

## Nicht-newtonsche Effekte in Fluiden

Martin Kröger

(11. Januar 2002)

Newtonsche Fluide zeichnen sich durch Viskositäten aus, die vom Spannungs- und Deformationszustand unabhängig sind. In newtonschen Fluiden wird eine Dissipation der viskosen Energie durch Kollision verhältnismäßig kleiner Moleküle verursacht; alle Gase, Flüssigkeiten und niedermolekularen Lösungen fallen für die im Labor erreichbaren Scherraten (bis  $10^6 \text{ s}^{-1}$ ) in diese Kategorie. Bemerkenswerte Abweichungen vom newtonschen Verhalten zeigen colloidale Suspensionen und Polymerlösungen, die große Teilchen enthalten. Starke nicht-newtonsche Effekte lassen sich an komplexen Fluiden, wie etwa Polymerschmelzen und Tensiden leicht nachweisen.

### Sachverhalt

Als nicht-newtonsche Effekte in Fluiden werden Fließphänomene und -eigenschaften bezeichnet, die sich an einem Fluid, dessen Viskosität vom Spannungs- und Deformationszustand unabhängig ist (sog. newtonsches Fluid), *nicht* beobachten lassen. Zu den nicht-newtonschen Effekten, die ausgeprägt in mikroskopisch strukturierten, insb. makromolekularen, Flüssigkeiten mit grossen Struktur- oder Orientierungsrelaxationszeiten ( $\rightarrow$  Strömungsdoppelbrechung: Maxwell-Effekt) auftreten, oder auch für Flüssigkeiten mit kleinen intrinsischen Relaxationszeiten unter entsprechend hohen Belastungen, zählen insbesondere der  $\rightarrow$  Weissenberg-Effekt, Scherverdünnung und Scherverdickung, Strangaufweitung bei Austritt eines Fluids aus einer Rohrströmung. Die genannten Effekte lassen sich entweder durch das Auftreten von Normaldruckdifferenzen in Scherströmungen, oder eine Scherviskosität beschreiben, die vom Spannungs- bzw. Deformationszustand abhängig ist. Meistens treten für nicht-newtonsche Fluide beide Erscheinungen nebeneinander auf. Während die Viskosität eines newtonschen Fluids als skalarer Materialparameter in die hydrodynamische Beschreibung eingeht, um das Strömungsverhalten bei beliebigen zeitabhängigen Spannungsbeanspruchungen zu beschreiben, werden zur Interpretation der Effekte in nicht-Newtonschen Fluiden i. allg. mehrere Viskositätskoeffizienten (bzw. auch -funktionen) benötigt. Diese Koeffizienten hängen vom Typ und der Stärke sowohl der aktuellen als auch der zurückliegenden Beanspruchung ab. Die Existenz einer nichttrivialen funktionalen Abhängigkeit von der Vorgeschichte und der gewöhnlich vorhandene Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften eines nicht-newtonschen Fluids impliziert eine Reihe anwendungstechnisch relevanter Phänomene, und beeinflusst i.d.R. die Wahl seines Verarbeitungsprozesses [1].

Wasser bei Zimmertemperatur und im laminaren Fließzustand ist in guter Näherung eine newtonsche Flüssigkeit. Zur Charakterisierung newtonscher Fluide betrachtet man eine dünne Flüssigkeitsschicht zwischen zwei planparallelen Führungsplatten, welche sich gegeneinander aufgrund einer an der oberen Platte (Fläche  $A$ ) angrei-

fenden Scherkraft  $F$  (oder Schubspannung  $\sigma = F/A$ ) parallel zueinander bewegen mögen. Im stationären Fließzustand müssen dieser Kraft als Folge einer endlichen Viskosität des Fluids interne Kräfte in gleichem Maße entgegenwirken. Für ein newtonsches Fluid ist die Schubspannung proportional zur Scherrate  $\dot{\gamma} \equiv dv_1/dx_2$  (Scherkomponente des räumlichen Geschwindigkeitsgradienten, vgl. Fig. 1), d.h.,  $\sigma \propto \dot{\gamma}$ , und der Proportionalitätskoeffizient,  $\eta$ , wird als newtonsche Viskosität bezeichnet; sie hängt nur von Temperatur und Druck des Fluids ab und ist unabhängig von der Scherrate. Das 'Fließdiagramm', welches Schubspannung mit der Scherrate in Beziehung setzt, die so genannte 'Fließkurve', ist daher eine Ursprungsgerade mit der Steigung  $\eta$  (Fig. 2), und das Fließverhalten ist vollständig durch  $\eta$  charakterisiert. Tensoriell stellt es sich als lineare Beziehung zwischen dem symmetrischen (ggfs. symmetrisierten) Spannungs- ( $\tau$ ) und Geschwindigkeitsgradientensoren ( $\nabla \mathbf{v}$ ) dar,  $\tau = \eta(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T)$ , wobei der Spannungstensor hier mit einem negativen Reibungsdrucktensor identisch ist, und der Reibungsdrucktensor die Abweichung vom Gleichgewichtsdrucktensor des Fluids, also ohne aufgeprägte Strömung, angibt. Die tensorielle Formulierung schließt für den Fall einer Querverstreckung das Auftreten von newtonschen Normaldruckdifferenzen ein. Diese empirisch für laminare, nicht-turbulente Strömungen ermittelte Beziehung wird auch als newtonscher Reibungsansatz bezeichnet.

Nicht-newtonsche Fluide sind demnach solche Fluide, deren 'Fließkurve' keine Ursprungsgerade ist, d.h. ihre (scheinbare, bzw. nicht-newtonsche) Viskosität  $\eta \equiv \sigma/\dot{\gamma}$  ist nicht konstant bei vorgegebener Temperatur und Druck, sondern hängt von weiteren Faktoren wie der Scherrate, den Randbedingungen, oder der Deformationsgeschichte des Fluids ab. Man unterscheidet drei Klassen nicht-newtonscher Fluide:

- A *Zeitunabhängige (bzw. viskose) nicht-newtonsche Fluide*: Fluide, für die die Scherrate jederzeit eine eindeutige Funktion nur der Schubspannung ist;
- B *Zeitabhängige nicht-newtonsche Fluide*: komplexere Systeme, für die die Beziehung zwischen Schubspannung und Scherrate von der Zeit, der das Fluid einer Scherbelastung ausgesetzt wurde, oder seiner Deformationsgeschichte abhängt;
- C *Viskoelastische Fluide*: Systeme, die sowohl Eigenschaften von Festkörpern als auch von Flüssigkeiten aufweisen, und sich nach vorangegangener Deformation partiell elastisch zurückverformen.

Fluide des viskosen nicht-newtonschen Typs A werden durch die rheologische Gleichung der Form  $\dot{\gamma} = f(\tau)$  beschrieben, und weiter als a) *Bingham-plastisch*, b) *pseudoplastisch*, c) *dilatant*, d) *Casson-plastisch* bezeichnet (s. Fig. 2). Eine von Ostwald [2] vorgeschlagene, empirische Relation für solche Fluide ist ein Potenzgesetz der Form  $\sigma = k\dot{\gamma}^n$ , wobei  $k$  (Konsistenzindex) und  $n$  (nicht-newtonscher Index) für das jeweilige Fluid (zumindestens in einem engen, für die mögliche Anwendung interessierenden Scherratenintervall) charakteristische Materialkonstanten sind,  $|1 - n|$  wird

auch als Maß für die Abweichung vom newtonschen Verhalten verwendet. Das um eine von der Scherrate unabhängige kritische Schubspannung  $\sigma_y$  (Fließgrenze, das 'y' steht für 'yield') erweiterte Ostwald'sche Potenzgesetz

$$\sigma = \sigma_y + k\dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

zumeist als Herschel-Bulkely-Gleichung bezeichnet, wird im folgenden zur Klassifizierung nicht-newtonscher Effekte des viskosen Typs herangezogen:

- A1) Bingham-plastische [3] nicht-newtonsche Fluide sind charakterisiert durch eine Fließgerade, die eine kritische Schubspannung  $\sigma_y$  (Fließgrenze) aufweist ( $n = 1, \sigma_y > 0$ ). Typische Vertreter dieser Klasse sind Ölfarben, Zahnpasta, Schlamm. Das Fluid im Ruhezustand enthält eine dreidimensionale widerstandfähige Struktur, die Spannungen bis zur kritischen Schubspannung ohne meßbare Deformationsbewegung erträgt, anschliessend wird die Struktur völlig aufgelöst, und das System verhält sich newtonsch bzgl. der reduzierten Schubspannung  $\sigma - \sigma_y$ . Eine Herabsenkung der Schubspannung unter den Wert  $\sigma_y$  geht mit einer vollständigen (makroskopischen) Restrukturierung einher;
- A2) Pseudoplastische (oder auch strukturviskose) nicht-newtonsche Fluide weisen keine Fließgrenze auf, ihre nicht-newtonsche Viskosität fällt mit der Scherrate ( $n < 1, \sigma_y = 0$ ) und strebt für hohe Scherraten einer Grenzviskosität  $\eta_-$  zu (s. Tab. 1). Vertreter dieser Klasse von Fluiden sind Suspensionen asphärischer Teilchen, und Hochpolymere wie etwa Zellulose-Derivate. Das allein legt nahe, daß die physikalische Interpretation dieses Phänomens in einer strömungsinduzierten Ausrichtung der Moleküle zu suchen ist, wobei die Ausrichtung auf einer Zeitskala stattfindet, die klein ist gegen die kleinste Meßzeit einer gewöhnlichen viskometrischen Apparatur, da sie dort nicht beobachtet wird, und entsprechend als zeitunabhängiges Fluid betrachtet werden.
- A3) Dilatante, scherverdickende nicht-newtonsche Fluide, besitzen wie pseudoplastische Fluide keine Fließgrenze, aber ihre scheinbare Viskosität steigt mit steigender Scherrate an ( $n > 1, \sigma_y = 0$ ). Dieses Verhalten wurde erstmals von Reynolds an Festkörper-Suspensionen mit hohem Festkörperanteil beobachtet. Als Erklärung wird von ihm ein mit zunehmender Scherrate zunehmendes Aufquellen der teilweise geordneten und in Lösungsmittel eingebetteten Gleichgewichtsstruktur vorgeschlagen, das dazu führt, daß für die freiwerdenden Lücken zwischen den Partikeln nicht mehr genügend Lösungsmittel zur Verfügung steht. Das fehlende Lösungsmittel bewirkt eine erhöhte Reibung zwischen den nicht vollständig benetzten Teilchen;
- A4) Casson-plastische Fluide zeichnen sich durch  $n < 1, \sigma_y = 0$  aus.

Die meisten realen Fluide sind vom Typ B des zeitabhängigen nicht-newtonschen Fluids und lassen sich *nicht* durch eine einfache rheologische Gleichung der Form

$\dot{\gamma} = f(\tau)$  beschreiben. Die scheinbare Viskosität komplexer Fluide ist nicht nur eine Funktion der Scherrate, sondern auch der Zeit, während der eine Scherbeanspruchung gewirkt hat. Solche zeitabhängigen nicht-newtonschen Fluide lassen sich in zwei Klassen unterteilen: (a) thixotrope und (b) rheopektische Fluide, je nachdem, ob die Schubspannung mit der Zeit fällt oder steigt, wenn das Fluid eine konstante Scherrate aufweist. Thixotropes zeitabhängiges Verhalten zeigen pseudoplastische Fluide, bei denen die Zeit zur Einstellung der stationären Viskosität durch Relaxationsprozesse (z.B. Umorientierungseffekte bei makromolekularen Substanzen), nicht vernachlässigbar ist. In ähnlicher Weise, wenn auch nur für zumeist 'kleine' Scherraten gültig, besteht eine Korrespondenz zwischen dilatanten und rheopektischen Fluiden, in denen Strukturen graduell im Verlaufe der Scherbeanspruchung aufgebaut werden können.

Viskoelastische nicht-newtonsche Fluide vom Typ C besitzen sowohl elastische als auch viskose Eigenschaften, und lassen sich ebenfalls nicht durch eine einfache rheologische Zustandsgleichung der Form  $\dot{\gamma} = f(\tau)$  beschreiben. Oldroyd [4] untersuchte die viskoelastischen Eigenschaften von Emulsionen und Suspensionen bestehend aus zwei newtonschen Flüssigkeiten, und leitete für dieses System eine Differentialgleichung ab, die die Schubspannung  $\sigma$  und die Scherrate zueinander gemäß

$$\sigma + \lambda_1 \dot{\sigma} = \eta_0 (\dot{\gamma} + \lambda_2 \ddot{\gamma}) \quad (2)$$

in Verbindung setzt, wobei die Koeffizienten  $\eta_0$  (Nullscherratenviskosität),  $\lambda_1$  (Relaxationszeit,  $\lambda_1 = \eta_0/G$  mit dem Schubmodul  $G$ ),  $\lambda_2$  (Retardationszeit) durch die Eigenschaften der Mischung bestimmt werden; der Punkt über der Größe  $\sigma$  bezeichnet eine Differentiation nach der Zeit. Durch den Effekt der Grenzflächenspannung besteht eine Tendenz zur Formbeständigkeit der Einschlüsse. Diese Formbeständigkeit steht als elastische Energie während des Fließvorgangs zur Verfügung. Wird die Retardationszeit in (2) vernachlässigt, d.h.  $\lambda_2 = 0$  gesetzt, so gelangt man zu der von Maxwell vorgeschlagenen konstitutiven Beziehung eines viskoelastischen 'Maxwell-Fluids' [5]. Die Beziehung läßt sich leicht beobachterinvariant formulieren, indem die Zeitableitung durch eine verallgemeinerte Zeitableitung ersetzt wird (z.B. Jaumann-Ableitung, vgl. [6]).

Die Grundgleichung der linearen Viscoelastizität ist gegeben durch das Geächtnisintegral [7]

$$\sigma = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt', \quad (3)$$

wobei  $G(t)$  der monoton in der Zeitdifferenz  $t$  abnehmende Relaxationsmodul ist. Die Grundgleichung (3) kann als natürliche Verallgemeinerung der Lösung des Maxwell-Modells  $\sigma(t) = G \int_{-\infty}^t e^{-(t-t')/\lambda_1} \dot{\gamma}(t') dt'$  betrachtet werden, und läßt sich auf den tensoriellen Fall durch die Ersetzungen  $\sigma \rightarrow \tau$  und  $\dot{\gamma} \rightarrow \nabla \mathbf{v}$  ausdehnen.

Die Computersimulation klassischer Modellsysteme stellt einen signifikanten Beitrag zum Verständnis der molekularen Ursachen nicht-newtonscher Effekte dar. Dabei

werden mit Hilfe molekulardynamischer Methoden Nichtgleichgewichts-Zustände eines Vielteilchensystems erzeugt, aus denen der aktuelle Spannungstensor im Rahmen elementarer statistisch physikalischer Methoden extrahiert werden kann. Das Vielteilchensystem ist durch Wechselwirkungspotentiale zwischen den Teilchen charakterisiert. Zum Verständnis aller qualitativen Effekte nicht-newtonscher Fluide sind Modellpotentiale ausreichend, die chemische Details des Systems vernachlässigen, aber beispielsweise den Zusammenhalt einer Polymerkette – bestehend aus einer großen Zahl von Teilchen – gewährleisten [8,9]. Auf diese Weise motivierte oder auch empirisch gefundene nicht-newtonsche konstitutive Beziehungen zwischen Spannungstensor und Strömungsgradienten finden Eingang in diskreten Verfahren zur Lösung hydrodynamischer Gleichungen (Übersicht siehe [10]) in komplexen Geometrien.

## **Kennwerte, Funktionen**

**Stationäre Strömungsfelder** Ein Material, anfänglich in seinem Ruhezustand, wird einem einfachen homogenen Scherströmungsfeld bei konstanter Scherrate  $\dot{\gamma}$  ausgesetzt (s. Fig. 1). Aufgrund der Symmetrie der Anordnung bei Scherströmung kann der symmetrisch spurlose Spannungstensor  $\tau$  nur drei unabhängige Komponenten aufweisen, von denen alle bis auf eine Scherkomponente für newtonsche Fluide verschwinden. Die messbaren (rheologischen) Materialfunktionen sind die Schubspannung  $\sigma$  und die Normaldruckdifferenzen i. allg. als Funktionen der Zeit  $t$  und der Scherrate  $\dot{\gamma}$ , vgl. Tab. 1. Normaldruckdifferenzen treten in Scherströmung nur bei nicht-newtonschen Fluiden auf. Die messbaren Viskositätskoeffizienten dürfen sich bei spiegelbildlicher Anordnung nicht ändern und sind daher gerade Funktionen in der Scherrate.

Materialfunktionen  $\bar{\eta}_{1,2}$  für stationäre Dehnströmungen sind in Tab. 1 definiert. Aufgrund der Symmetrie der Anordnung treten bereits für newtonsche Fluide Normaldruckdifferenzen auf, und die messbaren Viskositätskoeffizienten sind i. allg. keine geraden Funktionen in der Dehnrage.

**Zeitabhängige Strömungsfelder** Für zeitabhängige Belastungen nicht-newtonscher Fluide existiert eine Vielzahl von Materialfunktionen, die in [6] aufgelistet werden. Ende 1982 wurde von der (American) Society of Rheology die heute gebräuchliche Nomenklatur für solche Materialfunktionen, die die Antwort eines viskoelastischen Fluids auf verschiedene Scher- und Dehnströmungen beschreiben, publiziert [11].

## **Anwendungen**

**Nicht-newtonscher Effekt in laminarer Rohrströmung** Als eine der häufigsten Anwendungen sei die Strömung eines nicht-newtonschen Fluids vom Typ A in einer zylindrischen Röhre (Radius  $a$ , Länge  $L$  keine Randgeschwindigkeit, Druckgra-

Größe	Symbol	S.I.	CGS units
<i>Stationäre Scherströmung: <math>v_x = \dot{\gamma}y, v_y = v_z = 0</math></i>			
Schubspannung ( $\equiv \tau_{xy}$ )	$\sigma$	Pa	= 10 dyn cm <sup>-2</sup>
Scherdeformation	$\gamma$	—	—
Scherrate	$\dot{\gamma}$	s <sup>-1</sup>	= 1 s <sup>-1</sup>
Scherviskosität ( $\equiv \sigma/\dot{\gamma}$ )	$\eta$	Pa s	= 10 P (poise)
Erste Normalspannungsdifferenz ( $\equiv \tau_{yy} - \tau_{xx}$ )	$N_1$	Pa	= 10 dyn cm <sup>-2</sup>
Zweite Normalspannungsdifferenz ( $\equiv \tau_{zz} - \tau_{yy}$ )	$N_2$	Pa	= 10 dyn cm <sup>-2</sup>
Erste viskometrische Funktion ( $\equiv N_1/\dot{\gamma}^2$ )	$\Psi_1$	Pa s <sup>2</sup>	= 10 dyn s <sup>2</sup> cm <sup>-2</sup>
Zweite viskometrische Funktion ( $\equiv N_2/\dot{\gamma}^2$ )	$\Psi_2$	Pa s <sup>2</sup>	= 10 dyn s <sup>2</sup> cm <sup>-2</sup>
Grenzviskosität für Scherrate Null <sup>1</sup>	$\eta_0$	Pa s	= 10 P
Grenzviskosität für unendlich hohe Scherrate	$\eta_-$	Pa s	= 10 P
Lösungsmittelviskosität	$\eta_s$	Pa s	= 10 P
Relative Viskosität ( $\equiv \eta/\eta_s$ )	$\eta_r$	—	—
Spezifische Viskosität ( $\equiv \eta_r - 1$ )	$\eta_{sp}$	—	—
Intrinsische Viskosität	$[\eta]$	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	= 10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
<i>Stationäre Dehnströmung <math>\dot{\epsilon} = const: v_x = -\dot{\epsilon}(1+b)x/2, v_y = -\dot{\epsilon}(1-b)y/2, v_z = \dot{\epsilon}z</math></i>			
1. Dehnviskosität ( $\equiv (\tau_{xx} - \tau_{zz})/\dot{\epsilon}$ )	$\bar{\eta}_1$	Pa s	= 10 P
2. Dehnviskosität ( $\equiv (\tau_{xx} - \tau_{yy})/\dot{\epsilon}$ )	$\bar{\eta}_2$	Pa s	= 10 P

Tabelle 1: Nomenklatur für stationäre Scher- und ( $b = 0$ : uniaxiale,  $b = 1$ : planare) Dehnströmungen mit konstanten Scher- bzw. Dehnraten. Weitere Zeitabhängige Materialfunktionen für zeitabhängige Belastungen finden sich in [6, 11]. Der Spannungstensor  $\tau$  erhält einen Doppelindex. Die erste Stelle kennzeichnet, zu welcher Achse das Flächenelement, an dem  $\tau$  angreift, senkrecht steht; die zweite Stelle kennzeichnet, in welche Richtung die Schubspannung zeigt.

dient  $P' = \Delta P/L$  mit Wandschubspannung  $\sigma_w \equiv aP'/2$  betrachtet. Ausgehend von dem Zusammenhang  $\dot{\gamma} = f(\sigma)$ , ergibt sich für den Durchsatz  $Q \equiv \int_0^a 2\pi r v(r) dr$  mit der axialen Geschwindigkeitskomponente  $v$ , die im stationären laminaren Zustand nur vom Abstand  $r$  zur Röhrenachse abhängt:  $Q = \pi a^3 \int_0^1 \zeta^2 f(\zeta \sigma_w) d\zeta$ . Für ein Herschel-Bulkely-Fluid (1) ohne Fließgrenze  $f(\sigma) = (\sigma/k)^{1/n}$  folgt für den Durchsatz

$$Q = \frac{n\pi a^3}{3n+1} \left(\frac{\sigma_w}{\eta}\right)^{1/n}. \quad (4)$$

Für ein newtonsches Fluid vereinfacht sich (4) mit  $n = 1$  zur Poiseuille-Gleichung  $Q = \pi a^4 P'/(8\eta) \equiv Q_{\text{Pois}}$ . Für ein Bingham-plastisches Fluid (A1) ergibt sich Buckingham's Gleichung  $Q = Q_{\text{Pois}}(1 - 4\epsilon/3 + \epsilon^4/3)$ , wobei  $\epsilon = \sigma_y/\sigma_w$  das Verhältnis zwischen Fließgrenze und Wandspannung bezeichnet. Der Ausdruck für die Geschwindigkeit  $v(r)$  eines Herschel-Bulkely-Fluids in der Rohrströmung ohne Geschwindig-

keitsschlupf, d.h. mit  $v(r = a) = 0$ , lautet

$$v(r) = \frac{n}{n+1} \left( \frac{\sigma_w}{\eta} \right)^{1/n} [a - (r/a)^{1/n}] - (a-r) \frac{\sigma_y}{\eta} \quad (5)$$

und beinhaltet als Spezialfälle wieder alle Fluide der Kategorien A1-A4. Für ein Bingham-plastisches Fluid (A4) bildet sich insbesondere in der Nähe der Achse ein Propfenströmung aus mit einem Propfenradius von der Größenordnung  $a\epsilon$ . Ein typisches Beispiel für eine alltägliche Flüssigkeit mit Fließgrenze ist Zahnpasta. Eine Mindestschubspannung muß überwunden werden, bevor Deformation und Fließen stattfindet.

**Verarbeitungseffekte** Fast alle makromolekularen Flüssigkeiten (insb. Polymerschmelzen und -lösungen) zeigen strukturviskoses Verhalten, was für die Verarbeitung sehr wichtig ist: bei hohen Verarbeitungsgeschwindigkeiten sind die Polymersysteme dünnflüssiger und können bei großen Scherraten mit weniger Energieaufwand verarbeitet werden. Der umgekehrte Effekt tritt bei dilatanten Flüssigkeiten auf, die Zunahme der Viskosität bei hohen Scherraten kann in geschwindigkeitsabhängigen Bremssystemen ausgenutzt werden.

**Strangaufweitung** Das 'gummielastische' Verhalten von nicht-newtonschen viskoelastischen Materialien zeigt sich auch im Auftreten von Normalspannungen, die auf den mit den viskosen Fließvorgängen gekoppelten großen (nichtlinearen) elastischen, d.h. erholbaren Deformationsanteilen beruhen. Mikroskopische Ursache für das gummielastische Verhalten sind die Molekülorientierungen, die durch die Strömung induziert und aufrechterhalten werden: Es findet ein Wechselspiel zwischen strömungsabhängigen Reibungskräften (Ausrichtung in Strömungsrichtung) und entropie-elastischen Kräften (Bevorzugung zufälliger Orientierungen der Moleküle) statt. Gummielastisches Verhalten zeigt sich zum Beispiel in der Strangaufweitung: Der bei der Extrusion aus der Düse entweichende Strang hat einen Durchmesser, der erheblich größer sein kann als der Düsendurchmesser. Die Aufweitung ist umso größer, je größer der Durchsatz (d.h. je größer die Schergeschwindigkeit in der Düse) ist. Je größer die Schergeschwindigkeit bei der Extrusion ist, desto größer ist die Ausrichtung der Moleküle in Richtung der Strömung (Strangachse); in der Düse werden die dadurch induzierten elastischen Spannungen durch die Wände kompensiert; nach Verlassen der Düse können sie nicht mehr kompensiert werden, der Strang zieht sich in Längsrichtung zusammen (gummielastisches Verhalten) und wird aufgrund der Volumenerhaltung dicker (Aufweitung).

**Weissenberg-Effekt** Ein weiterer Versuch, welcher das häufig als gummielastisch (und dabei wie beschrieben auch für nicht-Gummis auftretende) bezeichnete Verhalten manifestiert, ist der Versuch mit dem rotierenden Stab oder auch → Weissenberg-Effekt. Ein um die eigene Achse drehender Stab wird in ein Gefäß mit einer visko-

elastischen Flüssigkeit getaucht, wodurch die Flüssigkeit in Rotation versetzt wird. Im Gegensatz zu einer newtonschen Flüssigkeit bewegt sich die polymere Flüssigkeit auf den sich im Zentrum befindenden Stab zu und klettert daran hoch. Nach K. Weissenberg bilden die Strömungslinien konzentrische Kreise mit dem Stab im Zentrum, und die Moleküle orientieren sich entlang dieser Kreise (Reibungskräfte); aus Entropiegründen wirken anschaulich gesprochen Spannungen entlang der Strömungslinien (gummielastische Kräfte), welche die Kreise zusammenzuziehen versuchen und die Flüssigkeit einschnüren, so daß die Moleküle gegen die Zentrifugalkraft zum Stab gezogen werden.

**Erhöhung der Zugfestigkeit** Die durch die Strömung induzierte Anisotropie der Molekülorientierungen kann eingefroren werden. Das elastische Verhalten kommt durch Entropieeffekte zustande, welche stets eine gewisse Zeit benötigen, um sich einzustellen. Wird nun die Schmelze oder Lösung genügend schnell abgekühlt, so werden die Molekülorientierungen eingefroren. Sie bedingen eine Anisotropie der Materialeigenschaften in den Fertigteilen, zum Beispiel eine Erhöhung der Zugfestigkeit in Längs- und eine Erniedrigung in Querrichtung zur Orientierung. Beim Faserspinnen wird die Anisotropie verstärkt, indem die Fasern nach Verlassen der Düse nachverstreckt werden. Ein anderer Anwendungsbereich sind Schrumpffolien: biaxial verstreckte Folien legen sich beim Erhitzen um das Verpackungsgut, da die Molekülorientierungen bei glasartig erstarrten thermoplastischen Polymeren oberhalb der Glasatemperatur zurückgebildet werden, was das makroskopische Schrumpfen der Folie zur Folge hat.

**Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften** Ein vertieftes Verständnis für die Ursachen der Scherverdickung wurde insbesondere durch den Einsatz rheo-optischer Techniken erlangt. In Suspensionen kann Scherverdickung entsprechend durch die Formation von Agglomeraten und nicht notwendigerweise durch einen Unordnungs-Ordnungs-Übergang verursacht [12] (→ Struktur in Flüssigkeiten). In assoziierenden Polymeren und schlechten Polymerlösungen wird Scherverdickung von der Ausbildung intermolekularer Strukturen begleitet. Dabei spielt die Form der intermolekularen Kräfte eine bedeutende Rolle [13].

—

## Literatur

- [1] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, *An introduction to rheology* (Elsevier, Amsterdam, 1989)
- [2] W. Ostwald, *Kolloid Z.* **38** (1926) 261.

- [3] E. C. Bingham, *Fluidity and plasticity* (McGraw-Hill, New York, 1922)
- [4] J. G. Oldroyd, Proc. Roy. Soc. A**185** (1953) 122.
- [5] J. C. Maxwell, Phil. Trans. **49** (1867) 157.
- [6] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of polymeric liquids*, Vols. 1+2 (Wiley, New York, 1976).
- [7] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers* (Wiley, New York, 1980)
- [8] S. Hess, J. Non-Newt. Fluid Mech. **23** (1987) 305.
- [9] M. Kröger, W. Loose, and S. Hess, J. Rheol. **37** (1993) 1057.
- [10] P. B. Warren, Curr. Opin. Coll. Interf. Sci 1998, 3:6:620-624.
- [11] J. M. Dealy, J. Rheol. **39** (1995) 253.
- [12] J. W van Egmond, Curr. Opin. Coll. Interf. Sci. 1998, 3:4:385-390.
- [13] J.W. Goodwin and P.A. Reynolds, Curr. Opin. Coll. Interf. Sci 1998, 3:4:401-407.

**Figures**

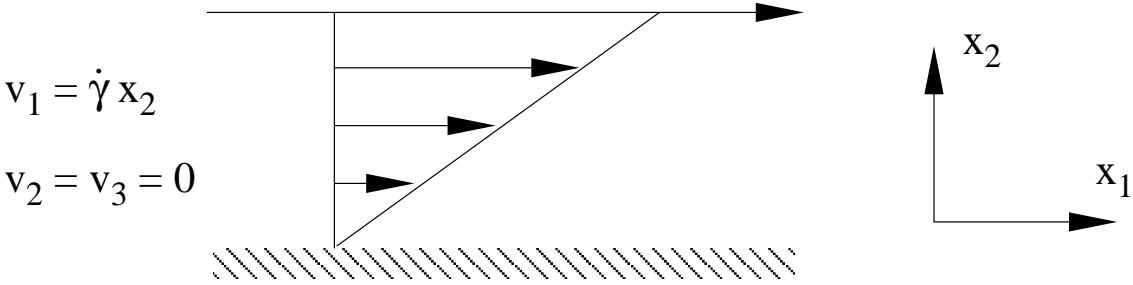


Abbildung 1: Schematische Darstellung Scherströmung

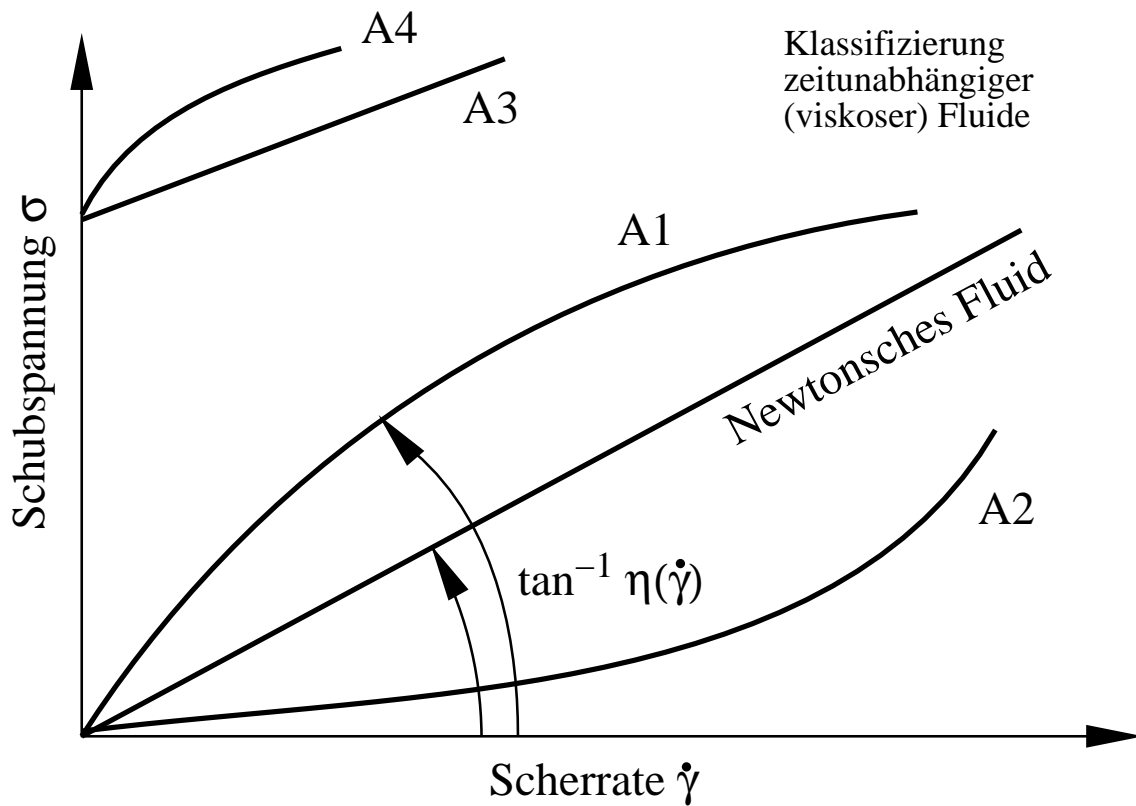


Abbildung 2: Fließkurven für newtonsche und zeitunabhängige (viskose) nicht-newtonsche Fluide. A1. Scherverdünnendes (pseudoplastisches) Fluid, A2. Scherverdickendes (dilatantes) Fluid, A3. Bingham-plastisches Fluid A4. Casson-plastisches Fluid.

## Corresponding author

Martin Kröger  
Institut f. Theoretische Physik  
Technische Universität Berlin  
Hardenbergstr. 36  
D-10623 Berlin  
Tel (030) 31425225  
Fax (030) 31421130  
Email: m.kroeger@physik.tu-berlin.de