

## Viskositätsmessungen nach der Ausschwingmethode\*

Eine Erweiterung des Meßbereiches des Rheomat RM-15

Von

**J. Schurz und J. Renger**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Januar 1968)

Der Vorgang des „Ausschwingens“ eines verdrehten Rotationsviskosimeters wird diskutiert und seine Verwendung zur Viskositätsmessung bei Newtonschen und strukturviskosen Lösungen demonstriert. Bei der Aufnahme von Fließkurven erweitern die zusätzlichen Meßpunkte den Meßbereich um etwa eine Zehnerpotenz nach unten sowohl in  $D$  (Schergeschwindigkeit) als auch in  $\tau$  (Schubspannung).

### 1. Einleitung

Wenn man in einem Rotationsviskosimeter mit konzentrischen Zylindern den zur Drehmomentmessung dienenden Zylinder von Hand verdreht, oder ihm durch Rotation des anderen Zylinders eine Verdrehung auferlegt, und dann durch Loslassen oder Stoppen des Antriebes die verdrehende Kraft aufhebt, so erfolgt bei genügend hoher Viskosität des Meßgutes eine schleichende Bewegung zurück in die Ruhelage. Es liegt nahe, diesen Vorgang zur Viskositätsmessung auszunützen, um so mehr, als man infolge der langsamen Bewegung hoffen darf, dabei eine Erweiterung des Meßbereiches gegen kleinere Werte des Geschwindigkeitsgefälles zu erzielen.

Messungen dieser oder ähnlicher Art wurden schon mehrfach beschrieben, es seien die Arbeiten von *Clark* und *Hodsman*<sup>1</sup> und von *Jullander*<sup>2</sup> erwähnt.

\* Herrn Prof. Dr. *J. W. Breitenbach* zu seinem 60. Geburtstag mit den herzlichsten Glückwünschen gewidmet.

<sup>1</sup> *A. A. Clark* und *H. J. Hodsman*, *J. Soc. Chem. Ind.* [London] **56**, 67 T (1937).

<sup>2</sup> *I. Jullander*, *Arkiv för Kemi* **21**, 1 (1945).

Weitere Versuche, die neben diesem „Ausschwingen“ auch Anlaufeffekte zum Gegenstand hatten, stammen unter anderen von *Carver* und *Wazer*<sup>3</sup>, *Overberg* und *Leaderman*<sup>4</sup> sowie *Ferry* et al.<sup>5</sup>. *Winogradow* et al. haben sich intensiv mit Anlaufmessungen beschäftigt<sup>6</sup>; modellmäßige Durchrechnungen wurden von *Pawlowski*<sup>7</sup>, *Winogradow* et al.<sup>8</sup> sowie von uns selbst<sup>9</sup> versucht.

Das Meßprinzip des Viskosimetertyps „Rheomat RM-15“ der Firma Contraves (in Österreich: Ludwig Seibold, Wien) weist eine Besonderheit auf. Der Innenzylinder wird von einem Synchronmotor angetrieben. Das Gehäuse des Motors ist im Gerät drehbar gelagert und wird gegen dieses mit einer Stahlfeder abgestützt, deren Direktionskraft  $6,44 \cdot 10^3 \text{ dyn} \cdot \text{cm/rad}$  beträgt. Der Außenzylinder ist starr. Jede Reibung durch eine im Meßspalt befindliche Substanz bewirkt ein Drehmoment am Innenzylinder, das das Motorgehäuse entgegengesetzt zur Drehrichtung der Achse und gegen die Direktionskraft der Feder auslenkt. Diese Auslenkung wird auf einer Skala mit 100 Teilstrichen abgelesen. Wegen der großen Getriebeübersetzung läßt sich bei abgeschaltetem Motor der Meßkörper nicht mehr gegen den Zeiger verdrehen. Wird daher bei verdrehtem Motorgehäuse der Motor abgeschaltet, so muß nun die Stahlfeder wegen der festen Verbindung zwischen Motorgehäuse und Meßkörper den ganzen Komplex, Meßkörper plus Motorgehäuse plus Zeiger, gegen die Reibung der Flüssigkeit zurückdrehen. Die Lagerreibung kann dabei vernachlässigt werden. Man kann grundsätzlich den Abklingversuch auf zwei Weisen machen:

1. Abklingen aus der Ruhe; das Anfangsgeschwindigkeitsgefälle  $D_0$  ist Null. Hierzu verdreht man den Meßkörper von Hand aus und läßt ihn nach einiger Zeit zurückschwingen.

2. Abklingen aus der Bewegung: hier hat  $D_0$  einen konstanten, vorgegebenen Wert, entsprechend der eingestellten Rotationsgeschwindigkeit. Das Abschalten erfolgt am Frequenzgenerator, der Motor bleibt — für unsere Verhältnisse — praktisch momentan stehen.

## 2. Meßvorgang und Auswertung

Bei der Aufnahme von Fließkurven in der üblichen Art wird ein Meßsystem gewählt, das möglichst niedrige Scherbereiche ergibt. Dann wird das

<sup>3</sup> *E. K. Carver* und *J. R. van Wazer*, *J. Phys. Colloid Chem.* **51**, 751 (1947).

<sup>4</sup> *R. J. Overberg* und *H. Leaderman*, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **65 C**, 9 (1961).

<sup>5</sup> *F. W. Schremp*, *J. D. Ferry* und *W. W. Evans*, *J. Appl. Physics* **22**, 711 (1951).

<sup>6</sup> *G. W. Winogradow* und *I. M. Belkin*, *J. Polym. Sci. A* **3**, 917 (1965).

<sup>7</sup> *J. Pawlowski*, *Koll. Z.* **138**, 20 (1954).

<sup>8</sup> *A. I. Leonow*, *A. Ya. Malkin* und *G. W. Winogradow*, *Koll. Schurn.* **26**, 335 (1964).

<sup>9</sup> *E. Bayer* und *J. Schurz*, *Koll. Z.* **221**, 97 (1967).

Meßgut in das Meßsystem mit dem nächstengeren Spalt gefüllt. Man erhält dann schon bei niedriger Schaltstufe (geringe Drehzahl, kleines  $D_0$ ) einen recht hohen Ausschlag. Nach einigen Sekunden Scherung wird abgeschaltet.

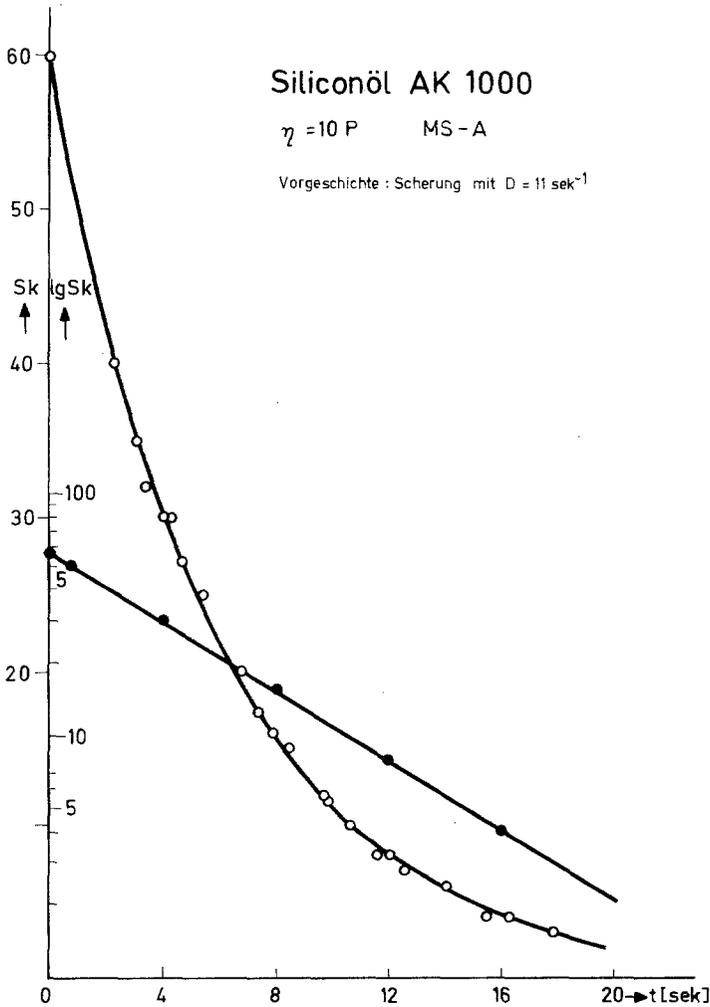


Abb. 1. Ausschwingversuch für ein *Newtonsches* Siliconöl (AK 1000, 10 P, Meßsystem MS-A)

Nun wandert der Zeiger langsam zurück. Die Abklingkurve des Zeigerausschlages in Skalenteilen ( $Sk$ ) gegen die Zeit  $t$  (in sek) muß durch visuelle Stoppung ermittelt werden. Da der Abklingvorgang nur wenige Sekunden dauert, muß er mehrmals wiederholt werden, bis die Kurve genügend genau vorliegt. Man geht dabei am besten so vor, daß man die Zeit für vorgegebene Werte der Skala bestimmt. Es ist günstig, wenn hier mehrere Experimentatoren zusammenarbeiten. Selbstverständlich wäre es am besten, die Abkling-

kurve auf einem Schreiber aufzeichnen zu lassen. Das ist möglich, wenn der Rheomat 15 mit einem Potentiometer ausgerüstet ist (RM-15 Fe). Wir hatten diese Ausrüstung nicht und sicherten daher jede Abklingkurve mit etwa 20—30 Meßpunkten. Dadurch erhielten wir ausgezeichnete Reproduzierbarkeit.

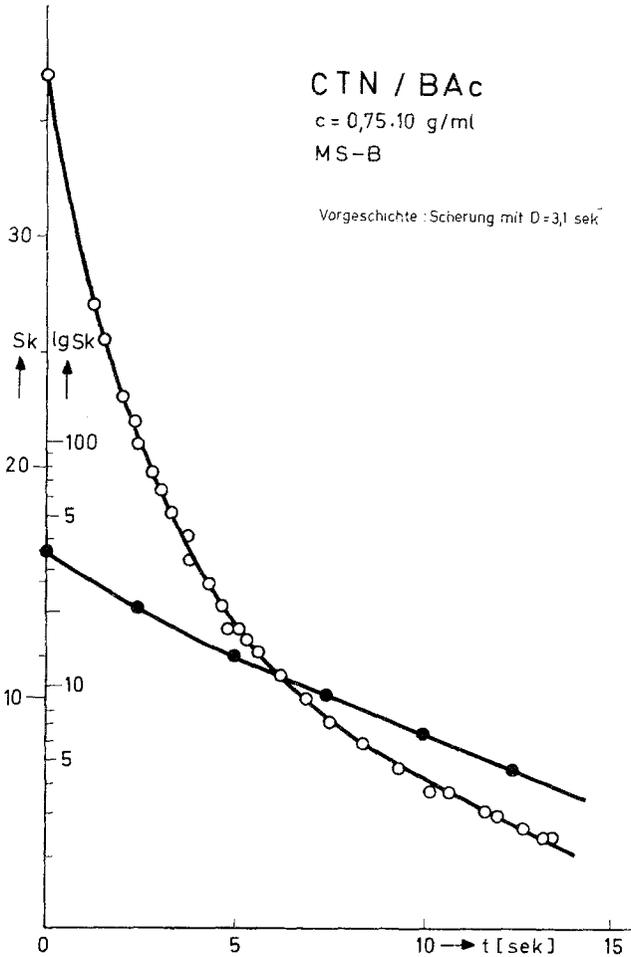


Abb. 2. Ausschwingversuch für eine Lösung von Cellulose trinitrat in Butylacetat,  $c = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ g/ml}$  (Meßsystem MS-B)

Will man mit  $D_0 = 0$  arbeiten, so verdreht man den Meßkörper mit der Hand, bis der Zeiger den gewünschten Ausschlag zeigt, wartet kurz und läßt dann los. Das Warten hat den Sinn, eine praktisch „ungescherte“ Lösung zu messen; man muß die durch das Verdrehen infolge der Scherkräfte eingetretenen Strukturzerstörungen „ausheilen“ lassen. Bei gewöhnlichen strukturviskosen Lösungen beträgt die dazu nötige Erholungszeit nur Hundertstel- bis Zehntelsekunden. Bei hochviskosen Lösungen kann sie in den Sekunden-

bereich kommen, und bei thixotropen Lösungen, wie man weiß, Minuten bis Stunden betragen.

Man erhält auf diese Weise Kurven, wie sie in Abb. 1 für ein *Newton'sches* System (Silikonöl AK 1000,  $\eta = 10$  P), und in Abb. 2 für eine nicht-*Newton'sche* Lösung (Cellulosetrinitrat in Butylacetat) dargestellt sind.

Zur Auswertung der Kurven stellen wir zunächst folgende Betrachtung an. Wir wollen annehmen, daß die Antriebskraft lediglich durch die Stahlfeder vermittelt wird. Trägheitseffekte sollen nicht auftreten. Die Bremsung erfolgt durch die Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeit im Meßspalt. Dann erhalten wir:

$$\frac{k}{F} \cdot \dot{\gamma} = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

$k$ : Direktionskraft [dyn · cm/rad]  
 $F$ : Fläche des Meßsystems  
 $\gamma$ : Schubdeformation in rad  
 $\dot{\gamma}$ : Deformationsgeschwindigkeit in sec<sup>-1</sup>.

Für unser Meßsystem beziehen wir uns auf die Fläche des Innenzylinders. Für die Deformationsgeschwindigkeit verwenden wir das mittlere Geschwindigkeitsgefälle  $D$ . Nun gibt uns die Ordinate unserer Abklingkurven zugleich die Schubspannung  $\tau$ , wobei die Umrechnung gilt:

$$\tau = \frac{k}{F} \cdot \dot{\gamma} = \tau\% \cdot Sk$$

$Sk$ : Am Viskosimeter abgelesene Skalenteile  
 $\tau\%$ : Konstante.

Da aber der Zeigerausschlag zugleich die Deformation  $\gamma$  ist, muß die Steigung der Kurve  $d\gamma/dt = \dot{\gamma}$  der Deformationsgeschwindigkeit entsprechen. Für unser Viskosimeter erhalten wir mit  $\dot{\gamma} = D$  die Beziehung:

$$D = \frac{4\pi}{104,5 \cdot [1 - (R_i/R_a)^2]} \cdot \frac{dSk}{dt} = K \cdot \frac{dSk}{dt}$$

$R_i, R_a$ : Radien des Innen- bzw. Außenzylinders

In der folgenden Tab. sind die beiden Gerätekonstanten  $\tau\%$  und  $K$  für die Meßsysteme des Rheomat RM 15 zusammengestellt.

Tabelle 1

Meßsystem	$\tau\%$	$K$
MS A	1,962	1
MS B	4,229	0,327
MS C	27,38	0,224
MS D	204,1	0,16

Es sei noch bemerkt, daß man für nicht-*Newton'sche* Flüssigkeiten am  $D$ -Wert die übliche Korrektur anbringen muß nach:

$$D_k = D \cdot \left\{ \frac{1 - (R_i/R_a)^{2s}}{s \cdot [1 - (R_i/R_a)^2]} \right\},$$

wobei  $D$  der gemessene,  $D_k$  der korrigierte, zu verwendende Wert ist, und  $s$  die Steigung der doppelt logarithmischen Fließkurve bedeutet:  $s = d \log D / d \log \tau$ .

Setzen wir nun oben ein, so erhalten wir:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{K}{\tau\% \cdot Sk} \cdot \frac{dSk}{dt} = \frac{K}{\tau\%} \cdot \frac{d \ln Sk}{dt}$$

Es ergibt sich also, daß für *Newtonsche* Lösungen eine Auftragung von  $\ln Sk$  gegen  $t$  eine Gerade ergeben sollte. Wie Abb. 1 zeigt, ist das auch tatsächlich

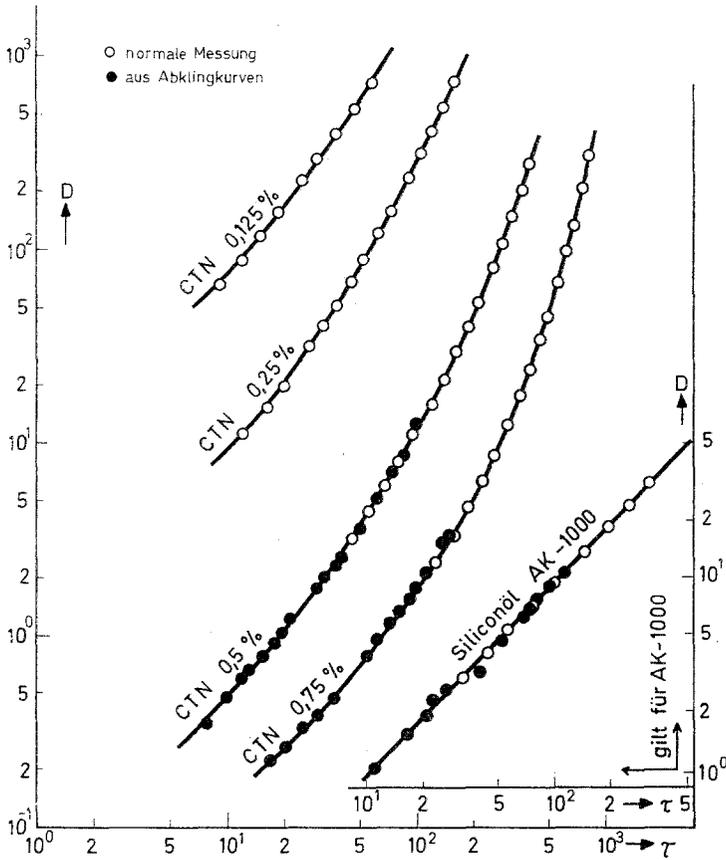


Abb. 3. Fließkurven, ermittelt mit üblichen Viskositätsmessungen (O), und nach der Ausschwingmethode (●)

der Fall. Die Steigung,  $\text{tg } \alpha$ , dieser Geraden ist  $d \log Sk/d t$ . Durch Multiplikation mit 2,3 rechnen wir auf den natürlichen Logarithmus um, so daß

$$\frac{d \ln Sk}{dt} = 2,3 \cdot \text{tg } \alpha$$

Wir erhalten also schließlich:

$$\eta = \frac{\tau\%}{K \cdot 2,3 \cdot \text{tg } \alpha}$$

Für unser Beispiel der Abb. 1 ergibt das 10 P, also den theoretischen Wert. In Abb. 3 ist die Fließkurve für das Silikonöl eingetragen, sie ist eine Gerade, da es sich um eine *Newtonsche* Flüssigkeit handelt. Man sieht, daß die zusätzlichen Meßpunkte der Ausschwingmethode die Fließkurve überlappend ergänzen und den Meßbereich sowohl in  $D$  als auch in  $\tau$  um eine ganze Zehnerpotenz nach unten erweitern.

Etwas anderes ist es bei strukturviskosen Flüssigkeiten. Hier arbeiten wir mit der scheinbaren Viskosität  $\eta' = \tau/D$ , wobei in der Regel das  $D$  korrigiert ist, also eigentlich das  $D_k$  darstellt. Da die Viskosität  $\eta'$  nicht mehr konstant ist, sondern mit steigendem  $D$  sinkt, werden wir auch keine Geraden mehr erwarten können, wenn wir  $\log Sk$  gegen  $t$  auftragen. Dies zeigt auch die Abb. 2, die die Abklingkurve einer strukturviskosen Lösung von Cellulosetrinitrat in Butylacetat in normaler und logarithmischer Auftragung darstellt. Wir erhalten in keinem Fall eine Gerade. Allerdings liegen die letzten Punkte (bei großem  $t$ ) in der  $\log Sk$  vs.  $t$ -Auftragung bereits auf einer geraden Linie, was bedeutet, daß wir uns hier schon im Bereich der konstanten Anfangsviskosität  $\eta_0$  befinden. Das wird noch besser deutlich in der Abb. 3, die Fließkurven in der  $\log D$  vs.  $\log \tau$ -Darstellung zeigt. Die Kurve der Abb. 2 ist miteingetragen ( $c = 0,75 \cdot 10^{-2}$  g/ml): wir sehen in der Tat, daß die letzten Punkte bereits *Newtonsches* Verhalten zeigen. Auch hier schließt die Abklingkurve direkt an die Fließkurve an und setzt sie fort. Ein „Anpassen“ durch Verschieben ist nicht nötig. Wiederum wird der Meßbereich in  $D$  und  $\tau$  um etwa eine Zehnerpotenz nach unten erweitert; erst diese Erweiterung ermöglicht es, den  $\eta_0$ -Bereich zu erfassen.

Die Methode setzt eine möglichst langsame Abklingbewegung voraus; sie basiert auf der Annahme, daß beim Abklingvorgang kontinuierlich Gleichgewichtszustände zwischen dem von der Feder ausgeübten rücktreibenden Drehmoment und dem entgegengesetzten, von der Viskosität verursachten, durchlaufen werden.

Aus der großen Zahl unserer Messungen an verschiedenen Systemen<sup>10</sup> seien nur diese wenigen Beispiele gebracht. Der Hauptnutzen dieser Methode liegt nach unserer Meinung in der Erweiterung des Meßbereiches zu kleineren  $D$ - bzw.  $\tau$ -Werten, wodurch es in vielen Fällen erst möglich ist, den  $\eta_0$ -Bereich zu messen.

### 3. Diskussion

Eine genaue Betrachtung des Abklingvorganges muß alle auftretenden Kräfte in Rechnung stellen. Das sind die Trägheitskräfte entsprechend dem *Newtonschen* Bewegungsgesetz  $f = m \cdot b$  ( $f$ : Kraft,  $m$ : Masse,  $b$ : Beschleunigung), wobei  $b$  eine (positive) Beschleunigung oder eine (negative) Verzögerung sein kann, und die Masse der beweglichen Teile und der Meßflüssigkeit in Betracht gezogen werden muß. Ferner haben wir elastische Kräfte entsprechend dem *Hookeschen* Gesetz  $f = k \cdot x$  ( $k$ : rücktreibende Kraft,  $x$ : Verschiebung). Hier muß die Direktionskraft der Spiralfeder berücksichtigt werden, aber auch eine eventuelle Elastizität der Flüssigkeit, da diese gewöhnlich ein viskoelastisches System darstellen wird, dessen elastische Komponente durch einen Schermodul  $G = \tau/\gamma$  be-

<sup>10</sup> J. Döderlein-Renger, Diss. Univ. Graz (1967).

geschrieben werden kann. Zuletzt haben wir noch die bremsende Kraft infolge der Viskosität  $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ . Setzen wir Additivität all dieser Beiträge voraus, so ergibt sich für die Bewegung die Differentialgleichung:

$$I \cdot \ddot{\gamma} + I_s \cdot \ddot{\gamma} + C \cdot \eta \cdot \dot{\gamma} + C \cdot G \cdot \gamma = -k \cdot \gamma.$$

Hier bedeutet  $I$  das Trägheitsmoment der beweglichen Teile des Meßsystems,  $I_s$  jenes der Substanz;  $\gamma$ ,  $\dot{\gamma}$  und  $\ddot{\gamma}$  sind die Winkeldeformation (in rad), die Winkelgeschwindigkeit ( $\dot{\gamma} = \omega$ ), und die Winkelbeschleunigung;  $C$  ist eine geometrische Konstante, die gegeben ist durch den Zusammenhang zwischen Drehmoment  $M$  am Meßkörper und der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  ( $M = C \cdot \eta \cdot \omega$ );  $\eta$  und  $G$  sind die Viskosität und der Schermodul der Meßflüssigkeit, und  $k$  ist die Direktionskraft der Feder. In unserem Fall können wir  $I_s$  in  $I$  einbeziehen ( $I_s \ll I$ ); ferner wird  $G$  neben der Direktionskraft  $k$  zu vernachlässigen sein. Zwar hat das Contraves-Meßsystem mit  $k = 6,44 \text{ dyn} \cdot \text{cm/rad}$  eine ziemlich „weiche“ Federkraft (zum Vergleich: das von *Pawlowski*<sup>11</sup> beschriebene Rotationsviskosimeter hat ein  $k = 5,6 \cdot 10^8$ , also ein „hartes“ Meßsystem). Solange wir aber keine genauere Kenntnis über das  $G$  bei den hier verwendeten Flüssigkeiten und herrschenden  $D$ -Werten haben, müssen wir es in die Feder-Direktionskraft einbeziehen. Die obige Differentialgleichung vereinfacht sich dann zu:

$$I \ddot{\gamma} + C \cdot \eta \cdot \dot{\gamma} + k \cdot \gamma = 0.$$

Die Lösung dieser Gleichung ist bekannt und lautet:

$$\gamma = \frac{M}{2k} \cdot \left[ \left( 1 + \frac{b}{a} \right) \cdot e^{(-b+a)t} + \left( 1 - \frac{a}{b} \right) \cdot e^{(-b-a)t} \right],$$

wobei  $b = (C \cdot \eta)/(2I)$ ,  $a = \sqrt{b^2 - (k/I)}$ ,  $M$ : Drehmoment, das die Deformation bewirkt.

Bei uns liegt der Kriechfall vor, der durch die Bedingung  $C \cdot \eta^2 > 4kI$  charakterisiert ist. Da somit  $a \simeq b$  wird, können wir näherungsweise schreiben:

$$\gamma = (M/k) \cdot e^{(-b+a)t}$$

bzw.

$$\ln \gamma = \ln (M/k) + (-b+a) \cdot t.$$

Wenn wir noch bedenken, daß wegen  $b > a$  der Ausdruck  $(-b+a)$  negativ sein wird, haben wir damit die früher experimentell gefundene

<sup>11</sup> *J. Pawlowski*, Chem. Ing. Techn. **28**, 786 (1956).

Gleichung vor uns, wobei  $(-b + a) = -\operatorname{tg} \alpha$ . Für  $t = 0$  ergibt sich  $\gamma = M/k$ , also einfach das *Hookesche* Gesetz. Für die Steigung erhalten wir:

$$\operatorname{tg} \alpha = -b + a = -\frac{C \cdot \eta}{2I} + \sqrt{\left(\frac{C \cdot \eta}{2I}\right)^2 - \frac{k}{I}}.$$

Das ergibt, wenn wir noch berücksichtigen, daß  $\operatorname{tg} \alpha$  ein negatives Vorzeichen hat:

$$\eta = \frac{k}{C \cdot \operatorname{tg} \alpha} + I \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

Wenn man den Term mit dem Trägheitsmoment  $I$  vernachlässigen kann (ab  $\eta > 10 \cdot \sqrt{I \cdot k/C}$ ), erhalten wir

$$\eta = k/C \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

analog zu den Beziehungen im 2. Abschnitt.

Bei genauer Kenntnis von  $k$ ,  $C$  und einer Testsubstanz mit genau bekanntem  $\eta$  können wir das Trägheitsmoment  $I$  ausrechnen. Übrigens sollte es auch möglich sein, den Schermodul  $G$  der Flüssigkeit zu erhalten, wenn  $k$  und  $I$  bekannt sind; eine Möglichkeit dafür wurde kürzlich von uns angegeben<sup>9</sup>.

Wir haben bisher solche Auswertungen noch nicht durchgeführt. Wir hoffen aber, gezeigt zu haben, daß die Ausschwingmethode eine nützliche und vielseitige Erweiterung der Meßmöglichkeiten eines Rotationsviskosimeters darstellt.

Den Firmen Contraves-Zürich und Ludwig Seibold-Wien danken wir für die Überlassung des Rotationsviskosimeters Rheomat RM 15, mit dem die beschriebenen Messungen ausgeführt wurden.