

Thomas G. Mezger

Das Rheologie Handbuch

4. Auflage



eBook



Vincentz Network GmbH & Co KG

Thomas G. Mezger

Das Rheologie Handbuch

**Für Anwender von
Rotations- und Oszillations-Rheometern**

4. Auflage

Umschlagbilder: BASF SE, Ludwigshafen, Germany

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Thomas G. Mezger

Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern

4. Auflage

Thomas G. Mezger

Hannover: Vincentz Network, 2012

FARBE UND LACK EDITION

ISBN 3-86630-825-6

ISBN 978-3-86630-825-1

© 2012, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover

Vincentz Network, Plathnerstr. 4c, 30175 Hannover, Germany

Das Werk einschließlich seiner Einzelbeiträge und Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt.

Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urhebergesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Warenzeichen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um geschützte, eingetragene Warenzeichen.

Das Verlagsverzeichnis schickt Ihnen gern:

Vincentz Network, Postfach 6247, 30062 Hannover, Germany

Tel. +49 511 9910-033, Fax +49 511 9910-029

buecher@farbeundlack.de

www.farbeundlack.de

Satz: Vincentz Network, Hannover, Germany

Druck: Quensen Druck + Verlag GmbH & Co. KG, Hildesheim, Germany

ISBN 3-86630-825-6

ISBN 978-3-86630-825-1

Future-proof



Anton Paar

Die neuen modularen Rheometer der MCR- Serie: Zu allem bereit

Was auch immer Ihre rheologischen Anforderungen jetzt und in der Zukunft sein mögen: Die Rheometer der MCR-Serie sind für Sie zu allem bereit.

**Effizienz und Komfort – erfahren Sie mehr
darüber unter www.anton-paar.com.**



Anton Paar® GmbH
info@anton-paar.com
www.anton-paar.com

Farbe und Lack Edition

Thomas G. Mezger

Das Rheologie Handbuch

**Für Anwender von
Rotations- und Oszillations-Rheometern**

4. Auflage



Auf ein Wort

Warum wurde dieses Buch geschrieben?

Wer sich in der industriellen Praxis mit Rheologie befasst – der Lehre vom Deformations- und Fließverhalten – und nach entsprechender Literatur sucht, findet einerseits Broschüren mit geringem Tiefgang, in denen für den praktischen Anwender meist wenig Nutzen bringendes steht, und andererseits hochspezialisierte Fachbücher, die mit physikalischen Formeln und mathematischen Theorien überladen sind. Dazwischen mangelt es an

Literatur, die sich bei den theoretischen Grundlagen auf das Notwendige beschränkt und darüber hinaus praxismgerechte Anleitungen für Versuche zur Materialcharakterisierung beinhaltet. Dieses Buch soll dazu beitragen, die Lücke zu füllen.

Dargestellt sind die Möglichkeiten der Rheologie in den Bereichen Qualitätssicherung, Produktions- und Anwendungstechnik, chemische und mechanische Ingenieurwissenschaften, Materialforschung und -entwicklung. Der Schwerpunkt liegt auf den aktuellen Messmethoden. Der Leser soll anschließend in der Lage sein, Versuche mit Rotations- und Oszillations-Rheometern durchzuführen und die Ergebnisse richtig zu interpretieren.

Wie ist dieses Buch entstanden?

Mitte der 1980-er Jahre erschienen die ersten rechnergesteuerten Rheometer in den Industrielabors; seitdem verbessert sich die Messtechnik in Atem beraubendem Tempo und dasselbe gilt für die Steuer- und Auswertmöglichkeiten. Um die ständig anwachsende Informationsmenge zu ordnen und transparent zu machen, führt die Fa. Anton Paar Germany – vorher unter dem Namen Physica Messtechnik – bereits seit 1988 Grundlagenseminare sowie branchenspezifisch applikationsbezogene Schulungen durch. Während der „European Coatings Show“ in Nürnberg im April 1999 regte der Veranstalter und Verlagsleiter Dr. Lothar Vincentz an, dieses Buch über angewandte Rheologie zusammenzustellen.

Für wen und für welche Industriebranchen wurde dieses Buch geschrieben?

„Das Rheologie-Handbuch“ ist geeignet für alle, die ohne Vorkenntnisse in die Rheologie einsteigen, sowie für jene, die bereits früher erworbenes Wissen mit aktuellen Informationen auffrischen wollen. Der Leser kann es als Lehrbuch von Anfang bis Ende durchlesen oder als Nachschlagewerk für gezielt ausgewählte Kapitel nutzen; zahlreiche Querverweise stellen Zusammenhänge her und ein ausführliches Stichwortverzeichnis hilft bei der Suche. Bei Bedarf soll das Buch – wie die ersten Sprossen einer Leiter – den Aufstieg in die Höhen der theorieorientierten Rheologiebücher mit Universitätsstandard erleichtern. Um den Lesestoff aufzulockern, sind neben vielen Abbildungen anschauliche Beispiele, Tabellen

und Rechenübungen eingefügt. Folgende Auflistung zeigt, dass Rheologieanwender in vielen Industriebranchen angesprochen sind.

- Polymere: Lösungen, Schmelzen, Festkörper; Filmemulsionen, Celluloselösungen, Latexdispersionen, feste Filme, Lamine, Natur-, Epoxid-, Gießharze, Silikone, Kautschuk, Weich- und Hartgummi; Thermoplaste, Elastomere, Duroplaste, Blends, Schaumstoffe; vernetzte und unernetzte Polymere mit und ohne Füllstoffe oder Fasern; Polymerisations-, Vernetzungs-, Vulkanisations-, Schmelz- und Aushärtprozesse; polymere Verbundwerkstoffe
- Kleber und Dichtmassen: Leime, Ein- und Mehrkomponenten-, Haft-, UV-, Schmelzkleber (Hotmelt), Plastisolpasten (Nahtabdichtung, Unterbodenschutz), Konstruktionskleber, Spachtelmassen; ungehärtet und ausgehärtet
- Lacke, Lackfarben, Beschichtungen (Coatings): Spritz-, Streich-, Tauchlacke; Wasser-, Effekt-, Struktur-, Low-Solid-, High-Solid-, Foto-, UV (Ultraviolett)-, Pulverlacke; Lasuren, Holzbeizen; Bandbeschichtungen (Coil Coatings); feste Lackfilme
- Druckfarben: Tiefdruck-, Hochdruck-, Flexodruck-, Flachdruck-, Offsetdruck-, Siebdruck-, UV-Druckfarben; Tinten, Pigment-, Farb-, „Thixopasten“, flüssige und pastöse Farbpigmentdispersionen
- Papierstreichfarben: Grundier- und Deckstrich; Immobilisierungsprozess
- Lebensmittel: Wasser, Speiseöle, Fruchtsäfte, Baby- und Flüssignahrung, Likör, Sirup, Mus, Verdickungsmittel, Gele, Pudding, Gummibärchen, Ketchup, Mayonnaise, Senf, Milchprodukte (Joghurt, Weich-, Streich-, Schmelz-, Hartkäse, Butter), Schokolade (schmelze), Weichbonbons, Speiseeis, Kaugummi, Teig, Ei- und Cappuccino-Schaum, Wurstbrät, Saucen mit Fleischpartikeln, Marmeladen mit Fruchtstücken, Tierfutter; Biokulturflüssigkeiten; Gelbildungsprozess von Speisestärke; Grenzflächen-Rheologie
- Kosmetik, Pharmazie, Medizin, Biotechnologie: Hustensaft, Parfümöle, Nasensprays, Röntgenfilm-Entwicklungsbäder, Blut (Hämo-Rheologie), Blutersatzstoffe, Emulsionen (z.B. Hautpflege, Haarfärbung), Lotionen, Nagellack, Roll-On-Fluide (Deodorant), Speichel, Schleim, Hydrogele, Shampoo, Duschgele, Hautcremes, Abrasiv-Cremes (Peeling), Haar-Gele, Styling-Wachse, Rasierschaum, Zahnpasten, Make-up-Dispersionen, Lippenstift, Mascara, Salben, Vaseline, biologische Zellen, künstliches Gewebe, Membranen (natürlich, synthetisch), Silikonpolster, Dentalabformmasse, Zahnfüllungen, Schwämme, Kontaktlinsen (Augen), Haftkleber (für Hautpflaster, Babywindeln oder Zahnprothesen), Haare, Knochenzement, Implantate, organisch-anorganische Verbundmaterialien (Hybride); Grenzflächen-Rheologie
- Agrochemikalien: Pflanzenschutzmittel-Dispersionen (als Pestizide, Herbizide, Insektizide)
- Reinigungsmittel (Detergentien): Seifen-, Desinfektions-, Tensid-Lösungen, Dispersionen von Reinigungs-, Spül-, Scheuermitteln, Flüssig-Waschmittel; Grenzflächen-Rheologie
- Oberflächentechnik: Polier-, Schleifmittelsuspensionen, Kühlemulsionen
- Elektrotechnik und Elektronik: Dickschicht-, Leit-, Widerstands-, Isolier-, Glas-, Weichlot-, Siebdruckpasten, SMD-Kleber (für „surface mounted devices“), Isolier-, Schutzlacke, Entfettungspasten, Batteriepasten, Elektroden-Beschichtungen
- Petrochemikalien: Erdöl, Lösemittel, Brennstoffe, Mineral-, Leicht-, Schwer-, Heizöle, Schmierfette, Paraffine, Wachse, Vaseline, natürliches und polymer-modifiziertes Bitumen, Asphalt, Destillationsrückstände, Teer, Pech
- Keramik und Glas: Gießschlicker, Kaolin-, Porzellansuspensionen, Glaspulver-, Emailpasten, plastisch verformbare Massen, Verbundmaterialien, Glasschmelzen, Aerogele, Xerogele, Sol-/Gel-Materialien, Organosilane (Hybride)
- Baustoffe: Fließestrich, selbstnivellierende Ausgleichsmassen, Gips, Mörtel, Maschinenputze, Zementsuspensionen, Fliesenkleber, Dispersionsfarben, Dichtmassen, Parkettlacke, Fußboden-Lamine, polymer-modifizierte Bitumenbeschichtungen, Straßenasphalt-Bindemittel

- Metalle: Schmelzen von Magnesium, Aluminium, Stahl; Umformen im halbfesten Zustand („Thixoformen“, „Thixo-casting“)
- Abfallwirtschaft: Schmutzwasser, Klärschlämme, Tierkot (etwa von Fischen, Geflügel, Katzen, Hunden, Schweinen), Müllverbrennungsrückstände
- Geologie, Bodenmechanik, Bergbau: Erd-, Bohrschlämme; Fluss- und See-Sedimentmassen; Bodenverformung als Folge von Erdarbeiten bei Bergbau, Kanalbau, Deichbau; Bohrflüssigkeiten (z.B. mit „Fließverbesserer“)
- Katastrophenschutz: Verhalten von brennenden Materialien, Bodenverformung bei Überschwemmung und Erdbeben
- Materialien mit Spezialfunktionen (z.B. als „Smart Fluids“): Magneto-rheologische Fluide (MRF), elektro-rheologische Fluide (ERF), di-elektrische Materialien, selbstheilende Lacke, Materialien mit selbstorganisierenden Überstrukturen (z.B. Tenside), dilatante Textilien (stoßdämpfend, „schussfest“), Flüssigkristalle, ionische Flüssigkeiten, mikroverkapseltes Paraffinwachs (Phasenwechsel-Material als Latentwärmespeicher)

Es ist sehr erfreulich, dass die ersten drei Auflagen des „Rheologie-Handbuchs“, die 2000, 2006 und 2010 erschienen, nach unerwartet kurzer Zeit bereits vergriffen sind. Gerne nehme ich zur Kenntnis, dass dieses Buch nicht nur bei Labortechnikern und bei an praktischen Anwendungen interessierten Ingenieuren, bei Lehrern und Professoren von Technikerschulen und anwendungstechnisch orientierten Hochschulen große Zustimmung findet, sondern inzwischen auch weltweit als Einstiegslektüre für Vorlesungen, Praktika und weiterführende Studienarbeiten in Universitäten zur Erklärung der Grundlagen der Rheologie verwendet wird.

Auch für die dritte Auflage wurden viele weitere aktuelle Beispiele aus der Industriepraxis sowie aus der Mitarbeit in mehreren Arbeitskreisen zur Normierung von Messmethoden in verschiedenen Branchen eingefügt. An dieser Stelle sollen nur kurz folgende zusätzliche Kapitel der 3. Auflage erwähnt sein: Strömungsformen im Zwei-Platten-Modell (Kapitel 2.4), Wirkung rheologischer Additive in wässrigen Dispersionen (Kapitel 3.3.7), SAOS- und LAOS-Tests und Lissajous-Diagramme (Kapitel 8.3.6), Nanostrukturen und komplexes rheologisches Verhalten wie Scherschichtung am Beispiel von Tensidsystemen (Kapitel 9), und spezielle Messeinrichtungen für rheo-optische Systeme und Dehnversuche (Kapitel 10.8). Kapitel 14 („Literatur, Normen“) wurde aktualisiert.

Mein abschließender Wunsch ist, dass „Das Rheologie-Handbuch“ als nützlicher Ratgeber dabei hilft, die genannten Produkte praxisnah zu charakterisieren, ihre Qualität zu sichern und möglichst noch zu verbessern.

Danksagung

Ganz herzlich möchte ich mich bei allen bedanken, ohne deren kompetente Anregungen und Verbesserungsvorschläge es nicht möglich gewesen wäre, ein so umfangreiches und verständlich gestaltetes Fachbuch zusammenzustellen; in besonderem Maße haben mir dabei geholfen: Heike Audehm, Monika Bernzen, Stefan Büchner, Gerd Dornhöfer, Andreas Eich, Elke Fischle, Ingrid Funk, Patrick Heyer, Siegfried Huck, Jörg Läger, Thomas Litters, Sabine Neuber, Matthias Prenzel, Hubert Reitberger, Michael Ringhofer, Oliver Sack, Michael Schäffler, Carmen Schönhaar, Werner Stehr, Heiko Stettin, Jürgen Utz, Detlef van Peij, Simone Will und Klaus Wollny. Neben der Unterstützung durch meine Kollegen ist an dieser Stelle auch jene des Managements der Firmen Anton Paar GmbH in Graz und Anton Paar Germany GmbH in Ostfildern (bei Stuttgart) zu nennen. Last, not least, gilt mein Dank Dr. Ulrich Zorll (Lektor und Herausgeber der ersten Auflage) für seine wertvollen Hinweise.

Stuttgart, im September 2012

Thomas Mezger

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	19
1.1	Rheologie, Rheometrie, und Viscoelastizität.....	19
1.2	Deformation und Fließverhalten.....	20
2	Fließverhalten und Viskosität	23
2.1	Einleitung	23
2.2	Begriffsdefinitionen.....	23
2.2.1	Schubspannung.....	24
2.2.2	Scherrate	24
2.2.3	Viskosität	29
2.3	Scherbelastungsabhängiges Fließverhalten.....	31
2.3.1	Idealviskoses Fließverhalten nach Newton.....	31
2.4	Strömungsformen im Zwei-Platten-Modell	34
3	Rotationsversuche.....	35
3.1	Einleitung	35
3.2	Grundlagen.....	35
3.2.1	Versuchsarten Scherraten- und Schubspannungsvorgabe, Rohdaten und rheologische Messgrößen	35
3.3	Fließkurven und Viskositätsfunktionen.....	36
3.3.1	Versuchsbeschreibung	36
3.3.2	Scherverdünnendes Fließverhalten	40
3.3.2.1	Strukturen von Polymeren mit scherverdünnendem Verhalten.....	42
3.3.2.2	Strukturen von Dispersionen mit scherverdünnendem Verhalten	47
3.3.3	Scherverdickendes Fließverhalten.....	47
3.3.3.1	Strukturen von Polymeren mit scherverdickendem Verhalten	51
3.3.3.2	Strukturen von Dispersionen mit scherverdickendem Verhalten	51
3.3.4	Fließgrenze.....	52
3.3.4.1	Auswertung der Fließgrenze über Fließkurven	53
3.3.4.2	Fließgrenzenbestimmung über Anpassungsgeraden im Schubspannungs-/Deformations-Diagramm	54
3.3.4.3	Weitere Informationen zur Fließgrenze	56
3.3.5	Überblick: Fließkurven und Viskositätsfunktionen	61
3.3.6	Anpassungsfunktionen für Fließ- und Viskositätskurven	62
3.3.6.1	Modellfunktion für idealviskoses Fließverhalten nach Newton	63
3.3.6.2	Modellfunktionen für scherverdünnendes und scherverdickendes Fließverhalten	63
3.3.6.3	Modellfunktionen für Fließverhalten mit Null-Viskosität und Unendlich-Viskosität	64
3.3.6.4	Modellfunktionen für Fließkurven mit Fließgrenze.....	65
3.3.7	Wirkung rheologischer Additive in wässrigen Dispersionen.....	68
3.4	Zeitabhängiges Fließverhalten und Viskositätsfunktion	73

3.4.1	Versuchsbeschreibung	73
3.4.2	Zeitabhängiges Fließverhalten ohne Aushärtung der Messprobe.....	73
3.4.2.1	Strukturabbau und -wiederaufbau (Thixotropie und Rheopexie)	75
3.4.2.2	Testmethoden zur Untersuchung thixotropen Verhaltens	77
3.4.3	Zeitabhängiges Fließverhalten mit Aushärtung der Messprobe	84
3.5	Temperaturabhängiges Fließverhalten und Viskositätsfunktion	85
3.5.1	Versuchsbeschreibung	85
3.5.2	Temperaturabhängiges Fließverhalten ohne Aushärtung der Messprobe.....	86
3.5.3	Temperaturabhängiges Fließverhalten mit Aushärtung der Messprobe.....	86
3.5.4	Anpassungsfunktionen für Kurven der temperaturabhängigen Viskosität	88
3.6	Druckabhängiges Fließverhalten und Viskositätsfunktion	90
4	Elastisches Verhalten und Schubmodul	93
4.1	Einleitung	93
4.2	Begriffsdefinitionen.....	93
4.2.1	Deformation.....	94
4.2.2	Schubmodul.....	94
4.3	Scherbelastungsabhängiges Deformationsverhalten	97
4.3.1	Idealelastisches Deformationsverhalten nach Hooke	97
5	Viskoelastisches Verhalten.....	100
5.1	Einleitung	100
5.2	Grundlagen.....	100
5.2.1	Viskoelastische Flüssigkeiten nach Maxwell	100
5.2.1.1	Das Maxwell-Modell.....	100
5.2.1.2	Anwendungsbeispiele für das Verhalten von VE-Flüssigkeiten in der Praxis.....	103
5.2.2	Viskoelastische Feststoffe nach Kelvin/Voigt.....	105
5.2.2.1	Das Kelvin/Voigt-Modell.....	105
5.2.2.2	Anwendungsbeispiele für das Verhalten von VE-Festkörpern in der Praxis.....	107
5.3	Normalspannungen.....	109
6	Kriechversuch	112
6.1	Einleitung	112
6.2	Grundlagen.....	112
6.2.1	Versuchsbeschreibung	112
6.2.2	Idealelastisches Verhalten	113
6.2.3	Idealviskoses Verhalten.....	114
6.2.4	Viskoelastisches Verhalten.....	114
6.3	Auswertung.....	115
6.3.1	Verhalten der Moleküle.....	115
6.3.2	Das Burgers-Modell.....	116
6.3.3	Kurvendiskussion	117
6.3.4	Begriffsdefinitionen.....	119
6.3.4.1	Null-Viskosität	119
6.3.4.2	Kriechkomplianz und Kriecherholungs-Komplianz	120
6.3.4.3	Retardationszeit.....	122
6.3.4.4	Retardationszeit-Spektrum.....	123
6.3.5	Datenkonversion.....	124
6.3.6	Bestimmung der Molmassenverteilung.....	125

7	Relaxationsversuch.....	126
7.1	Einleitung	126
7.2	Grundlagen.....	126
7.2.1	Versuchsbeschreibung	126
7.2.2	Idealelastisches Verhalten	128
7.2.3	Idealviskoses Verhalten.....	128
7.2.4	Viskoelastisches Verhalten.....	128
7.3	Auswertung.....	129
7.3.1	Verhalten der Moleküle.....	129
7.3.2	Kurvendiskussion	130
7.3.3	Begriffsdefinitionen.....	131
7.3.3.1	Relaxationsmodul.....	131
7.3.3.2	Relaxationszeit.....	132
7.3.3.3	Relaxationszeit-Spektrum	133
7.3.4	Datenkonversion	135
7.3.5	Bestimmung der Molmassenverteilung.....	137
8	Oszillationsversuche.....	138
8.1	Einleitung	138
8.2	Grundlagen.....	138
8.2.1	Idealelastisches Verhalten	139
8.2.2	Idealviskoses Verhalten.....	141
8.2.3	Viskoelastisches Verhalten.....	141
8.2.4	Begriffsdefinitionen.....	142
8.2.5	Versuchsarten Deformations- und Schubspannungsvorgabe, Rohdaten und rheologische Parameter.....	147
8.3	Amplitudentest.....	149
8.3.1	Versuchsbeschreibung	149
8.3.2	Stukturcharakter einer Messprobe.....	150
8.3.3	Grenze des LVE-Bereichs	151
8.3.3.1	LVE-Bereich und Grenzwert der Deformation.....	152
8.3.3.2	LVE-Bereich und Grenzwert der Schubspannung.....	155
8.3.4	Bestimmung der Nachgebegrenze und Fließgrenze mit dem Amplitudentest	155
8.3.4.1	Nachgebegrenze τ_y (yield point)	155
8.3.4.2	Fließgrenze τ_f (flow point)	156
8.3.4.3	Nachgiebigkeitsbereich zwischen Nachgebegrenze und Fließgrenze	156
8.3.4.4	Bewertung der beiden Begriffe Nachgebegrenze und Fließgrenze	157
8.3.4.5	Messprogramme in Kombination mit Amplitudentests	157
8.3.5	Frequenzabhängigkeit beim Amplitudentest.....	158
8.3.6	SAOS- und LAOS-Tests, und Lissajous-Diagramme.....	159
8.4	Frequenztest	163
8.4.1	Versuchsbeschreibung	164
8.4.2	Verhalten von unvernetzten Polymeren (Lösungen und Schmelzen).....	165
8.4.2.1	Einfaches Maxwell-Modell für Polymere mit enger Molmassenverteilung (MMV).....	165
8.4.2.2	Verallgemeinertes Maxwell-Modell für Polymere mit breiter MMV	169
8.4.3	Verhalten von vernetzten Polymeren.....	172
8.4.4	Verhalten von Dispersionen und Gelen.....	175
8.4.5	Vergleich von Überstrukturen mit Hilfe von Frequenzkurven	178
8.4.6	Mehrfrequenz-Versuch (Multiwave-Test).....	178

8.4.7	Datenkonversion.....	180
8.5	Zeitabhängiges Verhalten bei konstanten dynamisch-mechanischen und isothermen Bedingungen	180
8.5.1	Versuchsbeschreibung	180
8.5.2	Zeitabhängiges Verhalten ohne Aushärtung der Messprobe	181
8.5.2.1	Strukturabbau und -wiederaufbau (Thixotropie und Rheopexie)	182
8.5.2.2	Testmethoden zur Untersuchung thixotropen Verhaltens	184
8.5.3	Zeitabhängiges Verhalten mit Aushärtung der Messprobe	190
8.6	Temperatur-abhängiges Verhalten bei konstanten dynamisch-mechanischen Bedingungen	193
8.6.1	Versuchsbeschreibung	194
8.6.2	Temperatur-abhängiges Verhalten ohne Aushärtung der Messprobe	195
8.6.2.1	Temperaturkurven und Strukturen von Polymeren	195
8.6.2.2	Temperaturkurven von Dispersionen und Gelen.....	202
8.6.3	Temperatur-abhängiges Verhalten mit Aushärtung der Messprobe	205
8.6.4	Thermoanalyse (TA)	207
8.7	Zeit-/Temperatur-Verschiebung	209
8.7.1	Temperatur-Verschiebungsfaktor nach der WLF-Methode	209
8.8	Die Cox/Merz-Regel	215
8.9	Kombinierte Rotations- und Oszillationsversuche	216
8.9.1	Vorgabe von Rotation und Oszillation in Serie.....	216
8.9.2	Überlagerung von Rotation und Oszillation	216
9	Komplexes Verhalten von Tensidsystemen.....	219
9.1	Tensidsysteme.....	219
9.1.1	Tensidstrukturen und Mizellen.....	219
9.1.2	Emulsionen	228
9.1.3	Mischungen von Tensiden und Polymeren, tensid-ähnliche Polymere.....	229
9.1.4	Anwendungen von Tensidsystemen	231
9.2	Rheologisches Verhalten von Tensidsystemen.....	232
9.2.1	Gewöhnliches Scherverhalten.....	233
9.2.2	Scherinduzierte Effekte, Scherschichtung und „Rheo-Chaos“	235
10	Messsysteme.....	238
10.1	Einleitung	238
10.2	Konzentrische Zylinder-Messsysteme	238
10.2.1	Zylinder-Messsysteme im Allgemeinen	238
10.2.1.1	Geometrie von Zylindersystemen mit weitem Scherspalt	238
10.2.1.2	Betriebsarten	239
10.2.1.3	Berechnungen.....	239
10.2.2	Konzentrische Zylinder-Messsysteme mit engem Spalt nach ISO 3219	240
10.2.2.1	Geometrie	240
10.2.2.2	Berechnungen.....	242
10.2.2.3	Umrechnung zwischen Rohdaten und rheologischen Parametern	243
10.2.2.4	Fließinstabilität und Sekundärströmungen im Zylinder-MS	244
10.2.2.5	Vor- und Nachteile von Zylinder-Messsystemen	245
10.2.3	Doppelspalt-Messsysteme.....	246
10.2.4	Zylinder-Messsysteme für hohe Scherraten (High-Shear)	247
10.3	Kegel/Platte-Messsysteme.....	247
10.3.1	Geometrie	247
10.3.2	Berechnungen.....	248

10.3.3	Umrechnung zwischen Rohdaten und rheologischen Parametern	249
10.3.4	Fließinstabilität und Sekundärströmungen.....	249
10.3.5	Kegelspitzenabnahme und Spalteinstellung	250
10.3.6	Maximal zulässige Partikelgröße	251
10.3.7	Befüllung des Kegel/Platte-Messsystems.....	251
10.3.8	Vorteile und Nachteile von Kegel/Platte-Messsystemen	252
10.4	Platte/Platte-Messsysteme.....	254
10.4.1	Geometrie	254
10.4.2	Berechnungen.....	254
10.4.3	Umrechnung zwischen Rohdaten und rheologischen Parametern	256
10.4.4	Fließinstabilität und Sekundärströmungen.....	256
10.4.5	Empfehlungen für den Plattenabstand	256
10.4.6	Automatische Spalt-Einstellung und automatische Spalt-Nachregelung mit Hilfe der Normalkraft-Steuerung	257
10.4.7	Bestimmung des Temperaturgradienten in der Messprobe.....	258
10.4.8	Vorteile und Nachteile von Platte/Platte-Messsystemen	258
10.5	Mooney/Ewart-Messsystem	260
10.6	Relativ-Messsysteme.....	260
10.6.1	Messsysteme mit sandgestrahlter oder profilierter Oberfläche.....	261
10.6.2	Scheiben-, stift- und kugelförmige Spindeln.....	262
10.6.3	Krebs-Spindeln.....	265
10.6.4	Pasten-Spindeln, Stift- und Flügel-Drehkörper.....	266
10.6.5	Kugel-Messsystem (Rotation auf einer Kreisbahn).....	267
10.6.6	Weitere Relativ-Messsysteme.....	268
10.7	Messsysteme für feste Torsionsstäbe.....	269
10.7.1	Probenstäbe mit rechteckigem Querschnitt.....	270
10.7.2	Probenstäbe mit kreisförmigem Querschnitt.....	271
10.7.3	Verbundwerkstoffe	272
10.8	Spezielle Messeinrichtungen	274
10.8.1	Besondere Messbedingungen mit Beeinflussung der Rheologie.....	274
10.8.1.1	Magnetische Felder für magneto-rheologische Flüssigkeiten.....	274
10.8.1.2	Elektrische Felder für elektro-rheologische Flüssigkeiten.....	275
10.8.1.3	Immobilisierung von Suspensionen durch Flüssigkeitsentzug.....	275
10.8.1.4	Ultraviolettes Licht für UV-härtende Materialien	275
10.8.2	Rheo-optische Messeinrichtungen	276
10.8.2.1	Begriffe aus der Optik.....	276
10.8.2.2	Mikroskopie.....	281
10.8.2.3	Messzellen für Anisotropie mit optischer Drehung und Doppelbrechung	282
10.8.2.4	SALS für gebeugte Lichtquanten	282
10.8.2.5	SAXS für gebeugte Röntgenstrahlquanten.....	283
10.8.2.6	SANS für gestreute Neutronen	284
10.8.2.7	Geschwindigkeitsprofil in Scherströmungen.....	285
10.8.3	Andere spezielle Messeinrichtungen.....	285
10.8.3.1	Grenzflächen-Rheologie mit zweidimensionalen Flüssigkeitsfilmen.....	285
10.8.3.2	Dielektrische Analyse mit elektrischen Dipolen	286
10.8.3.3	NMR mit Resonanz von magnetisch aktiven Atomkernen	287
10.8.4	Andere Prüfungen als Scherversuche	287
10.8.4.1	Dehnversuche, Dehnviskosität und Dehnrheologie	288
10.8.4.2	Tack-Test, Klebrigkeit und Zügigkeit.....	291
10.8.4.3	Tribologie	294

11	Messgeräte.....	297
11.1	Einleitung	297
11.2	Kurzer Überblick: Methoden zur Prüfung von Viskosität und Elastizität....	297
11.2.1	Sehr einfache Bestimmungen.....	297
11.2.2	Fließen auf horizontaler Ebene.....	298
11.2.3	Ausbreitmaß auf horizontaler Ebene nach Heben eines Behälters	299
11.2.4	Fließen auf schiefer Ebene.....	300
11.2.5	Fließen auf vertikaler Ebene oder über eine Hilfseinrichtung.....	300
11.2.6	Fließen in Kanal, Trog, Schale	301
11.2.7	Auslaufbecher und andere drucklose Kapillar-Viskosimeter.....	302
11.2.8	Geräte mit steigenden, sinkenden, fallenden, rollenden Elementen	302
11.2.9	Penetrometer, Konsistometer, Texture Analyzer	304
11.2.10	Druckbetriebene Zylinder- und Kapillargeräte.....	306
11.2.11	Einfache Versuche mit Rotationsviskosimetern	307
11.2.12	Geräte mit vibrierenden oder oszillierenden Elementen	310
11.2.13	Rotations- und Oszillations-Vulkameter für Gummi-Prüfungen.....	311
11.2.14	Zug-Prüfgeräte	313
11.2.15	Kompressions- oder Druck-Prüfgeräte	314
11.2.16	Linear-Schubgerät, Scherpresse, Ziehprüfer	315
11.2.17	Biege-Prüfgeräte	315
11.2.18	Torsions-Prüfgeräte	315
11.3	Auslaufbecher.....	316
11.3.1	Der ISO-Becher.....	317
11.3.1.1	Kapillarlänge.....	318
11.3.1.2	Berechnungen.....	318
11.3.1.3	Fließinstabilität, Sekundärströmungen und turbulente Fließbedingungen in Auslaufbechern	320
11.3.2	Andere Bauarten von Auslaufbechern.....	321
11.4	Kapillar-Viskosimeter	322
11.4.1	Glaskapillar-Viskosimeter.....	322
11.4.1.1	Berechnungen.....	324
11.4.1.2	Bestimmung der Molmasse von Polymeren über verdünnte Polymerlösungen.....	326
11.4.1.3	Bestimmung des Viskositäts-Index VI von Petrochemikalien	331
11.4.2	Druckbetriebene Kapillar-Viskosimeter	332
11.4.2.1	MFR- und MVR-Tester mit Gewichtsantrieb („Niederdruck-Kapillarviskosimeter“).....	332
11.4.2.2	Hochdruck-Kapillarviskosimeter mit elektrischem Antrieb zur Prüfung von hochviskosen und pastenartigen Materialien	336
11.4.2.3	Hochdruck-Kapillarviskosimeter mit Gasdruck zur Prüfung von Flüssigkeiten	339
11.5	Kugelfall-Viskosimeter	342
11.6	Rotations- und Oszillations-Rheometer.....	343
11.6.1	Bauarten von Rheometern	345
11.6.2	Regelkreise.....	346
11.6.3	Drehmoment-Messeinrichtungen	349
11.6.4	Winkel- oder Drehzahl-Messeinrichtungen	350
11.6.5	Lagerung.....	351
11.6.6	Temperiersysteme.....	353

12	Leitfaden für rheologische Versuche	356
12.1	Messsystem-Auswahl.....	356
12.2	Rotationsversuche.....	356
12.2.1	Fließ- und Viskositätskurven	356
12.2.2	Zeitabhängiges Fließverhalten (Rotation)	357
12.2.3	Sprungversuch (Rotation): Strukturabbau und -wiederaufbau („Thixotropie“)	357
12.2.4	Temperatur-abhängiges Fließverhalten (Rotation)	358
12.3	Oszillationsversuche	358
12.3.1	Amplitudentest	358
12.3.2	Frequenztest	359
12.3.3	Zeitabhängiges viskoelastisches Verhalten (Oszillation)	359
12.3.4	Sprungversuch (Oszillation): Strukturabbau und -wiederaufbau („Thixotropie“)	360
12.3.5	Temperatur-abhängiges viskoelastisches Verhalten (Oszillation).....	360
12.4	Wahl der Versuchsart	361
12.4.1	Ruheverhalten.....	361
12.4.2	Fließverhalten	362
12.4.3	Abbau und Wiederaufbau der Struktur („thixotropes Verhalten“, z.B. von Beschichtungen).....	363
13	Rheologen und die historische Entwicklung der Rheologie	364
13.1	Entwicklung bis zum 19. Jahrhundert.....	364
13.2	Entwicklung zwischen 1800 und 1900.....	368
13.3	Entwicklung zwischen 1900 und 1949	374
13.4	Entwicklung zwischen 1950 und 1979	383
13.5	Entwicklung ab 1980	386
14	Anhang	390
14.1	Verwendete Zeichen, Symbole und Abkürzungen	390
14.2	Griechisches Alphabet.....	399
14.3	Umrechnung von Einheiten.....	399
15	Literatur	403
15.1	Publikationen und Bücher.....	403
15.2	ISO-Normen (International Standards Organisation).....	415
15.3	ASTM-Normen (American Society for Testing and Materials)	417
15.4	DIN-, DIN EN-, DIN EN ISO- und EN-Normen (Deutsche Industrie Norm, Europäische Normen).....	422
15.5	Wichtige Normen für Anwender von Rotationsrheometern.....	426
Lebenslauf	427	
Index	429	

1 Einleitung

1.1 Rheologie, Rheometrie, und Viskoelastizität

a) Rheologie

Rheologie ist die Lehre von der Deformation und vom Fließen der Substanzen. Diese Wissenschaft ist ein Teilgebiet der Physik (und der physikalischen Chemie), da die wichtigsten Messgrößen aus der Mechanik kommen: Kräfte, Auslenkungen und Geschwindigkeiten. Der Begriff ist aus dem Griechischen abgeleitet: „rhein“ bedeutet fließen, strömen. Dem Wortsinne nach bedeutet Rheologie also „Fließkunde“. Rheologische Untersuchungen umfassen aber nicht nur **das Fließverhalten von Flüssigkeiten**, sondern auch **das Deformationsverhalten von Festkörpern**. Der Zusammenhang besteht darin, dass durch Scherkräfte verursachte große Deformationen bei vielen Substanzen zum Fließen führen.

Alle Formen des wissenschaftlich beschreibbaren rheologischen Scherverhaltens finden zwischen zwei Extremen statt, dem Fließen von idealviskosen Flüssigkeiten und dem Verformen von idealelastischen Festkörpern. Beispielsweise kommen einerseits niederviskoses Mineralöl und andererseits eine Stahlkugel den beiden idealen Verhaltensformen sehr nahe. **Das Fließverhalten viskoser Substanzen** wird in Kapitel 2 erläutert und **das elastische Deformationsverhalten** in Kapitel 4.

Alle realen Substanzen besitzen sowohl einen viskosen als auch einen elastischen Anteil, man nennt ihr Verhalten viskoelastisch. Beispielsweise ist ein Tapetenkleister eine viskoelastische Flüssigkeit, und ein Radiergummi ist ein viskoelastischer Festkörper. Über **das viskoelastische Verhalten** wird in Kapitel 5 informiert. **Komplexes, auch außergewöhnliches rheologisches Verhalten** wird in Kapitel 9 am Beispiel von Tensidsystemen vorgestellt.

Tabelle 1.1 zeigt die wichtigsten Begriffe, die in diesem Buch angesprochen werden und sie ist auch den Kapiteln 2 bis 8 vorangestellt. Die fettgedruckten Begriffe heben hervor, welcher Inhalt in dem jeweiligen Kapitel erläutert wird.

Tabelle 1.1: Überblick über unterschiedliche Arten rheologischen Verhaltens

Flüssigkeit		Feststoff	
(ideal-) viskoses Fließverhalten Gesetz von <i>Newton</i>	viskoelastisches Fließverhalten Modell von <i>Maxwell</i>	viskoelastisches Deformationsverhalten Modell von <i>Kelvin/Voigt</i>	(ideal-) elastisches Deformationsverhalten Gesetz von <i>Hooke</i>
Fließkurven, Viskositätskurven	Kriechversuche, Relaxationsversuche, Oszillationsversuche		

Die Rheologie wird erst seit dem 20. Jahrhundert als eine eigenständige Wissenschaft angesehen, aber schon vorher befassten sich viele Forscher mehr oder weniger wissenschaftlich mit dem Verhalten von Flüssigkeiten und Feststoffen. Die geschichtliche Entwicklung der Rheologie ist in Kapitel 13 aufgelistet. Interessant sind hier vor allem die historischen Versuche zur Klassifizierung aller Varianten des rheologischen Verhaltens, wie sie z.B. 1931 und 1960 durch *Markus Reiner* und 1942 durch *George W. Scott Blair* unternommen wurden.

Das Ziel der Rheologen ist es, das Fließ- und Deformationsverhalten der unterschiedlichsten Substanzen zu messen, die Ergebnisse gut deutbar darzustellen und zu erklären.

b) Rheometrie

Rheometrie ist die Messtechnik, die mit dem Erfassen rheologischer Daten verbunden ist. Hier gilt das Interesse den **Messsystemen**, den **Messgeräten**, und den **Mess- und Auswertemethoden**. Mit Rotations- und Oszillations-Rheometern können sowohl Flüssigkeiten als auch Festkörper untersucht werden. In Kapitel 3 werden **Rotationsversuche** vorgestellt, mit denen das viskose Verhalten beurteilt wird. Um das viskoelastische Verhalten zu charakterisieren führt man **Kriechversuche** (Kapitel 6), **Relaxationsversuche** (Kapitel 7) und **Oszillationsversuche** (Kapitel 8) durch. Informationen über **Messsysteme** und **spezielle Messeinrichtungen** sind in Kapitel 10 und über **Messgeräte** in Kapitel 11 zu finden.

Seit ungefähr 1970 kamen analog gesteuerte Programmgeber und on-line-Schreiber zur Aufzeichnung von Fließkurven auf den Markt; und seit 1980 gibt es digital gesteuerte Geräte, welche die Speicherung von Messdaten und viele, auch ziemlich komplexe Auswertemethoden ermöglichen. Durch die messtechnischen Fortschritte werden die Grenzen immer weiter vorgeschoben und durch ISO-genormte Messsysteme und -verfahren sind die Messergebnisse heute weltweit vergleichbar geworden. Die Rheometerhersteller kommen in vielen Bereichen dem Ziel schon sehr nahe, den Anwendern dabei zu helfen, ihre Substanzen unter praxis- und prozessnahen Testbedingungen zu untersuchen.

Kapitel 12 enthält einen kurzen **Leitfaden für rheologische Messungen**, um praxisorientierten Anwendern die tägliche Laborarbeit zu erleichtern.

Im Anhang (Kapitel 14) sind alle verwendeten **Zeichen, Symbole und Abkürzungen** mit den Einheiten, **das Griechische Alphabet** (mit Aussprachehilfe) sowie eine **Umrechnungstabelle für Einheiten** (zwischen dem SI- und dem cgs-System).

Literaturstellen sind in Kapitel 15 angegeben; die Veröffentlichungen und Bücher können durch die angegebene Ziffer in der hochgestellten Klammer identifiziert werden (z.B. als ^[123]). Hier sind auch über 300 **Normen** aufgelistet (**ISO, ASTM und DIN**).

c) Informationen für „Frau und Herrn Cleverle“

Im vorliegenden Text sind immer wieder Abschnitte für „Frau und Herrn Cleverle“ mit dem Brillen-Symbol eingefügt: 

Sie sind für jene Leser gedacht, die tiefer in die Theorie einsteigen wollen und auch vor etwas Mathematik und Physik nicht zurückschrecken. Diese Erläuterungen sind jedoch keine Grundlagen für das Verständnis der Informationen aus dem nachfolgenden normalen Text, schließlich halten Sie gerade ein Buch über Rheologie auch für Einsteiger in der Hand. Deshalb kann die Leserin und der Leser, die vor allem die praktische Seite der Rheologie interessiert, diese „Cleverle“-Abschnitte einfach überspringen.

1.2 Deformation und Fließverhalten

Im Alltag begegnen uns oft rheologische Phänomene. Einige Versuche sollen dies verdeutlichen, sie werden in den erwähnten Kapiteln ausführlich erläutert.

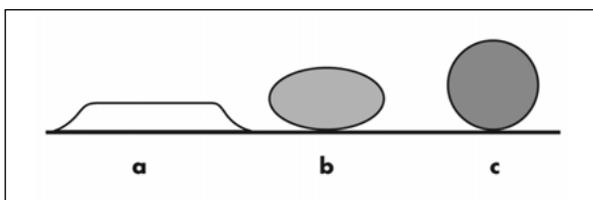


Abbildung 1.1: Verformungsverhalten nach dem Auftreffen auf den Boden: a) Mineralöl, b) Knetmasse, c) Stahlkugel

Versuch 1.1: Verhalten von Mineralöl, Knetmasse und Stahl

Drei völlig verschiedene Verhaltensweisen treten auf, wenn die folgenden drei Gegenstände auf dem Boden auftreffen (Abbildung 1.1):

- a) Das **Mineralöl** verläuft so lange weiter, bis sich eine sehr dünne Schicht ausgebildet hat (**idealviskoses Fließverhalten**: Kapitel 2.3.1).
- b) Die **Knetmasse** wird beim Aufschlagen verformt und bleibt danach dauerhaft verformt (inhomogenes **plastisches Verhalten** außerhalb des linear-viskoelastischen Deformationsbereichs: Kapitel 3.3.4.3d).
- c) Die **Stahlkugel** springt wieder hoch und zeigt sich am Ende unverformt (**idealelastisches Verhalten**: Kapitel 4.3.1).

Versuch 1.2: Spielen mit „hüpfendem Kitt“ („Silly Putty“)

Dieses **Silikonpolymer** (unvernetztes PDMS) ist rheologisch vielseitig. **Das Verhalten ist, abhängig von der Belastungszeit**, sehr unterschiedlich (**viskoelastisches Verhalten von Polymeren**: Kapitel 8.4, Frequenztest).

- a) **Bei sehr schneller und kurzzeitiger Belastung** verhält es sich wie ein steifer, elastischer **Festkörper**: Formt man die Masse zu einer Kugel und wirft sie auf den Boden, dann springt sie wieder hoch.
- b) **Bei sehr langsamer und lange andauernder Belastung** verhält es sich wie eine nachgiebige, hochviskose **Flüssigkeit**: In Ruhe, d.h. beim Liegenlassen, verläuft sie unter ihrem Eigengewicht sehr langsam zu einer ebenen Schicht mit gleichmäßiger Dicke.

Versuch 1.3: Bleiben die Stäbchen standhaft?

Drei Holzstäbchen werden in drei Gläser mit unterschiedlichen Substanzen gesteckt und der Erdanziehungskraft überlassen.

- a) Das Stäbchen im Glas mit **Wasser** verändert seine Position sofort und kippt an den Rand des Glases (**idealviskoses Fließverhalten**: Kapitel 2.3.1).
Zusätzliche Beobachtung: Alle Luftblasen, die möglicherweise beim Einstecken des Stabes in das Wasser eingebracht wurden, steigen innerhalb von Sekunden schnell nach oben.
- b) Das Stäbchen im Glas mit **Silikon** (unvernetztes PDMS) neigt sich sehr, sehr langsam und lehnt sich erst nach ungefähr 10 Minuten an den Rand des Glases (**Polymer mit Null-Viskosität**: Kapitel 3.3.2.1a).
Zusätzliche Beobachtung zu den Luftblasen, die mit dem Stab in die Polymerprobe eingebracht wurden: Die großen Blasen steigen innerhalb weniger Minuten auf, die kleineren scheinen ohne sichtbare Bewegung in der Probe verteilt zu bleiben. Nach mehreren Stunden steigt jedoch auch noch das kleinste Bläschen an die Oberfläche. Dadurch findet am Ende doch die vollständige Entlüftung der Silikonmasse statt, auch wenn dies lange Zeit dauert.
- c) Das Stäbchen in der **Handcreme** dagegen bleibt still stehen (**Fließgrenze**: Kapitel 3.3.4).
Zusätzliche Beobachtung: Alle Luftblasen bleiben, unabhängig von ihrer Größe, ohne Bewegung in der Creme verteilt. Hier findet also überhaupt keine Entlüftung statt.

Fazit

Das rheologische Verhalten einer Substanz hängt von vielen äußeren Einflüssen ab. Die wichtigsten Bedingungen sind:

- die Art der Belastung (Vorgabe der Verformung, der Geschwindigkeit oder der Kraft, beziehungsweise der Deformation, der Scherrate oder der Schubspannung)
- die Höhe der Belastung (als geringe oder hohe Scherbelastung)
- die Dauer der Belastung (in Form der Belastungs- und Ruhezeiten)
- die Temperatur (siehe Kapitel 3.5 und 8.6)

Einige weitere wichtige Parameter sind beispielsweise:

- die Konzentration (z.B. von Feststoffpartikeln in einer Suspension, siehe Kapitel 3.3.3, oder von Polymeren in einer Lösung, siehe Kapitel 3.3.2.1a, oder von Tensiden in einer Dispersion, siehe Kapitel 9). Mit einer Immobilisations-Messzelle kann der Flüssigkeitsanteil unter gesteuerten Bedingungen reduziert werden (z.B. bei Untersuchungen von Dispersionen wie Papierstreichfarben, siehe Kapitel 10.8.1.3).

- der Umgebungsdruck (siehe Kapitel 3.6)
- der pH-Wert (z.B. bei Tensidsystemen, siehe Kapitel 9)
- die magnetische oder elektrische Feldstärke bei magneto-rheologischen oder elektro-rheologischen Flüssigkeiten (MRF, ERF), siehe die Kapitel 10.8.1.1 und 2.
- Aushärtung unter UV-Bestrahlung (z.B. bei der Untersuchung von UV-härtenden Harzen, Klebstoffen, Druckfarben), siehe Kapitel 10.8.1.4.

2 Fließverhalten und Viskosität

In diesem Kapitel werden folgende fettgedruckte Begriffe definiert und erläutert:

Flüssigkeit		Feststoff	
(ideal-) viskoses Fließverhalten	viskoelastisches Fließverhalten	viskoelastisches Deformationsverhalten	(ideal-) elastisches Deformationsverhalten
Gesetz von Newton	Modell von <i>Maxwell</i>	Modell von <i>Kelvin/Voigt</i>	Gesetz von <i>Hooke</i>
Fließkurven, Viskositätskurven	Kriechversuche, Relaxationsversuche, Oszillationsversuche		

2.1 Einleitung

Vor 1980 beschränkten sich rheologische Untersuchungen von reinen Flüssigkeiten und Dispersionen in der industriellen Praxis fast ausschließlich auf Rotationsversuche, mit denen das Verhalten bei mittleren und hohen Fließgeschwindigkeiten simuliert wurde. Durch die stetige Weiterentwicklung der Messtechnik konnte bis heute dieses Wissen inzwischen um viele zusätzliche Informationen zum Deformations- und Fließverhalten ergänzt werden, da nun auch Messungen im Bereich niedriger und sogar sehr niedriger Scherbelastungen möglich sind.

2.2 Begriffsdefinitionen

Die grundlegenden rheologischen Parameter werden mit Hilfe des **Zwei-Platten-Modells** definiert (Abbildung 2.1). Die obere Platte mit der (Scher-) Fläche A wird durch die (Scher-) Kraft F bewegt und die resultierende Geschwindigkeit v wird gemessen. Die untere Platte ist unbeweglich befestigt ($v = 0$). Im Spalt zwischen den beiden Platten mit dem Abstand h wird die Messflüssigkeit geschert. Folgende **Scherbedingungen** werden vorausgesetzt:

- 1) Die Messprobe hat an beiden Platten **Wandhaftung**, sie rutscht oder gleitet nicht.
- 2) Es herrschen **laminare Fließbedingungen** (d.h. Schichtenströmung); es soll also **keine turbulente Strömung** auftreten (d.h. keine Wirbelbildung).

Die rheologischen Parameter können nur dann exakt berechnet werden, wenn beide Bedingungen erfüllt sind.

Versuch 2.1: Bierdeckelstapel

Die einzelnen Bierdeckel repräsentieren die einzelnen ebenen Strömungsschichten. Sie verschieben sich schichtenförmig (laminar) gegeneinander (siehe Abbildung 2.2). Dieser Prozess findet natürlich ohne Verwirbelungen (Turbulenz) statt.

Die wirklichen geometrischen Verhältnisse in einem Rheometer-Messsystem sind nicht ganz so ideal und einfach wie im Zwei-Platten-Modell. Bei einem hinreichend engen Messspalt und einer

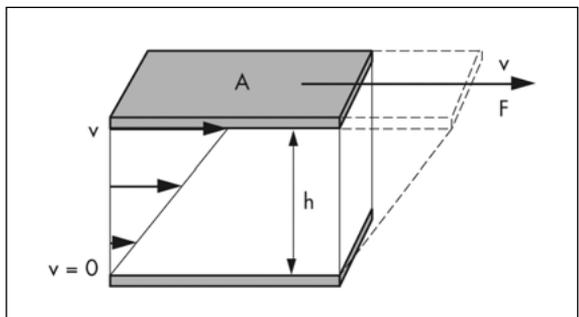


Abbildung 2.1: Fließgeschwindigkeit einer Flüssigkeit im Spalt des Zwei-Platten-Modells für Scherversuche

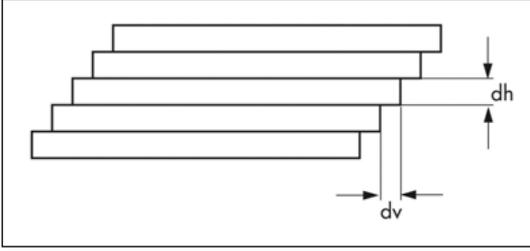


Abb. 2.2: Ebene, laminare (schichtenförmige) Strömung einer Flüssigkeit

„einfachen, geradlinigen Schichtenströmung“ sind die Voraussetzungen jedoch erfüllt, so dass die Definitionen der folgenden rheologischen Parameter problemlos auch hier angewendet werden können.

2.2.1 Schubspannung

Definition der Schubspannung, selten auch als Scherspannung bezeichnet (DIN 1342-1; englisch: shear stress):

$$\text{Gleichung 2.1: } \tau = F / A$$

τ (sprich „tau“); mit der (Scher-) Kraft F [N] (in „Newton“), und der (Scher-) Fläche A [m²], siehe dazu Abbildung 2.1; es gilt: $1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$.

Die Einheit der Schubspannung ist [Pa] („Pascal“).

Blaise Pascal (1623 bis 1662^[278]) war Mathematiker, Physiker und Theologe.

Für Umrechnungen: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2$

Eine früher verwendete Einheit war [dyn/cm²]; es gilt: $1 \text{ dyn/cm}^2 = 0,1 \text{ Pa}$

Bemerkung: [Pa] ist auch die Einheit des Drucks

$100 \text{ Pa} = 1 \text{ hPa} (= 1 \text{ mbar})$; oder $100.000 \text{ Pa} = 10^5 \text{ Pa} = 0,1 \text{ MPa} (= 1 \text{ bar})$

Beispiel: Luftdruckangabe im Wetterbericht als 1070 hPa (Hektopascal; = 107 kPa)

Einige Autoren verwenden für die Schubspannung das Zeichen σ ^[18, 215]. Dieses Symbol steht aber üblicherweise für die Zugspannung (siehe Kapitel 4.2.2). Um Verwechslungen zu vermeiden, und in Übereinstimmung mit dem größten Teil der aktuellen Fachliteratur und den entsprechenden Normen (z.B. DIN 1342-1 und ASTM D4092), wird die Schubspannung im Folgenden mit τ bezeichnet.

2.2.2 Scherrate

Definition der Scherrate (englisch: shear rate):

$$\text{Gleichung 2.2: } \dot{\gamma} = v / h$$

$\dot{\gamma}$ (sprich „gamma-Punkt“); mit der Geschwindigkeit v [m/s] und dem Plattenabstand h [m], siehe Abbildung 2.1.

Die Einheit der Scherrate $\dot{\gamma}$ ist [1/s] oder [s⁻¹], oft als „reziproke Sekunde“ bezeichnet.

Als Synonyme werden auch verwendet: **Schergeschwindigkeit, Schergefälle, Geschwindigkeitsgefälle, Deformationsgeschwindigkeit, Deformationsrate** (englisch: shear gradient, velocity gradient, strain rate, rate of deformation).

Früher wurde anstelle des Zeichens $\dot{\gamma}$ oft D genommen. Heute wird in nahezu allen aktuellen Normen empfohlen $\dot{\gamma}$ zu verwenden (z.B. DIN 1342-1 und ASTM D4092). In Tabelle 2.1 sind übliche Scherratenwerte aus der anwendungstechnischen Praxis aufgelistet.

☞ Für „Frau und Herrn Cleverle“

a) Definition der Scherrate mit Hilfe von differenziellen Größen

$$\text{Gleichung 2.3: } \dot{\gamma} = dv / dh$$

mit der „unendlich“ (differenziell) kleinen Geschwindigkeitsdifferenz dv zwischen zwei benachbarten Strömungsschichten, und der „unendlich“ (differenziell) kleinen Dicke dh einer einzelnen Strömungsschicht (siehe Abbildung 2.2).

Tabelle 2.1: Typische Scherratenbereiche aus der anwendungstechnischen Praxis

Vorgang	Scherratenbereich $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	Beispiele
Alterung und Langzeit-Kriechprozesse (innerhalb von Tagen bis zu mehreren Jahren)	10 ⁻⁸ bis 10 ⁻⁵	Polymere, Asphalt
Kalter Fluss	10 ⁻⁵ bis 0,01	Gummimischung, Elastomere
Sedimentation von Partikeln	≤ 0,001 bis 0,01	Dispersionsfarben, Keramik-suspensionen, Fruchtsäfte
Oberflächenverlauf von Beschichtungen	0,01 bis 0,1	Lacke und Lackfarben, Beschichtungen, Druckfarben
Abtropfen, Ablaufen von Beschichtungen (unter Schwerkraft)	0,01 bis 1	Dispersionsfarben, Putze, Schokoladekuvertüren
Selbstverlaufen (bei Low-Shear-Bedingungen im Bereich der Null-Viskosität)	≤ 0,1	Silikon (PDMS)
Überziehen im Tauchbad	1 bis 100	Tauchlacke, Bonbonmasse
Auftragswalze der Streichmaschine, am Beschichtungskopf	1 bis 100	Papierstreichmassen
Thermoformen	1 bis 100	Polymere
Verkneten, Anmischen	1 bis 100	Gummimischung, Elastomere
Kauen, Schlucken	10 bis 100	Gummibären, Joghurt, Käse
Streichen	10 bis 1.000	Butter, Frischkäse
Extrusion	10 bis 1.000	Polymerschmelzen, Teig, Keramikmassen, Zahnpasta
Rohr-, Kapillarströmung	10 bis 10 ⁴	Erdöl, Lackfarben, Säfte, Blut
Mischen, Rühren	10 bis 10 ⁴	Emulsionen, Plastisole, Polymerblends
Spritzgießen	100 bis 10 ⁴	Polymerschmelzen, Keramik-suspensionen
Verstreichen, Pinseln, Rollen, Aufrakeln (händisch)	100 bis 10 ⁴	Streichfarben, Dispersions-farben, Tapetenkleister, Putze
Sprühen, Spritzen	1.000 bis 10 ⁴	Spritzlacke, Kraftstoffe, Nasen-spray-Aerosole, Klebstoffe
Schlagartige Belastung	1.000 bis 10 ⁵	Feste Polymere
Nassvermahlung	1.000 bis 10 ⁵	Pigmentpasten für Lackfarben und Druckfarben
Einreiben	1.000 bis 10 ⁵	Hautcremes, Lotionen, Salben
Spinnprozess	1.000 bis 10 ⁵	Polymerschmelzen, Polymer-fasern
Hochgeschwindigkeits-Beschichten, Rakeln (maschinell)	1.000 bis 10 ⁷	Papierstreichfarben, Klebstoff-dispersionen
Schmierung von Maschinenteilen	1.000 bis 10 ⁷	Mineralöle, Schmierfette

Die Geschwindigkeit v im Scherspalt h fällt linear ab; es herrscht also eine lineare **Geschwindigkeitsverteilung** $v(h)$. Deshalb ist in einer laminaren idealviskosen Strömung die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen allen jeweils benachbarten Schichten gleich groß: $dv = \text{const.}$ Alle

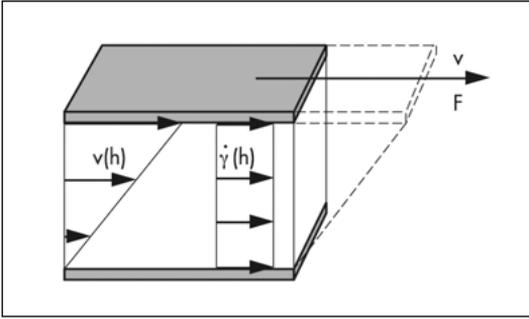


Abbildung 2.3: Geschwindigkeitsverteilung und Scherrate im Scherspalt des Zwei-Platten-Modells

Einzelschichten werden als gleich dick angenommen: $dh = \text{const.}$ Damit ist an jeder Stelle im Scherspalt zwischen den beiden Platten die Scherrate $\dot{\gamma}$ konstant, denn:

$$\dot{\gamma} = dv/dh = \text{const.}/\text{const.} = \text{const.} \quad (\text{siehe Abbildung 2.3})$$

Sowohl $\dot{\gamma}$ als auch v ergeben eine Aussage über die Fließgeschwindigkeit der Messprobe. Der Vorteil der Scherratenangabe besteht darin, dass diese – unabhängig von der Position der strömenden Schicht – im gesamten Scherspalt konstant ist (natürlich gilt dies nur unter den in Kapitel 2.2 erwähnten Scherbedingungen: Wandhaftung und laminares Fließen).

Für die Geschwindigkeit v trifft dies jedoch nicht zu, da sie vom Maximalwert v_{max} an der oberen, bewegten Platte bis zum Minimalwert $v = 0$ an der unteren, stillstehenden Platte abfällt. Zum Ausdruck gebracht wird dies mit der Bezeichnung **Geschwindigkeitsgefälle**, das manchmal im Zusammenhang mit Messungen reiner Flüssigkeiten als Synonym für die Scherrate verwendet wird (z.B. in DIN 1342).

b) Berechnung von Scherraten bei technischen Prozessen

Die mit Hilfe folgender Formeln errechneten Scherratenwerte sind nur als überschlägig zu betrachten. Es soll hier lediglich die Größenordnung des relevanten Scherratenbereichs abgeschätzt werden.

1) Beschichtungsprozess durch Streichen, Pinseln, Rollen oder Rakeln

$$\dot{\gamma} = v / h, \text{ mit der Streichgeschwindigkeit } v \text{ [m/s] und der Schichtdicke } h \text{ [m].}$$

Beispiele:

1a) Lackfarbe streichen mit dem Pinsel

$$\text{Mit } v = 0,1 \text{ m/s und } h = 100 \mu\text{m} = 0,1 \text{ mm} = 10^{-4} \text{ m; ergibt sich: } \dot{\gamma} = 1.000 \text{ s}^{-1}$$

1b) Butterbrot streichen

$$\text{Mit } v = 0,1 \text{ m/s und } h = 1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m; ergibt sich: } \dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$$

1c) Dispersionsfarbe auftragen mit der Farbrolle

$$\text{Mit } v = 0,2 \text{ m/s (bzw. 5 s pro m), und } h = 100 \mu\text{m} = 0,1 \text{ mm} = 10^{-4} \text{ m; damit: } \dot{\gamma} = 2.000 \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 2.2: Scherraten bei unterschiedlichen Rakelmethoden für Dispersionskleber

Beschichtungsprozess	Auftragsgewicht AR [g/m ²]	Auftragsgeschwindigkeit v [m/min]	Auftragsgeschwindigkeit v [m/s]	Schichtdicke h [μm]	Scherratenbereich $\dot{\gamma}$ [s ⁻¹], ca.
Rollrakel	2 bis 50	bis 250	bis 4,2	2 bis 50	80.000 bis 2 Mio.
Walzenrakel	15 bis 100	bis 100	bis 1,7	15 bis 100	10.000 bis 100.000
Lippenrakel	20 bis 100	20 bis 50	0,33 bis 0,83	20 bis 100	3.000 bis 50.000
aktuelles Maximum	2 bis 100	700	12	2 bis 100	120.000 bis 6 Mio.
zukünftig geplant		bis 1500	bis 25		250.000 bis 12,5 Mio.

1d) Aufrakeln von Dispersionsklebstoff (z.B. für drucksensitive Haftkleber)

Mit dem Auftragsgewicht AG (als Masse pro Beschichtungsfläche, englisch Application Rate AR) m/A [g/m²]; für das Auftragsvolumen V [m³] gilt, mit der Masse m [kg] und der Dichte ρ [1 g/cm³ = 1.000 kg/m³]: $V = m/\rho$. Berechnung: $h = V/A = (m/\rho)/A = (m/A)/\rho = AG/\rho$
 Mit $AG = 1 \text{ g/m}^2 = 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ wird $h = 10^{-6} \text{ m}$ (= 1 μm); damit: $\dot{\gamma} = v/h$; siehe Tabelle 2.2 mit sich ergebenden Scherraten bei unterschiedlichen Rakelmethoden für Dispersionskleber^[14, 76].

2) Strömungen in Rohrleitungen und Kapillaren

Annahmen: waagerechtes Rohr; stationäre und laminare Strömung (zu laminarem oder turbulentem Fließen siehe Kapitel 3.3.3); idealviskose und inkompressible Flüssigkeit. Für die maximale Schubspannung τ_w und maximale Scherrate $\dot{\gamma}_w$ an der Rohrwand (Index „W“ für „an der Wand“) gilt nach der **Beziehung von Hagen/Poiseuille**:

$$\text{Gleichung 2.4} \quad \tau_w = (R \cdot \Delta p) / (2 \cdot L)$$

$$\text{Gleichung 2.5} \quad \dot{\gamma}_w = (4 \cdot \dot{V}) / (\pi \cdot R^3)$$

mit dem Rohr-Radius R [m]; der Druckdifferenz Δp [Pa] zwischen Anfang und Ende der Messstrecke bzw. entlang der Rohr-Länge L [m], (die durch die Leistung der Pumpe ausgeglichen werden muss); und dem Volumenstrom (Durchflussrate) \dot{V} [m³/s]. *Gotthilf Heinrich Ludwig Hagen* lebte 1797 bis 1848^[172] und *Jean Louis Marie Poiseuille* 1799 bis 1869^[291].

Beispiele**2a) Transport von Autolacken in Rohrleitungen**^[105, 350]

Für eine geschlossene Ringleitung mit dem Durchmesser DN 26 ($R = \text{ca. } 13 \text{ mm} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$), und $\dot{V} = 1,5 \text{ bis } 12 \text{ L/min} = 2,51 \cdot 10^{-5} \text{ bis } 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$, ergibt sich: $\dot{\gamma}_w = 14,6 \text{ bis } 116 \text{ s}^{-1} = \text{ca. } 15 \text{ bis } 120 \text{ s}^{-1}$

Für eine Stichleitung mit dem Durchmesser DN 8 ($R = \text{ca. } 4 \text{ mm} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$), und $\dot{V} = 0,03 \text{ bis } 1 \text{ L/min} = 5,06 \cdot 10^{-7} \text{ bis } 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, ergibt sich: $\dot{\gamma}_w = 10,1 \text{ bis } 332 \text{ s}^{-1} = \text{ca. } 10 \text{ bis } 350 \text{ s}^{-1}$

2b) Trinkwasserversorgung, Rohrleitungstransport^[61]

Mit dem Rohrdurchmesser DN 1300 ($R = \text{ca. } 650 \text{ mm} = 0,65 \text{ m}$), Kapazität: max. $\dot{V} = 3300 \text{ L/s} = 3,30 \text{ m}^3/\text{s}$; und für ein zweites Rohr mit DN 1600 ($R = \text{ca. } 800 \text{ mm} = 0,80 \text{ m}$) mit max. $\dot{V} = 4700 \text{ L/s} = 4,70 \text{ m}^3/\text{s}$ ergeben sich: max. $\dot{\gamma}_w = 15,3 \text{ und } 11,7 \text{ s}^{-1}$

2c) Abfüllen einer Flüssigkeit in Flaschen mit einer Abfüllanlage (z.B. Getränke)

Füllvolumen pro Flasche: $V = 11 = 0,001 \text{ m}^3$; Füllzeit pro Flasche: $t = 5 \text{ s}$; und damit $\dot{V} = V/t = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$; für eine Einspritzdüse mit kreisförmiger Geometrie mit $d = 2R = 10 \text{ mm}$, ergibt sich: $\dot{\gamma}_w = 2037 \text{ s}^{-1} = \text{ca. } 2.000 \text{ s}^{-1}$

2d) Auspressen einer Salbe aus einer Tube (z.B. im Pharmabereich)

Ausgedrücktes Volumen: $V = 1 \text{ cm}^3$; Ausdrückzeit: $t = 1 \text{ s}$; damit: $\dot{V} = V/t = 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$; für eine Tubendüse mit dem Durchmesser $d = 2R = 6 \text{ mm}$, ergibt sich: $\dot{\gamma}_w = 47,2 \text{ s}^{-1} = \text{ca. } 50 \text{ s}^{-1}$

2e) Abfüllen einer Salbe in Tuben mit einer Abfüllanlage (z.B. im Medizinbereich)

Füllvolumen pro Tube: $V = 100 \text{ ml} = 10^{-4} \text{ m}^3$; Füllzeit pro Tube (bei 80 Arbeitstakten pro min, davon 50 % als Füllzeit): $t = 30 \text{ s}/80 = 0,375 \text{ s}$; damit: $\dot{V} = V/t = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$, für eine Einspritzdüse mit ringförmiger Geometrie und der Querschnittsfläche $A = 24 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, - das entspricht, grob überschlagen: $R = 2,76 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ (mit $A = \pi \cdot R^2$).
 Es ergibt sich: $\dot{\gamma}_w = 16.200 \text{ s}^{-1} = \text{ca. } 16.000 \text{ s}^{-1}$

3) Sedimentation von Partikeln in Suspensionen

Annahmen: Nahezu schwebende Partikel, d.h. sehr langsames (quasi-stationäres) Sinken der Partikel in der ruhenden Flüssigkeit (laminarer Strömungsbereich mit der Reynolds-Zahl $Re \leq 1$;

zur Re-Zahl siehe Kapitel 10.2.2.4b); kugelförmige Partikel; annähernd gleich groß sind die Gewichtskraft F_G [N] eines Partikels und die Strömungswiderstands-Kraft F_R [N].

Dann gilt nach dem **Gesetz von Stokes** (*Georges Gabriel Stokes*, 1819 bis 1903^[348]):

$$\text{Gleichung 2.6:} \quad F_G = \Delta m \cdot g = F_R = 3 \cdot \pi \cdot d_p \cdot \eta \cdot v$$

mit der Massendifferenz Δm [kg] zwischen Partikel und umgebender Flüssigkeit, der Gravitationskonstante $g = 9,81 \text{ m/s}^2$, dem mittleren Partikel-Durchmesser d_p [m], der Viskosität des Dispersionsmittels η [Pas], und der Sinkgeschwindigkeit v [m/s] des Partikels.

Es gilt: $\Delta m = V_p \cdot \Delta \rho$, mit dem Volumen V_p [m³] eines Partikels und der Dichtedifferenz $\Delta \rho$ [kg/m³] = $(\rho_p - \rho_n)$ zwischen Partikel und umgebender Flüssigkeit; dabei ist die Partikel-Dichte ρ_p [kg/m³] und die Flüssigkeits-Dichte ρ_n [kg/m³].

Für die Kugelform gilt: $V_p = (\pi \cdot d_p^3) / 6$, damit wird die Sinkgeschwindigkeit

$$\text{Gleichung 2.7:} \quad v = \frac{\Delta m \cdot g}{3 \cdot \pi \cdot d_p \cdot \eta} = \frac{V_p \cdot \Delta \rho \cdot g}{3 \cdot \pi \cdot d_p \cdot \eta} = \frac{\pi \cdot d_p^3 \cdot \Delta \rho \cdot g}{6 \cdot 3 \cdot \pi \cdot d_p \cdot \eta} = \frac{d_p^2 \cdot g}{18 \cdot \eta} \cdot (\rho_p - \rho_n)$$

Die Scherrate wird angenommen als $\dot{\gamma} = v/h$

mit der Dicke h der an der Partikeloberfläche befindlichen Grenzschicht, die durch die umströmende Flüssigkeit gesichert wird (die Scherrate tritt also auf beiden Seiten des Partikels auf). Diese Gleichung gilt nur für Partikel, die weder gegenseitig noch zur umgebenden Dispersionsflüssigkeit Wechselwirkungen aufweisen.

Unter der einfachen Annahme, dass $h = 0,1 \cdot d$, ergibt sich: $\dot{\gamma} = (10 \cdot v)/d$

Beispiele: Sedimentation von Quarzsand-Partikeln in Wasser

3a) Mit $d_p = 10 \text{ } \mu\text{m} = 10^{-5} \text{ m}$; $\eta = 1 \text{ mPas} = 10^{-3} \text{ Pas}$, und $\rho_p = 1,5 \text{ g/cm}^3 = 1500 \text{ kg/m}^3$ (Quarzsilikat) und $\rho_n = 1 \text{ g/cm}^3 = 1.000 \text{ kg/m}^3$ (Wasser), ergibt sich: $v = \text{ca. } 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. Ein Partikel sinkt in 1 h um maximal ca. 10 cm, an einem Tag also um ca. 2,3 m.

Mit $h = 1 \text{ } \mu\text{m}$ ergibt sich $\dot{\gamma} = v/h = \text{ca. } 27 \text{ s}^{-1}$.

3b) Mit $d_p = 1 \text{ } \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$; $\eta = 100 \text{ mPas}$ (Wasser mit Verdicker bei $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$), und mit ρ_p und ρ_n wie oben in Beispiel (3a), ergibt sich: $v = \text{ca. } 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$ (oder $v = 0,23 \text{ mm pro Tag}$). Mit $h = 0,1 \text{ } \mu\text{m}$ ergibt sich: $\dot{\gamma} = \text{ca. } 0,03 \text{ s}^{-1}$.

Bemerkung 1: Berechnung zu hoher Scherraten beim Ignorieren von Wechselwirkungen

Die Sedimentationsformel nach *Stokes* berücksichtigt lediglich das Sinken eines einzelnen Partikels auf ungestörter gradliniger Bahn, deshalb berechnet man hier meistens relativ hohe Scherraten. Für fast alle Dispersionen spiegeln diese Werte nicht das reale Verhalten wider, da hier auch Wechselwirkungen existieren. Außerdem ist die Schichtdicke h kaum bestimmbar. Wie wir von der Kolloidforschung wissen, hängt h von der Ionen-Konzentration der Dispersionsflüssigkeit und der Ionen-Ladungsstärke auf der Partikeloberfläche ab (**Wechselwirkungspotenzial**). Es bildet sich durch Ionen-Adsorption an der Partikeloberfläche eine diffuse Ionen-Doppelschicht aus. Die Folge ist eine wesentlich geringere Sinkgeschwindigkeit der Partikel; deshalb, und da das Geschwindigkeitsgefälle in der gesicherten Schicht nicht konstant ist, ist es hier **problematisch entsprechende Scherratewerte für den Sedimentationsvorgang anzugeben**.

3b) Mit $v = 1 \text{ mm pro Tag}$ (oder $v = 1,16 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$), und $h = 1 \text{ } \mu\text{m}$ ergibt sich: $\dot{\gamma} = \text{ca. } 0,01 \text{ s}^{-1}$

Bemerkung 2: Partikelgrößen von kolloidalen Dispersionen

Kolloidale Teilchen haben Durchmesser in der Größenordnung zwischen 10^{-9} und 10^{-7} m , d.h. 1 nm bis $0,1 \text{ } \mu\text{m}$ ^[397], bzw. 10^{-9} und 10^{-6} m , also 1 nm bis $1 \text{ } \mu\text{m}$ ^[128]. Sie bleiben aufgrund der brownischen Molekularbewegung im Schwebезustand und neigen nicht zur Sedimentation. Die für die Sedi-