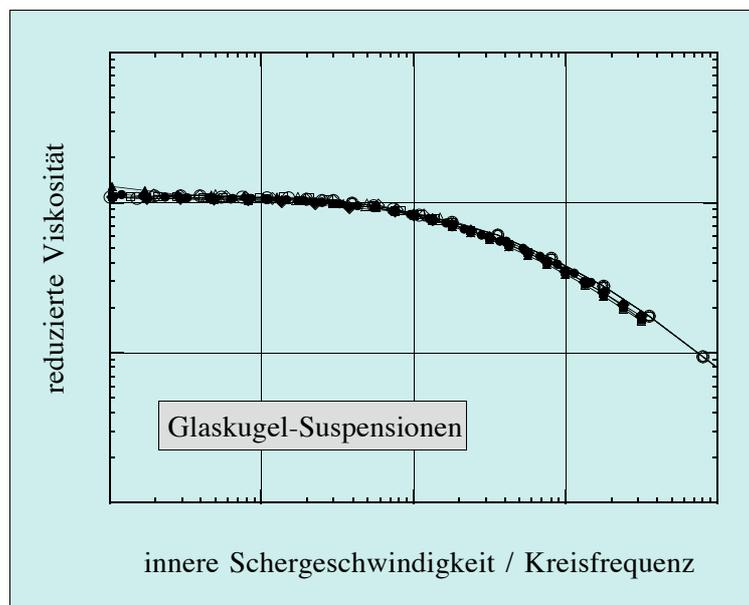


# Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten



Dissertation

von

**Bernhard Hochstein**

**Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit  
viskoelastischen Matrixflüssigkeiten**

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften  
an die Fakultät für Chemieingenieurwesen der  
Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule)

genehmigte Dissertation

von  
Dipl.-Ing. Bernhard Hochstein  
aus Karlsruhe

Tag des Kolloquiums: 18. Januar 1997  
Referent: Prof. Dr. rer. nat. H. Buggisch  
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. E. Windhab

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe (TH).

Mein besonderer Dank gilt meinem hoch geschätzten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hans Buggisch für die stete Bereitschaft zur Diskussion, den mir gewährten wissenschaftlichen Freiraum und mehr noch für das mir und meinem Tun entgegengebrachte Vertrauen. Herrn Dr. Ing. Wolfgang Gleißle danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die weit über den fachlichen Bereich hinausgehende Betreuung.

Ferner danke ich Herrn Dr. Ing. Erich Windhab für die spontane Übernahme des Korreferates sowie für die wertvollen Hinweise zur Arbeit.

Meinem Zimmerkollegen Herrn Dr. Ing. Jan Graczyk und unserem Mitarbeiter Herrn Dietmar Paul gilt mein Dank für die ausführlichen Diskussionen und die tägliche Unterstützung.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Institutes für die kollegiale Zusammenarbeit und die stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Bernhard Hochstein

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Rheologische Begriffe und Meßverfahren</b>	<b>3</b>
2.1 Nomenklatur der Spannungen, Grundgrößen beim Scherversuch	3
2.2 Torsionsrheometer	7
2.2.1 Kegel-Platte-Anordnung	7
2.2.2 Platte-Platte-Anordnung	9
2.3 Oszillatorische Scherung (Schwingungsrheologie)	12
2.3.1 Meßprinzip	12
2.3.2 Reales und idealisiertes Materialverhalten	13
2.3.3 Zusammenhang der rheologischen Größen des Schwingversuches	15
2.3.4 Linear-viskoelastischer Bereich des Materialverhaltens	17
2.4 Eingesetzte Rheometer	18
<b>3. Beschreibung des Fließverhaltens von Suspensionen</b>	<b>21</b>
3.1 Relative Viskosität von Suspensionen	21
3.2 Konzept der Schubspannungsäquivalenten, inneren Scher- geschwindigkeit	25
<b>4. Versuchsmaterialien</b>	<b>29</b>
4.1 Kontinuierliche Phase (Matrixfluide)	29
4.2 Disperse Phase (Füllstoffe)	35
4.2.1 Kompakte (sphärische) Füllstoffe	35
4.2.2 Faserförmige Füllstoffe	39
4.3 Suspensionen	43
4.3.1 Mischprozeß, Faserbruch beim Mischen	43
4.3.2 Geometrische Verhältnisse in Suspensionen	54
4.3.3 Sedimentationsverhalten der Partikeln in Suspensionen	56

<b>5. Einfluß der Faserstruktur auf die rheometrischen Messungen</b>	<b>60</b>
5.1 Faserorientierung durch Schließen des Meßsystems	65
5.2 Faserorientierung infolge einer Scherbeanspruchung	67
5.3 Einfluß einer Vorscherung auf die komplexe Viskositätsfunktion	70
5.4 Transientes Verhalten von Fasersuspensionen	73
5.5 1. Normalspannungsdifferenz von Fasersuspensionen	78
5.6 Reproduzierbarkeit der rheologischen Messungen	80
<b>6. Vergleich der Viskositätsfunktionen aus stetiger und oszillatorischer Scherbeanspruchung</b>	<b>86</b>
6.1 Die Cox/Merz - Beziehung	86
6.2 Formulierung der Cox/Merz - Beziehung als Vergleich von Schubspannung und komplexem Modul	87
6.3 Zur Gültigkeit der Cox/Merz - Beziehung für Suspensionen	88
<b>7. Übertragung des Konzeptes der inneren Schergeschwindigkeit auf die oszillatorische Scherbeanspruchung</b>	<b>92</b>
7.1 Experimentelle Ermittlung des Erhöhungsfaktors bei der oszillatorischen Scherbeanspruchung	93
7.2 Darstellung der Modulfunktionen der Suspensionen mit einheitlicher Matrixflüssigkeit als Master(modul)kurve	96
7.3 Bedeutung der Existenz einer Master(modul)kurve für die rheologischen Größen des Schwingversuches	97
7.4 Einfluß der Füllstoffpartikelform auf die rheologischen Größen	99
7.5 Vergleich der Erhöhungsfaktoren aus stetiger und oszillatorischer Scherung	105
7.5.1 Suspensionen kompakter Füllstoffe	105
7.5.2 Fasersuspensionen	108
7.5.3 Suspensionen mit kleinen Füllstoffpartikeln	117
<b>8. Modifikation der Cox/Merz-Beziehung</b>	<b>123</b>

<b>9. Untersuchungen zum linear-viskoelastischen Bereich viskoelastischer Fluide und deren Suspensionen</b>	<b>126</b>
9.1 Charakterisierung des linear-viskoelastischen Bereiches durch eine Deformationsamplitude	126
9.1.1 Problematik bei der experimentellen Bestimmung der kritischen Deformationsamplitude	127
9.1.2 Kritische Deformationsamplituden reiner Fluide und Suspensionen	131
9.2 Charakterisierung des linear-viskoelastischen Bereiches durch eine Schubspannung	135
9.2.1 Kritische Schubspannungen der reinen Matrixfluide	135
9.2.2 Kritische Schubspannungen von Suspensionen	137
9.2.2.1 ... mit kompakten Füllstoffen	139
9.2.2.2 ... von Fasersuspensionen	142
9.2.3 Kritische Schubspannung und Fließkurve, viskos ähnliche Fluide	146
<b>10. Zusammenfassung</b>	<b>148</b>
<b>11. Symbolverzeichnis</b>	<b>159</b>
<b>12. Literaturverzeichnis</b>	<b>164</b>

## Inhaltsverzeichnis

---

### 1. Einleitung

Zur Herstellung von Gebrauchsgütern oder technischen Produkten werden zunehmend Kunststoffe eingesetzt. Dabei werden die reinen Polymere aus wirtschaftlichen Gründen oder zur Verbesserung ihrer mechanischen, thermischen oder elektrischen Eigenschaften häufig mit Füllstoffen versetzt. Die so entstandenen industriellen Werkstoffe lassen sich z.B. in einem Arbeitsgang zu komplexen Bauteilen spritzgießen. Diese Bauteile, die bereits Gewinde, Kanäle oder Dichtflächen beinhalten, sind in der Regel ohne Nachbearbeitung einsetzbar und können in automatisierten Fertigungsanlagen mit kurzen Zykluszeiten in hohen Stückzahlen zuverlässig hergestellt werden (*Baumann H.U. 1991, Altmann O. 1991*).

Diese gefüllten Polymere sind Fest-Flüssig-Gemische (Suspensionen), bestehend aus einer Matrixflüssigkeit, dem Polymer, und darin dispergierten, im Vergleich zur Matrixflüssigkeit "harten", nahezu undeformierbaren, Feststoffpartikeln. Die Flüssigkeit stellt dabei die kontinuierliche, der Füllstoff die disperse Phase dar.

Das rheologische Verhalten von Suspensionen und damit ihr Verhalten beim Verarbeitungsprozeß unterscheidet sich deutlich von dem der reinen Matrixflüssigkeit. Unterschiede treten dabei nicht nur in den stationären Materialfunktionen, wie der stationären Viskositätsfunktion, sondern auch im transienten Verhalten, d.h. in Anlaufprozessen, auf. Die Fließeigenschaften der Suspensionen hängen von den Fließeigenschaften der Matrixflüssigkeit, den Eigenschaften sowie der Konzentration des Füllstoffes und dem Verhältnis von hydrodynamischen zu Partikel-Partikel-Wechselwirkungen ab. Die wichtigsten Einflußgrößen des Füllstoffes sind die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung sowie die Form und Oberfläche der Teilchen. Bei Faserfüllstoffen, die eine oft gewünschte Anisotropie in den Eigenschaften bewirken, kommt die Orientierung bzw. Struktur der Fasern und die Faserlängenverteilung als Einfluß hinzu. Die Berechnung der Fließeigenschaften von Suspensionen ist bisher nur ansatzweise für technisch uninteressante, realitätsfremde Bedingungen, z.B. bezüglich der Konzentration, möglich.

Das rheologische Verhalten von Silikonölen bei Raumtemperatur entspricht weitgehend dem rheologischen Verhalten von Kunststoffschmelzen bei hohen, verarbeitungsrelevanten Temperaturen. Deshalb kann das Fließverhalten von Kunststoff Suspensionen im Labor unter einfacheren (Temperatur-) Bedingungen an Silikonöl-Modell-Suspensionen untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Silikonölsuspensionen mit kompakten und faserförmigen Füllstoffen mittels stetiger und oszillatorischer Scherbeanspruchung untersucht. Dabei wurden neben der allgemeinen rheologischen Charakterisierung der Suspension und der Quantifizierung der einzelnen Einflußgrößen der Füllstoffe folgende Fragestellungen verfolgt:

- Wie unterscheidet sich das Fließverhalten von Kugel- und Fasersuspensionen?
- Welches Maß nimmt die bei stetiger Scherung zu erwartende Orientierung der Fasern an und korreliert die Faserstruktur mit rheologischen Funktionen?
- Treten bei oszillatorischen Scherungen Orientierungsprozesse auf?
- Können Schwingungsmessungen zur Charakterisierung von Orientierungszuständen herangezogen werden?
- Wie wirken sich die Füllstoffe auf stetige bzw. oszillatorische Scherbeanspruchungen aus?
- Welchen Einfluß hat der Füllstoff auf den linear-viskoelastischen Bereich von Suspensionen?

## 2. Rheologische Begriffe und Meßverfahren

In diesem Kapitel werden die rheologischen Grundgrößen der Scherbeanspruchung, sowie die eingesetzten Rheometer, deren theoretischen Grundlagen und tabellarisch deren Meßbereiche, vorgestellt. Eingehender betrachtet wird die oszillierende Scherbeanspruchung (Schwingungsrheologie). Außerdem werden einige Konventionen bezüglich der Nomenklatur der Spannungen und Bezeichnungen getroffen.

### 2.1 Nomenklatur der Spannungen, Grundgrößen beim Scherversuch

Die im Rahmen dieser Arbeit benutzte Nomenklatur der in einem Materialelement auftretenden Spannungen und der damit gebildeten Materialfunktionen bei stetiger Scherung wird in Abbildung 2.1 und den folgenden Gleichungen beschrieben. Die rheologischen Materialfunktionen aus der oszillatorischen Scherung (Schwingversuch) werden in einem späteren Kapitel (2.3) gesondert diskutiert.

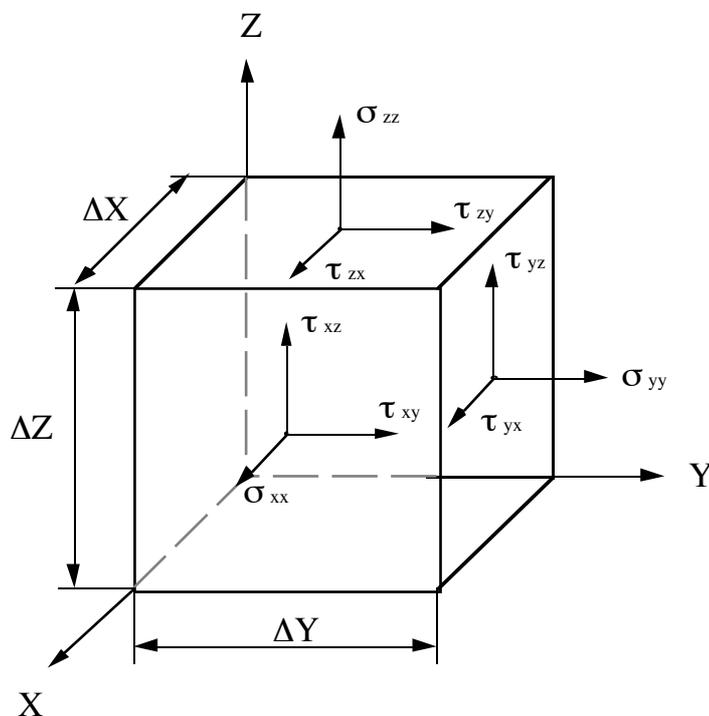


Abb. 2.1: Nomenklatur der Spannungen

Die Matrix des Spannungstensors hat im allgemeinen folgende Form:

$$\tilde{\mathbf{T}} = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{vmatrix} \quad (2.1)$$

Bei rheometrischen Betrachtungen wird der Spannungstensor  $\mathbf{T}$  in der Regel in einen isotropen Druck  $p$  und den Tensor der Extraspannungen  $\mathbf{f}$  zerlegt (Pahl, Gleißle, Laun 1991).

$$\mathbf{T} = -p \cdot \mathbf{E} + \mathbf{f} \quad (2.2)$$

Dieser Vorgehensweise liegt dabei die Annahme zugrunde, daß eine Änderung des Druckniveaus den Strömungsvorgang nicht (kaum) beeinflußt. In Gleichung (2.2) ist  $\mathbf{E}$  der Einheitstensor. Üblicherweise separiert man den isotropen Druck, und der betrachtete Spannungstensor ergibt sich zu:

$$\mathbf{f} = \begin{vmatrix} -p + \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & -p + \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & -p + \tau_{zz} \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

In einer ruhenden Flüssigkeit sind die Normalspannungen  $\sigma_{ii}$  stets gleich dem Druck  $-p$ . In bewegten Flüssigkeiten sind die Normalspannungen in der Regel verschieden. In diesem Fall wird ein (isotroper) Druck als Mittelwert der Normalspannungen definiert, Gleichung (2.4), der für rheometrische Betrachtungen von den Normalspannungen separiert wird.

$$\bar{p} = -\frac{1}{3} \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (2.4)$$

Ausführlich wird die tensorielle Darstellung des Spannungs- und Deformationszustandes von Darby R. 1976, Middleman S. 1977 und Vinogradov G.V. und Malkin A.Y. 1980 behandelt.

Für die im folgenden betrachteten viskosimetrischen Strömungen hat die Matrix des Spannungstensors die Form:

$$\tilde{\mathbf{T}} = \begin{vmatrix} \sigma_1 & \tau & 0 \\ \tau & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Zur Definition der Größen Schubspannung  $\tau$ , Scherung  $\gamma$  und Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  sei ein Volumenelement eines homogenen Mediums zwischen zwei planparallelen Platten betrachtet. Die untere Platte sei in Ruhe, die obere bewege sich durch die tangential angreifende Kraft  $F$  mit konstanter Geschwindigkeit  $u$ , Abbildung 2.2.

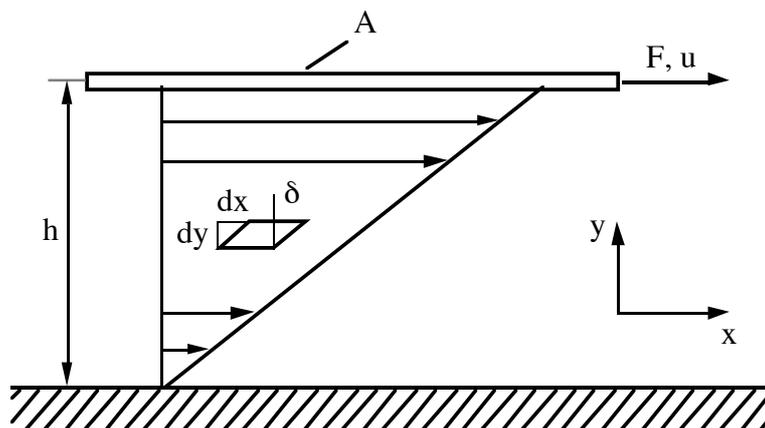


Abb. 2.2: Nomenklatur zur Definition der Grundgrößen im Scherversuch

Schubspannung, Scherung und Schergeschwindigkeit sind mit den Größen aus Abbildung 2.2 folgendermaßen definiert. Dabei gilt die Haftbedingung als erfüllt, (*Schlichting H. 1982*).

Schubspannung: 
$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.6)$$

Scherung: 
$$\gamma = \frac{dx}{dy} = \tan \delta \quad (2.7)$$

Schergeschwindigkeit: 
$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{u}{h} \quad (2.8)$$

Eine der am häufigsten zur Beschreibung des Fließverhaltens herangezogene rheologische Materialfunktion ist die sogenannte "Viskositätsfunktion". Die (dynamische) Viskosität ist definiert als Quotient aus Schubspannung und Schergeschwindigkeit, Gleichung (2.9).

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (2.9)$$

Ein einfacher Spezialfall ist das "Newtonsche Fluid". Sie ist durch eine konstante Viskosität gekennzeichnet. Bei nichtnewtonschen Flüssigkeiten ist die Viskosität eine Funktion der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ . In Abbildung 2.3 sind Beispiele für nichtnewtonsches und newtonsches Materialverhalten dargestellt.

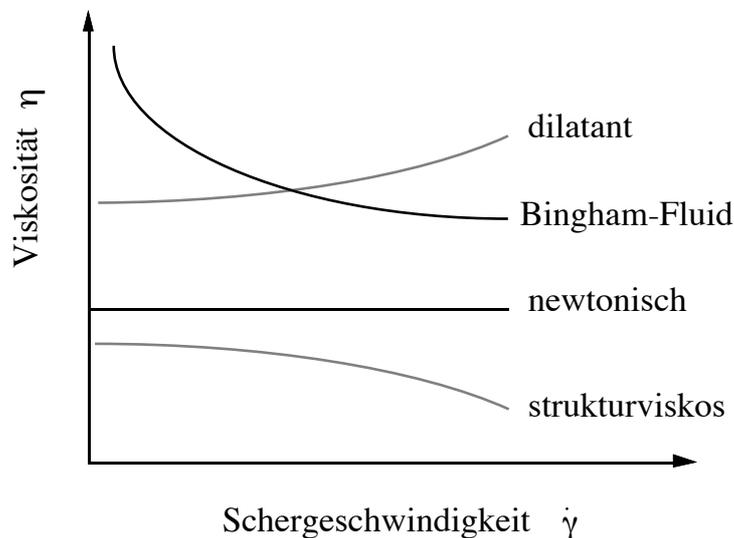


Abb. 2.3: Verlauf der stationären Viskositätsfunktionen bei unterschiedlichem Materialverhalten

Dabei wird der Begriff "strukturviskos" häufig mit "thixotrop" verwechselt. Thixotropes Materialverhalten bedeutet die Abnahme der Viskosität mit der Zeit bei konstanter Schergeschwindigkeit, während strukturviskoses Materialverhalten die Abnahme der stationären Viskosität mit der Schergeschwindigkeit beschreibt.

Die Abweichung vom viskosen Verhalten  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \text{konstant}$  wird durch Normalspannungsdifferenzen beschrieben.

$$N_1(\dot{\gamma}) = \sigma_1(\dot{\gamma}) - \sigma_2(\dot{\gamma}) \quad (2.10)$$

$$N_2(\dot{\gamma}) = \sigma_2(\dot{\gamma}) - \sigma_3(\dot{\gamma}) \quad (2.11)$$

Daraus lassen sich zwei weitere Materialfunktionen, die Normalspannungskoeffizienten definieren.

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{N_1(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}^2} \quad (2.12)$$

$$\Psi_2(\dot{\gamma}) = \frac{N_2(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}^2} \quad (2.13)$$

## 2.2 Torsionsrheometer

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Messungen an Torsionsrheometern vorgestellt und diskutiert. Zu den Torsionsrheometern zählen das Kegel-Platte- und das Platte-Platte-Rheometer, deren prinzipieller Aufbau in Abbildung 2.4 dargestellt ist.

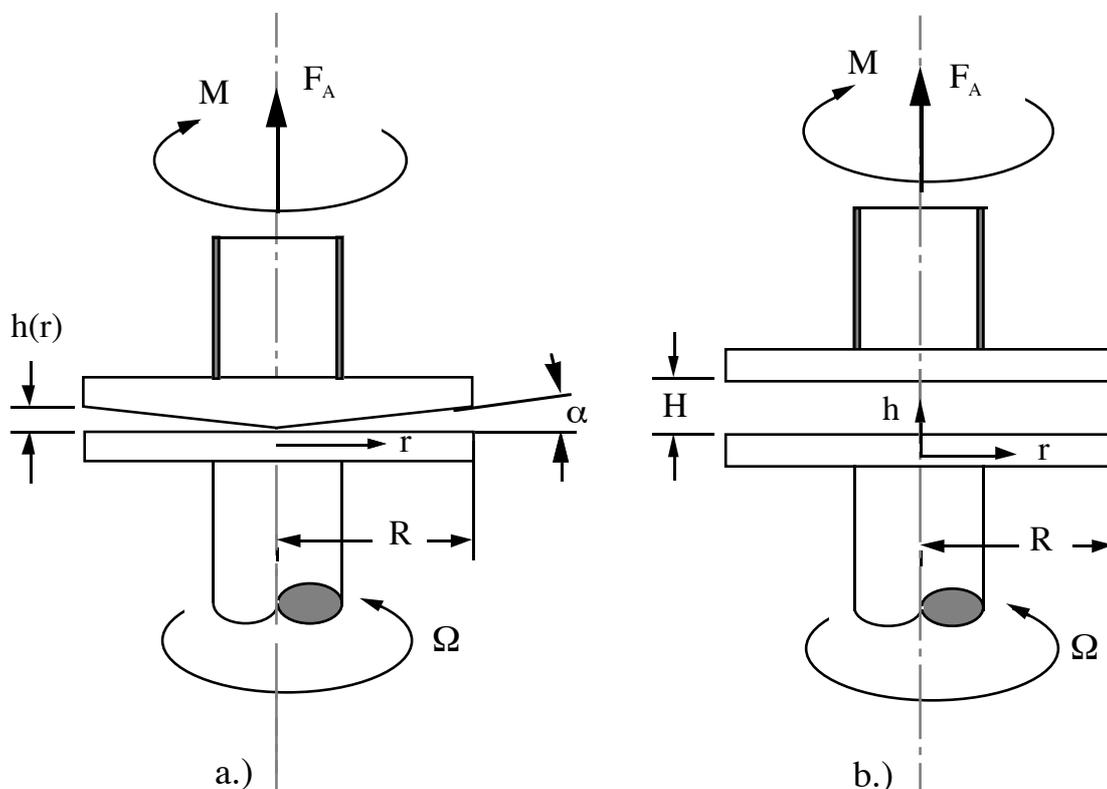


Abb. 2.4: Prinzip des Kegel-Platte - (a.) bzw. des Platte-Platte-Rheometers (b.)

### 2.2.1 Kegel-Platte-Anordnung

Das Kegel-Platte-Rheometer vereinigt in sich eine Reihe von Vorzügen. Ein Vorteil ist die im ganzen Scherspalt konstante Schergeschwindigkeit, ein weiterer die

Realisierbarkeit (fast) aller rheometrischer Grundversuche einschließlich der Messung von Axialkräften und damit Normalspannungen sowie der oszillatorischen Scherung. Anforderungen, Eigenschaften sowie Grenzen des Kegel-Platte-Rheometers wurden ausführlich von *Gleißle W. 1978* dargestellt.

Der prinzipielle Aufbau des Kegel-Platte-Rheometers geht aus Abbildung 2.4 hervor. Es besteht aus einer ebenen Platte und einem dazu koaxial angeordneten stumpfen Kegel, dessen virtuelle Spitze die Plattenoberfläche berührt. Der Raum zwischen Kegel und Platte stellt den Scherspalt dar. Typische Kegelwinkel liegen zwischen 0,3 und 6 Grad. Die Scherspalthöhe errechnet sich für kleine Winkel zu:

$$h(r) = r \cdot \tan \alpha \approx r \cdot \alpha \quad (2.14)$$

Die Umfangsgeschwindigkeit an der Platte ergibt sich aus:

$$w_U(r) = r \cdot \Omega \quad (2.15)$$

Nach den Gleichungen (2.14) und (2.15) ergibt sich die Schergeschwindigkeit als vom Radius unabhängige Konstante.

$$\dot{\gamma} = \frac{dw_U(r)}{dh(r)} = \frac{\Omega}{\alpha} \quad (2.16)$$

Als Folge der im gesamten Scherspalt konstanten Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  sind beim Kegel-Platte-Rheometer keine Korrekturverfahren für die Schergeschwindigkeit - wie dies etwa beim Platte-Platte-Rheometer der Fall ist - notwendig.

Bei Einhaltung kleiner Kegelwinkel sind die Flächen von Kegel und Platte praktisch gleich groß (die Kegelfläche ist bei einem Kegelwinkel von 6 Grad und einem Durchmesser von 40 mm nur 0.5 % größer als die Fläche der entsprechenden Platte) und die auf Platte bzw. Kegel übertragenen Drehmomente dürfen somit als gleich angesehen werden. Das heißt, daß beim Kegel-Platte-Rheometer das zur Schubspannungsberechnung notwendige Drehmoment  $M$  an der Platte oder am Kegel abgenommen werden kann.

$$M = \int_0^R r \cdot \tau \cdot 2\pi r \cdot dr \quad (2.17)$$

Das Drehmoment errechnet sich nach Gleichung (2.17), die gesuchte Schubspannung nach Gleichung (2.18).

$$\tau = \frac{3 \cdot M}{2\pi \cdot R^3} \quad (2.18)$$

Auch bei nichtnewtonschen Flüssigkeiten können beim Kegel-Platte-Rheometer aus Messungen von Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  und Drehmoment  $M$  direkt die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  und die Schubspannung  $\tau$  ermittelt werden.

### Messung der 1. Normalspannungsdifferenz mit dem Kegel-Platte-Rheometer

In elastischen Flüssigkeiten wird in Scherrichtung, d.h. im Kegel-Platte-Rheometer in Umfangsrichtung, eine Zugspannung aufgebaut. Dadurch entstehen resultierende Spannungen in radialer Richtung und ein zum Zentrum der Meßanordnung ansteigender Druck  $p_v(r)$  (Pahl M., Gleißle W., Laun H.M. 1991).

$$p_v(r) = N_2 - (N_1 + 2 \cdot N_2) \cdot \ln\left(\frac{R}{r}\right) \quad (2.19)$$

Die meßbare Axialkraft  $F_A$  ergibt sich durch Integration des Druckes  $p_v(r)$  über die Scherspaltfläche.

$$F_A(\dot{\gamma}) = \int_0^R p_v(r) \cdot 2\pi r \cdot dr \quad (2.20)$$

Lösen von Gleichung (2.20) unter Berücksichtigung von Gleichung (2.19) und auflösen nach der 1. Normalspannungsdifferenz liefert die Bestimmungsgleichung derselben aus der meßbaren Axialkraft  $F_A$  beim Kegel-Platte-Rheometer.

$$N_1(\dot{\gamma}) = \frac{2 \cdot F_A(\dot{\gamma})}{\pi \cdot R^2} \quad (2.21)$$

### 2.2.2 Platte-Platte-Anordnung

Beim Platte-Platte-Rheometer ist der Kegel des Kegel-Platte-Rheometers durch eine zweite ebene Platte ersetzt. Im Gegensatz zur Kegel-Platte-Anordnung ist die

Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  bei diesem Rheometer im Scherspalt vom Ort abhängig. Die Winkelgeschwindigkeit  $\omega(h)$  im Spalt ist - in zu den Platten parallelen Ebenen - konstant und nimmt mit der Höhe zu.

$$\omega(h) = \Omega \cdot \frac{h}{H} \quad (2.22)$$

Die Umfangsgeschwindigkeit hängt außer von der Höhe noch vom Radius ab.

$$w_U(r, h) = r \cdot \Omega \cdot \frac{h}{H} \quad (2.23)$$

Die Schergeschwindigkeit errechnet sich näherungsweise zu:

$$\varkappa = \frac{dw_U(r, h)}{dh} = \frac{r \cdot \Omega}{H} \quad (2.24)$$

Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  nimmt mit dem Radius linear zu und erreicht ihren Maximalwert am Plattenrand. Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  kann in einfacher Weise über die Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  und über den Plattenabstand  $H$  variiert werden. Als wesentlicher Vorteil ergibt sich daraus, daß mit dem Platte-Platte-Rheometer ein großer Schergeschwindigkeitsbereich abgedeckt werden kann.

Die Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit  $\varkappa(r, H)$  vom Ort erschwert beim Platte-Platte-Rheometer die Auswertung von Messungen von nichtnewtonschen Fluiden. Das Drehmoment  $M$  ergibt sich analog dem Kegel-Platte-Rheometer zu:

$$M = \int_0^R r \cdot \tau(r) \cdot 2\pi r \cdot dr \quad (2.25)$$

Wesentlicher Unterschied ist hier die Ortsabhängigkeit der Schubspannung. Ersetzt man diese ortsabhängige Schubspannung durch die Fließfunktion  $\tau(\dot{\gamma})$  und ersetzt den Radius  $r$  nach Gleichung (2.24) erhält man:

$$M = \frac{2\pi \cdot R^3}{\varkappa_R^3} \int_0^{\varkappa_R} \varkappa^2 \cdot \tau(\varkappa) \cdot d\varkappa \quad (2.26)$$

$\dot{\gamma}_R$  ist die Schergeschwindigkeit am Plattenrand. Gleichung (2.26) ist nur bei bekannter Fließfunktion  $\tau(\dot{\gamma})$  integrier- und nach  $\tau$  auflösbar.

**Bei newtonschen Fluiden gilt:**

$$\tau(r) = \eta_N \cdot \dot{\gamma}(r) = \frac{\eta_N \cdot r \cdot \Omega}{H} \quad (2.27)$$

Einsetzen von Gleichung (2.27) in Gleichung (2.26) liefert das Drehmoment  $M$  in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$ . Für die Randschubspannung  $\tau_R$  ergibt sich:

$$\tau_R = \frac{2 \cdot M}{\pi \cdot R^3} \quad (2.28)$$

Für Fluide mit unbekanntem Fließgesetz wird zur Ermittlung der wahren Schubspannungen die sogenannte Rabinowitsch-Weißenberg-Korrektur durchgeführt. Dieses, für die Auswertung von Rohrströmungen entwickelte Verfahren, findet in der Kapillarrheometrie Verwendung und ist z.B. in *Pahl M., Gleißle W., Laun, H.M. 1991* ausführlich behandelt.

### 2.3. Oszillatorische Scherung (Schwingungsrheologie)

Die dynamische Belastung von Materialien durch schwingende Deformationen (oder Spannungen) ist zu einer immer häufiger angewandten rheologischen Meßmethode geworden. Im Vergleich zur stationären Scherung ist die oszillatorische Scherbeanspruchung mit kleiner Amplitude eine schonende Prüfmethode, Ruhestrukturen des untersuchten Stoffes werden kaum verändert, was besonders für Untersuchungen von Suspensionen Vorteile bietet. Ein weiterer Vorteil dynamischer Messungen ist, daß sich periodische Signale mit großer Genauigkeit messen lassen, da nichtperiodische Störungen leicht durch Filter eliminiert werden können. Schwingversuche sind zudem sowohl auf Fluide als auch auf Festkörper anwendbar. Torsionsrheometer (Kegel-Platte- und Platte-Platte-Anordnung) eignen sich besonders für oszillatorische Messungen an hochviskosen Fluiden und Suspensionen.

#### 2.3.1 Meßprinzip

Bei der oszillatorischen Scherung wird die Probe durch eine sinusförmige Deformation  $\gamma(t)$  mit der Amplitude  $\gamma'$  und der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  belastet, Gleichung (2.29). Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}(t)$ , Gleichung (2.30), als zeitliche Ableitung der Deformation  $\gamma(t)$ , schwingt mit der gleichen Frequenz wie die Deformation, aber gegenüber dieser um den Winkel  $+\pi/2$  phasenverschoben.

$$\gamma(t) = \gamma' \cdot \sin(\omega t) \quad (2.29)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \omega \gamma' \cdot \cos(\omega t) = \omega \gamma' \cdot \sin(\omega t + \pi/2) \quad (2.30)$$

Abbildung 2.5 zeigt die Deformation nach Gleichung (2.29) und die Schergeschwindigkeit nach Gleichung (2.30) bei einem Experiment mit oszillatorischer Beanspruchung.

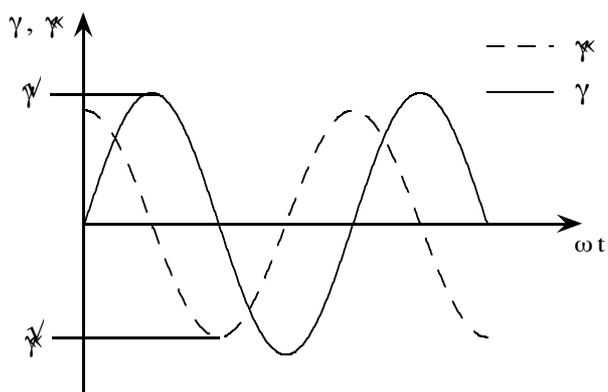


Abb. 2.5: Deformations- und Schergeschwindigkeitsverlauf beim Schwingversuch

### 2.3.2 Reales und idealisiertes Materialverhalten beim Schwingversuch

#### Realer viskoelastischer Stoff:

Ein realer, viskoelastischer Stoff liefert als Meßantwort auf eine oszillatorische Scherbeanspruchung einen ebenfalls sinusförmigen Schubspannungsverlauf  $\tau(t)$ . Dieser Schubspannungsverlauf ist gegenüber der Deformation  $\gamma(t)$  um einen Winkel  $\delta$  phasenverschoben, Gleichung (2.31) und Abbildung 2.6.

$$\tau(t) = \tau' \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (2.31)$$

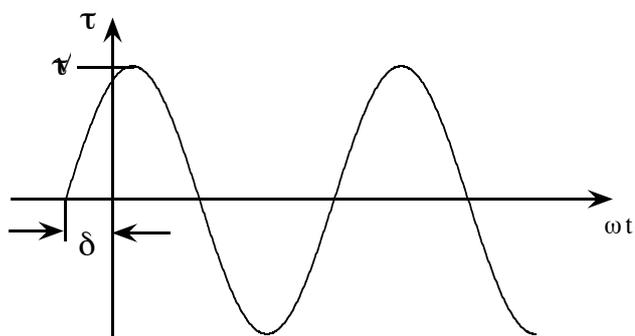


Abb. 2.6: Schubspannungsverlauf eines viskoelastischen Stoffes beim Schwingversuch

**Idealisiertes Materialverhalten:**

Für den allgemeinen Verlauf der Schubspannung nach Gleichung (2.31) können zwei Grenzfälle des Materialverhaltens diskutiert werden.

a) Beim **ideal elastischen Festkörper** (Hooke-Festkörper) schwingt die Schubspannung in Phase mit der Deformation ( $\delta=0$ ), vgl. Abbildung 2.7. Der Proportionalitätsfaktor zwischen der Schubspannung und der Deformation ist der Schubmodul  $G_H$ .

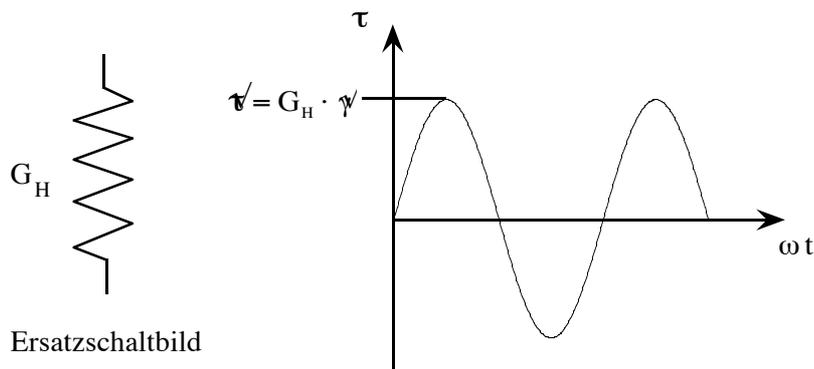


Abb. 2.7: Schubspannungsverlauf eines ideal elastischen Festkörpers beim Schwingversuch

b) Bei einer **ideal viskosen Flüssigkeit** (Newton-Fluid) ist die Schubspannung in Phase mit der Schergeschwindigkeit ( $\delta=\pi/2$ ) und der Proportionalitätsfaktor ist die Viskosität  $\eta_N$ .

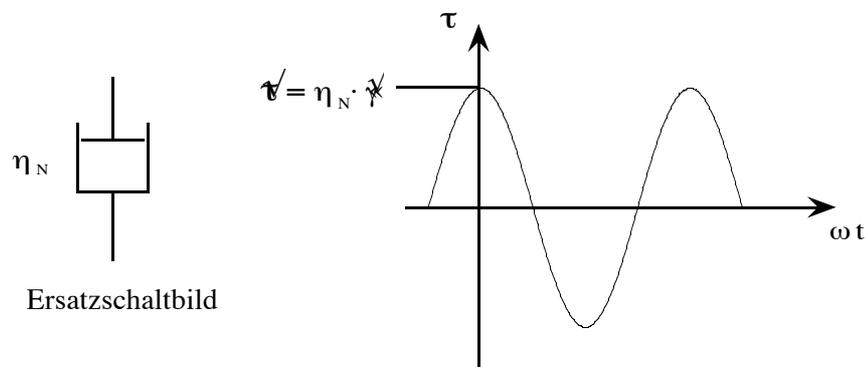


Abb. 2.8: Verlauf der Schubspannung einer ideal viskosen Flüssigkeit beim Schwingversuch

### 2.3.3 Zusammenhang der rheologischen Größen des Schwingversuches

Der Schubspannungsverlauf nach Gleichung (2.31) kann unter Verwendung des komplexen Schubmoduls  $G^*(\omega)$ , in folgender Form dargestellt werden, Gleichung (2.32).

$$\tau(t) = \gamma |G^*(\omega)| \cdot \sin(\omega t + \delta(\omega)) \quad (2.32)$$

Der Betrag des komplexen Schubmoduls und der Phasenverschiebungswinkel  $\delta$  errechnen sich nach Gleichung (2.33) bzw. Gleichung (2.34).

$$|G^*(\omega)| = \frac{\tau(\omega)}{\gamma} \quad (2.33)$$

$$\delta = \arctan \frac{G''}{G'} \quad (2.34)$$

Der komplexe Schubmodul  $G^*(\omega)$  ist in zwei gesonderte Materialfunktionen, den Speichermodul  $G'(\omega)$  und den Verlustmodul  $G''(\omega)$  separierbar, die aus oszillatorischen Scherexperimenten ermittelt werden können. Der Speichermodul  $G'(\omega)$  ist ein Maß für die elastisch in der Probe gespeicherten Energie, der Verlustmodul  $G''(\omega)$  ein Maß für die in der Probe dissipierten Energie (viskoser Anteil).

Neben den Funktionen des Speichermoduls  $G'(\omega)$ , des Verlustmoduls  $G''(\omega)$  sowie des Verlustfaktors  $\tan\delta(\omega)$  wird bei Schwingungsmessungen selten die komplexe Viskosität  $\eta^*(\omega)$ , aber häufig der Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*(\omega)|$  betrachtet.

Die Zusammenhänge der rheologischen Größen aus dem Schwingversuch lassen sich in der komplexen Zahlenebene darstellen, Abbildung 2.9.

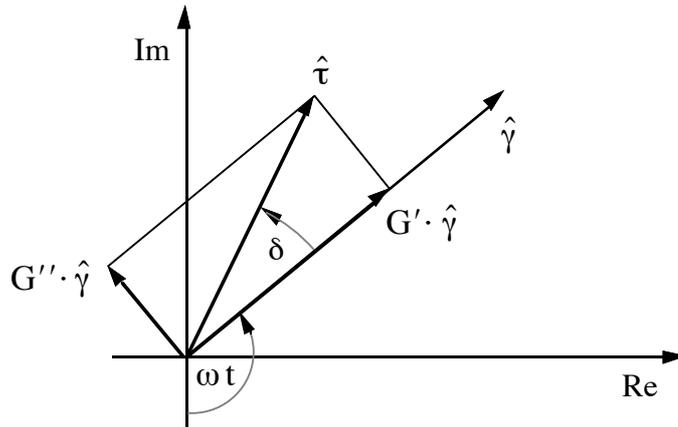


Abb. 2.9: Komplexe Darstellung der rheologischen Größen des Schwingversuches

Die entsprechenden Gleichungen der rheologischen Größen lauten:

$$\gamma = \gamma' \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.35)$$

$$\dot{\gamma} = \omega \cdot \gamma' \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) = \dot{\gamma}' \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (2.36)$$

$$\tau = \tau' \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) = \dot{\gamma}' \cdot |G^*| \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (2.37)$$

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (2.38)$$

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} = \frac{\tau'}{\dot{\gamma}'} \quad (2.39)$$

$$G' = \frac{\tau'}{\dot{\gamma}'} \cdot \cos(\delta) \quad (2.40)$$

$$G'' = \frac{\tau'}{\dot{\gamma}'} \cdot \sin(\delta) \quad (2.41)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.42)$$

$$\eta^* = \eta' - i \cdot \eta'' = \frac{G''}{\omega} - i \cdot \frac{G'}{\omega} = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} \quad (2.43)$$

$$|\eta^*| = \frac{|G^*|}{\omega} \quad (2.44)$$

### 2.3.4 Linear-viskoelastischer Bereich des Materialverhaltens

Oszillatorische Messungen werden üblicherweise im Bereich des linear-viskoelastischen Verhaltens durchgeführt. In diesem Bereich sind bei konstanter Kreisfrequenz  $\omega$  die maximale Deformation, die Deformationsamplitude  $\gamma'$  und die sich einstellende maximale Schubspannung, die Schubspannungsamplitude  $\tau$  zueinander proportional, Gleichung (2.45).

$$\tau \sim \gamma', \quad (\omega = \text{konstant}) \quad (2.45)$$

Dies gilt bei genügend kleinen Schwingungsamplituden für praktisch alle Stoffe und Stoffsysteme. Bei zu großen Amplituden sind  $\gamma'$  und  $\tau$  trotz konstanter Frequenz nicht mehr proportional. Der Amplitudenbereich, in dem eine Probe lineares Verhalten zeigt, wird folgerichtig experimentell bei festgehaltener Frequenz durch Variation der Schwingungsamplitude bestimmt (Amplitudensweep). Der linear-viskoelastische Bereich ist dann dadurch charakterisiert, daß die Moduli  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  bzw.  $G^*(\omega)$  keine Amplitudenabhängigkeit zeigen, d.h. bei festgehaltener Frequenz konstant bleiben, Abbildung 2.10, vergleiche Gleichung (2.33).

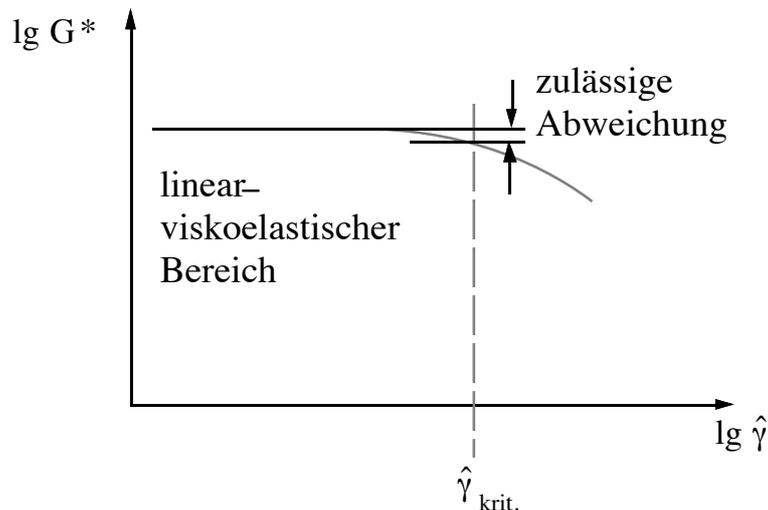


Abb. 2.10: Prinzipieller Verlauf des komplexen Schubmoduls  $G^*(\omega)$  bei konstanter Frequenz  $\omega$  in Abhängigkeit der Schwingungsamplitude  $\gamma'$

Aus Abbildung 2.10, die den prinzipiellen Verlauf des komplexen Schubmoduls  $G^*(\omega)$  bei konstanter Frequenz in Abhängigkeit von der Schwingungsamplitude  $\gamma'$  zeigt, wird eine grundsätzliche Problematik bei der experimentellen Bestimmung

der kritischen Deformationsamplitude  $\gamma_{\text{krit.}}$  deutlich. Aufgrund des asymptotischen Übergangs vom linear-viskoelastischen in den nichtlinear-viskoelastischen Fließbereich ist der Übergang nicht mit einer scharfen Grenze beschreibbar. Diese Problematik wird ausführlich Kapitel 9 behandelt.

## 2.4 Eingesetzte Rheometer und deren Meßbereiche

Die Experimente wurden an kommerziellen Torsionsrheometern der Firmen *Haake Meßtechnik GmbH* (Typ RS 100 10mNm bzw. RS 100 50mNm) und *Physica Meßtechnik GmbH* (Typ MC 100) sowie an einem von der *Fa. Göttfert* als Prototyp gebautem und dem Institut überlassenen Gerät durchgeführt. Letzteres eignet sich im Gegensatz zu den kommerziellen Geräten besonders für hohe Spannungen und Normalkräfte. Außerdem zeichnet es sich durch eine extrem "steife" Auslegung aus, die sich in den hohen Eigenfrequenzen für Torsions- und Axialschwingungen von 7 bzw. 5 kHz ausdrückt. Es basiert wesentlich auf dem von *Gleißle W. 1978* am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik aufgebauten Rheometer. Tabelle 2.1 stellt die wesentlichen Eigenschaften sowie die Meßbereiche der verwendeten kommerziellen Rheometer vergleichend dar.

Tabelle 2.1: Spezifikationen der eingesetzten kommerziellen Geräte  
(soweit bekannt)

Datum	Haake RS 100/10	Haake RS 100/50	Physica MC 100
Antrieb			
Drehzahl / $\text{min}^{-1}$	0,01 - 500	0,1 - 500(CR) $10^{-7}$ - 500(CS)	0 - 800
Drehzahl-Auflösung / $\text{min}^{-1}$	0,001		0,01
Drehwinkel-Auflösung / rad	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Drehmoment			
Bereich / Nm	$10^{-6} - 10^{-2}$	$10^{-6} - 5 \cdot 10^{-2}$	$0 - 5 \cdot 10^{-2}$
Drehmomentauflösung / Nm	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Oszillation			
Frequenzbereich / Hz	$10^{-3} - 20$	$2 \cdot 10^{-4} - 60$	$10^{-3} - 100$

## 2. Rheologische Begriffe und Meßverfahren

---

Aus den zur Verfügung stehenden Meßbereichen ergeben sich in Verbindung mit den einzelnen Meßsystemen die in Tabelle 2.2 zusammengestellten Schubspannungs- und Schergeschwindigkeitsbereiche.

Tabelle 2.2: Schubspannungs- und Schergeschwindigkeitsbereiche der Rheometer Haake RS 100/10 bzw. RS 100/50 und Physica Rheolap MC100

### Haake RS 100/10

Kegel / Platte	C 60/1 <sup>1</sup>	C 20/4	C 35/4	C 60/4
$\tau_{\min}$ / Pa	0,3536e-2	0,9550e-1	0,1782e-1	0,3536e-2
$\tau_{\max}$ / Pa	0,1768e+3	0,4775e+4	0,8909e+3	0,1768e+3
$\dot{\gamma}_{\min}$ / s <sup>-1</sup>	0,6000e-1	0,1499e-1	0,1499e-1	0,1499e-1
$\dot{\gamma}_{\max}$ / s <sup>-1</sup>	0,3000e+4	0,7498e+3	0,7498e+3	0,7498e+3

Platte / Platte	PP 20	PP 35	PP 60
$\tau_{\min}$ / Pa	0,1273e+0	0,2376e-1	0,4716e-2
$\tau_{\max}$ / Pa	0,6366e+4	0,1188e+4	0,2358e+3
$\dot{\gamma}_{\min}$ / s <sup>-1</sup>	0,3491e-2	0,6109e-2	0,1047e-1
$\dot{\gamma}_{\max}$ / s <sup>-1</sup>	0,1047e+4	0,1833e+4	0,3142e+4

### Haake RS 100/50

Kegel / Platte	C 60/1	C 20/4	C 35/4	C 60/4
$\tau_{\min}$ / Pa	0,3536e-2	0,9552e-1	0,1781e-1	0,3532e-2
$\tau_{\max}$ / Pa	0,8840e+3	0,2388e+4	0,4452e+4	0,8830e+3
$\dot{\gamma}_{\min}$ / s <sup>-1</sup>	0,6000e-6	0,1499e-6	0,1499e-6	0,1499e-6
$\dot{\gamma}_{\max}$ / s <sup>-1</sup>	0,3000e+4	0,7498e+3	0,7498e+3	0,7498e+3

Platte / Platte	PP 20	PP 35	PP 60
$\tau_{\min}$ / Pa	0,1275e+0	0,2376e-1	0,4716e-2
$\tau_{\max}$ / Pa	0,3188e+5	0,5940e+4	0,1179e+4
$\dot{\gamma}_{\min}$ / s <sup>-1</sup>	0,3491e-7	0,6109e-7	0,1047e-6
$\dot{\gamma}_{\max}$ / s <sup>-1</sup>	0,1047e+4	0,1833e+4	0,3142e+4

<sup>1</sup> C Kegel-Platte-System, Durchmesser 60 mm, Kegelwinkel 1°  
PP Platte-Platte-System

**Physica Rheolap MC100**

Kegel / Platte	MK 92	MK 93	MK 94
$\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$	0 - 0,8000e+3	0 - 0,8000e+3	0 - 0,8000e+3
$\tau / \text{Pa}$	0 - 0,1222e+5	0 - 0,1527e+4	0 - 0,4520e+3
$\alpha / ^\circ$	6	6	6
R / mm	0,1250e+2	0,2500e+2	0,3750e+2

Platte / Platte	MP 30	MP 31	MP 32
$\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$	0 - 0,1047e+4	0 - 0,2094e+4	0 - 0,3141e+4
$\tau / \text{Pa}$	0 - 0,1630e+5	0 - 0,2040e+4	0 - 0,6000e+3
R / mm	0,1250e+2	0,2500e+2	0,3750e+2

Die technischen Daten des verwendeten Göttfert Rheometers sind in Tabelle 2.3 dargestellt.

Tabelle 2.3: Technische Daten des Göttfert Rheometers

<b><i>Leistung</i></b>	300 W
max. Drehzahl Meßsystem	40 min <sup>-1</sup>
min. Drehzahl Meßsystem	0,01 min <sup>-1</sup>
max. Schergeschwindigkeit ( $\alpha = 4^\circ$ )	57 s <sup>-1</sup>
min. Schergeschwindigkeit ( $\alpha = 9^\circ$ )	6,7e-3 s <sup>-1</sup>
Kegeldurchmesser	84 mm
Kegelwinkel	4°;6°;9°
<b><i>Drehmomente und Schubspannungen</i></b>	
max. Drehmoment	13 Nm
min. Drehmoment	0,01 Nm
max. Schubspannung	100 kPa
min. Schubspannung	0,1 kPa
max. Abtastrate	1 kHz
<b><i>Normalkräfte</i></b>	
max. Normalkraft	1000 N
min. Normalkraft	0,25 N
max. Abtastrate	1 kHz

### 3. Beschreibung des Fließverhaltens von Suspensionen

Das Fließverhalten von Suspensionen mit newtonschen und nichtnewtonschen Matrixfluiden, kompakten und faserförmigen Füllstoffen war bereits Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Umfassende Übersichten zum jeweiligen Stand der Suspensionsrheologie veröffentlichten *Goodwin J.W. 1975*, *Metzner A.B. 1985* sowie *Mewis J.* und *Spaull A.J.B. 1976*. Eine der ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Fasersuspensionen veröffentlichte *Hinkelmann B. 1981*. Danach steuerten vor allem T. Kitano und T. Kataoka wesentliche Untersuchungen zum transienten sowie stationären Fließverhalten von Fasersuspensionen bei. Ebenso führten sie erste Schwingungsmessungen durch (*Kitano T., Kataoka T. 1981-I, 1981-II, Kitano T., Kataoka T., Nagatsuka V. 1984; Kitano T., Funabashi M. 1986*). Aufgrund starker Produktbezogenheit, sowie teilweise ungenügender Charakterisierung des Versuchsgutes, sind die Ergebnisse schwer vergleichbar und zum Teil widersprüchlich.

Wie bereits erwähnt, ist das Fließverhalten von Suspensionen seit Jahren ein Forschungsgebiet am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik. Verwiesen sei an dieser Stelle auf Arbeiten von *Gleißle W., Baloch M.K. 1984, Windhab E. 1985* und *Ohl N. 1991*.

Neben den Arbeiten zur rheologischen Beschreibung des Fließverhaltens von Suspensionen gibt es eine Reihe von Autoren, die den Spritzgußprozeß und die Verarbeitbarkeit von Suspensionen untersuchen. Beispielfhaft sei hier auf die Arbeiten von *Schmid B., Geiger K. 1991, Truckenmüller F. 1991* und *Wölfel A. 1987* verwiesen.

#### 3.1 Relative Viskosität von Suspensionen

Die Berechnung der rheologischen Materialfunktionen einer Suspension, z.B. der Viskositätsfunktion, aus den Eigenschaften der Komponenten ist (noch) nicht möglich. Deshalb wird das Fließverhalten üblicherweise in Form einer relativen Viskosität  $\eta_R$ , die die Suspensionsviskosität bezogen auf die Viskosität der reinen Matrixflüssigkeit angibt, beschrieben.

$$\eta_R = \frac{\eta_{\text{Susp.}}}{\eta_{\text{Matrix}}} \quad (3.1)$$

Aus der Definition der relativen Viskosität ergibt sich die Problematik, unter welcher Randbedingung (Schubspannung oder Schergeschwindigkeit gleich konstant) die Viskosität zu bilden ist. Verschiedene Autoren benutzen dabei verschiedene Randbedingungen, was die Vergleichbarkeit der relativen Viskositäten erschwert. Ganz allgemein hängt die relative Viskosität von Eigenschaften der dispergierten Phase, den Wechselwirkungen zwischen dispergierter und kontinuierlicher Phase, sowie von der Schergeschwindigkeit ab. Verschiedene Autoren geben - teils theoretisch hergeleitete, teils empirische - Beziehungen für die relative Viskosität an, in denen vor allem die Volumenkonzentration und sehr vereinzelt die Partikelgröße berücksichtigt wird. Keine der für Fasern entwickelten Gleichungen berücksichtigt die Faserlänge bzw. das Längen/Durchmesserverhältnis der Fasern. Dieses wurde jedoch für die relative Viskosität von Fasersuspensionen als von ähnlichem Einfluß wie der Füllgrad selbst ermittelt (*Kotsilkova R., Gleißle W. 1990, Heise W. 1993, Kürten U. 1995* u.a.), vergleiche Kapitel 9. Das ist der Grund dafür, daß die publizierten Beziehungen die gemessenen Viskositäten von Fasersuspensionen, entweder nicht oder nur für verschwindende Schergeschwindigkeitswerte bzw. kleine Füllgrade beschreiben. Eine zusammenfassende Darstellung mit ca. fünfzig Beziehungen für die relative Viskosität gaben *Kamal M.R., Mutel A. 1985* an. Eine kommentierte Übersicht, unter Einbeziehung neuerer Arbeiten, findet sich bei *Hans A. 1996*. Tabelle 3.1 gibt exemplarisch Beziehungen zur Berechnung relativer Viskositäten von Kugelsuspensionen, Tabelle 3.2 für Fasersuspensionen an.

Allen Gleichungen ist gemein, daß sie in der Praxis als Anpassungsfunktionen benutzt werden, unabhängig davon, ob die in ihnen enthaltenen Parameter theoretisch hergeleitet oder vom Autor als Anpassungsparameter eingeführt wurden. Allenfalls werden die erhaltenen Parameter einer Plausibilitätsbetrachtung unterzogen.

### 3. Beschreibung des Fließverhaltens von Suspensionen

Tabelle 3.1: Beziehungen zur Berechnung der relativen Viskosität ( $\eta_R$ ) von Kugelsuspensionen

Autor	relative Viskosität	Koeffizienten
<i>Einstein</i> (1906)	$\eta_R = 1 + 2,5c_V$	$c_V$ Volumenkonzentration
<i>Eilers</i> (1941)	$\eta_R = \left(1 + \frac{2,5c_V}{2(1 - 1,35c_V)}\right)^2$	
<i>Mooney</i> (1951)	$\eta_R = \exp\left(\frac{Ac_V}{1 - kc_V}\right)$	A Einstein - Parameter k Selbstverdrängungsfaktor
<i>Brinkman</i> (1952)	$\eta_R = \eta_0 \frac{1}{(1 - c_V)^{\frac{5}{2}}}$	$\eta_0$ Viskosität unendlich verdünnter Lösung
<i>Maron, Pierce</i> (1956)	$\eta_R = \frac{1}{\left(1 - \frac{c_V}{c_0}\right)^2}$	$c_0$ Packungsgeometrie - parameter
<i>Krieger, Dougherty</i> (1959)	$\eta_R = \frac{1}{\left(1 - \frac{c_V}{p}\right)^{p[\eta]}}$ , $\tau = \text{konst}$	P max. Packungsparameter [ $\eta$ ] Grenzviskosität
<i>Saunders</i> (1961)	$\eta_R = \exp\left(\frac{\alpha_0 c_V}{1 - kc_V}\right)$	$\alpha_0$ Einstein - Koeffizient
<i>Sherman</i> (1963)	$\log \eta_R = \frac{0,036 \cdot D_m}{\sqrt[3]{\frac{c_M}{c_V} - 1}} - 0,15$	$D_m$ mittl. Partikeldurchmesser $c_M$ max. Feststoffkonzentration
<i>Lewis, Nielsen</i> (1968)	$\ln \eta_R = \frac{k_E c_V}{1 - Sc_V}$	$k_E$ Anpassungsparameter S Packungsparameter
<i>Chong, Christiansen, Baer</i> (1971)	$\eta_R = \left(1 + 0,75 \frac{\frac{c_V}{c_M}}{1 - \frac{c_V}{c_M}}\right)^2$ , $\tau = \text{konst}$	
<i>Quemada</i> (1976)	$\eta_R = \frac{1}{\left(1 - \frac{c_V}{c_M}\right)^2}$	
<i>Poslinski u.a.</i> (1988)	$\eta_C = \tau_{y(\dot{\gamma})}^{-1} + \eta_{C_0} \left[1 + (\lambda_C \dot{\gamma})^2\right]^{\frac{n-1}{2}}$	$\tau_y$ Fließgrenze $\eta_{C_0}$ Suspensions - Nullviskosität $\lambda_C$ eins. strukturviskoses Fließen n Power-Law-Index

### 3. Beschreibung des Fließverhaltens von Suspensionen

---

Tabelle 3.2: Beziehungen zur Berechnung der relativen Viskosität ( $\eta_R$ ) von Fasersuspensionen

Autor	relative Viskosität	Koeffizient
<i>Brodnyan</i> (1959)	$\eta_R = \exp \left\{ \frac{2,5 \cdot c_V + 0,4 \cdot (r_p - 1)^{1,48} \cdot c_V}{1 - K \cdot c_V} \right\}$	$r_p = L/D$ L Faserlänge D Faserdurchmesser K Anpassungsparameter
<i>Hashin</i> (1974)	$\eta_R = 1 + \frac{2 \cdot c_V}{1 - c_V}$	
<i>Kitano, Kataoka, Shirota</i> (1981)	$\eta_R = \frac{1}{\left(1 - \frac{c_V}{A}\right)^2}, \quad \tau = \text{konst}$	A Packungsgeometrie - parameter

### 3.2 Konzept der Schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit

Die Schubspannungsfunktion  $\tau(\dot{\gamma})$  und damit auch die Viskositätsfunktion  $\eta(\dot{\gamma})$  von Suspensionen sind gegenüber den entsprechenden Funktionen der reinen Matrixflüssigkeit zu höheren Werten hin verschoben. Abbildung 3.1 zeigt die Schubspannungsfunktionen von Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen.

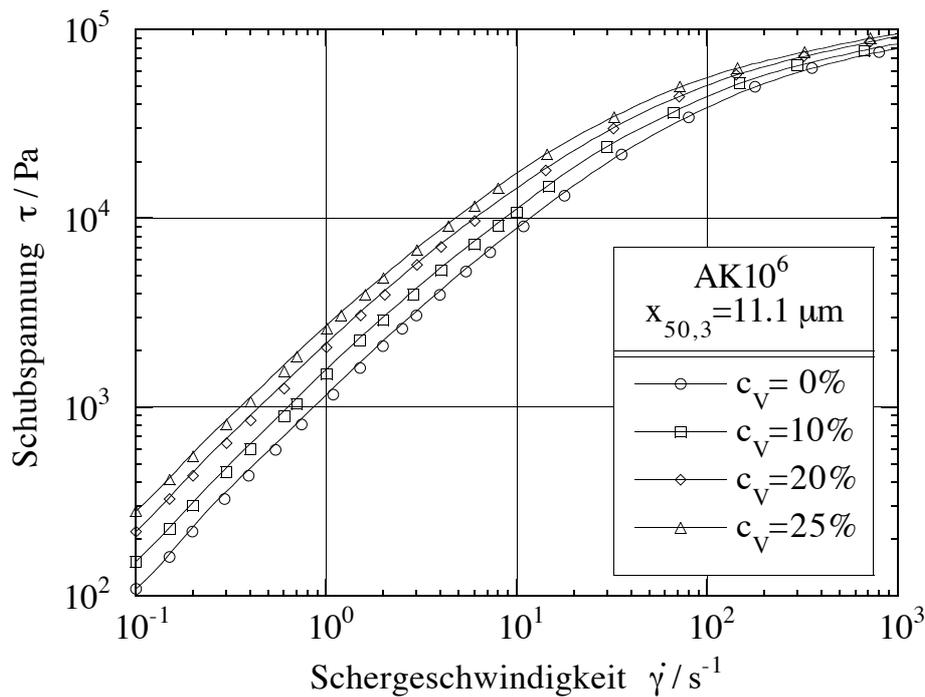


Abb. 3.1: Schubspannungsfunktionen von Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen

Anschaulich können die Vorgänge im Innern einer Suspension mit Hilfe des Konzeptes der schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit (*Gleißle W., Baloch M.K. 1984, Windhab E. 1985*) beschrieben werden, das hier in kompakter Form wiedergegeben werden soll.

Nach dem Konzept sind die Vorgänge in einer Suspension wie folgt vorstellbar:

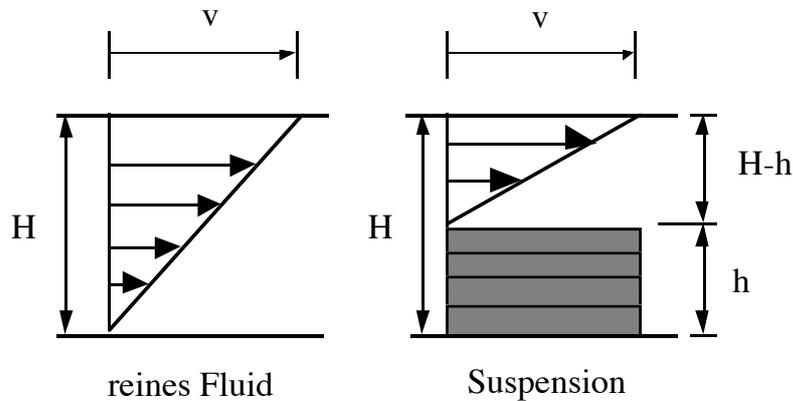


Abb. 3.2 Modell zum Konzept der schubspannungsäquivalenten Schergeschwindigkeit.

Die starren Füllkörper - im Modell (Abbildung 3.2) zu starren Platten vereint dargestellt - verringern den der Matrixflüssigkeit zur Verfügung stehenden Raum. Damit wird in der reinen Matrixflüssigkeit zwischen den starren Füllkörpern einer Suspension bei gleicher äußerer Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_m$  eine höhere "innere" Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_i$  erzeugt, Gleichung (3.2) und (3.3).

Makroskopische Schergeschwindigkeit:

$$\dot{\gamma}_m = \frac{v}{H} \quad (3.2)$$

Innere Schergeschwindigkeit:

$$\dot{\gamma}_i = \frac{v}{H-h} \quad (3.3)$$

Bei konstanter Viskosität  $\eta$  der Matrixflüssigkeit wird eine höhere Schubspannung  $\tau$  induziert, wie nach der äußeren Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_m$  erwartet wird. Vergleicht man die Fließeigenschaften von reinem Fluid und seinen Suspensionen bei gleicher Schubspannung, so ergibt sich daraus eine physikalisch deutbare Größe: Zur Erzeugung derselben Schubspannung wie in der Suspension muß im reinen Fluid eine höhere Schergeschwindigkeit angewendet werden. Diese Scher-

### 3. Beschreibung des Fließverhaltens von Suspensionen

---

geschwindigkeit kann man auch als innere Schergeschwindigkeit zur Erzeugung von  $\tau$  in der Suspension deuten. Sie ist die "schubspannungsäquivalente Schergeschwindigkeit" im reinen Fluid zwischen den Feststoffpartikeln.

Das Verhältnis der Schergeschwindigkeit im reinen Fluid  $\dot{\gamma}_M$  zu der makroskopischen Schergeschwindigkeit der Suspension  $\dot{\gamma}_{Susp.}$ , die jeweils zur gleichen Schubspannung führt, wird  $B_{st.}$  genannt, Gleichung (3.4).  $B_{st.}$  ist ein Maß für die Erhöhung der Schergeschwindigkeit im Innern durch die starren Partikeln. Der Wert für  $B_{st.}$  kann nicht berechnet, sondern muß experimentell ermittelt werden.

$$B_{st.} = \frac{\dot{\gamma}_M(\tau_1)}{\dot{\gamma}_{Susp.}(\tau_1)} = \frac{\dot{\gamma}_M(\tau_2)}{\dot{\gamma}_{Susp.}(\tau_2)} = \text{konstant} \quad (3.4)$$

Der Erhöhungsfaktor  $B_{st.}$  ist im Bereich dominierender hydrodynamischer Kräfte unabhängig von der Schubspannung und bei gleichem Füllstoff nur eine Funktion des Füllgrades, vergleiche Abbildung 3.3.

Dieser experimentelle Befund erlaubt die Reduzierung der Fließfunktionen von Suspensionen zu einer Masterkurve. Dazu werden die Schubspannungen  $\tau$  über der "inneren" Schergeschwindigkeit  $B_{st.} \cdot \dot{\gamma}$  dargestellt. Die dabei für alle Konzentrationen (Füllgrade) erhaltene, einheitliche Kurve entspricht der Fließfunktion der Matrixflüssigkeit, Abbildung 3.4.

### 3. Beschreibung des Fließverhaltens von Suspensionen

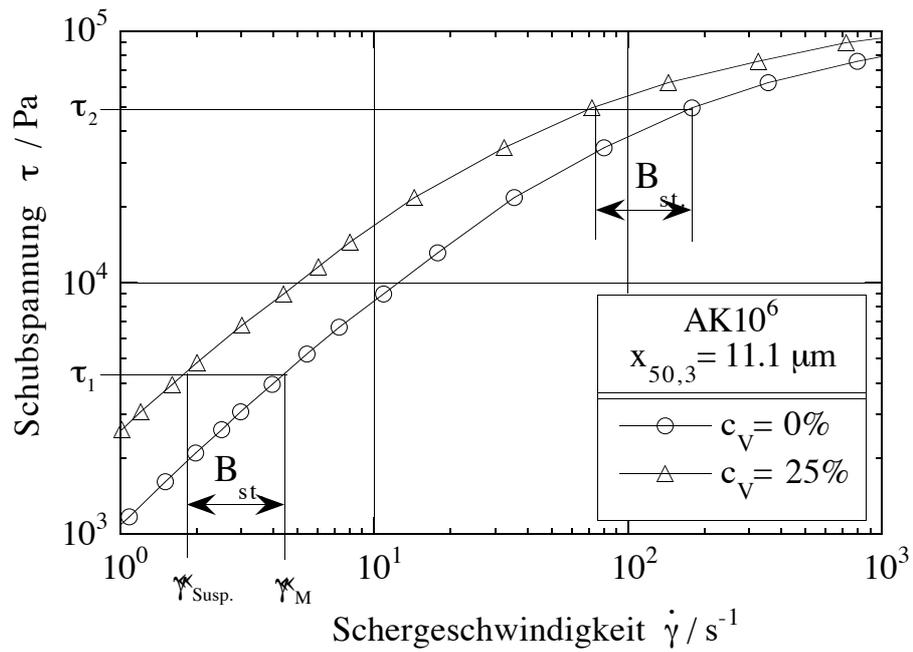


Abb. 3.3: Experimentelle Bestimmung des Erhöhungsfaktors  $B_{st}$ .  
(am Beispiel einer Suspension aus Abbildung 3.1)

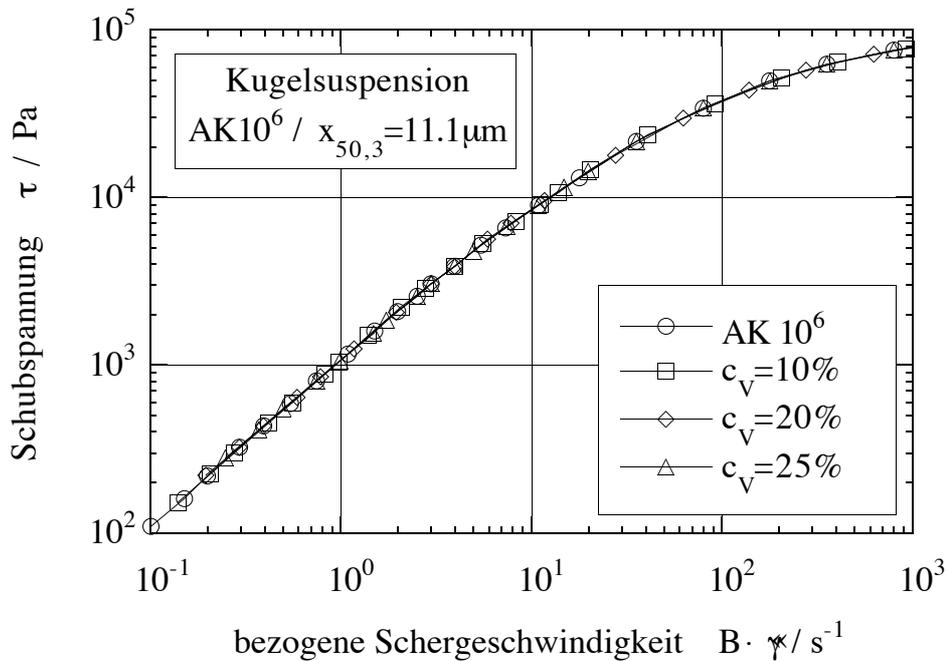


Abb. 3.4: Master(fließ)kurve der Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen

## 4. Versuchsmaterialien

Als Versuchsmaterialien dienten Silikonöle und darauf basierende (Modell-) Suspensionen. Als disperse Phase wurden sphärische Füllstoffe und Fasern eingesetzt. Silikonöle sind viskoelastische Flüssigkeiten. Ihre Fließeigenschaften bei Raumtemperatur sind mit denen von technischen Kunststoffen bei Verarbeitungstemperatur vergleichbar. Das erlaubt übertragbare Experimente bei vereinfachten (Temperatur) Bedingungen durchzuführen.

### 4.1 Kontinuierliche Phase (Matrixfluid)

Als Matrixfluide wurden lineare, unverzweigte Silikonöle der Firma Wacker Chemie GmbH eingesetzt. Silikonöle gehören zu der Gruppe der Polyorganosiloxane, deren Grundbaustein die Siloxan-Bindung ist, Abbildung 4.1.

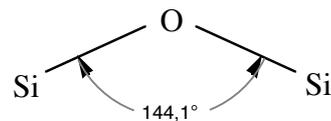


Abb. 4.1: Siloxan-Bindung

Bei Silikonölen sind die freien Valenzen der Siliziumatome mit Methylgruppen abgesättigt. Bei den eingesetzten unverzweigten Silikonölen lautet die chemische Bezeichnung Polydimethylsiloxane, Abbildung 4.2.

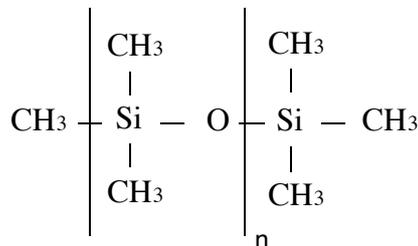


Abb. 4.2: Chemischer Aufbau (Strukturformel) von Polydimethylsiloxanen

Mit steigender Zahl der Monomereinheiten  $n$  steigen Molmasse und Viskosität der Silikonöle an. Tabelle 4.1 stellt eine Übersicht der eingesetzten Silikonöle sowie deren ermittelten Nullviskositäten und Dichten dar.

Tabelle 4.1: Eingesetzte Silikonöle

Herstellerbezeichnung	ungefähre Zahl der Monomereinheiten $n / -$	Nullviskosität bei 20°C $\eta_0 / \text{Pas}$	Dichte bei 20°C $\rho / \text{g cm}^{-3}$
AK 10 <sup>5</sup>	1000	107	0,974
AK 5·10 <sup>5</sup>	1800	538	0,974
AK 10 <sup>6</sup>	2100	1080	0,974

Für die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Nullviskosität der Silikonöle gilt nach Herstellerangaben (*Wacker Chemie GmbH 1995*):

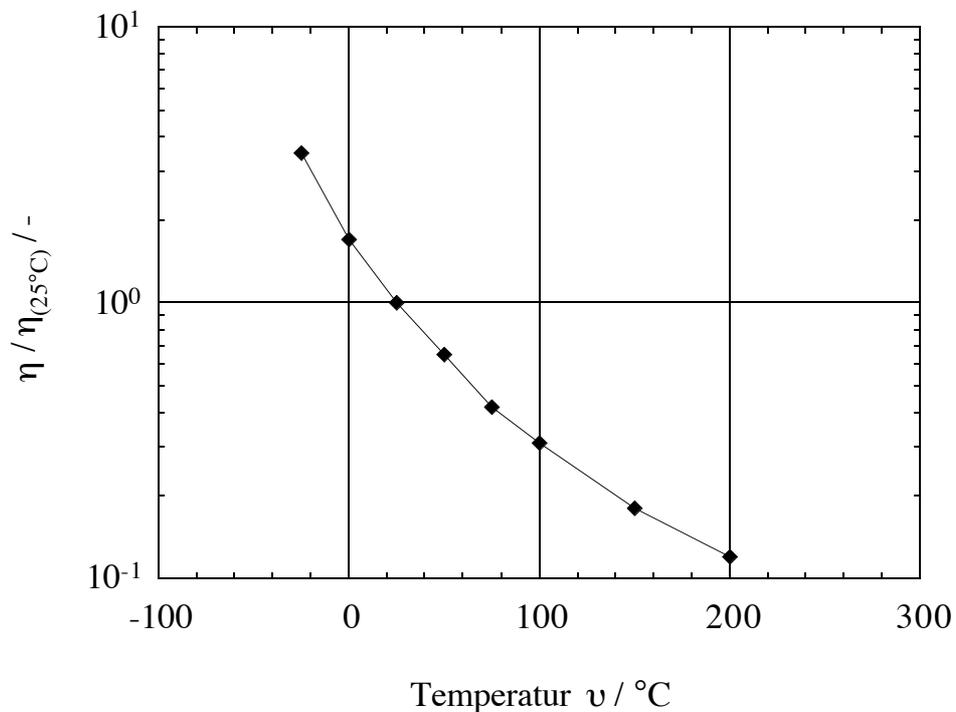


Abb. 4.3: Temperaturabhängigkeit der eingesetzten Silikonöle (*Wacker Chemie GmbH 1995*)

Der Viskositäts-Temperatur-Koeffizient wird angegeben mit:

$$A = 1 - \frac{\eta_{0;99^{\circ}\text{C}}}{\eta_{0;38^{\circ}\text{C}}} = 0,60 \quad (4.1)$$

Ein Druck von 450 bar bewirkt eine Verdoppelung der Viskosität. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte im Bereich  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$  kann nach Gleichung 4.2 abgeschätzt werden.

$$\rho(\vartheta) = \frac{\rho(25^{\circ}\text{C})}{\left[1 + a \cdot (\vartheta - 25^{\circ}\text{C}) + b \cdot (\vartheta - 25^{\circ}\text{C})^2\right]} \quad (4.2)$$

mit

$$\begin{aligned} \rho(25^{\circ}\text{C}) &= 0,97 \text{ g / cm}^3 \\ a &= 9,2 \cdot 10^{-4} / ^{\circ}\text{C} \\ b &= 4,5 \cdot 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}^2 \end{aligned}$$

Die Silikonöle AK10<sup>5</sup>, AK5·10<sup>5</sup> und AK10<sup>6</sup> sind im untersuchten Schergeschwindigkeitsbereich viskos ähnlich, d.h. ihre Schubspannungsfunktionen  $\tau(\dot{\gamma})$  sind entlang der Schergeschwindigkeitsachse verschoben, vergleiche Kapitel 9. Für die Überprüfung der viskosen Ähnlichkeit schlagen *Vinogradov G.V., Malkin A.Y. 1980* die Darstellung der bezogenen Viskosität  $\eta(\dot{\gamma}) / \eta_0$  als Funktion der mit der Nullviskosität  $\eta_0$  multiplizierten Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ , also einer Schubspannung  $\eta_0 \cdot \dot{\gamma}$ , vor, Abbildung 4.4. Bei viskoser Ähnlichkeit fallen die derart dargestellten Viskositätsfunktionen zu einer Kurve zusammen.

Viskos ähnliche Polymere besitzen nach *Laun H.M., 1987* auch eine ähnliche Form der Molmassenverteilung, d.h. z.B. einen ähnlichen Polydispersitätsgrad  $M_w/M_n$ . Je nach Bestimmungsmethode der Molmassenverteilung erhält man deutlich differierende mittlere Molmassen und Polydispersitätsgrade. Tabelle 4.2 stellt für die verwendeten Silikonöle typische mittlere Molmassen, den Polydispersitätsgrad sowie typische Knäuelgrößen der Moleküle bereit.

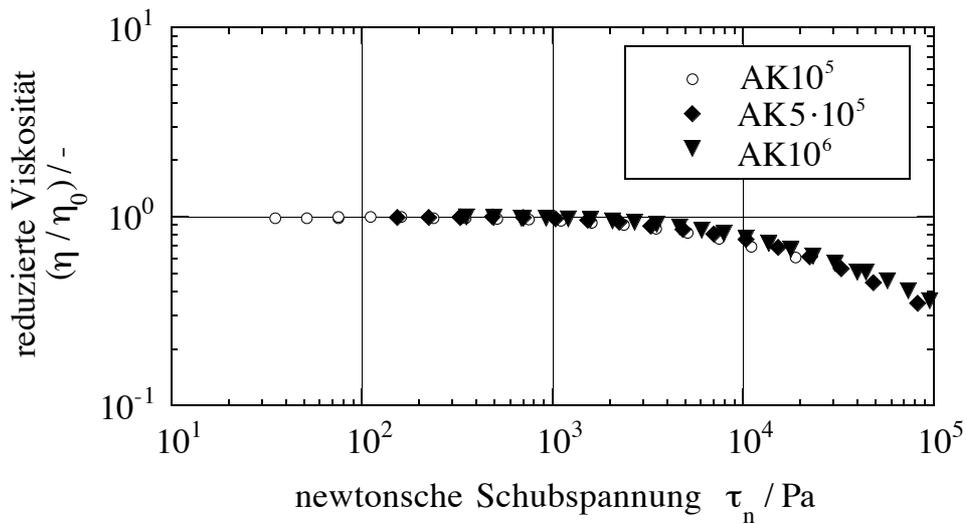


Abb. 4.4: Darstellung der Viskositätsfunktionen der eingesetzten Silikonöle nach *Vinogradov, G.V., Malkin, A.Y. 1980*

Tabelle 4.2: Molmassen und Molekülabmessungen der Silikonöle (AK10<sup>5</sup>, AK5·10<sup>5</sup> und AK10<sup>6</sup>)

Bezeichnung	mittlere Molmasse $\bar{M}_w$ g/mol	Polydispersitätsgrad $M_w / M_n$ -	Moleküldurchmesser $d_0$ nm	lineare Molekülabmessung $l_0$ nm
AK 10 <sup>5</sup>	142000	2,38	21	310
AK 5·10 <sup>5</sup>	210000	2,42	25	560
AK 10 <sup>6</sup>	247000	2,53	27	650

Die in Tabelle 4.2 als typische Moleküldurchmesser  $d_0$  angegebenen Werte lassen sich, nach der auf lineare Polymere anwendbare Random-Flight-Theorie (*Vollmert B., 1973*), abschätzen. Danach ist der Moleküldurchmesser proportional zur Wurzel der Molmasse, Gleichung (4.3).

$$d_0 \approx \sqrt{M} \tag{4.3}$$

#### 4. Versuchsmaterialien

Der Proportionalitätsfaktor kann nach *Brandrup J., Immergur F.H. 1975* abgeschätzt werden.

Die Nullviskositäten (bei 20°C) der linearen Silikonöle der Firma Wacker Chemie GmbH lassen sich mit deren Molmassen nach *Nielsen L.E., 1977* korrelieren, Gleichung (4.4) und Abbildung 4.5.

$$\eta_0 = k \cdot (M_w)^a \quad (4.4)$$

$$\text{mit: } \quad k = 4,3 \cdot 10^{-17} (\text{mol} / \text{g})^a$$
$$a = 3,58$$

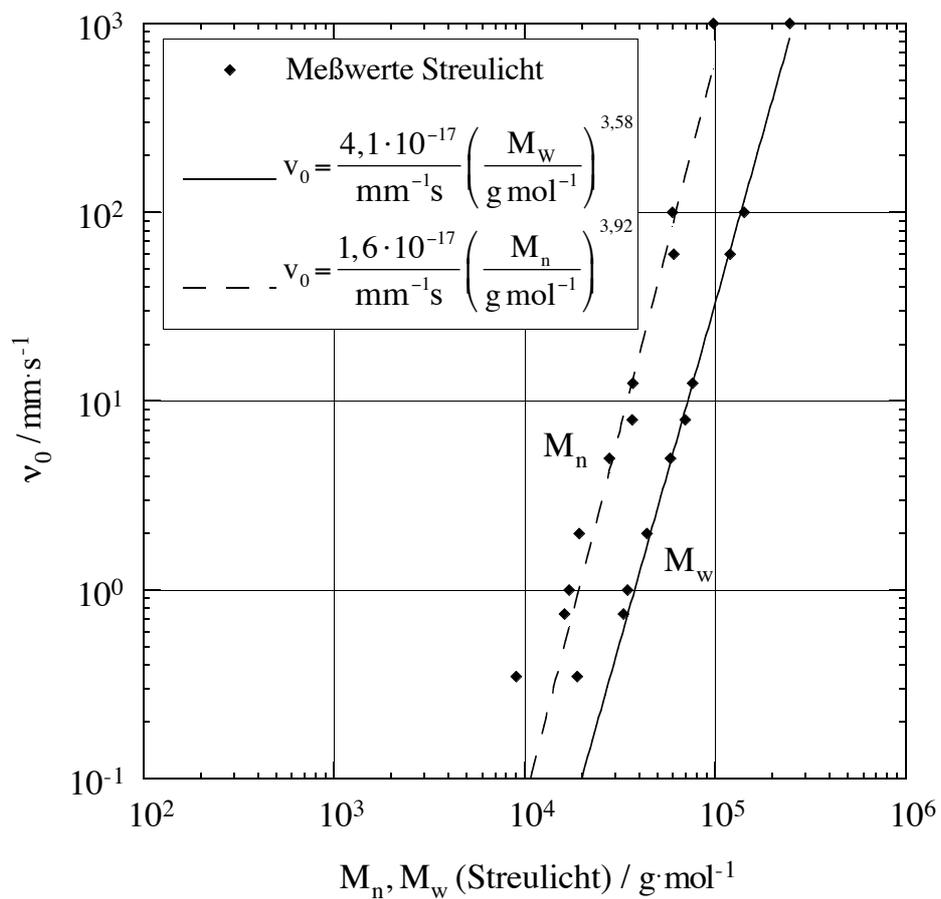


Abb. 4.5: Nullviskosität in Abhängigkeit der mittleren Molmasse der Silikonöle (Fa. Wacker Chemie GmbH)

#### 4. Versuchsmaterialien

---

Die (Um-) Orientierungen der Fasern in der Suspension unter Scherung wurde an Suspensionen mit aushärtender Matrixflüssigkeit und anschließender Bildanalyse an Schlibfbildern durchgeführt. Die dabei an die Matrixflüssigkeit gestellten Anforderungen hinsichtlich Viskosität (vergleichbar der hier verwendeten Silikonöle), Verarbeitbarkeit usw. erfüllte die Epoxidharz-Härter-Kombination Chemo-Resin EP 29-EH41 der Firma *Krämer Chemie GmbH*. Angaben zu Viskosität, Dichte und Verarbeitungszeit sind in Tabelle 4.3 und 4.4 zusammengestellt.

Tabelle 4.3: Technische Daten des Epoxidharzes Chemo-Resin EP29  
(*Krämer-Chemie GmbH*)

Datum	Einheit	Wert
Viskosität bei 25 °C	mPa s	70000 ± 5000
Dichte bei 20 °C	g/cm <sup>3</sup>	1,17 ± 0,01
Topfzeit 100 g Ansatz mit EH-41	min	40
Lagerfähigkeit bei 20 °C	a	1

Tabelle 4.4: Technische Daten des aminischen Härters Chemo-Resin EH41  
(*Krämer-Chemie GmbH*)

Datum	Einheit	Wert
Viskosität bei 25 °C	mPa s	30.000 ± 5.000
Dichte bei 20 °C	g/cm <sup>3</sup>	0,98 ± 0,01
Topfzeit 100 g Ansatz mit EH-29	min	40
Lagerfähigkeit bei 20 °C	a	1

## 4.2 Disperse Phase (Füllstoffe)

Als Füllstoffe für die untersuchten Modellsuspensionen wurden

Glaskugeln  
Kalkstein  
Quarzmehl  
Glas- und Kohlefasern

verschiedener mittlerer Partikelgröße (Faserlänge) und Partikelgrößenverteilungen (Faserlängenverteilungen) eingesetzt.

### 4.2.1 Kompakte (sphärische) Füllstoffe

*Glaskugeln:*

Zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auf die relative Viskosität von Suspensionen wurden monodisperse Glaskugeln (Merck Monospher) eingesetzt. Nach *Jiniscu, V.V. 1974* ist die Partikelgrößenverteilung des dispersen Stoffes für die Fließeigenschaften von Suspensionen von Bedeutung. Die Durchmesser sowie die Dichten der monodispersen Glaskugeln sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Bei den Durchmessern handelt es sich um Herstellerangaben, sie wurden durch REM-Aufnahmen überprüft. Dabei konnten die Durchmesser sowie die monodisperse Verteilung bestätigt werden (maximale Abweichung von der angegebenen Partikelgröße  $\pm 5\%$ ). Die Dichten wurden mit einem Multivolume Gaspyknometer durch Mehrfachbestimmung ermittelt.

Tabelle 4.5: Partikeldurchmesser und Dichten der eingesetzten Monosphere

Partikeldurchmesser $x / \mu\text{m}$	Dichte $\rho / \text{gcm}^{-3}$
1,2	2,05
0,8	2,00
0,5	2,01
0,25	1,95

Neben den monodispersen Glaskugeln wurden - für die größeren mittleren Durchmesser - mit Hilfe eines Alpine-Multiplex-Sichters (Querstromprinzip) enge Verteilungen von Glaskugeln hergestellt. Abbildung 4.6 zeigt die Massensummenverteilung der Glaskugelfractionen. Sie wurden mit Hilfe der Coulter-Counter-Analyse bestimmt.

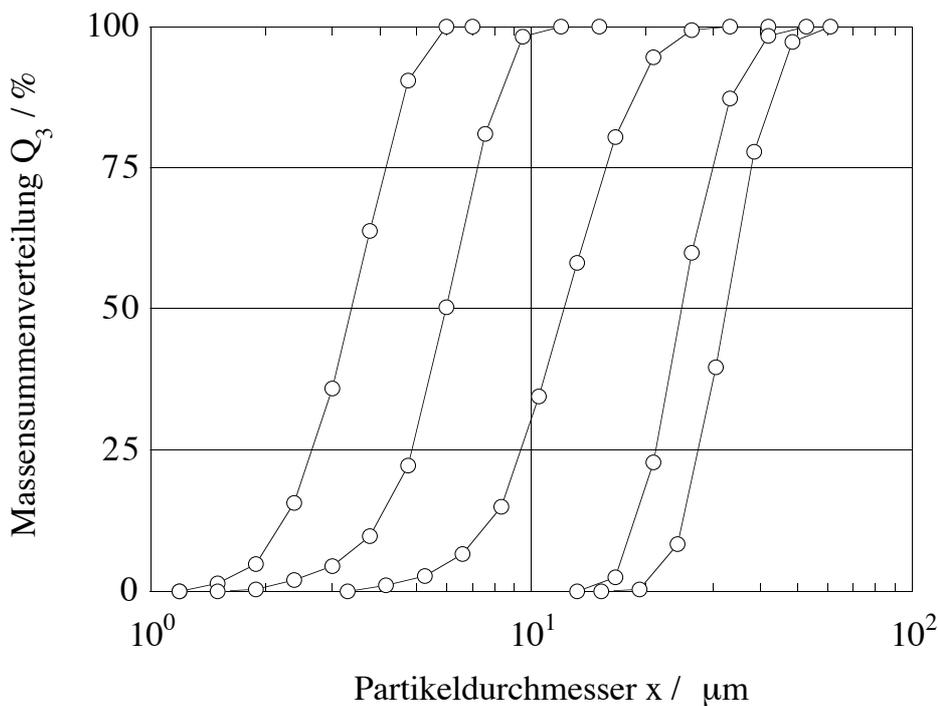


Abb. 4.6: Massensummenverteilungen der Glaskugelfractionen

In Tabelle 4.6 sind die mittleren Partikelgrößen sowie die mit dem Multivolume Gaspiknometer ermittelten Dichten zusammengestellt.

Tabelle 4.6: Mittlere Partikeldurchmesser und Dichten der Glaskugelfractionen

Glaskugelfractionen	$x_{50,3} / \mu\text{m}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
1	3,1	$2,53 \pm 0,02$
2	5,5	$2,48 \pm 0,02$
3	11,1	$2,38 \pm 0,01$
4	25,0	$2,16 \pm 0,02$
5	31,6	$2,25 \pm 0,02$

*Kalkstein und Quarzmehl:*

Neben den Glaskugelfractionen kamen eine Kalkstein- sowie eine Quarzmehlfraction als Füllstoff zum Einsatz. Damit konnten Einflüsse der Oberflächenbeschaffenheit untersucht werden. In Tabelle 4.7 sind die Dichten sowie die mittleren Partikelgrößen, in Abbildung 4.7 die Massensummenverteilungen der Fraktionen dargestellt.

Tabelle 4.7: Mittlere Partikelgrößen und Dichten der Kalkstein- und Quarzmehlfraction

Disperse Phase	$x_{50,3} / \mu\text{m}$	$\rho / \text{gcm}^{-3}$
Kalkstein	8,1	2,71
Quarzmehl	20,0	2,65

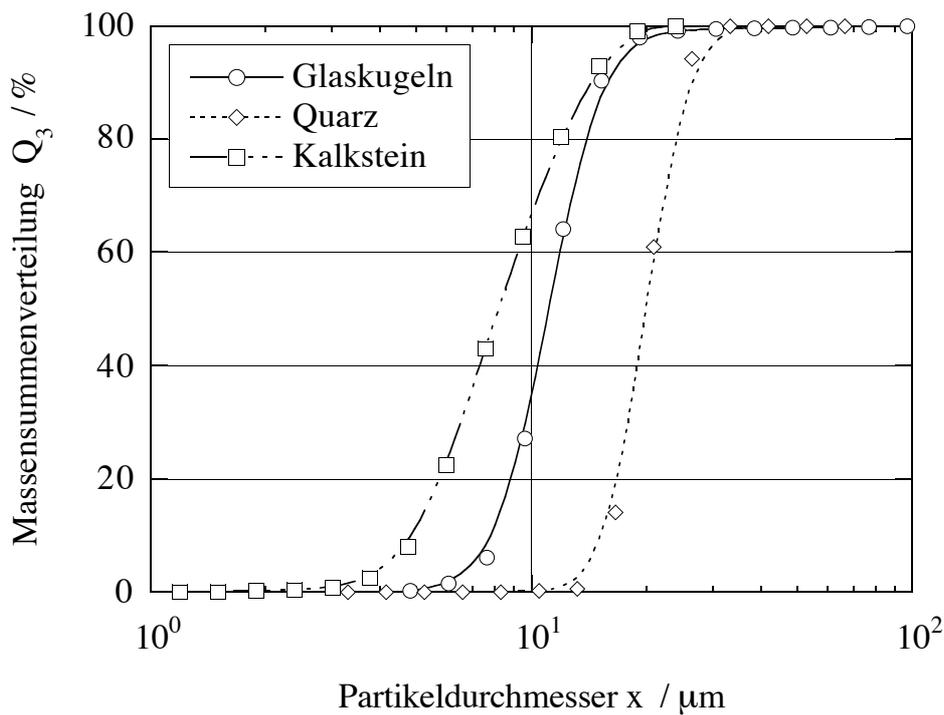


Abb. 4.7: Massensummenverteilungen der Kalkstein- und Quarzmehlfractionen

Einen Eindruck der verschiedenen Partikelformen der Glaskugeln, des Kalksteins und des Quarzmehls vermitteln die Abbildungen 4.8, 4.9 und 4.10.

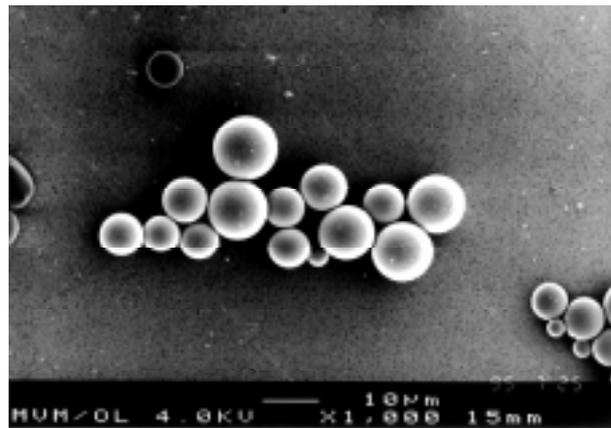


Abb. 4.8: REM-Aufnahme eingesetzter Glaskugeln

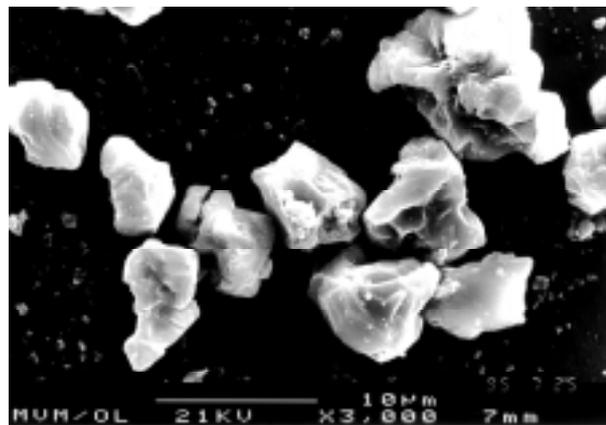


Abb. 4.9: REM-Aufnahme des Kalksteins

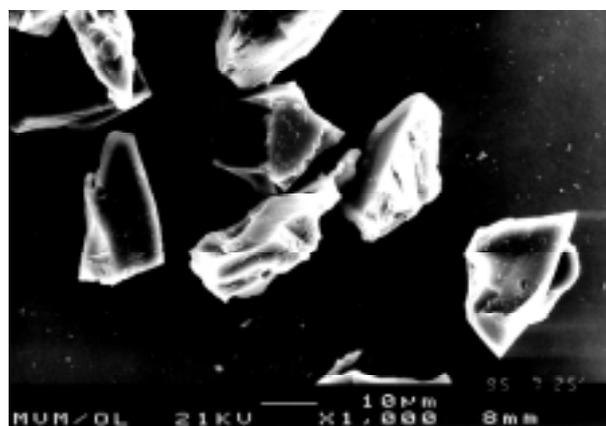


Abb. 4.10: REM-Aufnahme des Quarzmehles

### 4.2.2 Faserförmige Füllstoffe

Als Faserfüllstoffe wurden Glasfasern der Firma *Gevetex Textilglas GmbH* aus der Produktreihe Vetrotex-Textilglas-Kurzfasern und der Firma *Schwarzwälder Textil Werke STW* mit der Bezeichnung FG 400 sowie Kohlefasern der Firma *Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH* der Produktreihe "Donacarbo" eingesetzt.

#### *Glasfasern:*

Die Herstellerangaben der Vetrotex-Textilglas-Kurzfasern sind in Tabelle 4.8 zusammengestellt. Die Fasern unterschieden sich bei einheitlichem Durchmesser von  $d = 10\mu\text{m}$  in der mittleren Faserlänge. Sie variiert von  $L_n = 150\mu\text{m}$  bis  $L_n = 270\mu\text{m}$ .

Tabelle 4.8: Herstellerangaben zu den Vetrotex-Textilglas-Kurzfasern

Herstellerbezeichnung	Anzahl-längenmittel $L_{n,H} / \mu\text{m}$	Durchmesser $d / \mu\text{m}$	Dichte $\rho / \text{gcm}^{-3}$
EC 10 W	150	10	2,61
EC 10 P 304	180	10	2,61
EC 10 S	190	10	2,61
EC 10 N 99	270	10	2,61

Die Faserlängenverteilung der Glasfasern wurde bildanalytisch bestimmt. Die Anzahl- bzw. Massensummenverteilungen, ermittelt aus jeweils ca. 1500 bis 2000 Fasern, zeigt Abbildung 4.11. Die Textilglas-Kurzfasern besitzen eine sehr breite Faserlängenverteilung. Die Länge einzelner Fasern erreicht 9 mm.

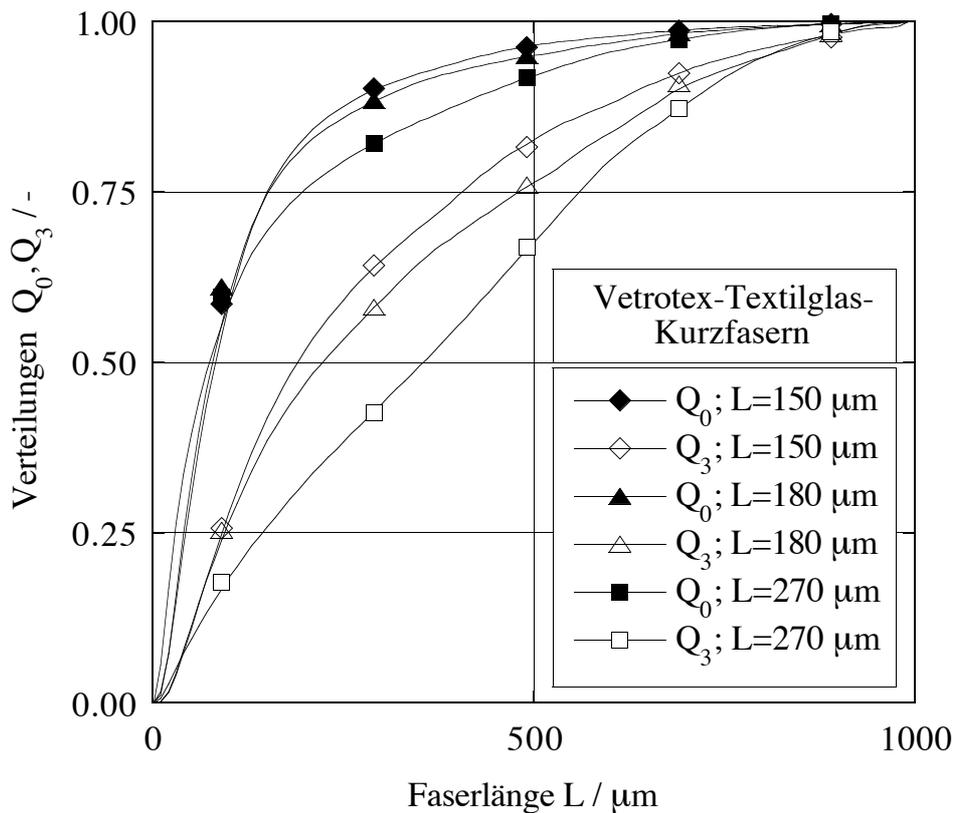


Abb. 4.11: Anzahl- und Massensummenverteilung der Vetrotex-Textilglas-Kurzfasern

Neben den Vetrotex-Glasfasern wurden, wegen ihrer deutlich engeren Faserlängenverteilung bei vergleichbaren mittleren Faserlängen und Durchmessern ( $d = 9 - 14 \mu\text{m}$ ), Glasfasern der *Schwarzwälder Textil-Werke (STW)* eingesetzt. Angaben zur Faserlängenverteilung laut Hersteller faßt Tabelle 4.9 zusammen. Die Dichte dieser Fasern betrug:

$$\rho_{\text{GF}} = 2,54 \pm 0,01 \text{ gcm}^{-3}$$

Einen Eindruck der eingesetzten Glasfasern vermittelt Abbildung 4.12. Alle eingesetzten Fasern, Glas- und Kohlefasern bestanden aus Vollmaterial.

Tabelle 4.9: Faserlängenverteilungen der Glasfasern der Firma STW

FG400	Unterklassifizierung				
	/030	/040	/060	/100	/300
mittl. Faserlänge in $\mu\text{m}$	$\approx 150$	$\approx 180$	$\approx 230$	$\approx 250$	$\approx 400$
längste Faser in $\mu\text{m}$	$\approx 1000$	$\approx 1000$	$\approx 1300$	$\approx 2000$	$\approx 6000$
Faserlängenverteilung < 125 $\mu\text{m}$	>55	>40	>30	>25	-
ausgemessen < 250 $\mu\text{m}$	>90	>80	>70	$\approx 65$	$\approx 55$
basierend auf < 1000 $\mu\text{m}$	$\approx 100$	$\approx 100$	$\approx 99$	$\approx 98$	$\approx 95$
3x100 Fasern < 2000 $\mu\text{m}$	-	-	-	-	2
Angabe in % < 4000 $\mu\text{m}$	-	-	-	-	1

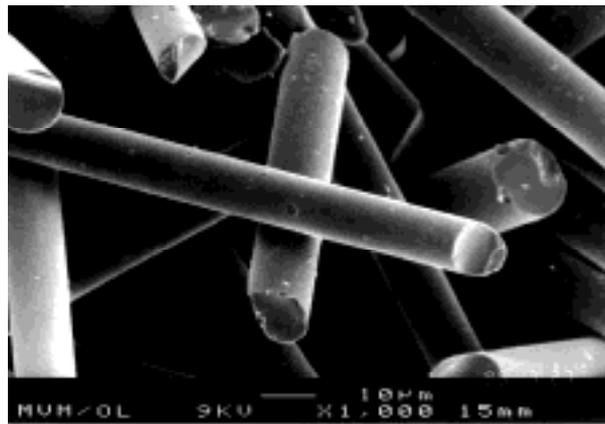


Abb. 4.12: REM-Aufnahme der eingesetzten Glasfasern

*Kohlefasern:*

Noch deutlich engere Längenverteilungen hatten die Kohlefasern der Firma *Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH*. Die Herstellerangaben zu den Kohlefasern sind in Tabelle 4.10 aufgelistet. Die Dichte der Kohlefasern betrug:

$$\rho_{GF} = 1,63 \pm 0,01 \text{ gcm}^{-3}$$

Tabelle 4.10: Herstellerangaben zu den "Donacarro"-Kohlefasern

Herstellerbezeichnung	Anzahlängenmittel $L_{n,H} / \mu\text{m}$	Durchmesser $d / \mu\text{m}$	Dichte $\rho / \text{gcm}^{-3}$
S 241	130	13	1,63
S 2415	200	13	1,63

Die Anzahl- bzw. Massensummenverteilungen der Kohlefasern (vom Hersteller bildanalytisch ermittelt) zeigt Abbildung 4.13.

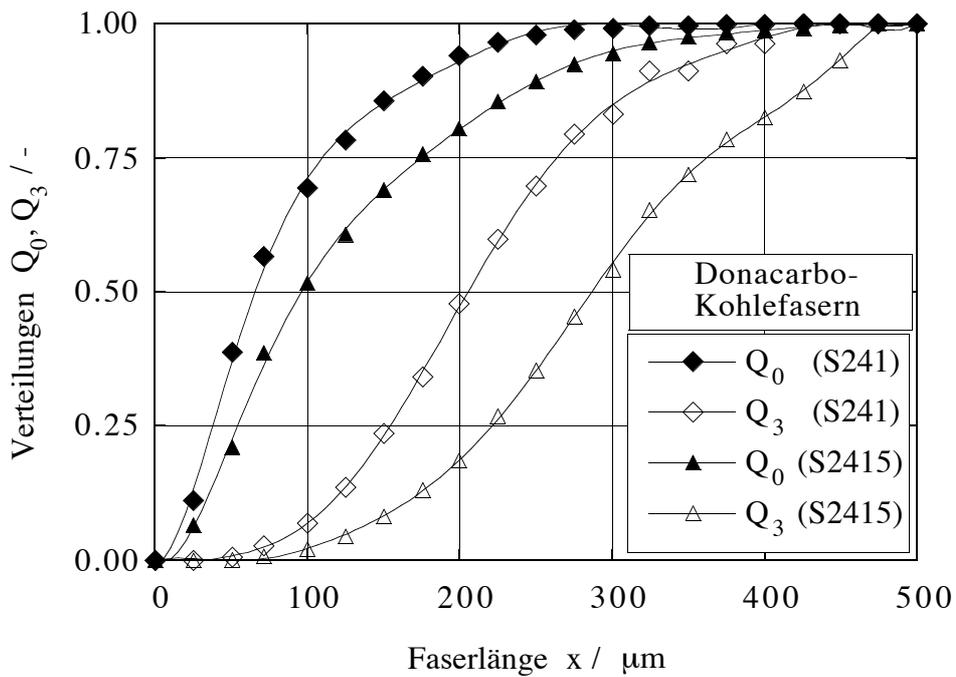


Abb. 4.13: Anzahl- bzw. Massensummenverteilung der Donacarro-Kohlefasern

### 4.3 Suspensionen

#### 4.3.1 Mischprozeß, Faserbruch beim Mischen

Von zentraler Bedeutung bei der Arbeit mit Suspensionen, besonders Fasersuspensionen, ist die Herstellung der Suspensionen. Der Füllstoff wird durch den Mischvorgang geschädigt, insbesondere verändert sich die Faserlängenverteilung. Aus diesem Grund sollte die Mischzeit so kurz wie möglich und der Prozeß möglichst schonend sein. Andererseits muß gewährleistet sein, daß die Mischgüte hoch ist, d.h. eine homogene Mischung erhalten wird.

Bei der Interpretation rheologischer Messungen an Suspensionen wird in der Regel die Volumenkonzentration der dispersen Phase diskutiert. Aus rein praktischen Erwägungen bedient man sich bei der Herstellung von Suspensionen jedoch der Wägung. Aus einfachen Massebilanzen und der Definition der Volumenkonzentration ergibt sich Gleichung (4.5), die die zu einer vorgelegten Masse an Matrixflüssigkeit für eine gewünschte Konzentration zuzuwiegende Masse an Füllstoff angibt.

$$M_{\text{Füllstoff}} = \frac{c_v}{1 - c_v} \cdot \frac{\rho_{\text{Füllstoff}}}{\rho_{\text{Matrix}}} \cdot M_{\text{Matrix}} \quad (4.5)$$

Die Gesamtmasse der herzustellenden Suspension ist im Sinne konstanter Mischbedingungen konstant zu halten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Gesamtmasse auf 200 g festgelegt. Für eine angestrebte Masse  $M_{\text{Susp.}}$  gibt Gleichung (4.6) die vorzulegende Masse Matrixflüssigkeit an.

$$M_{\text{Matrix}} = M_{\text{Susp.}} \cdot \left( 1 + \frac{c_v}{1 - c_v} \cdot \frac{\rho_{\text{Füllstoff}}}{\rho_{\text{Matrix}}} \right)^{-1} \quad (4.6)$$

Der Mischvorgang wurde in einem Omega-Haken-Knetter der Firma Werner & Pfleiderer vorgenommen. Als Mischorgane besitzt dieser Mischer zwei Wellen (Omega-Haken), die sich mit konstanten aber unterschiedlichen Drehzahlen ( $90 \text{ min}^{-1}$  u.  $60 \text{ min}^{-1}$ ) gegensinnig drehen. Der Mischvorgang wurde zur

Verringerung der Lufteinschlüsse unter Vakuum durchgeführt. Als Mischzeit wurden konstant 10 min eingehalten. Diese Zeit reichte aus, um bei allen untersuchten Suspensionen zu einer homogenen Mischung zu führen. Nach dem Mischen wurden die Suspensionen zur Entgasung weitere 24 Stunden unter Wasserstrahl-Vakuum gehalten.

Die Viskosität von Fasersuspensionen hängt bei gleicher Volumenkonzentration und Matrixflüssigkeit stark von der Faserlänge ab, Abbildung 4.14. Deshalb genügt es bei der Interpretation der Fließeigenschaften von Fasersuspensionen nicht, die mittlere Faserlänge vor dem Mischprozeß heranzuziehen. Vielmehr ist es unerlässlich die real nach dem Mischen in der Suspension vorliegenden Faserlängen, am besten die Faserlängenverteilungen, zu kennen.

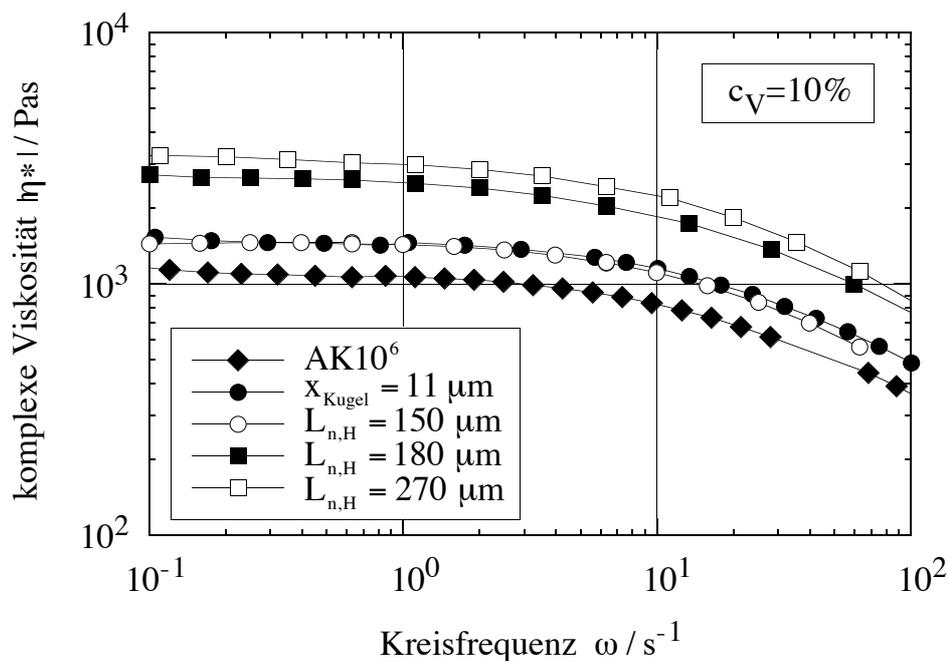
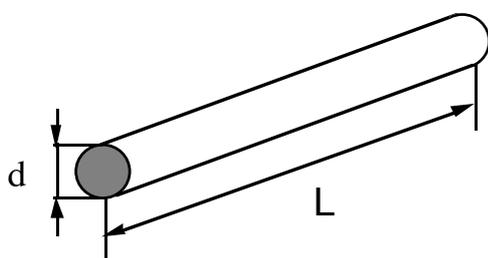


Abb. 4.14: Abhängigkeit der komplexen Viskositätsfunktion verschiedener Suspensionen ( $c_V=10\%$ , AK 10<sup>6</sup>) von der Partikelform

### Beschreibung und Ermittlung von Faserlängenverteilungen

Zur Kennzeichnung eines Partikelkollektivs wird dieses nach einem Partikelmerkmal eingeteilt. Das Partikelmerkmal muß dabei eine meßbare physikalische Größe sein, wie z.B. Partikelgröße, Fläche, Volumen, Masse, Sinkgeschwindigkeit. Die Form einer Faser ist mit einem Kreiszyylinder vergleichbar und wird durch zwei Längenangaben, den Durchmesser  $d$  und der Länge  $L$ , beschrieben, Abbildung 4.15. Bei konstantem Durchmesser, was für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fasern zutrifft, ist die Länge eine geeignete Größe zur Beschreibung der Faser.



$$S_{\text{Faser}} = \pi \cdot d \cdot \left( \frac{d}{2} + L \right)$$

$$V_{\text{Faser}} = \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot L$$

Abb. 4.15: Beschreibung der Fasergeometrie

Zu vorgegebenen Werten des Partikelmerkmals werden die zugehörigen Mengenanteile bestimmt. Daraus erhält man die Mengenverteilungen des betreffenden Partikelmerkmals. Je nach Meßverfahren können die ermittelten Mengenanteile verschiedener Art sein, Tabelle 4.11.

Tabelle 4.11: Kennzeichnung der Mengenart durch Indizes

Mengenart	Dimension	Index
Anzahl	$L^0$	$r = 0$
Länge	$L^1$	$r = 1$
Fläche	$L^2$	$r = 2$
Masse/Volumen	$L^3$	$r = 3$

**Verteilungssummenfunktion:**

Der Mengenanteil der Fasern der Länge  $L \leq L_i$  an der Gesamtmenge des Kollektivs wird mit Hilfe der Verteilungssummenfunktion  $Q_r(L)$  dargestellt (Schubert H., Heinrich 1986, Löffler F., Raasch J. 1991). Es gilt:

$$Q_r(L_i) = \frac{\text{Menge } n_i \text{ aller Fasern mit } L \leq L_i}{\text{Gesamtmenge } N \text{ aller Fasern}} \quad (4.7)$$

mit:  $Q_r(L \leq L_{\min.}) = 0$  (4.8)

$Q_r(L \geq L_{\max.}) = 1$  (4.8a)

**Verteilungsdichte:**

Bezieht man den Mengenanteil  $n_i/N$  innerhalb eines Intervalls auf die dazugehörige Intervallbreite  $\Delta L_i$ , so erhält man die Verteilungsdichte  $q_r(\bar{L}_i)$ .

$$q_r(\bar{L}_i) = \frac{n_i}{N \cdot \Delta L_i} = \frac{Q_r(L_{i+1}) - Q_r(L_i)}{L_{i+1} - L_i} = \frac{\Delta Q_r(L_i)}{\Delta L_i} \quad (4.9)$$

mit:  $\bar{L}_i = \frac{1}{2}(L_i + L_{i+1})$  (4.10)

gilt:

$$Q_r(L_i) = \sum_{L_{\min.}}^{L_i} q_r(\bar{L}_i) \cdot \Delta L_i \quad (4.11)$$

Für stetig differenzierbare Funktionen  $Q_r(L)$  wird aus dem Differenzenquotienten in Gl.(4.9) der Differentialquotient:

$$q_r(L) = \frac{dQ_r(L)}{dL} \quad (4.12)$$

Für die Verteilungssumme  $Q_r(L)$  gilt dann :

$$Q_r(L) = \int_{L_{\min.}}^L q_r(L) dL \quad (4.13)$$

Die Mengenart, in der eine Faserlängenverteilung ermittelt wird, ist durch das Analyseverfahren festgelegt. Es besteht jedoch die Möglichkeit, die in einer bestimmten Mengenart ermittelte Verteilung in eine andere Mengenart umzurech-

nen. Für Fasern konstanten Durchmessers ist die Volumen- bzw. Massendichteverteilung aus der Anzahldichteverteilung nach Gleichung (4.14) berechenbar,

$$q_3(L) = \frac{L \cdot q_0(L)}{\int_{L_{\min}}^{L_{\max}} L \cdot q_0(L) \cdot dL} \quad (4.14)$$

oder für nicht stetige Funktionen nach Gleichung (4.15)

$$q_3(\bar{L}) = \frac{\bar{L} \cdot q_0(\bar{L})}{\sum_{L_{\min}}^{L_{\max}} \bar{L} \cdot q_0(\bar{L}) \cdot dL}$$

mit:  $\bar{L} = \frac{1}{2} \cdot (L_i + L_{i+1})$  (4.15)

Häufig charakterisiert man Faserkollektive auch anhand von Längenmittelwerten. *Czarnecki L., White J.L. 1980* haben neben dem üblichen Anzahlmittelwert  $L_n$  noch zwei weitere Momente definiert, die vor allem längere Fasern stärker berücksichtigen. Sie werden  $L_w$  bzw.  $L_z$  genannt.

$$L_n = \frac{\sum_i n_i \cdot \bar{L}_i}{\sum_i n_i} \quad (4.16)$$

$$L_w = \frac{\sum_i n_i \cdot \bar{L}_i^2}{\sum_i n_i \cdot \bar{L}_i} \quad (4.17)$$

$$L_z = \frac{\sum_i n_i \cdot \bar{L}_i^3}{\sum_i n_i \cdot \bar{L}_i^2} \quad (4.18)$$

Der Quotient  $L_w/L_n$  bietet eine weitere Möglichkeit, die Verteilungsbreite darzustellen (*Beiermeister B., Schmid B., Truckenmüller F. 1991*). Die spezifische Oberfläche  $S_v$  eines Faserhaufwerks ist mit Gleichung (4.19) gegeben.

$$S_v = \left( \frac{S}{V} \right)_{\text{Faser}} = \left( \frac{4}{d} \right) \cdot \left[ \frac{\sum_i n_i \cdot \left( \frac{d}{2} + \bar{L}_i \right)}{\sum_i n_i \cdot \bar{L}_i} \right] \quad (4.19)$$

#### 4. Versuchsmaterialien

Für lange Fasern ( $l/d \gg 1$ ) konstanten Durchmessers ist - bei Vernachlässigung der kreisförmigen Endflächen - die spezifische Oberfläche unabhängig von der Faserlänge und somit zur Interpretation rheologischer Ergebnisse ungeeignet.

Zur Ermittlung der Faserlängenverteilungen werden verschiedene Verfahren vorgeschlagen, *Michaeli W., Thieltes H.P. 1992*. Bewährt hat sich die Bildanalyse, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde. Dabei wurden, um den statistischen Fehler klein zu halten, je Analyse ca. 2000 Fasern berücksichtigt. Abbildung 4.16 verdeutlicht am Beispiel einer Glasfasersuspension ( $AK5 \cdot 10^5$ ,  $c_V=20\%$ ,  $t_{\text{Misch.}} = 20 \text{ min}$ ,  $L_{n,H} = 190 \mu\text{m}$ ) die Abnahme des relativen Fehlers mit steigender Zahl der ausgewerteten Fasern.

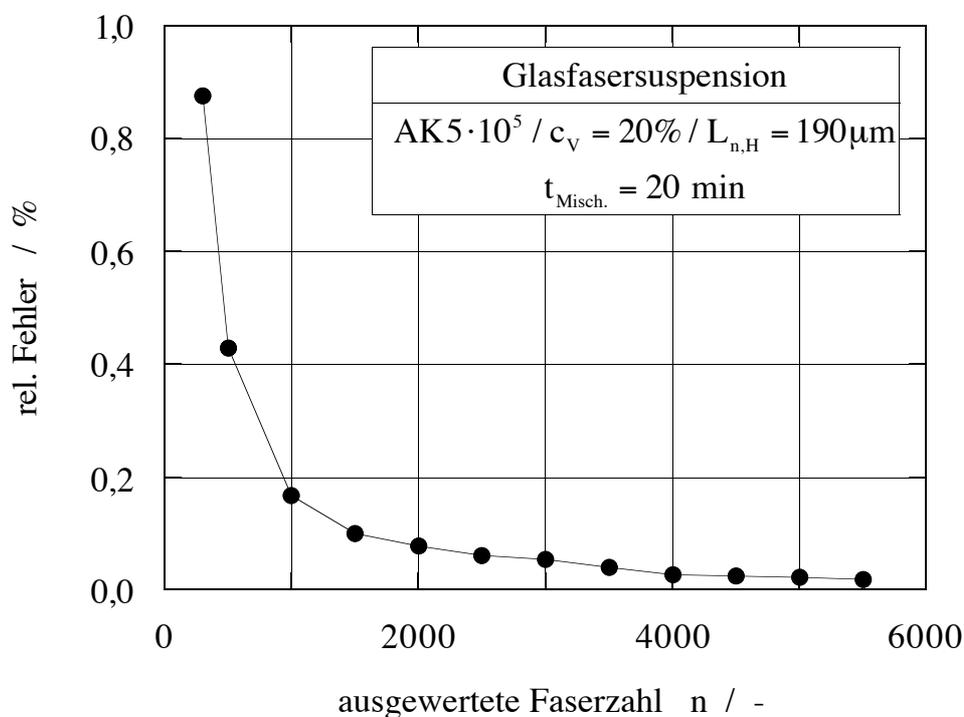


Abb. 4.16: Relativer Fehler in Abhängigkeit der Probenmenge am Beispiel einer Glasfasersuspension ( $AK5 \cdot 10^5$ ,  $c_V=20\%$ ,  $t_{\text{Misch.}}=20 \text{ min}$ )

Im Mischer treten mehrere Bruchmechanismen nebeneinander auf. Neben dem Zerkleinern der Fasern durch die Wechselwirkung der Fasern mit dem Knetwerkzeug, den Wänden und den Fasern untereinander tritt Faserbruch durch die in der Suspension induzierten Schubspannung  $\tau$  auf. Bei praxisrelevanten Fasersuspen-

sionen, welche das Verhalten von Kunststoffschmelzen simulieren, wird eine für auftretenden Faserbruch kritische Faserkonzentration stets überschritten. Die kritische Konzentration hängt vom L/D - Verhältnis (aspect ratio) der Fasern ab. Sie kann mit der Überlegung abgeschätzt werden, daß Fasern erst in nennenswertem Umfang wechselwirken, wenn ihre Schwerpunkte in kleinerem Abstand als eine Faserlänge sind, (*Michaeli W., Thieltges H.P. 1992* ). Bilden die Faserschwerpunkte die Mittelpunkte von Kugeln mit dem Durchmesser gleich der Faserlänge und sind diese Kugeln in einem einfachen kubischen Raumgitter angeordnet, so ergibt sich für eine Faserlänge von 190 µm und einem Faserdurchmesser von  $d_F=10$  µm eine kritische Volumenkonzentration der Fasern von ca. 0,2%. Weitere Einflüsse auf die Faserschädigung sind der Energieeintrag (abhängig von Drehzahl, Viskosität und Mischzeit, vergleiche Kapitel 5), der Füllgrad des Mixers und die Art der Faserzugabe. Im Gegensatz zur gleichzeitigen Zugabe von Matrixflüssigkeit und Fasern in den Mischer erhält man bei der Zugabe der Fasern zum bereits eingefüllten Silikonöl eine geringere Faserschädigung (*Limper A., Pahl M.H., Sommer K., Streiff F. 1993*).

Untersuchungen an 10%igen Glasfasersuspensionen zum Einfluß der Matrixflüssigkeit (Viskosität) ergaben, daß unabhängig von der Viskosität die mittlere Faserlänge nach dem Mischen gegenüber dem Anlieferzustand um 25% kleiner war. Allerdings brachen bei der hochviskosen Suspension vermehrt die langen Fasern, vergleiche Tabelle 4.12.

Tabelle 4.12: Einfluß der Matrixviskosität auf den Faserbruch beim Mischprozeß ( $c_V=10\%$ )

Faser EC10-W	Ausgewertete Faserzahl n	$L_n / \mu\text{m}$	$L_z / \mu\text{m}$
Anlieferungszustand	576	166	606
<i>nach</i> dem Mischen			
AK 500.000	554	124	442
AK 1.000.000	535	128	401

Die starke Abnahme der Faserlänge beim Mischprozeß, unabhängig von der Viskosität, läßt den Schluß zu, daß weniger die in der Suspension induzierten

Schubspannungen als vielmehr der Kontakt der Fasern untereinander und mit den Mischorganen Hauptursache der Faserschädigung sind.

Den Einfluß des Fasergehaltes auf die Faserlängenverteilung verdeutlicht Abbildung 4.17. Mit zunehmendem Fasergehalt verschiebt sich die durch den Mischprozeß beeinflusste Faserlängenverteilung zu kürzeren Längen, wobei bevorzugt die langen Fasern gebrochen werden. Für eine 20%ige Fasersuspension wurde festgestellt, daß die Faserschädigung nach 10 min abgeschlossen ist. Zumindest in der Volumensummenverteilung sind für größere Mischzeiten keine signifikanten Unterschiede mehr feststellbar, Abbildung 4.18. Mit wachsender (Ausgangs-) Faserlänge wird der Endzustand der Faserlängenverteilung nach kürzeren Zeiten, mit sinkender Faserkonzentration nach längeren Zeiten erreicht, wobei die Unterschiede gering sind und die angegebene Zeit (10 min) als typisch gelten kann.

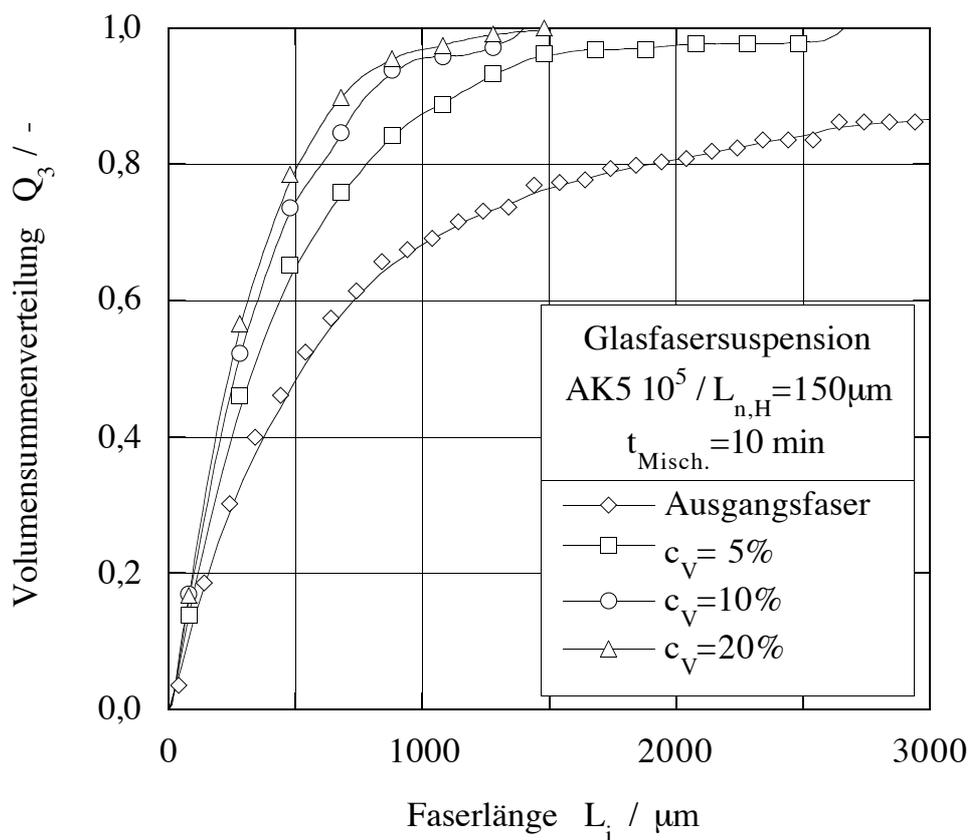


Abb. 4.17: Einfluß des Fasergehaltes auf die Faserlängenverteilung in Fasersuspensionen ( $t_{Misch.} = 10 \text{ min}$ ,  $AK 5 \cdot 10^5$ ,  $L_{n,H} = 150 \mu m$ )

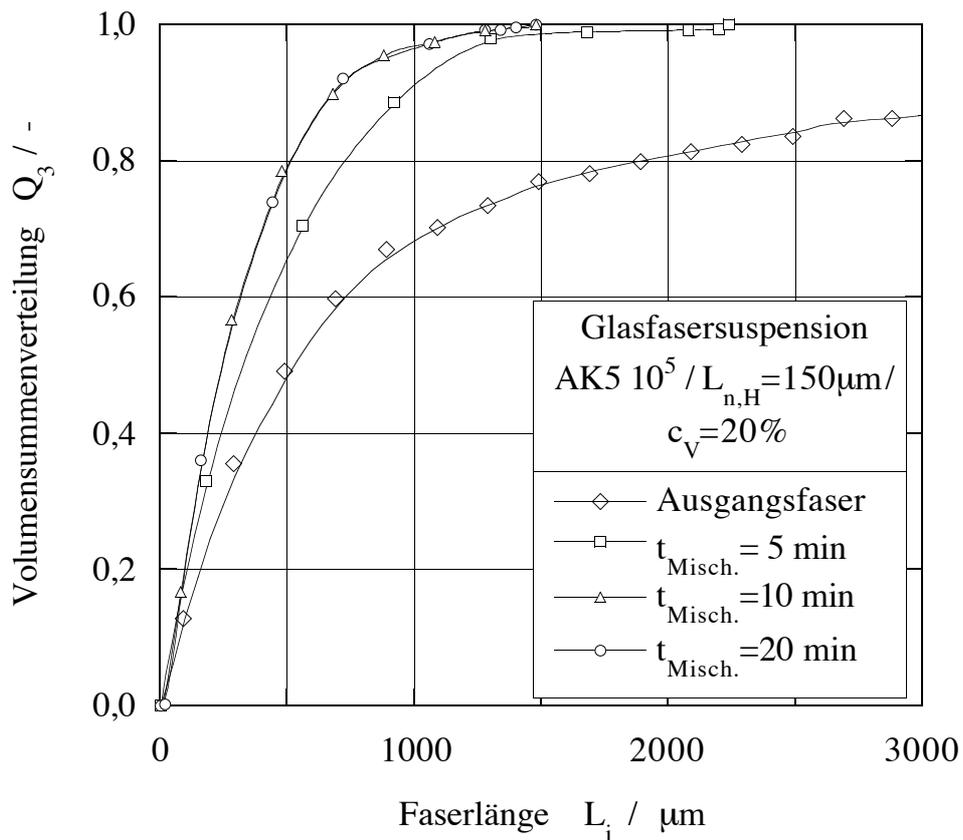


Abb. 4.18: Einfluß der Mischzeit auf die Faserlängenverteilungen von Fasersuspensionen ( $c_V=20\%$ ,  $t_{\text{Misch.}} = 10 \text{ min}$ ,  $AK 5 \cdot 10^5$ ,  $L_{n,H} = 150 \mu\text{m}$ )

Den Zusammenhang zwischen der Faserlängenverteilung und der komplexen Viskositätsfunktion zeigen die Abbildungen 4.19a/b und die Abbildungen 4.20a/b. Mit zunehmender Verschiebung der Faserlängenverteilung zu kürzeren Fasern verschiebt sich die komplexe Viskositätsfunktion zu kleineren Werten. Unterschiede in den Viskositätsfunktionen verschwinden, wenn die Faserlängenverteilungen deckungsgleich werden.

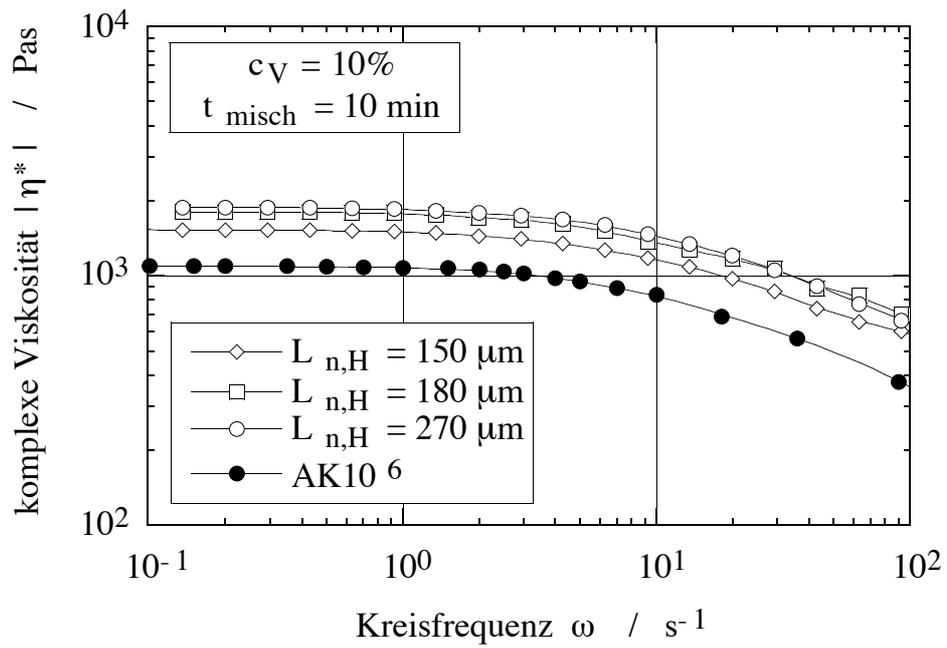


Abb. 4.19a: Viskositätsfunktion in Abhängigkeit der Ausgangsfaserlänge  $L_{n,h}$

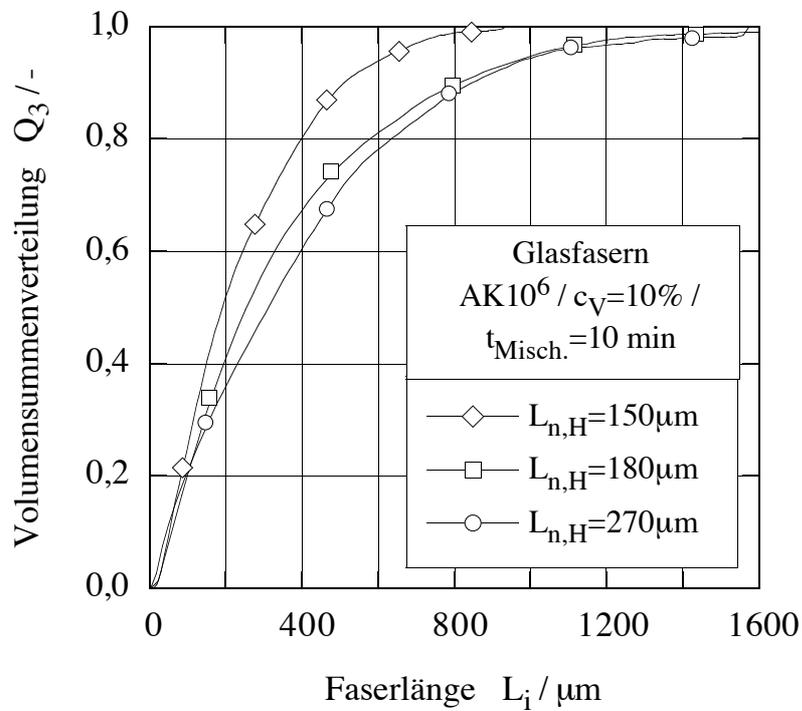


Abb 4.19b: Faserlängenverteilung in den Suspensionen aus Abb. 4.19a

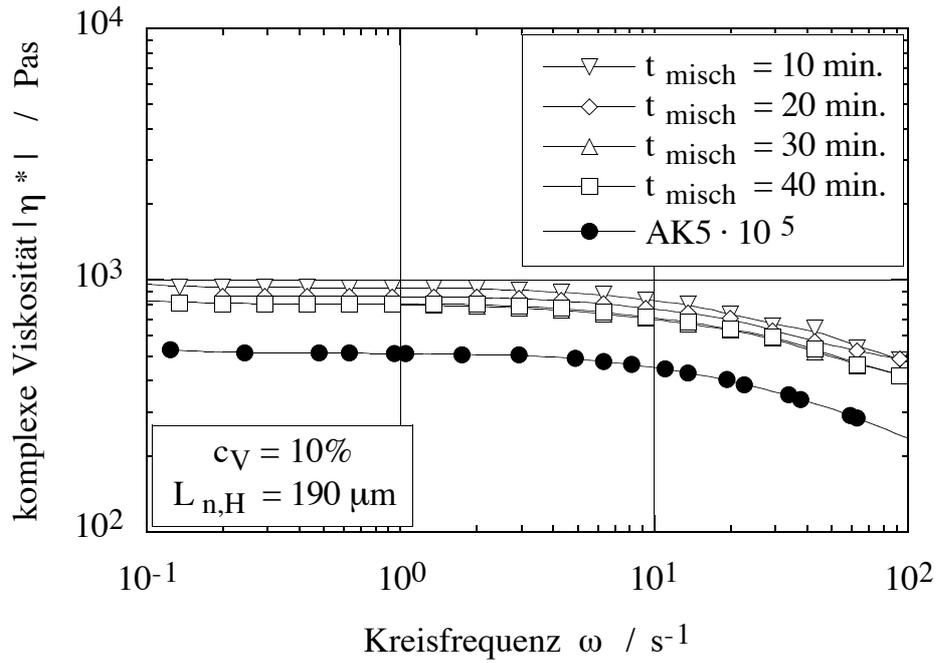


Abb. 4.20a: Abhängigkeit der Viskositätsfunktion von der Mischzeit

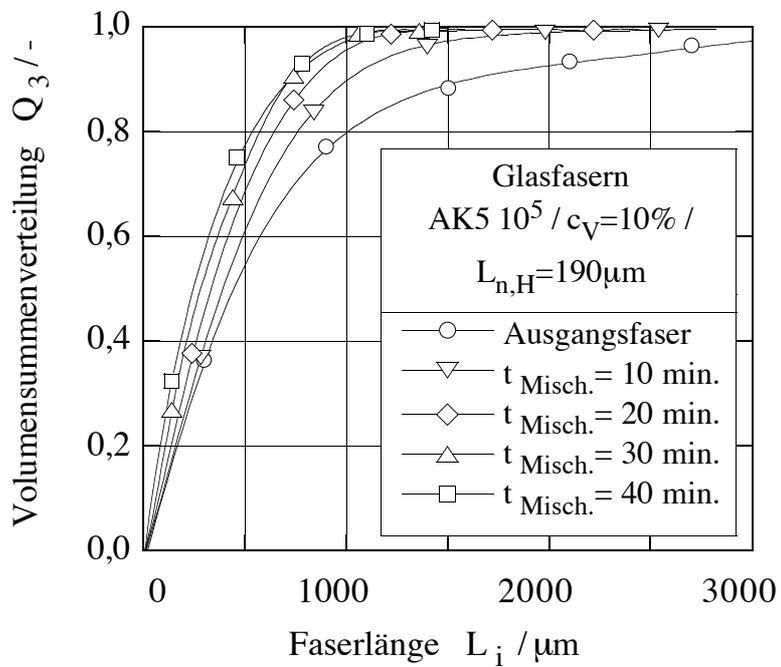


Abb. 4.20b: Faserlängenverteilung in Abhängigkeit der Mischzeit für die Suspension aus Abb. 4.20a

### 4.3.2 Geometrische Verhältnisse in Suspensionen

Die Frage der Zulässigkeit, eine Suspension als Kontinuum zu betrachten, wurde von *Ohl N. 1991* unter Berücksichtigung von Arbeiten von *Truesdell C., Noll W. 1965* und *Becker E., Bürger W. 1975* abgeschätzt. Für Partikelgrößen und Matrixflüssigkeiten, die den in dieser Arbeit verwendeten Materialien entsprechen, kam er zum Schluß, daß diese Suspensionen als Kontinuum angesehen werden dürfen. Allerdings muß bei nichtkompakten, faserförmigen Füllstoffen, die zu weitreichenden Wechselwirkungen und sogar sterischen Hinderungen führen können, diese Frage differenziert betrachtet werden, wie ein Vergleich typischer Längen der Suspension mit Prozeß-(Rheometer) Abmessungen nahelegt.

#### *Kugelförmige Füllstoffe:*

Zur Charakterisierung einer Suspension kann neben typischen Molekülabmessungen der Matrixflüssigkeit der mittlere Partikelabstand  $l$  der suspendierten Teilchen herangezogen werden.

Die Abschätzung des mittleren Partikelabstandes  $l$  soll anhand eines idealisierten Modells erfolgen. Die Füllstoffpartikeln werden als monodisperse Kugeln (Durchmesser  $x$ ) angenommen, die in einem einfach-kubischen Gitter angeordnet sind. Gitterparameter ist der Abstand  $a$  zwischen den Mittelpunkten zweier benachbarter Kugeln. Das Verhältnis aus Partikelmittelpunktsabstand  $a$  zu Partikeldurchmesser  $x$  berechnet sich zu:

$$\frac{a}{x} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6 \cdot c_v}} \quad (4.20)$$

Abbildung 4.21 stellt den auf die Partikelgröße  $x$  bezogenen Abstand zwischen den Kugelmittelpunkten  $a$  dar. Ab ca. 6,5vol% unterschreitet der Partikelabstand die Partikelgröße und beträgt bei 30vol% nur noch 1/5 des Partikeldurchmessers.

*Faserförmige Füllstoffe:*

Die geometrischen Verhältnisse in Fasersuspensionen können wie folgt abgeschätzt werden.

Die Mittelpunkte der Fasern (Durchmesser  $D$ , Länge  $l$ ) befinden sich auf den Eckpunkten eines kubisch-raumzentrierten Gitters mit der Gitterkonstanten  $a$ , die gleich dem kürzesten Abstand zwischen zwei Fasermittelpunkten ist. Eine Gitterzelle mit dem Volumen  $a^3$  enthält in dieser Anordnung eine Faser. Für das Verhältnis von Faserabstand  $a$  zu Faserlänge  $l$  errechnet sich:

$$\frac{a}{l} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{4 \cdot c_v}} \cdot \left(\frac{D}{l}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.21)$$

Für Fasersuspensionen ergeben sich somit im Vergleich zu Kugelsuspensionen erheblich geringere freie Abstände zwischen den Fasern in der Suspension mit zu erwartenden deutlich erhöhten Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, vergleiche Abbildung 4.21.

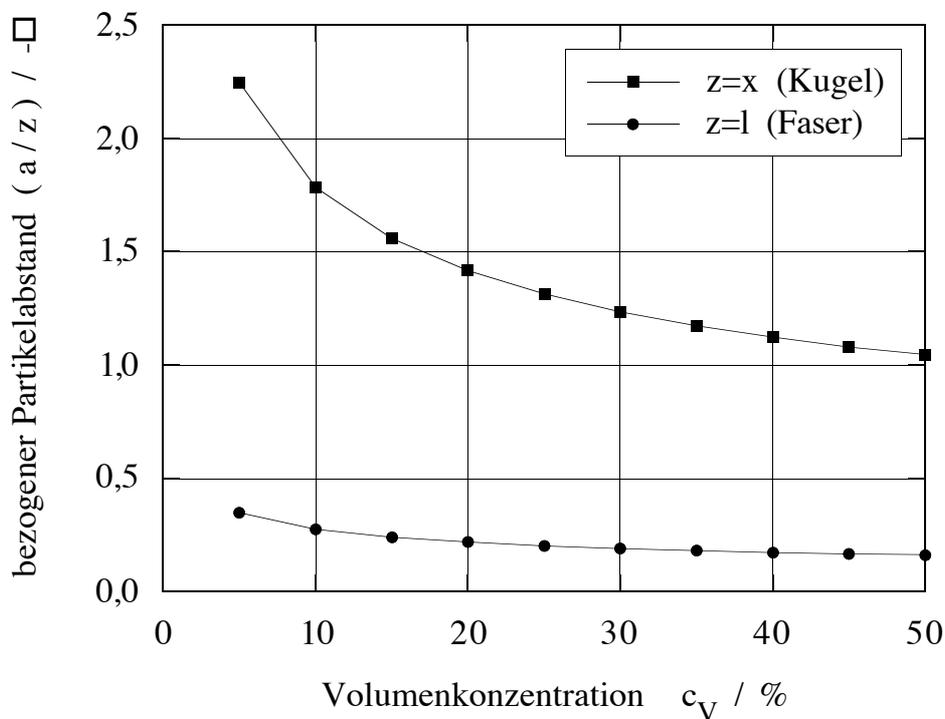


Abb. 4.21: Bezogener Partikelabstand als Funktion des Füllgrades bei Kugel- und Fasersuspensionen ( $D/L=1/20$ )

### 4.3.3 Sedimentationsverhalten der Partikeln in Suspensionen

Beim Arbeiten mit Suspensionen stellt sich die Frage nach der Haltbarkeit bzw. Verwendbarkeit der Proben. Da chemische Reaktionen und mikrobiologischer Befall bei den verwendeten Materialien ausgeschlossen werden kann, reduziert sich die Problematik auf die Sedimentationszeiten der Füllstoffe in den Suspensionen. Diese Zeiten sollen im folgenden abgeschätzt werden.

#### Sinkgeschwindigkeit von Kugeln nach Stokes

Aus der Kräftebilanz an einer sedimentierenden Kugel, Gleichung (4.22)

$$W + A - G = 0 \quad (4.22)$$

$$\text{mit: } W = 3 \pi \eta x w_{\text{Stokes}} \quad (4.23)$$

$$A = \rho_{\text{Silikonöl}} g \frac{\pi}{6} x^3 \quad (4.24)$$

$$G = \rho_{\text{Kugel}} g \frac{\pi}{6} x^3 \quad (4.25)$$

errechnet sich die Stokessche Sinkgeschwindigkeit  $w_{\text{Stokes}}$  zu :

$$w_{\text{Stokes}} = \frac{1}{18} \frac{\rho_{\text{Kugel}} - \rho_{\text{Silikonöl}}}{\eta} g x^2 \quad (4.26)$$

Gleichung (4.26) gilt für schleichende Strömungen ( $Re \leq 0.25$ : Stokes-Bereich). Zur Abschätzung des Sedimentationseinflusses auf die Haltbarkeit von Suspensionen wird die Sinkzeit für eine vorgegebene Sedimentationsstrecke  $s$  betrachtet.

### Sinkgeschwindigkeit einzelner Fasern

Bei faserförmigen Partikeln sind im Gegensatz zu kugelförmigen Partikeln die drei zueinander senkrechten Symmetrieebenen nicht beliebig austauschbar. Die Orientierung der Faser in der Flüssigkeit nimmt daher Einfluß auf den Sedimentationsvorgang, da sich mit der Orientierung der Faser der Umströmungswiderstand und somit die Sinkgeschwindigkeit ändert. Weiterhin sind der Sinkbewegung der Fasern Rotationsbewegungen überlagert, diese klingen bei zylindrischen Fasern allerdings schnell ab. Um den Sedimentationsprozeß von Fasern zu beschreiben, werden die Fasern als starre, zylinderförmige Körper angenommen.

Eine mathematische Beschreibung der Translations- und Rotationsbewegung der Faser im dreidimensionalen Raum ist durch einen Translations-, einen Rotations- und zwei Kopplungstensoren möglich. Eine analytische Lösung dieses Problems ist komplex und wird im allgemeinen nicht durchgeführt, *Koglin B. 1996*

Bei schleichender Umströmung (Stokes-Bereich) behalten sedimentierende Fasern ihre Anfangsorientierung bei (*Leschonski K. 1887*) und sedimentieren damit mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Der Einfluß der Partikelform auf die Sinkgeschwindigkeiten ist dabei umso ausgeprägter, je größer die Partikeln sind.

In der Praxis beschränkt man sich häufig mit der Betrachtung einer durchschnittlichen Sinkgeschwindigkeit. Dabei hat sich ein Näherungsansatz von *Hawksley P.G.W. 1951* bewährt, bei dem zunächst die Stokes-Sinkgeschwindigkeit volumengleicher Kugeln berechnet und diese Sinkgeschwindigkeitswerte mit der sogenannten Hawksley-Korrektur korrigiert werden.

Es gilt :

$$w = k_H w_{KV} \quad (4.27)$$

$$\text{mit: } k_H = \sqrt{\Psi} = \frac{x_V}{x_S} \quad (4.28)$$

$$w_{KV} = \frac{g}{18} \frac{\rho_{\text{Faser}} - \rho_{\text{Silikonöl}}}{\eta} x_V^2 \quad (4.29)$$

$$x_V = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} \quad (4.30)$$

$$x_S = \sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad (4.31)$$

Dabei ist  $w$  die durchschnittliche Sinkgeschwindigkeit,  $k_H$  die Hawksley-Korrektur,  $\Psi$  die Sphärizität,  $x_v$  der Äquivalentdurchmesser der volumengleichen Kugel,  $x_s$  der Äquivalentdurchmesser der oberflächengleichen Kugel und  $w_{KV}$  die Stokes-Sinkgeschwindigkeit einer volumengleichen Kugel. Im Fall zylinderförmiger Fasern ergibt sich die Faseroberfläche  $S$  und das Faservolumen  $V$  zu :

$$S = \frac{\pi}{2} d^2 + \pi d L \quad (4.32)$$

$$V = \frac{\pi}{4} d^2 L \quad (4.33)$$

Damit kann die Sinkgeschwindigkeit von Fasern verschiedener Länge in Silikonöl näherungsweise bestimmt und somit auch die Sinkzeit berechnet werden.

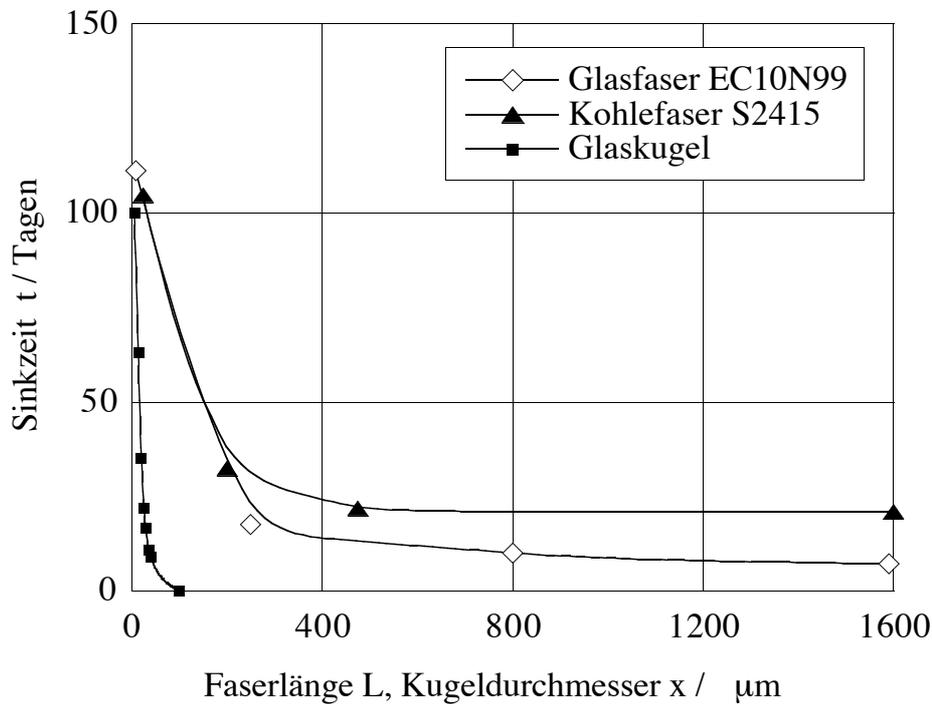


Abb. 4.22: Sinkzeiten von Fasern ( $d=10 \mu\text{m}$ ) und Glaskugeln in Silikonöl AK10<sup>6</sup> für eine Sedimentationsstrecke von  $s=1 \text{ mm}$ .

Die mittleren Sedimentationszeiten einzelner Fasern ( $d=10\ \mu\text{m}$ ) und Glaskugeln für eine Sedimentationsstrecke von  $s = 1\ \text{mm}$  ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Man erkennt, daß die Fasern deutlich langsamer sedimentieren und selbst die größten im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Kugeln ( $x=30\ \mu\text{m}$ ) ca. 1-2 Wochen für die Sedimentation von 1 mm benötigen.

Eine Näherungslösung - die anstelle der Hawksley-Korrektur in Gl. 4.27 verwendet werden kann - findet sich bei *Pettyjohn E.S., Christiansen E.B. 1948.*

### **Sedimentation kugelförmiger Partikeln in Suspensionen**

Im Gegensatz zur Sedimentation von Einzelpartikeln muß bei der Sedimentation in Suspensionen die Einwirkung der Nachbarpartikeln berücksichtigt werden.

*Richardson, Zaki* geben für die Sedimentationsgeschwindigkeit kugelförmiger Partikeln in Suspensionen folgende Beziehung an.

$$\frac{\bar{w}}{w_{\text{Stokes}}} = (1 - c_v)^{4,65} \quad (4.34)$$

Dies bedeutet eine deutliche Verminderung der Sinkgeschwindigkeit gegenüber dem unbeeinflussten Einzelpartikel. Bei allen vermessenen Suspensionen sind die Sinkzeiten für die Sedimentationsstrecke  $s=1\ \text{mm}$  im Vergleich zur Verwendungsdauer lang, so daß eine Entmischung durch Sedimentation ausgeschlossen werden kann.

## 5. Einfluß der Faserstruktur auf die rheometrischen Messungen

Ein wesentlicher Anteil der Messungen wurde mit der Kegel-Platte-Anordnung durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß bei Fasersuspensionen die Fasern durch das Schließen des Scherspalt und im folgenden durch die Scherdeformation orientiert wurden. Außerdem wurde die Faserorientierung durch den Mischvorgang selbst beeinflußt. Die Ausrichtungsvorgänge im Scherspalt hängen vom Füllgrad, der Faserlänge, der Matrixviskosität, der Meßsystemgeometrie sowie von Art und Menge der Befüllung ab.

Die tatsächlich im Rheometer vorliegende Faserstruktur wurde bildanalytisch ermittelt. Dazu wurden Glasfasersuspensionen mit aushärtenden Matrixflüssigkeiten (Chemo Resin EP 29 - EH 41, *Krämer Chemie GmbH*) hergestellt, nach einem exakt festgelegten Zeitplan in den Scherspalt gefüllt, und im Rheometer (Göttfert) nach erfolgter Scherbeanspruchung aushärten gelassen. Dabei waren am Rheometer umfangreiche Modifikationen notwendig, um die ausgehärtete Probe entnehmen zu können und die Normalspannungszelle des Rheometers vor einer Zerstörung zu bewahren, da sich das Harz-Härter-Gemisch während des Aushärtens, bedingt durch die Wärmeentwicklung, um einige Volumenprozent ausdehnt. Die konstruktiven Ausführungen der Modifikationen sowie die Herstellung der Schliffbilder sind in der Arbeit von *Wünstel K.D. 1994* detailliert dokumentiert. Nach dem Aushärten wurde die Probe entnommen und an fest vorgegeben Orten Probekörper zur Herstellung der Schliffbilder entnommen. Abbildung 5.1 zeigt die Lage der Probekörper im Scherspalt sowie das verwendete Koordinatensystem, Abbildung 5.2 die REM-Aufnahme eines Schliffbildes.

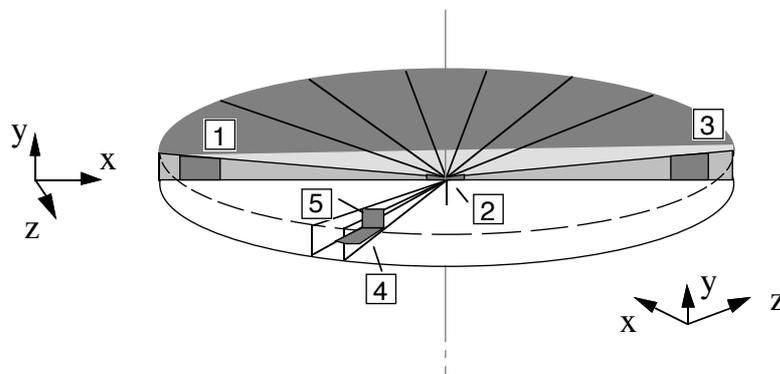


Abb. 5.1: Lage der Probekörper im Scherspalt

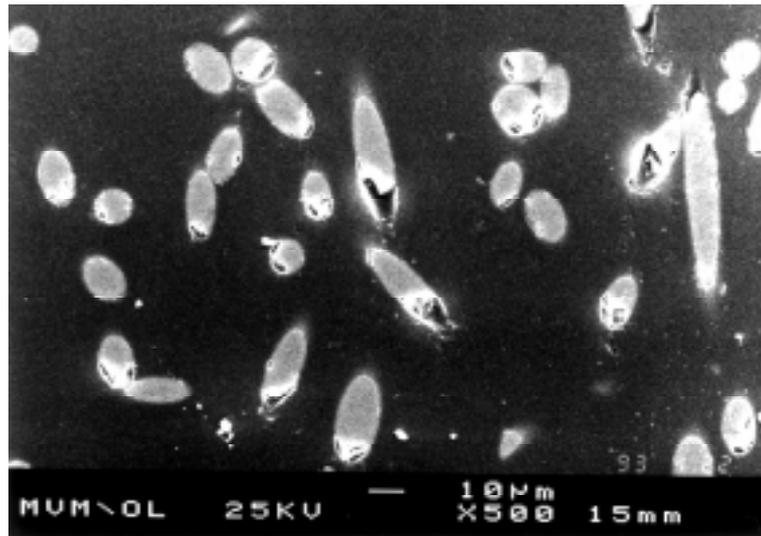


Abb. 5.2: REM-Aufnahme eines Schlibbildes durch eine Fasersuspension

Zur Erläuterung der Vorgehensweise bei der Bildanalyse und der Beschreibung der Faserorientierung dient Abbildung 5.3. Sie stellt einen Schnitt durch eine Fasersuspension dar. Die Schnittfläche durchstößt vier Fasern in verschiedenen Raumrichtungen (Abbildung 5.3). Diese Anordnung wird im weiteren zur Verdeutlichung der mathematischen Beschreibung der Faserorientierung herangezogen.

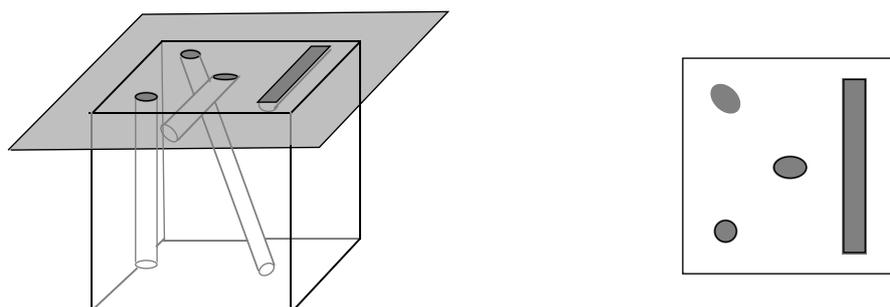


Abb. 5.3: Schnittebene durch ein Modell einer Suspension zur Erläuterung der Bildanalyse

Betrachtet man die Schnittebene, so erscheinen die in der Schnittebene liegenden Fasern aufgrund ihrer endlichen Länge als Rechtecke. Alle anderen Fasern, die die

## 5. Einfluß der Faserstruktur auf die rheometrischen Messungen

Schnittebene durchdringen, erscheinen als Ellipsen mit, je nach Neigung und Ausrichtung in der Schnittebene, verschiedenen Achsenverhältnissen  $a_k / b_k$  (Abbildung 5.4). Durchstößt eine Faser die Ebene senkrecht, so wird die Ellipse zum Kreis, dessen Durchmesser dem Faserdurchmesser entspricht.

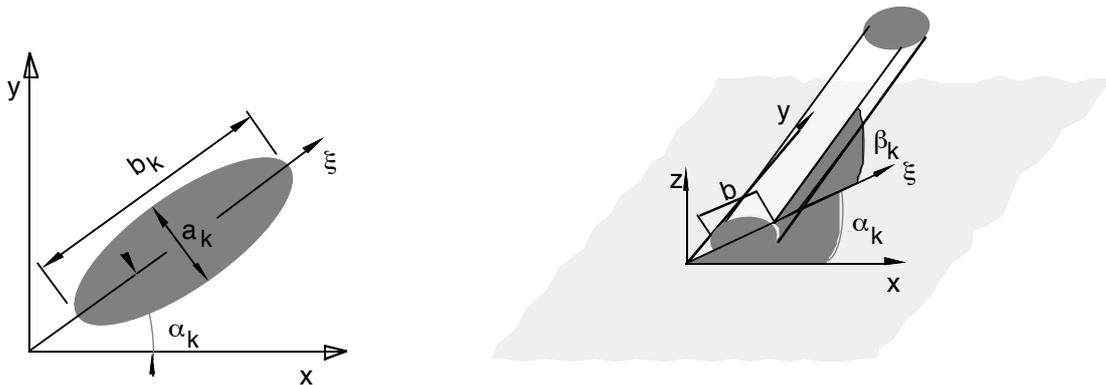


Abb 5.4: Bildanalytisch zugängliche Größen ( $a_k$ ,  $b_k$ ,  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$ ) einer geschnittenen Faser

Bildanalytisch sind die kurze Ellipsenachse  $a_k$ , die lange Ellipsenachse  $b_k$  und der Winkel  $\alpha_k$  zwischen der Ellipsenhaupttrichtung  $\xi$  (Lage der langen Ellipsenachse  $b_k$ ) und der Bezugsachse  $x$  direkt zugänglich (Abbildung 5.4). Der Winkel  $\alpha_k$  beschreibt damit die Ausrichtung der Faser in der Schnittebene (Fischer G. 1991). Aus den Achsenverhältnissen der Ellipsen ergibt sich für jede Einzelfaser  $k$  der Neigungswinkel  $\beta_k$  der Faser zur Schliffebene (Abbildung 5.4, Gleichung 5.1). Die Durchstoßrichtung der Faser bleibt allerdings unbestimmt (Abbildung 5.5).

$$\beta_k = \arcsin\left(\frac{a_k}{b_k}\right) \quad (5.1)$$

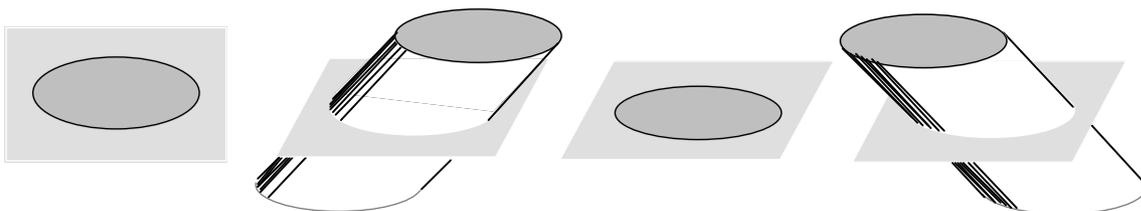


Abb. 5.5: Mögliche Durchstoßrichtungen bei identischem Schnittbild

Mit Hilfe der Ellipsenachsen  $a_k$ ,  $b_k$  und des daraus berechneten Neigungswinkels  $\beta_k$  kann die räumliche Orientierung der Faser  $k$  durch den Vektor  $\vec{P}_k$  dargestellt werden (Gleichung 5.2, Abbildung 5.6).

$$\vec{P}_k = \begin{pmatrix} P_{k_x} \\ P_{k_y} \\ P_{k_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha_k \cdot \cos \beta_k \\ \sin \alpha_k \cdot \cos \beta_k \\ \sin \beta_k \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

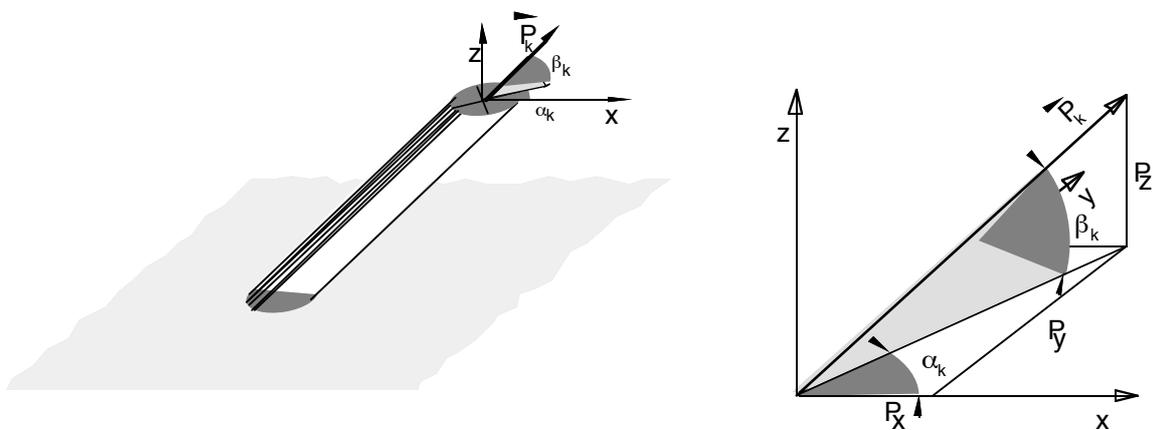


Abb. 5.6: Orientierungsvektor  $\vec{P}_k$  einer Einzelfaser

Die Komponenten der Orientierungsvektoren  $\vec{P}_k$  der Fasern eines Faserkollektivs lassen sich durch die Komponenten eines Orientierungstensors des gesamten Kollektivs angeben. Dazu wird über die  $n$  Fasern des Kollektivs gemittelt.

$$a_{ij} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n P_{k_i} \cdot P_{k_j} = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Die Diagonalkomponenten  $a_{xx}$ ,  $a_{yy}$ ,  $a_{zz}$  des Tensors (Gleichung 5.3) beschreiben die Faserorientierung in Form eines mittleren Orientierungsvektors  $f$  (Gleichung 5.4) (Fischer G., Eyerer P. 1988).

$$\begin{aligned}
 a_{xx} = f_x &= \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n \cos^2 \beta_k \cdot \cos^2 \alpha_k \\
 a_{yy} = f_y &= \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n \cos^2 \beta_k \cdot \sin^2 \alpha_k \\
 a_{zz} = f_z &= \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n \sin^2 \beta_k
 \end{aligned}
 \tag{5.4}$$

Verschiedene Ansätze von *Fischer G. 1987*, *Advani S.G.*, *Tucker III C.L. 1987* berücksichtigen, daß die Wahrscheinlichkeit des Faseranschnittes auch vom Neigungswinkel  $\beta_k$  der Faser abhängt. Alle genannten Ansätze erfassen den Einfluß der Faserneigung unzureichend, so daß dieser Einfluß mittlerweile wieder unberücksichtigt bleibt (*Fischer G. 1994*). Die einzelnen Komponenten des mittleren Orientierungsvektors  $f$  geben den Anteil der Faserorientierung in der jeweiligen Koordinatenrichtung an. Für die Summe der Orientierungskomponenten gilt:

$$f_x + f_y + f_z = 1 \tag{5.5}$$

Abbildung 5.7 veranschaulicht den Zusammenhang der Komponenten des Orientierungsvektors mit der Faseranordnung.

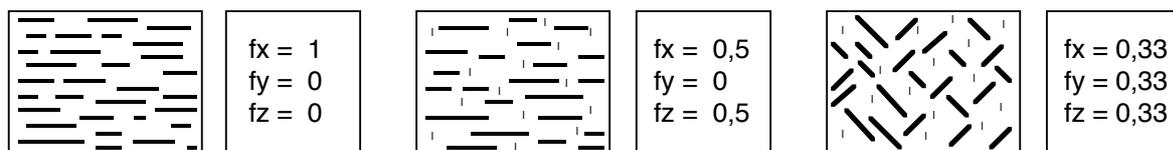
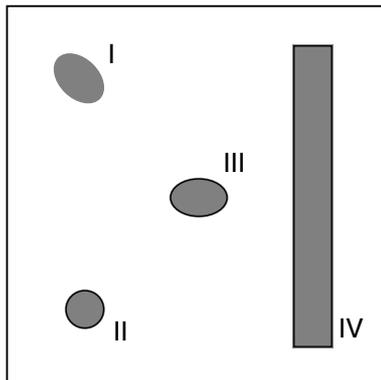


Abb. 5.7: Komponenten des mittleren Orientierungsvektors  $f$  für drei unterschiedliche Faseranordnungen (*Fischer G. 1987*)

Für den in Abbildung 5.3 dargestellten Schnitt durch das Modell einer Fasersuspension sind in Abbildung 5.8 die Komponenten der Orientierungsvektoren für die Einzelfasern dargestellt.



k	$P_{kx}$	$P_{ky}$	$P_{kz}$
I	0.500	0.707	0.500
II	0.000	0.000	1.000
III	0.707	0.000	0.707
IV	0.000	1.000	0.000

Abb. 5.8: Faseranschnitte und korrelierende Komponenten der Orientierungsvektoren  $\bar{P}_k$

Daraus ergeben sich als Komponenten des mittleren Orientierungsvektors  $f$ :

$$f_x = 0,188$$

$$f_y = 0,375$$

$$f_z = 0,438$$

### 5.1 Faserorientierung durch Schließen des Meßsystems

Für die Bestimmung der Ausgangsorientierung der Fasern nach dem Schließen des Meßsystems wurden als disperse Phase Glasfasern der Firma *Gevetex Textilglas-GmbH* mit einheitlich 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser und mittleren Längen von 150  $\mu\text{m}$ , 180  $\mu\text{m}$  und 270  $\mu\text{m}$  (Zahlenmittel) und als Matrixflüssigkeit das bereits erwähnte Chemo Resin EP 29 - EH 41 eingesetzt.

Bedingt durch eine drastische Abnahme der "Topfzeit" (Zeit in der das Material verarbeitbar bleibt) mit steigender Volumenkonzentration der Fasern konnten ausschließlich Füllgrade bis 10 vol% realisiert werden. Die Ausgangsviskosität der Suspensionen betrug zwischen 200.000 mPas ( $c_v=0$ ) und ca. 500.000 mPas ( $c_v=10\%$ ), gemessen 20 Minuten nach der Härterzugabe. Einheitlich 20 Minuten nach Härterzugabe wurden die Versuche gestartet. Eine Stunde nach Härterzugabe hatte sich die Viskosität jeweils etwa verdoppelt.

Zur Verifizierung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurde der Orientierungsvektor  $f$  für eine Suspension ( $l=150 \mu\text{m}$ ,  $c_v=10\%$ ) in drei unabhängigen Versuchen bestimmt. Zur Ermittlung der Orientierungsvektoren wurden jeweils 1500 - 2000 Einzelfasern herangezogen. In Tabelle 5.1 sind die Komponenten der gefundenen Orientierungsvektoren dargestellt.

Tabelle 5.1: Ausgangsorientierung der Fasern in einer Fasersuspension  
( $l=150 \mu\text{m}$ ,  $c_v=10\%$ )

Faserlänge $l / \mu\text{m}$	Vol.-konz. $c_v / \%$	$f_x$	$f_y$	$f_z$
150	10	0,461	0,102	0,437
150	10	0,438	0,095	0,469
150	10	0,441	0,097	0,463
Mittelwert	-	0,447	0,098	0,456
Streuung	%	-1,95/+3,20	-3,06/+4,08	-4,23/+2,78

Signifikant ist die starke Ausrichtung der Fasern durch das Positionieren des Kegels (und die vorangegangene Manipulation an der Suspension). In radialer (x-Komponente) und Umfangsrichtung (z-Komponente) ist die Orientierung der Fasern etwa gleich. Senkrecht im Scherspalt (y-Komponente) beträgt die Orientierung nur etwa 10%, d.h. durch das Schließen des Spaltes und der dadurch stattfindenden Quetschströmung in radialer Richtung wird die überwiegende Anzahl der senkrecht stehenden Fasern umorientiert. Eine bevorzugte Ausrichtung in Umfangs- oder Radialrichtung wurde nicht festgestellt. Eine abschließende Erklärung dieses Befundes steht noch aus. Tritt an den glatten Wänden Wandschlupf auf, oder führt das strukturviskose Verhalten der Fasersuspension an der Wand zu sehr hohen Wandschergeschwindigkeiten, tritt im sich schließenden Spalt vorwiegend eine äquibiaxiale Dehnung auf. Eine solche Beanspruchung ließe keine Vorzugsrichtung in der Faserorientierung erwarten. Die in Tabelle 5.1 angegebene Streuung (maximal 7%) belegt die akzeptable Reproduzierbarkeit dieser Bestimmungsmethode. In Tabelle 5.2 sind die Orientierungsvektoren des Ausgangszustandes für zwei Suspensionen mit unterschiedlicher Faserlänge dargestellt.

Tab. 5.2: Vergleich der Ausgangsorientierung zweier Fasersuspensionen verschiedener Faserlänge

Faserlänge l/µm	Vol.-konz. c <sub>v</sub> / %	f <sub>x</sub>	f <sub>y</sub>	f <sub>z</sub>
150	8	0,440	0,097	0,462
270	8	0,452	0,108	0,440
Mittelwert	-	0,446	0,103	0,451
Streuung	%	-1,35/+1,35	-5,83/+4,85	-2,44/+2,44

Die Ausgangsorientierungen der Suspensionen unterscheiden sich - im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Methode - trotz etwa doppelter Faserlänge nicht voneinander. Außerdem haben die Komponenten des Orientierungsvektors dieselben Werte wie bei den in Tabelle 5.1 dargestellten Suspension. Im Rahmen der Bandbreite der untersuchten Faserlängen (150 µm - 270 µm), sowie für Volumenkonzentrationen bis 10%, wurden die Komponenten des Orientierungsvektors f einheitlich ermittelt zu:

$$f_x = f_z = 0,45 \quad , \quad f_y = 0,10$$

Untersuchungen der Orientierung in Abhängigkeit des Radius, d.h. der Spalthöhe, ergab keine signifikanten Abweichungen der Komponenten des Orientierungsvektors. Ebenso lieferten vergleichende Messungen an einem Platte-Platte-System (d=84 mm, h=2 mm) vergleichbare Ergebnisse. Folge der starken Vororientierung der Fasern ist, daß Unterschiede in rheologischen Größen, die auf Faserumorientierungen zurückgeführt werden sollen, hauptsächlich in Umorientierungsprozessen zwischen Radial- und Umfangskomponente zu suchen sind.

## 5.2 Faserorientierung infolge einer Scherbeanspruchung

Untersuchungen zur Faserorientierung in Suspensionen unter Variation der Volumenkonzentration, der Faserlänge, der Schergeschwindigkeit und der Scherzeit er-

## 5. Einfluß der Faserstruktur auf die rheometrischen Messungen

gaben: Ausgehend von der Ausgangsorientierung nimmt die Komponente des Orientierungsvektors in y-Richtung nur noch leicht ab. Hauptsächlich findet eine Umorientierung der Fasern aus der Radial- in die Umfangsrichtung statt. Für die untersuchten Suspensionen stellt sich ein stationärer Endzustand der Faserorientierung ein. Er wurde in Form des Orientierungsvektors bestimmt:

$$f_x \approx 0,25 \quad , \quad f_y \approx 0,09 \quad , \quad f_z \approx 0,66$$

Auch nach beliebig langer Scherzeit bzw. Deformation wurde keine weitere Orientierung der Fasern festgestellt. Relativ geringe Änderungen der Faserorientierung sind daher für deutliche Änderungen der Viskosität verantwortlich.

Bei diesen Untersuchungen zur Faserorientierung wurde die Deformation  $\gamma$  als Haupteinflußgröße festgestellt. Bei höheren - bei diesen Versuchen nicht realisierbaren Schergeschwindigkeiten und/oder Viskositäten - wird die Faserorientierung eine Funktion der Schergeschwindigkeit, vergleiche Abb. 5.11.

Tabelle 5.3 und Abbildung 5.9 zeigen am Beispiel einer Suspension (Faserlänge  $l=150 \mu\text{m}$ ,  $c_v=10\%$ ) die Änderung der Faserorientierung mit zunehmender Deformation.

Tabelle 5.3: Faserorientierung in Abhängigkeit der Scherdeformation

Belastungszeit t / s	Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$	Deformation $\gamma / -$	$f_x$	$f_y$	$f_z$
0	0	0	0,441	0,097	0,463
5	5	25	0,406	0,108	0,487
10	5	50	0,343	0,103	0,554
20	5	100	0,302	0,103	0,578
40	5	200	0,328	0,102	0,570
60	5	300	0,301	0,085	0,611
80	5	400	0,270	0,091	0,639
160	5	800	0,248	0,087	0,665
180	5	900	0,251	0,094	0,656
300	5	1500	0,244	0,089	0,668

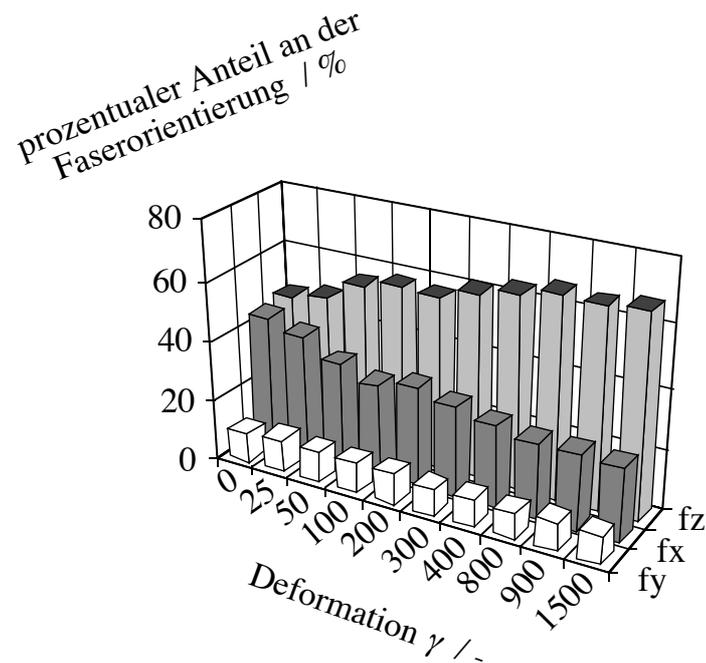


Abb. 5.9: Komponenten des Faserorientierungsvektors in Abhängigkeit der Scherdeformation  $\gamma$  (EP29-EH41,  $l=150$  mm,  $d=10$  mm,  $c_v=10$  %)

Die Schergeschwindigkeit betrug  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ , die gesamte Scherzeit  $t=5$  min. Die Versuchsreihe umfaßte insgesamt 10 Einzelversuche. Die Unsicherheit der Bestimmungsmethode (ca. 7%), sowie die Unsicherheit bei der Herstellung der Suspensionen muß bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Die Komponente des Orientierungsvektors in y-Richtung bleibt während des Versuches nahezu konstant. Die Umorientierung findet zwischen der Radial- und der Umfangskomponente statt. Der stationäre Endzustand der Orientierung stellt sich nach einer Zeit von ca.  $t=160$  s, oder einer Deformation von  $\gamma = 800$  (entspricht in diesem Fall etwa 13 Kegelumdrehungen) ein. Die Orientierungsvektoren der einzelnen Deformationen stellen einen "eingefrorenen" Strukturzustand der Fasern dar, sofern die Annahme zulässig ist, daß nach der Scherbeanspruchung keine Relaxationsvorgänge und keine merklichen Sedimentationsprozesse stattfinden. Letztere wurden durch Bestimmung der Orientierung über der Spalthöhe untersucht. Dabei wurden keine signifikanten Unterschiede festgestellt.

Fasersuspensionen zeigen ein ausgeprägtes transientes Verhalten. Vergleichende Untersuchungen zum transienten Schubspannungsverhalten bzgl. der Suspension

aus Tabelle 5.3 ergaben, daß die stationäre Schubspannung nach einer Zeit von ca.  $t=150$  s erreicht ist. Die Faserorientierung ist mit dem transienten Schubspannungsverlauf korreliert und überlagert das transiente Verhalten der reinen Matrixflüssigkeit.

### **5.3 Einfluß einer Vorscherung auf die komplexe Viskositätsfunktion**

Bei rheologischen Messungen an Fasersuspensionen unter Anwendung einer stetigen Scherung kommt es zu einer Umorientierung der Fasern und somit zu einer Veränderung der Probe durch die Messung selbst. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, daß eine schwingende Scherbeanspruchung mit genügend kleiner Deformationsamplitude keine meßbaren Auswirkungen auf die rheologischen Größen besitzt (*Sauer J. 1992*). Es kann somit angenommen werden, daß eine derartige Messung auch keine signifikanten Auswirkungen auf die Faserstruktur hat.

Abbildung 5.10 zeigt die komplexen Viskositätsfunktionen zweier Glasfaser/Silikonöl-Suspensionen ( $l=270\ \mu\text{m}$ ,  $AK10^6$ ,  $c_V=5\%$  bzw.  $12.5\%$ ) mit und ohne stetiger Vorscherung. Dabei wurde mit der höchsten Schergeschwindigkeit, bis zu der ein Einfluß der Schergeschwindigkeit auf die Viskositätsfunktion festgestellt wurde, bis zur Einstellung stationärer Schubspannungen vorgeschert, vergleiche Abbildung 5.10.

Die Erniedrigung der komplexen Viskosität nimmt mit der Volumenkonzentration zu und erreicht für die Suspension mit  $12.5\ \text{vol}\%$  Fasern den Wert 2. Weitere Experimente zeigten, daß die Abnahme der komplexen Viskosität mit der Faserlänge zunimmt, jedoch unabhängig von der Matrixflüssigkeit ist. Die Schwingungsmessung kann daher zur indirekten Charakterisierung von Faserorientierungen herangezogen werden.

Den Einfluß der Schergeschwindigkeit der Vorscherung auf die komplexe Viskositätsfunktion veranschaulicht Abbildung 5.11. Es sind die komplexen Viskositätsfunktionen einer Suspension ( $l=270\ \mu\text{m}$ ,  $c_V=10\%$ ,  $AK5\cdot 10^5$ ) nach Vorscherung mit verschiedenen Schergeschwindigkeiten dargestellt. Die Vorscherung wurde jeweils bis zum Erreichen der stationären Schubspannung durchgeführt.

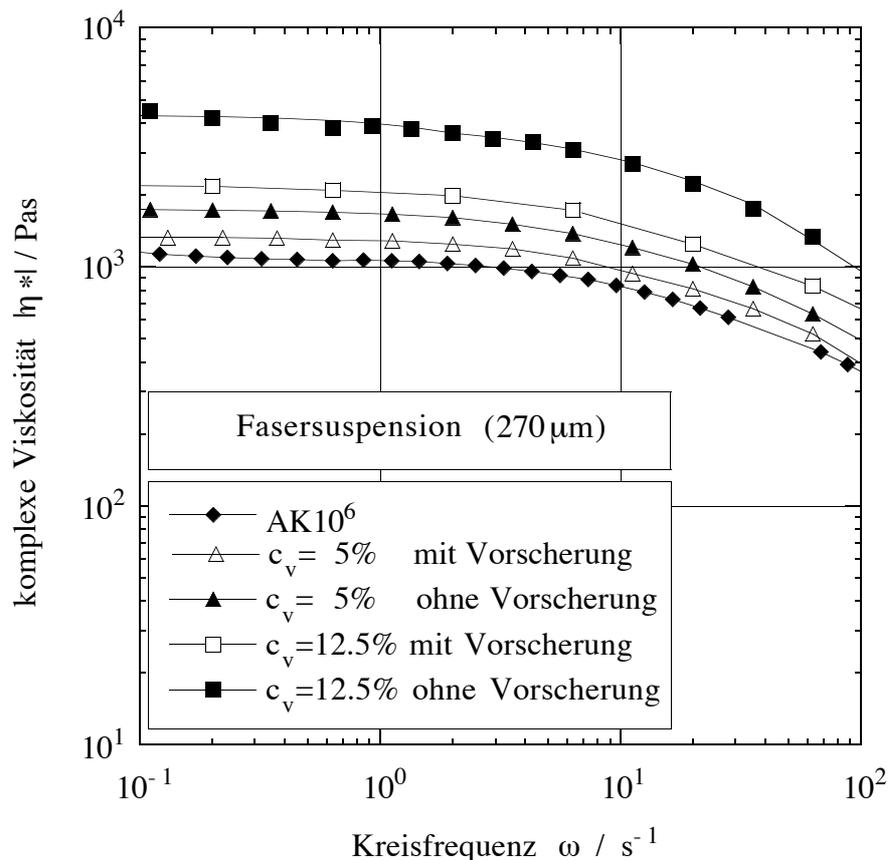


Abb. 5.10: Komplexe Viskositätsfunktion zweier Fasersuspensionen mit und ohne vorausgegangener Scherbeanspruchung ( $l=270 \mu\text{m}$ ;  $\text{AK}10^6$ )

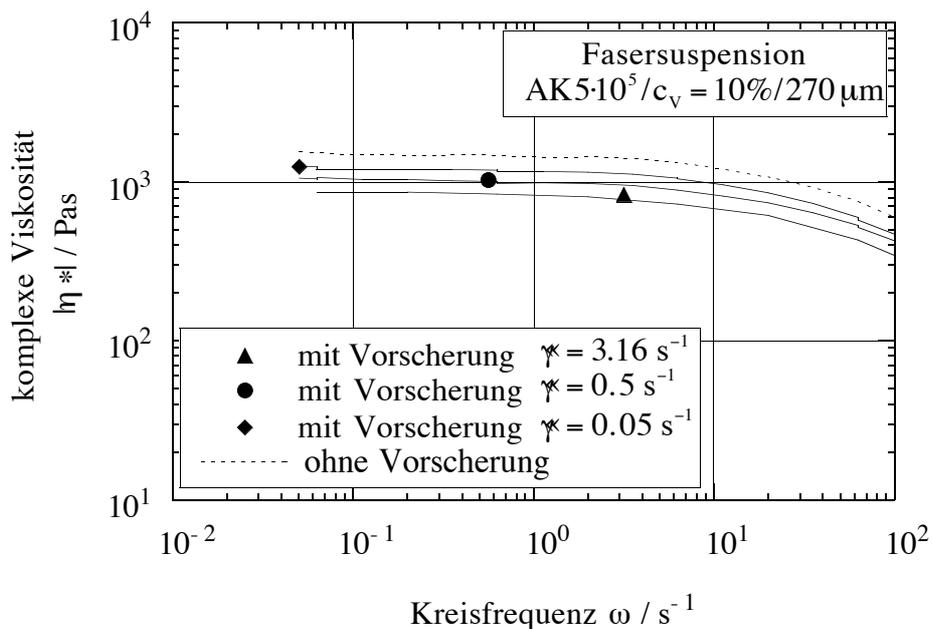


Abb. 5.11: Einfluß der Schergeschwindigkeit der Vorscherung auf die komplexe Viskositätsfunktion ( $l=270 \mu\text{m}$ ,  $c_v=10\%$ , Matrixflüssigkeit:  $\text{AK}5 \cdot 10^5$ )

Mit steigender Schergeschwindigkeit der Vorscherung sinkt die anschließend gemessene komplexe Viskositätsfunktion ab. Die Anwendung noch höherer Schergeschwindigkeiten führte zu keiner weiteren Abnahme der komplexen Viskosität, d.h. die Schergeschwindigkeit der Vorscherung hat nur bis zu einem bestimmten Wert einen Einfluß auf den stationären Endorientierungszustand der Fasern. Höhere Schergeschwindigkeiten und damit hydrodynamische Kräfte führen nicht zu weiteren Orientierungen; geringere Kräfte (Schergeschwindigkeiten) lassen die Fasern ihren maximalen Orientierungszustand jedoch auch nach beliebigen Deformationen nicht erreichen.

In Übereinstimmung mit der Beobachtung in Kapitel 5.1, daß die Faserorientierung eine Funktion der Deformation ist, wird bei Fasersuspensionen eine Abnahme der komplexen Viskosität mit der Deformation bis zum Erreichen einer minimalen, stationären komplexen Viskositätsfunktion (*Sauer J. 1982*) beobachtet.

### 5.4 Transientes Verhalten von Fasersuspensionen

Suspensionen zeigen bei gleicher makroskopischer Schergeschwindigkeit gegenüber der Matrixflüssigkeit ein signifikant anderes transientes Schub- und Normalspannungsverhalten (Kotsilkova R., Gleißle W. 1990). Dabei zeigen Faser- gegenüber Kugelsuspensionen nochmals gesteigerte Abweichungen in ihrem Verhalten. Diese Abweichungen äußern sich in wesentlich verstärkten Spannungsmaxima sowie in bedeutend längeren Zeiten, die zum Erreichen der stationären Endwerte notwendig sind. Abbildung 5.12 zeigt den transienten Schub- und 1. Normalspannungsverlauf einer Glasfasersuspension.

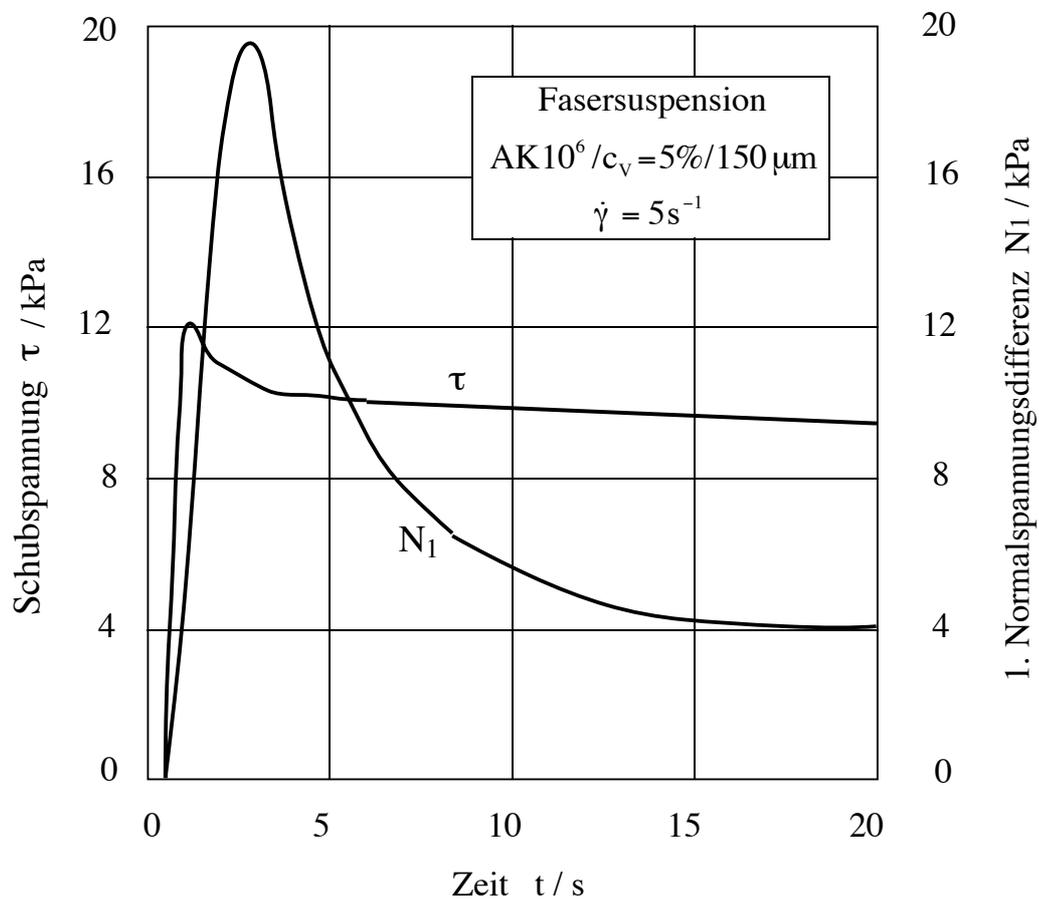


Abb. 5.12: Transiente Spannungsverläufe einer Fasersuspension (AK10<sup>6</sup>, c<sub>v</sub>=5%, l=150 μm,  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ )

## 5. Einfluß der Faserstruktur auf die rheometrischen Messungen

Obwohl die Fasern mit einer Länge von  $150\ \mu\text{m}$  noch relativ kurz sind ( $L/D=15$ ) und die Suspension mit einer Konzentration von  $c_V=5\%$  niedrig konzentriert ist, zeigt die Suspension in der Normalspannung ein Maximum vom fünffachen des stationären Wertes. Abbildung 5.13 zeigt die Spannungsverläufe derselben Probe bei einer Wiederholungsmessung. Der "Overshoot" des Schubspannungsverlaufes ist nahezu verschwunden - der des Normalspannungsverlaufes völlig. Geht man von der Annahme aus, daß mit dem ersten Versuch die Fasern orientiert wurden, bedeutet dies eine enge Korrelation zwischen der Faserstruktur und dem transienten Spannungsverhalten. Offensichtlich setzen die Fasern während der Orientierungsphase der Strömung einen zusätzlichen Widerstand entgegen, der sich in erhöhten Spannungen ausdrückt.

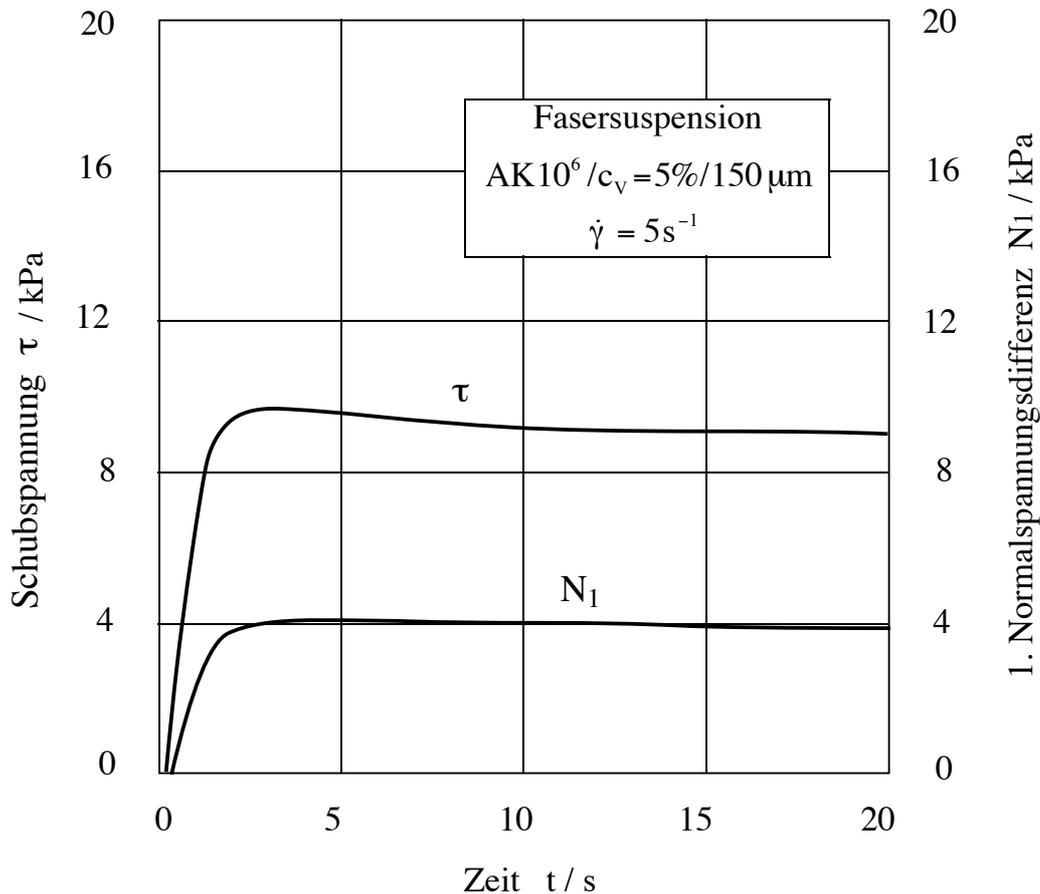


Abb. 5.13: Transiente Spannungsverläufe einer zuvor beanspruchten Fasersuspension ( $AK10^6$ ,  $c_V=5\%$ ,  $l=150\ \mu\text{m}$ ,  $\dot{\gamma} = 5\ \text{s}^{-1}$ )

Abbildung 5.14 zeigt für eine 25%ige Kohlefaser/Silikonöl-Suspension die transienten Schubspannungsverläufe zu verschiedenen Schergeschwindigkeiten.

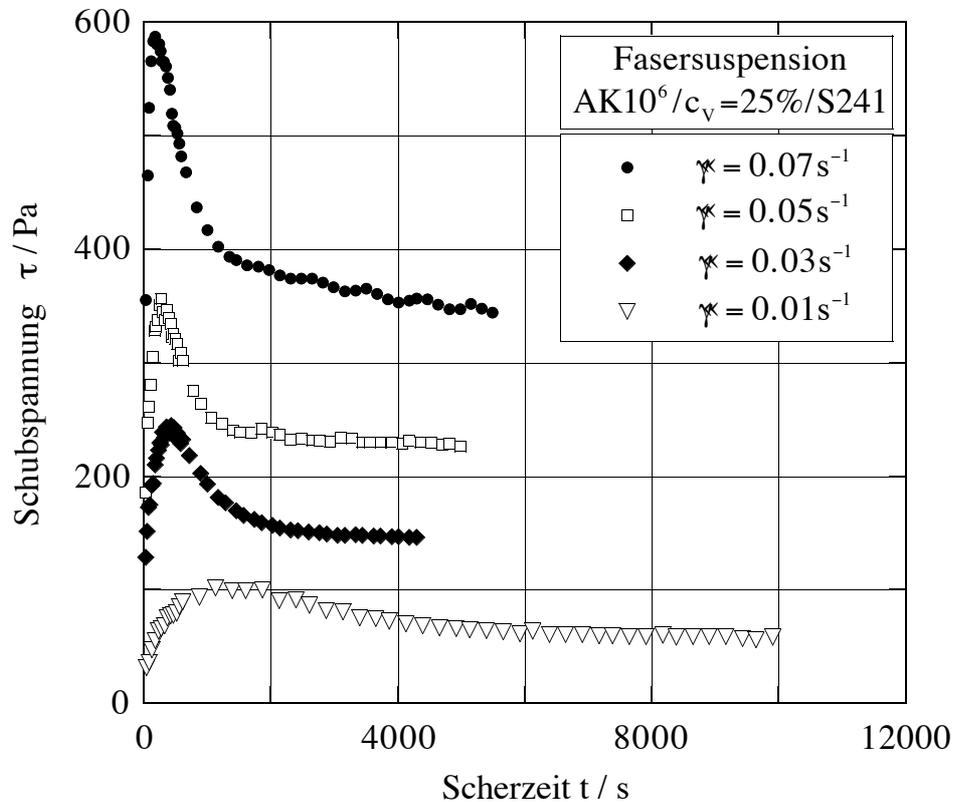


Abb. 5.14: Transiente Schubspannungsverläufe einer Fasersuspension (AK10<sup>6</sup>, S241, c<sub>v</sub>=25%)

Die Spannungsüberhöhungen nehmen mit steigender Schergeschwindigkeit zu und treten nach immer kürzeren Scherzeiten auf. In Abbildung 5.15 sind dieselben Verläufe dargestellt, wobei die Schubspannung bezogen auf ihre stationären Endwerte als Funktion der Scherdeformation dargestellt sind.

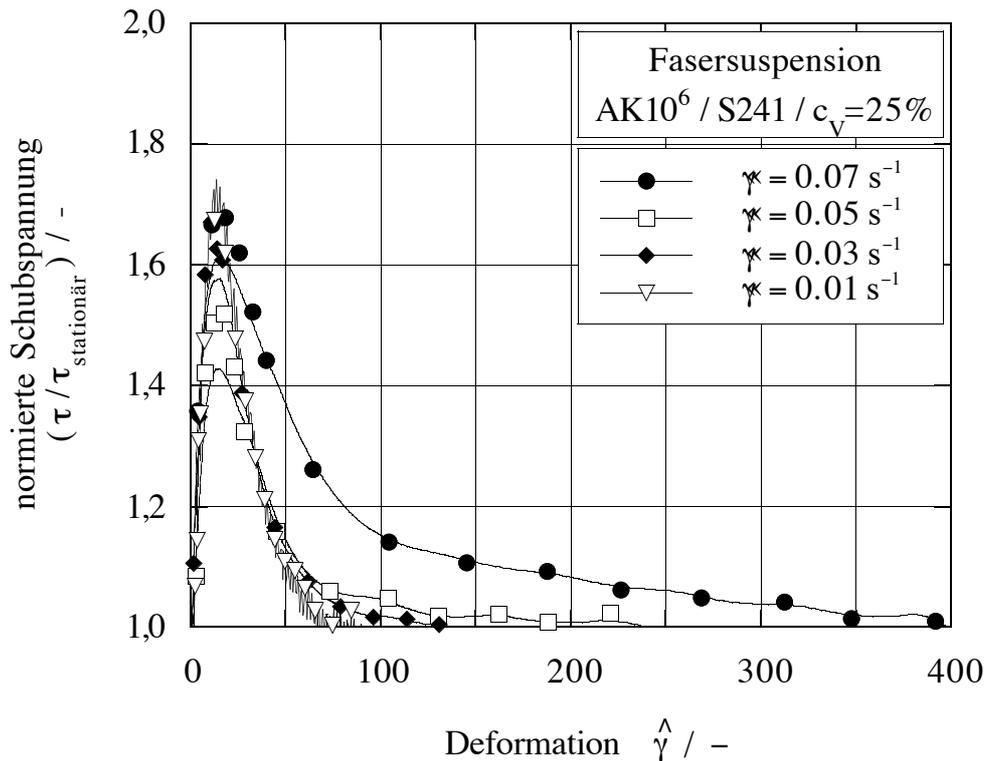


Abb. 5.15: Transiente Schubspannungsverhältnisse  $\tau_{\max} / \tau_{\text{stationär}}$  als Funktion der Deformation einer Fasersuspension (AK10<sup>6</sup>, S241,  $c_V=25\%$ )

Aus der Darstellung der transienten Schubspannungsverläufe nach Abbildung 5.15 erkennt man, daß das Verhältnis der maximalen zur stationären Schubspannung unabhängig von der Schergeschwindigkeit konstant ist und immer bei derselben Deformation auftritt. Tabelle 5.4 faßt die zugehörigen Zahlenwerte zusammen.

Tabelle 5.4: Kennwerte der Schubspannungsverläufe der Fasersuspension (S241,  $c_V=25\%$ , AK10<sup>6</sup>)

$\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$	$\dot{\gamma} \cdot t(\tau_{\max})$	$\tau_{\max} / \tau_{\text{stationär}}$
0,07	13,3	1,74
0,05	13,5	1,57
0,03	12,6	1,66
0,01	13,4	1,73

## 5. Einfluß der Faserstruktur auf die rheometrischen Messungen

Die Zahlenwerte der Spannungsverhältnisse und der mit dem Maximum korrespondierenden Deformation hängen vom Füllstoff und der Volumenkonzentration, nicht jedoch vom Matrixfluid ab. Das qualitative Ergebnis wurde z.B. in Arbeiten von *Heise W. 1993*, *Rentschler G. 1993*, *Vogel J. 1995* und *Kürten U. 1995* bestätigt. Im Gegensatz zu dem mit guter Näherung als konstant anzusehenden Verhältnis aus maximaler zu stationärer Schubspannung nimmt das entsprechende Verhältnis der Normalspannungen mit der Schergeschwindigkeit ab und ist bedeutend größer. Abbildung 5.16 verdeutlicht dies für Glasfasersuspensionen ( $l=150 \mu\text{m}$ , AK10<sup>6</sup>). Die Normalspannungen werden durch den Faserfüllstoff stärker beeinflusst als die Schubspannungen.

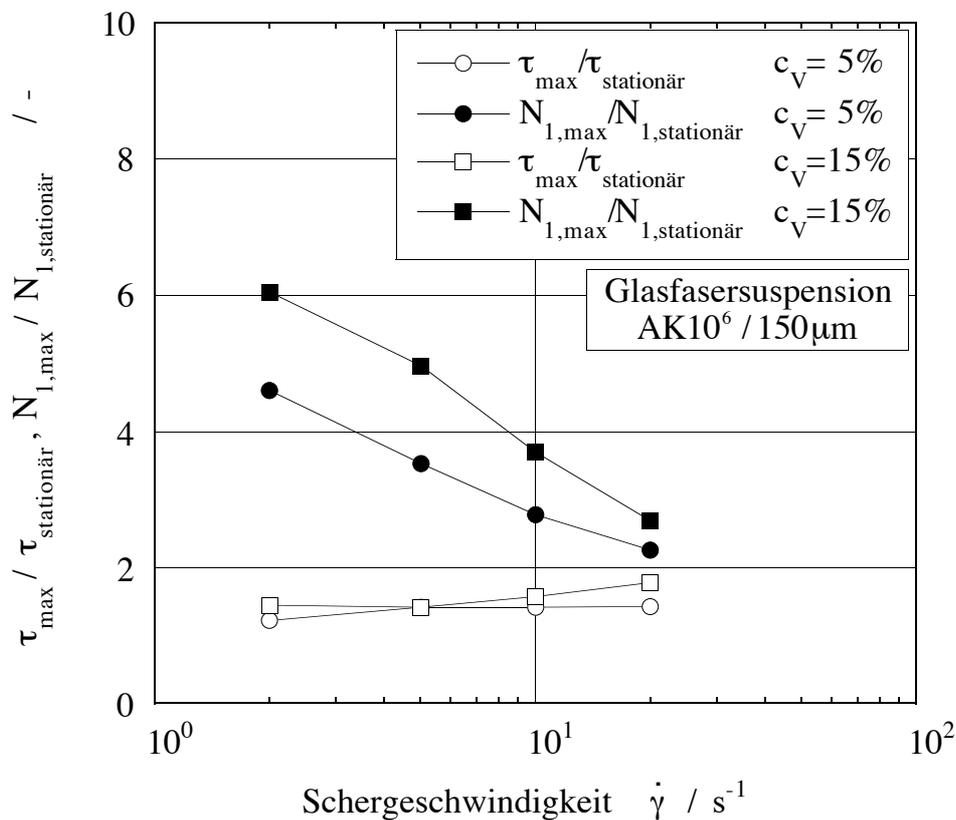


Abb. 5.16: Spannungverhältnisse  $\frac{\tau_{\text{max}}}{\tau_{\text{stationär}}}$  und  $\frac{N_{1,\text{max}}}{N_{1,\text{stationär}}}$  zweier Fasersuspensionen

### 5.5 1. Normalspannungsdifferenz von Fasersuspensionen

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Ohl N. 1991* für kompakte Füllstoffe werden für Fasersuspensionen mit steigender Volumenkonzentration höhere 1. Normalspannungsdifferenzen gemessen. Im Gegensatz zu den kompakten Füllstoffen, bei denen die Verschiebung der Normalspannungsfunktion über den gesamten Meßbereich konstant ist, fächern die Normalspannungsfunktionen mit abnehmenden Schergeschwindigkeiten (Schubspannungen) und mit steigender Volumenkonzentration zunehmend auf, Abbildung 5.17.

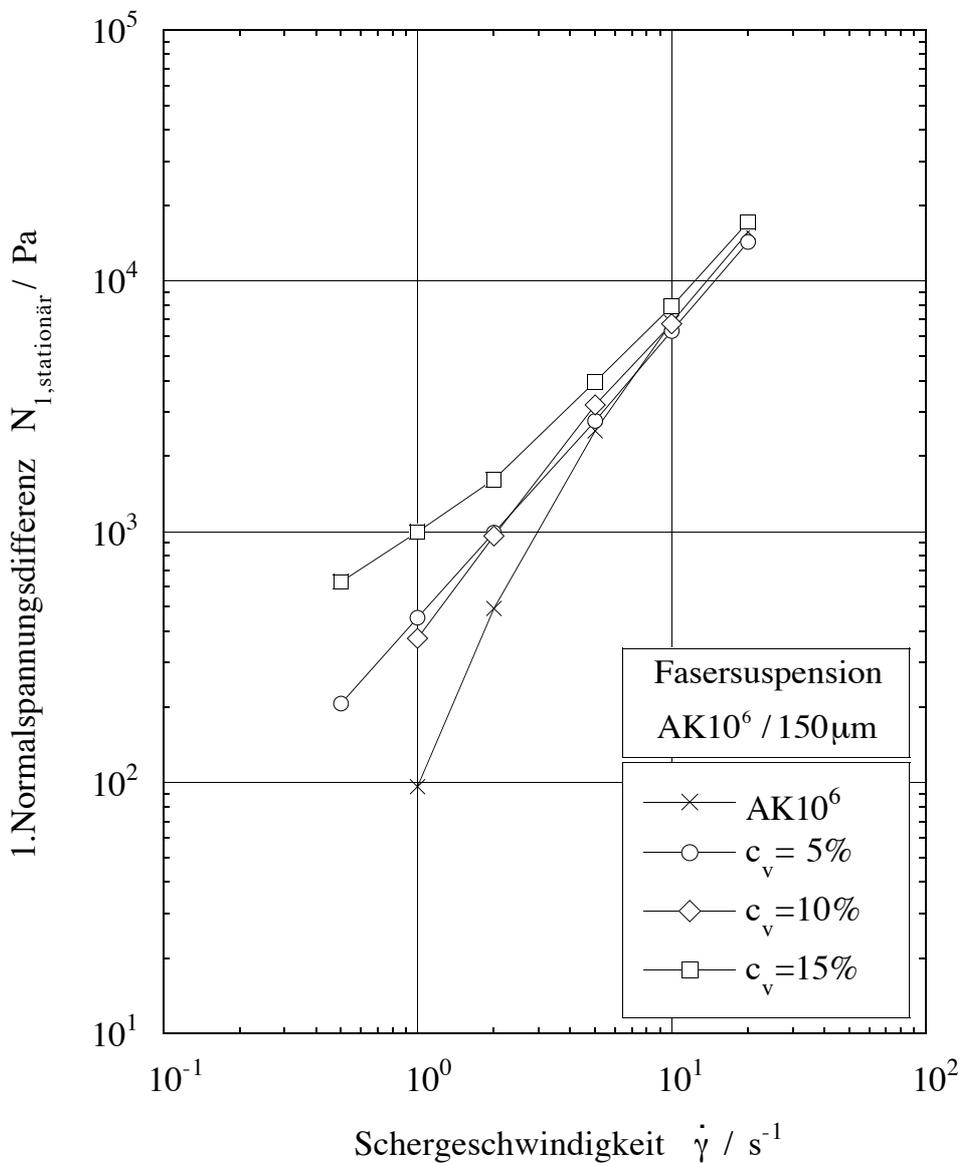


Abb. 5.17: Normalspannungsdifferenzen der Fasersuspensionen (l=150 µm, AK10<sup>6</sup>)

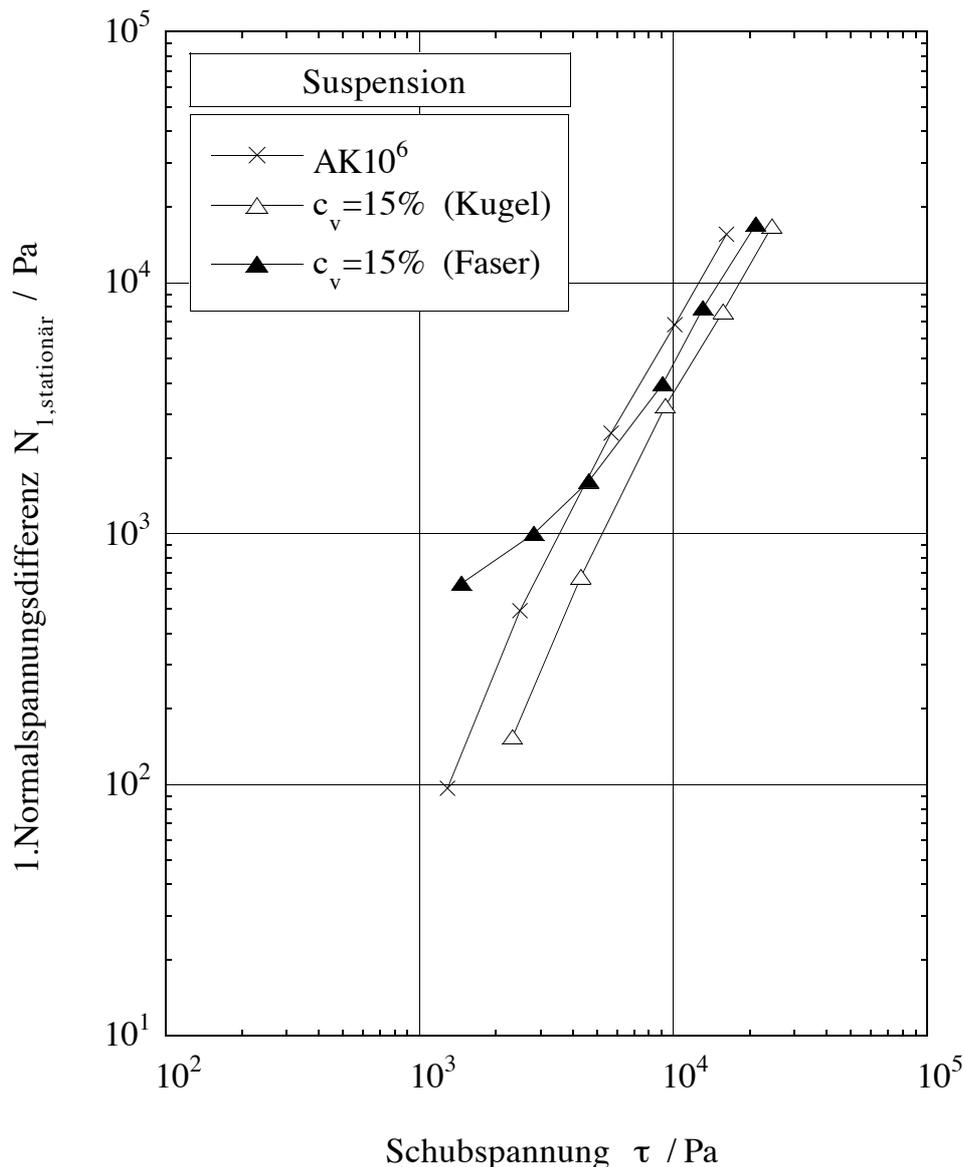


Abb. 5.18: Normalspannungsdifferenz als Funktion der Schubspannung einer Kugel- bzw. Fasersuspension und der Matrixflüssigkeit

Die 1. Normalspannungsdifferenz einer Kugel- und einer Fasersuspension im Vergleich mit der Funktion des reinen Matrixfluids, Abbildung 5.18, zeigt, daß bei hohen Schubspannungen (dominierende hydrodynamische Kräfte) die Funktionen beider Suspensionen unter der des reinen Silikonöls liegen. Die Funktion der Fasersuspension liegt jedoch näher an der Funktion der Matrixflüssigkeit. Bei kleinen Schubspannungen übersteigen die 1. Normalspannungsdifferenzen der Fasersus-

pension jene der Matrixflüssigkeit. Dies deutet auf wesentlich höhere Partikel-Partikel-Wechselwirkungen im Vergleich zu den Kugelsuspensionen hin.

In Analogie zu den transienten Vorgängen werden auch die stationären Spannungen der Fasersuspensionen durch den Füllstoff stärker beeinflusst als bei Kugelsuspensionen.

### **5.6 Reproduzierbarkeit der rheologischen Messungen**

In diesem Abschnitt sollen einige Einflußgrößen auf rheologische Messungen und Beispiele über die Reproduzierbarkeit der Messungen diskutiert werden.

#### **Einfluß des Energieeintrages**

Die rheologischen Materialfunktionen sind in der Regel temperaturabhängig. Führt der Energieeintrag durch die Messung selbst zu einer Temperaturerhöhung in der Probe und bleibt dies unberücksichtigt, besteht die Gefahr einer Fehlinterpretation der Ergebnisse.

Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Rheometer standen in einem klimatisierten Raum und besaßen (Ausnahme Göttfert) eine Temperaturüberwachung. Auch mehrstündiger Meßbetrieb führte maximal zu einer Temperaturerhöhung von einigen zehntel Grad Celsius, was der Schwankung der Raumtemperatur entsprach.

Praktisch wurde der Einfluß des Energieeintrages durch Messungen mit aufsteigender und direkt anschließend fallender Schergeschwindigkeit bzw. Frequenz überprüft. Eine signifikante Temperaturerhöhung würde dabei zu einer Hysterese in der Materialfunktion führen. Eine solche Hysterese wurde - wenn Faserorientierung ausgeschlossen wurde - in keinem Fall beobachtet. Abbildung 5.19 zeigt die komplexen Viskositätsfunktionen einer Fasersuspension. Die beiden Viskositätsfunktionen wurden in einem Meßzyklus direkt aufeinanderfolgend ermittelt. Sie sind in dieser Darstellung deckungsgleich und somit ein Beweis für vernachlässigbare Erwärmung während der Messung. Abbildung 5.19 zeigt außerdem, daß die oszillatorische Messung keinen meßbaren Einfluß auf die Faserstruktur hat.

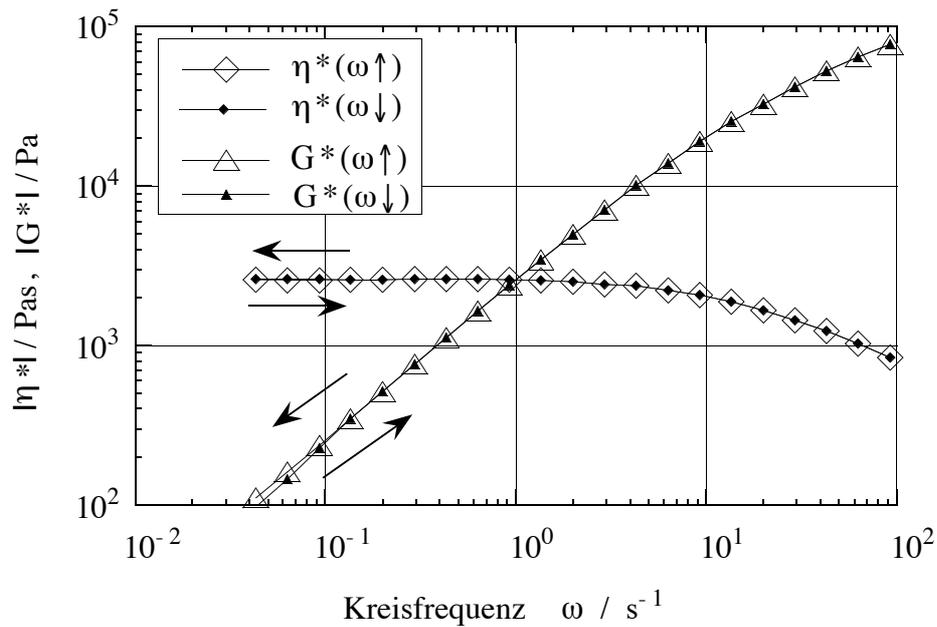


Abb. 5.19: Komplexe Viskositätsfunktion einer 20%igen Faser-Suspension bei verschiedenen Meßrichtungen

Im Falle der stetigen Scherung läßt sich der spezifische Energieeintrag auf einfache Weise abschätzen: Für die Abschätzung wurden folgende Annahmen zugrundegelegt:

$$\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$$

$$t = 1 \text{ min}$$

$$\eta = 1.000.000 \text{ mPas (AK10}^6\text{)}$$

$$\rho_{\text{Silikon}} = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$c_{\text{Silikon}} = 1,55 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Mit diesen Annahmen läßt sich ein spezifischer Energieeintrag  $q_v$  nach Gleichung (5.6) von 1,5 J/ml berechnen.

$$q_v = \frac{Q}{V} = \eta \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot t \quad (5.6)$$

Mit der Dichte und der spezifischen Wärmekapazität des Silikonöls errechnet sich daraus (adiabate Bedingungen) eine Erwärmung von ca. 1°C.

## 5. Einfluß der Faserstruktur auf die rheometrischen Messungen

---

Üblicherweise werden oszillatorische Messungen unter der Annahme durchgeführt, daß Trägheitseinflüsse zu vernachlässigen sind (Handelsübliche Schwingungsrheometer versuchen den Trägheitseinfluß ihrer Meßsysteme zu korrigieren. Erfahrungen ergaben, daß dies für die im Rahmen dieser Arbeit vermessenen sehr hochviskosen Stoffe,  $\eta \geq 10^6$  Pas, bis zu Kreisfrequenzen von ca. 200 - 300 rad/s zuverlässig funktioniert). Die Auswertung oszillatorischer Scherversuche kann besonders für niedrig viskose Fluide im hohen Frequenzbereich bei nicht vernachlässigbarer Trägheit zu völligen Fehlinterpretationen der Meßwerte führen. *Böhme G., Stenger M. 1990* haben für ein Platte-Platte-Systeme eine Gleichung zur korrekten Bestimmung des komplexen Schubmoduls hergeleitet. Besonders für Fluide mit niedrigen Viskositäten ist die Korrektur für hohe Frequenzen wesentlich.

$$G_a^* = i\omega\eta_a^* \quad (5.7)$$

$$\text{mit: } \eta_a^* = \eta^* \frac{\left\{ \left[ \frac{i\omega\rho}{\eta^*} \right] s^2 \right\}^{\frac{1}{2}}}{\sinh \left\{ \left[ \frac{i\omega\rho}{\eta^*} \right] s^2 \right\}^{\frac{1}{2}}}$$

$\eta_a^*$  = scheinbare komplexe Viskosität

$\eta^*$  = wahre komplexe Viskosität

$G_a^*$  = scheinbarer komplexer Schubmodul

$\rho$  = Fluidichte

$\omega$  = Kreisfrequenz

s = Spaltweite

Die Trägheitskorrektur nach *Böhme G., Stenger M. 1990* war bei Experimenten dieser Arbeit nicht notwendig, da die typischen Viskositäten um Größenordnungen höher als die von Böhme G. und Stenger M. verwendeten Fluide waren und im berücksichtigten Frequenzbereich keine Unterschiede bei der Verwendung verschiedener Meßsysteme festgestellt wurden.

### Reproduzierbarkeit bei oszillatorischer und stetiger Scherung

Eine zu messende Größe kann grundsätzlich nur mit endlicher Genauigkeit bestimmt werden. Wichtiger als die absolute Genauigkeit ist bei vergleichenden Untersuchungen allerdings die Reproduzierbarkeit einer Messung. Durch systematische und statistische Fehler ist eine Meßgröße nicht exakt reproduzierbar.

Bei Mehrfachmessungen ergibt sich eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Meßwert, aus dem der wahrscheinlichste Wert, das Streumaß und der relative Fehler, abgeleitet werden können. Für die Interpretation einer Messung ist es wichtig, den Toleranzbereich der Meßgröße zu kennen.

In den Abbildungen 5.20 und 5.21 sind komplexe Viskositätsfunktionen von reinem Silikonöl AK10<sup>6</sup> bzw. einer 15%igen Glaskugel-Suspension (AK10<sup>6</sup>,  $x=1,2 \mu\text{m}$ ) dargestellt. Für beide Stoffe sind die statistischen Daten der Frequenz, bei der die größte Streuung auftrat, in Tabelle 5.5 aufgenommen. Bei hohen Frequenzen, von denen aus die Messungen gestartet wurden, sind die relativen Fehler am größten. Sie betragen für das reine Silikonöl und die Suspension weniger als 3%.

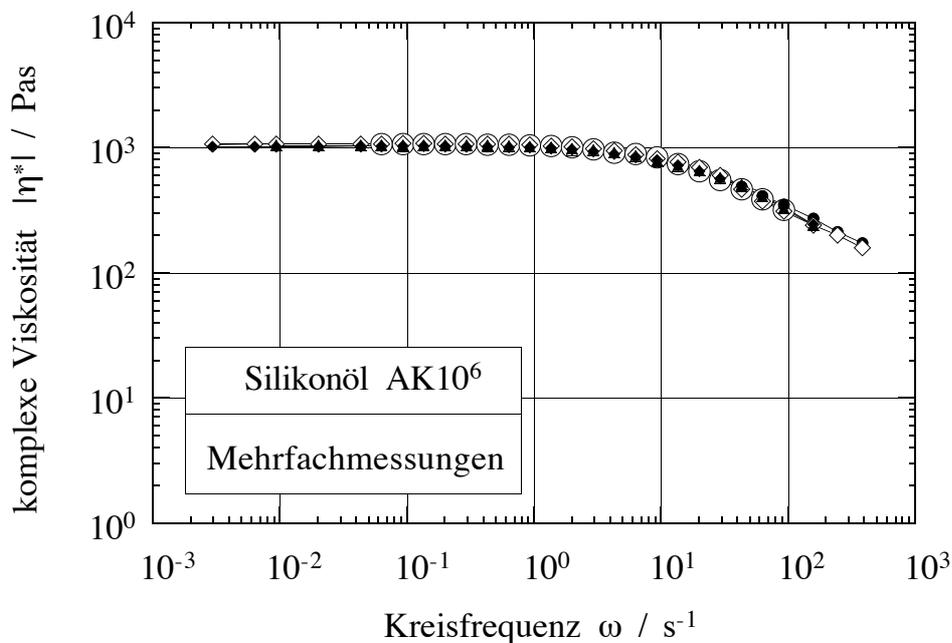


Abb. 5.20: Komplexe Viskositätsfunktion des Silikonöls AK10<sup>6</sup> aus Mehrfachmessungen

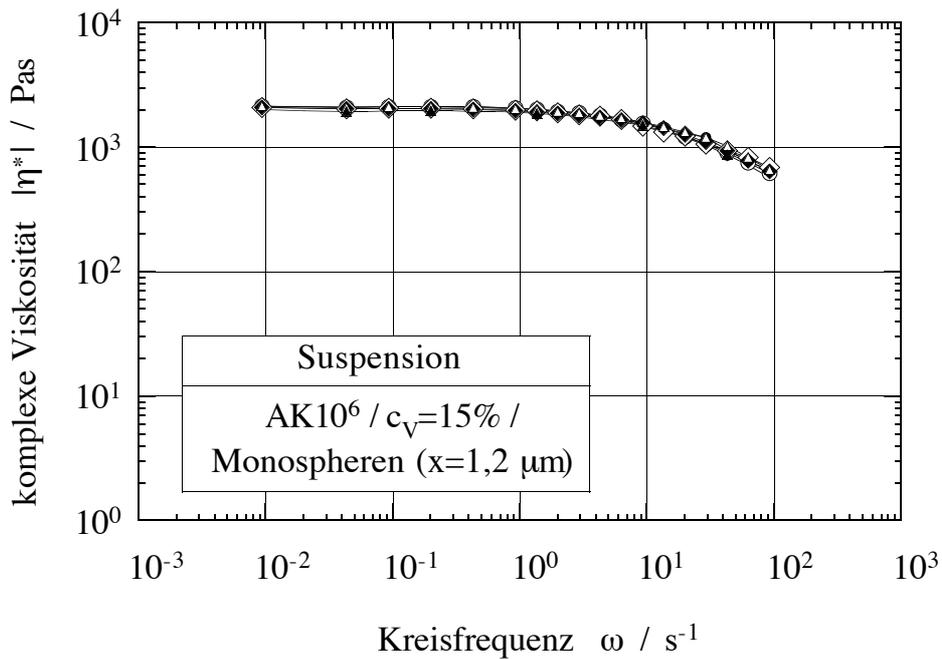


Abb. 5.21: Komplexe Viskositätsfunktion einer 15%igen Kugel-Suspension

Abbildung 5.22 zeigt die stationäre Viskositätsfunktion einer Kohlefasersuspension (S2415,  $c_v=15\%$ , AK10<sup>6</sup>) aus Mehrfachmessungen. In Tabelle 5.5 sind die statistischen Daten der Schergeschwindigkeit mit der größten Streuung aufgenommen. Auch diese stationäre Viskositätsfunktion läßt sich mit einem relativen Fehler von kleiner 3% reproduzieren. Die Messungen wurden am Haake RS 100 durchgeführt. Grundsätzlich muß angemerkt werden, daß diese geringen Streuungen nur von erfahrenem Personal bei sorgfältiger Durchführung der Messung (Handling der Probe) und bei standardisierten Abläufen erreichbar sind.

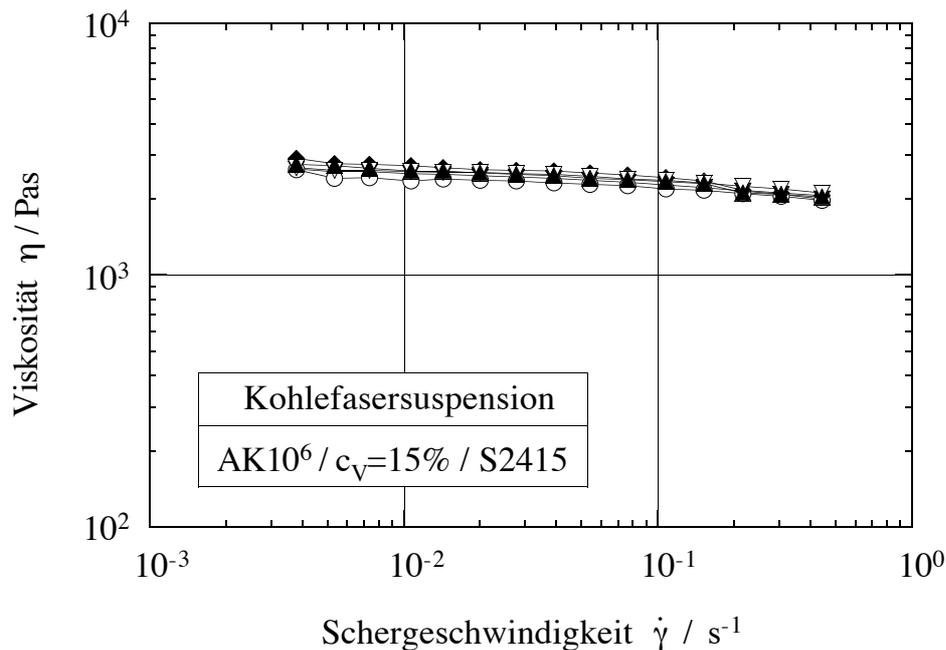


Abb. 5.22: Viskositätsfunktion einer Fasersuspension (S2415,  $c_v=15\%$ , AK10<sup>6</sup>)

Tabelle 5.5: Angaben zur Wahrscheinlichkeitsverteilung der Viskositäten aus den Abbildungen 5.20 bis 5.22

	Viskositäten $\eta$ / Pas		
	Silikonöl	Kugelsuspension	Fasersuspension
Anzahl der Messungen	6	6	5
arithmetischer Mittelwert $\bar{x}$	407,8	1112,2	2632,8
Standardabweichung $s$	21,5	73,6	134,1
mittlerer Fehler des Mittelwertes $m_{\bar{x}}$	8,8	30,0	59,96
relativer Fehler / %	2,2	2,7	2,3

Die Messung der Viskositätsfunktion ist damit sehr gut reproduzierbar. Die gute Reproduzierbarkeit bei oszillatorischen Messungen leitet sich ab von den kleinen Deformationen, bei welchen keine Strömungsinstabilitäten entstehen und, daß sich Störsignale aus harmonisch schwingenden Größen mit elektrischen Filtern leicht eliminieren lassen.

## 6. Vergleich der Viskositätsfunktionen aus stetiger und oszillatorischer Scherbeanspruchung

### 6.1 Die Cox/Merz - Beziehung

Die Cox/Merz-Beziehung (Cox W.P., Merz E.H. 1958) stellt einen empirischen Zusammenhang zwischen dem Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*(\omega)|$  und der stationären, dynamischen Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  aus der stetigen Scherung dar. Sie lautet:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma} = \omega) \quad (6.1)$$

D.h. der Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*(\omega)|$  ist gleich der stationären Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$ , wenn der Zahlenwert der Kreisfrequenz  $\omega$  gleich dem der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  ist.

Für viele Polymerlösungen und -schmelzen konnte die Gültigkeit der Cox/Merz-Beziehung nachgewiesen werden (Pahl M., Gleißle W., Laun H.M. 1991). Die Cox-Merz-Beziehung ist auch auf die im Rahmen dieser Arbeit als Matrixfluide eingesetzten Silikonöle (z. B. AK10<sup>6</sup>) anwendbar, vergleiche Abbildung 6.1.

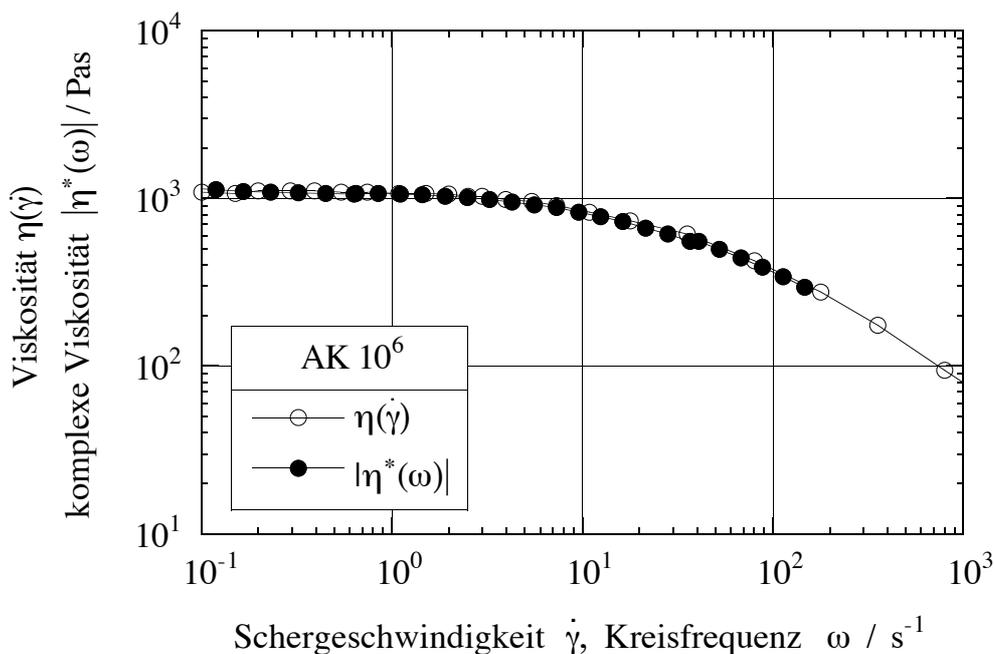


Abb. 6.1: Vergleich der stationären und komplexen Viskositätsfunktionen des Silikonöls AK10<sup>6</sup>

## 6.2 Formulierung der Cox/Merz - Beziehung als Vergleich von Schubspannung und komplexem Modul

Unter Verwendung der Bestimmungsgleichungen für die stationäre bzw. die komplexe Viskosität (6.2) und (6.3) sowie der Cox/Merz-Beziehung (6.1) kann gezeigt werden, daß die Schubspannungsfunktion  $\tau(\dot{\gamma})$  gleich der Funktion des Betrages des komplexen Schubmoduls  $|G^*(\omega)|$  ist.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (6.2)$$

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{|G^*(\omega)|}{\omega} \quad (6.3)$$

Damit kann die Cox/Merz-Beziehung auch in folgender Form geschrieben werden:

$$|G^*(\omega)| = \tau(\dot{\gamma} = \omega) \quad (6.4)$$

Abbildung 6.2 verdeutlicht die Äquivalenz von Schubspannungsfunktion und der Funktion des komplexen Schubmoduls nach Gleichung (6.4) am Beispiel des Silikonöls AK10<sup>6</sup>.

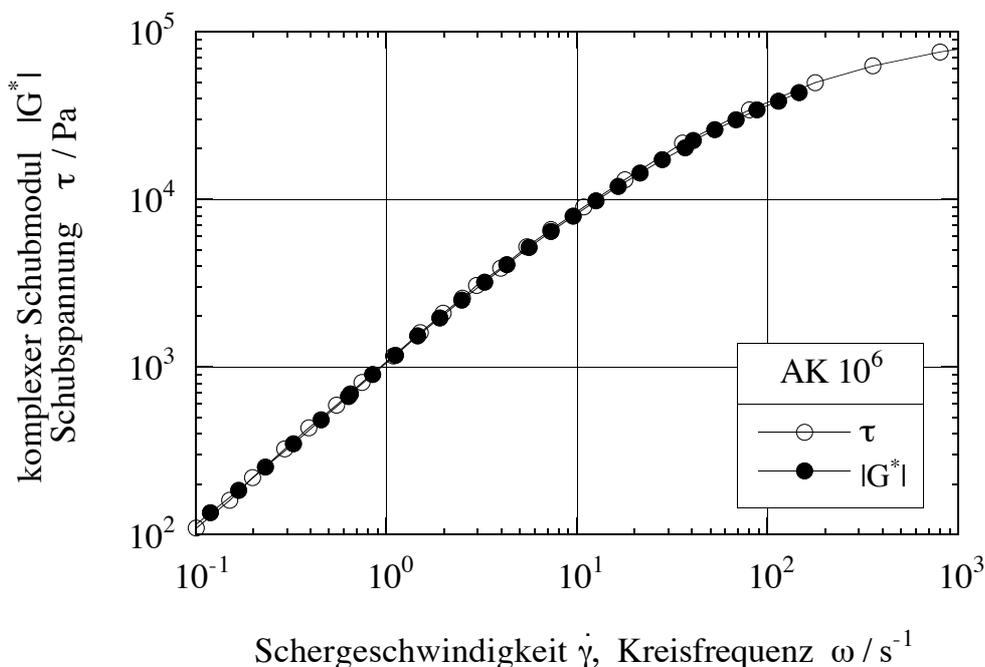


Abb. 6.2: Äquivalenz von Schubspannung und komplexem Schubmodul am Beispiel des Silikonöls AK10<sup>6</sup>

### 6.3 Zur Gültigkeit der Cox/Merz - Beziehung für Suspensionen

Die Anwendbarkeit der Cox/Merz-Beziehung auf Suspensionen wurde an Kugel- und Fasersuspensionen überprüft. Dabei wurde die Füllstoffkonzentration, die Partikelgröße sowie bei den Fasersuspensionen die Faserlänge variiert. Als Matrixflüssigkeit wurde ein Silikonöl mit einer Nullviskosität von ca.  $10^6$  mPas (AK 10<sup>6</sup>) verwendet.

Das Ergebnis, das qualitativ für alle Suspensionen, unabhängig vom Füllstoff, gefunden wurde, wird im folgenden am Beispiel der Glaskugel-Suspensionen diskutiert.

In Abbildung 6.3 sind die Fließfunktionen der Glaskugel-Suspensionen mit den Füllgraden 0, 10, 20 und 25 vol% dargestellt. Der Durchmesser der Füllstoffpartikeln beträgt etwa  $11.1 \mu\text{m}$ .

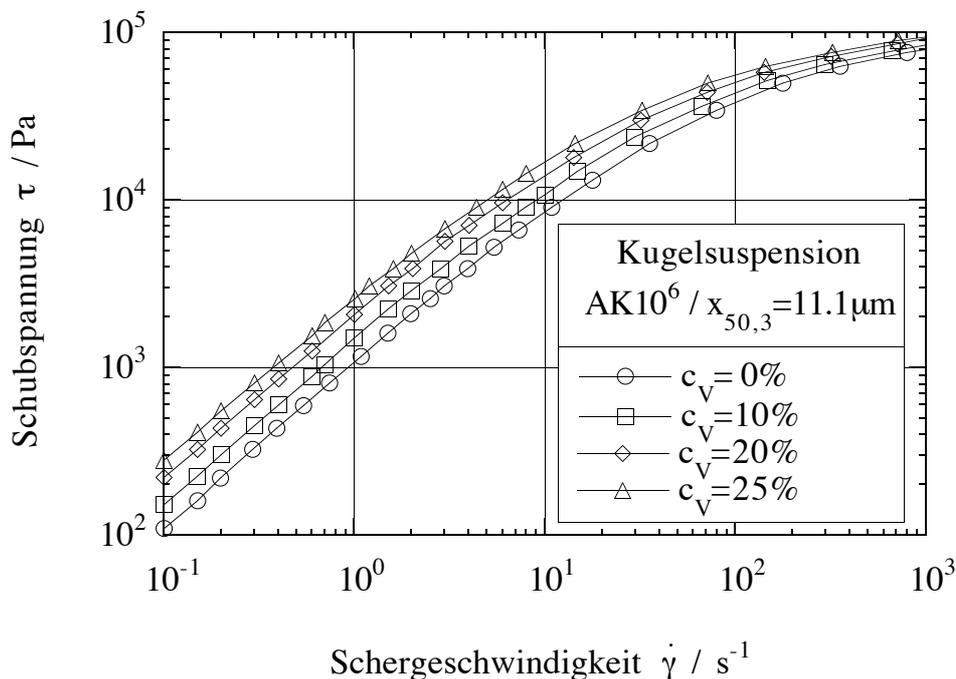


Abb. 6.3: Fließkurven der Glaskugel / Silikonöl-Suspensionen

Die Fließfunktionen der Suspensionen sind bei konstanter Schubspannung mit steigendem Feststoffgehalt gegenüber der Fließkurve des reinen Silikonöls zu klei-

neren Schergeschwindigkeiten hin verschoben, d.h. im strukturviskosen (pseudo-plastischen) Fließbereich nähern sich die Kurven in vertikaler Richtung an. Diese Änderung des Fließverhaltens von Fest-Flüssig-Suspensionen in Abhängigkeit vom Füllgrad kann nach dem Konzept der schubspannungsäquivalenten Schergeschwindigkeit (*Gleißle W., Baloch M.K. 1984, Windhab E. 1985*) durch einen einzigen Parameter  $B_{st}$ , der nur von der Füllstoffkonzentration abhängt, beschrieben werden, vergleiche Kapitel 3.2.

In der Abbildung 6.4 sind die komplexen Schubmoduli  $|G^*(\omega)|$  der gleichen Suspensionen wie in Abbildung 6.3 über der Kreisfrequenz  $\omega$  aufgetragen.

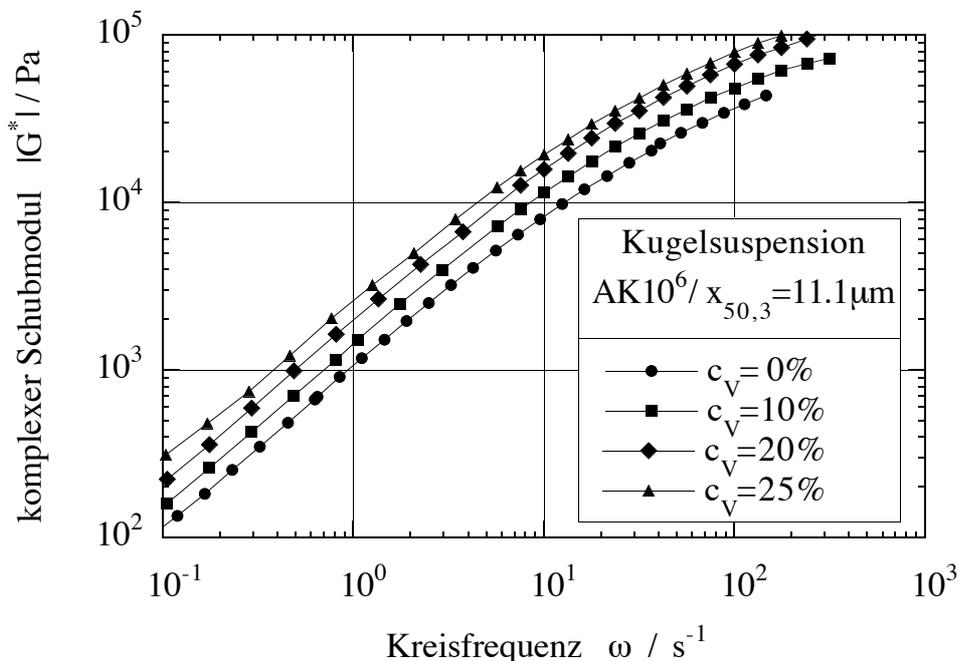


Abb. 6.4: Schubmodulfunktionen der Glaskugel / Silikonöl-Suspensionen

Analog den Fließfunktionen  $\tau(\dot{\gamma})$  sind auch die Schubmodulfunktionen  $|G^*(\omega)|$  der Suspensionen mit zunehmendem Feststoffgehalt zu höheren Werten hin verschoben. Im Gegensatz zu den Fließkurven bleiben jedoch die Abstände der Schubmodulfunktionen in Ordinateurichtung auch im strukturviskosen Bereich konstant.

Die hier diskutierten Suspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten zeigen Übereinstimmung zwischen stationärer Viskosität und dem Betrag der komplexen

Viskosität nur im newtonschen Fließbereich (Abbildung 6.5). Im strukturviskosen Bereich nimmt die stationäre Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  mit zunehmender Schergeschwindigkeit jedoch schneller ab als die komplexe Viskosität  $|\eta^*(\omega)|$ . Analoge Aussagen erhält man beim Vergleich der Fließfunktionen  $\tau(\dot{\gamma})$  mit den Schubmodulfunktionen  $|G^*(\omega)|$  nach Gleichung (6.4) (Abbildung 6.6).

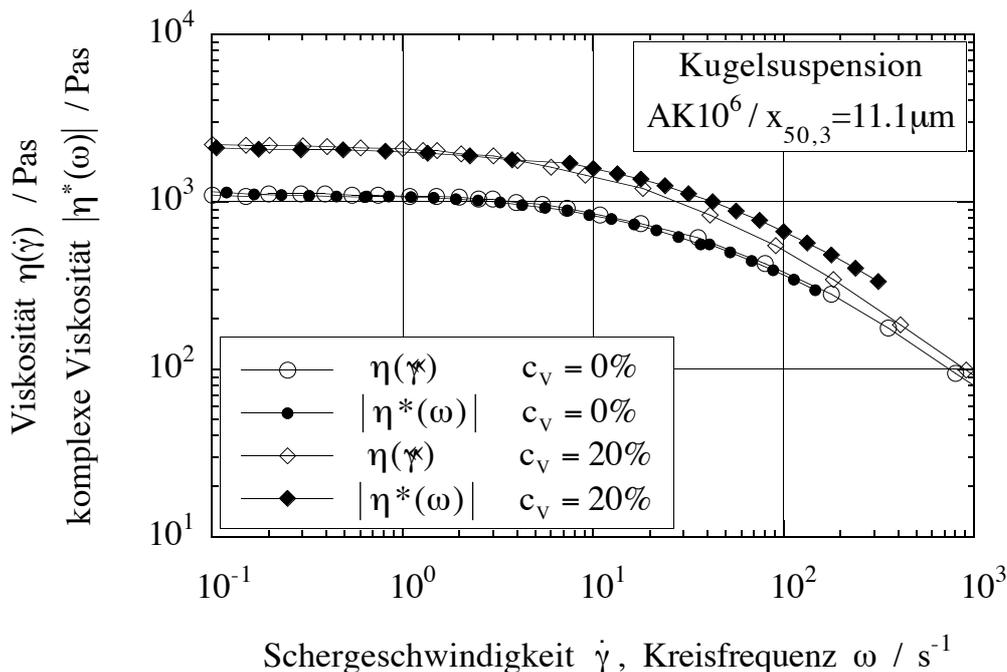


Abb. 6.5: Vergleich der stationären und komplexen Viskositätsfunktionen für die Matrixflüssigkeit (Silikonöl) und eine Suspension

Diese Divergenz zwischen der komplexen Viskosität  $|\eta^*(\omega)|$  und der Scherviskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  außerhalb des newtonschen Bereiches läßt sich durch konsequente Anwendung des Konzeptes der inneren Schergeschwindigkeit auf die oszillatorische Scherbeanspruchung verstehen, vergleiche Kapitel 7.

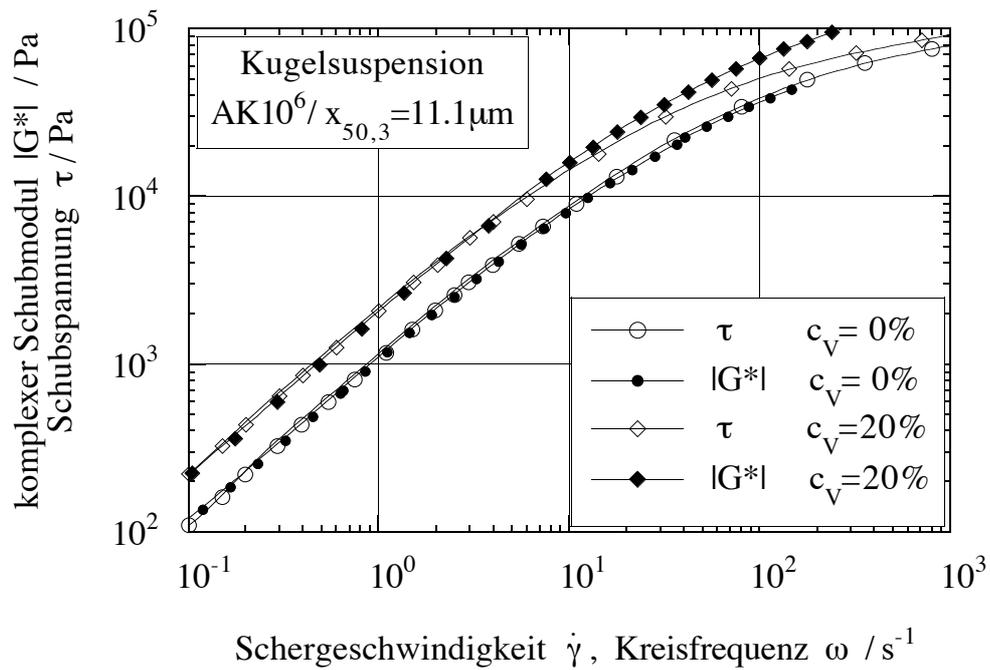


Abb. 6.6: Vergleich der Schubspannungs- und Modulfunktionen für die Matrixflüssigkeit (Silikonöl) und eine Suspension

**Die Cox/Merz-Beziehung ist für Suspensionen nicht erfüllt!**

## 7. Übertragung des Konzeptes der inneren Schergeschwindigkeit auf die oszillatorische Scherbeanspruchung

Für die Übertragung des Konzeptes der inneren Schergeschwindigkeit auf die oszillatorische Scherbeanspruchung wurden die selben Annahmen getroffen, wie sie für den Fall der stetigen Scherung zugrunde gelegt wurden, vergleiche Kapitel 3. Insbesondere gelten für die Betrachtungen vernachlässigbare Partikel-Partikel-Wechselwirkungen.

Die starren, im Vergleich zur Matrixflüssigkeit undeformierbaren Füllstoffpartikeln verringern den der Matrixflüssigkeit in der Suspension zur Verfügung stehenden Raum, vergleiche Abbildung 7.1.

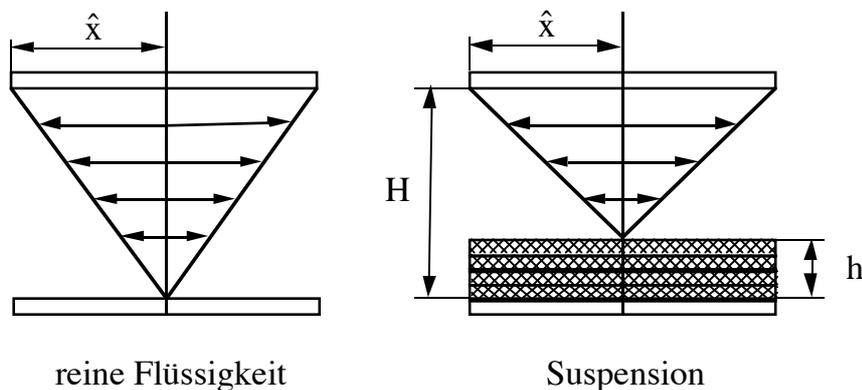


Abb. 7.1: Modell zum Konzept der schubspannungsäquivalenten Schergeschwindigkeit bei oszillatorischer Scherung

Für die folgenden Überlegungen genügt die Betrachtung der jeweiligen Amplituden der rheologischen Größen. Dadurch wird, bei unveränderten makroskopischen Abmessungen des Scherspaltens und identischer Bewegungsamplitude des Meßsystems, die Deformationsamplitude in der Matrixflüssigkeit der Suspension erhöht.

Reines Fluid: 
$$\gamma'_m = \frac{x'}{H} \quad (7.1)$$

Suspension: 
$$\gamma'_i = \frac{x'}{H - h} \quad (7.2)$$

Die innere Deformationsamplitude  $\gamma'_i$  ist somit stets größer als die äußere (makroskopisch berechnete) Amplitude  $\gamma'_m$ .

$$\gamma'_i > \gamma'_m \quad (7.3)$$

Der Feststoff erhöht die Schergeschwindigkeit in der Matrixflüssigkeit der Suspension.

$$\gamma' = \gamma \cdot \omega \quad (7.4)$$

Der Erhöhungsfaktor  $B_{\text{osz.}}$  wird demzufolge konsequenterweise bei der oszillatorischen Scherbeanspruchung analog zum Fall der stetigen Scherung als Verhältnis aus innerer zu makroskopischer Schergeschwindigkeit (Amplitude) definiert.

Die Kreisfrequenz  $\omega$  ist bei der Oszillation jedoch eine von außen aufgeprägte Größe, die durch den Feststoff nicht verändert wird. Als Folge ergibt sich der Erhöhungsfaktor  $B_{\text{osz.}}$  als Verhältnis der inneren zur äußeren (makroskopischen) Deformationsamplitude, Gleichung (7.5).

$$B_{\text{osz.}} = \frac{\gamma'_i}{\gamma'_m} = \frac{\gamma'_i \cdot \omega}{\gamma'_m \cdot \omega} = \frac{\gamma'_i}{\gamma'_m} \neq f(\omega) \quad (7.5)$$

### 7.1 Experimentelle Ermittlung des Erhöhungsfaktors bei der oszillatorischen Scherbeanspruchung

Im linear-viskoelastischen Bereich ist - per Definition - die komplexe Viskosität  $\eta^*(\omega)$  und damit auch der komplexe Schubmodul  $G^*(\omega)$  ausschließlich eine Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$  und nicht der Deformation  $\gamma'$ , d.h. der komplexe Schubmodul  $\left|G^*(\omega)\right|_M$  der Matrixflüssigkeit in der Suspension und der der reinen Flüssigkeit  $\left|G^*(\omega)\right|_F$  sind bei gleicher Kreisfrequenz  $\omega$  identisch gleich.

$$\left|G^*(\omega)\right|_M = \left|G^*(\omega)\right|_F \quad (7.6)$$

Der Füllstoff verursacht in der Matrixflüssigkeit eine Deformationserhöhung und damit eine höhere Schubspannung, Gleichung (7.7).

$$\tau = \gamma \cdot |G^*(\omega)| \quad (7.7)$$

Die maximale Schubspannung in der Suspension läßt sich wie folgt darstellen.

$$\tau'_s = \gamma'_m \cdot |G^*(\omega)|_s = \gamma'_i \cdot |G^*(\omega)|_F = B_{\text{osz.}} \cdot \gamma'_m \cdot |G^*(\omega)|_F \quad (7.8)$$

Mit der makroskopischen (zu kleinen) Scheramplitude wird somit ein zu großer komplexer Schubmodul für die Suspension berechnet. Dieser Suspensionsmodul  $|G^*(\omega)|_s$  ist deshalb ein scheinbarer Modul.

Gleichung (7.8) läßt sich nach dem gesuchten Erhöhungsfaktor auflösen.

$$B_{\text{osz.}} = \frac{\gamma'_i}{\gamma'_m} = \frac{|G^*(\omega)|_s}{|G^*(\omega)|_F} \quad (7.9)$$

Der Erhöhungsfaktor  $B_{\text{osz.}}$  aus den Versuchen mit oszillatorischer Scherung ist somit der Quotient aus dem experimentell bestimmten komplexen Schubmodul von Suspension  $|G^*(\omega)|_s$  und reinem Fluid  $|G^*(\omega)|_F$  bei gleicher Kreisfrequenz  $\omega$ . Dieser Erhöhungsfaktor ist für alle Frequenzen gleich und bei den hier betrachteten, nicht zu kleinen Füllstoffpartikeln, nur vom Füllstoffgehalt abhängig, vergleiche Abbildung 7.2 und Gleichung (7.10).

$$B_{\text{osz.}} = \frac{|G^*(\omega_1)|_{\text{Susp.}}}{|G^*(\omega_1)|_{\text{M}}} = \frac{|G^*(\omega_2)|_{\text{Susp.}}}{|G^*(\omega_2)|_{\text{M}}} \quad (7.10)$$

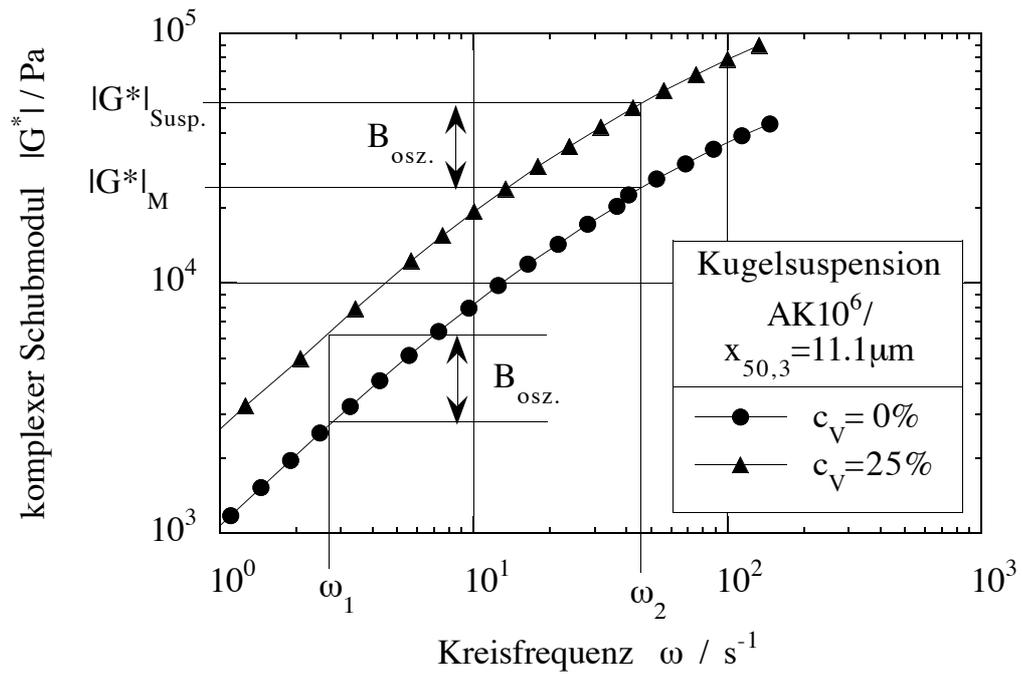


Abb. 7.2: Experimentelle Bestimmung des Erhöhungsfaktors  $B_{osz.}$  am Beispiel einer Glaskugel/Silikonöl-Suspension

## 7.2 Darstellung der Modulfunktionen der Suspensionen mit einheitlicher Matrixflüssigkeit als Master(modul)kurve

Mit Hilfe der Erhöhungsfaktoren  $B_{osz.}$  lassen sich auch die Schubmodulfunktionen der Suspensionen in Form einer Masterkurve darstellen. Hierzu werden die, um den Erhöhungsfaktor  $B_{osz.}$  reduzierten Werte der komplexen Schubmodule über der Kreisfrequenz dargestellt. Abbildung 7.3 zeigt die so gewonnene Master-(modul)-kurve der bereits mehrfach betrachteten Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen.

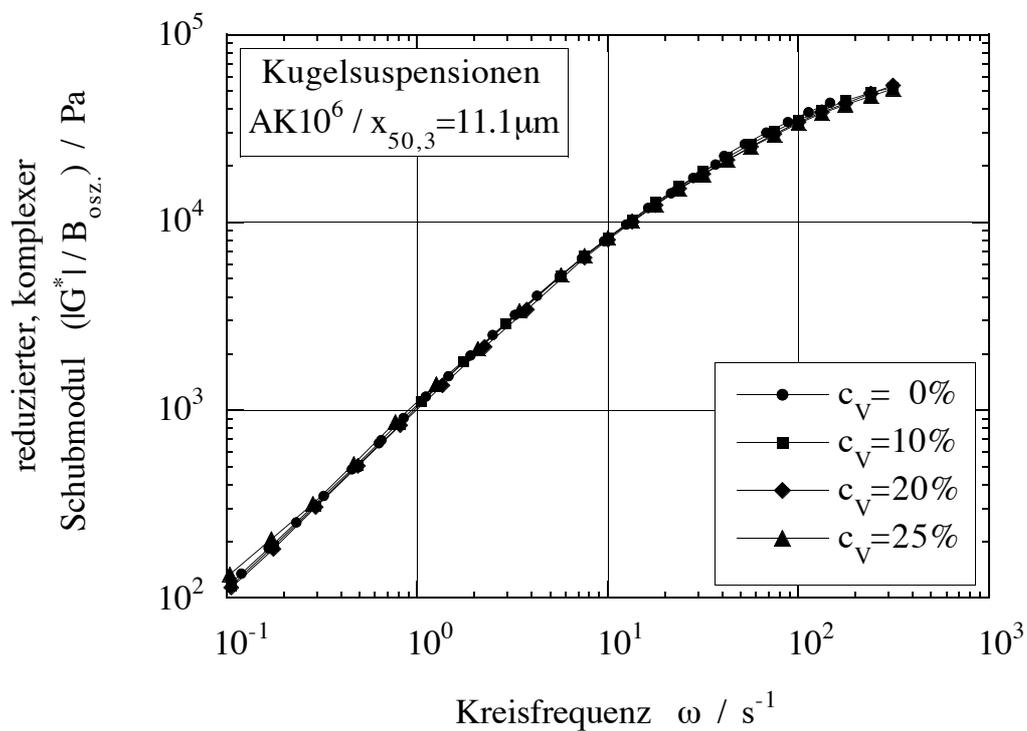


Abb. 7.3: Master(modul)kurve der Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen aus oszillatorischer Scherbeanspruchung

Eine derartige Darstellung der Modulfunktionen von Suspensionen ergibt eine einheitliche Kurve, die der Kurve der reinen Matrixflüssigkeit (hier: AK10<sup>6</sup>) entspricht.

### 7.3 Bedeutung der Existenz einer Master(modul)kurve für die rheologischen Größen des Schwingversuches

Abbildung 7.4 zeigt die Speicher- und Verlustmodulfunktionen zweier Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen im Vergleich zu den Modulfunktionen der reinen Matrixflüssigkeit.

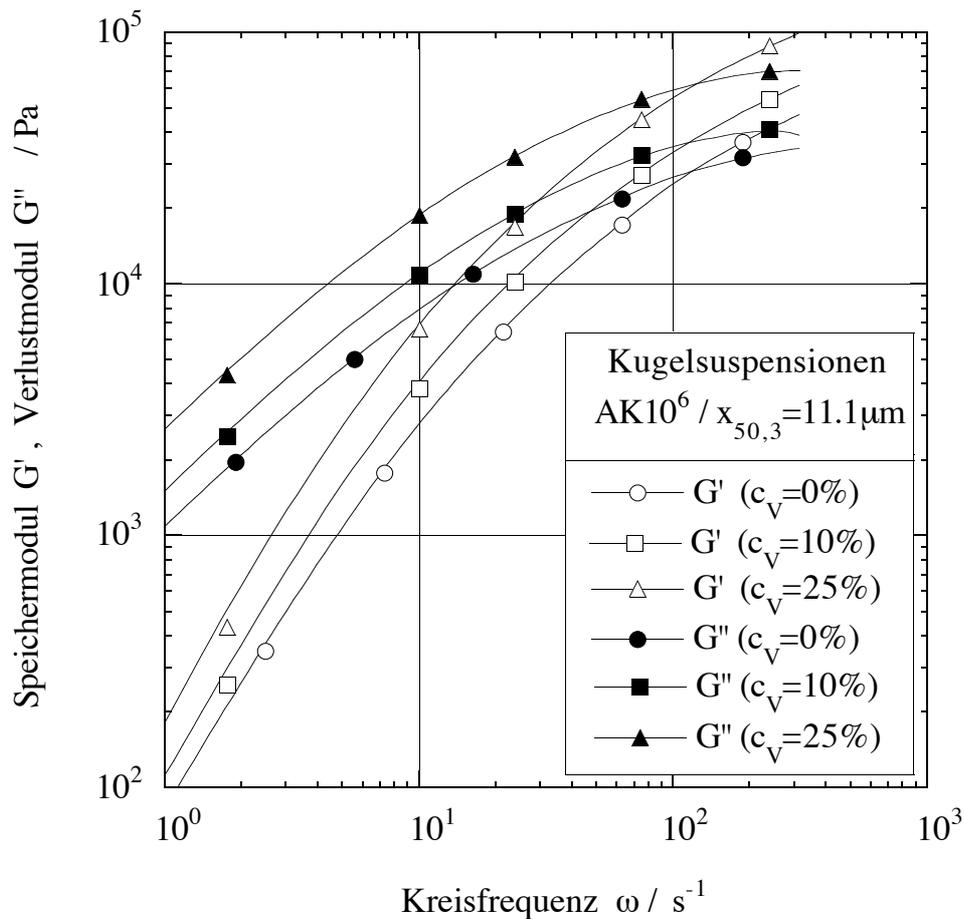


Abb. 7.4: Speicher- und Verlustmodulfunktionen der Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen

Die Modulfunktionen  $G'$  und  $G''$  der Suspensionen sind gegenüber der entsprechenden Funktion des reinen Fluids streng entlang der Modulachse verschoben. Dies ist besonders gut an den Schnittpunktsfrequenzen von Speicher- und Verlustmodul erkennbar. Der Füllstoff erhöht somit im Bereich dominierender hydro-

dynamischer Kräfte nicht nur global den Betrag des komplexen Moduls, d.h. der komplexen Viskosität, sondern er beeinflusst Speicher- und Verlustmodul unabhängig voneinander in gleicher Weise; erhöht sie um den gleichen Faktor. Dies bedeutet, daß das Verhältnis aus viskosen zu elastischen Eigenschaften der Matrixflüssigkeit durch den Füllstoff nicht verändert wird. Dieses Verhältnis ist somit bei Suspensionen bei Existenz einer Masterkurve durch die Matrixflüssigkeit vorgegeben. Abbildung 7.5 bestätigt dies am Beispiel der Glaskugel/Silikonöl-Suspension durch eine einzige Funktion des Verlustfaktors  $\tan \delta$ .

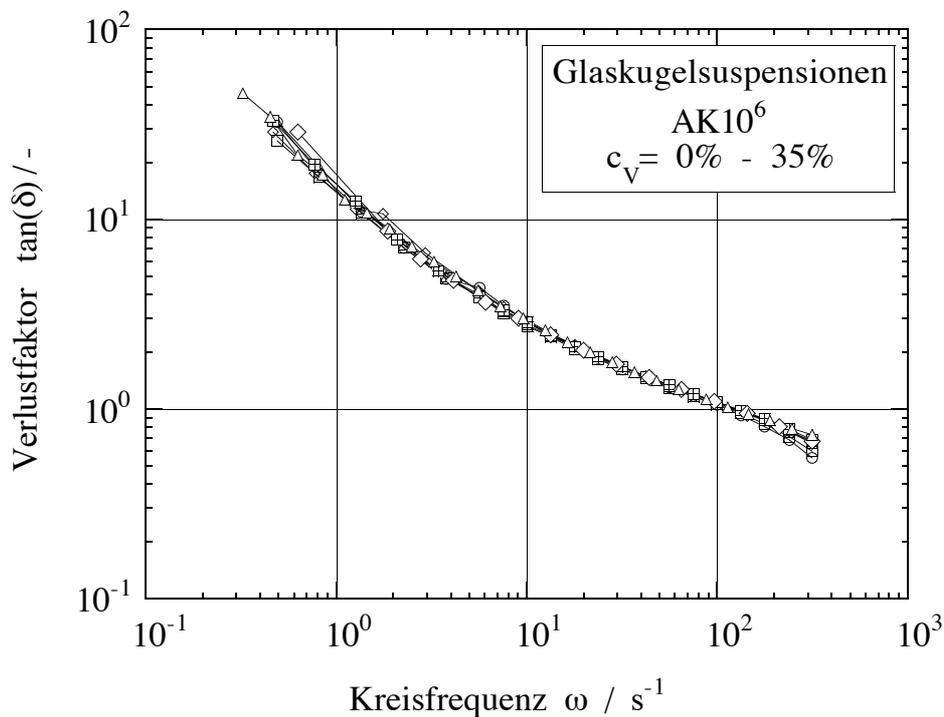


Abb. 7.5: Verlustfaktor  $\tan \delta$  von Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen im Vergleich zum reinen Fluid

Die strenge Verschiebung der Modulfunktionen  $G'$ ,  $G''$  und  $|G^*|$  von Suspensionen entlang der Modulachse und deren Bedeutung für andere rheologische Größen des Schwingversuches läßt sich mit Hilfe einer Darstellung der Größen in der komplexen Zahlenebene veranschaulichen, Abbildung 7.6.

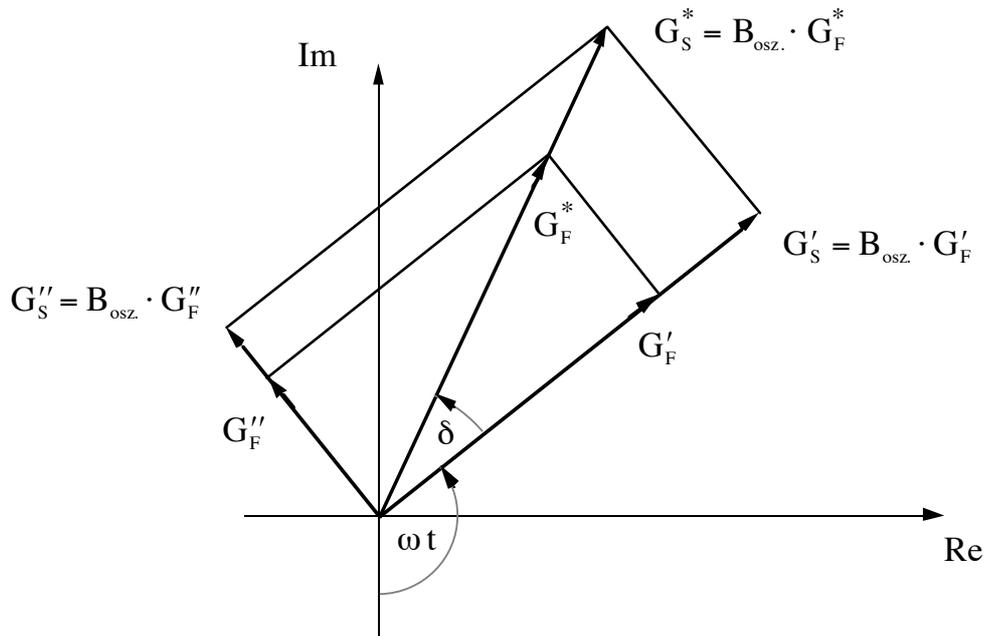


Abb. 7.6: Zusammenhänge zwischen den oszillatorischen Größen des Fluids und der Suspension bei Existenz einer Master(modul)kurve

#### 7.4 Einfluß der Füllstoffpartikelform auf die rheologischen Größen des Schwingversuches

Wie gezeigt werden konnte sind bei Fasersuspensionen im Vergleich zu Kugelsuspensionen die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen im Verhältnis zu den hydrodynamischen Kräften größer. Dies äußert sich beispielsweise bei der Darstellung der Fließfunktionen  $\tau(\dot{\gamma})$  von Fasersuspensionen als Masterkurve  $\tau(B \cdot \dot{\gamma})$  in einer Aufächerung der Masterkurve bis zu höheren Schubspannungen als dies bei Kugelsuspensionen gleicher Konzentration beobachtet wird, vergleiche Abbildung 7.15. Bei der oszillatorischen Scherung sind die Auswirkungen des Füllstoffes bedingt durch die geringeren Deformationen weniger stark ausgeprägt. Die Modulfunktionen  $|G^*(\omega)|$  sind beispielweise bis zu sehr kleinen Frequenzen parallel in Modulrichtung verschoben. Abbildung 7.7 zeigt die komplexen Schubmodulfunktionen von Kohlefasersuspensionen (AK10<sup>6</sup>, S241). Diese Modulfunktionen lassen sich als Master(modul)kurve  $|G^*(\omega)/B|$  darstellen, Abbildung 7.8. Die Masterkurve zeigt - auch bei kleinen Frequenzen - keine signifikanten, systematischen Abweichungen von der Modulfunktion des reinen Matrixfluids (AK10<sup>6</sup>).

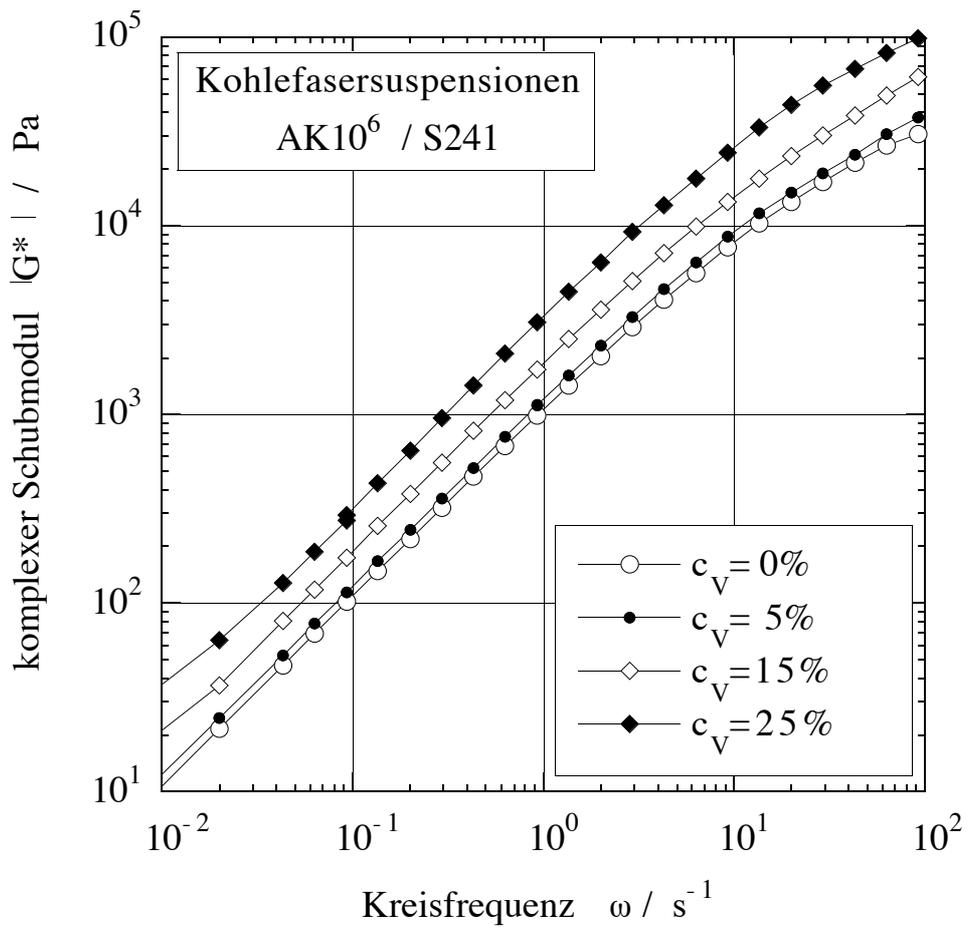


Abb. 7.7: Komplexer Schubmodul als Funktion der Frequenz für Fasersuspensionen (AK10<sup>6</sup>, S241)

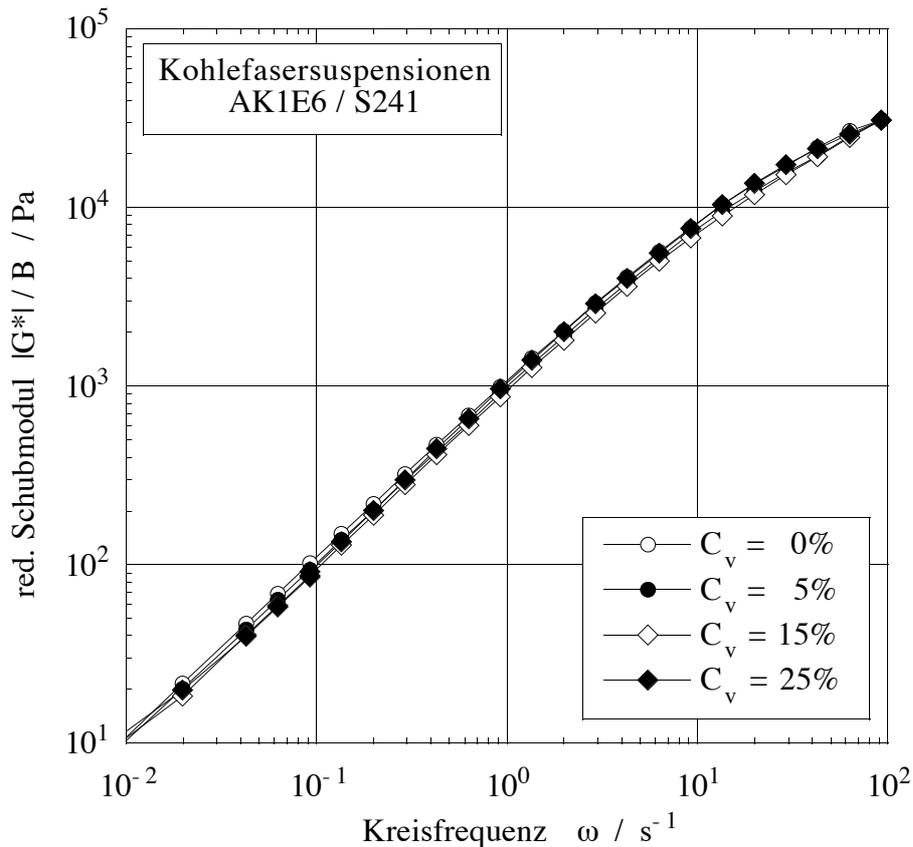


Abb. 7.8: Master(modul)kurve der Fasersuspensionen (AK10<sup>6</sup>, S241)

Im Gegensatz zur Schubspannungsfunktion  $\tau(\dot{\gamma})$  läßt sich der komplexe Schubmodul in zwei Terme aufspalten, den Speichermodul  $G'(\omega)$  und den Verlustmodul  $G''(\omega)$ , vergleiche Kapitel 2. In Kapitel 7.3 wurde die Existenz einer Master(modul)kurve derart interpretiert - und am Beispiel von Glaskugelsuspensionen experimentell bestätigt - , daß der Füllstoff das Verhältnis von viskosen zu elastischen Eigenschaften der Suspensionen im Vergleich zur Matrixflüssigkeit nicht ändert. Somit müßten sich auch die Funktionen der Speicher- und Verlustmoduli mit den aus den komplexen Schubmodulfunktionen ermittelten Erhöhungsfaktoren als Masterkurve darstellen lassen. Abbildung 7.9 zeigt die derart erhaltene Masterkurve des Verlustmoduls  $G''(\omega)/B$ . Die Kurve zeigt keine signifikante Abweichung zur Master(modul)kurve, Abbildung 7.8, sie ist mit dieser praktisch identisch. Die Masterkurve des Speichermoduls  $G'(\omega)/B$ , Abbildung 7.10, zeigt systematische Abweichungen der einzelnen Speichermodulfunktionen bei kleinen Frequenzen.

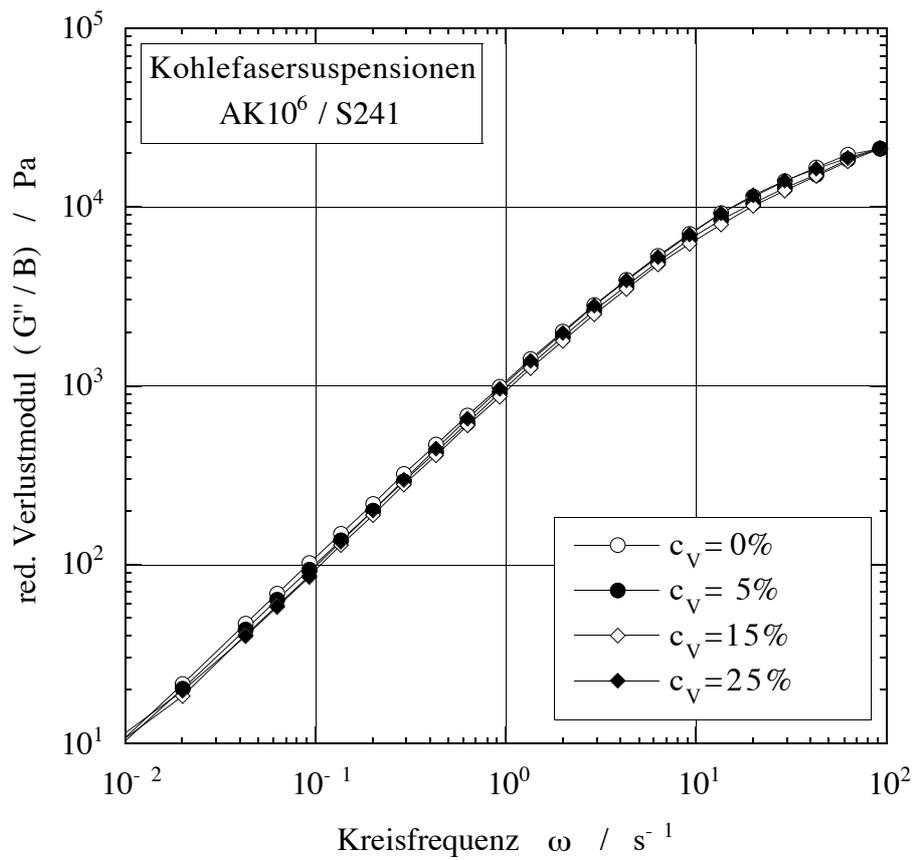


Abb. 7.9: Masterkurve des Verlustmoduls  $G''$  der Fasersuspensionen (AK10<sup>6</sup>, S241)

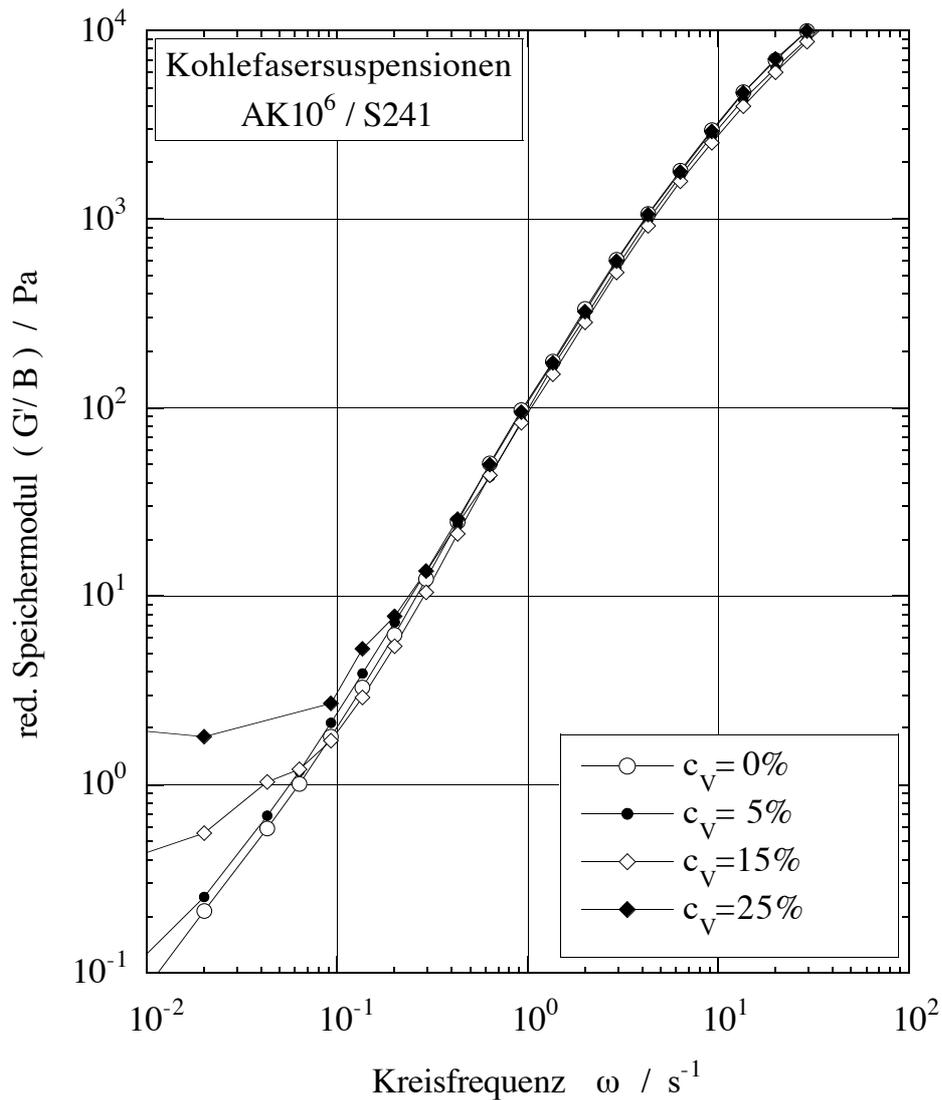


Abb. 7.10: Masterkurve des Speichermoduls  $G'$  der Fasersuspensionen (AK10<sup>6</sup>, S241)

Mit zunehmendem Faserfüllgrad nehmen die reduzierten Werte des Speichermoduls (bei kleinen Frequenzen) höhere Werte an. Im Bereich, in dem die hydrodynamischen Kräfte die Fließvorgänge (noch) nicht dominieren, wirken sich die Fasern somit verstärkt auf den Speichermodul aus. Der Speichermodul  $G'(\omega)$  ist ein Maß für die elastischen Eigenschaften einer Probe. Offensichtlich bilden die Fasern in der Suspension ein "Gerüst" oder "Netzwerk" aus, das, bevor seine Knotenpunkte durch die Strömungskräfte aufgelöst werden, elastische Energie aufnimmt. Bei einer oszillatorischen Messung führt dies zu einem überproportionalen Anstieg des Speichermoduls. Dabei wird eine (geringe) Abhängigkeit von der aufgebracht-

ten Deformationsamplitude festgestellt. Schwingungsmessungen sind, da Speicher- und Verlustmoduli getrennt betrachtet werden können, im Gegensatz zu stetigen Messungen geeignet, diese Auswirkungen des Faserfüllstoffes zu detektieren. Bedingt durch den bei kleinen Frequenzen im Vergleich zum Verlustmodul um etwa eine Größenordnung kleineren Speichermodul ist diese Auswirkung in der Master(modul)kurve  $G^*(\omega)/B$  nicht erkennbar. Anschaulich läßt sich diese Auswirkung der Fasern im Verlauf des Verlustfaktors  $\tan\delta(\omega)$  darstellen, Abbildung 7.11. Der Verlustfaktor der Fasersuspensionen weicht mit abnehmender Frequenz und steigendem Füllgrad zunehmend vom Verlustfaktor des Matrixfluids ab.

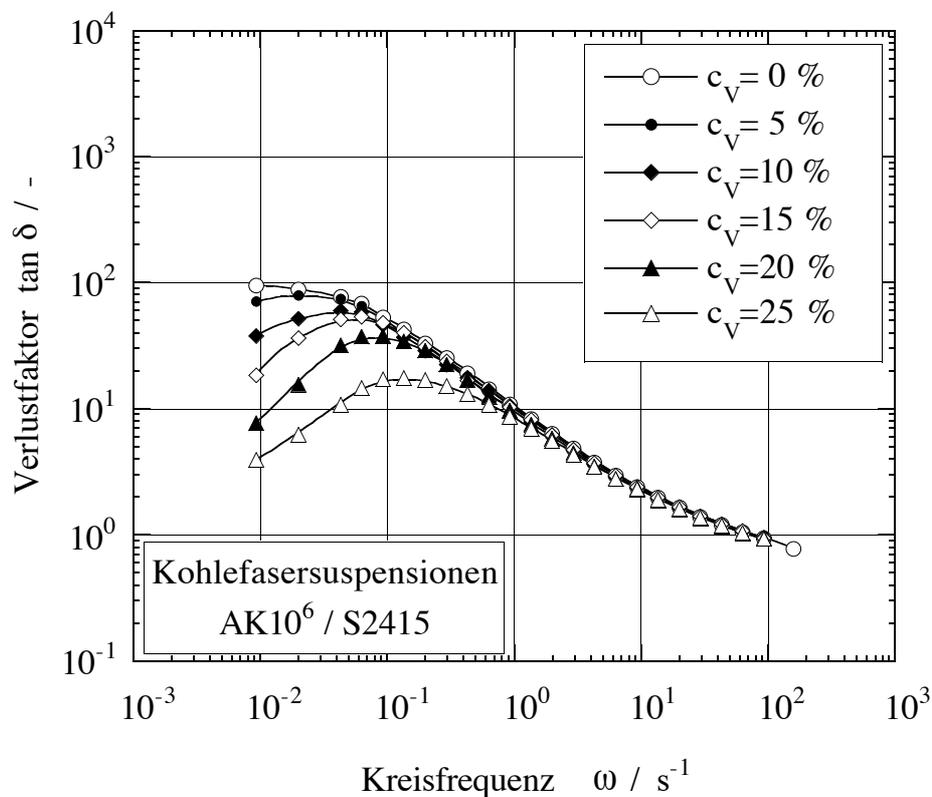


Abb. 7.11: Verlustfaktor  $\tan\delta(\omega)$  der Kohlefasersuspensionen

Bei Suspensionen mit kompakten Füllstoffen wird eine überproportionale Anhebung des Speichermoduls andeutungsweise erst bei sehr geringen Frequenzen ( $\omega \leq 10^{-2} \text{ rad/s}$ ) beobachtet, vergleiche Abbildung 7.5.

## 7.5 Vergleich der Erhöhungsfaktoren aus stetiger und oszillatorischer Scherung

Bisher ungeklärt blieb die Frage der Korrelation zwischen den Erhöhungsfaktoren aus stetiger und oszillatorischer Scherung. Dabei lassen sich die Suspensionen in drei Kategorien einteilen: In Suspensionen kompakter, nicht zu kleiner Füllstoffe ( $x \geq 5\mu\text{m}$ ), in Suspensionen kompakter Füllstoffe mit Partikelgrößen im  $\mu\text{m}$ - und Sub- $\mu\text{m}$ -bereich und in Fasersuspensionen.

### 7.5.1 Suspensionen kompakter Füllstoffe

Für Suspensionen mit sphärischen, nicht zu kleinen Füllstoffpartikeln, sollen exemplarisch Glaskugel- und Quarzmehl-Suspensionen diskutiert werden.

Für Glaskugel-Suspensionen zeigt Abbildung 7.12, für Quarzmehl-Suspensionen Abbildung 7.13 die Erhöhungsfaktoren aus stetiger und oszillatorischer Scherung.

Die offenen Symbole in den Abbildungen 7.12 ff entstammen stetigen, die geschlossenen Symbole oszillatorischen Scherversuchen.

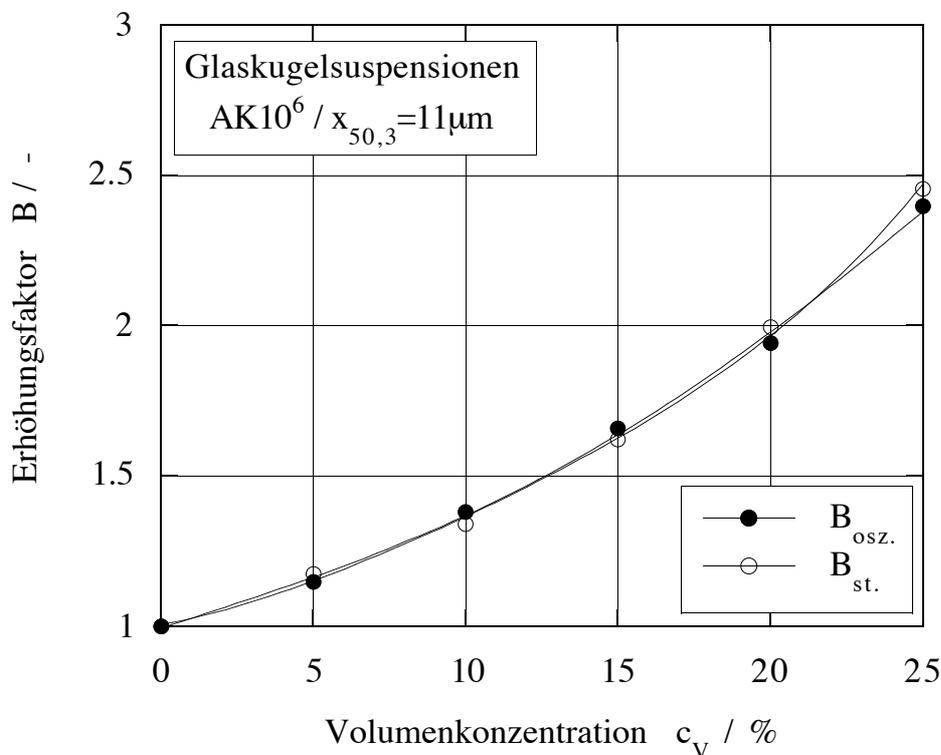


Abb. 7.12: Erhöhungsfaktoren  $B_{\text{osz.}}$  und  $B_{\text{st.}}$  für Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen ( $\bar{x} = 11\mu\text{m}$ ,  $AK10^6$ )

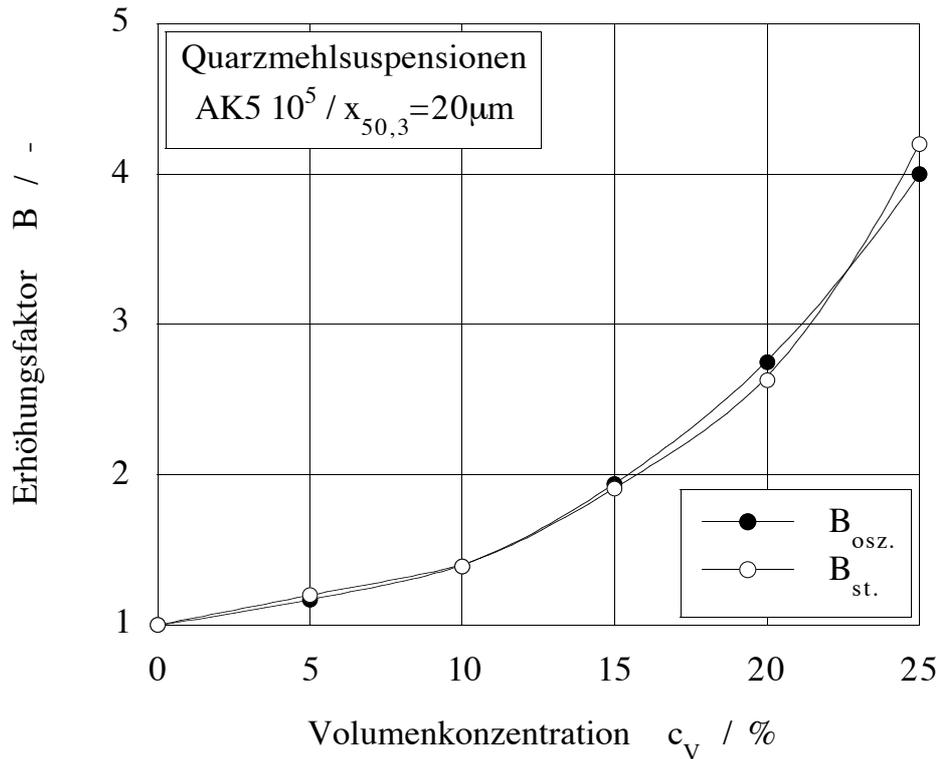


Abb. 7.13: Erhöhungsfaktoren  $B_{osz.}$  und  $B_{st.}$  von Quarzmehl-Suspensionen

Die Erhöhungsfaktoren aus stetigem und oszillatorischem Scheren sind für einen Füllstoff im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Dieser experimentelle Befund bestätigt sich bei allen Suspensionen mit kompakten, nicht zu kleinen Füllstoffen.

Das ermöglicht die Darstellung der Ergebnisse aus Versuchen mit stetigem und oszillatorischem Scheren in einer einzigen Masterkurve, Abbildung 7.14. Damit kann bei Kenntnis der Funktion  $B(c_v)$  eines Füllstoffes aus stetigen oder oszillatorischen Scherversuchen und der Fließfunktion der Matrixflüssigkeit auf die entsprechende rheologische Materialfunktion - ermittelt mit Hilfe der jeweils anderen Meßmethode - geschlossen werden.

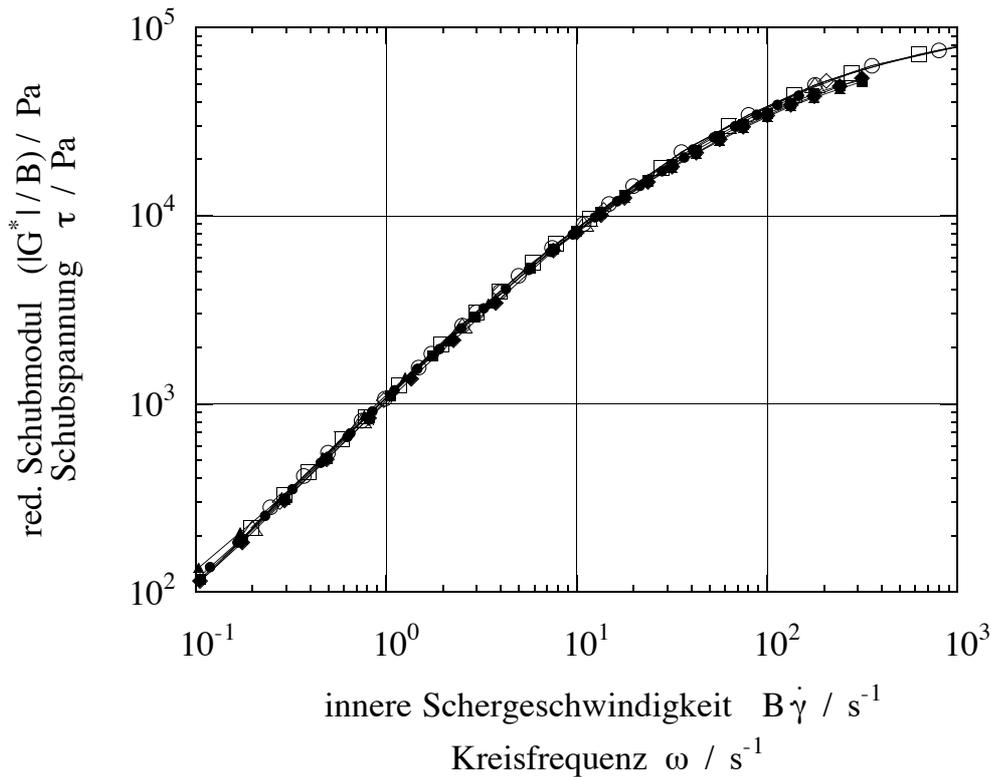


Abb. 7.14: Masterkurve der Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen aus stetiger und oszillatorischer Scherbeanspruchung

Diese Aussagen haben - nach dem Konzept der inneren Schergeschwindigkeit - im Fließbereich dominierender hydrodynamischer Kräfte Gültigkeit. Für Kohle-Suspensionen fanden (*Gleißle W., Baloch M.K. 1984*) übereinstimmende Ergebnisse.

Bei übereinstimmenden Füllstoffkonzentrationen unterscheiden sich die Erhöhungsfaktoren zwischen den einzelnen Füllstoffen. Neben der Konzentration hat somit die Oberflächenbeschaffenheit (Rauigkeit) Auswirkungen auf das Fließverhalten von Suspensionen. Je zerklüfteter die Oberfläche der (kompakten) Füllstoffe ist, desto höher ist die relative Viskosität der Suspension. Dieses Verhalten ist mit der Zunahme des durch das Partikel immobilisierte Volumen, d.h. der am Partikel anhaftenden Matrixflüssigkeit, erklärbar (*Mewis J., Spaul, A.J.B. 1976*). Dieser Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit findet bisher in keiner Beziehung zur Beschreibung der relativen Viskosität Berücksichtigung, vergleiche Kapitel 3. Zur Beschreibung der relativen Viskosität von Suspensionen mit kompakten Füllstoffen haben sich die Beziehungen von *Maron S.H. und Pierce P.E. 1956* bzw. *Quemada D. 1976 u. 1984*, von *Mooney M. 1951* und von *Krieger I.M. und Dougherty T.J. 1959* bewährt, vergleiche Kapitel 3.

### 7.5.2 Fasersuspensionen

Bei Suspensionen mit faserförmigen Füllstoffen können die Erhöhungsfaktoren aus stetiger und oszillatorischer Scherung, bedingt durch die Orientierungsprozesse der Fasern unter stetiger Scherung, vergleiche Kapitel 5, nicht übereinstimmen. Die Erhöhungsfaktoren aus oszillatorischer und stetiger Scherbeanspruchung haben nur dann eine vergleichbare Größe, wenn die oszillatorische Messung im Anschluß an die stetige Scherung durchgeführt wurde, d.h. die Fasern bereits orientiert waren. Dabei ist der Erhöhungsfaktor der oszillatorischen Scherung stets größer als der Faktor der stetigen. Der oszillatorische Erhöhungsfaktor beschreibt dabei den Zustand der Suspension mit annähernd "isotroper" Faserorientierung (Abweichungen vom isotropen Zustand sind durch das Schließen des Scherspaltens begründet); die Abweichung des Erhöhungsfaktors aus stetiger Scherung kann als Maß für den Orientierungszustand der Fasern herangezogen werden. In Tabelle 7.1 sind für Glaskugel- und Glasfasersuspensionen die Erhöhungsfaktoren aus stetiger und oszillatorischen Scherversuchen dargestellt. Allenfalls bis zu moderaten Füllgraden und nicht zu langen Fasern werden die Erhöhungsfaktoren aus stetiger und oszillatorischer Scherbeanspruchung als übereinstimmend bestimmt. Für Glasfasersuspensionen (AK10<sup>6</sup>, l=150 µm) mit Füllgraden bis 15 vol% zeigt Abbildung 7.15 die (gemeinsame) Masterkurve.

Tabelle 7.1: Die Erhöhungsfaktoren aus stationären  $B_{st.}$  und oszillatorischen Scherversuchen  $B_{osz.}$  an Glasfaser- und Glaskugel/Silikonöl (AK10<sup>6</sup>) Suspensionen

$c_v / \%$	$\bar{x} = 11,1 \mu\text{m}$	$\bar{l} = 150 \mu\text{m}$	$\bar{l} = 180 \mu\text{m}$	$\bar{l} = 270 \mu\text{m}$
5	1.17 / 1.15	1.19 / 1.10	1.17 / 1.55	1.20 / 1.51
10	1.41 / 1.35	1.38 / 1.41	1.58 / 2.24	1.58 / 2.63
12.5				2.00 / 3.31
15	1.62 / 1.58	1.61 / 1.82	2.19 / 3.39	

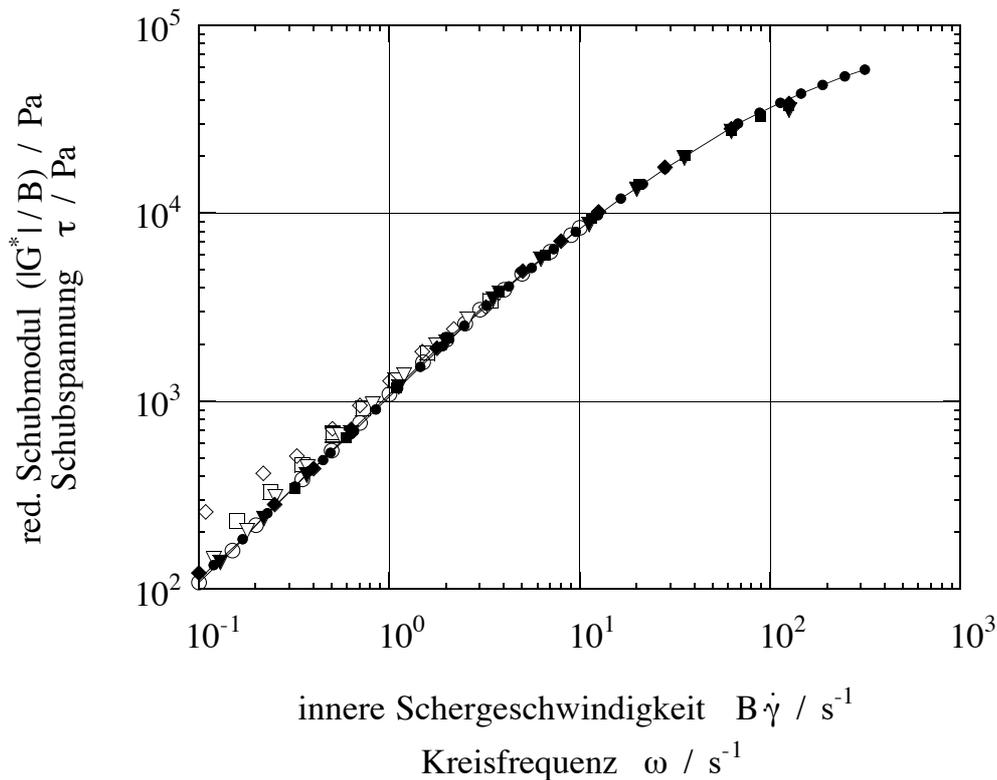


Abb. 7.15: Masterkurve der Glasfaser/Silikonöl-Suspensionen aus stetiger und oszillatorischer Scherbeanspruchung

Die Fließfunktionen  $\tau(B \cdot \dot{\gamma})$  (offene Symbole) weichen bei kleinen Schergeschwindigkeiten (Schubspannungen) von der Masterkurve ab. In diesem Bereich treten Partikel-Partikel-Wechselwirkungen in Erscheinung, die bei Fasersuspensionen aufgrund der größeren räumlichen Ausdehnung und der Anisotropie größer sind als bei kompakten Füllstoffen und sich somit eher, d.h. schon bei größeren Schubspannungen, bemerkbar machen.

Die Erhöhungsfaktoren  $B_{st.}$  und  $B_{osz.}$  weichen mit zunehmender Faserlänge und steigenden Füllgraden zunehmend voneinander ab. Mit steigenden Faserlängen und Füllgraden wachsen die Unterschiede in der Struktur (Orientierung, Reichweite der Faser-Faser-Wechselwirkungen) zwischen stetig gescherten und oszillatorisch vermessenen Proben. Die "Ordnung" der bis zu stationären Bedingungen stetig gescherten Probe nimmt zu, und der Erhöhungsfaktor  $B_{st.}$  bleibt immer mehr hinter dem Faktor  $B_{osz.}$  zurück, Abbildung 7.16.

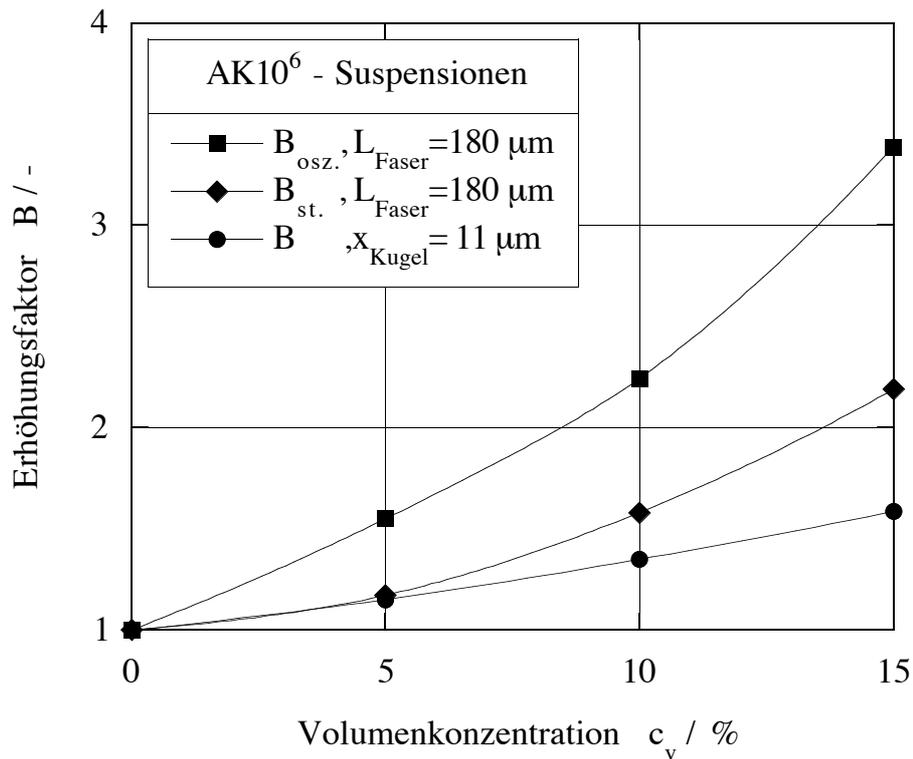


Abb. 7.16: Erhöhungsfaktoren aus stationären und oszillatorischen Scherversuchen für Suspensionen verschiedener Füllstoffpartikelformen

Die relative Viskosität von Fasersuspensionen steigt mit der Volumenkonzentration und der Faserlänge. Abbildung 7.17 stellt die Erhöhung der komplexen Viskosität von Fasersuspensionen im Vergleich zu Kugelsuspensionen in Form des Erhöhungsfaktors  $B_{osz.}$  dar. Die relativen Viskositäten aller Fasersuspensionen liegen bei identischer Volumenkonzentration höher als die relativen Viskositäten der Kugelsuspensionen bei vergleichbarem Durchmesser (Kugel:  $x = 11 \mu m$ , Fasern:  $d = 13 \mu m$ ). Mit zunehmender Konzentration und Faserlänge nehmen die Unterschiede zur Kugelsuspension zu.

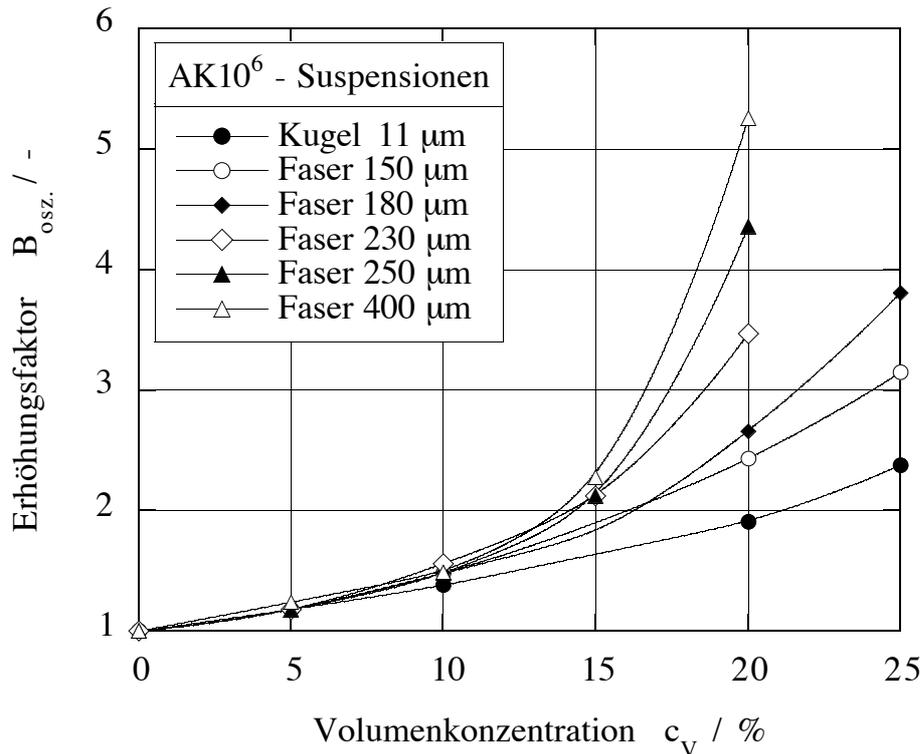


Abb. 7.17: Erhöhungsfaktor  $B_{osz.}$  von Fasersuspensionen unterschiedlicher mittlerer Faserlängen und einer Kugelsuspension

Wie in Kapitel 3 ausgeführt, versagt die Beziehung von *Brodnyan J. 1959* zur Beschreibung der relativen Viskosität von Fasersuspensionen, die Beziehung von *Hashin Z. 1974* erlaubt die Beschreibung der relativen Viskositäten bei verschwindenden Schergeschwindigkeiten (Nullviskositäten) und kleinen Konzentrationen ( $c_v \leq 5\text{vol}\%$ ) zufriedenstellend.

*Quemada D. 1976* hat mit Hilfe energetischer Betrachtungen eine Beziehung abgeleitet, die bei newtonschen Verhalten der Suspension anwendbar ist und im wesentlichen der Gleichung von *Maron S.H. und Pierce P.E. 1956* entspricht. *Kitano T., Kataoka T. und Shiroka T. 1981* haben die Anwendbarkeit der Gleichung von Maron und Pierce auf fasergefüllte Systeme erweitert, Gleichung (7.11).

$$\eta_R = \frac{1}{\left(1 - \frac{c_V}{A}\right)^2} \quad (7.11)$$

In Gleichung (7.11) bedeutet A nach:

<i>Maron, Pierce:</i>	Eine die Packungsgeometrie repräsentierende Konstante $c_0$
<i>Quemada:</i>	Die höchst mögliche Feststoffkonzentration für isochores Fließen $c_M$ (in der Literatur wird $c_M$ häufig mit etwa 0,7 angegeben)
<i>Kitano u.a.:</i>	Eine die Faserstruktur repräsentierende Konstante

Die relative Viskosität, gebildet mit den komplexen Viskositäten, ist keine Funktion der Frequenz. Eine Unterscheidung zwischen newtonschem und nichtnewtonischem Fließbereich bei der Bildung der relativen Viskosität ist somit nicht erforderlich und Beziehungen, die bei stetiger Scherung nur im newtonschen Bereich anwendbar sind, sollten bei oszillatorischen Scherdaten im gesamten Frequenzbereich Gültigkeit besitzen.

Dabei unberücksichtigt bleibt die andersartige Scherbeanspruchung der Probe. Partikel-Partikel-Wechselwirkungen sowie Orientierungsprozesse treten bei der oszillatorischen Scherung jedoch in geringem Maße bzw. nicht auf. Da der Strukturparameter in Gleichung (7.11) nach *Kitano u.a.* als Anpassungsparameter angesehen wird und die prinzipiellen Verläufe der relativen Viskositäten mit dem Füllgrad bzw. der Faserlänge bei stetiger und oszillatorischer Scherung identisch sind, sollte Gleichung (7.11) auf beide Versuchsarten anwendbar sein. Die Beschreibung der relativen komplexen Viskositäten der Fasersuspensionen aus Abbildung 7.17 durch Gleichung (7.11) ist in Tabelle 7.2 ausgeführt. Der Strukturparameter A ist durch Anpassung der Gleichung an den Erhöhungsfaktor bei  $c_V=20\%$  berechnet.

Tabelle 7.2: Vergleich der Erhöhungsfaktoren  $B_{osz.}$  mit den nach *Kitano T.*, *Kataoka T.*, *Shiroka T.* 1981 errechneten relativen Viskositäten

FG400	B	A	5%	10%	15%	20%	25%
/030; $\bar{l}_F = 150\mu\text{m}$	$B_{\text{Kitano}}$	0,5579	1,21	1,48	1,87	2,43	3,28
	$B_{osz.}$		1,18	1,48	1,90	2,43	3,15
/040; $\bar{l}_F = 180\mu\text{m}$	$B_{\text{Kitano}}$	0,5170	1,23	1,54	1,98	2,66	3,75
	$B_{osz.}$		1,18	1,48	1,82	2,66	3,81
/060; $\bar{l}_F = 230\mu\text{m}$	$B_{\text{Kitano}}$	0,4318	1,28	1,69	2,35	3,47	-
	$B_{osz.}$		1,18	1,56	2,12	3,47	-
/100; $\bar{l}_F = 250\mu\text{m}$	$B_{\text{Kitano}}$	0,3838	1,32	1,83	2,69	4,36	-
	$B_{osz.}$		1,18	1,48	2,12	4,36	-
/300; $\bar{l}_F = 400\mu\text{m}$	$B_{\text{Kitano}}$	0,3546	1,36	1,94	3,00	5,26	-
	$B_{osz.}$		1,24	1,49	2,28	5,26	-

Mit zunehmender Faserlänge wird der Strukturparameter kleiner. *Quemada D.* 1976 u. 1984 interpretiert den entsprechenden Parameter seiner Gleichung als maximale Volumenkonzentration für isochores Fließen. Es ist somit auch ein Parameter für Partikel-Partikel-Wechselwirkungen. Mit Abnahme des Parameters nehmen diese und/oder der Einfluß der Faserstruktur zu.

Insgesamt beschreibt die Beziehung nach *Quemada* die relativen Viskositäten der Glasfasersuspensionen zufriedenstellend. Signifikante Abweichungen treten mit zunehmender Faserlänge auf.

**Anmerkung:**

Die Ermittlung der relativen Viskositäten bzw. der Erhöhungsfaktoren von Fasersuspensionen aus kapillarrheometrischen Messungen zeigt signifikante Einflüsse der Düsengeometrie. In Abbildung 7.18a sind die Erhöhungsfaktoren von Glasfasersuspensionen - ermittelt aus Bagley- und Rabinowitsch-Weissenberg- korrigierten Fließkurven - dargestellt. Die verwendeten Fasern hatten eine Länge von  $\bar{l} = 270 \mu\text{m}$  und eine breite Faserlängenverteilung, wobei 99% der Fasern kürzer als 1 mm waren, vergleiche Kapitel 4. Die Erhöhungsfaktoren steigen systematisch mit abnehmendem Düsendurchmesser. Selbst beim Übergang von der 2 mm auf die 4 mm Düse wurde noch etwa eine Halbierung der Erhöhungsfaktoren festgestellt.

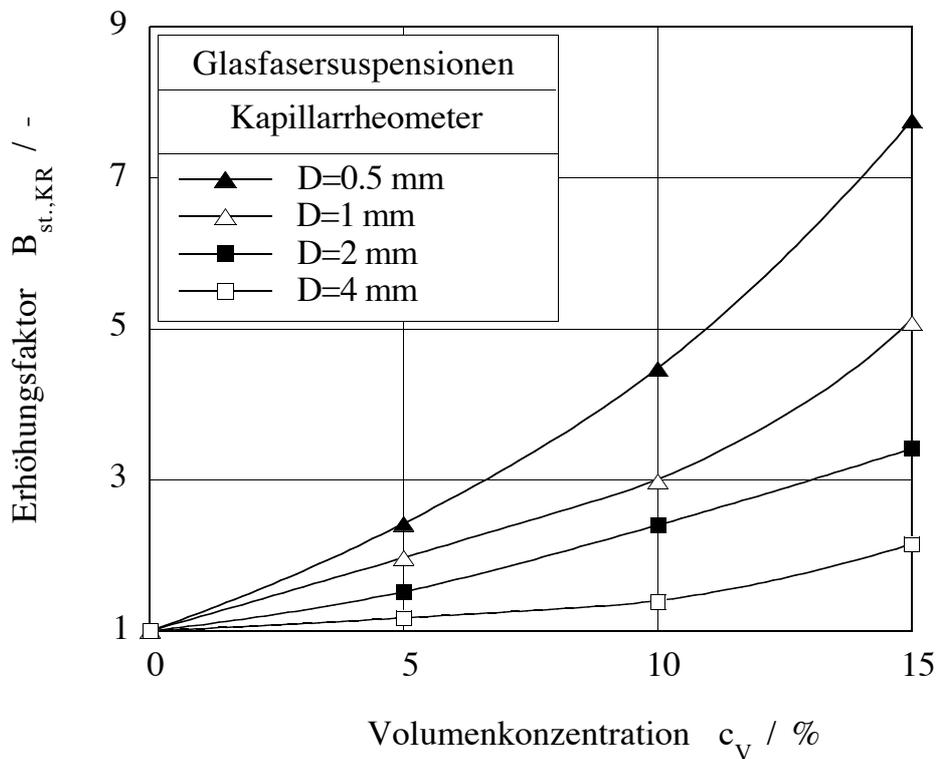


Abb. 7.18a: Erhöhungsfaktoren aus kapillarrheometrischen Messungen an Glasfasersuspensionen (AK10<sup>6</sup> / EC10N99)

Die Gründe für die geometrieabhängigen Viskositätsfunktionen von Fasersuspensionen aus kapillarrheometrischen Messungen liegen darin, daß die Fasersuspensionen nicht als Kontinuum behandelt werden können, wenn Geräteabmessungen

und Faserlängen in eine vergleichbare Größenordnung gelangen und somit die bei den zugrundegelegten Auswertgleichungen erforderlichen Randbedingungen verletzt sind.

Die Fasern führen bei kapillarrheometrischen Messungen zu zusätzlichen Druckverlusten. Die Druckverluste steigen für eine Suspension und konstanter Schergeschwindigkeit mit abnehmendem Düsendurchmesser (Abb. 7.18b) und steigender Volumenkonzentration (Abb. 7.18c). Ebenso steigt der Bagleydruck mit der Faserlänge.

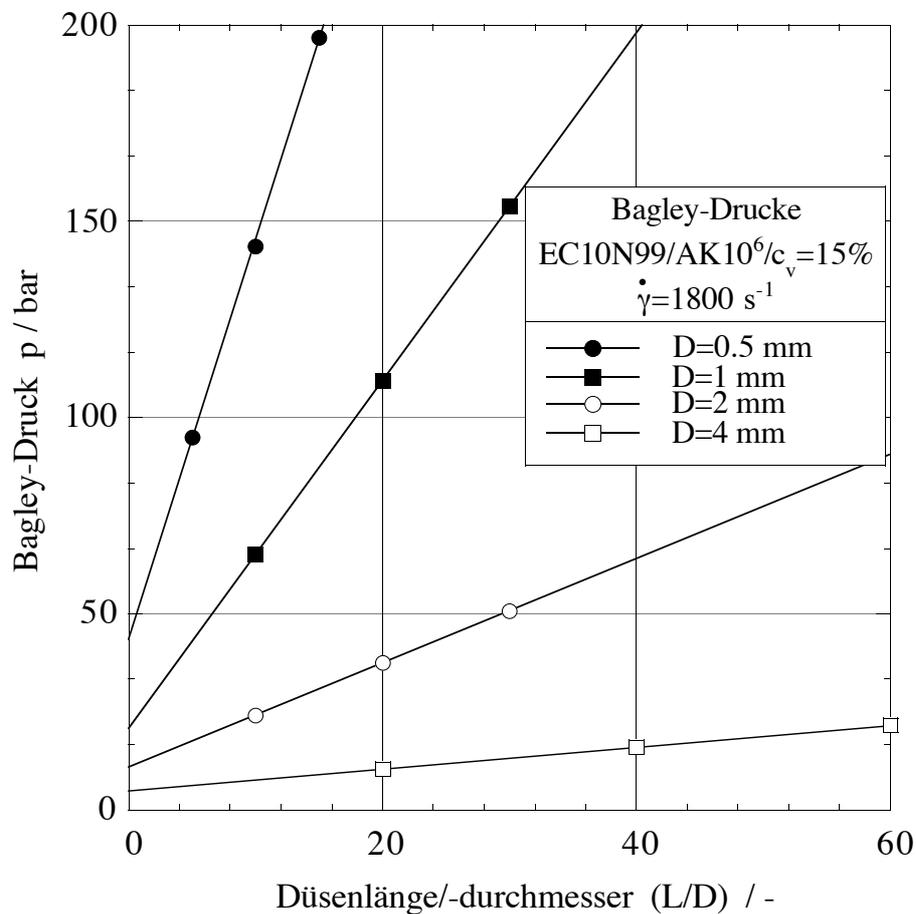


Abb. 7.18b: Bagley-Drucke (Ordinatenabschnitte) einer Fasersuspension (EC10N99 / AK10<sup>6</sup> / c<sub>v</sub>=15%) bei konstanter Schergeschwindigkeit und verschiedenen Düsendurchmessern

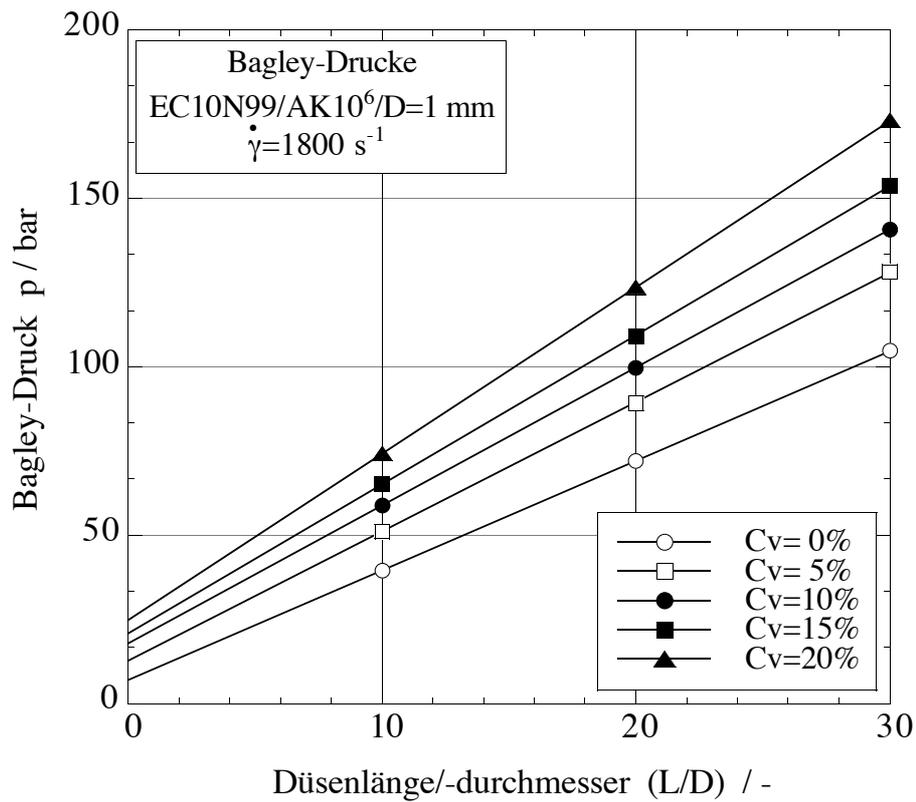


Abb. 7.18c: Bagley-Drucke (Ordinatenabschnitte) von Glasfasersuspensionen (EC10N99 / AK10<sup>6</sup>) verschiedener Volumenkonzentration und gleicher Schergeschwindigkeit

Ergebnisse aus kapillarrheometrischen Messungen an Fasersuspensionen sind somit immer in Verbindung mit der Gerätegeometrie zu interpretieren. "Wahre" Viskositäten von Fasersuspensionen sind mit Hilfe des Kapillarrheometers nicht zu ermitteln

### 7.5.3 Suspensionen mit kleinen Füllstoffpartikeln

Die relative Viskosität von Suspensionen mit kompakten Partikeln ist bis zu kleinen Partikelgrößen im Bereich dominierender Hydrodynamik ausschließlich eine Funktion des Füllgrades.

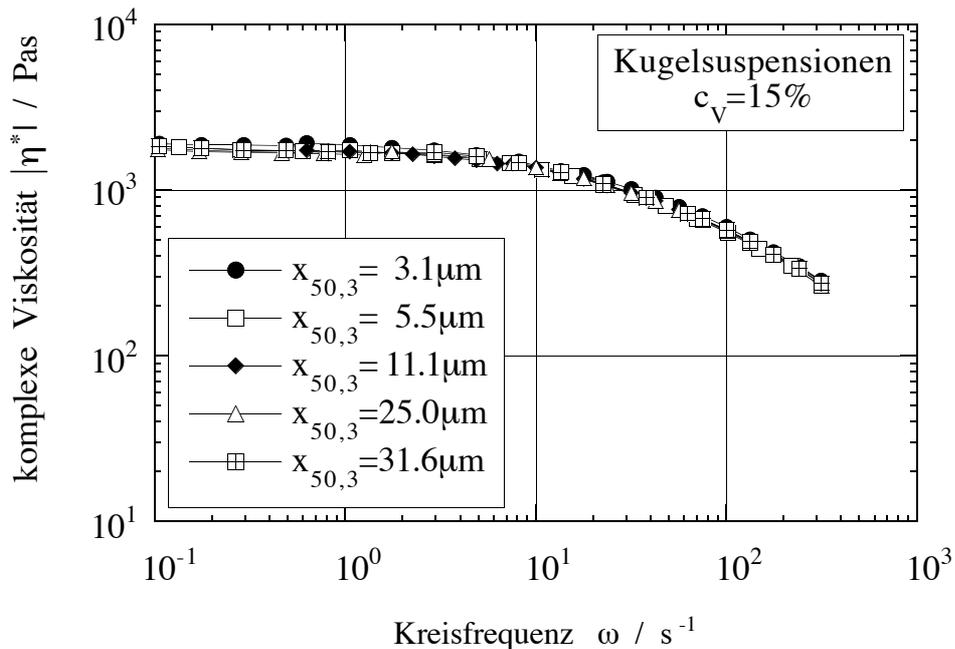


Abb. 7.19: Komplexe Viskositätsfunktionen von Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen verschiedener Füllstoffpartikelgrößen und identischer Volumenkonzentration

In den veröffentlichten Beziehungen zur Beschreibung der relativen Viskosität berücksichtigt nur *Sherman P. 1963* die Partikelgröße. Im Zuge steigenden allgemeinen Interesses am Verhalten kleinster Partikel wurden (erste) Untersuchungen an Suspensionen mit Füllstoffpartikelgrößen kleiner  $1\mu\text{m}$  durchgeführt. Als Füllstoffpartikeln wurden monodisperse Glaskugeln eingesetzt. Abbildung 7.20 bzw. 7.21 zeigen die Fließfunktionen  $\tau(\dot{\gamma})$  bzw. die Modulfunktionen  $|G^*(\omega)|$  von 15%-igen Glaskugelsuspensionen.

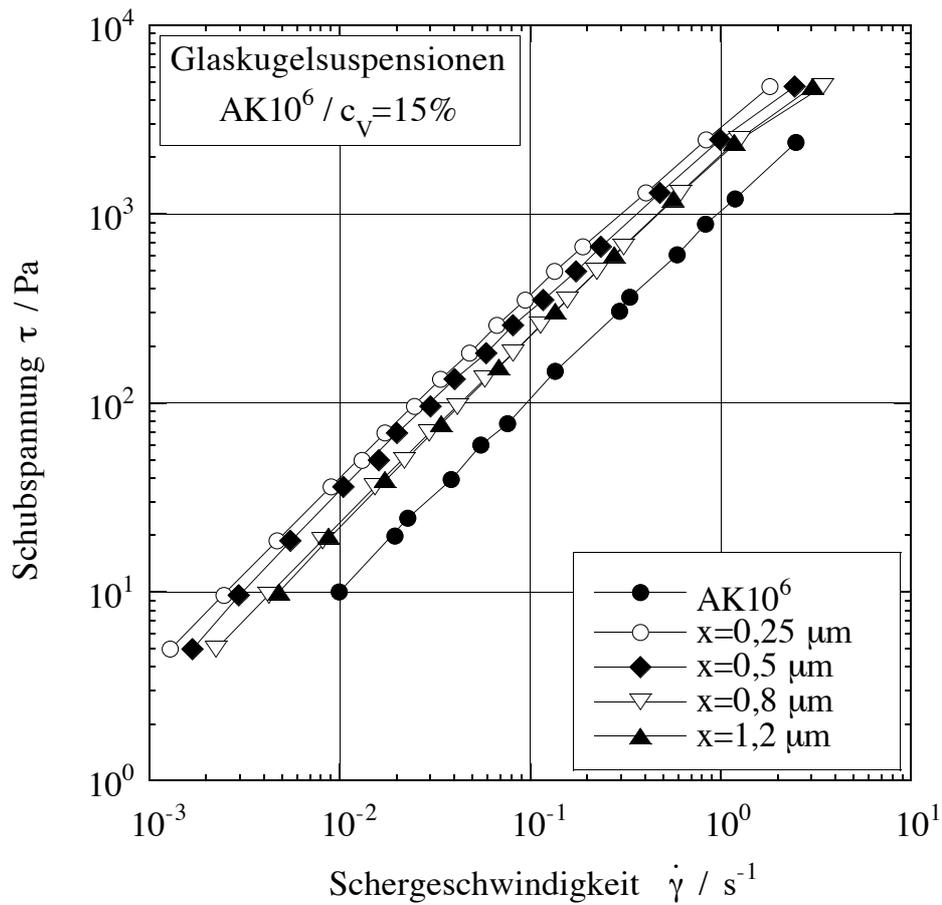


Abb. 7.20: Fließfunktionen von Glaskugelsuspensionen (c<sub>V</sub>=15%, AK10<sup>6</sup>)

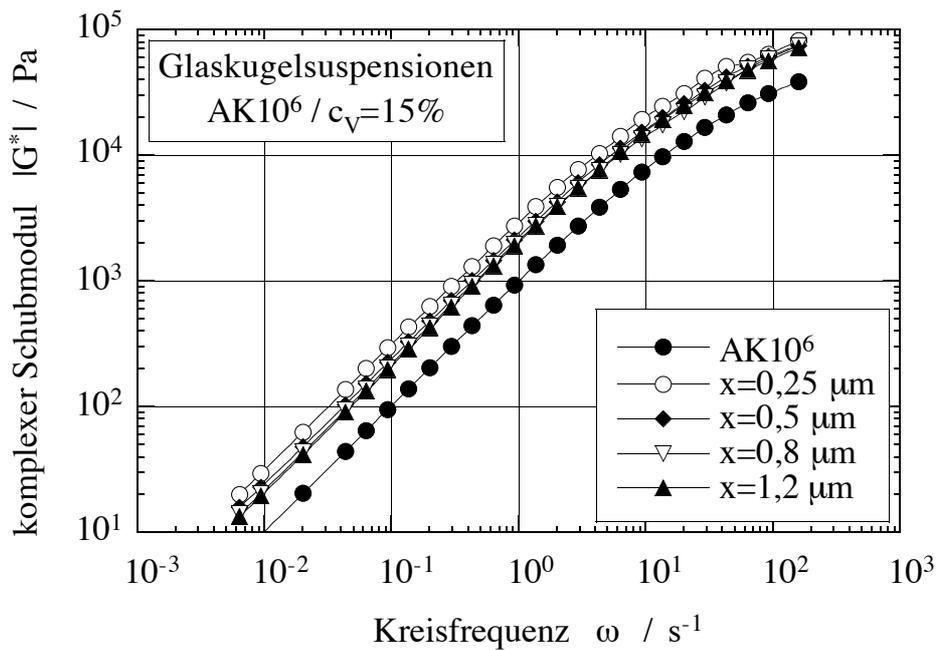


Abb. 7.21: Schubmodulfunktionen von Glaskugelsuspensionen (c<sub>V</sub>=15%, AK10<sup>6</sup>)

Sowohl bei stetiger als auch oszillatorischer Messung zeigen die Suspensionen über den gesamten Meßbereich eine Abhängigkeit der betrachteten Funktionen von der Partikelgröße. Die Fließ- und Modulfunktionen der 0,8µm bzw. 1,2µm Glaskugelsuspensionen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Die Funktionen der 0,25µm Suspension ist jedoch signifikant zu höheren Werten hin verschoben. Bei den 30%igen Suspensionen bestätigt sich dieses Ergebnis, vgl. Tabelle 7.3.

Tabelle 7.3: Erhöhungsfaktoren  $B_{OSZ}$  der Glaskugelsuspensionen verschiedener Partikelgrößen

Volumen- konzentration	Erhöhungsfaktoren $B_{OSZ}$					
	Partikelgröße $x/\mu\text{m}$					
	31,6	3,1	1,2	0,8	0,5	0,25
$c_v / \%$						
15	1,66	1,70	2,06	2,15	2,36	3,10
30	3,00	3,43	4,30	4,87	5,85	

Die, nach der Beziehung von *Quemada D. 1976*, ermittelten "maximalen Konzentrationen für isochores Fließen"  $c_M$  (Strukturparameter) sind in Tabelle 7.4 zusammengefaßt. Sie fallen mit abnehmender Partikelgröße. Mit fallender Partikelgröße steigt die spezifische Oberfläche des Füllstoffes ( $S_v \approx (1/x)$ ) und damit die oberflächenbedingten Partikel-Partikel-Wechselwirkungen sowie das immobilisierbare Volumen stark an. In Analogie zu der Interpretation der Fließvorgänge der Fasersuspensionen (Kapitel 7.4.2) geht auch hier eine Abnahme des Strukturparameters  $c_M$  mit einer Zunahme des Füllstoffeinflusses konform.

Tabelle 7.4: Strukturparameter  $c_M$  nach *Quemada D. 1976*, ermittelt aus den Erhöhungsfaktoren der 15%igen Glaskugelsuspensionen aus Tabelle 7.3

Partikelgröße $x/\mu\text{m}$	Strukturparameter $c_M$
1,2	0,495
0,8	0,472
0,5	0,430
0,25	0,347

Eine Darstellung der Erhöhungsfaktoren über der reziproken Partikelgröße (Spezifische Oberfläche) ergibt für die beiden Konzentrationen zwei Geraden, Abbildung 7.22.

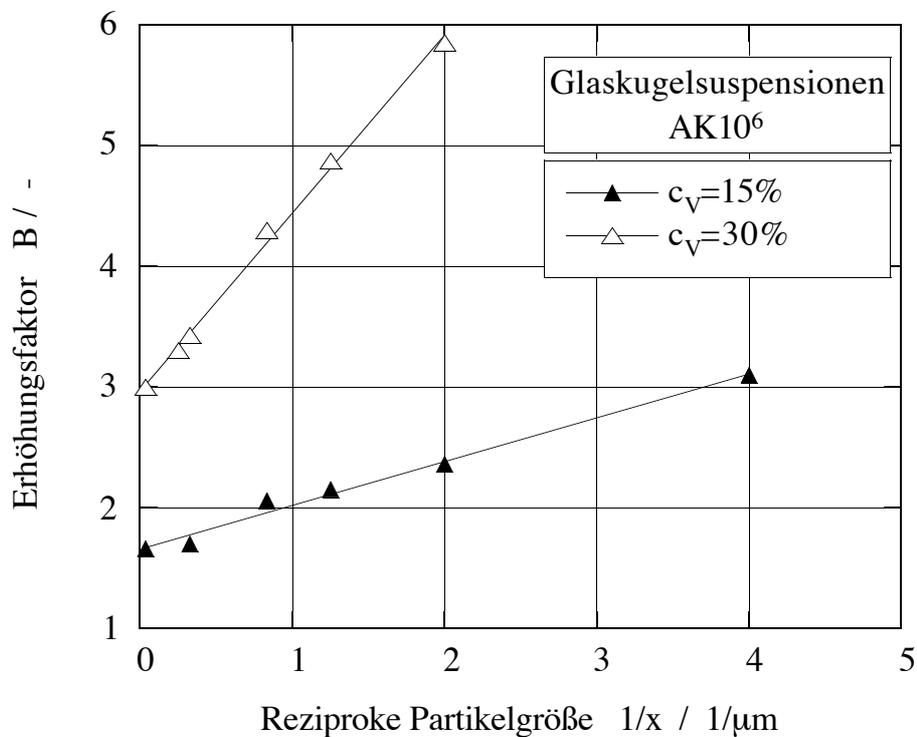


Abb. 7.22: Erhöhungsfaktor der Glaskugelsuspensionen aus Tabelle 7.3 in Abhängigkeit der reziproken Partikelgröße

Die Abhängigkeit der Erhöhungsfaktoren von der Partikelgröße läßt sich für die zwei Konzentrationen durch Gleichung (7.12) bzw. Gleichung (7.13) approximieren.

$$B = 1,66 + \frac{0,36}{x / \mu\text{m}} \quad \text{für } c_V=15\% \quad (7.12)$$

$$B = 3 + \frac{1,45}{x / \mu\text{m}} \quad \text{für } c_V=30\% \quad (7.13)$$

In der Literatur wird für die maximale Konzentration  $c_M$  in der Beziehung von *Quemada D. 1976* oft der Wert 0,7 empfohlen. Mit diesem Wert lassen sich beide Ordinatenabschnitte (vernachlässigbarer Einfluß der Partikelgröße) in Abbildung 7.22 beschreiben, Tabelle 7.5.

Tabelle 7.5: Ordinatenabschnitte der Erhöhungsfaktoren nach *Quemada D. 1976* aus Abbildung 7.22 ( $c_M=0,7$ )

Volumenkonzentration $c_V/\%$	Quemada	exp. Wert
15	1,62	1,66
30	3,06	3,00

Die Steigungen der Geraden (7.12) und (7.13) sind proportional  $c_V^2$ . Als Proportionalitätsfaktor errechnet sich für beide Kurven ungefähr 16. Normiert man die Konzentration auf die maximale Konzentration  $c_M$ , läßt sich die Abhängigkeit des Erhöhungsfaktors von der Volumenkonzentration und der Partikelgröße für die vermessenen Suspensionen mit Gleichung (7.14) beschreiben, Abbildung 7.23.

$$B = B_{\text{Quemada}} + K \cdot \frac{1}{x / \mu\text{m}} \cdot \left( \frac{C_V}{C_M} \right)^2 \quad (7.14)$$

mit:  $c_M=0,7$        $K=7,8$

## 7. Übertragung des Konzeptes der inneren Schergeschwindigkeit

Der Erhöhungsfaktor läßt sich somit in einen partikelgrößenunabhängigen Term (beschreibbar durch die Beziehung von *Quemada D. 1976*) und einen partikelgrößen- und konzentrationsabhängigen Term aufspalten, Abbildung 7.23.

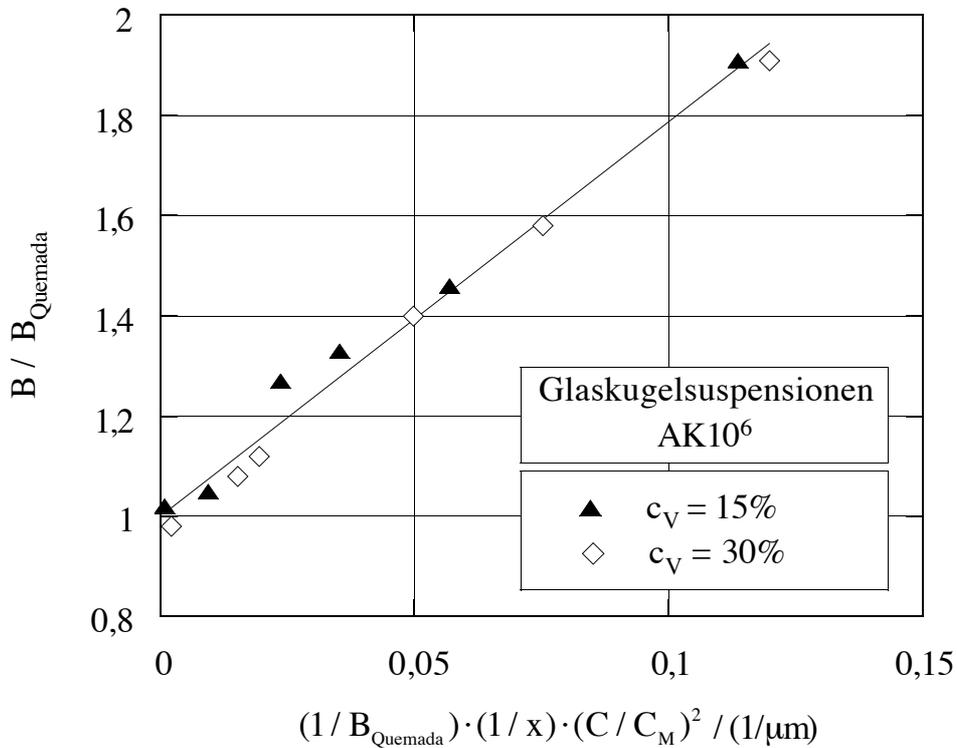


Abb. 7.23: Darstellung des Erhöhungsfaktors der Glaskugelsuspensionen nach Gleichung (7.14)

## 8. Modifikation der Cox/Merz-Beziehung

Die Anwesenheit starrer Füllstoffe wirkt sich auf die Schubspannungsfunktion  $\tau(\dot{\gamma})$  bzw. auf die Funktion des Betrages des komplexen Moduls  $|G^*(\omega)|$  auf verschiedene Weise aus. Die Fließkurven  $\tau(\dot{\gamma})$  der Suspensionen sind gegenüber der Fließkurve der Matrixflüssigkeit in Richtung kleinerer Schergeschwindigkeiten verschoben; die Modulkurven  $|G^*(\omega)|$  werden durch den Feststoff hingegen zu höheren Moduli verschoben. Abbildung 8.1 verdeutlicht diese verschiedene Auswirkung des Füllstoffes bei stetiger bzw. oszillatorischer Scherung am Beispiel einer Glaskugelsuspension ( $c_V = 20\%$ ,  $\bar{x} = 11,1 \mu\text{m}$ ). Dies kann, wie in den Kapiteln 3 bzw. 7 gezeigt, mit Hilfe des Konzeptes der inneren Schergeschwindigkeit erklärt werden.

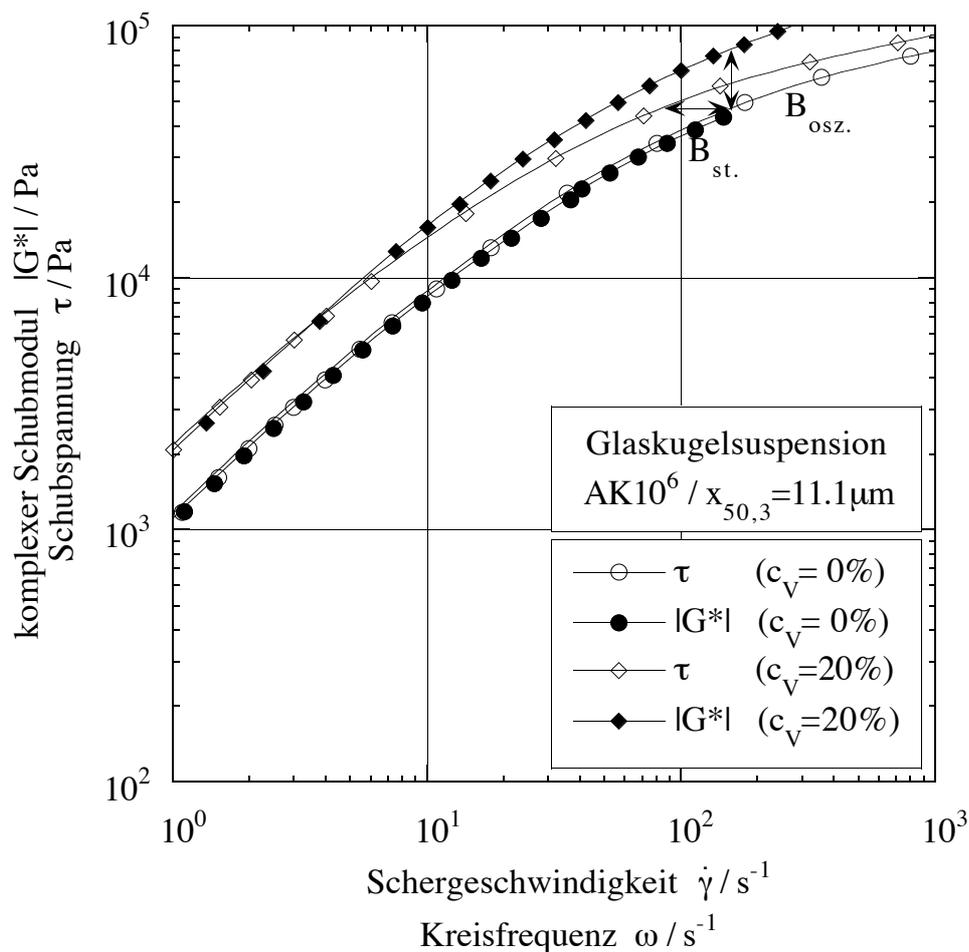


Abb. 8.1: Auswirkungen fester Füllstoffpartikeln auf die Schubspannungs- und die Modulfunktion

Die Kenntnis der Art des Einflusses des Füllstoffes auf die beiden Scherbeanspruchungen und die Identität des Betrages der Verschiebungsfaktoren (vergleiche Kapitel 7) erlauben die Formulierung einer modifizierten Cox-Merz-Beziehung, die das Fließverhalten der Suspensionen über den newtonschen Bereich hinaus beschreibt, Gleichung (8.1) bzw. (8.2).

$$\frac{|G^*(\omega)|}{B} = \tau(B \cdot \dot{\gamma} = \omega) \quad (8.1)$$

$$\frac{|\eta^*(\omega)|}{B} = \frac{\eta(B \cdot \dot{\gamma} = \omega)}{B} = \eta_{\text{red}} = \eta(\dot{\gamma})_{C_V=0} \quad (8.2)$$

In Abbildung 8.2 sind die reduzierten Viskositäten  $\eta(\dot{\gamma})/B$  und  $|\eta^*(\omega)|/B$  als Funktion der inneren Schergeschwindigkeit  $B \cdot \dot{\gamma}$  bzw. der Kreisfrequenz  $\omega$  für die Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen nach Gleichung (8.2) aufgetragen. Dabei handelt es sich um die bereits in den Kapiteln 6 und 7 zur Diskussion herangezogenen Modellsuspensionen.

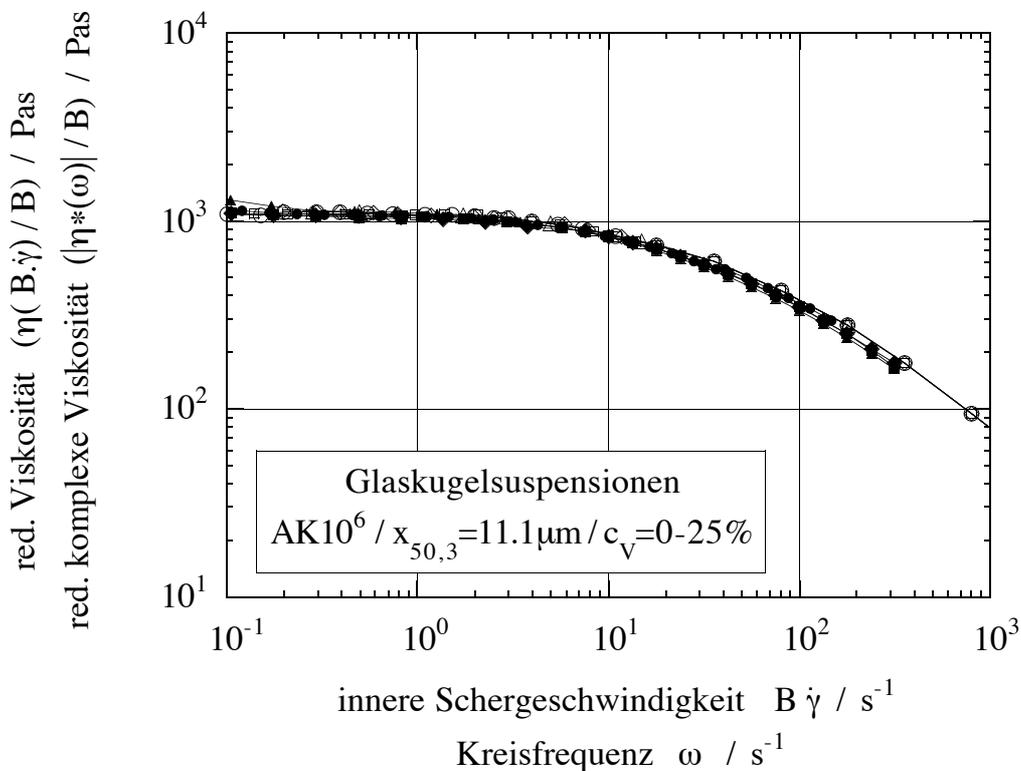


Abb. 8.2: Stationäre und komplexe Viskositätsfunktionen der Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen, dargestellt nach Gleichung (8.2)

## 8. Modifikation der Cox/Merz-Beziehung

---

Das Zusammenfallen der stationären und komplexen Viskositätsfunktionen, nicht nur im newtonischen, sondern auch im strukturviskosen Fließbereich, bestätigt die Anwendbarkeit von Gleichung (8.2), der modifizierten Cox/Merz-Beziehung, auf Suspensionen.

Diese modifizierte Cox/Merz-Beziehung beschreibt auch das Fließverhalten der reinen Flüssigkeiten, da sie für den Grenzfall  $B=1$  (reines Fluid) in die von Cox und Merz formulierte Form übergeht. Gleichung (8.2) ist somit auf Flüssigkeiten und Suspensionen anwendbar.

## 9. Untersuchungen zum linear-viskoelastischen Bereich viskoelastischer Fluide und deren Suspensionen

Schwingungsmessungen müssen, wie in Kapitel 2 bereits diskutiert, im sogenannten linear-viskoelastischen Bereich des Fließverhaltens durchgeführt werden. Ausschließlich Messungen aus diesem Bereich sind sinnvoll mit Ergebnissen anderer rheologischer Meßverfahren vergleichbar. Die Definition des linear-viskoelastischen Bereiches ( $\dot{\gamma} \approx \dot{\gamma}, \omega = \text{const.}$ ) sowie die Bestimmung desselben (Amplitudensweep) wurden ebenfalls bereits in Kapitel 2 vorgestellt.

### 9.1 Charakterisierung des linear - viskoelastischen Bereiches durch eine Deformationsamplitude

Üblicherweise wird der linear-viskoelastische Bereich mit Hilfe einer maximal zulässigen Deformationsamplitude eingegrenzt. Im Rahmen dieser Arbeit wird diese maximal zulässige Deformationsamplitude auch kritische Deformationsamplitude  $\dot{\gamma}_{\text{krit.}}$  genannt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum linear-viskoelastischen Bereich sollen an zwei Silikonölen (AK  $5 \cdot 10^5$  und AK  $10^6$ ) mit Nullviskositäten von ca. 500.000 mPas bzw. 1.000.000 mPas und darauf basierender Suspensionen diskutiert werden. Als Füllstoffe kamen Kalkstein, Quarzmehl, Glaskugeln sowie Glas- und Kohlefasern zum Einsatz; die Füllstoffkonzentration  $c_v$  wurde im Bereich  $0 \leq c_v \leq 25(35)\text{vol\%}$  variiert. Für diese Fluide und Suspensionen wurden die kritischen Deformationsamplituden  $\dot{\gamma}_{\text{krit.}}$  ermittelt.

### 9.1.1 Problematik bei der experimentellen Bestimmung der kritischen Deformationsamplitude

In Abbildung 9.1 sind die Beträge des komplexen Schubmoduls  $|G^*|$  in Abhängigkeit der Deformationsamplitude  $\gamma$  für das Silikonöl AK10<sup>6</sup> bei verschiedenen Kreisfrequenzen  $\omega$  dargestellt.

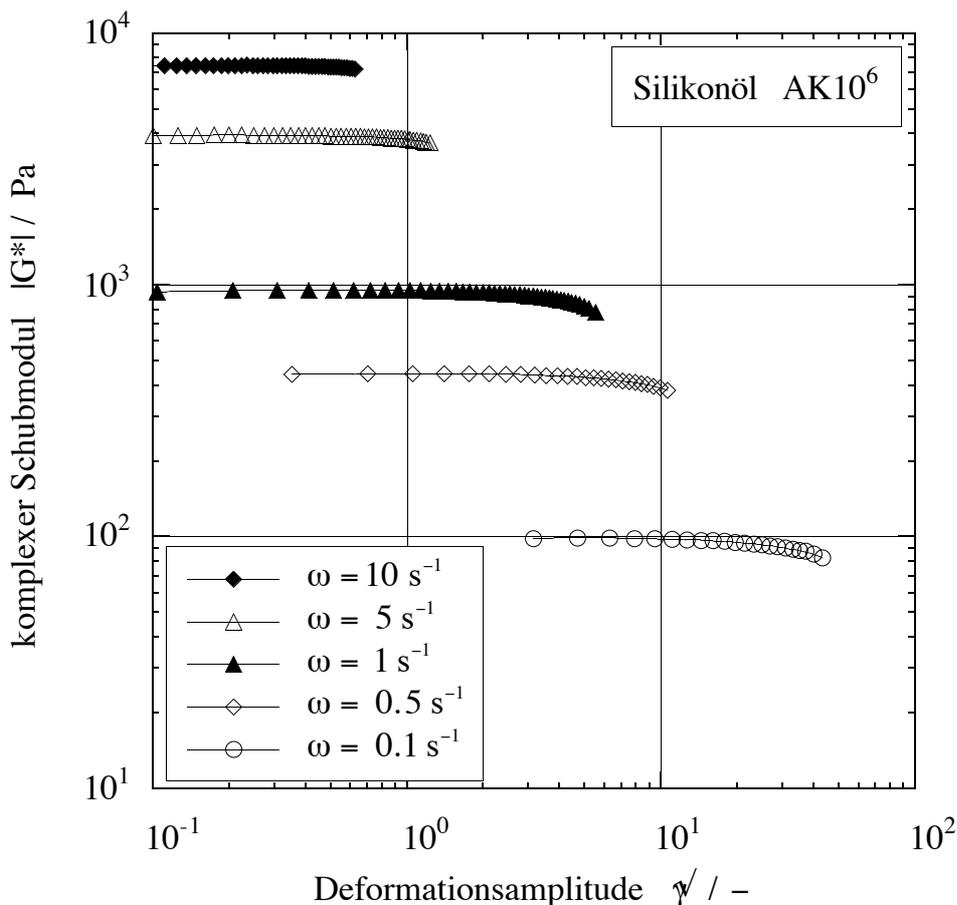


Abb. 9.1: Abhängigkeit des komplexen Schubmoduls von der Deformationsamplitude beim Silikonöl AK10<sup>6</sup>

Die einzelnen Amplitudensweeps ( $\omega = \text{const.}$ ) wurden jeweils bis zur Meßbereichsgrenze (Drehmomentlimitierung) durchgeführt. Aus Abbildung 9.2 ist zwar deutlich die "Eingrenzung" des linear-viskoelastischen Bereiches zu erkennen aber auch, daß wegen des schleichenden Übergangs in den nichtlinear-viskoelastischen Bereich keine scharfe "Grenze" detektiert werden kann. Deshalb wurden in Abbildung 9.2 dieselben Schubmodulverläufe auf ihre jeweiligen Plateauwerte bezogen linear dargestellt.

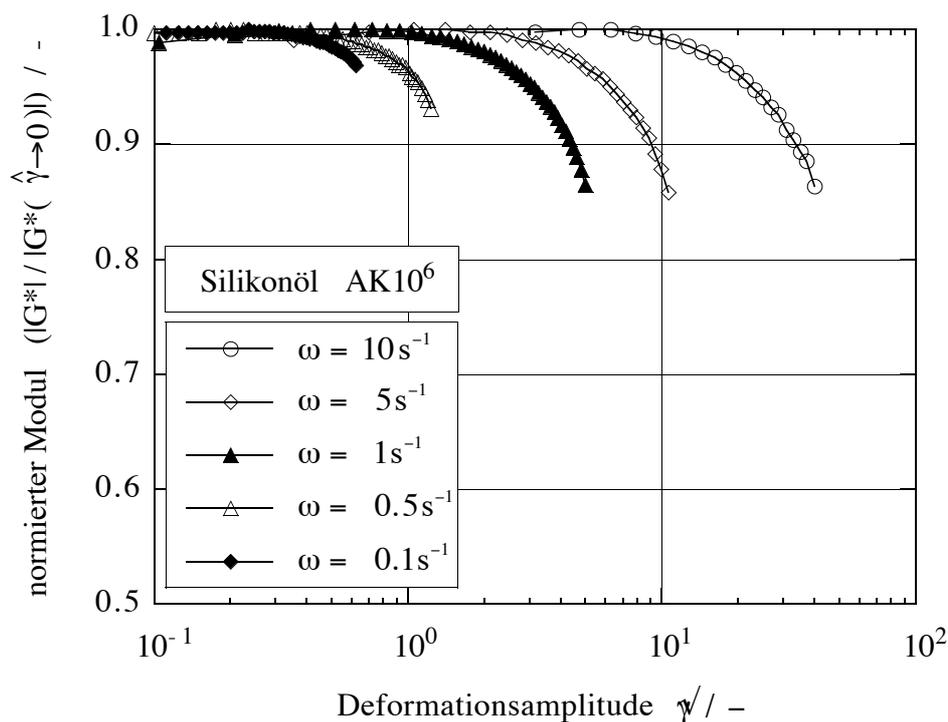


Abb. 9.2: Bezogene komplexe Schubmoduli in Abhängigkeit der Deformationsamplitude für das Silikonöl AK10<sup>6</sup>

In einer Darstellung entsprechend Abb. 9.2 wird die Begrenzung des linear-viskoelastischen Bereiches deutlicher:

Mit steigender Frequenz treten signifikante Abweichungen von der Proportionalität zwischen  $\gamma$  und  $\tau$  bei immer kleineren Amplituden auf. Die Moduli werden mit steigender Frequenz bei immer kleineren Amplituden Funktion der Amplitude selbst. Die Amplitude, bei der der linear-viskoelastische Bereich verlassen wird, nimmt zu hohen Frequenzen um Größenordnungen ab.

Es sind zwei Methoden vorstellbar, um bei dem schleichenden Übergang vom linear-viskoelastischen in den nichtlinear-viskoelastischen Bereich die kritische Deformationsamplitude  $\gamma_{\text{krit}}$  zu ermitteln:

1. Als kritische Amplitude wird der Schnittpunkt der Tangenten definiert, die zum einen an die Horizontale des Modulverlaufes im linear-viskoelastischen Bereich, zum anderen an den Abfall im nichtlinearen Bereich angelegt werden, vergleiche Abbildung 9.3. Diese Methode hat sich in der Praxis nicht bewährt. Die Gründe dafür liegen darin, daß der Verlauf der Moduli im nichtlinearen Bereich (mangels

ausreichendem Meßbereich) nur unzureichend dedektiert werden kann. Erschwerend kommt hinzu, daß, besonders bei kleinen Frequenzen, durch die dort großen Amplituden, Strömungsinstabilitäten auftreten. Dies führt zu einem steileren Abfall des Moduls. In der Summe führt das zu Fehlern bei der Bestimmung des Moduls und zu einer schlechten Reproduzierbarkeit.

2. Die alternative Methode zur Bestimmung der kritischen Deformationsamplitude  $\gamma_{\text{krit.}}$  ist die Festlegung einer zulässigen Abweichung des Moduls von seinem Plateauwert, vergleiche Abbildung 9.3. Diesem Wert wird die kritische Deformationsamplitude zugeordnet. Bei dieser Vorgehensweise treten die oben beschriebenen Fehlereinflüsse in den Hintergrund, da es nicht nötig ist, bis zu großen Amplituden zu messen. Die zulässige Abweichung vom Plateauwert wurde im Rahmen dieser Arbeit auf Werte von 2,5% oder 5% festgelegt, wobei sich eine zunehmende zulässige Abweichung in systematisch größeren kritischen Deformationsamplituden widerspiegelt. Höhere Abweichungen, wie z. B. 10%, konnten nicht gewählt werden, da diese in der Regel nicht auftraten. Sie sind im Sinne oben diskutierter Fehlereinflüsse auch nicht ratsam. Über- bzw. Unterfüllung des Kegel-Platte-Spaltens wirkt sich in einer vertikalen Verschiebung der Modulfunktionen aus, d.h. bei dieser Auswertemethode hat eine Fehlbefüllung keinen Einfluß auf die kritische Deformationsamplitude.

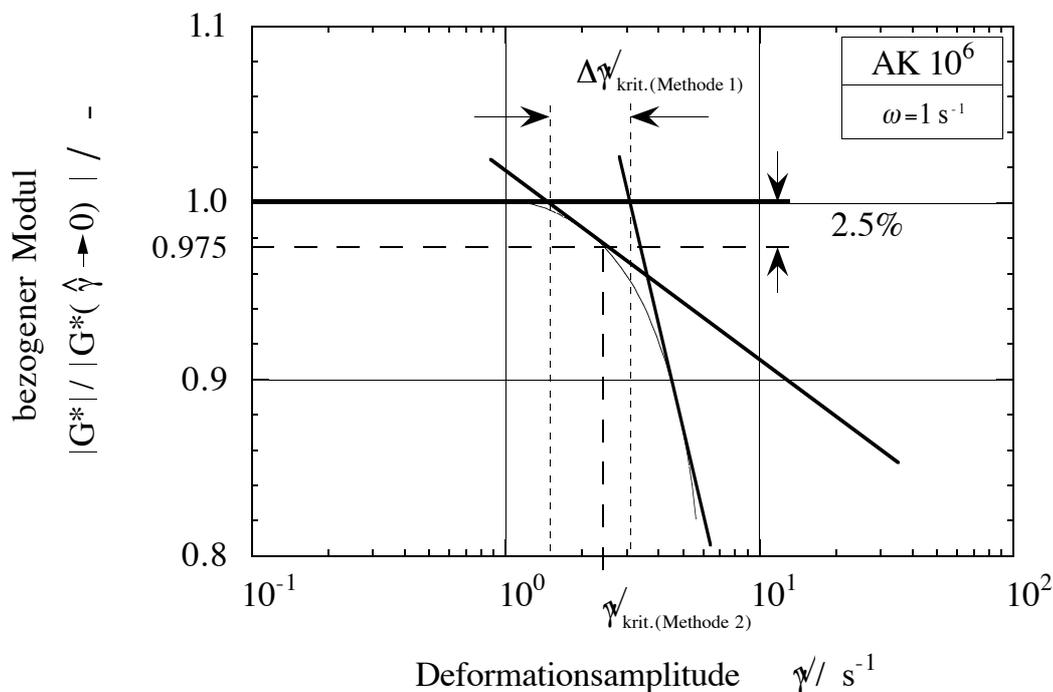


Abb. 9.3 Prinzipielle Möglichkeiten der experimentellen Ermittlung der kritischen Deformationsamplitude

In Tabelle 9.1 und Abbildung 9.4 sind die kritischen Deformationsamplituden der reinen Silikonöle AK5·10<sup>5</sup> und AK10<sup>6</sup> vergleichend dargestellt. Man erkennt, daß die kritischen Deformationsamplituden bei fester Frequenz etwa im umgekehrten Verhältnis zu den Nullviskositäten der Silikonöle stehen.

Tabelle 9.1: Kritische Deformationsamplituden der Silikonöle  
AK 10<sup>6</sup> und AK 5·10<sup>5</sup>

Kreisfrequenz $\omega / s^{-1}$	krit. Deformations- amplitude $\gamma_{krit.}$ AK 10 <sup>6</sup>	krit. Deformations- amplitude $\gamma_{krit.}$ AK 5·10 <sup>5</sup>	$\frac{\gamma_{krit.,AK10^6}}{\gamma_{krit.,AK5 \cdot 10^5}}$
42.80	0.09	0.12	0.75
29.20	0.10	0.17	0.59
13.50	0.19	0.27	0.70
6.28	0.30	0.53	0.57
4.28	0.42	0.76	0.56
2.92	0.53	1.09	0.48
1.35	1.24	2.01	0.62
0.63	2.34	3.30	0.71
0.43	3.46	6.51	0.53

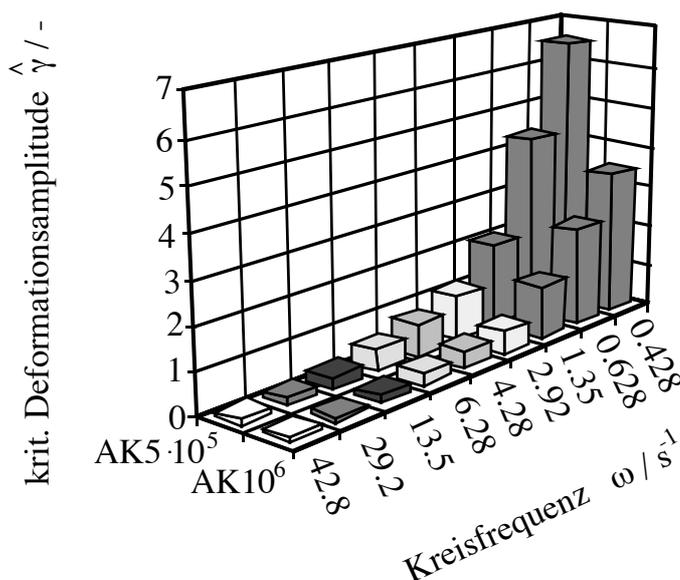


Abb. 9.4 Kritische Deformationsamplituden der reinen Silikonöle  
in Abhängigkeit der Kreisfrequenz

### 9.1.2 Kritische Deformationsamplituden reiner Fluide und Suspensionen

Noch "komplexer" werden die Probleme um die Einhaltung der Meßbedingungen zum linear-viskoelastischen Fließen bei Suspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten. Die kritischen Deformationsamplituden für eine Reihe von Kalkstein/Silikonöl (AK10<sup>6</sup>) - Suspensionen mit  $c_V = 5, 15$  und  $25 \text{ vol}\%$  sind im Vergleich zu den kritischen Amplituden des reinen Silikonöls in Abbildung 9.5 dargestellt.

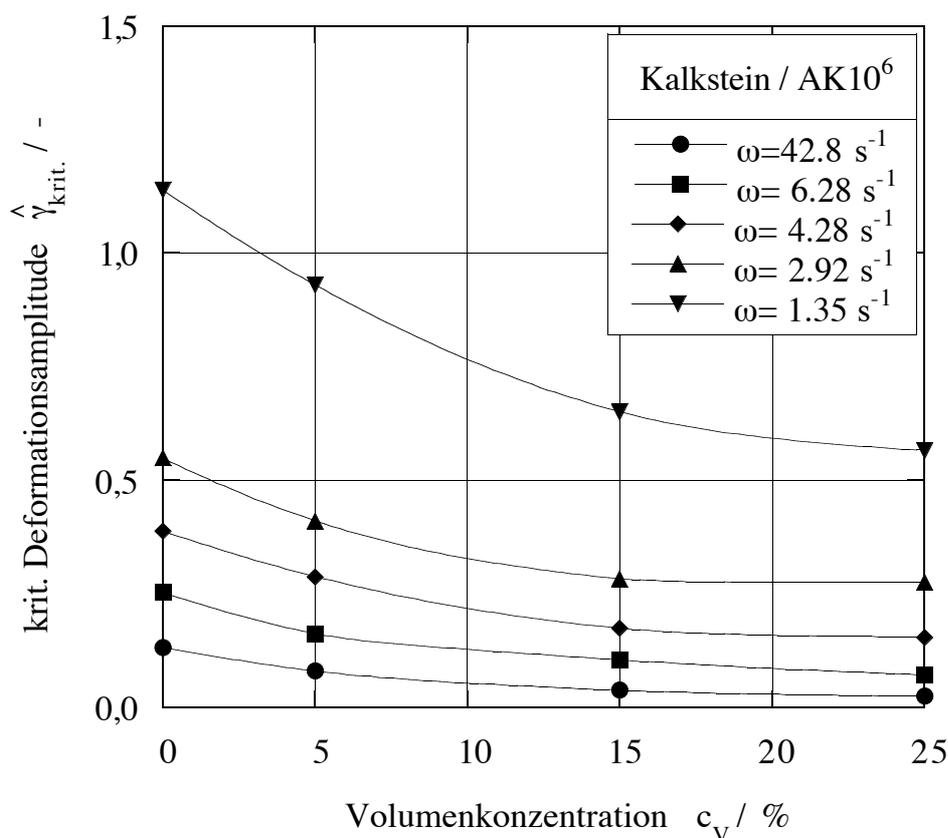


Abb. 9.5: Kritische Deformationsamplituden von Kalkstein/Silikonöl - Suspensionen

Neben der, bereits von der reinen Flüssigkeit bekannten, Abnahme der kritischen Deformationsamplitude mit steigender Frequenz nehmen die kritischen Deformationsamplituden der Suspensionen zusätzlich mit steigender Volumenkonzentration des Füllstoffes ab. Qualitativ gleiche Abhängigkeiten wurden bei der Untersuchung von Quarzmehl- und Glasfaser-Suspensionen gefunden, Abbildung 9.6 und Abbildung 9.7.

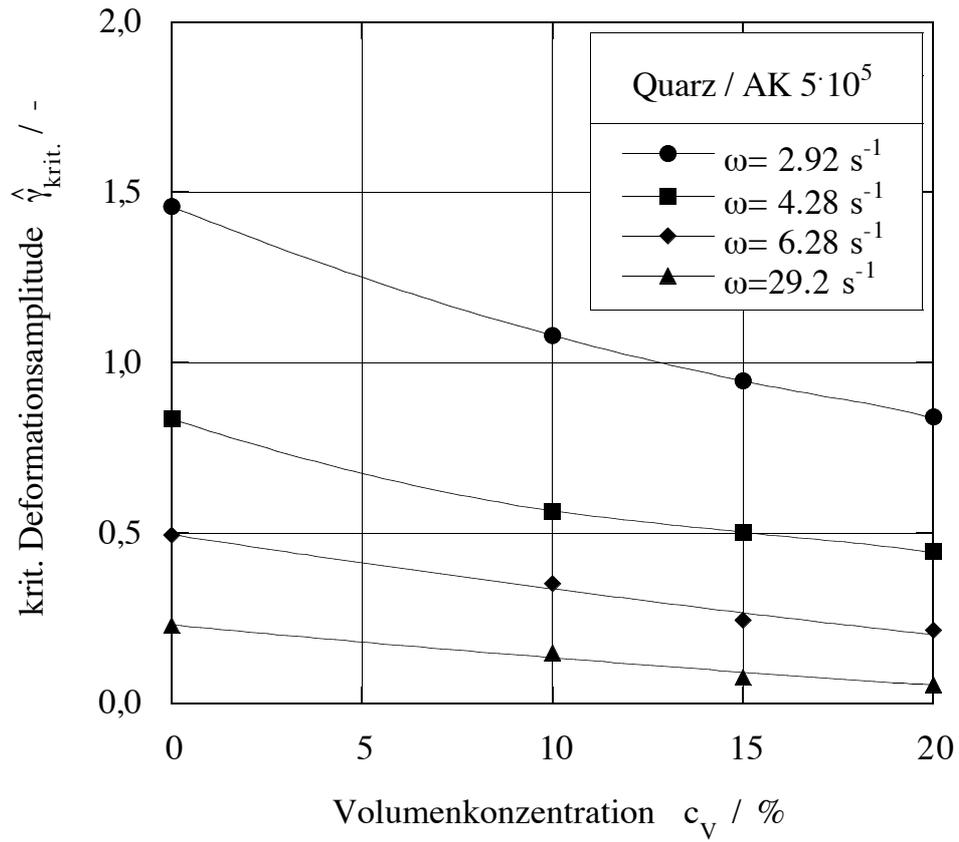


Abb. 9.6: Kritische Deformationsamplituden von Quarzmehl/Silikonöl - Suspensionen

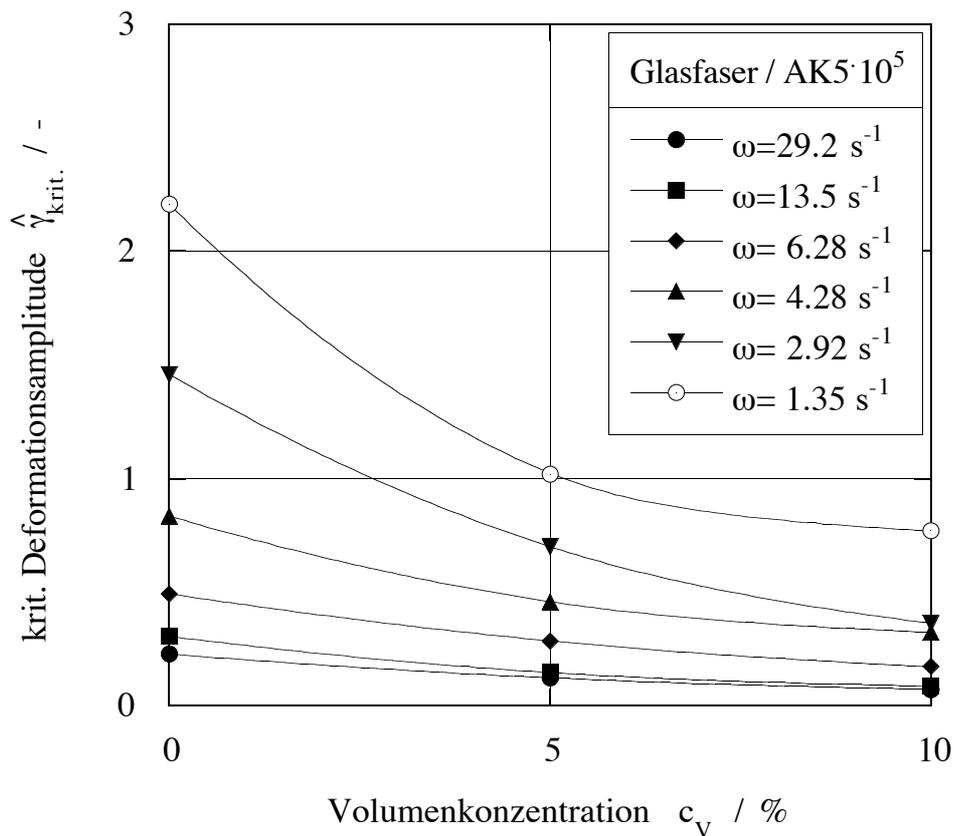


Abb. 9.7: Kritische Deformationsamplituden von Glasfaser/Silikonöl-Suspensionen.

Neben der Abhängigkeit der kritischen Deformationsamplitude von der Frequenz und der Volumenkonzentration hat darüber hinaus die Art des Füllstoffes einen Einfluß auf die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches, siehe Abbildung 9.8. Ein Vergleich der kritischen Deformationsamplituden von Kalkstein-, Quarzmehl- und Glasfaser/Silikonöl ( $AK5 \cdot 10^5$ ) -Suspensionen bestätigt, daß vor allem die Partikelform und eventuell auch Partikelgröße und Oberflächenbeschaffenheit einen Einfluß auf die Grenze des linear-viskoelastischen Fließens haben. Eindeutig nachgewiesen werden konnte die Abnahme der kritischen Deformationsamplitude mit steigender Faserlänge, *Sgodzaj U. 1995*.

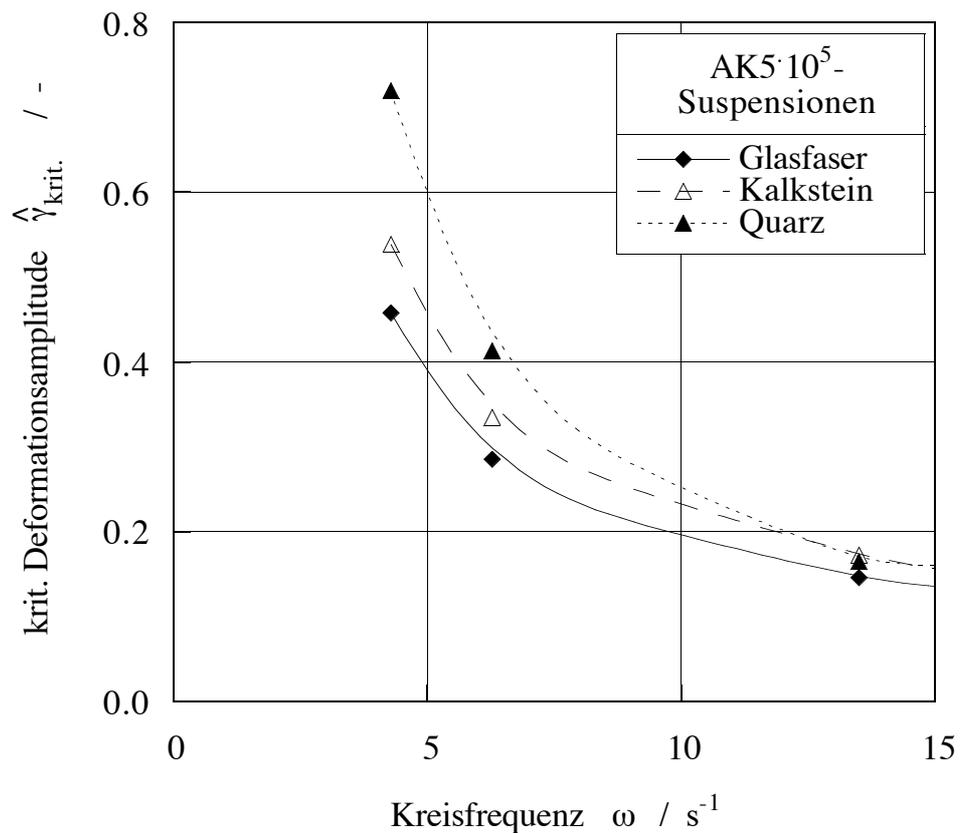


Abb. 9.8: Vergleich der kritischen Deformationsamplituden verschiedener Suspensionen gleicher Volumenkonzentration ( $c_v = 5\%$ ).

### Praktische Bedeutung der Charakterisierung des linear - viskoelastischen Bereiches durch eine kritische Deformationsamplitude

Zur Ermittlung der Frequenzabhängigkeit der rheologischen Größen aus dem Schwingversuche, z.B. der komplexen Viskositätsfunktion  $\eta^*(\omega)$ , siehe Gleichung (9.1), wird ein vorgegebener Frequenzbereich  $\omega_{\min} \leq \omega \leq \omega_{\max}$  schrittweise bei konstanter Deformationsamplitude durchfahren (Frequenzsweep).

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{|G^*(\omega)|}{\omega} \quad (9.1)$$

Aus den Abbildungen 9.1 und 9.2 ergibt sich, daß dazu die maximal zulässige Deformationsamplitude mit der höchsten Frequenz  $\omega_{\max}$  ermittelt werden muß. Diese, dann äußerst kleine Amplitude, führt bei niedrigen Frequenzen zu sehr geringen Schubspannungen, die von vielen Rheometern nicht oder nur mit erheblichen Meßfehlern detektiert werden können. Falls diese Problematik überhaupt erkannt wird, bleibt als Ausweg häufig nur die Aufteilung des Frequenzbereiches in mehrere Abschnitte. In der Praxis bleibt dieses Problem jedoch häufig unerkannt, was unter anderem zur Aussage führt, daß die Cox/Merz-Beziehung (in ihrer Originalformulierung) auf Suspensionen anwendbar ist, vergleiche Kapitel 6.

Konsequenz dieser Untersuchungen ist, daß bei der Charakterisierung der Grenze des linear-viskoelastischen Materialverhaltens durch eine kritische Deformationsamplitude, diese kritische Deformationsamplitude für jede einzelne Suspension und Frequenz explizit experimentell ermittelt werden muß. Dies bedeutet einen erheblichen Aufwand.

### 9.2 Charakterisierung des linear - viskoelastischen Bereiches durch eine Schubspannung

Messungen der Fließfunktionen  $\tau(\dot{\gamma})$  von strukturviskosen Flüssigkeiten, wie z. B. hochmolekulare Silikonöle, zeigen, daß diese Fließfunktionen vom newtonschen Fließverhalten abweichen, wenn die durch stetige Scherung erzeugte Schubspannung eine Grenze übersteigt. Dies führt zu Überlegungen, ob die Einschränkung des linear-viskoelastischen Bereiches bei der schwingenden Scherung nicht besser mit Hilfe einer kritischen Schubspannung  $\tau_{\text{krit.}}$  als mit einer kritischen Deformationsamplitude  $\dot{\gamma}_{\text{krit.}}$  charakterisiert werden kann.

#### 9.2.1 Kritische Schubspannungen der reinen Matrixfluide

Für die Silikonöle AK5 $\cdot 10^5$  und AK10 $^6$  wurden die an den "Grenzen" des linear-viskoelastischen Bereiches, also die bei den kritischen Deformationsamplituden  $\dot{\gamma}_{\text{krit.}}$  auftretenden Schubspannungen ermittelt. Bei einer oszillatorischen Scherung ist die maximal auftretende Schubspannung, die Schubspannungsamplitude, das Produkt aus Deformationsamplitude und Betrag des komplexen Schubmoduls, Gleichung (9.2).

$$\tau = \gamma \cdot |G^*(\omega)| \quad (9.2)$$

In einer doppelt-logarithmischen Darstellung des Betrages des komplexen Schubmoduls über der Deformationsamplitude sind Linien konstanter Schubspannungsamplituden Linien mit der Steigung minus Eins. Abbildung 9.9 zeigt die, zu den kritischen Deformationsamplituden gehörenden, Moduli für verschiedene Frequenzen in Abhängigkeit der kritischen Deformationsamplitude für die reinen Silikonöle (AK5·10<sup>5</sup> und AK10<sup>6</sup>).

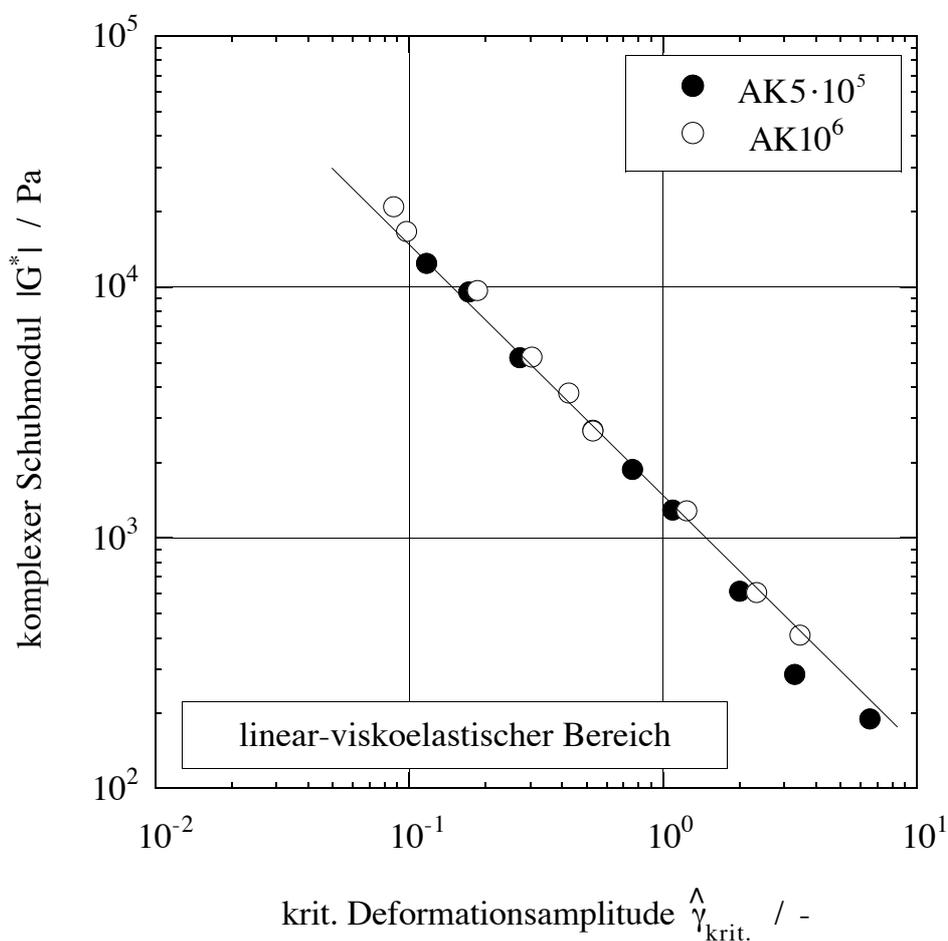


Abb. 9.9: Komplexe Moduli  $|G^*|_0$  in Abhängigkeit der kritischen Deformationsamplituden  $\hat{\gamma}_{krit.}$  für die Silikonöle AK5·10<sup>5</sup> und AK10<sup>6</sup>

Die Punkte liegen auf einer Geraden mit der Steigung minus Eins; das Produkt aus dem Betrag des komplexen Moduls  $|G^*(\omega)|$  und der kritischen Deformationsampli-

tude  $\gamma_{\text{krit.}}(\omega)$  ist für jede Kreisfrequenz  $\omega$  identisch gleich. Für jedes der beiden reinen Silikonöle ( $AK5 \cdot 10^5$  und  $AK10^6$ ) läßt sich somit die Eingrenzung des linearen Bereiches unabhängig von der Frequenz durch eine einzige kritische, d.h. maximale Schubspannung beschreiben. Für die untersuchten Silikonöle erweist sich diese kritische Schubspannung als übereinstimmend, vergleiche Kapitel 9.2.3. Diese Grenzscherbeanspruchung ist für alle Frequenzen gültig und kann in einem einzigen "Schubspannungssweep" ermittelt werden.

### 9.2.2 Kritische Schubspannungen von Suspensionen

Die Schubspannungsfunktionen  $\tau(\gamma)$  von Suspensionen sind gegenüber der Schubspannungsfunktion der reinen Matrixflüssigkeit entlang der Schergeschwindigkeitsachse zu kleineren Werten hin verschoben. Dieses Fließverhalten von Suspensionen kann mit dem "Konzept der schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit" (*Gleißle, W., Baloch, M.K. 1984, Ohl, N. 1991., Windhab, E. 1985*) beschrieben werden, Kapitel 3.

Die Übertragung dieses Konzeptes auf die oszillatorische Scherbeanspruchung (*Gleißle, W., Hochstein, B. 1994*) ergab, daß bei konstanter Kreisfrequenz  $\omega$  der Füllstoff in der Suspension eine Erhöhung des Betrages des komplexen Schubmoduls  $|G^*(\omega)|$  bewirkt. Der Betrag des Erhöhungsfaktors  $B_{\text{osz.}}$  entspricht bei gleichem Füllstoff und gleichem Füllgrad dem Erhöhungsfaktor  $B_{\text{st.}}$  aus der stetigen Scherbeanspruchung, Kapitel 8.

Für die Eingrenzung des linear-viskoelastischen Bereiches von Suspensionen kann damit folgende Überlegung angestellt werden:

Zur Erzielung derselben maximalen Schubspannung wie in der reinen Flüssigkeit ist bei der Suspension eine kleinere "äußere" oder makroskopische Deformationsamplitude  $\gamma_m$  erforderlich, da die "innere" Deformationsamplitude  $\gamma_i$  durch den Füllstoff erhöht wird. Die Schubspannung ergibt sich somit zu:

$$\begin{aligned}\tau_{\text{Susp.}} &= \gamma_i \cdot |G^*(\omega)| \\ &= B_{\text{osz.}} \cdot \gamma_m \cdot |G^*(\omega)|\end{aligned}\tag{9.3}$$

Entspricht die "innere" Deformationsamplitude in der Suspension der Deformationsamplitude des reinen Fluids, wird bei gleicher Frequenz im reinen Fluid und in der Suspension die gleiche maximale Schubspannung induziert. Bestimmt die Matrixflüssigkeit auch die "Grenze" des linearen Bereiches der Suspension (vernachlässigbare Partikel-Partikel-Wechselwirkungen angenommen), wird der linear-viskoelastische Bereich bei der Suspension dann verlassen, wenn die innere Deformationsamplitude der Matrixflüssigkeit zwischen den Partikeln die kritische Deformationsamplitude des reinen Fluids erreicht. Damit sind aber auch nach Gleichung (9.3) die induzierten Spannungen im Fluid und in der Suspension am Übergang vom linearen zum nichtlinearen Fließbereich gleich.

### 9.2.2.1 Kritische Schubspannungen von Suspensionen kompakter Füllstoffe

In den Abbildungen 9.10 und 9.11 sind für Glaskugel- und Kalksteinsuspensionen auf Basis des Silikonöls AK5·10<sup>5</sup> die komplexen Moduli als Funktion der kritischen Deformationsamplitude dargestellt. Nicht nur für das reine Silikonöl, sondern für alle damit formulierten Suspensionen eines Füllstoffes ist die Eingrenzung des linear-viskoelastischen Bereiches durch eine einzige, kritische Schubspannung (Gerade mit Steigung minus Eins) beschreibbar. Diese kritische Schubspannung ist unabhängig von der Frequenz und unabhängig von der Volumenkonzentration des Füllstoffes.

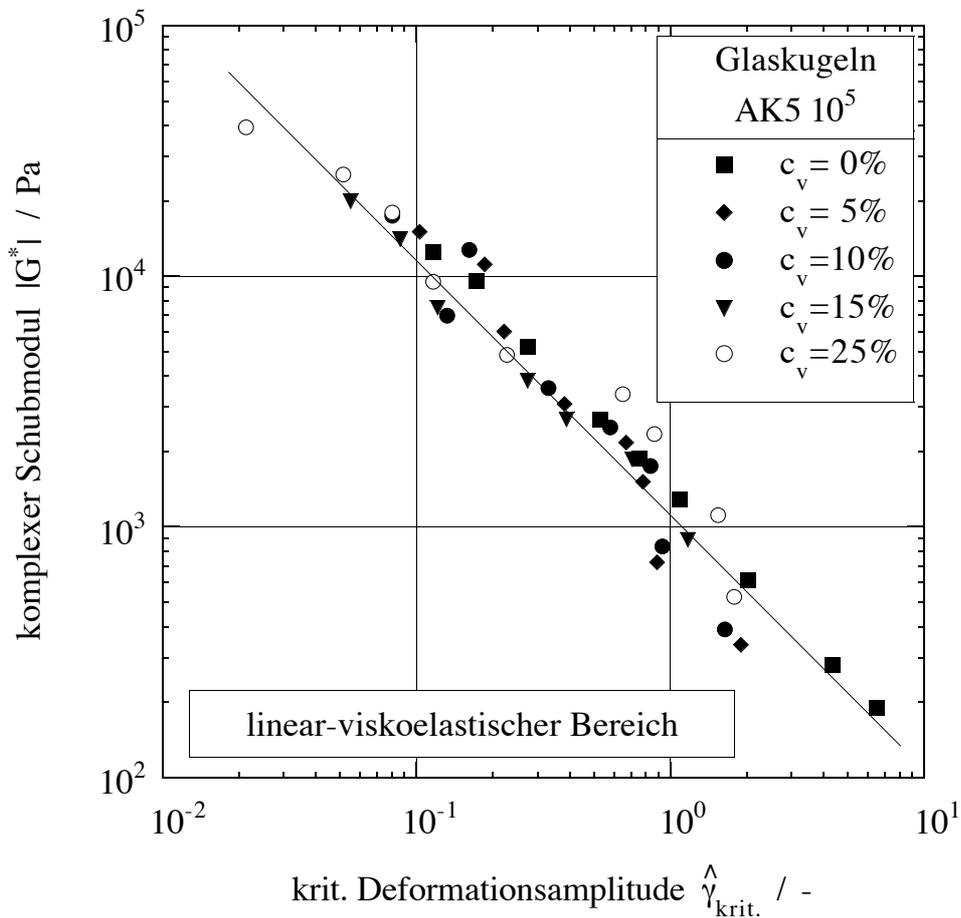


Abb. 9.10: Linear-viskoelastischer Bereich von Glaskugel/Silikonöl - Suspensionen.

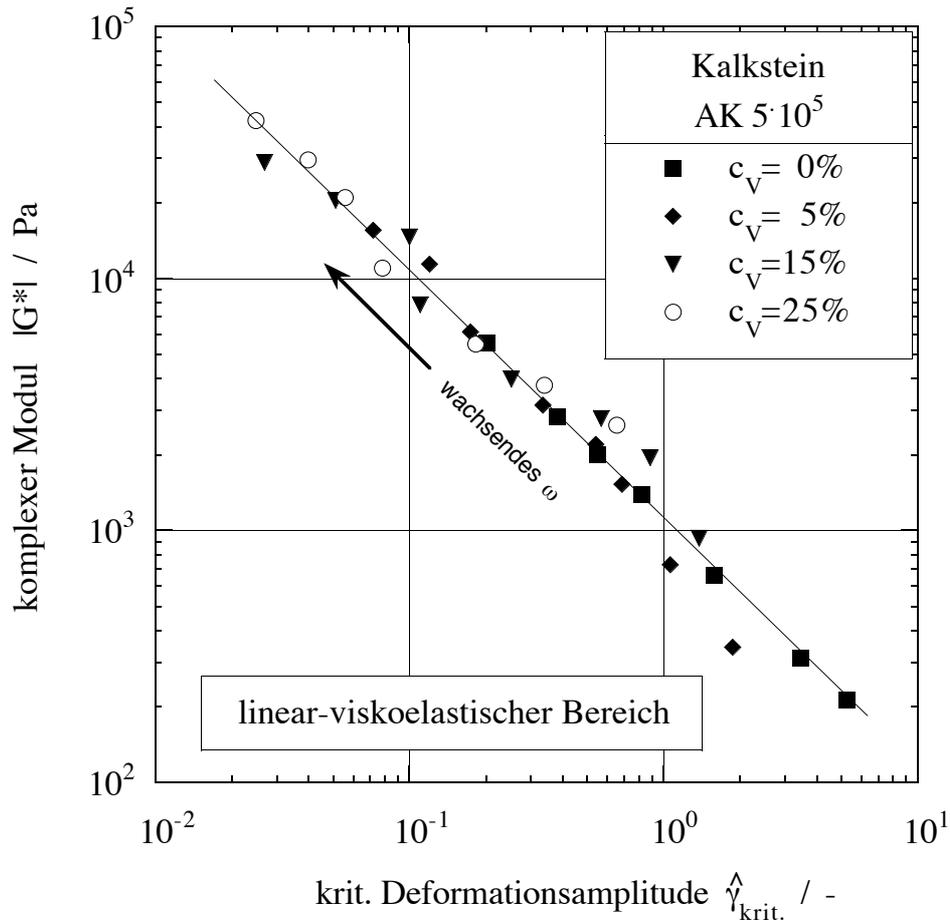


Abb. 9.11: Linear-viskoelastischer Bereich von Kalkstein/Silikonöl-Suspensionen

Vergleicht man die kritische Schubspannung der reinen Matrixflüssigkeit  $\tau_{krit.,M}$  mit den kritischen Schubspannungen der mit dieser Matrixflüssigkeit formulierten Suspensionen  $\tau_{krit.,Susp.}$ , so stellt man fest, daß diese denselben Wert haben, Gleichung (9.4).

$$\tau_{krit.,M} = \tau_{krit.,Susp.} \quad (9.4)$$

Somit ist die kritische Schubspannung, die den linear-viskoelastischen Fließbereich bestimmt, alleine vom Matrixfluid vorgegeben.

Dies steht in Übereinstimmung mit den Vorstellungen der schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit bzw. inneren Scherdeformation.

Ermittelt man die bei den kritischen Scherdeformationen  $\gamma_{\text{krit.}}$  auftretende Schubspannung  $\tau_{\text{krit.}}$ , so stellt man fest, daß - unabhängig von der Frequenz - die obere Eingrenzung des linear-viskoelastischen Bereiches durch einen einzigen Schubspannungswert gekennzeichnet wird. Derselbe Schubspannungswert begrenzt auch das linear-viskoelastische Schwingungsverhalten aller auf dieser Matrixflüssigkeit basierenden Suspensionen mit kompakten Füllstoffen bei allen Feststoffkonzentrationen. Die Obergrenze des linear-viskoelastischen Fließens kann mit einem einzigen Zahlenwert angegeben werden.

**Es gibt offensichtlich keine kritische Deformationsamplitude,  
sondern eine kritische Schubspannung!**

### 9.2.2.2 Kritische Schubspannungen von Fasersuspensionen

Abweichend von den Suspensionen mit kompakten Füllstoffen läßt sich bei Fasersuspensionen die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches nicht mehr einheitlich mit einer einzigen kritischen Schubspannungsamplitude  $\gamma_{krit.}$  charakterisieren. In Abbildung 9.12 sind die Plateauwerte der komplexen Moduli als Funktion der kritischen Deformationsamplituden für Glasfaser/Silikonöl-Suspensionen dargestellt. Die Volumenkonzentration variiert dabei bis 15%, die Fasern haben eine mittlere Länge (Zahlenmittel) von ca. 270  $\mu\text{m}$ .

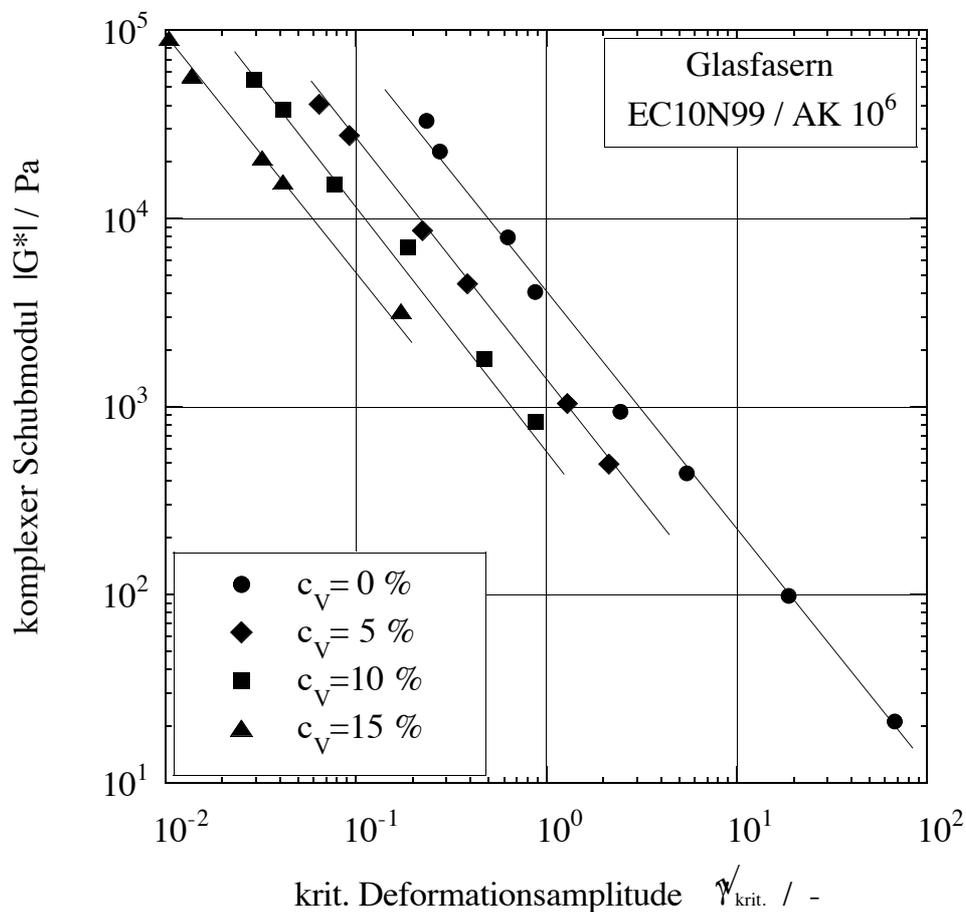


Abb. 9.12: Linear-viskoelastische Bereiche von Glasfaser/Silikonöl-Suspensionen

Die zu einer Suspension gehörenden Wertepaare lassen sich, wie bei den Suspensionen mit kompakten Füllstoffen, gut mit einer Geraden beschreiben. Diese Gera-

den sind bei Fasersuspensionen mit steigendem Fasergehalt systematisch zu kleineren Schubspannungen hin verschoben. Signifikanter Unterschied zu den Suspensionen mit kompakten Füllstoffen ist somit, daß die kritische Schubspannung oder der Bereich des linear-viskoelastischen Fließens mit zunehmendem Fasergehalt geringer wird und auch stets kleiner als die kritische Schubspannung des reinen Matrixfluids ist.

Die Verschiebung zu kleineren Schubspannungen nimmt außer mit dem Fasergehalt auch mit der Faserlänge zu, vergleiche Abbildung 9.12 (Glasfasern,  $l = 270 \mu\text{m}$ ) und 9.13 (Kohlefasern,  $l = 200 \mu\text{m}$ ). Ein Einfluß der Faserart konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit für die untersuchten Systeme nicht festgestellt werden (Sgodzaj, U. 1995)

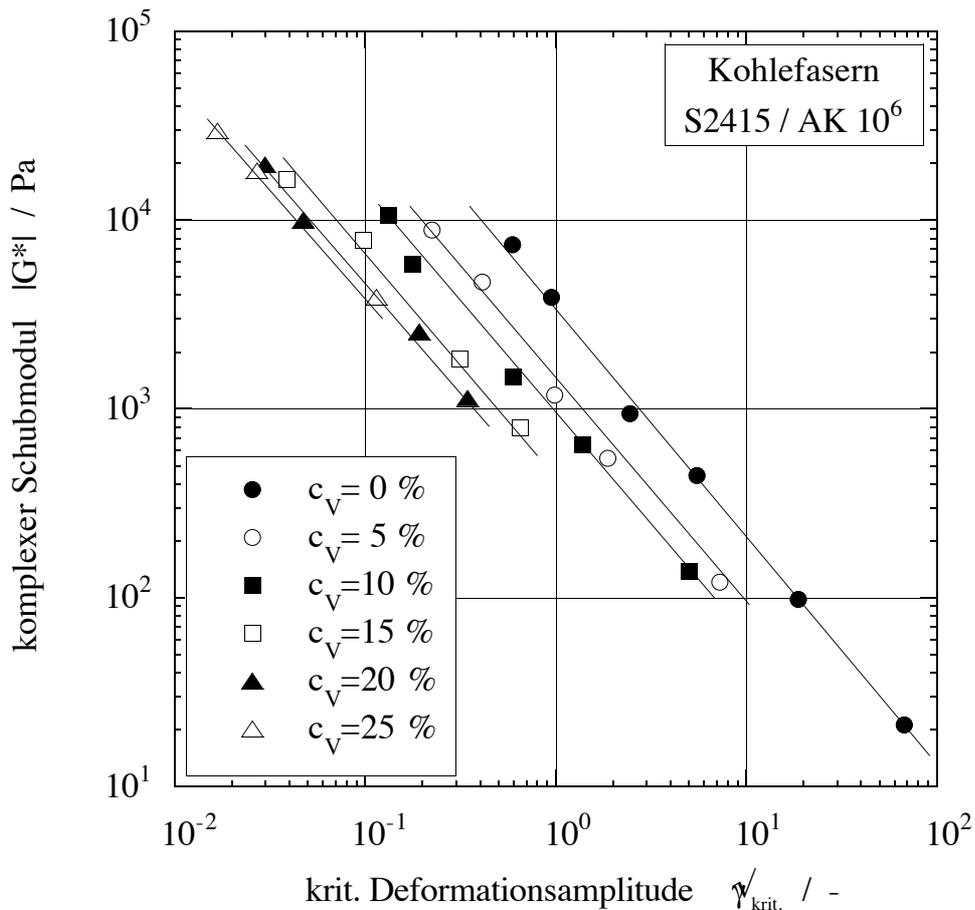


Abb. 9.13: Linear-viskoelastischer Bereich von Kohlefaser/Silikonöl-Suspensionen

Diese Konzentrationsabhängigkeit der kritischen Schubspannung bei Fasersuspensionen ist ausschließlich in den geometrischen Gegebenheiten des Füllstoffes begründet. Im Vergleich zu den kompakten Füllstoffen, die keine oder kaum eine Fernwirkung in der Suspension ausüben und auch keine Zug- und Druckspannungen übertragen können, übertragen Fasern solche Spannungen über weite Strecken (im Maßstab der molekularen Abmessungen des Matrixfluids). Vorstellbar ist, daß es an den Faserenden zu Spannungsüberhöhungen kommt, die das umgebende Fluid (örtlich) über seinen linear-viskoelastischen Bereich hinaus beanspruchen.

Bei genauer Betrachtung kann man erkennen, daß die Ausgleichsgeraden durch die Wertepaare der einzelnen Suspensionen nicht streng die Steigung minus Eins besitzen. Diese Beobachtung konnte auch für die reinen Matrixfluide erhalten werden, wenn Amplitudensweeps bei sehr kleinen Frequenzen in der Auswertung berücksichtigt werden. Der linear-viskoelastische Bereich wird bei diesen äußerst kleinen Frequenzen ( $\omega \leq 0,01\text{s}^{-1}$ ) allerdings erst bei großen Amplituden  $\nabla$  verlassen. Bei diesen großen Amplituden traten jedoch Strömungsinstabilitäten - Einschnürungen, d.h. Ablösungen des Materials vom Kegel - auf. Diese Instabilitäten führen zu einem verfrühten und/oder stärkeren Abfall der betrachteten Moduli, was systematisch zu kleine kritische Deformationsamplituden vortäuscht. In einer Darstellung nach Abbildung 9.12 führt dieser Fehler zu einer geringeren Steigung als minus Eins (wie beobachtet!).

Bei den Suspensionen, besonders den hier diskutierten Fasersuspensionen, ist allerdings nicht gänzlich auszuschließen, daß die mit steigender Amplitude zunehmenden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen zu einer geringen Abnahme der kritischen Schubspannung mit abnehmender Frequenz führt. Dem widerspricht jedoch der Befund, daß die Ausgleichsgeraden ihre Steigung auch mit steigendem Füllgrad beibehalten, d.h. bei erhöhtem Fasergehalt wird keine zusätzliche Auswirkung auf die kritische Schubspannung beobachtet. Läge die Ursache in Faser-Faser-Wechselwirkungen, müßte das jedoch eintreten. Dieser Befund wurde für alle vermuteten, nicht nur der hier diskutierten Glasfasersuspensionen, bestätigt (*Sgodzaj, U. 1995, Helmling, H. 1995, Vogel, J. 1995*). Das läßt, zusammen mit der Tatsache, daß die Abweichungen in einer konstanten kritischen Schubspannung äußerst gering im Vergleich zur Variation der kritischen Deformationsamplitude um mehrere Dekaden sind, den Schluß zu, daß die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches einer Fasersuspension (konstanter Volumenkonzentration) in guter Näherung mit einer kritischen Schubspannung beschrieben werden kann.

Unterstellt man die Existenz einer einheitlichen, kritischen Schubspannung für eine Fasersuspension, so ist die Reduktion der kritischen Schubspannung mit dem Füllgrad, ähnlich einem Temperaturshiftverfahren oder der Beschreibung der Viskositätserhöhung von Suspensionen mit dem Konzept der inneren Schergeschwindigkeit, mit Hilfe eines Shiftverfahrens beschreibbar. Bei einer Definition dieses Verschiebungsfaktors als Verhältnis der kritischen Schubspannung von Suspensionen zur kritischen Schubspannung der Matrixflüssigkeit ist der Faktor  $B_{\text{lin. visk. Bereich}}$  stets kleiner gleich Eins.

$$B_{\text{lin. visk. Bereich}} = \frac{\tau_{\text{krit., } C_v}}{\tau_{\text{krit., } 0}} \quad (9.5)$$

Nach eingehendem Studium der Abhängigkeiten der kritischen Schubspannung von Fasersuspensionen kann versucht werden, den Verschiebungsfaktor  $B_{\text{lin. visk. Bereich}}$  formal zu beschreiben.

### **Praktische Auswirkung der Charakterisierung des linear - viskoelastischen Bereiches durch eine kritische Schubspannung**

Die Festlegung der oberen Eingrenzung des linear-viskoelastischen Bereiches durch die maximale Schubspannung statt durch eine Deformationsamplitude erspart bei oszillatorischen Messungen an Suspensionen mit gleicher Matrixflüssigkeit die explizite, experimentelle Ermittlung der kritischen Deformationsamplitude für jeden Füllstoff (mit Ausnahme faserförmigen), jeden Füllgrad und verschiedene Frequenzen. Bei spannungskontrollierten Schwingungsrheometern kann dieser Wert sogar fest eingestellt (vorprogrammiert!) werden.

### 9.2.3 Kritische Schubspannung und Fließkurve, viskos ähnliche Fluide

Die für die betrachteten Silikonöle ermittelten maximalen oder kritischen Schubspannungen, die das Ende des linear-viskoelastischen Bereiches beschreiben, finden sich in den Fließfunktionen  $\tau(\dot{\gamma})$  der Silikonöle als ausgezeichnete Punkte wieder. Es sind die Schubspannungen, bei denen der newtonsche Fließbereich um die gleiche relative Abweichung verlassen wird, Abbildung 9.14.

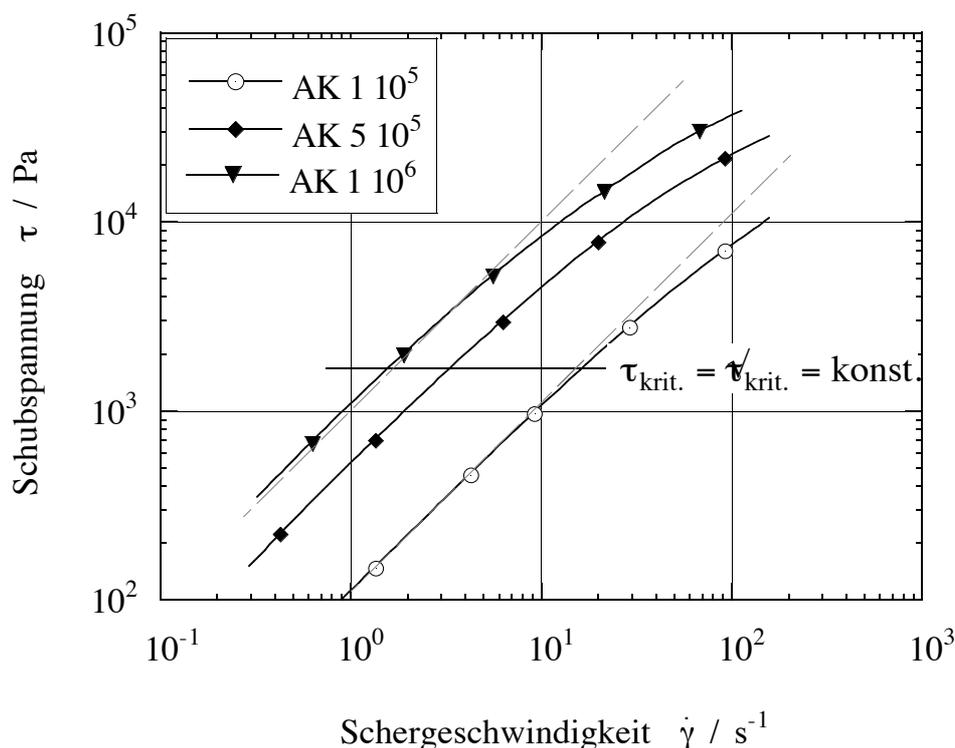


Abb. 9.14: Fließfunktionen viskos ähnlicher Silikonöle

Dies bedeutet, daß die Schubspannung  $\tau_{\text{krit.}}$ , die bei oszillatorischer Scherung die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches und bei stetiger Scherung die Grenze des newtonschen Fließbereiches beschreibt, dieselbe ist. Diese ausgezeichnete Schubspannung ist für die Silikonöle gleich groß, vergleiche Abbildung 9.14. Diese Silikonöle sind viskos ähnliche Flüssigkeiten, d.h. ihre Fließkurven haben die gleiche Form und können durch Verschieben längs der Schergeschwindigkeitsachse zu einer einzigen Masterkurve vereinigt werden. Diese Eigenschaft der viskosen Ähnlichkeit (*Gleißle, W. 1989*) bedeutet, daß alle viskos ähnlichen Flüssigkeiten

bei der gleichen Schubspannung die gleiche relative Abweichung vom newton-schen Fließverhalten zeigen.

Darstellen läßt sich die viskose Ähnlichkeit nach *Vinogradov, G.V. und Malkin, A.Y. 1966* auch durch eine reduzierte Viskositätsfunktion  $\eta_{\text{red.}} = \eta(\dot{\gamma}) / \eta_0$  als Funk-tion der newtonschen Schubspannung  $\tau_N = \eta_0 \cdot \dot{\gamma}$ , Abbildung 9.15.

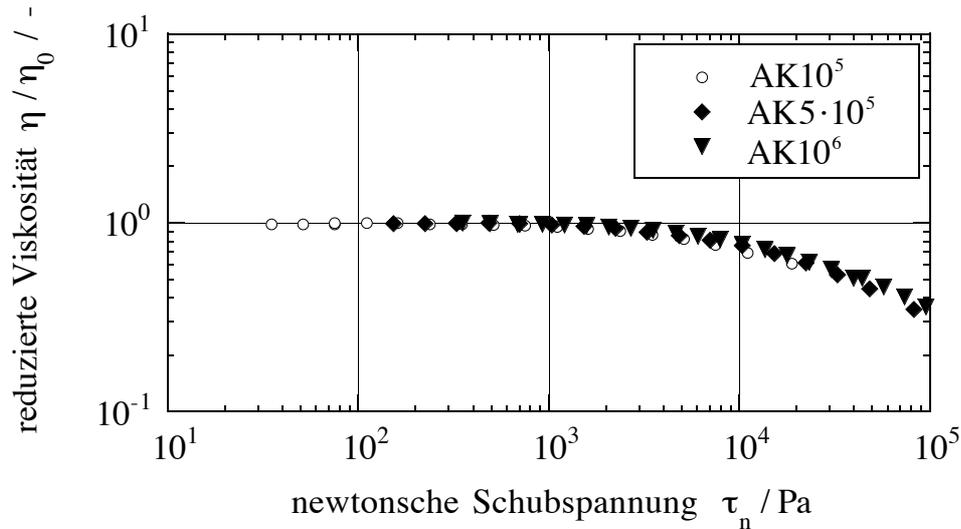


Abb. 9.15: Reduzierte Viskositätsfunktionen  $\eta_{\text{red.}} = \eta(\dot{\gamma}) / \eta_0$  als Funktion der newtonschen Schubspannung  $\tau_N = \eta_0 \cdot \dot{\gamma}$  dreier Silikonöle.

In jedem Punkt der reduzierten Viskositätsfunktion wird eine einzige festgelegte Schubspannung abgebildet, Gleichung (9.6).

$$\eta_{\text{red.}} \cdot \tau_N = \left( \eta(\dot{\gamma}) / \eta_0 \right) \cdot (\eta_0 \cdot \dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} = \tau \quad (9.6)$$

Die obere Eingrenzung des linear-viskoelastischen Fließbereiches viskos ähnlicher Flüssigkeiten und deren Suspensionen ist sowohl bei stetiger als auch bei oszillato-rischer Scherung durch einen einzigen Zahlenwert, der kritischen Schubspan-nung festgelegt.

## 10. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das rheologische Verhalten von (Modell-) Suspensionen untersucht. Als Matrixflüssigkeiten dienten dabei lineare, unvernetzte Silikonöle (Polydimethylsiloxane). Silikonöle sind viskoelastische Fluide mit strukturviskosem Verhalten. Die Nullviskositäten der eingesetzten Silikonöle variierten von  $10^5$  -  $10^6$  Pas. Als Füllstoffe wurden Glaskugel-, Quarz- und Kalksteinfraktionen sowie Glas- und Kohlefasern verschiedener Partikelgrößen- bzw. Faserlängenverteilungen eingesetzt. Die mittleren Partikelgrößen variierten zwischen  $0,25\mu\text{m}$  und  $31,6\mu\text{m}$ , die mittleren Faserlängen zwischen  $130\mu\text{m}$  und  $270\mu\text{m}$ . Die einzelnen Verteilungen sind in Kapitel 4 dargestellt. Die Füllstoffkonzentration der Suspensionen betrug bis 35 vol%. Hergestellt wurden die Suspensionen in einem Zwei-Wellen-Knetter, dessen Mischwerkzeuge mit konstanter Drehzahl angetrieben wurden.

Zur rheologischen Charakterisierung der Suspensionen wurden stetige und oszillatorische Scherversuche an Torsionsrheometern und vereinzelt kapillarrheometrische Messungen durchgeführt. Besonders interessierte dabei die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus stetiger und oszillatorischer Scherung und somit die Anwendbarkeit der Cox/Merz-Beziehung auf Suspensionen. Außerdem wurde der Einfluß der Faserlänge und des Orientierungszustandes der Fasern auf die Viskositätsfunktion betrachtet.

Zur Diskussion der Änderung des Fließverhaltens von Suspensionen im Vergleich zu deren Matrixflüssigkeit wird oft die relative Viskosität herangezogen. Sie gibt das Verhältnis der Suspensionsviskosität zur Viskosität der Matrixflüssigkeit an. Dieses Verhältnis kann unter zwei verschiedenen Randbedingungen gebildet werden, bei konstanter Schubspannung oder bei konstanter Schergeschwindigkeit. Beide Betrachtungsweisen sind in der Literatur (vergleiche Kapitel 3) üblich. Sie führen jedoch beim üblicherweise strukturviskosen Verhalten der Suspensionen außerhalb des newtonschen Bereiches zu unterschiedlichen Werten der relativen Viskosität. Dies erschwert die Vergleichbarkeit der Beziehungen der einzelnen Autoren erheblich (Kapitel 3).

Haupteinflußgröße auf die relative Viskosität bei Suspensionen mit kompakten Füllstoffen ist die Volumenkonzentration. Daneben haben aber auch Partikelgröße und -form, d.h. die Oberflächenbeschaffenheit, signifikante Auswirkungen auf die Viskosität von Suspensionen. Alle veröffentlichten Beziehungen zur Berechnung

der relativen Viskosität von Suspensionen harter, kompakter Füllstoffe berücksichtigen ausschließlich die Konzentration und sind somit nicht universell anwendbar. In der Praxis benutzt man - auch die auf theoretischen Überlegungen basierenden - Beziehungen als Anpassungsfunktionen an experimentell ermittelte relative Viskositäten. Besonders bewährt haben sich dabei die Gleichungen von *Krieger, I.M. und Dougherty, T.J. 1959* sowie *Quemada, D. 1976*. Bei Fasersuspensionen kann der Einfluß der Faserlänge den der Konzentration übersteigen. Außerdem spielt hier der Orientierungszustand der Fasern eine Rolle. Die veröffentlichten Beziehungen sind deshalb nur auf die von den Autoren untersuchten Suspensionen befriedigend anwendbar und kaum übertragbar.

Anschaulich können die Vorgänge im Innern einer Suspension mit Hilfe des "Konzeptes der schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit" beschrieben werden (*Gleißle W., Baloch M.K. 1984; Windhab E. 1985*). Danach verringern in der Suspension die Füllkörper den der Matrixflüssigkeit zur Verfügung stehenden Raum. Als Folge davon wird, bei gleichen "äußeren" Schergeschwindigkeiten, die Matrixflüssigkeit zwischen den starren Füllkörpern einer höheren "inneren" Schergeschwindigkeit ausgesetzt. Bei konstanter Viskosität der Matrixflüssigkeit wird somit eine höhere Schubspannung induziert als nach der "äußeren" Schergeschwindigkeit zu erwarten wäre. Bei vernachlässigbaren Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, d.h. bei genügend hohen Schubspannungen, kann die Erhöhung der Schergeschwindigkeit im Innern der Suspension durch einen einzigen Parameter, den Erhöhungsfaktor  $B_{st}$ , beschrieben werden. Dieser Erhöhungsfaktor ist einzig vom Füllstoff und der Volumenkonzentration desselben abhängig und kann auch als relative Viskosität interpretiert werden.

Bei der Herstellung der Fasersuspensionen tritt, vorwiegend durch direkte mechanische Einwirkung der Mischwerkzeuge, Faserbruch auf. Dabei brechen vorwiegend die das rheologische Verhalten dominierenden langen Fasern. Der Grad der Faserbeschädigung steigt geringfügig mit steigender Viskosität des Matrixfluids, mit der Ausgangsfaserlänge, mit der Volumenkonzentration und der Mischzeit, wobei sich jeweils ein Endzustand der Faserlängenverteilung einstellt. Typischerweise nimmt z.B. die mittlere Faserlänge um 30% - 50% ab. Zur Vermeidung von Fehlinterpretationen der rheologischen Messungen ist es deshalb nicht ausreichend die Ausgangsfaserlänge zu berücksichtigen, sondern es muß die Faserlänge nach dem Mischprozeß betrachtet werden. Abbildung 4.19 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Faserlängenverteilung und komplexer Viskositätsfunktion am Beispiel einer 10%igen Glasfasersuspension.

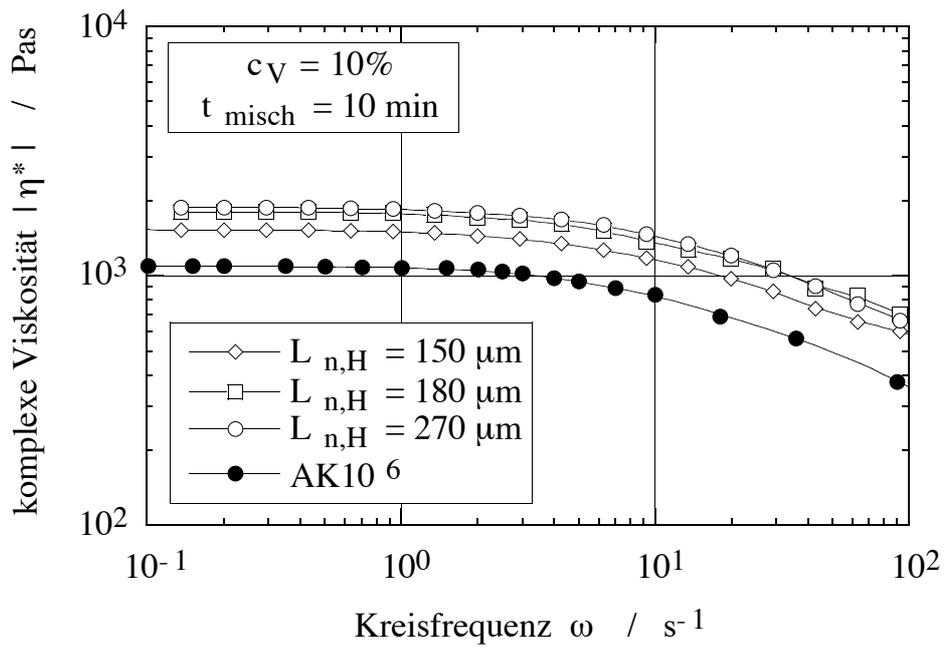


Abb. 4.19a: Viskositätsfunktion in Abhängigkeit der Ausgangsfaserlänge  $L_{n,h}$

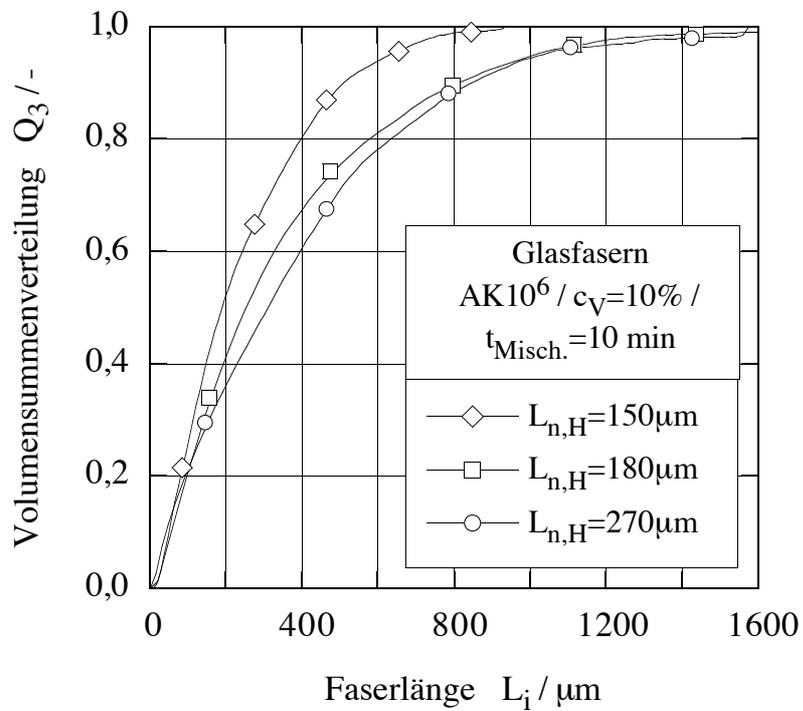


Abb 4.19b: Faserlängenverteilung in den Suspensionen aus Abb. 4.19a

Neben der Faserlänge hat der Orientierungszustand der Fasern Einfluß auf die Viskositätsfunktion von Fasersuspensionen. Es konnte durch bildanalytische Methoden (Kapitel 5) gezeigt werden, daß eine stetige Scherung die Fasern bis zu einem stationären Endzustand orientiert und dieser von der Schergeschwindigkeit abhängt. Die oszillatorische Scherung mit kleiner Deformationsamplitude beeinträchtigt die Faserorientierung jedoch nur unmerklich. Die komplexen Viskositätsfunktionen bleiben im Gegensatz zu den stationären Viskositätsfunktionen bei Wiederholungsmessungen unverändert. Schwingungsmessungen können somit zur Charakterisierung des Orientierungszustandes von Fasern herangezogen werden, Abbildung 5.11.

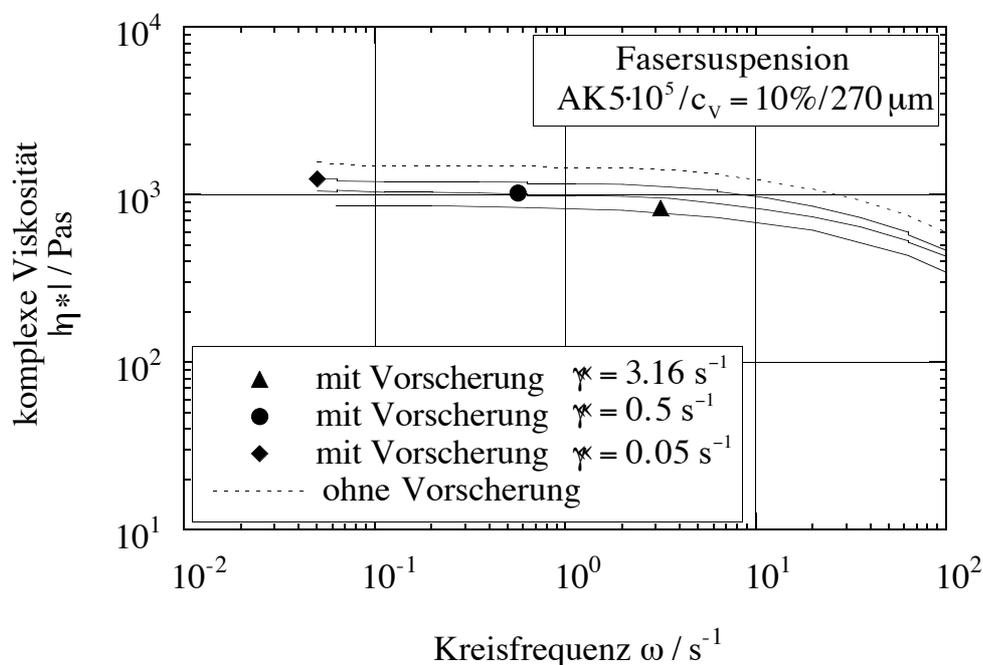


Abb. 5.11: Einfluß der Schergeschwindigkeit der Vorscherung auf die komplexe Viskositätsfunktion ( $l=270 \mu\text{m}$ ,  $c_V=10\%$ , Matrixflüssigkeit: AK5·10<sup>5</sup>)

Der Vergleich zwischen stetigen und oszillatorischen Scherversuchen kann bei Polymerschmelzen und -lösungen im allgemeinen mit Hilfe der Cox/Merz-Beziehung (Gleichung (6.1)) erfolgen. Sie besagt die Übereinstimmung von stationärer und komplexer Viskosität für den Fall, daß Kreisfrequenz und Schergeschwindigkeit identisch sind. Unter Verwendung der Bestimmungsgleichungen für die stationäre bzw. die komplexe Viskosität kann die Cox/Merz-Beziehung als Äquiva-

lenz zwischen Schubspannung und Betrag des komplexen Schubmoduls formuliert werden, Gleichung (6.4).

$$|G^*(\omega)| = \tau(\dot{\gamma} = \omega) \quad (6.4)$$

Bei Suspensionen versagt jedoch die Cox/Merz-Beziehung, Abbildung 6.5.

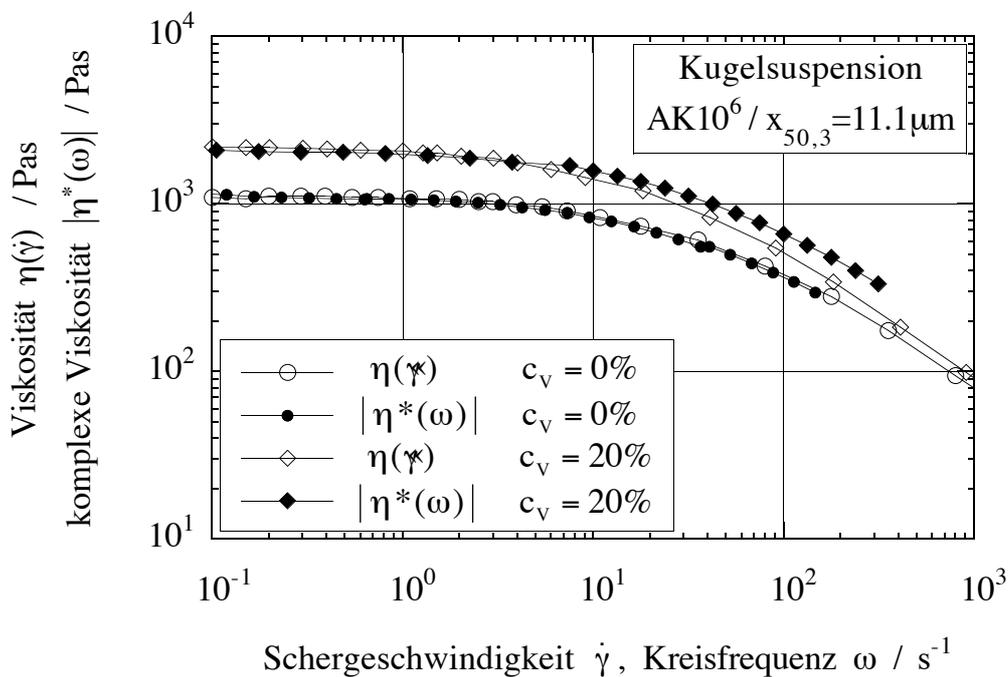


Abb. 6.5: Vergleich der stationären und komplexen Viskositätsfunktionen für die Matrixflüssigkeit (Silikonöl) und eine Suspension

Die Divergenz zwischen der komplexen Viskosität  $|\eta^*(\omega)|$  und der Scherviskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  außerhalb des newtonschen Bereiches ist darin begründet, daß die Schubspannungsfunktionen  $\tau(\dot{\gamma})$  der Suspensionen entlang der Schergeschwindigkeitsachse, die Modulfunktionen  $|G^*(\omega)|$  jedoch entlang der Modulachse verschoben sind, vergleiche Abbildung 6.3 und 6.4.

Durch konsequente Übertragung des Konzeptes der inneren Schergeschwindigkeit auf die oszillatorische Scherbeanspruchung läßt sich die Cox/Merz-Beziehung derart modifizieren, daß sie im gesamten Fließbereich auf Suspensionen anwendbar wird.

Für die Übertragung des Konzeptes der inneren Schergeschwindigkeit auf die oszillatorische Scherbeanspruchung wurden die selben Annahmen getroffen, wie sie für den Fall der stetigen Scherung zugrunde gelegt wurden, vergleiche Kapitel 3. Insbesondere müssen Partikel-Partikel-Wechselwirkungen vernachlässigbar sein.

In Analogie zu den Vorgängen im Innern einer Suspension unter stetiger Scherbeanspruchung verringern die starren, im Vergleich zur Matrixflüssigkeit undeformierbaren, Füllstoffpartikeln den der Matrixflüssigkeit in der Suspension zur Verfügung stehenden Raum, vergleiche Abbildung 7.1. Bei der stetigen Scherung erhöht der Feststoff die Schergeschwindigkeit in der Matrixflüssigkeit der Suspension. Der Erhöhungsfaktor  $B_{\text{osz.}}$  wird demzufolge konsequenterweise bei der oszillatorischen Scherbeanspruchung analog zum Fall der stetigen Scherung als Verhältnis aus innerer zu makroskopischer Schergeschwindigkeit (Amplitude) definiert.

Die Kreisfrequenz  $\omega$  ist bei der Oszillation jedoch eine von außen aufgeprägte Größe, die durch den Feststoff nicht verändert wird. Als Folge ergibt sich der Erhöhungsfaktor  $B_{\text{osz.}}$  als Verhältnis der inneren zur äußeren (makroskopischen) Deformationsamplitude, Gleichung (7.5). Damit hängt  $B_{\text{osz.}}$  nicht von der Frequenz ab.

Durch Betrachtung der in einer Suspension induzierten Schubspannung läßt sich ableiten, daß der Erhöhungsfaktor  $B_{\text{osz.}}$  gleich dem Verhältnis des komplexen Moduls der Suspension zu dem der Matrixflüssigkeit bei übereinstimmender Kreisfrequenz ist, Gleichung (7.9).

$$B_{\text{osz.}} = \frac{\gamma_i}{\gamma_m} = \frac{|G^*(\omega)|_S}{|G^*(\omega)|_M} \quad (7.9)$$

Nach Gleichung (7.9) ist der Erhöhungsfaktor der oszillatorischen Scherung experimentell bestimmbar. Unter Nutzung dieses Erhöhungsfaktors sind die Modul-

funktionen der Suspensionen als Master(modul)funktion darstellbar, Abbildung 7.3.

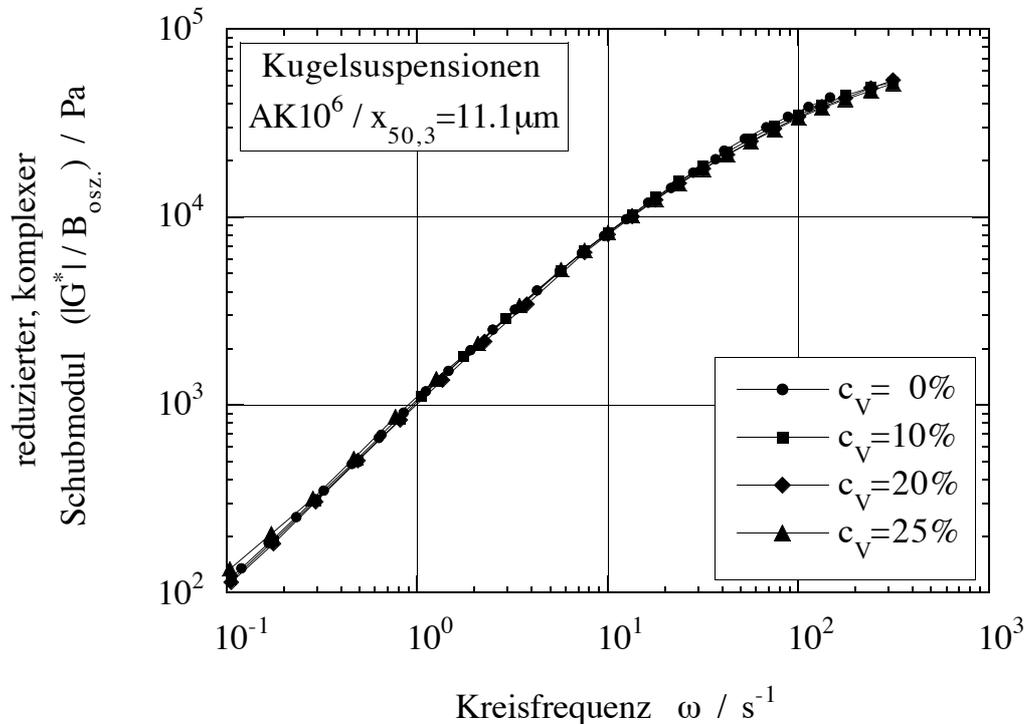


Abb. 7.3: Master(modul)kurve der Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen aus oszillatorischer Scherbeanspruchung

Bei Fasersuspensionen sind die Auswirkungen des Füllstoffes auf den Speichermodul größer als auf den Verlustmodul. Bedingt durch den dominierenden Einfluß des Verlustmoduls führt dies allerdings nur zu unmerklichen Abweichungen in der Mastermodulkurve  $G^*/B = f(\omega)$ , jedoch zu signifikanten Abweichungen der Verläufe des Verlustfaktors von dem der Matrixflüssigkeit, Abbildung 7.11. Dies läßt sich auf den Aufbau eines (elastischen) "Gerüsts" durch die Fasern in der Suspension zurückführen.

Für Fasersuspensionen werden die Erhöhungsfaktoren aus stetiger und oszillatorischer Scherung wegen der Orientierungsvorgänge der Fasern bei stetiger Scherung unterschiedlich ermittelt. Bei allen kompakten Füllstoffen sind die Faktoren  $B_{st.}$  und  $B_{osz.}$  bei ein und derselben Suspension jedoch identisch gleich. Abbildung

8.1 verdeutlicht die unterschiedliche Richtung der Verschiebung der rheologischen Funktionen einer Suspension.

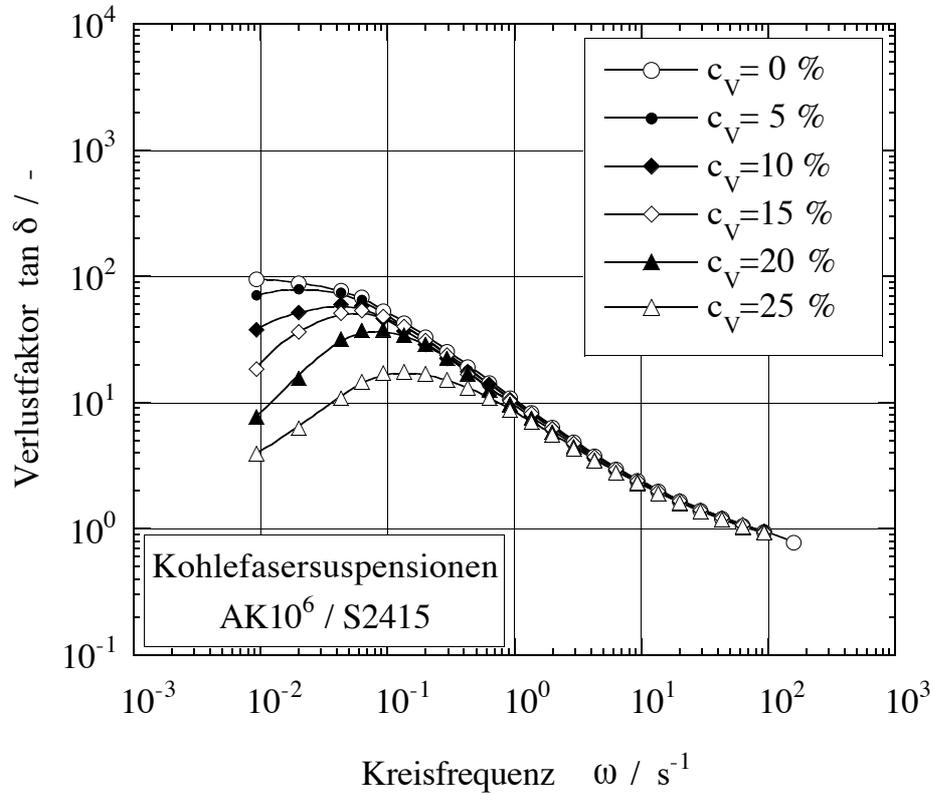


Abb. 7.11: Verlustfaktor  $\tan\delta(\omega)$  der Kohlefasersuspensionen

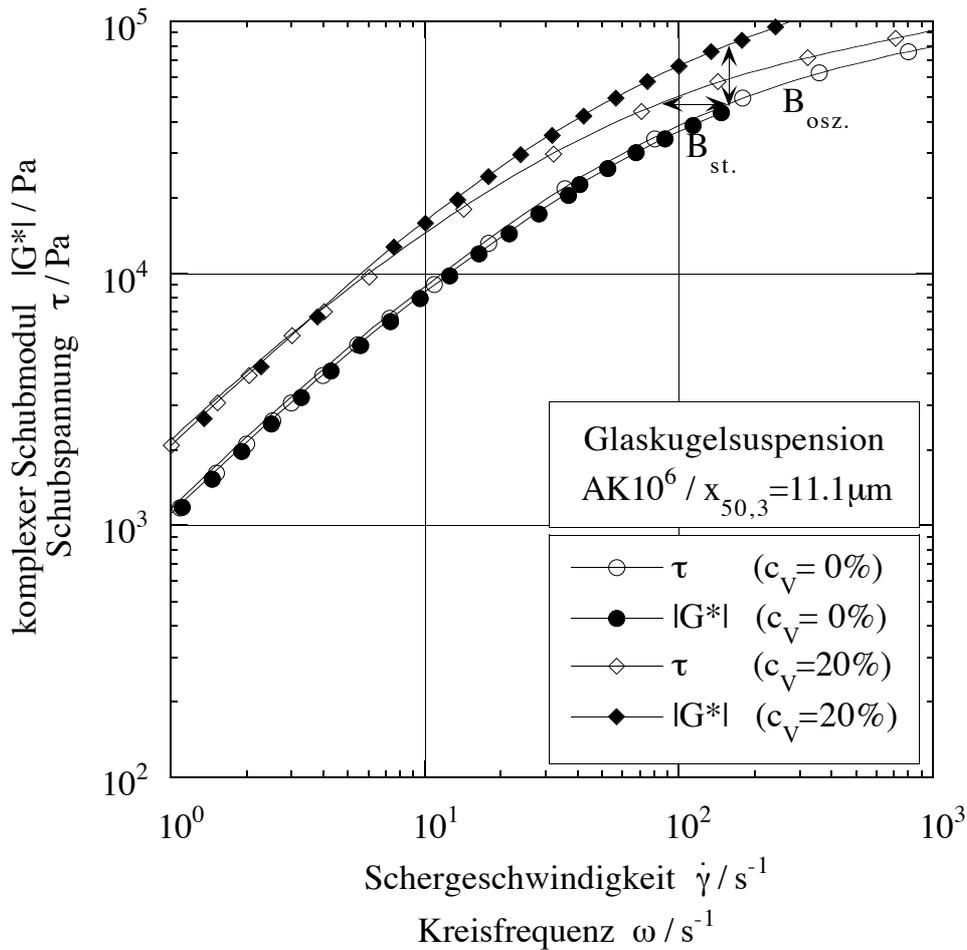


Abb. 8.1: Auswirkungen fester Füllstoffpartikeln auf die Schubspannungs- und die Modulfunktion

Bei Kenntnis und unter Nutzung dieser verschiedenen Auswirkung des Füllstoffes läßt sich die Cox/Merz-Beziehung modifizieren, Gleichung (8.2).

$$\frac{|\eta^*(\omega)|}{B} = \frac{\eta(B \cdot \dot{\gamma} = \omega)}{B} \quad (8.2)$$

Derart modifiziert ist die Cox/Merz-Beziehung bei Suspensionen mit kompakten Füllstoffen über den newtonschen Bereich hinaus anwendbar, Abbildung 8.2. Im Grenzfall der reinen Polymere ( $B=1$ ) geht Gleichung (8.2) in die bekannte Form der Cox/Merz-Gleichung über.

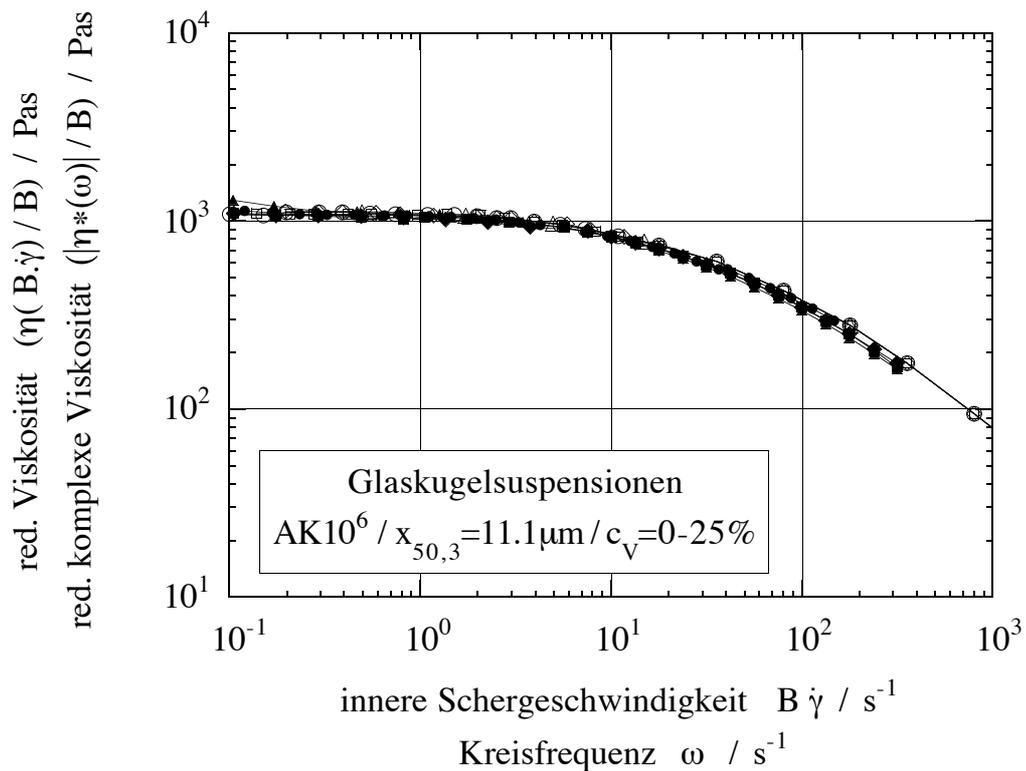


Abb. 8.2: Stationäre und komplexe Viskositätsfunktionen der Glaskugel/Silikonöl-Suspensionen, dargestellt nach Gleichung (8.2)

Oszillatorische Messungen müssen, um mit stetigen Scherdaten vergleichbare Ergebnisse zu liefern, im linear-viskoelastischen Bereich des Materialverhaltens durchgeführt werden. In diesem Bereich sind bei konstanter Kreisfrequenz Deformationsamplitude und Schubspannungsamplitude zueinander proportional. Bei hinreichend kleiner Amplitude zeigen praktisch alle Stoffe und Suspensionen linear-viskoelastisches Verhalten. Die maximal zulässige Deformationsamplitude, die den linear-viskoelastischen Bereich abgrenzt, hängt stark von der Frequenz ab. Führt man Schwingungsexperimente an Suspensionen mit starren Füllstoffpartikeln durch, so findet man zusätzliche Abhängigkeiten der kritischen Deformationsamplitude von der Volumenkonzentration und von der Art des Füllstoffes. Dies bedeutet, daß die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches für jede einzelne Suspension bei jeder Frequenz explizit ermittelt werden muß, vergleiche Abbildung 9.5 - 9.8.

Geht man davon aus, daß ein kompakter Füllstoff die Eigenschaften der fluiden Phase der Suspension nicht beeinflußt, sondern ausschließlich zu einer Erhöhung der die Matrixflüssigkeit beanspruchenden inneren Schergeschwindigkeit führt, ist das Konzept der schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit anwendbar. Dann ist der linear-viskoelastische Bereich der Suspensionen allein durch die fluide Phase vorgegeben. Die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches der reinen Matrixflüssigkeit und der Suspension muß dann identisch sein. Allerdings kann die Grenze dieses Bereiches nicht mit einer einzigen maximal zulässigen Deformationsamplitude beschrieben werden, da diese bei identischen äußeren Versuchsbedingungen für das reine Fluid und die Suspension verschieden sind. Zur Charakterisierung des linear-viskoelastischen Bereiches der reinen Matrixflüssigkeit und der damit formulierten Suspensionen kann aber eine andere Größe herangezogen werden, die unabhängig vom Füllstoff und der Frequenz den linearen Bereich beschreibt. Diese Größe ist die Schubspannungsamplitude, vergleiche Abbildung 9.9 - 9.11. Bei faserförmigen Füllstoffen ist für eine Suspension die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches ebenfalls durch eine kritische Schubspannung beschreibbar. Der Zahlenwert der kritischen Schubspannung wird mit steigender Faserlänge und/oder steigendem Füllgrad jedoch kleiner, vergleiche Abbildung 9.13. Die Obergrenze des linear-viskoelastischen Fließverhaltens einer viskoelastischen Flüssigkeit und darauf basierender Suspensionen mit kompakten Füllstoffen ist mit einem einzigen Zahlenwert, und zwar dem der kritischen Schubspannung, gegeben.

## 11. Symbolverzeichnis

### Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
$a$	m	Partikelmittelpunktsabstand
$a_K$	m	kurze Ellipsenachse
$a_{ij}$	-	Komponenten eines Orientierungstensors
$a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}$	-	Diagonalkomponenten des Orientierungsvektors
$A$	N	Auftriebskraft
$A$	m <sup>2</sup>	Fläche
$A$	-	Viskositäts-Temperatur-Koeffizient
$b_K$	m	lange Ellipsenachse
$B$	-	Erhöhungsfaktor
$B \cdot \dot{\gamma}$	s <sup>-1</sup>	innere/bezogene Schergeschwindigkeit
$c_V$	%	Feststoffvolumenkonzentration
$d, D$	m	Faserdurchmesser
$d_0$	m	Moleküldurchmesser
$\mathbb{E}$	-	Einheitstensor
$f$	s <sup>-1</sup>	Frequenz
$f(f_x, f_y, f_z)$	-	Orientierungsvektor (-komponenten)
$F$	N	Kraft
$G$	N	Gewichtskraft
$g$	m·s <sup>-2</sup>	Erdbeschleunigung
$G_H$	Pa	Schubmodul
$G'$	Pa	Speichermodul
$G''$	Pa	Verlustmodul
$h$	m	Scherspalthöhe
$H$	m	Spaltbreite beim Platte-Platte-Rheometer
$k_H$	-	Hawksley-Korrektur
$l$	m	mittlerer Partikelabstand
$l_0$	m	lineare Molekülabbmessung
$L, l$	m	Faserlänge
$L_w, L_z$	m	Momente, die längere Fasern stärker berücksichtigen

## 11. Symbolverzeichnis

---

$m_{\bar{x}}$	-	mittlere Fehler des Mittelwertes
$M$	$N \cdot m$	Drehmoment
$M$	$g \cdot mol^{-1}$	Molmasse
$n$	-	Anzahl
$N_{1,2}$	Pa	1., 2. Normalspannungsdifferenz
$p, p_v$	bar	Druck, Extrusionsdruck
$\bar{p}$	bar	hydraulischer Druck
$\bar{p}$	bar	isotroper Druck als Mittelwert der Normalspannungen
$P$	$Nm \cdot s^{-1}$	Leistung
$\bar{P}_k$	-	Orientierungsvektor der Faser $k$
$q_r$	$m^{-1}$	Dichteverteilung der Mengenart $r$
$q_v$	$J \cdot m^{-3}$	spezifischer Energieeintrag
$Q$	J	Energieeintrag
$Q_0$	-	Anzahlsummenverteilung
$Q_3$	-	Massensummenverteilung
$r$	-	Index der Mengenart
$R$	m	Außenradius
$Re$	-	Reynoldszahl
$s$	m	Spaltweite
$s$	m	Sedimentationsstrecke
$s$	-	Standardabweichung
$S$	$m^2$	Oberfläche
$S_v$	$m^{-1}$	volumenspezifische Oberfläche
$t$	s	Zeit
$t_{Misch.}$	s	Mischzeit
$\tan \delta$	-	Verlustfaktor
$T$	K	Temperatur
$\mathbf{f}$		Spannungstensor
$u, v, w$	$m \cdot s^{-1}$	Geschwindigkeit
$V$	$m^3$	Volumen
$\mathcal{V}$	$m^3 \cdot s^{-1}$	Volumenstrom
$\bar{w}$	$m \cdot s^{-1}$	volumetrische Geschwindigkeit
$w_{KV}$	$m \cdot s^{-1}$	Stokesgeschwindigkeit einer volumengleichen Kugel
$w_{Stokes}$	$m \cdot s^{-1}$	Stokesgeschwindigkeit
$W$	N	Widerstandskraft

$x$	m	Partikeldurchmesser, Wegstrecke, Faserlänge
$x_s$	m	Äquivalentdurchmesser bezüglich einer volumengleichen Kugel
$x_v$	m	Äquivalentdurchmesser bezüglich einer volumengleichen Kugel
$x_{50,3}$	m	Partikelgröße bei $Q_3(x) = 50\%$

### Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\alpha$	°	Kegelwinkel
$\alpha_K$	°	Winkel zwischen der Ellipsenhaupttrichtung $\zeta$ und der Bezugsachse $x$
$\beta_K$	°	Neigungswinkel der Faser zur Schliffebene
$\gamma$	-	Deformation
$\dot{\gamma}$	$s^{-1}$	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_R$	$s^{-1}$	Schergeschwindigkeit am Plattenrand
$\delta$	rad	Verlustwinkel
$\eta$	Pa·s	dynamische Viskosität
$\eta_0$	Pa·s	Nullviskosität
$\vartheta$	°C	Temperatur (Celsius Skala)
$\rho$	$kg \cdot m^{-3}$	Dichte
$\zeta$	-	Ellipsenhaupttrichtung
$\sigma_i$	Pa	Normalspannung
$\tau$	Pa	Schubspannung
$\omega$	$rad \cdot s^{-1}$	Kreisfrequenz
$\Omega$	$rad \cdot s^{-1}$	Winkelgeschwindigkeit des Kegels
$\Psi$	-	Sphärizität
$\Psi_{1,2}$	Pa·s <sup>2</sup>	1., 2. Normalspannungskoeffizient

### Indizes

$z_a$	scheinbare Größe $z$
$z_A$	axiale Größe $z$
$z_B$	Bagley korrigierte Größe $z$
$z_f$	Größe $z$ des Füllstoffes
$z_F$	reine Flüssigkeit
$z_{\text{Faser}}$	Größe $z$ der Faser
$z_{GF}$	Größe $z$ der Glasfasern
$z_i$	innere Größe $z$
$z_j$	numerisch indizierte Größe $z$
$z_{\text{krit.}}$	kritische Größe $z$
$z_{\text{Kugel}}$	Größe $z$ der Kugel
$z_{\text{lin.visk.Bereich}}$	Größe $z$ im linear-viskoelastischen Bereich
$z_m$	äußere, makroskopische Größe $z$
$z_{\text{max}}$	Maximum der Größe $z$
$z_{\text{min}}$	Minimum der Größe $z$
$z_M, z_{\text{Matrix}}$	Größe $z$ der Matrixflüssigkeit
$z_n$	anzahlmittlere Größe $z$
$z_{n,H}$	Anzahl-Längenmittel der Größe $z$
$z_N$	newtonsche Größe $z$
$z_{\text{osz.}}$	Größe $z$ aus oszillatorischer Scherung
$z_{\text{st.}}$	Größe $z$ aus stetiger Scherung
$z_{\text{stationär}}$	stationäre Größe $z$
$z_{\text{Silikonöl}}$	Größe $z$ des Silikonöls
$z_{\text{red.}}$	reduzierte Größe $z$
$z_R$	Größe $z$ am Plattenrand
$z_R$	relative Größe $z$
$z_{\text{Susp.}}, z_S$	Größe $z$ der Suspension
$z_S$	Größe $z$ der scheinbaren Viskositätsfunktion
$z_u$	Umfangskomponente der Größe $z$
$z_w$	Größe $z$ der wahren Viskositätsfunktion
$z_W$	massenmittlere Größe $z$
$z_x, z_y, z_z$	Komponenten der Größe $z$ in den Koordinatenrichtungen $x, y, z$

## Sonstige Symbole

$z'$	Amplitudenwert der Größe $z$
$\bar{z}$	mittlere Größe $z$
$\dot{z}$	zeitliche Ableitung der Größe $z$
$z^*$	komplexe Größe $z$
$ z $	Betrag der Größe $z$
$ z _0$	Betrag des komplexen Schubmoduls, der zur kritischen Deformationsamplitude gehört

## 12. Literaturverzeichnis

*Advani, S.G., Tucker III, C.L. 1987*

The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites, *Journal of Rheology* 31 (1987) 8, S. 751 - 784

*Altmann, O. 1991*

O. Altmann, O. Parr, *Kunststoffe* 81 (1991) 3

*Baumann, H.U. 1991*

H.U. Baumann, *Kunststoffe* 81 (1991) 3

*Becker, E., Bürger, W. 1975*

*Kontinuumsmechanik*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1975

*Beiermeister, B., Schmid, B., Truckenmüller, F. 1991*

Faserlängenbestimmung an langfaserverstärkten Thermoplasten, 12. Stuttgarter Kunststoffkolloquium, Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (IKP), Institut für Kunststofftechnologie (IKT), Stuttgart 1991

*Böhme, G., Stenger, M. 1990*

On the influence of fluid inertia in oscillatory rheometry, *Journal of Rheology* 34(3), April 1990, 415-424

*Brandrup, J., Immergut, F.H. 1975*

*Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York, 1975

*Brinkmann, H.C. 1952*

The viscosity of concentrated suspensions and solutions, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 20, No. 4, April 1952, 571

*Brodnyan, J. 1959*

*Trans. Soc. Rheol.* 3 (1959), 162

*Chong, J.S., Christiansen, E.B., Baer, A.D. 1971*

Rheology of concentrated suspensions, *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 15, 2007-2021 (1971)

*Cox, W.P., Merz, E.H. 1958*

Correlations of dynamic and steady flow viscosities, J. Polym. Sci. 28 (1958), S. 619-622

*Czarnecki, L., White, J.L. 1980*

Shear Flow Rheological Properties, Fiber Damage and Mastication Characteristics of Aramid-, Glass- and Cellulose- Fiber- Reinforced Polystyrene Melts, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 25 (1980), S. 1217

*Darby, R. 1976*

Viscoelastic Fluids, New York, Verl. M. Becker, 1976

*Eilers, H. 1941*

Die Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration, Kolloid-Zeitschrift, Band 97, Heft 3 (1941), 313-321

*Einstein, A. 1906*

Eine neue Bestimmung der Moleküldimension, Ann. d. Physik, 19, 289, 1906

*Fischer, G. 1987*

Quantitative Ermittlung der Orientierung von Kurzglasfasern mit der Bildanalyse, Kunststoffe 77 (1987) S. 509-512

*Fischer, G. u.a. 1991*

Measuring spatial fiber orientation - a method for quality control of short fiber plastics, 12. Stuttgarter Kunststoffkolloquium, März 1991

*Fischer, G. 1994*

Persönliche Mitteilung Universität Stuttgart, IKK, Telefonat 07.03.1994

*Fischer, G., Eyerer, P. 1988*

Mesuring spatial orientation of short fiber reinforced thermoplastics by image analysis Polymer Composites 9 (1988) 4, S. 297 - 304

*Gleißle, W., Baloch, M.K. 1984*

Advances in Rheology, Proc. IXth Int. Congr. Rheology. Bd.2, Acapulco 1984

*Gleißle, W., Hochstein, B. 1994*

Progress and Trends in Rheology, IV. Proc. 4th European Rheology Conference, Sevilla, 1994

*Gleißle, W. 1978*

Ein Kegel-Platte-Rheometer für sehr zähe viskoelastische Flüssigkeiten bei hohen Schergeschwindigkeiten; Untersuchung des Fließverhaltens von hochmolekularem Siliconöl und Polyisobutylene, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), MVM, 1978

*Gleißle, W. 1989*

Polymer Rheology and Processing, Collyer and Utracki, Hrsg. Elsevier Appl. Sci., 1989

*Goodwin, J.W. 1975*

The Rheology of Dispersions, in: D.H. Everett (Ed.): Colloid Science Vol. 2, Specialist Periodical Reports, The Chem. Soc. (London), 1975

*Hans, A. 1996*

Untersuchungen zum Einfluß der Partikelgröße auf die Viskositätsfunktionen von Suspensionen, Diplomarbeit 858, Universität Karlsruhe (TH), MVM, 1996

*Hashin, Z. 1974*

R.O. Maschmeyer u. C.T. Hill: Adv. Chem. Ser. 134 (1974), 95

*Hawksley, P.G.W. 1951*

The Physics of Particle Size Measurement: Part I. Fluid Dynamics and the Stokes Diameter, The British Coal Utilisation Research Association, Monthly Bulletin Vol. XV, No. 4, April 1951

*Heise, W. 1993*

Ermittlung der Viskositätsfunktionen  $\eta(\dot{\gamma})$  und  $\eta^*(\omega)$  von Glasfaser/Silikonöl-Suspensionen aus stationären und oszillatorischen Scherversuchen, Diplomarbeit 726, Universität Karlsruhe (TH), MVM, 1993

*Helmling, H. 1995*

Bestimmung der Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches von Suspensionen mit starren Füllstoffen, Studienarbeit 918, Universität Karlsruhe (TH), MVM, 1995

*Hinkelmann, B. 1981*

Zum Fließverhalten kurzglasfasergefüllter Thermoplastschmelzen im stationären und instationären Bereich, Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt, Rheologica Acta 20 (1981) S. 561-568

*Jiniscu, V.V. 1974*

The rheology of suspensions, International Chemical Engineering (Vol 14, No. 3), July 1974, 397-420

*Kamal, M.R., Mutuel, A. 1985*

Rheological Properties of Suspensions in Newtonian and Non-Newtonian Fluids, J. Pol. Eng. 5 (1985), 293-382

*Kitano, T., Kataoka, T., Shiroka, T. 1981*

An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers, Rheol. Acta 20, 207-209 (1981)

*Kitano, T., Kataoka, T. 1981-I*

The rheology of suspensions of vinylon fibers in polymer liquids, I. Suspensions in silicone oil, Rheol. Acta 20, 390-402 (1981)

*Kitano, T., Kataoka, T. 1981-II*

The rheology of suspensions of vinylon fibers in polymer liquids. II. Suspensions in polymer solutions, Rheol. Acta 20, 403-415

*Kitano, T., Kataoka, T., Nagatsuka, V. 1984*

Shear flow rheological properties of vinylon- and glass-fibers reinforced polyethylene melts, Rheol. Acta 23:20-20 (1984)

*Kitano, T., Funabashi, M. 1986*

Transient shear flow properties of fibers filled polyethylene melts, Rheol. Acta 25:606-617 (1986)

*Koglin, B. 1995*

Vorlesung "Sedimentation, Tiefenfiltration, Flotation", Sommersemester 1995, Universität Karlsruhe (TH)

*Kotsilkova, R., Gleißle, W. 1990*

Third European Rheology Conference, Edinburgh, Scotland 1990

*Krieger, I.M., Dougherty, T.J. 1959*

A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres, Transactions of the Society of Rheology III, 137-152 (1959)

*Kürten, U. 1995*

Untersuchungen zum Einfluß der Faserlänge auf die Viskositätsfunktionen von Fasersuspensionen, Studienarbeit 962, Universität Karlsruhe (TH), MVM, 1995

*Laun, H.M. 1987*

Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 40 (1987), S. 554/62

*Leschonski, K. 1987*

Grundlagen und moderne Verfahren der Partikelmeßtechnik, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Umweltverfahrenstechnik der TU Clausthal, 1987

*Lewis, T.B., Nielsen, L.E. 1968*

Viscosity of dispersed and aggregated suspensions of spheres, Transactions of the Society of Rheology 12:3, 421-443 (1968)

*Limper, A., Pahl, M.H., Sommer, K., Streiff, F. 1993*

Mischen von Kunststoff- und Kautschukprodukten, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 1993

*Löffler, F., Raasch, J. 1991*

Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik, Vieweg Verlag, 1991

*Maron, S.H., Pierce, P.E. 1956*

Application of Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles, Journal of Colloid Science 11, 80-95 (1956)

*Metzner, A.B. 1985*

Rheology of Suspensions in Polymeric Liquids, J. Rheol. 29 (1985), 739-775

*Mewis, J., Spaul, A.J.B. 1976*

Rheology of Concentrated Dispersions, Adv. in Coll. and Interf. Sci. 6 (1976), S.173-200

*Michaeli, W., Thielges, H.P. 1992*

Glasfasern erhöhen das Eigenschaftsniveau von BMC-Compounds, Kunststoffberater 9, S.34, 1992

*Middleman, S. 1977*

Fundamentals of Polymer Processing, New York, Verlag McGraw-Hill, 1977

*Mooney, M. 1951*

The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles, Journal of Colloid Science, 6 (1951), 162-170

*Nielsen, L.E. 1977*

Polymer Rheology, Dekker, New York, 1977

*Ohl, N. 1991*

Die Beschreibung des Fließverhaltens von Suspensionen viskoelastischer Flüssigkeiten bis zu hohen Volumenkonzentrationen, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1991

*Pahl, M., Gleißle, W., Laun, H.M. 1991*

Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, VDI Verlag, Düsseldorf 1991

*Pettyjohn, E.S., Christiansen, E.B. 1948*

Chem. Eng. Prog., 44, 157 (1948)

*Poslinski, A.J., Ryan, M.E., Gupta, R.K., Seshadri, S.G., Frechette, F.J. 1988*

Rheological behaviour of filled polymeric systems, I. Yield stress and shear-thinning effects, Journal of Rheology 32(8), 751-771 (1988)

*Quemada, D. 1976*

Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle, I. Viscosity-concentration relationship, Rheol. Acta 16, 82-94 (1977)

*Quemada , D. 1984*

Models for Rheological Behaviour of Concentrated Disperse Media under Shear, Proc. IX Int. Congress on Rheology, Mexico, 1984, 3, 571-582

*Rentschler, G. 1993*

Untersuchung des stationären und transienten Spannungsverhaltens von Glasfaser- und Glaskugelsuspensionen, Seminararbeit 787, Universität Karlsruhe (TH), MVM, 1993

*Richardson, Zaki*

In: Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik, Löffler, F., Raasch, J., Vieweg Verlag 1991, S. 156

*Sauer, J. 1992*

Bestimmung der Viskositätsfunktionen  $\eta(\dot{\gamma})$  und  $\eta^*(\omega)$  von Suspensionen mittels stationärem und oszillierendem Scheren, Studienarbeit 786, Universität Karlsruhe (TH), MVM, 1992

*Saunders, F.L. 1961*

Rheological properties of monodisperse latex systems, I. Concentration dependence of relative viscosity, Journal of Colloid Science 16, 1961, 13-22

*Schlichting, H. 1982*

Grenzschicht-Theorie, Verlag G. Braun, Karlsruhe 1982

*Schmid, B., Geiger K. 1991*

12. Stuttgarter Kunststoffkolloquium, März 1991

*Schubert, H., Heinrich 1986*

Mechanische Verfahrenstechnik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1986

*Sherman , P. 1963*

An equation for the newtonian contribution to pseudoplastic flow in concentrated dispersions, Fourth International Congress on Rheology, Rhode Island, 1963, 3, 605-620

*Sgodzaj, U. 1995*

Messung der Viskositätsfunktionen von Fasersuspensionen am Kapillarrheometer, Studienarbeit 947, Universität Karlsruhe (TH), MVM, 1995

*Truckenmüller, F. 1991*

12. Stuttgarter Kunststoffkolloquium, März 1991

*Truesdell, C., Noll, W. 1965*

The Non-Linear Field Theories of Mechanics, in: S. Flügge (Ed.): Handbuch der Physik III/3, Springer Verlag, New York, 1965

*Vinogradov, G.V., Malkin, A.Y. 1966*

J. Polym. Sci. Pt. A-2,4 (1966), 135

*Vinogradov, G.V., Malkin, A.Y. 1980*

Rheology of Polymers, Springer Verlag (1980)

*Vogel, J. 1995*

Untersuchungen zur Gültigkeit des "Konzeptes der schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit" für Suspensionen mit faserförmigen Füllstoffen, Diplomarbeit 828, Universität Karlsruhe (TH), MVM, 1995

*Vollmert, B. 1973*

Polymer Chemistry, Springer Verlag, 1973

*Wacker Chemie GmbH 1995*

Silikonöle AK, Merkblatt Nr 2559.6.89, München, 1995

*Windhab, E. 1985*

Untersuchungen zum rheologischen Verhalten konzentrierter Suspensionen, Fortschrittberichte VDI, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr.118, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1986

*Wölfel, U. 1987*

Dissertation, Universität Aachen (TH), 1987

*Wünstel, K.D. 1994*

Bestimmung der Faserorientierung in einer Fasersuspension in Abhängigkeit von der Scherdeformation, Studienarbeit 895, Universität Karlsruhe (TH), MVM, 1994

**Firmenverzeichnis**

Fa. Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH, Reisholzstr. 16-18, 40721 Hilden

Fa. Gevetex Textilglas-GmbH, Bicherouxstr. 61, 52111 Herzogenrath

Fa. Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH, Siemensstr. 2, 6967 Buchen

Fa. Haake Meßtechnik GmbH, Dieselstr.4, 76227 Karlsruhe

Fa. Krämer-Chemie GmbH, Theodor-Heuss-Straße, 6604 Saarbrücken-Güdingen

Fa. Physica Meßtechnik GmbH, Vor der Lauch 6, 70567 Stuttgart

Fa. Schwarzwälder Textil-Werke, Heinrich Kautzmann GmbH, 77771 Schenkenzell  
(Schwarzwald)

Fa. Wacker Chemie GmbH, Geschäftsbereich Silicone, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737  
München

Fa. Werner & Pfleiderer GmbH, Theodorstr. 10, 70469 Stuttgart



