigen Exponenten der Gleichungen (2.94) (unter Berücksichtigung von Gleichung (2.90)) und (A.21) folgt:

$$2\dot{\epsilon}_0 - \frac{1}{\lambda_s} = \frac{\dot{\epsilon}_0}{2} \quad (\text{A.22})$$

Unter Verwendung des Zusammenhangs zwischen Dehngeschwindigkeit und Relaxationszeit in Dehnung gemäß Gleichung (2.78), ergibt sich für den Zusammenhang zwischen den beiden Relaxationszeiten:

$$\lambda_S = \lambda_E \text{ für } h = 1 \quad (\text{A.23})$$

Dies bedeutet, dass sich die Relaxationszeiten in Dehnung und Scherung nicht unterscheiden, wenn der Einfluss der Dämpfungsfunktion zu vernachlässigen ist.

Dämpfungsfunktion nach Soskey

Für die Dämpfungsfunktion nach Soskey bzw. Wagner ist eine genauere Betrachtung der Invarianten aus Gleichung (A.6) hilfreich. Diese lassen sich wieder als Folge der großen Anfangsdehnung vereinfachen und ergeben sich zu:

$$I \approx \exp(2m + 2\dot{\epsilon}_0 t) \quad (\text{A.24})$$

$$II \approx 2 \exp(m + \dot{\epsilon}_0 t) \quad (\text{A.25})$$

$$J \approx \alpha \exp(2m + 2\dot{\epsilon}_0 t) \quad (\text{A.26})$$

Es ist ersichtlich, dass J für große Anfangsdehnungen selbst einen großen Wert annimmt. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Dämpfungsfunktion nach Soskey ebenfalls vereinfachen:

$$h = \frac{1}{1 + a(J - 3)^b} \approx \frac{1}{aJ^b} = [a\alpha^b \exp(2mb + 2b\dot{\epsilon}_0 t)]^{-1} \quad (\text{A.27})$$

$$h = \frac{1}{a\alpha^b} \exp(-2mb) \exp(-2\dot{\epsilon}_0 bt) \quad (\text{A.28})$$

Diese ermöglicht es, die Normalspannung aus Gleichung (A.15) unter Berücksichtigung einer von 1 verschiedenen Dämpfungsfunktion anzugeben:

$$\sigma = G_0 \frac{1}{a\alpha^b} \exp\left(-\frac{t}{\lambda_S}\right) \exp(2m(1-b)) \exp(2\dot{\epsilon}_0(1-b)t) \quad (\text{A.29})$$

Vergleich mit Gleichung (2.94) führt zu:

$$\frac{\dot{\epsilon}_0}{2} = 2\dot{\epsilon}_0(1-b) - \frac{1}{\lambda_S} \quad (\text{A.30})$$

Dies führt auf einen Zusammenhang zwischen den Relaxationszeiten in Dehnung und Scherung, unter Verwendung der Dämpfungsfunktion nach Soskey:

$$\lambda_E = \lambda_S \left(1 - \frac{4}{3}b\right) \quad (\text{A.31})$$

Dämpfungsfunktion nach Wagner

Für die von Wagner vorgeschlagene Dämpfungsfunktion (Wagner 1990) lässt sich durch analoges Vorgehen ebenfalls ein Zusammenhang zwischen den Relaxationszeiten finden.

Die Vereinfachung führt zu:

$$h = \frac{1}{1 + a((I-3)(II-3))^n} \approx \frac{1}{a(2\exp(3\epsilon))^n} \quad (\text{A.32})$$

Ebenfalls durch Koeffizientenvergleich ergibt sich der Zusammenhang der Relaxationszeiten für die Dämpfungsfunktion nach Wagner zu:

$$\lambda_D = \lambda_S(1-2n) \quad (\text{A.35})$$

Setzt man nun, wie von Wagner vorgeschlagen, $n = 0,5$, wird das Verhältnis $\lambda_D/\lambda_S = 0$, was physikalisch nicht sinnvoll ist, da die Relaxationszeit endlich und von Null verschieden ist. Die Parameter b und n in den Gleichungen (A.31) bzw. (A.35) resultieren aus der Dämpfungsfunktion. Deren Bestimmung aus Scherexperimenten wird im folgenden Abschnitt erläutert.

Zusammenhang zwischen Dämpfungsfunktion und Scherviskosität

Die Modell – Parameter a und n können aus der stetigen Scherviskosität $\eta(\dot{\gamma})$ bestimmt werden. Durch Kombination des Integralmodells mit der Dämpfungsfunktion nach Soskey erhält man den folgenden Ausdruck:

$$\eta = -\int_0^{\infty} \frac{dG}{ds} \frac{s}{1 + a_s \dot{\gamma} s^{2b}} ds \quad (\text{A.36})$$

Das Zimm – Modell bietet eine gute Beschreibung der linear viskoelastischen Schermodule für Lösungen im Bereich von $c \leq c_e$:

$$G'(\omega) \approx \frac{k_b T \phi}{b^3 N} \frac{\omega \lambda_z \sin \left[(1 - 1/(3\nu)) \arctan(\omega \lambda_z) \right]}{\left[1 + (\omega \lambda_z)^2 \right]^{(1 - 1/(3\nu))/2}} \quad (\text{A.37})$$

$$G''(\omega) \approx \frac{k_b T \phi}{b^3 N} \frac{\omega \lambda_z \cos \left[(1 - 1/(3\nu)) \arctan(\omega \lambda_z) \right]}{\left[1 + (\omega \lambda_z)^2 \right]^{(1 - 1/(3\nu))/2}} \quad (\text{A.38})$$

Hier wurden die experimentell ermittelten $G''(\omega)$ – Daten angepasst, um die Zimm – Parameter zu bestimmen, mit denen im Anschluss dann

$$G(t) \approx \frac{kT\phi}{b^3 N} p \approx \frac{kT}{b^3} \phi \left(\frac{t}{\lambda_0} \right)^{-1/(3\nu)} \quad \text{für } \lambda_0 < t < \lambda_z \quad (\text{A.39})$$

berechnet werden kann (Rubinstein 2003). Dann wurde Gleichung (A.36) durch numerische Integration gelöst. Wobei die Parameter a_s und b solange variiert wurden, bis für den folgenden Ausdruck ein Minimum erreicht war:

$$\sum_{i=1}^m \frac{|\eta_i - \bar{\eta}_i|}{\eta_i} = \min \quad (\text{A.40})$$

Hierbei ist m die Anzahl der Messpunkte, η_i die bei einer bestimmten Scherrate gemessene Viskosität und $\bar{\eta}_i$ die für ein Wertepaar a_s und b am Messpunkt i berechnete Viskosität.

Anwendung der Dämpfungsfunktion nach Wagner

Analog zum Vorgehen bei der Dämpfungsfunktion nach Soskey, lassen sich die Parameter n und a_w in der Dämpfungsfunktion nach Wagner aus der Viskositätsfunktion berechnen. In die allgemeine Dämpfungsfunktion nach Wagner:

$$h = \frac{1}{1 + a_w [I(I-3)(II-3)]^n} \quad (\text{A.41})$$

lassen sich die Invarianten für die stationäre Scherströmung einsetzen und es ergibt sich:

$$h = \frac{1}{1 + a_w (I-3)^{2n}} = \frac{1}{1 + a_w (s\dot{\gamma})^{4n}} \quad (\text{A.42})$$

Mit Hilfe der Dämpfungsfunktion lässt sich analog zu Gleichung (A.36) ein Ausdruck für die Viskosität herleiten:

$$\eta = - \int_0^{\infty} \frac{dG}{ds} \frac{s}{1 + \alpha (s\dot{\gamma})^{4n}} ds \quad (\text{A.43})$$

8.2 Zusätzliche Abbildungen

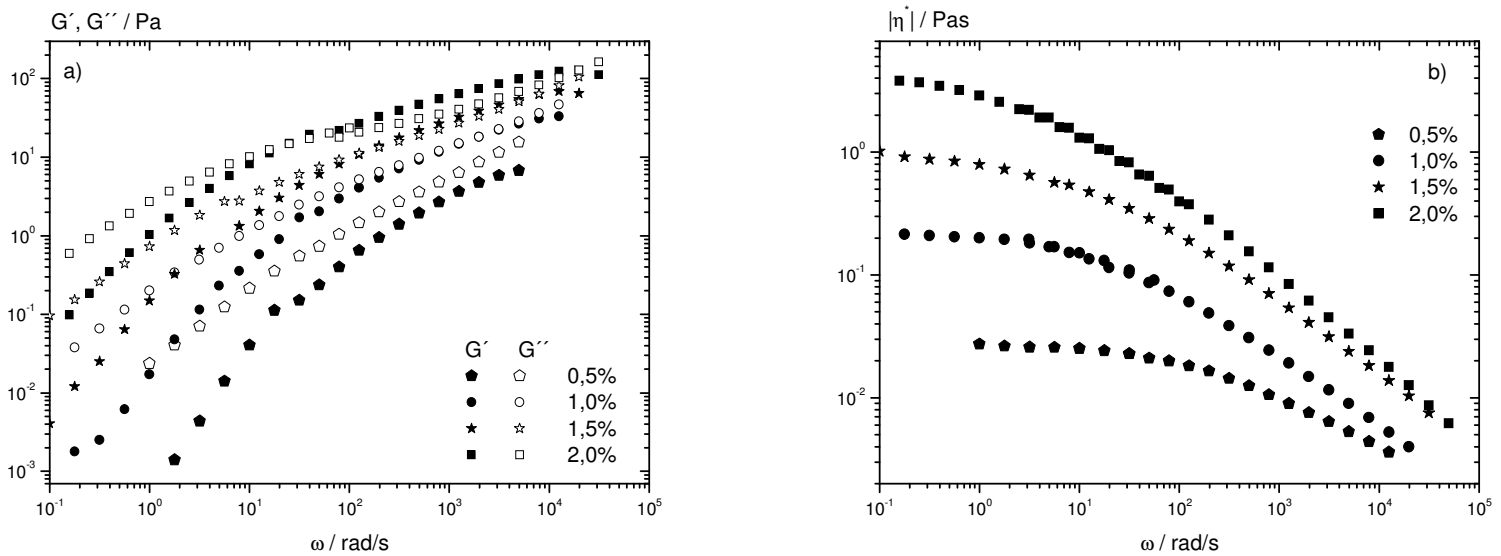


Abb. 8.1: Messergebnisse für PEO – Lösungen mit Molekulargewicht $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol bei unterschiedlichen Konzentrationen.

a) Speicher- und Verlustmodul.

b) Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega}$.

8.3 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

8.3.1 Abkürzungen

Abkürzung

CaBER

FISER

fps

GPC

GPC-LS

EA

INT

IPA

Bedeutung

Capillary Breakup Extensional Rheometer

Filament Stretching Extensional Rheometer

frames per second

Gelpermeations-Chromatographie

Gelpermeations-Chromatographie Lichtstreuung

Ethylacrylat

Institut für Nanotechnologie

Isopropanol (2-Propanol)

LDPE	Low Density Polyethylene
MAA	Methylacrylsäure
M_w	Molecular Weight (massengewichtet)
MWD	Molecular Weight Distribution
PAV	Piezo-Axial-Vibrator
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEO	Polyethylenoxid
PMMA	Polymethylmetacrylat
PZT	Piezoelektrischer Transducer
SDS	Sodiumdodecylsulfat
SEC	Size Exclusion Chromotography
SER	Sentmanat Elongation Rheometer
TTS	Time-Temperature Superposition

8.3.2 Griechische Symbole

<u>Symbol</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bedeutung</u>
α	[]	Verzweigungsanzahl
ζ_0	[]	Reibungskoeffizient
ρ	[g/ml]	Dichte
Γ	[mN/m]	Oberflächenspannung
γ	[%]	Deformation
$\dot{\gamma}$	[s ⁻¹]	Scherrate
γ_0	[%]	Ausgangsdeformation
δ	[°]	Verlustwinkel
$\tan\delta$	[]	Verlustfaktor
ε	[%]	Henckay-Dehnung
$\dot{\varepsilon}$	[s ⁻¹]	Dehnrage
η	[Pas]	(Scher-)Viskosität
η^*	Pas]	komplexe Viskosität
η_0	[Pas]	Schernullviskosität

η_E	[Pas]	Dehnviskosität
$[\eta]$	[L/g]	intrinsische Viskosität
λ	[s]	Relaxationszeit
λ_E	[s]	Relaxationszeit in Dehnung
λ_S	[s]	Relaxationszeit in Scherung
λ_R	[s]	Rousezeit
λ_Z	[s]	Zimm - Relaxationszeit
σ	[Pa]	Zug- oder Druckspannung
$\dot{\sigma}$	[Pas ⁻¹]	Zug- oder Druckspannungsrate
σ_0	[Pa]	Ausgangszug- oder Druckspannung
φ	[°]	Auslenkwinkel
ω	[s ⁻¹]	Winkelgeschwindigkeit

8.3.3 Lateinische Symbole

<u>Symbol</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bedeutung</u>
b_k	[m]	Schichtdicke
c	[%]	Konzentration
c^*	[%]	Überlappungskonzentration
c_e	[%]	Entanglementkonzentration
D_R	[m ² s ⁻¹]	Rouse – Diffusionskoeffizient
D_Z	[m ² s ⁻¹]	Zimm – Diffusionskoeffizient
E	[Pa]	Elastizitätsmodul
F	[N]	Kraft
G	[Pa]	Schubmodul
G'	[Pa]	Speichermodul
G''	[Pa]	Verlustmodul

G^*	[Pa]	komplexer Schubmodul
G_0	[Pa]	Anfangsschubmodul
h	[m]	Abstand
k_b	[JK ⁻¹]	Boltzmann - Konstante
L	[m]	Länge
L_K	[m]	Kantenlänge
l_0	[m]	Bezugslänge
M	[g/mol]	Molmasse
M_c	[g/mol]	kritische Molmasse
M_n	[g/mol]	gewichtete Molmasse
M_w	[g/mol]	mittlere Molmasse
Oh	[]	Ohnesorge – Zahl
Oh^{-1}	[]	reziproke Ohnesorge - Zahl
s	[m]	Auslenkung
T	[° C]	Temperatur
t	[s]	Zeit
t_{ab}	[s]	Fadenabrisszeit

8.4 Literaturverzeichnis

- Anna, S., McKinley, GH. (2001). Elasto-capillary thinning and breakup of model elastic liquids. *Journal of Rheology*, 45(1), 115.
- Arnolds, O., Buggisch, H., Sachsenheimer, D., Willenbacher, N. (2010). Capillary breakup extensional rheometry (CaBER) on semi-dilute and concentrated polyethylene oxide (PEO) solutions. *Rheologica Acta*, 49, 1207-1217.
- Bailey FE, (1976). *Poly (Ethylene Oxide)*. New York: Academic Press.
- Bazilevskii AV., Entov VM. et al. (1997). Failure of Polymer Solution Filaments. *Polym. Sci.*, A(39), 316-324.
- Bazilevskii AV., Entov VM. et al. (2001). Failure of an Oldroyd Liquid Bridge as a Method for Testing the Rheological Properties of polymer Solutions. *Polym. Sci.*, A 43, 1161-1172.
- Bhardwaj, A., Miller, E. et al. (2007). Filament stretching and capillary breakup extensional rheometry measurements of viscoelastic wormlike micelle solutions. *J. Rheol.*, 51, 693-719.
- Boltzmann, L. (1874). *Zur Theorie der elastischen Nachwirkung*. Wien.
- Brandrup, J. (1975). *Polymer Handbook* (2nd ed.). New York: Wiley-Interscience.
- Böhme, G. (2000). *Strömungsmechanik nichtnewtonischer Fluide*. Stuttgart: Teubner.
- Cao, BH. Kim, MW. (1994). Molecular Weight Dependence of the surface tension of aqueous poly(ethylene oxide) solutions. *Faraday Discuss.*, 98, 245-252.
- Chang HC, Demekhin EA., Kalaidin, E. (1999). Iterated stretching of viscoelastic Jets. *Physics of Fluids*, 11, 1717.
- Christanti Y, Walker, LM. (2001a). Effect of fluid relaxation time of dilute polymer solutions on jet breakup due to a forced disturbance. *Journal of Rheology*, 46, 733-748.
- Christanti, Y., Walker, LM. (2001b). Surface tension driven jet break up of strain-hardening polymer solutions. *Science*, 100, 9-26.
- Clasen, C., Plog, JP, Kulicke, W.-M., Owens, M., Macosko, C.W, Scriven, LE., et al. (2006). How dilute are dilute solutions in extensional flows? *Journal of Rheology*, 50(6), 849.
- Crassous JJ, Régisser R., Ballauff M, Willenbacher, N. (2005). Characterization of the viscoelastic behaviour of complex fluids using the piezoelastic axial vibrator. *Journal of Rheology*, 49(4), 851-863.

- Dai, S., Ravi, P., Tam, K. (2008). pH-Responsive polymers: synthesis, properties and applications. *Soft Matter*, 4, 435-449.
- Dai, S., Tam, KC., Jenkins, R. (2000). Aggregation behaviour of methacrylic acid/ethyl acrylate copolymer in dilute solutions. *European Polymer Journal*, 32, 2671-2677.
- De Gennes, P. (1971). Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *Journal of Chemical Physics*, 55, 572-579.
- Dimatix Fujifilm (2007). Diamatix Materials Printer DMP-2800 Series. *User Manual*, 15.
- Durst F., Haas, R. (1981). Elongated flows with dilute polymer solutions: a theoretical model and its experimental verification. *Rheologica Acta*, 20(2), 179-192.
- Flory, P. (1941). Thermodynamics of High Polymer Solutions. *Journal of Chemical Physics*, 9(8), 660.
- Fuller GG., Cathey CA., Hubbard B. (1987). Extensional viscosity measurements for low-viscosity fluids. *Journal of Rheology*, 31(3), 235-249.
- Goldin, M., Yerushalmi, J., Pfeffer, R., & Shinnar, R. (1969). Breakup of a laminar capillary jet of a viscoelastic fluid. *Journal of Fluid Mechanics*, 38(04), 689-711. Cambridge Univ Press.
- Gross, D., Hauger, W., Schnell, W. (1989). *Technische Mechanik 2* (2nd ed.). Berlin, Heidelberg: Springer.
- Han, L., Gupta, RK., Doraiswamy, D., Palmer, M. (2004). Effect of Liquid Rheology on Jetting of Polymer Solutions. *XIVth International Congress on Rheology*. Seoul, KR.
- Hildebrand, JH., Scott, R. (1959). *The Solubility of Nonelectrolytes* (3rd ed.). New York: Reinhold.
- Hochstein, B. (2010). Vorlesungsunterlagen: "Einführung in die Rheologie und Rheometrie". *Karlsruher Institut für Technologie, Bereich AME*.
- Huggins, ML. (1941). Solutions of Long Chain compounds. *Journal of Chemical Physics*, 9(5), 440.
- James, DF., & Walters, K. (1993). A critical appraisal of available methods for the measurement of extensional properties of mobile systems. *Techniques in Rheological Measurements*, 33-53.
- Kheirandish S., Guybaidullin, I., Wohlleben, W., Willenbacher, N. (2008a). Shear and elongational flow behavior of acrylic thickener solutions. *Rheologica Acta*, 47(9), 999-1013.
- Kheirandish, S., Gubaydullin, I., Willenbacher, N. (2008b). Shear and elongational flow behavior of acrylic thickener solutions. Part II: effect of gel content. *Rheologica Acta*, 48(4), 397-407.

- Kirschenmann, L. (2003). *Aufbau zweier piezoelektrischer Sonden (PRV / PAV) Messung der viskoelastischen Eigenschaften weicher Substanzen im Frequenzbereich 0,5 Hz - 2 kHz*.
- Klein, C., Naue, I., Wilhelm, M., Brummer, R., Nijman, J., Co, A., et al. (2009). Addition of the force measurement capability to a commercially available extensional rheometer (CaBER). *Soft Materials*, 7(4), 242-257.
- McKinley, G H., Tripathi, A. (2000). How to extract the Newtonian viscosity from capillary breakup measurements in a filament rheometer. *Journal of Rheology*, 44(3), 653.
- Meissner, J. (1969). Rheometer for the study of mechanical properties of deformation of plastic melts under definite tensile stress. *Rheologica Acta*, 8(1), 78-88.
- Mezger, T. G. (2006). *Das Rheologie Handbuch* (2nd ed.). Hannover: Vincentz Network.
- Miller, E., Cooper-White, J. (2009). The effects of chain conformation in the microfluidic entry flow of polymer-surfactant systems. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 160(1), 22-30. Elsevier.
- Münstedt, H. (1979). New Universal Extensional Rheometer for Polymer Melts. Measurements on a Polystyrene Sample. *J. Rheol.*, 23(4), 421-436.
- Ng, WK., Tam, KC., Jenkins, RD. (2001). Rheological properties of methacrylic acid/ethylacrylate co-polymer: comparison between an unmodified and hydrophobically modified system. *Polymer*, 42, 249-259.
- Niedzwiedz, K., Arnolds, O., Willenbacher, N, & Brummer, R. (2009). How to Characterize Yield Stress Fluids with Capillary Breakup Extensional Rheometry (CaBER)? *Appl. Rheol.*, 19(4), 41969.
- Oertel, H., Böhle, M., Dohrmann, U. (2009). *Strömungsmechanik: Grundlagen - Grundgleichungen - Lösungsmethoden - Softwarebeispiele* (5th ed.). Wiesbaden: Vieweg + Teubner.
- Oliveira, MSN, McKinley, G H. (2005). Iterated stretching and multiple beads-on-a-string phenomena in dilute solutions of highly extensible flexible polymers. *Physics of Fluids*, 17, 71704.
- Oliveira, M., Yeh, R., Mckinley, GH. (2006). Iterated stretching, extensional rheology and formation of beads-on-a-string structures in polymer solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 137(1-3), 137-148.
- Pahl, M., Gleissle, W. Laun, H. (1991). *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI Verlag.
- Rathgeber, S., Beauvisage, HJ., Chevreau, H., Willenbacher, N., Oelschlaeger, C. (2009). Microrheology with Fluorescence Correlation Spectroscopy. *Langmuir*, 25(11), 6368-6376.
- Rothstein, J. (2009). Strong flows of viscoelastic wormlike micelle solutions. *Rheol. Rev.*, 1-42.

- Rouse, P. (1953). A Theory of the linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *Journal of Chemical Physics*, 21, 1272-1280.
- Rubinstein, M., Colby, R. (2003). *Polymer Physics*. Oxford University Press.
- Sattler, R., Wagner, C., Eggers, J. (2008). Blistering Pattern and Formation of Nanofibers in Capillary Thinning of Polymer Solutions. *Phys. Rev. Letters*, 100, 164502.
- Schuberth, S., Münstedt, H. (2007). Transient elongational viscosities of aqueous polyacrylamide solutions measured with an optical rheometer. *Rheologica Acta*, 47(2), 139-147.
- Schuler (2007). Innovative Polymer-Technologie ist der Schlüssel zu modernen hochleistungsfähigen Anstrichfarben. *Journalisten und Wissenschaftler im Gespräch - Chemie-Innovation in der Baubranche*.
- Schulze, JS, Lodge TP, Macosko, CW. et al. (2001). A comparison of extensional viscosity measurements from various RME rheometers. *Rheologica Acta*, 40(5), 457-466.
- Sentmanat, M., Wang BN, McKinley, GH. (2005). Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the SER universal testing platform. *Journal of Rheology*, 49(3), 585-606.
- Sentmanat, M. (2004). Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior. *Rheologica Acta*, 43(6), 657-669.
- Soskey PR, Winter, H. (1984). Large Step Shear Strain Experiments with Parallel-Disk Rotational Rheometers. *Journal of Rheology*, 29, 625-645.
- Sridhar T. (1990). An overview of the project M1. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 35(2), 85-92.
- Sridhar, T., Tirtaatmadja, V. (1991). Measurement of extensional viscosity of polymer solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 40, 271-280.
- Strobl, G. (2007). *The Physics of Polymers* (3rd ed.). Heidelberg: Springer.
- Sütterlein, N., Kurth, H.-J., Merkert, G. (1976). Ein Beitrag zur Teilchenbildung bei der Emulsionspolymerisation von Acrylsäure und Meth-acrylsäureestern. *Macromol. Chem.*, 177, 1549-1565.
- Tirtaatmadja, V. (1993). A filament stretching device for measurement of extensional viscosity. *Journal of Rheology*, 37(6), 1081.
- Tirtaatmadja, V., McKinley, GH., Cooper-White, J.J. (2006). Drop formation and breakup of low viscosity elastic fluids: Effects of molecular weight and concentration. *Physics of Fluids*, 18(4), 043101.
- Trouton, F. (1906). On the viscous traction and its relation to that of viscosity. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, A77, 426-440.

- Tuladhar, TR. Mackley, MR. (2008). Filament stretching rheometry and break-up behaviour of low viscosity polymer solutions and ink jets fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 148, 97-108.
- Vittorias, I. (2006). *Fourier-transform Rheology applied on homopolymer melts of different architectures - Experiments and finite element simulations*.
- Wagner, MH., Demarmels A. (1990). A constitutive analysis of extensional flows of polyisobutylene. *Journal of Rheology*, 34, 943-958.
- Wang, C., Tam, KC. (2005). Dissolution and Swelling Behaviours of random and Cross-linked Methacrylic Acid-Ethyl Acrylate Copolymers. *Langmuir*, 21, 4191-4199.
- Webster, M., Matallah, H., Sujatha, K., Banaai, M. (2008). Numerical modelling of step-strain for stretched filaments. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 151(1-3), 38-58.
- Wohlleben, W. (2006). Mündliche Mitteilung. *BASF Polymer Physics*.
- Zimm, B. (1956). Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity Flow Birefringence and Dielectric Loss. *Journal of Chemical Physics*, 24, 269-278.

8.5 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Typische Molmassenverteilung eines Polymers	8
Abb. 2.2: Typische Kettenstrukturen für Polymere	9
Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Flüssigkeitsgitters.....	11
Abb. 2.4: Zwei-Platten-Modell der Scherung einer Newtonschen Flüssigkeit.....	19
Abb. 2.5: Deformation als Funktion der Zeit für ein ideal viskoses Material.....	21
Abb. 2.6: Typische G' und G'' Funktionen sowie die komplexe Viskosität η^* als Funktion der Frequenz	21
Abb. 2.7: Strömungsverlauf in Dehnung	22
Abb. 2.8: Uniaxiale Dehnung eines Zylinders der Anfangslänge l_0 unter Zugspannung σ	22
Abb. 2.9: Maxwell-Element	24
Abb. 2.10: Beispiel einer Polymerkette aus mehreren elastischen Hanteln.....	28
Abb. 2.11: Illustration des Röhrenmodells.....	32
Abb. 2.12: Verlauf des normalisierten Fadendurchmessers über der Zeit und Bestimmung der Relaxationszeit in Dehnung für ein viskoelastisches Fluid.....	35
Abb. 3.1: CaBER – Messgerät	43
Abb. 3.2: Verlauf der CaBER-Messung.....	45
Abb. 3.3: Fadendurchmesser gemessen an der Abrissstelle über Zeit.....	46
Abb. 3.4: Um 90° gekipptes CaBER zur Bestimmung der Axialkraft im Faden.....	47
Abb. 3.5: Fadenkontur einer 3%igen PEO – Lösung ($M_w = 10^6$ g/mol) bei horizontaler Verstreckung	48
Abb. 3.6: Bauarten von Rotationsrheometern	49
Abb. 3.7: Geometrie eines Kegel-Platte – Systems	50
Abb. 3.8: Schematischer Aufbau des Piezo – Axial – Vibrators	53
Abb. 3.9: Inkjetprinter DMP 2800	54
Abb. 4.1: Struktur von Polyethylenoxid.....	56

Abb. 4.2: Struktur von Polydimethylsiloxan.....	59
Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Struktur von Sterocoll D.....	60
Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation	61
Abb. 4.5: Vernetztes MAA/EA Copolymer mit DA	62
Abb. 4.6: Lichtstreuexperimente vernetzter MAA/EA Copolymere mit DAP bei steigendem Neutralisationsgrad α , molares Verhältnis 20:80 (MAA:EA) mit 0,5 – 4 % DAP	63
Abb. 4.7: Nukleophile Addition an Keto-Gruppe des Aceton Moleküls	66
Abb 4.8: Bild 1: 19% Aceton, 78% H ₂ O, 1% Ammoniaklösung und 2% Sterocoll D. Ansatz aus Feststoff.....	67
Bild 2: 19% Aceton, 78% H ₂ O, 1% Ammoniaklösung und 2% Sterocoll D. Ansatz aus Suspension.....	67
Bild 3: 19% Ethanol, 78% H ₂ O, 1% Ammoniaklösung und 2% Sterocoll D.	67
Ansatz aus Suspension	67
Abb. 4.9: Zusammenlagerung der Ethylacrylatgruppen	68
Abb. 4.10: pH-Werte der Proben in Abhängigkeit vom Ethanolgehaltes	69
Abb. 4.11: Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Ethanolgehalts der Proben.....	70
Abb.5.1: Repräsentative Messergebnisse für PEO – Lösungen mit Molekulargewicht $M_w = 10^6$ g/mol bei unterschiedlichen Konzentrationen	72
Abb. 5.2: Scherviskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit für PEO – Lösungen niedriger Molmasse	75
Abb. 5.3: Konzentrationsabhängigkeit der Schernullviskositäten unterschiedlicher PEO – Lösungen mit M_w zwischen 10^4 und $2 \cdot 10^6$ g/mol.....	76
Abb. 5.4: Normierter Fadendurchmesser im CaBER – Experiment für PEO – Lösungen	79
Abb. 5.5: Fadenprofile einer PEO – Lösung der Molmasse $M_w = 10^4$ g/mol, $c = 10$ %.....	80
Abb. 5.6: Fadenprofile einer PEO – Lösung der Molmasse $M_w = 3,5 \cdot 10^4$ g/mol, $c = 10$ % ...	81
Abb. 5.8: λ_E und λ_S gegen die Konzentration für $M_w = 10^6$ g/mol und $2 \cdot 10^6$ g/mol	84
Abb. 5.9: Verhältnis λ_E/λ_S gegen Konzentration multipliziert mit intrinsischer Viskosität für Lösungen mit $M_w = 10^6$ g/mol und $2 \cdot 10^6$ g/mol.....	85

Abb. 5.10: Perlengröße nach Fadenabriss für PEO – Lösungen mit $M_w = 10^6$ g/mol und $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol.....	86
Abb. 5.13: a) Schernullviskosität gegen Produkt aus Konzentration und intrinsischer Viskosität.....	90
b) Reziproke Ohnesorgezahl gegen Produkt aus Konzentration und intrinsischer Viskosität. Polymerlösungen oberhalb der blauen Linie ließen sich drucken.....	90
Abb. 5.14a: Tropfenprofil einer PEO – Lösung der Molmasse 10^4 g/mol bei einer Konzentration von $c = 10\%$	91
Abb. 5.14b: Tropfenprofil einer PEO – Lösung der Molmasse $3,5 \cdot 10^4$ g/mol bei einer Konzentration von	92
$c = 10\%$	92
Abb. 5.15: Tropfengeschwindigkeit bei 40 V gegen Produkt aus Konzentration und intrinsischer Viskosität	92
Abb. 5.16: Vergleich der Scherviskositätskurven zwischen ausgesuchten PDMS – Mischungen und PEO – Lösungen.....	93
Abb. 5.17a: Verlust- und Speichermodul der Silikonölmischung AK 10^6 in AK 100.....	94
Abb. 5.17b: Viskositätsfunktion PDMS – Mischung AK 10^6 in AK 100.....	95
Abb. 5.19: Normierter Fadendurchmesser im CaBER – Experiment f. PDMS-Mischungen..	98
Abb. 5.20: Verhältnis der gemessenen zu den berechneten Axialkräften für PEO mit $M_w = 10^6$ g/mol.....	100
Abb. 5.21: Vergleich zwischen aus Kraftmessungen und Relaxationszeiten ermittelten Dehnviskositäten für PEO – Lösungen von M_w (PEO) = 10^6 g/mol	102
Abb. 5.22: Fadenkontur einer 10%igen AK 10^6 in AK 100 Mischung	103
Abb. 5.23: Zeitlicher Verlauf des Fadendurchmessers f. 30% AK 106 in AK 100.....	104
Abb. 5.24: Zeitlicher Verlauf der Fadenkrümmung f. 30% AK 10^6 in AK 100.....	104
Abb. 5.25: Verhältnis der gemessenen zu den berechneten Axialkräften für Silikonölmischungen (AK 10^6 in AK 100).....	105
Abb. 5.26: Auf Schermessung normierte Dehnviskositäten.....	106

Abb. 5.27: G' und G'' über ω v. Sterocoll D in Wasser/Ethanol – Mischungen b. pH = 9..	109
Abb. 5.28: Scherviskositäten der Proben aus der Mischungsreihe	109
Abb. 5.29: Fadenformen 1 ms vor Abriss: 100% Wasser, Ansätze aus Suspension und Feststoff	111
Abb. 5.30: Fadenformen 1 ms vor Abriss: 19% Lösemittel, Ansätze aus Feststoff	112
Abb. 5.31: Fadenformen 1 ms vor Abriss: 19% Lösemittel, Ansätze aus Suspension	112
Abb. 5.32: Fadenformen 1 ms vor Abriss: 79% Lösemittel, Ansätze aus Feststoff	113
Abb. 5.33: Fadenformen 1 ms vor Abriss: 79% Lösemittel, Ansätze aus Suspension	113
Abb. 5.34: Normierte Fadendurchmesser aller Proben bestehend aus 19% org. Lösemittel, 79% H ₂ O, 0,5% Ammoniaklösung und 1,5% Sterocoll D	113
Abb. 5.35: Normierte Fadendurchmesser aller Proben bestehend aus 79% org. Lösemittel, 19% H ₂ O, 0,5% Ammoniaklösung und 1,5% Sterocoll D	113
Abb. 5.36: Strukturformeln und hydrophober Charakter der verwendeten Lösemittel	117
Abb. 5.37: Bild der Fadenform kurz vor Abriss – Proben der Ethanol-Verdünnungsreihe....	119
Abb. 5.38: Normierter Fadendurchmesser der Proben bestehend aus 97% Ethanol-Wasser - Gemisch, 1% Ammoniaklösung und 2% Sterocoll D	121
Abb. 5.39: a) Fadenabrisszeit b) Maximale Henckydehnung c) stationäre Scherviskosität für Sterocoll D – Lösungen bestehend aus 97% Ethanol-Wasser – Gemisch, 1% Ammoniaklösung und 2% Sterocoll D	121
Abb. 7.1: Abmessung und Ansicht des Kraftsensors	128
Abb. 8.1: Messergebnisse für PEO – Lösungen mit $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol bei unterschiedlicher Konzentration a) Speicher- und Verlustmodul b) Betrag der komplexen Viskosität	141

8.6 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: θ -Temperaturen einiger Polymerlösungen.....	16
Tab. 2.2: Löslichkeitsparameter einiger Lösungsmittel.....	17
Tab. 3.1: Parameter der verwendeten Objektive.....	43
Tab. 4.1: Ausgangsdaten der vermessenen PEO - Lösungen.....	58
Tab. 5.1: Physikalische Eigenschaften der PEO – Lösungen unterschiedlicher Molmassen... 74	
Tab. 5.2: Rheologische Eigenschaften der hochmolekularen PEO – Lösungen.....	60
Tab. 5.3: Rheologische Messdaten der PDMS - Mischungen.....	99

8.7 Summary

Incorporation of optics in order to improve filament characterization

In the scope of this thesis, the CaBER-1 device was extended by an optical train, that covers different telecentric objectives and illumination. With this setup, it was possible to capture the entire filament shape or an image subsection of 16.5 x 16.5 mm with a resolution of 16 $\mu\text{m}/\text{pixel}$. The maximum optical resolution is 0.7 $\mu\text{m}/\text{pixel}$, corresponding an image area of 0.72 x 0.72 mm with a temporal resolution of 1000 frames per second and a spatial resolution of 1024 x 1024 pixels.

This setup was used to characterize a series of different aqueous PEO solutions, PDMS mixtures and Sterocoll D solutions in different solvents.

All high molecular weight PEO solutions formed stable, cylindrical filament bridges in the CaBER device. The filament midpoint diameter decreased exponentially in time and it was possible to calculate the elongational relaxation times, which were shorter than the respective shear relaxation times.

The PDMS mixtures examined in this thesis exhibited cylindrical filaments in the CaBER experiment, but in contrast to the PEO solutions, the midpoint filament diameter decreased linearly in time. Compared to the PEO solutions, the PDMS mixtures at equal viscosities showed shorter shear relaxation times and longer filament lifetimes.

The filament shape of the acrylic thickener solutions was modified through variation of the solvent type and concentration. In one ethanol concentration series, it was shown that the cylindrical part of the filament, which originates shortly before filament breakup, could be enlarged. The maximum of the total elongation at filament breakup was observed at an ethanol concentration of $c = 70\%$ which suggests that the EA (Ethyl acrylate) dissociates prompting break up at that concentration.

Comparison of shear and elongational properties of polymer solutions based on relaxation times

One focus of this thesis was the determination of elongational relaxation times and the comparison to the longest shear relaxation times in diluted, semi-diluted and concentrated PEO solutions. The behaviour of this solution in the CaBER device can be characterised by a single relaxation time up to the entanglement concentration c_e . The ratio of the elongational to

shear relaxation times λ_E/λ_S decreases with increasing concentration and increasing molecular weight, a fact that comes from the strong deformation that occurs. A simple, factorable integral constitutive equation was used in order to establish a relationship between λ_E and λ_S (Arnolds et al. 2010), however, in previous works, λ_E/λ_S values were lower by approximately one order of magnitude (Kheirandish, Guybaidullin, Wohlleben, & Willenbacher, 2008).

An expression for the first normal stress difference N_I was constructed based on mass and force balances. An alternative derivation is also possible using an integral material law. Here, the specific formulation for the requisite damping function h was chosen as that by Soskey and Wagner were used. Comparing the coefficients of both methods permits a formal connection between the relaxation times in shear and elongation.

The result for the Soskey damping function is:

$$\lambda_E = \lambda_S \left(1 - \frac{4}{3}b \right)$$

with model parameter b .

The result for the Wagner damping function is:

$$\lambda_E = \lambda_S (1 - 2n)$$

with model parameter n .

The parameters b and n were determined through shear measurements assuming that the nonlinear effects in both shear and elongation can be described by a single damping function. Validation of this conclusion has been examined for PEO solutions with $M_w = 10^6$ g/mol and $M_w = 2 \cdot 10^6$ g/mol in a concentration range between 0.5% and 5%. For these solutions, it appears that the determination of the relation λ_E/λ_S is possible with the simple model that has been used in this thesis.

Inkjet – Printing

The droplet size and velocity, as a function of molecular mass and polymer concentration, was measured in printing tests with an inkjet printer. Additionally a range of reciprocal Ohnesorge numbers less than $Oh^{-1} = 3.28$ were measured, corresponding to a zero shear

viscosity of $\eta_0 = 0.015$ Pas. Within this range, printing of diluted and semi-diluted PEO solutions is possible with the current printing setup. Ideal mixtures for printing showed short filament lifetimes ($t_b < 15$ ms) in the CaBER experiment and did not build stable cylindrical filaments immediately before filament rupture. In this case, the samples had a low viscosity and were therefore close to the lower measurable limit of the CaBER device. Droplet velocity decreased with increasing polymer concentration from 3.3 m/s to 0.8 m/s for a molecular weight of 10^6 g/mol and concentrations from 1% to 15%, respectively, while the droplet size simultaneously decreased. In contrast to observations made by (Tuladhar, T. R. Mackley, 2008), formation of satellite droplets was not observed even at low polymer concentration.

Sterocoll solutions

Another focus of this thesis was the influence of organic solvents and their concentration on the rheological properties of acrylate thickener solutions. Here the creation of waterless samples was only possible using ethanol as solvent. The solvents acetone, ethylene glycol and 2-propanol did not form homogenous samples.

The ammonium solution used for neutralization has a water content of 75%, which can be neglected because of the small amount that has been used compared to the total sample volume. The filament lifetime can be varied through the partial exchange of water by organic solvents while the filament lifetime always decreases with increasing ethanol content.

For an organic solvent concentration of 19%, the filament lifetime mainly depended on if the samples were prepared using the delivered thickener suspension (Sterocoll D) or the dry solid and which solvent was used had no influence on the results. Samples prepared from dialyzed solid showed, in the same solvent, higher filament lifetime than the samples prepared from the suspension containing the same amount of Sterocoll. It might be possible that tensides contained in the suspension interfere the association of ethyl acetate groups and, therefore, the attractive interactions in the samples become weaker.

Furthermore, it was evident that samples prepared using ethylene glycol showed the shortest filament lifetimes

The comparison of the solutions with a solvent content of 79% showed that the difference between solutions of Sterocoll formed from a base suspension and from added solid did not

dominate the rheological behaviour. In fact, the properties of the organic solvent became a controlling factor.

Solvent quality and quantity have significant influence on the filament shape and lifetime with the samples prepared in ethylene glycol always having the highest filament lifetime. The filaments were stabilized by the hydrophobic properties of the organic solvent at sufficiently high water concentration. At high concentration of organic solvent, the filament lifetime was increased with increasing hydrophobic character of the solvents.

It was shown using a concentration gradient of ethanol that the shear viscosity and filament lifetimes decreased with increasing concentration of organic solvent. This originates comes from the fact that the hydrophobic interactions of the acetate groups decrease with increasing concentration of organic solvent. The EA associates are broken up by the organic solvent and the polymer chains are able to swell, but this effect is counteracted by a decrease in electrostatic interactions. Due to the breakup of the EA associates, the apparent molecular weight will also be reduced. This relation is not completely investigated because the variation in the solvent type influences not only the solvent quality and the dissociation of the MAA (Methyl acrylic acid) groups, but also the electrostatic interactions and the formation of EA associates. All of these results indicate that the rheological behaviour of thickener solutions with the same concentration of acrylic thickener can be influenced through solvent quality variations.

Force measurements

Finally, this thesis also covered the first force measurements of different type of substances completed during a CaBER experiment in order to determine the tensile forces and the elongational viscosities of low-viscosity fluids.

For viscoelastic fluids (e.g. PEO solutions), tensile forces were measured that are systematically 10% higher than the values calculated from surface tension under the assumption that $\sigma_l = 0$. It was shown that the elongational viscosity increases with increasing polymer concentration, but the exponential increase in elongational viscosity calculated according to equation (2.78), using the elongational relaxation time, can not be confirmed by force measurements. The Trouton ratio decreases with increasing polymer concentration and varies between 6 and 20.

For Newtonian fluids (e.g. PDMS mixtures), a ratio of experimental to calculated tensile forces of 0.55 was determined, which indicates that the assumption of $\sigma_l = 0$ is not fulfilled.

The elongational viscosities determined using force measurements confirm Newtonian behaviour for PDMS mixtures, but exceed the theoretical values by a factor of 2. For high concentrations of high molecular weight components, Trouton ratios between 4.7 and 8.6 were measured. The elongational viscosities calculated according to equation (2.83) from the reduction in the filament diameter, which is valid for Newtonian fluids, were in good agreement with the theoretically determined values. Here a Trouton ratio of 3 was confirmed. The reason for the discrepancy between the values measured from filament diameter and force measurements corresponds to the filament curvature, the evaluation of which is severely limited by the optical resolution.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Oliver Arnolds
Geburtsdatum	04.03.1978 in der Bundesstadt Bonn
Nationalität	Deutsch

Ausbildung

Okt. 2007-	<p>Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik Dissertation an der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik unter der Betreuung von Prof. Dr. Norbert Willenbacher, Thema: „<i>Dehnrheologie verdünnter, halbkonzentrierter und Konzentrierter Polymerlösungen untersucht mit Capillary Breakup Extensional Rheometry (CaBER)</i>“</p>
Jan. 2007-Jul. 2007	<p>Basell Polyolefine GmbH, Frankfurt-Höchst in der Abteilung Polymer Physics & Charakterization unter der Betreuung von Dr. Dieter Lilge und Dr. Iakovos Vittorias, Diplomarbeit im Fachbereich Technische Chemie bei Prof. Dr. Bernd Koglin, Universität Köln Thema: „<i>Langkettenverzweigungen in Hochdichtem Polyethylen hergestellt mit Ziegler- Natta Katalysatoren</i>“</p>
Nov. 2006	<p>Studiengang Chemie, Universität Köln, Diplom-Chemiker-Prüfung</p>

Dez. 2004	Studiengang Chemie, Universität Köln Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Okt. 2000	Immatrikulation an der Universität der Dom- und Weltstadt Köln am Rhein im Studiengang Chemie/Diplom
Sept. 1997 – Jun. 2000	Elenac GmbH, Wesseling , Ausbildung zum Chemielaboranten
Aug. 1988 – Jun. 1997	Max-Ernst-Gymnasium , Brühl Abschluss: Abitur 1997
Aug. 1984 – Jun. 1988	Melanchthon-Grundschule , Brühl

Bisherige Beschäftigungen

Okt. 2007-	Karlsruher Institut für Technologie Institut für Angewandte Verfahrenstechnik und Mechanik Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Jun. 2000-Okt. 2000	Elenac GmbH, Wesseling, Abteilung Monomere Labor Analytik, Chemielaborant

Veröffentlichungen

“Capillary Breakup Extensional Rheometry (CaBER) on semi-dilute and concentrated Polyethyleneoxide (PEO) solutions”

O. Arnolds, H. Buggisch, N. Willenbacher, *Rheol. Acta*, 49, 1207 – 1217, **2010**.

“How to characterize yield stress fluids with Capillary Breakup Extensional Rheometry (CaBER)?”

K. Niedzwiedz, O. Arnolds, N. Willenbacher, R. Brummer, *Appl. Rheol.* 19, 41969,

2009.

Vorträge

Jahrestagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft, Berlin, **März 2011**, „Determination of Tensile Forces and Elongational Viscosity of low – viscous Fluids“.

1st Summer School of Rheology, Cluj-Napoca, Rumänien, **August 2010**, „Shear- and Extensional Flow of Semidilute and Concentrated Polymer Solutions“.

Joint-Symposium DRG und ProcessNet-FA Rheologie, Karlsruhe, **März 2010**, „Shear- and Extensional Rheology of Polymer Solutions“.

Basell, Polyolefine GmbH, Frankfurt-Höchst, Internationaler Mitarbeitervortrag, **Juli 2007**, „Detection and quantification of long chain branching in Z/N HDPE“.

Poster

„Shear and elongational flow of semi – dilute and concentrated polymer – solutions“

6th Annual European Rheology Conference, Göteborg, Schweden, **2010**,

O. Arnolds, N. Willenbacher

„Shear and elongational flow of semi – dilute and concentrated PEO – solutions“

Jahrestagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft, Berlin, **2009**,

O. Arnolds, N. Willenbacher

„Shear and elongational flow of semi – dilute and concentrated PEO – solutions“
5th Annual European Rheology Conference, Cardiff, Vereinigtes Königreich, **2009**,
O. Arnolds, N. Willenbacher

Betreute Studien- und Diplomarbeiten

Diplomarbeit im Fachbereich Angewandte Mechanik

von Anne Kowalczyk, **Karlsruher Institut für Technologie, 2009**

Thema: „*Dehnrheologische Charakterisierung von Verdickerlösungen mittels CaBER
(Capillary Breakup Extensional Rheometer) Methode*“

Studienarbeit im Fachbereich Angewandte Mechanik

von Dirk Sachsenheimer, **Karlsruher Institut für Technologie, 2010**

Thema: „*Gegenüberstellung der Relaxationszeiten konzentrierter Polymerlösungen aus
Scher- und Dehnversuchen*“

Studienarbeit im Fachbereich Angewandte Mechanik

von Dominik Garella, **Karlsruher Institut für Technologie, 2010**

Thema: „*Lösemiteleinfluss auf die rheologischen Eigenschaften von Acrylat-
Verdickerlösungen*“