

Beziehungen zur Werkstoffdämpfung

Der Kelvin-Körper genügt der Gleichung

$$\sigma'_{ij} = 2G\epsilon'_{ij} + 2\eta\dot{\epsilon}'_{ij} \quad (12)$$

(σ'_{ij} Spannungsdeviator; ϵ'_{ij} Verformungsdeviator). Der zweite Term in Gl. (12) ist der „dissipative“ Anteil des Spannungsdeviators:

$$(\sigma'_{ij})_d = 2\eta\dot{\epsilon}'_{ij}. \quad (13a)$$

Für den einachsigen Vergleichsspannungszustand folgt aus Gl. (13 a)

$$\sigma_d = 2\eta(1+\nu)\dot{\epsilon} = E(\eta/G)\dot{\epsilon} \quad (13b)$$

(ν Querkontraktionszahl).

Dem Kelvin-Körper liegt die lineare Differentialgleichung

$$m\ddot{x} + k\dot{x} + c x = P(t) \quad (14)$$

zugrunde. Darin stellt der zweite Term die dissipative Kraft dar, so daß man als dissipative Spannung den Ausdruck

$$\sigma_d = k\dot{x}/F = k(l/F)\dot{\epsilon} \quad (15)$$

erhält. Der Vergleich mit Gl. (13 b) führt auf:

$$\tau = \eta/G = k/c. \quad (16)$$

Der Dämpfungsfaktor k ist ausdrückbar durch das natürliche Dämpfungsmaß D :

$$k = 2(c/\omega)D \quad (17)$$

(ω Eigenfrequenz des ungedämpften Systems), so daß

¹ H. A. STUART, Die Physik der Hochpolymeren, 4. Band, Springer-Verlag, Berlin 1956.

Gl. (16) übergeht in

$$\tau = 2D/\omega. \quad (18)$$

Mit dem Ausdruck (18) erhält man aus Gl. (11) die „Ersatzellipse“ des linearisierten Werkstoffschwingers²: (1):

$$(1 + 4D^2\lambda^2)\varepsilon^2 - 2\varepsilon(\sigma/E) + (\sigma/E)^2 - 4D^2\lambda^2\varepsilon_a^2 = 0. \quad (19)$$

In Gl. (19) bedeutet $\lambda = \Omega/\omega$ die Abstimmung des Systems.

Als Werkstoffdämpfung wird definiert²:

$$\vartheta = A_d/A \quad (20)$$

mit A_d als dissipative Energie je Belastungszyklus, d. h. Flächeninhalt der Hysteresisschleife, und A als Bezugsarbeit:

$$A_d = \pi/\sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \quad (21)$$

$$\text{und } A = \frac{1}{2} \frac{\sigma}{E} \varepsilon_a = \frac{1}{2} \varepsilon_a^2. \quad (22)$$

In Gl. (21) bedeuten γ_1 und γ_2 die charakteristischen Zahlen der quadratischen Form (19). Das Ergebnis einer Hauptachsentransformation ist:

$$\gamma_1 \gamma_2 = 1/4 D^2 \lambda^2 \varepsilon_a^4, \quad (23)$$

so daß mit Gl. (21) und (22) die Werkstoffdämpfung gemäß Definition (20) zu

$$\vartheta = 4\pi D \lambda \quad (24)$$

folgt. Dieser Wert stimmt mit dem in² entwickelten Ausdruck überein.

² A. TROOST u. J. BETTEN, Z. Naturforsch. 25 a, 1994 [1970].

Fließverhalten kompensierter cholesterischer Mischungen

Flow Behaviour of Compensated Cholesteric Liquid-Crystal Mixtures

P. POLLMANN

Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin
(Z. Naturforsch. 27 a, 719—720 [1972]; eingegangen am 27. Januar 1972)

Cholesterische Flüssigkeiten besitzen eine Schraubenstruktur, deren Drehsinn durch die Molekülstruktur des zugrunde liegenden Cholesterinesters bestimmt wird. Wie verschiedene Untersuchungen¹⁻³ zeigen, kann durch Mischen zweier cholesterischer Komponenten entgegengesetzten Drehsinns eine Kompensation erreicht, d. h. die Verschraubung aufgehoben und somit eine nematische Struktur erzeugt werden.

Sonderdruckanforderungen an Dr. P. POLLMANN, Lehrstuhl II für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

Die reziproke Ganghöhe der Strukturschraube ist ein Maß für das sogen. „Verdrillungsvermögen“ („twisting power“) des die cholesterische Phase aufbauenden Moleküls¹. Die Größe sowie die Temperaturabhängigkeit dieses Verdrillungsvermögens ist im allgemeinen bei den einzelnen Cholesterinestern unterschiedlich. Die Nematisierung einer Mischung tritt somit nur bei einer bestimmten Temperatur auf, der sogen. nematischen Temperatur T_n . T_n ist durch das Zusammensetzungsvorhältnis der Mischung festgelegt. Ober- und unterhalb der nematischen Temperatur überwiegt jeweils das Verdrillungsvermögen einer der beiden Komponenten, so daß sich cholesterische Schraubenstrukturen entgegengesetzten Drehsinns ausbilden.

Cholesterische und nematische Phasen weisen in ihrem Fließverhalten charakteristische Unterschiede auf⁴. Beim Fließen durch eine Kapillare z. B. stellen sich bei nematischen Flüssigkeiten die Moleküllängsachsen in Strömungsrichtung^{1a}, bei den cholesterischen senkrecht dazu ein.

Es war deshalb von Interesse, ob die oben erwähnten kompensierten cholesterischen Mischungen bei der nematischen Temperatur eine Änderung ihres Fließverhaltens zeigen würden.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Es stand uns ein serienmäßiges Ubbelohde-Kapillarviskosimeter (Kapillarendurchmesser ca. 1,8 mm) zur Verfügung. Da sich das Fließverhalten cholesterischer Flüssigkeiten nicht mit dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz beschreiben lässt⁴, sind die für den kristallin-flüssigen Temperaturbereich angegebenen Viskositätswerte nur scheinbare. Diesen Nachteil konnten wir in Kauf nehmen, weil uns lediglich der relative Temperaturverlauf des Fließverhaltens interessierte.

Die Abb. 1 zeigt die Meßergebnisse an zwei Cholesterylchlorid-Cholesterylmyristat-Mischungen, deren nematische Temperaturen $T_{n,1}$ und $T_{n,2}$ von BAESSLER und LABES zu 40 bzw. 50 °C bestimmt worden waren¹.

Im Bereich der nematischen Temperatur wird der gerade Verlauf der Viskositäts-Temperaturkurven gestört. Die Viskosität liegt bei niedrigeren Werten als es dem ungestörten Verlauf entsprechen würde.

Den geringsten viskosen Widerstand werden die Moleküle zweifellos dann bieten, wenn sie sich mit ihren Längsachsen in Strömungsrichtung bewegen können, wie es bei nematischen Phasen gegeben ist. Messungen von MIESOWICS⁶ ergaben für den dynamischen Viskositätskoeffizienten des p-Azoxyanisols bei 122 °C im Fall Längsachse parallel zur Strömungsrichtung 2,4; senkrecht dazu 9,2 cP.

Wahrscheinlich verursacht die Nematisierung einer kompensierten cholesterischen Mischung ein Umklappen der Moleküllängsachsen aus der Senkrechtk- in die Parallelstellung zur Strömungsrichtung. Dann entfällt auch die in der Vorstellung von HELFRICH⁴ enthaltene viskositäts erhöhende Rotation um eine Querachse. Es finden lediglich noch Torsionsschwingungen um die Querachsen statt. Eine Viskositätserniedrigung bei der nematischen Temperatur erscheint somit verständlich. Der Einfluß eines Dichtesprungs auf Grund der Nematisierung kann vernachlässigt werden. Der relative Dichtesprung z. B. beim Übergang nematisch-isotrop beträgt in der Regel nur 0,2–0,4%⁷. Die in dieser Arbeit gefundene Verringerung der kinematischen „Viskosität“ (Verhältnis der dynamischen Viskosität zur Dichte bei derselben Temperatur) liegt jedoch um 15%. Wie schon erwähnt, tritt die Störung nicht nur bei T_n , sondern in einem gewissen Temperaturbereich um T_n auf. Bei Annäherung an die nematische Temperatur geht die Ganghöhe der Strukturschraube gegen Unendlich, d. h. der Verdrillungswinkel zwischen den Vorzugsrichtungen zweier benachbarter cholesterischer „Schichten“ gegen Null. Vorher erreicht jedoch der Wert des Verdrillungswinkels denjenigen der mittleren Abweichung der Moleküllängsachsen von der Vorzugsrichtung innerhalb einer Schicht. Vermutlich beginnt schon dann in den cholesterischen Bezirken ein Umklappen der Moleküllängsachsen in Strömungsrichtung. Die Nematisierung der cholesterischen Bezirke in der strömenden Flüssigkeit verstärkt sich bis zu derjenigen Tempera-

tur, bei der die Viskositäts-Temperaturkurve einen Wendepunkt durchläuft. Diese „Wendepunktstemperatur“ entspricht T_n . In einem gewissen Temperaturabstand ober- bzw. unterhalb T_n stellt sich dann wieder das den cholesterischen Bezirken entsprechende Fließverhalten ein.

Das aus dem Wendepunkt resultierende $T_{n,1}$ von 42 °C (s. Abb. 1) stimmt mit dem von SACKMANN³ aus Lichtbeugungsmessungen an dieser Mischung erhaltenen Wert überein (42 °C). Der von Baessler und Labes angegebene Wert liegt um 2 °C tiefer, ebenso wie derjenige für $T_{n,2}$ (50 °C). Aus der Durchflußzeitmessung ergibt sich 52 °C.

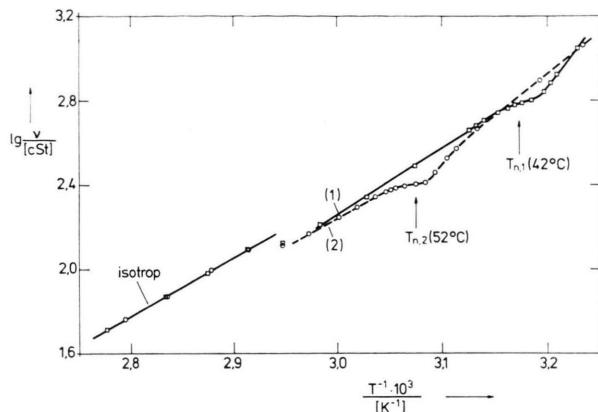


Abb. 1. Kinematische Viskosität ν zweier kompensierter Mischungen von Cholesterylchlorid (CC) und Cholesterylmyristat (CM) in Abhängigkeit von der Temperatur. Gewichtsverhältnis CC : CM der Mischungen: (1) 1,750 : 1; (2) 1,566 : 1.

Das unterschiedliche Zusammensetzungsvorhältnis der beiden Mischungen macht sich im Fließverhalten der isotrop-flüssigen Phase im Gegensatz zur cholesterisch-flüssigen nicht meßbar bemerkbar.

Entsprechende Messungen an kompensierten Cholesterylchlorid-Cholesterylpelargonat-Mischungen, deren nematische Temperaturen von MÜLLER und STEGEMEYER² ermittelt worden sind, brachten nur geringfügige meßbare Störungen des cholesterischen Viskositäts-Temperaturverhaltens bei der nematischen Temperatur. Wahrscheinlich ist die um 5 C-Atome größere Länge der Paraffinkette im Cholesterylmyristat im Vergleich zu derjenigen im Cholesterylpelargonat der Grund dafür, daß sich die Nematisierung der entsprechenden cholesterischen Mischung auch in ihrem Fließverhalten unter den gegebenen Versuchsbedingungen deutlich ausdrückt.

Den Herren Prof. Dr. H. STEGEMEYER, Dipl.-Ing. K.-J. MAINUSCH und Dipl.-Ing. U. MÜLLER danke ich für viele Diskussionen.

^{1a} In einer Kapillaren mit rechteckigem Querschnitt wird für p'-Methoxybenzyliden-p-n-butylanilin (MBBA) ein Winkel von 7,1° zwischen der Moleküllängsachse und der Strömungsrichtung ermittelt⁵.

¹ H. BAESSLER u. M. M. LABES, J. Chem. Phys. **52**, 632 [1970].

² U. MÜLLER u. H. STEGEMEYER, noch nicht veröffentlichte Ergebnisse.

³ E. SACKMANN, S. MEIBOOM, L. C. SNYDER, A. E. MEIXNER u. R. E. DIETZ, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3567 [1968].

⁴ W. HELFRICH, Phys. Rev. Letters **23**, 372 [1969].

⁵ CH. GÄHWILLER, Phys. Letters **36 A**, 311 [1971].

⁶ M. MIESOWICS, Nature London **158**, 27 [1946].

⁷ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforsch. **15 a**, 291 [1960].