

Über die Rheologie

Viskosität

Idealviskose Flüssigkeiten

Newton

Schubspannung

$$\tau = \frac{F'}{A}$$

Schergeschwindigkeit

$$D = \frac{dv}{dr}$$

$\frac{\text{Geschwindigkeitsunterschied}}{\text{Abstand}}$

Es gilt:

$$\frac{F'}{A} = \eta \frac{dv}{dr}$$

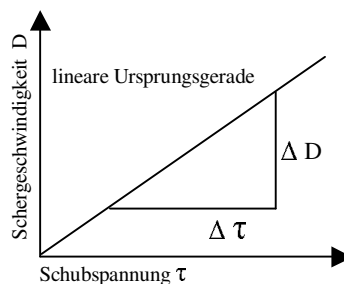
mit $\eta =$ dynamische Viskosität

Rheogramm:

Graphische Zuordnung:

$$\tau \rightarrow D$$

lineare Zuordnung: $D(\tau) = \frac{\Delta D}{\Delta \tau} \tau$



Dimension: $1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 1 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}$ $1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

Kinematische Viskosität

Einfluss der Dichte (bzw. Schwerkraft auf Messvorrichtung) entscheidend

$$\eta_{\text{kin}} = \frac{\eta}{\rho}$$

Beispielaufgabe:

Geg.: Wasser (als Referenzsubstanz) bei einer Viskositätsmessung, Ostwald – Viskosimeter

$$t = 100 \text{ s}$$

$$\rho = 0,998 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\eta = 1,009 \text{ mPas}$$

Aceton (als zu prüfende Substanz)

$$t = 41 \text{ s}$$

$$\rho = 0,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Ges.: η_{Aceton}

Formel: Es muss folgendes gelten:

$$\frac{\eta_{\text{Aceton}}}{\rho_{\text{Aceton}} \cdot t_{\text{Aceton}}} = \frac{\eta_{\text{Wasser}}}{\rho_{\text{Wasser}} \cdot t_{\text{Wasser}}}$$

$$\frac{\eta_{\text{Aceton}}}{\eta_{\text{Wasser}}} = \frac{\rho_{\text{Aceton}} \cdot t_{\text{Aceton}}}{\rho_{\text{Wasser}} \cdot t_{\text{Wasser}}}$$

Begründung Verhältnisgleichung: Die Viskosität von Aceton verhält sich zu seiner Dichte und Laufzeit i. d. Kapillare wie die Viskosität von Wasser zu seiner Dichte und entspr. Laufzeit.

$$\eta_{\text{Aceton}} = \frac{\rho_{\text{Aceton}} \cdot t_{\text{Aceton}}}{\rho_{\text{Wasser}} \cdot t_{\text{Wasser}}} \cdot \eta_{\text{Wasser}} = \frac{0,79 \cdot 41}{0,998 \cdot 100} \cdot 1,009 \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}} \cdot \text{mPas}$$

$$\eta_{\text{Aceton}} = \underline{\underline{0,32 \text{ mPas}}}$$

2. Beispielaufgabe:

Geg.: Aceton:
 $\eta = 0,32 \text{ mPas}$
 $\rho = 0,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Formel: $\eta_{\text{kin}} = \frac{\eta}{\rho}$

Ges.: η_{kin}

1000 Pa · s = mPa · s

1 Pa · s = 1 N · s · m⁻² = 1 kg · s⁻¹ · m

$$\eta_{\text{kin}} = \frac{0,32}{0,79} \frac{\text{mPas}}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 0,405 \frac{\text{mPas}}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$$

$$\eta_{\text{kin}} = 0,405 \frac{1000^{-1} \text{Pas}}{1000000 \text{g} \cdot \text{m}^{-3}} = 0,405 \frac{1000^{-1} \cancel{\text{kg}} \cancel{\text{m}}}{1000000 \cdot 0,001 \cancel{\text{kg}} \cdot \cancel{\text{m}}^3 \text{s}^{-2}}$$

$$\eta_{\text{kin}} = \underline{\underline{4,10 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}}$$

Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Gase: Viskosität steigt mit Temperatur

Flüssigkeiten: Viskosität nimmt mit Temperaturzunahme ab. Begründung: Kohäsionskräfte der Moleküle werden mit steigender kinetischer Energie überwunden.

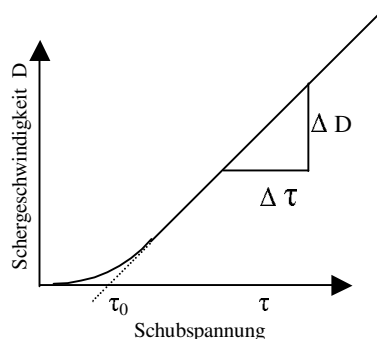
Es gilt:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_v}{RT}}$$

mit

A: Konstante (Einfluss Molmasse und molarem Volumen)

Ev: Art „Aktivierungsenergie“, Moleküle bewegen sich relativ zueinander

Plastisches Fließverhalten

$$y \tau - \tau_0 = \frac{\Delta D}{\Delta \tau} x - n$$

Bingham – Körper zeigen ein idealplastisches Fließverhalten auf (s. o.), dabei beschreibt τ_0 die Fließgrenze. Es besteht also nach Überschreiten der Fließgrenze ein proportionaler Zusammenhang zwischen D und τ .

$$D \sim \tau, \tau > \tau_0$$

Bingham – Körper fließen also erst ab $\tau - \tau_0 > 0$, davor sind sie fest.

Alle anderen Substanzen, die nach τ_0 keine entsprechende Linearität aufweisen, weisen dabei ein **nicht – idealplastisches Fließverhalten** auf (nach Casson).

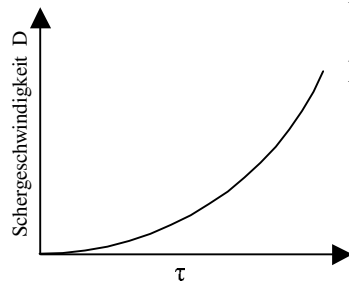
3. Beispielaufgabe:

Geg.: $\tau = 800 \text{ N} / \text{m}^2$
 $\tau_0 = 520 \text{ N} / \text{m}^2$
 $D = 150 \text{ s}^{-1}$

$$\text{Ges.: } \eta_B = \frac{(\tau - \tau_0)}{D} = \frac{800 - 520}{150} \frac{\text{N} \cdot \text{s}}{\text{m}^2} = \underline{\underline{1,876 \text{ Pa} \cdot \text{s}}}$$

Pseudoplastisches Fließverhalten

(strukturviskoses Fließverhalten)



Die Viskosität (τ/D) nimmt mit zunehmender Schubspannung τ ab.

Erklärung: Es liegt bei Krafteinwirkung „Entknäuelung“ vor: polymere Körper ordnen sich in Strömungsrichtung bei wirkender Schubspannung an, was Verminderung des inneren Widerstandes bewirkt.

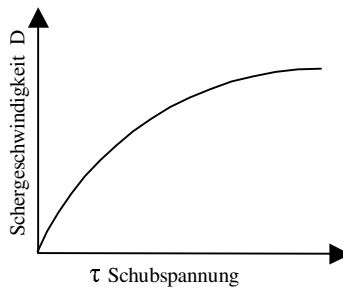
Ferner: mögl. Freisetzung v. Teilen d. assoziierten Lösungsmittels führt zu Verringerung von Konzentration und Größe d. dispergierten Moleküle.

$$\tau^N = \eta \cdot D$$

N wird umso größer, je weiter sich das Verhalten von der idealviskosen Flüssigkeit entfernt, für $N = 1 \rightarrow$ reduzieren zu Newton – Gleichung mit $\tau^N = \eta \cdot D$.

$$\log D = N \log \eta - \log \tau$$

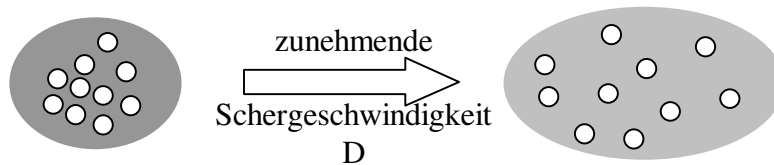
Dilatantes Fließverhalten



Verdickungseffekt

$$\tau^N = \eta \cdot D \quad , N < 1$$

Erklärung



- enggepackte Teilchen
- minimales Hohlraumvolumen
- ausreichend Trägermaterial
- rel. geringe Viskosität

- offene, dilatierte Teilchenanordnung
- erhöhtes Hohlraumvolumen
- weniger Trägermaterial
- rel. hohe Viskosität



Zerstörung der Apparatur (Rühr-, Misch-, Pumpsysteme) durch hohe Scherbeanspruchung, daher Verfestigung.

Thixotropie

Man verringert nach Erreichen der maximalen Schergeschwindigkeit D diese wieder und betrachtet das Resultat der Rückbildung des systems in seinen Ausgangszustand.

Dabei unterscheidet man unterschiedliche Fälle:

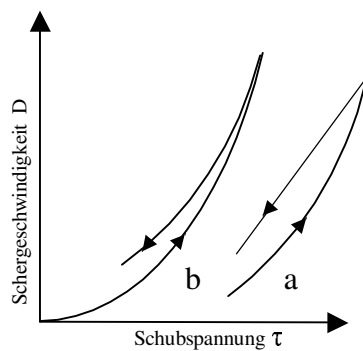
Newtonsche Systeme: Aufwärtskurve = Abwärtskurve

Nicht – Newtonsche: Abwärtskurve verschoben

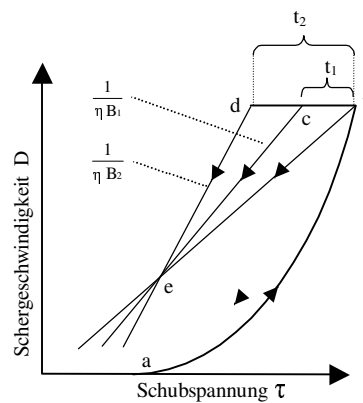
bes. bei plastischen und pseudoplastischen Flüssigkeiten: Abwärtskurve nach links verschoben, bedeutet: Viskosität ist an jeder bel. Stelle der Aufwärtskurve kleiner ($\eta = \tau / D, D \nearrow$) das deutet **Strukturzusammenbruch** an.

Erklärung: Teilchen bilden durch Vernetzung eine dreidimensionale Gitterstruktur aus \rightarrow Festigkeit im Ruhezustand, dann zeitl. verzögerte Rückbildung nach dem Strukturzusammenbruch

Thixotropie: strukturelles Gefüge ist isotherm (Teilchen mit gleicher Temperatur seien verbunden) und bildet sich nach entspr. zeitl. Verzögerung in den Ausgangszustand zurück.



Thixotropie bei
(a) plastischen
(b) pseudoplastischen
Materialien



Strukturzusammenbruch eines
plastischen, thixotropen
Materials bei konstanter
Schergeschwindigkeit D

Der Strukturzusammenbruch ist gekennzeichnet durch die **Hysteresis – Kurve**. Sie wird angegeben durch den entsprechenden Verlauf in Punkten, wie etwa: Hysteresis – Kurve a b e, Hysteresis – Kurve a b c e oder Hysteresis – Kurve a b c d e. Die Zeit t_x bezeichnet die Scherzeit. Sie ist in dem Graphen für t_1 und t_2 konstant. Man erkennt aus dieser Kurve, dass wenn die Schergeschwindigkeit in einem bestimmten Punkt konstant gehalten wird, die Schubspannung und damit die Konsistenz abnimmt und zwar in Abhängigkeit von der entsprechenden Scherzeit (Schergeschwindigkeit und Gerüststruktur der Probe). Bezeichnend ist der Punkt e, bei dem sich alle Hysteresis – Kurve zu schneiden vermögen, so dass die Scherzeit also eine unterschiedliche Steigung $\Delta D / \Delta \tau$ verursacht. Das ist charakteristisch.

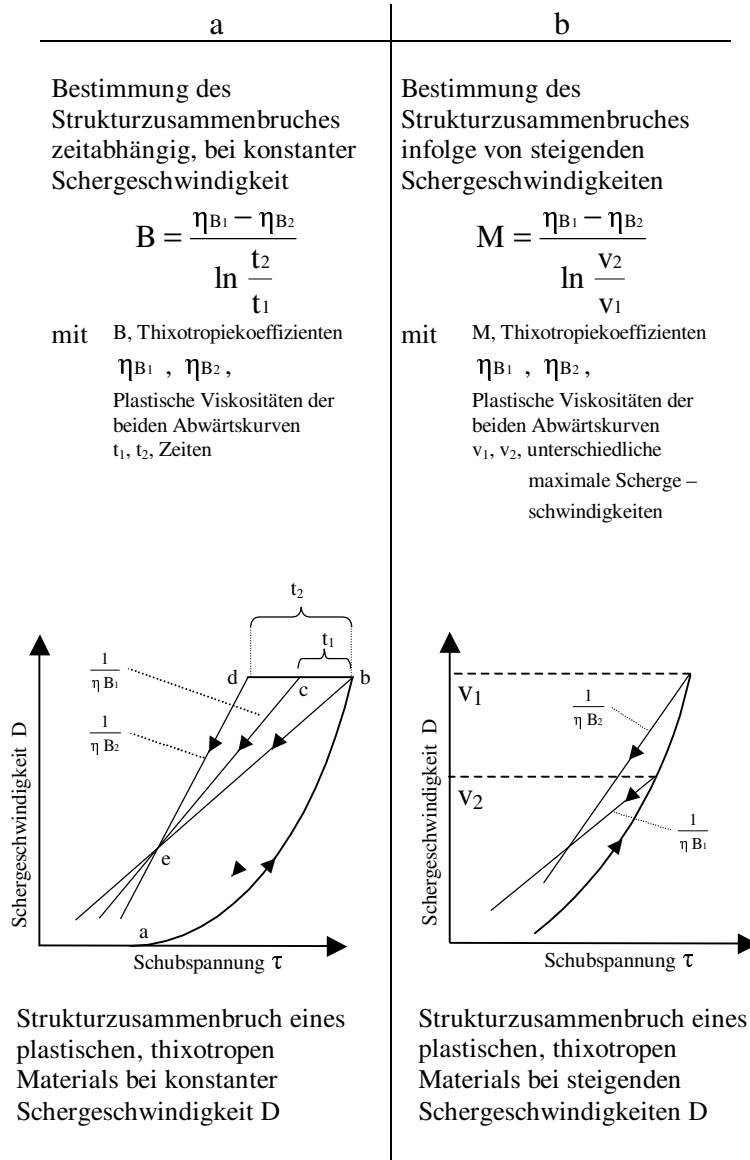
weitere Begriffe:

Rheopexie Substanzen verfestigen mit zunehmender Scherzeit

Anti – Thixotropie der umgekehrte Fall der Thixotropie (umgekehrter Pfeil !), dabei ist die Schubspannung τ auf der Abwärtskurve größer als auf der Aufwärtskurve.

Messung der Thixotropie (bei plastischen – oder Bingham – Körpern)

Man unterscheidet grundsätzlich zwei Arten der Messung der Thixotropie



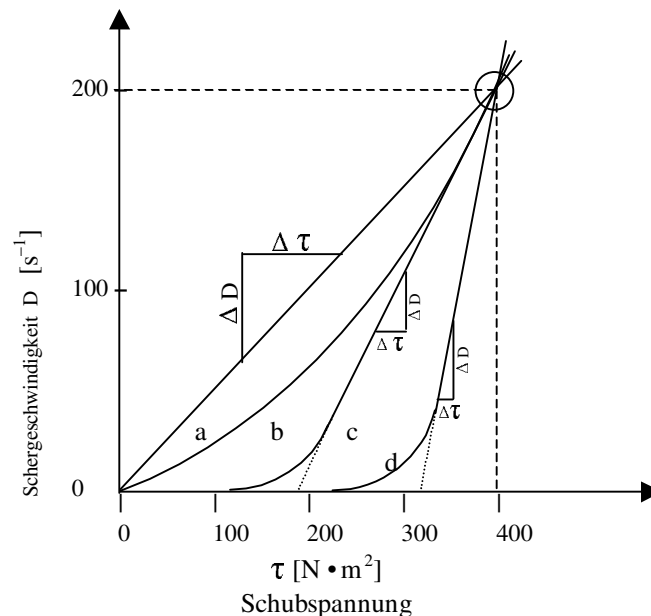
Bestimmung rheologischer Eigenschaften

Newtonsche Flüssigkeiten

Da bei Newtonschen Flüssigkeiten eine direkte Proportionalität zwischen Schubspannung τ und Schergeschwindigkeit D , es liegt die Steigung $m = \Delta D / \Delta \tau$ vor, die darstellbare Gerade entspringt dem Ursprunge NP (0/0) (Nullpunkt). Man kann hierbei ein gerät heranziehen, das mit nur einer bestimmten Schergeschwindigkeit arbeitet, man bestimmt ein Messwert und erhält somit das Rheogramm. Bei dieser Einpunktmethode muss sichergestellt werden, dass idealviskoses Fließverhalten vorliegt.

Nicht – Newtonsche Flüssigkeiten

Bei Nicht – Newtonschen – Flüssigkeiten kann die Einpunktmethode nicht herangezogen werden. Es liegt hier vielmehr die Notwendigkeit vor, ein geeignetes Messgerät heranzuziehen, welches in der Lage ist, die Schergeschwindigkeit zu variieren. Somit ist die Möglichkeit gegeben aus den verschiedenen Messwerten durch Interpolieren ein vollständiges Rheogramm zu erhalten.

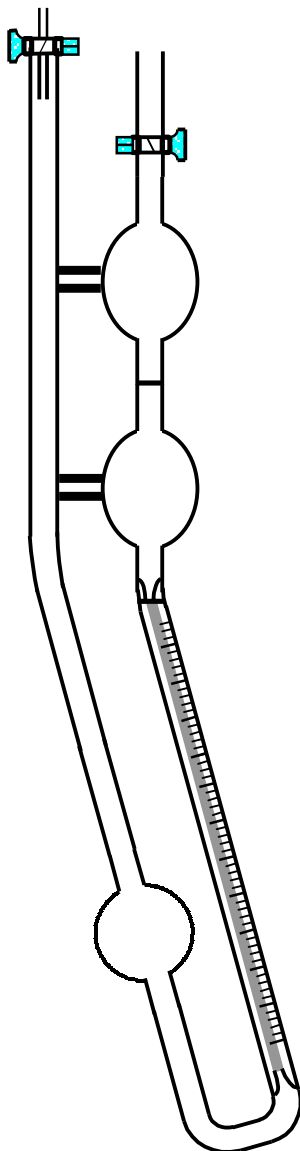


Verschiedene Fließkurven, die sich alle im Punkt P schneiden,

- Kurve a
Newtonsche Flüssigkeit (idealviskos)
- Kurve b
Pseudoplastisches Material (strukturviskos)
- Kurve c
Plastisches Material (Bingham)
- Kurve d
Plastisches Material (Bingham)

Kapillar – Viskosimeter (Ostwald – Viskosimeter)

Das Kapillar – Viskosimeter, auch Ostwald – Viskosimeter genannt eignet sich zur Bestimmung der Viskosität von idealviskosen Flüssigkeiten. Es ist ein konventionelles (fast historisches) Standardverfahren. Bei der Messung wirkt die Schwerkraft auf die zu prüfende Substanz und sorgt so dafür, dass die Flüssigkeit nach unten abfließt, gemessen wird dabei schließlich die entsprechende Durchflusszeit. Die erhaltene Viskosität steht in Beziehung zu der Viskosität der Standardsubstanz, die als entsprechende Referenzsubstanz anzusehen ist. In dieser Funktion fungiert zumeist Wasser.



$$\eta = \frac{\rho_1 \cdot t_1}{\rho_2 \cdot t_2}$$

Poiseulle Gesetz

$$\eta = \frac{\pi r^4 t \Delta P}{8 l V}$$

$$\eta = K t \Delta P$$

$$\rho = \frac{F}{A} = \frac{m g}{A} = \frac{m g h}{V} = \rho g h$$

$$\eta = K' t \rho$$

$$\text{mit } V = A \cdot h, \quad A = \frac{V}{h}$$

$$\eta = K' t_1 \rho_1$$

$$\eta = K' t_2 \rho_2$$

$$g = 9,80665 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1 \rho_1}{t_2 \rho_2}$$

Somit ergibt sich für die Berechnung der Viskosität :

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1 \rho_1}{t_2 \rho_2}$$

Der Quotient $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ wird als relative Viskosität η_{rel} bezeichnet.

Kugelfall – Viskosimeter

Bei dem Kugelfall – Viskosimeter wird in eine Prüfspritze, die als Glaszylinder fungiert, gewinkelt angeordnet ist und thermostatisiert ist, eine Kugel mit bekanntem Radius und bekannter Dichte (oder Masse) eingebracht. Die Messtemperatur beträgt 20°C oder 293,15°K. Die auf die Kugel wirkende Schwerkraft bewirkt ein Fallen der Kugel. Dabei wird der Fall der Kugel durch die Viskosität der Newtonschen Flüssigkeit beeinträchtigt.

Man misst die Viskosität mit: $\eta = t (\rho_b - \rho_f) B$

Dabei ist t die Fallzeit, die die Kugel in der bestimmten Fallstrecke zurücklegt, es empfiehlt sich diese mit Lichtschranken zu bestimmen und eine entsprechende Kugel auszuwählen, die eine Fallzeit nicht unter 30 Sekunden zulässt.

B ist ein gerätespezifischer Faktor, der sich je nach Verwendung eines anderen Systems (anderer Kugelradius / andere Kugelmasse) ersichtlich verändert. Er liegt zumeist im Bereiche von $5 \cdot 10^{-2}$ bis $20 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Rotations – Viskosimeter (Becher – Prinzip)

Man misst dabei die Schergeschwindigkeit D im Messspalt zwischen zylinderförmigem rotierenden Messkörper.

$$\left. \begin{array}{l} D \sim \text{Drehzahl} \\ \tau \sim \text{Drehmoment} \end{array} \right\} \text{Viskosität}$$

Das durch die Viskosität bedingte Drehmoment wird durch eine Feder an der Messeinrichtung bestimmt. Dabei gilt:

$$\Omega = \frac{1}{\eta} \frac{L}{4\pi h} \left(\frac{1}{R_b^2} - \frac{1}{R_c^2} \right)$$

Fasst man dabei alle konstanten Größen zusammen, die dann eine gerätespezifische Konstante darstellt, dann gelangt man zu folgender Gleichung:

$$\eta = K_v \frac{L}{\Omega}$$

Bezeichnungen aus den Gleichungen:

Ω = Winkelgeschwindigkeit [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$]

L = Drehmoment [$\text{N} \cdot \text{m}$]

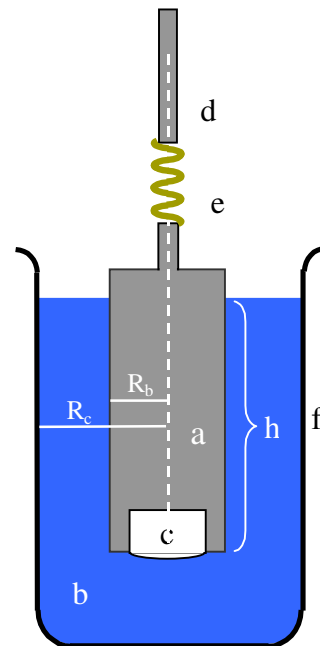
h = Eintauchtiefe des Messkörpers

R_c, R_b = entspr. Radien

Ggf. muss am Messkörperboden eine Luftblase ermöglicht werden, oder man rechnet mit einem entspr. Korrekturfaktor.

Wandeffekt:

Bei diesem Viskosimeter gibt es einen nachteiligen Wandeffekt. Bei plastischen Flüssigkeiten kann bei einer geringen Schergeschwindigkeit die Schubspannung so groß werden, dass die Fließgrenze überschritten wird und sich eine schmierige Zwischenschicht zwischen Messkörper und Becherwand einstellt. Daher muss der Spalt so klein wie möglich gehalten werden, damit dieser Effekt verhindert wird.



- a) rotierender Messkörper
- b) gescherte Probe
- c) Luftblase
- d) Antriebswelle
- e) Torsions – Messanordnung
- f) stationärer Messbecher

Rotations – Viskosimeter (Kegel – Platte – Prinzip)

Auch hier gilt:

$$\left. \begin{array}{l} D \sim \text{Drehzahl} \\ \tau \sim \text{Drehmoment} \end{array} \right\} \text{Viskosität}$$

Das Messprinzip ist ähnlich. Besonders wichtig ist die waagerechte Stellung der Messanlage, welche mit der Libelle nachgeprüft werden kann. Der Konus, i.e. kegelstumpf, wird durch einen Motor angetrieben, die variable Geschwindigkeit entsprechend bestimmt. Dabei wird die in der Mitte unter dem Konusspalt die Probe gegeben, die in diesem Spalt zwischen Konus und stationärer Phase geschert wird. Dabei kann an einer Skala der Drehmoment (Schubspannung), der von der Umdrehungsgeschwindigkeit ausgeht, abgelesen werden. Es ergibt sich das üblich Rheogramm.

Es gilt:

$$\eta = C \frac{L}{v}$$

mit C, Gerätekonstante
L, Drehmoment
v, Umdrehungsgeschwindigkeit

Für die plastische Viskosität gilt:

$$\eta = C \frac{L - L_f}{v}$$

mit: L_f , Drehmoment, welches durch Extrapolation des geraden Teils der Fließkurve auf die Schubspannungssachse erhalten wird (v. s.)

dabei Fließgrenze:

$$\tau_0 = C_f \cdot L_f$$

mit: C_f , gerätespezifische Konstante

Es werden bei diesem Messverfahren jegliche Randeffekte vermieden, da ja die Schergeschwindigkeit D über den gesamten Konus konstant ist.

Bei diesem Messverfahren ist die Schergeschwindigkeit D dem Verhältnis linearer Geschwindigkeit ($\Omega \cdot R$) zur Spaltweite d proportional.

$$D = \frac{\Omega r}{d}$$

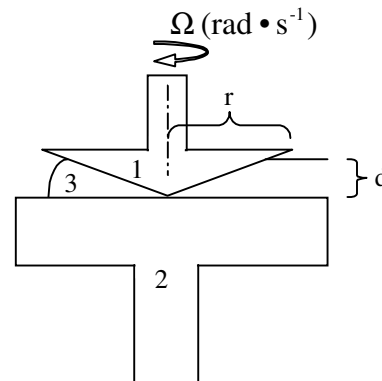
r / d sei konstant, es gelte:

$$D = \frac{\Omega}{\tan \varphi}$$

mit $\tan \varphi$, Tangens des Öffnungswinkels φ (Bereich $0,3^\circ - 4^\circ$)

Vorteile des Messverfahrens:

- Zeitersparnis
- Probenersparnis (nur 0,1 – 0,2 ml Probe)
- Guter Automatismus (Vorprogrammierung der Schergeschwindigkeit), daher
- Gute Reproduzierbarkeit
- Schnelles Rheogramm



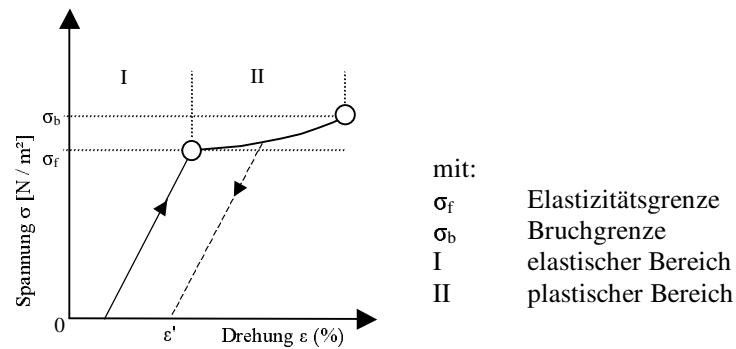
Schematische Darstellung des Messkopfes eines Kegel / Platte – Viskosimeters

- 1) rotierender Kegel
- 2) stationäre Phase
- 3) Öffnungswinkel

Deformation von Festkörpern

Bei Festkörpern tritt Viskosität entsprechend der Definition nicht auf. Vielmehr kann hier der Effekt des **Kriechens** beobachtet werden.

Kriechen bezeichnet das fließen eines Festkörpers unter dem längeren Einwirken von Scherkräften, dabei wird die Verformung sehr langsam vorgenommen.



Spannungs – Drehungs –
Verhältnisse bei der
Verformung von Feststoffen

Zunehmend feste Stoffe gehen stärker in ihren Ausgangszustand zurück. Diese Ausprägung kann teilweise so stark sein, dass die Verformung unter Beanspruchung irreversibel wird, plastische Verformung und Bruch können auftreten.

Analog zur Viskosität stellt sich folgende Abhängigkeit ein.

Es gilt das **Hookesche Gesetz**:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

mit: E, **Elastizitätsmodul** (Entspricht Viskosität η), Einheit: $[\text{N} / \text{m}^2]$
 ε , rel. Drehung (%)
 σ , Spannung $[\text{N} / \text{m}^2]$

Das Gesetz bezieht sich auf obiges Spannungs – Drehungs – Diagramm. Nach einem elastischen folgt ein plastischer Bereich, diese sind durch ihre entsprechenden Grenzen definiert. Bei spröden Stoffen ist der plastische Bereich verhältnismäßig klein, bei plastischen wie oben dargestellt.

Bei reinem Schub liegt im elastischen Bereich gilt:

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{E}{2 + 2\nu}$$

mit: G, Schubmodul in $[\text{N} / \text{m}^2]$
 ν , Materialkonstante (Poisson – Zahl)
 γ , rel. Schiebung (Schubwinkel)

Viskoelastizität

Viskoelastizität bezeichnet eine Eigenschaft, die insbesondere halbfeste Stoffe (Suppositorienmassen, Paraffine), Zubereitungen (Salben), aber auch feste und flüssige Stoffe aufweisen.

Man erklärt die Eigenschaft, die aus Viskosität und Elastizität resultiert, mit mechanischem Modell als Kombination aus Feder (Elastizität) und Stoßdämpfer (Viskosität). Sind diese beiden in Serie geschaltet, dann spricht man vom **Maxwell – Element**, parallel vom **Voigt – Element**.

Im Prinzip haben Flüssigkeiten auch elastische Eigenschaften, ähnlich wie Feststoffe unter bestimmten Bedingungen fließen (kriechen) können. Dabei kann dieser Effekt nicht beachtet werden, da ja der Fließprozess wesentlich schneller als Scherbeanspruchung ist.

Bei Polymerlösungen beispielsweise ist η viel größer.

Für die **Relaxationszeit** t_R gilt:

$$t_R = \frac{\eta}{G}$$

Sie ist eine charakteristische Größe der Viskoelastizität und kann durch Ultraschallmessungen bestimmt werden.

Die Viskoelastizität kann mit Hilfe von Schwingungsrheometern oder Kriechrheometern bestimmt werden.