

## Inwieweit sind Anlaufvorgänge in einem konventionellen Rotationsviskosimeter aussagekräftig?

Von

**K. Lederer und J. Schurz\***

Aus dem Institut für Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl I,  
Technische Hochschule Darmstadt

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 27. September 1971)

*What is the Significance of Overshoot Measurements in Conventional Rotational Viscometers?*

After a detailed discussion of the effects occurring during prestationary flow in a rotational viscometer, it is found, that moduli of elasticity can only be measured, if the characteristic frequency of the measuring system is larger than or at least of the same order of magnitude as the reciprocal of the largest relaxation time of the measuring fluid. This rules out most conventional rotational viscometers with "soft" measuring systems.

Nach eingehender Diskussion der beim prästationären Anlaufvorgang im Rotationsviskosimeter relevanten Vorgänge ergibt sich, daß Elastizitätsmoduln nur dann ermittelt werden können, wenn die Eigenfrequenz des Meßsystems größer oder zumindest von gleicher Größenordnung ist wie die reziproke größte Relaxationszeit der Meßflüssigkeit. Daher sind die meisten konventionellen Rotationsviskosimeter mit „weichen“ Meßsystemen ungeeignet.

### 1. Einleitung und Problemstellung

Durch die Fortschritte in der rheologischen Meßtechnik ist klar geworden, daß für die Vorhersage der Gebrauchseigenschaften technischer nicht-Newtonscher Flüssigkeiten neben den viskosen auch die elastischen Eigenschaften eine beträchtliche Rolle spielen. Dabei kommt auch der Erfassung des prästationären Bereiches große Bedeutung zu; einerseits kommt es nämlich bei rasch verlaufenden Vorgängen häufig gar nicht zur Ausbildung einer stationären Strömung, andererseits kann gerade die Messung dieses Verhaltens Hinweise über die Elastizität der

---

\* Herrn Dr. Theodor Kleinert mit allen guten Wünschen zum 75. Geburtstag gewidmet.

Flüssigkeit liefern und drittens zeigte sich, daß man Thixotropie und Elastoviskosität in analoger Weise betrachten kann, wenn man den enorm verschiedenen Eigenzeiten der Strukturzerstörung Rechnung trägt<sup>1</sup>. Neben der Konstruktion von Elastoviskosimetern<sup>2</sup> zum Zwecke der Erfassung dieser Kurzzeitvorgänge erhebt sich daher die Frage, inwieweit auch die handelsüblichen Viskosimetertypen zur Erfassung solcher „Anlaufvorgänge“ geeignet sind. In dieser Arbeit wollen wir uns einem in der Praxis sehr verbreiteten Rotationsviskosimeter widmen, nämlich dem Rheomat<sup>3</sup>. Durch Koppelung mit einem Schreiber kann man mit diesem Instrument sehr einfach „Anlaufkurven“ aufzeichnen, die infolge der Konstruktion dieses Gerätes auf bis zu 10 Sekunden auseinandergezogen sind. Inwieweit sind nun diese Kurven aussagekräftig? Formal kann man natürlich jederzeit aus dem linearen Teil der Anlaufkurve  $\tau = f(t)$  einen Schermodul  $G = \tau/D \cdot t$  berechnen; aber sind solche Daten von irgendeinem Wert?

## 2. Theorie des Anlaufvorganges im *Couette*-Typ

Das Verhalten einer Meßanordnung vom *Couette*-Typ beim plötzlichen Anlegen eines bestimmten Schergefälles  $\gamma$  wurde von uns ausführlich an anderer Stelle analysiert und beschrieben<sup>4</sup>. Hierbei waren wir zu den folgenden Ergebnissen gekommen:

### 2.1. Newtonsche Flüssigkeiten

lassen sich durch zwei verschiedenartige Funktionen  $\tau(t)$  beschreiben, je nachdem ob ihre Viskosität  $\eta$  größer oder kleiner als eine vom Meßsystem abhängige „kritische Viskosität“  $\eta_c$  ist. Im Falle  $\eta < \eta_c$  ergibt sich ein Einschwingen, das durch Gl. (1) beschrieben wird:

$$\tau(t) = \tau_{st} \left[ 1 - \frac{\sqrt{\frac{D}{I}}}{\omega} \cdot e^{-\delta t} \cos(\omega t - \delta) \right] \quad (1)$$

wobei

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{I} - \frac{g^2 \cdot \eta^2}{4 \cdot I^2}}$$

und

$$\delta = \operatorname{arctg} \frac{g \cdot \eta}{\omega \cdot 2I}$$

Die verwendeten Symbole haben die folgende Bedeutung:

$\tau_{st}$  = stationärer Endwert der Schubspannung

$\dot{\gamma}_{st}$  = stationärer Endwert der Deformationsgeschwindigkeit

$D$  = Direktionskraft der elastischen Aufhängung des Innenzylinders

$I$  = wirksames Trägheitsmoment

$g = \text{geometrische Konstante} \left( g = \frac{4 \pi R_i^2 \cdot R_a^2 \cdot h}{R_a^2 - R_i^2} \right)$   
 $\omega = \text{Schwingungsfrequenz des Einschwingvorganges} = 2 \pi \nu$   
 $\delta = \text{logarithmisches Dekrement des Einschwingvorganges.}$

Im Falle  $\eta \geq \eta_c$  ergibt sich ein „Einschleichen“, das durch die Gl. (2) beschrieben wird:

$$\tau(t) = \tau_{st} \left[ 1 - 0,5 \left( 1 + \frac{b}{a} \right) \cdot e^{(-b+a)t} - 0,5 \left( 1 - \frac{b}{a} \right) \cdot e^{(-b+a)t} \right] \quad (2)$$

wobei

$$a = \sqrt{\frac{g^2 \cdot \eta^2}{4 I^2} - \frac{D}{I}}$$

und

$$b = \frac{g \cdot \eta}{2 I}$$

$\eta_c$  ist hierbei jene Viskosität, bei welcher gilt:

$$\frac{D}{I} - \frac{g^2 \eta^2}{4 I^2} = 0$$

hieraus folgt:

$$\eta_c = \frac{1}{g} \sqrt{4 D \cdot I} \quad (3)$$

Ein Beispiel für beide Fälle ist in Abb. 1 in der Auftragung  $\tau(t)/\tau_{st}$  vs.  $t$  wiedergegeben. Für die Wahl der Apparatekonstanten wurde hierbei das an anderer Stelle<sup>2</sup> beschriebene Elastoviskosimeter zugrunde gelegt.

## 2.2. Maxwell'sche Flüssigkeiten

(beschrieben durch ein einfaches *Maxwell*-Modell mit dem Schermodul  $G$  und der Viskosität  $\eta$ ) zeigen ein Anlaufverhalten, das durch die Gl. (4) gegeben ist:

$$\tau(t) = \frac{D}{I} G \gamma_{st} \sum_{k=1}^3 \left[ e^{p_k \cdot t} - 1 \right] / \left[ 3 p_k^3 + \frac{2 \cdot G}{\eta} p_k^2 + \left( \frac{D}{I} + g \frac{D}{I} \right) p_k \right] \quad (4)$$

$p_k$  sind hierbei die Nullstellen des folgenden Polynoms 3. Grades:

$$p^3 + \frac{G p^2}{\eta} + \left[ \frac{D}{I} + g \cdot \frac{G}{I} \right] \cdot p + \frac{D \cdot G}{I \cdot \eta} = 0.$$

Beispiele der Aussage von Gl. (4) gibt die Abb. 2a für einen Fall  $\eta < \eta_c$  und die Abb. 2b für einen Fall  $\eta \geq \eta_c$  jeweils für mehrere Werte von  $G$  wieder. Auch hier wurden die Apparatekonstanten unseres Elastoviskosimeters zugrunde gelegt. Man erkennt, daß sich im Falle von  $G \rightarrow \infty$  das Verhalten

einer rein *Newton*schen Flüssigkeit ergibt. Die Steigung der Anlaufkurven im ersten Wendepunkt ist hierbei ein ungefähres Maß für den Schermodul des zugrunde liegenden *Maxwell*-Modells. In der gewählten Auftragung gilt

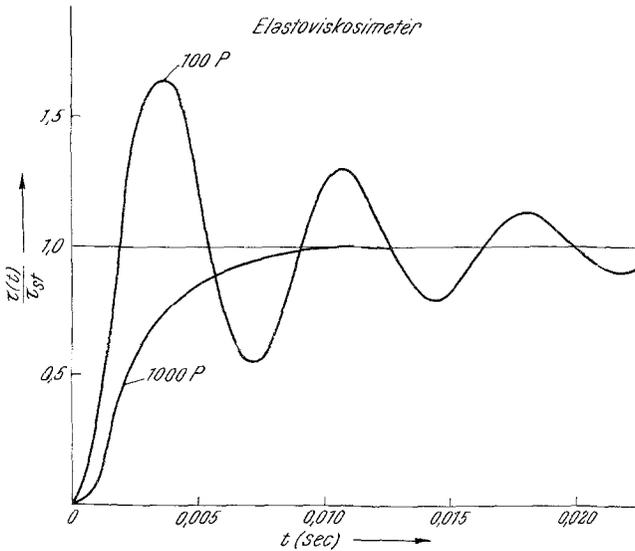


Abb. 1. Der Anlaufvorgang bei der *Newton*schen Flüssigkeit

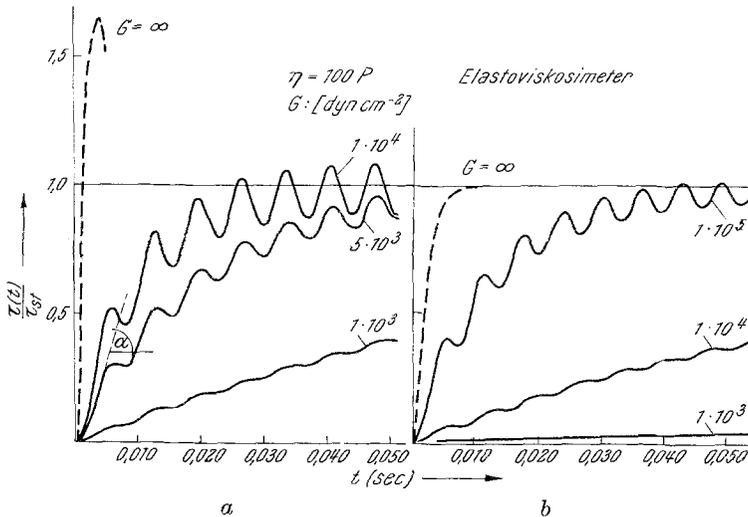


Abb. 2. Der Anlaufvorgang beim *Maxwell*körper

(wegen  $\tau_{st} = \eta \cdot \dot{\gamma}_{st}$ )  $\eta \cdot \text{tg } \alpha = \bar{G}$ , wobei wir  $\bar{G}$  als scheinbaren Schermodul bezeichnet hatten.

Wenn man für ein bestimmtes Meßsystem für verschiedene *Maxwell*-Modelle (Wertepaare  $\eta$ ,  $G$ ) die Anlaufkurve durchrechnet (das betreffende

ALGOL-Programm steht zur Verfügung und kann über die Autoren bezogen werden), so kann man den aus den gerechneten Kurven bestimmbaren  $\bar{G}$ -Werten die zugrundeliegenden  $G$ -Werte zuordnen. Aus einer Auftragung  $\log G$  vs.  $\log \bar{G}$  (vgl. Abb. 3: Zuordnung im Falle des Elastoviskosimeters) kann man dann für ein bestimmtes Meßsystem aus  $\bar{G}$  sofort den exakten Wert für  $G$  angeben. Man sieht, daß man für ein bestimmtes Meßsystem nur bis zu einem bestimmten  $G$ -Wert, der mit der Viskosität steigt, vernünftig messen kann.

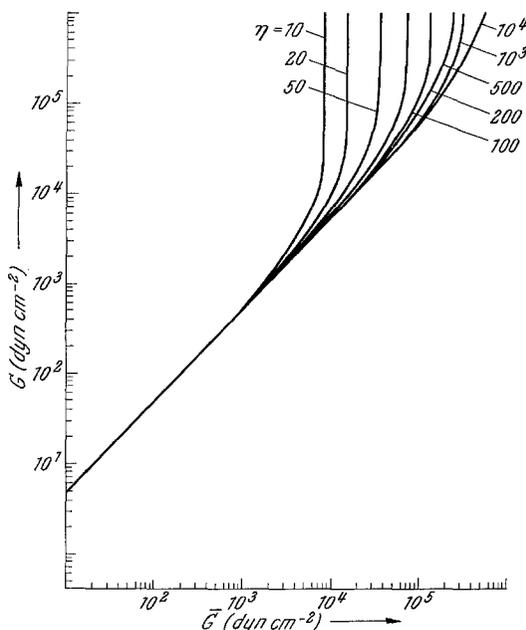


Abb. 3. Der Schermodul  $G$  als Funktion des „scheinbaren“ Schermoduls  $\bar{G}$

### 3. Der Anlaufvorgang im Rheomat 15

Abb. 4a zeigt das (auf *Epprecht* zurückgehende) Prinzip des Rheomat 15 (Contraves AG, Zürich). In Abb. 4b ist das lineare Schema dieses Meßsystems dargestellt, welches die Aufstellung der Bewegungsgleichungen des Systems auf Grund seiner Übersichtlichkeit erleichtert.

#### 3.1. Stationäre Betrachtung

Wir haben es hier also mit drei Einzelgeschwindigkeiten zu tun: zunächst der konstanten Drehzahl des Motors  $\dot{x}_m = \omega$ , die starr auf den Drehkörper übertragen wird. Ist viskose Reibung vorhanden, so wird der Drehkörper gebremst und hat daher nur die Geschwindigkeit  $\dot{x}_b = \omega_\eta$ , wobei  $\omega_\eta < \omega$ . Als Ausgleich dreht sich nun der Motor in entgegengesetzter Richtung mit einer Geschwindigkeit  $-\dot{x}_z = \omega_z$ ;

diese Geschwindigkeit wird als Zeigerbewegung sichtbar und kann aufgezeichnet werden. Sehen wir von den Beschleunigungsvorgängen ab, so gilt für den stationären Fall:

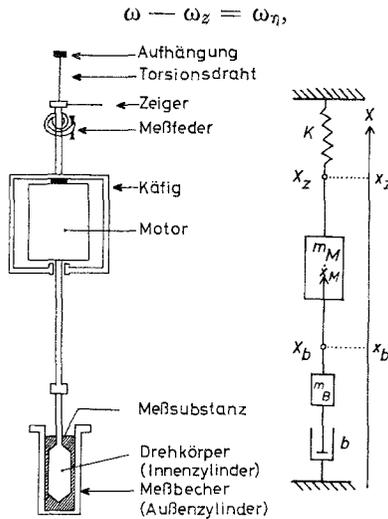


Abb. 4. Schema und Ersatzmodell des Rheomat 15

wobei nicht zu vergessen ist, daß  $\omega_z$  negativ ist (entgegengesetzte Richtung). Wir leiten daraus sofort folgende Grenzfälle ab:

*Drehkörper festgehalten*, also  $\omega_\eta = 0$

$\omega_z = \omega$  der Zeiger dreht sich also mit der Winkelgeschwindigkeit des Motors, aber in entgegengesetzter Richtung

*Drehkörper völlig frei*, also  $\omega_\eta = \omega$

$\omega_z = 0$  der Zeiger bleibt in Ruhe

*Ohne Antrieb*, also  $\omega = 0$

$\omega_\eta = -\omega_z$  die Drehkörperbewegung überträgt sich direkt auf den Zeiger, und zwar in gleicher Richtung

Daraus geht hervor, daß für den stationären Fall die Zeigerbewegung nicht für die Vorgänge im Viskosimeterspalt maßgebend ist, und daher ist auch nicht das aus  $\omega$  errechenbare Geschwindigkeitsgefälle  $D$  zuständig. Dieses  $D$  ist nicht zu verwechseln mit der Direktionskraft der Feder, die mit demselben Buchstaben bezeichnet wird. Man muß hier vielmehr das  $\omega_\eta$  betrachten, das durch graphische Subtraktion erhalten werden kann, wie in Abb. 5 dargestellt. Da die Zeiten den zurückgelegten

Wegen verkehrt proportional sind, erhält man für einen konstanten Weg (einen bestimmten Ausschlag):

$$t_\eta = \frac{t_z \cdot t_\omega}{t_z - t_\omega}$$

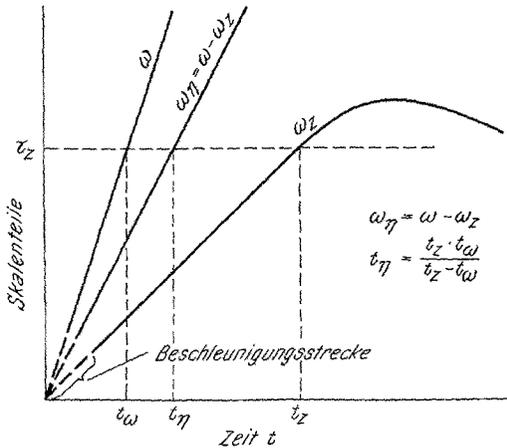


Abb. 5. Die drei verschiedenen Drehgeschwindigkeiten im Rheomat 15

Auch dies ist in Abb. 5 erläutert. Formal könnte man nun einen Schermodul errechnen als

$$\bar{G} = \frac{\tau}{t_\eta \cdot \dot{\gamma}_\eta}$$

wobei das  $\dot{\gamma}_\eta$  aus dem  $\omega_\eta$  errechnet werden muß, und zwar nach der bekannten Formel

$$\dot{\gamma}_\eta = 2 \omega_\eta / [1 - (R_i/R_a)^2].$$

Wie wir aber später sehen werden, führt auch dieses Verfahren nur in Sonderfällen zum Ziel. Wir wollen daher in Hinkunft alle auf diese oder ähnliche Weise errechnete „scheinbare“ Schermoduln als  $\bar{G}$  bezeichnen und die Berechnungsweise stets genau angeben.

### 3.2. Rein elastische Betrachtung

Eine weitere Näherungsbetrachtung ist möglich, wenn wir annehmen, daß beim Anlaufvorgang zunächst noch kein Fließen stattfindet, sondern nur eine elastische Verformung. Dann gilt folgende Überlegung. Bei festgehaltenem Zylinder ( $G = \infty$ ) würde sich der Zeiger mit  $\omega$  bewegen. Liegt eine elastische Deformation vor, so bleibt der Zeigerausschlag bei jedem  $\tau$  um den Betrag  $\tau/G$  zurück. Das  $\omega_z$  wird daher geringer sein als

das  $\omega$ . Liest man für ein bestimmtes  $\tau$  das  $\Delta t = t_z - t_\omega$  ab, so kann man daraus wieder einen scheinbaren Schermodul berechnen zu  $\bar{G} = \tau / \Delta t \cdot D$ , wobei jetzt das  $D$  der Drehzahl  $\omega$  entspricht (siehe Abb. 6). Das  $\omega_\eta$  ist in diesem Fall nicht relevant, da definitionsgemäß kein Fließen stattfinden soll. Derartige scheinbare Schermoduln haben wir an Stärkepasten vor ihrer Zerstörung, also unterhalb ihrer Gelfestigkeit  $\tau_m$  gemessen und daraus gewisse Information erhalten<sup>5, 6</sup>. Ist ein Gel allerdings nicht ganz steif, sondern finden Fließvorgänge statt, so wird auch diese Methode undefiniert.

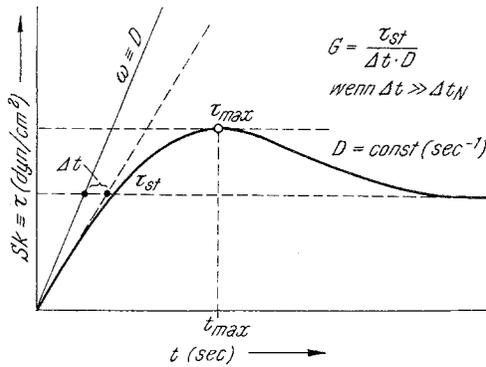


Abb. 6. Anlaufkurve, schematisch, und Näherungsauswertung für den elastischen Fall (Methode 3.2.)

Leider hat diese Näherungsmethode den erheblichen Schönheitsfehler, daß  $\bar{G}$  nicht konstant ist, sondern mit zunehmendem Zeiger Ausschlag wächst; also  $\bar{G} = f(Sk)$ , wobei  $\bar{G}$  mit  $Sk$  steigt. Man muß sich daher auf einen bestimmten Wert von  $Sk$  festlegen; wir haben jenen genommen, der dem  $\tau_m$  entspricht.

### 3.3. Exakte Betrachtung

Für eine Newtonsche Flüssigkeit als Probenkörper ergibt sich die folgende Bewegungsgleichung:

$$k \cdot \dot{x}_z = -m_M \cdot \ddot{x}_z - m_B \cdot \ddot{x}_b - b \cdot \dot{x}_B \quad (5)$$

Ferner gilt die Beziehung:

$$\dot{x}_z + \dot{x}_M = \dot{x}_b \quad (6)$$

Differentiation von (6) ergibt (6a):

$$\ddot{x}_z + \ddot{x}_M = \ddot{x}_b \quad (6a)$$

Aus Gl. (5) und Gl. (6) und (6a) folgt nach Eliminierung  $x_b$

$$(m_M + m_B) \ddot{x}_z + b_1 (\dot{x}_z + \dot{x}_M) + k \cdot x_z + m_B \cdot \ddot{x}_M = 0 \quad (7)$$

$$m_i \cdot \ddot{x}_i + b_1 [\dot{x}_i - \dot{x}_a] + k \cdot x_i = 0 \quad (8)$$

Die Bedeutung der einzelnen Symbole ist aus Abb. 4b ersichtlich.

Gl. (7) ist bis auf das Glied  $m_b \cdot \ddot{x}_M$  der Bewegungsgleichung (Gl. 8) für das *Couette*-System analog.  $m_b \cdot x_M$  ist der Term, der durch das Anfahrtdrehmoment des Motors bestimmt ist. Bei ausreichender Motorleistung kann dieser Term bei länger dauernden Anfahrvorgängen vernachlässigt werden. Vernachlässigt man zusätzlich noch die Reibungskräfte an den beiden Lagern der Motoraufhängung und am Potentiometer, so kann man ein dem *Couette*-System völlig analoges Verhalten erwarten.

### 3.4. Newtonsche Flüssigkeiten

Tatsächlich ergibt sich bei Anlaufversuchen mit *Newtonschen* Flüssigkeiten das in Abb. 7 wiedergegebene Verhalten. Aus der Kreisfrequenz  $\omega$  des Einschwingvorganges (Schwingungsdauer  $T = 4$  Sek.) läßt sich nach Gl. (1) das wirksame Trägheitsmoment  $I$  errechnen, wobei bei hinreichend kleiner Viskosität  $\frac{g^2 \eta^2}{4 I^2}$  gegenüber  $\frac{D}{I}$  vernachlässigt werden kann. Wir fanden für das wirksame Trägheitsmoment des Meßsystems  $B$  den Wert  $I = 2,54 \cdot 10^3$  g cm. Die Direktionskraft  $D$  war uns hierbei vom Hersteller des Gerätes mit  $D = 6,25 \cdot 10^3$  dyn/rad angegeben worden. Aus dem wirksamen Trägheitsmoment errechneten wir nach Gl. (3) eine kritische Viskosität  $\eta_c = 16,9$  P.

Diese Ergebnisse überprüften wir experimentell, indem wir Anlaufvorgänge mit einer Reihe von *Newtonschen* Flüssigkeiten verschiedener Viskosität durchführten. Als hochviskose *Newtonsche* Flüssigkeiten bewährten sich Zuckertlösungen unterschiedlicher Konzentration. Das Ergebnis ist in Abb. 8 in der Auftragung  $\tau_{max}/\tau_{st}$  vs.  $t$  wiedergegeben.  $\tau_{max}$  ist hierbei der maximale Wert der angezeigten Schubspannung beim Einschwingvorgang, der bei  $1/2 v$  auftritt. Im Falle  $\eta \geq \eta_c$  gilt  $\tau_{max}/\tau_{st} = 1$ , da kein Überschwingen (overshoot) erfolgt. Wie man Abb. 8 entnehmen kann, liegt  $\eta_c$  etwa bei 13—17 P, was gut mit der obigen Rechnung übereinstimmt.

Übrigens kann man auch beim Vorliegen eines Einschwingvorganges die Zeit abschätzen, nach der die Amplitude klein genug geworden ist, damit man messen kann. Das Verhältnis der Amplituden ergibt das logarithmische Dekrement:

$$A_1/A_2 = \ln \delta.$$

Dieses hängt wieder mit  $\eta$  und  $\eta_{cr}$  zusammen:

$$\frac{\eta_{cr}}{\eta} = \sqrt{1 + \left(\frac{2\pi}{\delta}\right)^2}$$

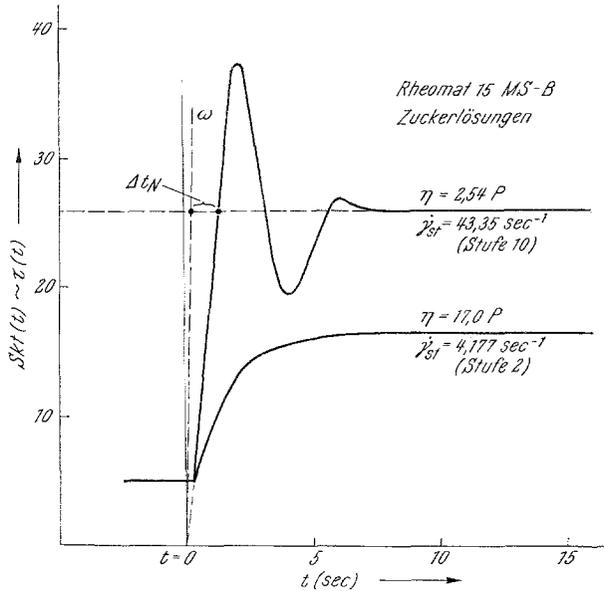


Abb. 7. Anlaufvorgang bei Zuckerlösungen im Rheomat 15

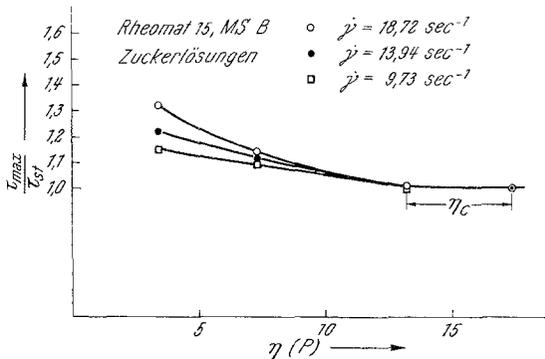


Abb. 8. Die Größe  $\tau_{max}/\tau_{st}$  für Zuckerlösungen als Funktion der Viskosität und Abschätzung der kritischen Viskosität  $\eta_c$

Ist  $\nu$  die Eigenfrequenz des Einschwingvorganges ( $\nu = \frac{1}{T}$ ), so tritt  $A_1$  bei  $1/2 \nu$ , und  $A_2$  bei  $3/2 \nu$  auf. Durch Einsetzen ergibt sich, daß für  $\eta = \eta_{cr}/1,35 A_2$  bereits auf ein Tausendstel, für  $\eta = \eta_{cr}/1,69$  auf ein

Hundertstel von  $A_1$  abgesunken ist, und zwar jeweils nach der Zeit  $3/2 \nu$  (für das MS-B des Rheomat also nach 6 Sek.).

### 3.5. Elastoviskose Flüssigkeiten

Um uns einen Einblick in das Verhalten des Rheomaten bei elastoviskosen Flüssigkeiten zu verschaffen, testeten wir das Gerät mit Lösungen, deren elastoviskoser Charakter von Messungen mit unserem Elastoviskosimeter bekannt war. In Abb. 9 ist das Anlaufverhalten im Rheomat 15 einer 5% wäßrigen Kartoffelstärkelösung wiedergegeben, während Abb. 10 den Anlaufvorgang mit derselben Lösung in unserem Elastoviskosimeter zeigt. Die Gerade „ $\omega$ “ in Abb. 9 gibt den Schubspannungsverlauf wieder, wie er bei vollkommen starrer Kopplung zwi-

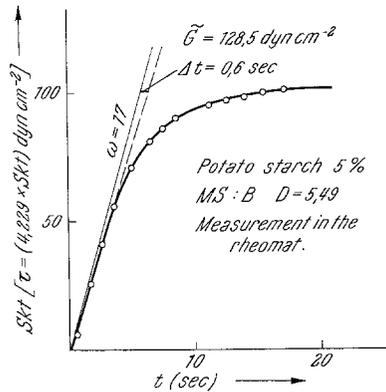


Abb. 9. Anlauf einer Stärkelösung (Kartoffel, 5%) im Rheomat 15

sehen Außen- und Innenzylinder des Meßsystems auftreten würde (praktisch realisiert durch Festhalten des Drehkörpers). Die in Abb. 9 eingezeichnete Differenz  $\Delta t$  wäre ein Maß für die elastische Deformation, wenn man die Trägheitseffekte, wie sie auch bei *Newtonschen* Flüssigkeiten auftreten, vernachlässigen könnte. Wie man aber Abb. 7 entnimmt, liegt auch bei einer *Newtonschen* Flüssigkeit ein  $\Delta t$  (hier mit „ $\Delta t_N$ “ bezeichnet) in der gleichen Größenordnung vor. Es lassen sich also im Rheomat-Meßsystem B nur solche elastoviskose Flüssigkeiten untersuchen, deren Schubmodul so klein ist, daß die auftretenden  $\Delta t$ -Werte beträchtlich größer sind als die entsprechenden  $\Delta t_N$ -Werte. Diese Bedingung ist im Rheomat 15 beim Meßsystem B nur bei  $G$ -Werten von  $< 100$ , gut erst bei solchen der Größenordnung  $G \sim 10 \text{ dyn cm}^{-2}$  erfüllt. Abb. 10a und 10b zeigt ein analoges Ergebnis für Messungen mit beiden Geräten an einer Polyvinylalkohol-Lösung. Für das hierbei verwendete „Meßsystem C“ liegt der zugängliche Meßbereich von  $G$  bei

noch kleineren Werten, und die Messung im Rheomat hat noch wenig Aussagekraft.

#### 4. Diskussion

Wir können zunächst 2 Folgerungen formulieren:

##### 4.1. Messung der Zeitabhängigkeit der Viskosität (*Thixotropie, Rheopexie*) mit dem Rheomaten

Bei Berücksichtigung des Anlaufverhaltens *Newtonscher* Flüssigkeiten (Abb. 7) kann man sagen, daß die Zeitabhängigkeit der Viskosität

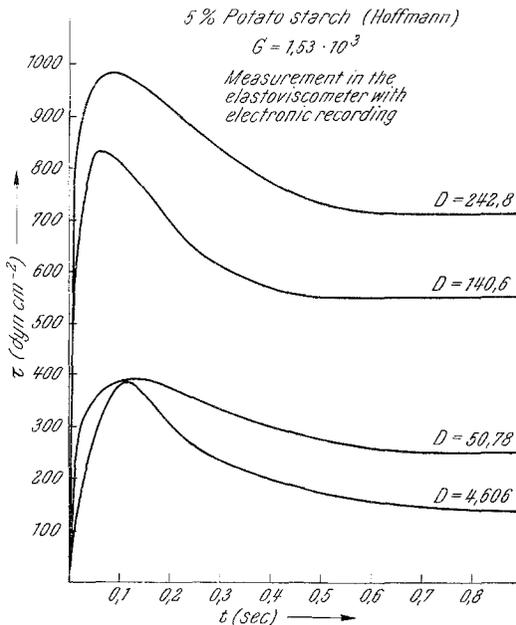


Abb. 10. Anlauf einer Stärkelösung (Kartoffel, 5%) im Elastoviskosimeter im Rheomat erst nach einer Einschwing- bzw. Einschleichdauer von etwa 10 Sekunden (nämlich  $> 3/2 \nu$ ) richtig wiedergegeben wird.

##### 4.2. Messungen der Elastizität aus dem Anlaufvorgang im Rheomat

Das Gerät läßt nur bei sehr geringen Schubmoduln (beim Meßsystem B in der Größenordnung  $G = 10 \text{ dyn/cm}^2$ ) einer *Maxwellschen* Flüssigkeit die genaue Bestimmung des Schubmoduls zu. Da sich der Anlaufvorgang hierbei jedoch über einen sehr großen Deformationsbereich erstreckt ( $\gamma$  bis zu 500) läßt sich dabei aus dem im Rheomat 15 bestimmten Schubmodul *nicht* wie im Elastoviskosimeter ( $\gamma$  etwa 1) auf den Ruheschubmodul der Probe schließen. Vielmehr finden hier

bereits schwerwiegende Strukturzerstörungen statt, so daß der scheinbare Schubmodul einen weitgehend undefinierten Wert darstellt, in den der echte Ruheschermodul, die prästationäre und die thixotrope Strukturzerstörung und auch die Viskosität eingehen. In Fällen von elasto-viskosen Flüssigkeiten wird man dagegen dem hier erhaltenen scheinbaren Schermodul  $\bar{G}$  überhaupt keine Aussagekraft zuordnen können.

#### 4.3. Signifikanz der Resultate

Die in dieser Arbeit angeführten Beispiele entsprechen ganz diesen Erwartungen: das  $\bar{G}$  wird stets kleiner gefunden als  $G_0$ , und zwar um so mehr, je größer die Rolle der Fließvorgänge und je kleiner die Strukturzerstörungszeiten im Vergleich zur „Anlaufzeit“ im Rheomaten — etwa 10 Sek. — sind. Bei der Stärkepaste (Kartoffelstärke, 5%) ergaben sich im Elastoviskosimeter<sup>7</sup>  $G_0$ -Werte von  $1,53 \cdot 10^3$  (Abb. 9), und zwar unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle. Im Rheomaten<sup>8</sup> erhielten wir dagegen für  $D = 5,5 \text{ Sek.}^{-1}$  bei der Auswertung nach 3.1.  $G = 128$  und bei der Auswertung nach 3.2.  $G = 77 \text{ dyn/cm}^2$ , also in beiden Fällen viel kleinere Werte (Abb. 10). Für die Lösung von PVA ( $M = 1,34 \cdot 10^5$ ,  $c = 10\%$ ) ergab sich im Elastoviskosimeter<sup>9</sup>  $G_0 = 4,87 \cdot 10^3$  (Abb. 11). Im Rheomaten (Abb. 12) ergab sich bei der Auswertung nach 3.1.  $G = 86$  und bei der Auswertung nach 3.2.  $G = 46$ ; beides für  $D = 59 \text{ Sek.}^{-1}$ . In allen Fällen finden wir also  $G \ll G_0$ . Während aber bei der Stärkepaste der Unterschied noch durch die thixotrope Strukturzerstörung deutbar ist und  $\bar{G}$  immerhin noch eine gewisse Aussagekraft über die Summe von Elastizität, Gelfestigkeit und thixotrope Strukturzerstörung darstellt, scheint es für die PVA-Lösung überhaupt nicht mehr relevant zu sein.

Bei viskoelastischen Lösungen haben daher Anlaufmessungen im Rheomat keinerlei Aussagekraft. Handelt es sich dagegen um steife Pasten (wie z. B. die von uns früher untersuchten Stärkepasten<sup>5</sup>), so können wir annehmen, daß das elastische Verhalten überwiegt, solange die Zeigergeschwindigkeit beträchtlich unter der Geschwindigkeit des Einschwingvorganges liegt, mit anderen Worten, solange das  $\Delta t$  größer als das  $\Delta t_N$  ist. Trifft dies zu (so wie z. B. bei den erwähnten Messungen<sup>5</sup>), so können die so erhaltenen  $\bar{G}$ -Werte als qualitatives Maß für die elastischen Eigenschaften des Gels dienen — freilich handelt es sich auch hier nicht um exakte Schermoduln, da eine völlige Eliminierung von Fließvorgängen kaum möglich ist. Immerhin aber zeigt der Augenschein, daß bei Stärkepasten der Anlaufvorgang vor Erreichen des  $\tau_m$  weitgehend elastisch ist, da sich hier der Drehkörper kaum bewegt und jedenfalls nicht dreht. Erst im Gebiet um  $\tau_m$  beginnt dann die Zerstörung des Gels, die mit dem Einsetzen einer ausgesprochenen Drehbewegung des

Zylinders zusammenfällt. Diese Verhältnisse haben uns ja bewegt, den Anlaufvorgang bei Stärkepasten in drei Bereiche einzuteilen, von denen

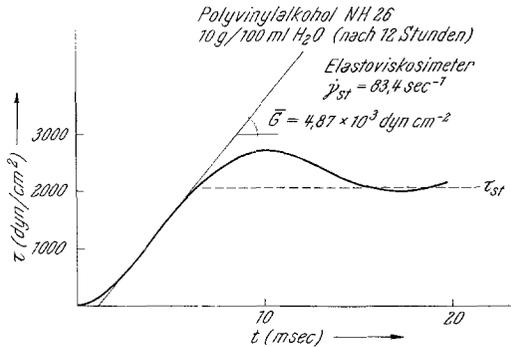


Abb. 11. Anlauf einer Polyvinylalkohol-Lösung ( $M = 1,34 \cdot 10^5$ , 10%) im Elastoviskosimeter

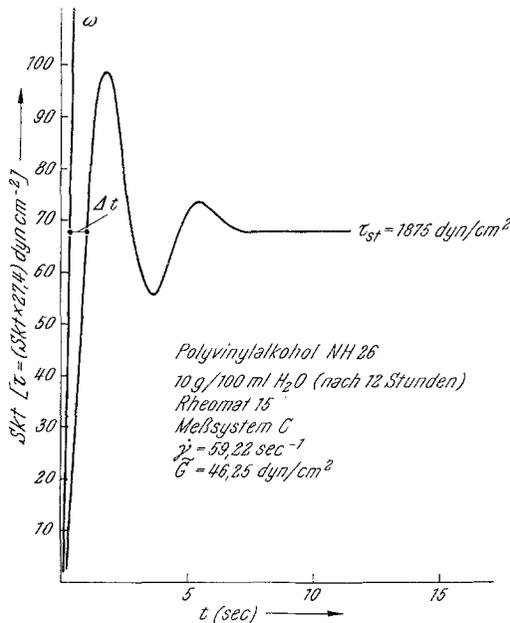


Abb. 12. Anlauf einer Polyvinylalkohol-Lösung ( $M = 1,34 \cdot 10^5$ , 10%) im Rheomat 15

der mittlere — durch Strukturzerstörung gekennzeichnet — völlig undefiniert und für Messungen absolut unbrauchbar ist<sup>5</sup>. Leider läßt sich diese Dreiteilung bei elastoviskosen Flüssigkeiten nicht mehr durchführen.

Wir kommen daher zum Schluß, daß der Rheomat zur genauen Untersuchung von Anlaufvorgängen nicht geeignet ist. Man wird hier besser ausgesprochene Elastoviskosimeter heranziehen. Auch die „Abbaukurven“ zur Ermittlung der thixotropen Eigenschaften können mit dem Rheomaten nur dann exakt gemessen werden, wenn entweder der Einschleichvorgang (bei  $\eta > \eta_{cr}$ ) oder der Einschwingvorgang (bei  $\eta < \eta_{cr}$ ) genügend weit abgeklungen ist. Die dafür nötige Zeit beträgt bei den Meßsystemen B und C etwa 10 Sek. Der Rheomat ist ausgezeichnet geeignet zur Durchführung von Messungen im stationären Bereich sowie für Thixotropie-Messungen, wenn man die Anlaufvorgänge verwirft, also mit den eigentlichen Messungen erst etwa 10 Sek. nach dem Einschalten beginnt. Der Anfangsschermodul  $G_0$  kann nur dann aus Anlaufmessungen ermittelt werden, wenn die Eigenschwingungsdauer (reziproke Eigenfrequenz) des Meßsystems kleiner oder zumindest von gleicher Größenordnung ist wie die größte Relaxationszeit der Meßflüssigkeit.

Diese Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des SFB 41 unterstützt, wofür wir herzlich danken.

### Literatur

- <sup>1</sup> J. Schurz, Koll. Z. Z. Polym. **227**, 72 (1968).
- <sup>2</sup> K. Lederer und J. Schurz, Koll. Z. Z. Polym. **233**, 878 (1969).
- <sup>3</sup> M. Hediger, Messung rheologischer Eigenschaften. Bulletin 6704—6812d, Contraves AG, Zürich.
- <sup>4</sup> K. Lederer, J. Schurz und F. Königshofer, Rheolog. Acta **8**, 456 (1969).
- <sup>5</sup> J. Schurz, K. H. Schmidt, H. Uragg und J. Renger, Das Papier **23**, 784 (1969).
- <sup>6</sup> F. Wultsch, K. Templer, J. Schurz und K. H. Schmidt, Wochenbl. Papierfabr. **98**, 209 (1970).
- <sup>7</sup> K. Lederer, Diss. Univ. Graz 1967.
- <sup>8</sup> K. H. Schmidt, Diss. Univ. Graz 1969.
- <sup>9</sup> F. J. Falcke, Diplomarbeit Techn. Hochschule Darmstadt 1971.
- <sup>10</sup> T. Kashmoula, Diss. Techn. Hochschule Darmstadt (in Arbeit).