

**Die hydrodynamische Beschreibung  
nicht-Newtonscher Strömungseffekte  
in polymeren Fluiden und Ferrofluiden**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften  
der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von  
**OLIVER MÜLLER**  
aus Coburg

2006

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Juli 2006  
Dekan: Prof. Dr. P. Schmid  
1. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Liu  
2. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Schopohl



*Der Weissenberg-Effekt in einem typischen polymeren Fluid \*)*

*\*) Spätzleteig (pro Person): 1 Ei  
100 g Mehl  
1 Prise Salz  
kaltes Wasser, Menge je nach gewünschter Konsistenz*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Newtonsche Fluide</b>	<b>3</b>
2.1	Die makroskopische Beschreibung Newtonscher Fluide . . . . .	3
2.2	Ebene Scherströmungen . . . . .	7
2.3	Elongationsströmungen . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Polymere Fluide</b>	<b>12</b>
3.1	Die mikroskopische Struktur polymerer Fluide . . . . .	12
3.2	Makroskopische Eigenschaften polymerer Fluide . . . . .	15
3.2.1	Die Scherverdünnung . . . . .	15
3.2.2	Normalspannungsdifferenzen in Scherströmungen . . . . .	16
3.2.3	Die lineare Viskoelastizität . . . . .	17
3.3	Methoden der Rheometrie . . . . .	19
3.3.1	Messmethoden für Scherströmungen . . . . .	19
3.3.2	Messmethoden für Elongationsströmungen . . . . .	22
3.4	Theoretische Modelle der Rheologie . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Die hydrodynamische Theorie</b>	<b>30</b>
4.1	Die Hydrodynamik Newtonscher Fluide . . . . .	30
4.2	Die Hydrodynamik polymerer Fluide . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Strömungen mit schwachen Verzerrungen</b>	<b>42</b>
5.1	Vereinfachungen des Modells . . . . .	42
5.2	Scherströmungen bei kleinen Verzerrungen . . . . .	48
5.2.1	Allgemeine Betrachtungen . . . . .	48
5.2.2	Die stationäre Scherströmung . . . . .	52
5.2.3	Die relaxierende Scherströmung . . . . .	59
5.2.4	Die einsetzende Scherströmung . . . . .	65
5.2.5	Die oszillierende Scherströmung . . . . .	71
5.2.6	Der Weissenberg-Effekt . . . . .	78

5.2.7	Strömung durch einen geneigten Kanal . . . . .	87
5.3	Elongationsströmungen bei kleinen Verzerrungen . . . . .	91
5.3.1	Allgemeine Betrachtungen . . . . .	91
5.3.2	Die stationäre Elongationsströmung . . . . .	93
5.3.3	Die einsetzende Elongationsströmung . . . . .	97
<b>6</b>	<b>Strömungen mit starken Verzerrungen</b>	<b>101</b>
6.1	Eigenschaften der Energie und der Spannung . . . . .	102
6.2	Konstruktion einer allgemeineren Energiedichte . . . . .	106
6.3	Scherströmungen bei großen Verzerrungen . . . . .	111
6.3.1	Die stationäre Scherströmung . . . . .	112
6.3.2	Die relaxierende Scherströmung . . . . .	116
6.3.3	Die einsetzende Scherströmung . . . . .	119
6.4	Elongationsströmungen bei großen Verzerrungen . . . . .	122
6.4.1	Die stationäre Elongationsströmung . . . . .	123
6.4.2	Die einsetzende Elongationsströmung . . . . .	124
6.5	Empirische Relationen . . . . .	128
6.5.1	Die Cox-Merz-Regel . . . . .	128
6.5.2	Die Gleißle-Spiegelrelationen . . . . .	130
6.5.3	Die Laun-Regel . . . . .	132
6.5.4	Die Yamamoto-Relation . . . . .	132
<b>7</b>	<b>Ferrofluide</b>	<b>134</b>
7.1	Die Struktur von Ferrofluiden . . . . .	134
7.2	Das Fließverhalten von Ferrofluiden . . . . .	136
7.3	Die Hydrodynamik von Ferrofluiden . . . . .	138
<b>8</b>	<b>Nicht-Newtonsche Effekte in Ferrofluiden</b>	<b>143</b>
8.1	Allgemeine Betrachtungen . . . . .	143
8.2	Scherströmungen . . . . .	144
8.2.1	Die stationäre Scherströmung . . . . .	146
8.2.2	Die oszillierende Scherströmung . . . . .	154
8.3	Elongationsströmungen . . . . .	156
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>161</b>
<b>A</b>	<b>Der Einfluss der Kopplungsterme</b>	<b>166</b>
<b>B</b>	<b>Umstrukturierung der Energieentwicklung</b>	<b>168</b>
<b>C</b>	<b>Gleichgewichtsmagnetisierungen in Ferrofluiden</b>	<b>172</b>

# Kapitel 1

## Einführung

Die theoretische Beschreibung des Fließverhaltens von Fluiden erlebte im 19. Jahrhundert mit der Entwicklung der berühmten Navier-Stokes-Gleichung ihren entscheidenden Durchbruch [1]. Dieses als Hydrodynamik bekannte Modell ist makroskopisch und beschreibt ein Fluid als kontinuierliches Medium. Es ist in der Lage, die Eigenschaften vieler Flüssigkeiten und Gase quantitativ wiederzugeben; solche Fluide werden in der Regel einfache oder Newtonsche Fluide genannt.

Es stellte sich allerdings schnell heraus, dass es eine ganze Reihe von Flüssigkeiten gibt, deren Fließverhalten so außergewöhnliche Eigenschaften besitzt, dass es nicht von dieser klassischen Theorie beschrieben werden kann. Solche Materialien werden allgemein als nicht-Newtonsche Fluide<sup>1</sup> bezeichnet, obwohl sich ihre Eigenschaften auch voneinander stark unterscheiden können. Beispiele für solche Flüssigkeiten sind Flüssigkristalle, Supraflüssigkeiten, polymere Fluide und Ferrofluide.

Mit den Eigenschaften derartiger Materialien befasst sich die Rheologie [2]. Auf diesem Gebiet, mit dem sich überwiegend Ingenieure beschäftigen, wurde eine ganze Reihe so genannter konstitutiver Modelle für das Fließverhalten verschiedener nicht-Newtonscher und insbesondere polymerer Fluide entworfen [3]. Neben den Prinzipien der Kontinuumsmechanik stützen sie sich auch auf mikroskopische Ansätze. Parallel dazu wurde in den 60er Jahren die Methode der Hydrodynamik zunehmend weiterentwickelt, so dass sie auch auf komplexere Systeme angewendet werden kann. Die hydrodynamische Theorie umfasst nun die allgemeine makroskopische lokale Beschreibung kondensierter Materie im Grenzfall kleiner Frequenzen und großer Längenskalen [4]. Die Grundlagen des Modells bilden die Thermodynamik, insbesondere die Dynamik irreversibler Prozesse, Erhaltungssätze, Symmetrieüberlegungen und elementare Invarianzprinzipien wie beispielsweise die Galilei-Invarianz. Erfolge erzielte die Theorie unter anderem bei der Anwendung auf Flüssigkristalle [4, 5, 6] und Supraflüssigkeiten [1, 7], aber auch auf elastische Festkörper [4, 8].

---

<sup>1</sup>Der Begriff *Fluid* umfasst sowohl Flüssigkeiten als auch Gase. In dieser Arbeit werden wir jedoch *Fluid* und *Flüssigkeit* gleichbedeutend verwenden.

Im Fokus dieser Arbeit stehen zwei hydrodynamische Modelle, die erst in jüngerer Zeit entwickelt wurden. Im Jahr 2000 veröffentlichten H. Temmen, H. Pleiner, M. Liu und H.R. Brand die hydrodynamische Theorie polymerer Fluide [8, 9]. In ihrer Vorgehensweise unterscheidet sie sich grundsätzlich von den zuvor erwähnten rheologischen Modellen. Das zentrale Thema dieser Arbeit ist die erstmalige Anwendung dieser Theorie. Ziel ist es, mit einer möglichst einfachen Variante des Modells herauszufinden, wie gut es in der Lage ist, die charakteristischen Fließeigenschaften polymerer Fluide zu beschreiben. Ferner erschien 2001 die entsprechende Theorie für Ferrofluide von H.W. Müller und M. Liu [10, 11]. Sie soll im zweiten Teil der Arbeit dazu verwendet werden, um verschiedene, bislang kaum bekannte nicht-Newtonsche Effekte in Ferrofluiden zu diskutieren; außerdem werden die Ergebnisse mit den Resultaten bei polymeren Fluiden verglichen.

Die Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: Wir beginnen in Kapitel 2 mit einem kurzen Überblick über die Bewegungsgleichungen und die Fließeigenschaften Newtonscher Fluide. Dabei stellen wir die beiden Strömungsgeometrien vor, mit denen wir uns in dieser Arbeit vorrangig beschäftigen werden. In Kapitel 3 befassen wir uns mit der mikroskopischen Struktur und den charakteristischen rheologischen Eigenschaften polymerer Fluide und werfen einen Blick auf typische rheologische Messmethoden. Anschließend geben wir einen kleinen Einblick in die Struktur der konstitutiven Modelle, um zu zeigen, warum es von Interesse ist, diese Flüssigkeiten mit einem neuen theoretischen Ansatz zu beschreiben. Im Mittelpunkt von Kapitel 4 steht die Standardprozedur der Hydrodynamik. Wir erläutern diese Methode zunächst am Beispiel der Newtonschen Fluide und präsentieren im Anschluss die Herleitung des Modells für polymere Fluide. Den Hauptteil dieser Arbeit bilden die Kapitel 5 und 6. In 5 nehmen wir zunächst eine gezielte Vereinfachung der hydrodynamischen Theorie vor, die einerseits die Kernaussage des Modells noch enthält, aber andererseits dafür sorgt, dass die in Kapitel 4 noch sehr allgemeine Theorie anwendbar wird und größtenteils analytische Lösungen liefert. Darauf aufbauend wenden wir das Modell zunächst in einem einfachen Grenzfall an. Wir betrachten verschiedene typische Strömungen und vergleichen unsere Resultate mit Experimenten. In Kapitel 6 suchen wir nach einer Verallgemeinerung des Grenzfalls und diskutieren deren Anwendbarkeit an einigen Beispielen. Dabei beschränken wir uns auf eine qualitative Betrachtung. Ferrofluide und ihre nicht-Newtonschen Eigenschaften sind das Thema der Kapitel 7 und 8. In 7 geben wir eine Übersicht über die Struktur von Ferrofluiden und ihre charakteristischen Fließeigenschaften, anschließend stellen wir die hydrodynamische Theorie von Ferrofluiden vor. Bei der Anwendung der Theorie in Kapitel 8 kommen wir auf einige Strömungsbeispiele aus der Diskussion der polymeren Fluide zurück und diskutieren das Verhalten eines Ferrofluids für verschiedene Orientierungen des äußeren Magnetfeldes. Dabei vergleichen wir die Resultate der beiden Flüssigkeitstypen. Zum Abschluss geben wir in Kapitel 9 eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

# Kapitel 2

## Newtonsche Fluide

In diesem Kapitel wollen wir uns zunächst mit den grundlegenden Eigenschaften von Newtonschen Flüssigkeiten beschäftigen, um später die Besonderheiten von polymeren und magnetischen Flüssigkeiten besser herausheben zu können. Wir beginnen in 2.1 mit einigen allgemeinen Bemerkungen zur makroskopischen Beschreibung von Flüssigkeiten und befassen uns dann mit den Bewegungsgleichungen Newtonscher Fluide. In 2.2 und 2.3 stellen wir die Struktur von Scher- und Elongationsströmungen vor und erläutern das Verhalten von Newtonschen Fluiden in diesen Geometrien.

### 2.1 Die makroskopische Beschreibung von Newtonschen Fluiden

Die Hydrodynamik befasst sich mit den makroskopischen Eigenschaften von Fluiden. Daher wird eine Flüssigkeit nicht über ihre mikroskopische Struktur beschrieben, sondern als kontinuierliches Medium aufgefasst [1]. Da dies natürlich nur eine Näherung sein kann, müssen wir uns näher damit befassen, wann diese Annahme zulässig ist. Dazu führen wir zunächst den Begriff des Fluidteilchens ein [1]. Es handelt sich dabei nicht um ein einzelnes Molekül der Flüssigkeit, sondern um ein Volumenelement, dessen räumliche Ausdehnung sehr viel größer als die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist [12]. Ein solches Element stellt demnach eine makroskopische Mittelung über eine große Anzahl von Molekülen dar. Andererseits muss so ein Fluidteilchen aber auch sehr viel kleiner sein als die typische Längenskala der Strömung, sonst macht es keinen Sinn, von einem „Teilchen“ zu sprechen. Eine solche Skala wird beispielsweise durch die Abmessung eines Strömungshindernisses oder die Wellenlänge einer Schallwelle gegeben. Unter diesen Voraussetzungen können wir ein Fluidteilchen als infinitesimal klein, und damit das gesamte Fluid als Kontinuum annehmen. Da ein Fluidpartikel mittels dieser Definition ein makroskopisches Objekt ist, ist es zulässig, ihm makroskopische Größen wie beispielsweise

eine Temperatur zuzuordnen. In Kapitel 4 werden wir uns noch ausführlicher mit den Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Hydrodynamik befassen und dabei genauer auf thermodynamische Argumente eingehen.

Um nun das Fließverhalten eines solchen kontinuierlichen makroskopischen Mediums zu beschreiben, verwendet man die so genannte Euler-Darstellung [1, 12]. In ihr werden alle physikalischen Größen als Feldgrößen angegeben. So ist beispielsweise  $v_i(\mathbf{r}, t)$  die Geschwindigkeit der Strömung am Ort  $\mathbf{r}$  zum Zeitpunkt  $t$ . Damit bezieht sich die Darstellung nicht auf einzelne Fluidpartikel, sondern auf feste Raumpunkte. Im Allgemeinen befinden sich an einem festen Ort zu verschiedenen Zeitpunkten verschiedene Fluidteilchen.

Im nächsten Schritt wollen wir einen Blick auf die Bewegungsgleichungen eines isotropen Newtonschen Fluids werfen. Dabei müssen wir natürlich klären, was wir überhaupt konkret unter einem Newtonschen Fluid verstehen. Die physikalischen Größen, die wir bestimmen wollen, sind die Massendichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  und das Geschwindigkeitsfeld  $v_i(\mathbf{r}, t)$ . Unser Ziel in diesem Kapitel ist es lediglich, eine kurze Einführung in das Thema zu geben und wichtige Begriffe einzuführen; mit einer detaillierten Herleitung der Gleichungen werden wir uns erst im Rahmen der hydrodynamischen Standardprozedur in Kapitel 4 beschäftigen.

Die Massendichte und die Geschwindigkeit lassen sich aus den folgenden Gleichungen berechnen [1], wobei wir die Wärmeleitung in der Flüssigkeit ebenso wie den Einfluss der Gravitation außer Acht lassen:

$$\dot{\rho} + \nabla_i (\rho v_i) = 0 \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_i) + \nabla_k (\rho v_i v_k + \sigma_{ik}) = 0 \quad (2.2)$$

In der gesamten Arbeit verwenden wir konsequent die Summenkonvention, über doppelt vorkommende Indizes wird also stets summiert. Der Punkt in Gl.(2.1) steht ebenso wie der Operator  $\partial/\partial t$  für eine partielle Zeitableitung,  $\nabla_i = \partial/\partial r_i$  ist die  $i$ -te Komponente des Nabla-Operators.

Gleichung (2.1) ist nichts anderes als die Kontinuitätsgleichung für die Massenerhaltung [1]. Das wird deutlich, wenn wir Gl.(2.1) über ein ortsfestes Volumen  $V$  integrieren:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \, dV = - \oint_{\partial V} \rho v_i n_i \, dF \quad (2.3)$$

Die linke Seite der Gleichung beschreibt die zeitliche Änderung der Masse im Volumen  $V$ , während die rechte Seite den Fluss durch die Volumenoberfläche wiedergibt; dabei ist  $dF$  ein Flächenelement, dessen Flächennormale  $n_i$  nach außen zeigt, und  $\rho v_i$  die dazu gehörige Massenstromdichte. Die Gleichheit besagt, dass die Masse im Volumen zeitlich nur dann abnehmen (zunehmen) kann, wenn es einen Massenfluss nach außen (innen) zur Kompensation gibt.

## 2.1. DIE MAKROSKOPISCHE BESCHREIBUNG NEWTONSCHER FLUIDE 5

Auch Gleichung (2.2) hat die Gestalt einer Kontinuitätsgleichung; sie beschreibt die Impulserhaltung mit der Impulsdichte  $\rho v_i$ . Der Ausdruck  $\rho v_i v_j + \sigma_{ij}$  heißt Impulsstromdichte [1]. Er setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen: Der Term  $\rho v_i \cdot v_j$  beschreibt den Transport der Impulsdichte mit der Strömung,  $\sigma_{ij}$  heißt Spannungstensor<sup>1</sup> und enthält alle weiteren Beiträge zur Impulsstromdichte.  $\sigma_{ij}(\mathbf{r}, t)$  besitzt die Dimension einer Kraft pro Flächendichte und gibt die  $i$ -te Komponente der Spannung an, die am Ort  $\mathbf{r}$  auf ein Flächenelement wirkt, dessen Normale in  $j$ -Richtung weist [12]; darüber hinaus ist  $\sigma_{ij}$  symmetrisch. Die Diagonalelemente beschreiben Spannungen, die senkrecht an eine Fläche angreifen und werden daher Normalspannungen genannt. Nichtdiagonalelemente hingegen sind Spannungen, die parallel an Flächen angreifen, und heißen Scherspannungen.  $\sigma_{ij}$  hat die Gestalt

$$\sigma_{ij} = P\delta_{ij} - 2\eta_0 A_{ij}^0 - \nu A_{kk} \delta_{ij} . \quad (2.4)$$

$P(\mathbf{r}, t)$  ist der Druck und  $\delta_{ij}$  das Kroneckersymbol ( $\delta_{ij} = 1$  für  $i = j$  und  $\delta_{ij} = 0$  für  $i \neq j$ ). Die Größe  $A_{ij}$  steht als Abkürzung für den symmetrisierten Geschwindigkeitsgradienten,

$$A_{ij} = \frac{1}{2} (\nabla_i v_j + \nabla_j v_i) . \quad (2.5)$$

$A_{ij}^0 = A_{ij} - 1/3 A_{kk} \delta_{ij}$  bezeichnet den spurfreien Anteil von  $A_{ij}$ . Die Einführung so vieler neuer Symbole mag im Moment eher lästig erscheinen, sie wird uns später aber noch von großem Nutzen sein. Der Term in  $\sigma_{ij}$  mit dem Vorfaktor  $\eta_0$  beschreibt die innere Reibung der Flüssigkeit, die bei einer Deformation ohne Volumenänderung auftritt; eine solche Verformung nennt man Scherung.  $\eta_0$  heißt Scherviskosität [13], oder auch dynamische Viskosität [12], und ist aus Stabilitätsgründen positiv. Der  $\nu$ -Beitrag zu  $\sigma_{ij}$  beschreibt hingegen die innere Reibung bei einer Volumenänderung, der positive Koeffizient  $\nu$  heißt daher Volumenviskosität [13].  $\eta_0$  und  $\nu$  sind im Allgemeinen keine Konstanten, sondern können von Größen wie der Temperatur oder dem Druck abhängen. Sie sind aber unabhängig von  $A_{ij}$ .

Wir können die Gleichungen (2.1) und (2.2) noch deutlich vereinfachen, wenn wir annehmen, dass die Dichte der Flüssigkeit räumlich und zeitlich konstant ist. Solche Fluide nennt man inkompressibel [1]. Diese Näherung ist sicherlich nicht sinnvoll, wenn man sich für die Schallausbreitung in einer Flüssigkeit interessiert; in den Beispielen, die wir später betrachten, erweist sie sich allerdings in der Praxis als sehr gut erfüllt. Gl.(2.1) lautet für inkompressible Fluide

$$\nabla_k v_k = A_{kk} = 0 . \quad (2.6)$$

Ist zusätzlich die Scherviskosität  $\eta_0$  räumlich konstant, ergibt sich für Gl.(2.2) mit Gl.(2.4) und  $\Delta = \nabla_k \nabla_k$ :

$$\rho (\dot{v}_i + v_k \nabla_k v_i) = -\nabla_i P + \eta_0 \Delta v_i \quad (2.7)$$

---

<sup>1</sup>Häufig wird diese Größe auch mit dem entgegengesetzten Vorzeichen definiert [1, 12].

Gleichung (2.7) ist die Navier-Stokes-Gleichung [1]. Auf den ersten Blick mag sie ziemlich einfach aussehen; da sie aber eine Nichtlinearität, nämlich den Term  $v_k \nabla_k v_i$ , enthält, ist sie im Allgemeinen nur schwierig zu lösen. Der Ausdruck  $\dot{v}_i + v_k \nabla_k v_i$  wird substantielle Ableitung genannt. Während die partielle Zeitableitung die zeitliche Änderung des Strömungsfeldes an einem festen Raumpunkt angibt, beschreibt die substantielle Ableitung die Beschleunigung eines Fluidpartikels in diesem Punkt.

Wir haben nun mit der Navier-Stokes-Gleichung (2.7) eine Beziehung gefunden, mit der wir in der Lage sind, das Geschwindigkeitsfeld  $v_i(\mathbf{r}, t)$  in einem einfachen Fluid zu berechnen. Alle Flüssigkeiten, deren qualitative Eigenschaften durch die Gleichungen (2.6) und (2.7) beschrieben werden, werden wir als inkompressible Newtonsche Flüssigkeiten bezeichnen [12]. Der Unterschied zwischen verschiedenen Newtonschen Flüssigkeiten ist rein quantitativ und wird durch den Wert der Scherviskosität  $\eta_0$  und der Massendichte  $\rho$  beschrieben. Tabelle 2.1 gibt einige Zahlenwerte für verschiedene Flüssigkeiten an. Es wird deutlich, dass sich die Werte von  $\eta_0$  bei verschiedenen Flüssigkeiten durchaus um Größenordnungen unterscheiden können. Außerdem stellt man bei Wasser eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Viskosität fest: Je niedriger die Temperatur ist, desto zäher wird die Flüssigkeit. Bei isothermen Strömungen hat diese Eigenschaft aber keinen Effekt auf das Fließverhalten.

Probe	$\eta_0$ in Pa.s	$\rho$ in g/cm <sup>3</sup>
Wasser bei 0°C	$1.8 \cdot 10^{-3}$	1.0
Wasser bei 20°C	$1.0 \cdot 10^{-3}$	1.0
Glyzerin bei 20°C	1.5	1.3
Quecksilber bei 20°C	$1.6 \cdot 10^{-3}$	14

Tabelle 2.1: Werte der Scherviskosität  $\eta_0$  und der Dichte  $\rho$  für verschiedene Newtonsche Flüssigkeiten (aus [14]).

Während Gl.(2.7) das Fließverhalten beschreibt, wie es durch die Materialeigenschaften der Flüssigkeit gegeben ist, trägt die Geometrie der Strömungsanordnung über die Randbedingungen bei. Dazu werden wir stets annehmen, dass die Flüssigkeit an den Gefäßwänden haftet [1]. Im Folgenden diskutieren wir zwei konkrete Strömungstypen, bei denen die charakteristischen Strömungseigenschaften eines Newtonschen Fluids deutlich werden.

## 2.2 Ebene Scherströmungen

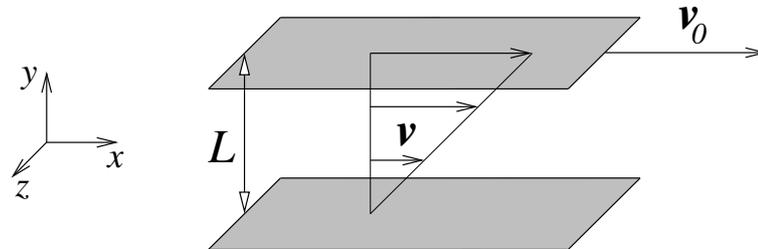


Abbildung 2.1: Ebene Scherströmung zwischen zwei parallelen, unendlich ausgedehnten Platten. Eine genaue Erklärung befindet sich im Text.

Einer der elementarsten Strömungstypen ist die so genannte ebene Scherströmung [12]. Wir diskutieren sie anhand der Geometrie, die in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Die Flüssigkeit befindet sich zwischen zwei unendlich ausgedehnten Platten, die beide parallel zur  $x$ - $z$ -Ebene sind und sich im Abstand  $L$  zueinander befinden. Die obere Platte bewegt sich mit einer Geschwindigkeit  $v_0$  in  $x$ -Richtung, deren Betrag sich mit der Zeit ändern kann. Aus der Plattenbewegung resultiert eine Strömung  $v_i(\mathbf{r}, t)$ , die im einfachsten Fall so aussieht, dass sich die Flüssigkeit nur innerhalb von Schichten bewegt, die parallel zu den Platten sind. Solche Strömungen nennt man laminar [12]. Man kann sich das vorstellen wie bei einem Kartenstapel, bei dem man die Karten gegeneinander verschiebt [3]. Die direkte Folge davon ist, dass die Geschwindigkeit keine  $y$ -Komponente besitzen kann. Zusätzlich ist die Orientierung des Geschwindigkeitsprofils durch die Bewegungsrichtung der oberen Platte vorgegeben,  $v_i$  muss folglich in dieselbe Richtung weisen und besitzt damit nur eine  $x$ -Komponente. Außerdem ist das Strömungsfeld bezüglich der  $x$ - und  $z$ -Richtung idealerweise translationsinvariant, so dass schließlich das Geschwindigkeitsprofil die Gestalt

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = v_x(y, t) \hat{\mathbf{x}} \quad (2.8)$$

besitzt. Bei einem solchen Profil gibt es nur einen einzigen Beitrag zum Geschwindigkeitsgradienten  $\nabla_i v_j$ , nämlich  $\nabla_y v_x =: \dot{\gamma}$ ; diese Größe wird als Scherrate bezeichnet. Wegen  $\nabla_k v_k = 0$  ist die Strömung zudem inkompressibel.

Im nächsten Schritt setzen wir diesen Geschwindigkeitsansatz in die Navier-Stokes-Gleichung (2.7) ein. Ohne einen Druckgradienten in der Flüssigkeit resultiert daraus die Gleichung

$$\dot{v}_x = \frac{\eta_0}{\rho} \nabla_y^2 v_x. \quad (2.9)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Flüssigkeit an den Platten haftet, lauten die Randbedingungen:

$$v_x(y = 0, t) = 0 \quad (2.10)$$

$$v_x(y = L, t) = v_0(t) \quad (2.11)$$

Wir betrachten zuerst den Fall einer stationären Scherströmung. Stationär bedeutet, dass alle Feldgrößen nicht explizit von der Zeit abhängen, sondern nur vom Ort [1].  $v_0$  muss in diesem Fall eine Konstante sein. Wir erhalten sofort die einfache Lösung

$$v_x(y) = \dot{\gamma} y \quad \text{mit} \quad \dot{\gamma} = \frac{v_0}{L}. \quad (2.12)$$

Die Scherrate ist also in diesem Beispiel eine Konstante, und das Strömungsfeld zwischen den Platten ist linear, wie in Abbildung 2.1 gezeigt. Eine solche Strömung nennt man auch ebene Couette-Strömung [12].

Ändert sich jedoch die Geschwindigkeit der oberen Platte mit der Zeit, so wird das Problem ungleich komplizierter, da wir nun die Diffusionsgleichung (2.9) lösen müssen. Sie beschreibt, wie sich die Information über die Geschwindigkeitsänderung der oberen Platte durch die Flüssigkeit zur unteren Platte hin ausbreitet. Wir wollen dieses Problem möglichst einfach angehen und suchen nach einer geeigneten Näherung. Dazu werfen wir einen Blick auf die charakteristische Zeit für die Informationsübertragung von der oberen zur unteren Platte. Sie lautet [12]:

$$t_{\text{diff}} = \frac{\rho L^2}{\eta_0} \quad (2.13)$$

Diese Zeit ist umso kleiner, je viskoser das Medium und je dünner die Probe ist. Ist  $t_{\text{diff}}$  sehr viel kleiner als die charakteristische Zeitskala der Geschwindigkeitsänderung von  $v_0(t)$ , dann können wir annehmen, dass die untere Platte ohne Zeitverzögerung die Geschwindigkeitsänderung der oberen Platte mitbekommt. Beispielsweise lautet bei einer Oszillation von  $v_0$  mit  $\omega$  die Bedingung dafür

$$\omega \ll \frac{\eta_0}{\rho L^2}. \quad (2.14)$$

Unter dieser Voraussetzung ist das Geschwindigkeitsfeld

$$v_x(y) = \dot{\gamma}(t) y \quad \text{mit} \quad \dot{\gamma}(t) = \frac{v_0(t)}{L}. \quad (2.15)$$

Das Profil bleibt demnach linear, und die Scherrate hängt nur von der Zeit ab. Für eine Flüssigkeit mit einer sehr geringen Viskosität wie Wasser ist diese Näherung sicherlich kritisch; bei polymeren Fluiden jedoch gibt sie die experimentelle Situation sehr gut wieder [3].

Um etwas über die in der Flüssigkeit wirkenden Kräfte zu erfahren, berechnen wir den Spannungstensor  $\sigma_{ij}$  mit Hilfe von Gl.(2.4). Seine nichtverschwindenden Komponenten lauten

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = P, \quad \sigma_{xy} = -\eta_0 \dot{\gamma}. \quad (2.16)$$

$\sigma_{xy}$  gibt in diesem Fall die Kraft pro Flächeneinheit wieder, die man an der oberen Platte anlegen muss, um sie mit der Geschwindigkeit  $v_0$  zu bewegen; ohne Kraft würde die Platte aufgrund der inneren Reibung zur Ruhe kommen. Daraus folgt, dass die Scherspannung  $\sigma_{xy}$  in der hier behandelten Geometrie eine wichtige Messgröße ist. Da  $\eta_0$  nicht von  $\dot{\gamma}$  abhängt, gilt:

$$\sigma_{xy} \propto \dot{\gamma} \quad (2.17)$$

Diese Eigenschaft hat diesen Flüssigkeiten die Bezeichnung Newtonsch eingebracht [12]; sie zeigt eine Analogie zum Hooke'schen Gesetz, bei dem die Kraft an einer Feder linear in der Auslenkung ist, und wird Newton zugeschrieben. Darüber hinaus sind die Diagonalkomponenten von  $\sigma_{ij}$  alle identisch. Diese Eigenschaft erscheint hier trivial, sie ist aber später für uns noch von großem Interesse.

## 2.3 Elongationsströmungen

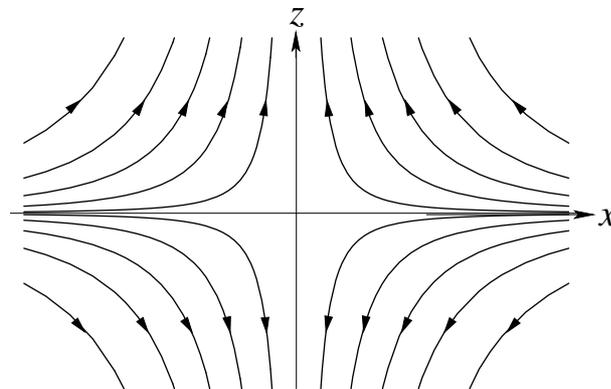


Abbildung 2.2: Darstellung einer dreidimensionalen Elongationsströmung, gegeben durch das Geschwindigkeitsfeld in Gl.(2.18). Das Strömungsfeld ist rotationssymmetrisch um die  $z$ -Achse. Die Orientierung der Stromlinien bezieht sich auf  $\dot{\epsilon} > 0$ .

Als zweiten Strömungstyp betrachten wir eine rotationssymmetrische Elongationsströmung. Da sie scherfrei ist, besitzt sie eine andere Natur als die zuvor behandelte Scherströmung. Das Geschwindigkeitsfeld, mit dem wir uns beschäftigen wollen, lautet [3]

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} -1/2 \dot{\epsilon} x \\ -1/2 \dot{\epsilon} y \\ \dot{\epsilon} z \end{pmatrix}. \quad (2.18)$$

$\dot{\varepsilon}$  heißt Elongationsrate und ist die zu  $\dot{\gamma}$  äquivalente Größe. Wie zuvor bei der Scherströmung verwenden wir die Näherung, dass der Geschwindigkeitsgradient, im Wesentlichen hier also  $\dot{\varepsilon}$ , nicht vom Ort abhängt und die explizite Zeitabhängigkeit der Strömung trägt. Auch hier ist die Annahme für polymere Fluide experimentell relevant [3]. Den Unterschied zur Scherströmung erkennt man, wenn man sich den Geschwindigkeitsgradienten  $\nabla_i v_j$  ansieht:

$$\nabla \mathbf{v} = \begin{pmatrix} -1/2 \dot{\varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 \dot{\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\varepsilon} \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

$\nabla_i v_j$  besitzt keine Scher-, sondern nur Diagonalkomponenten, daher ist  $\nabla_i v_j = A_{ij}$ . Da  $A_{kk} = 0$  gilt, ist die Elongationsströmung ebenfalls inkompressibel.

In Abbildung 2.2 wird der Strömungsverlauf von (2.18) dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen die Bahnen einzelner Fluidpartikel dar, die Pfeile geben die Fließrichtung für  $\dot{\varepsilon} > 0$  an; bei  $\dot{\varepsilon} < 0$  zeigen die Pfeile in die entgegengesetzte Richtung. Aufgrund der Rotationssymmetrie um die  $z$ -Achse stellen  $\dot{\varepsilon} > 0$  und  $\dot{\varepsilon} < 0$  zwei unterschiedliche physikalische Situationen dar, die keine Symmetrie zueinander aufweisen. Für positive Elongationsraten wird das Fluid uniaxial gedehnt, wohingegen für negative Elongationsraten das Fluid uniaxial gestaucht bzw. biaxial gedehnt wird. Man kann sich den Verlauf dieser Strömungen einfach klar machen [3], indem man zu einem festen Zeitpunkt einen Einheitswürfel betrachtet, bei dem drei Kanten auf den Koordinatenachsen liegen. Beobachtet man nun, wie sich die Fluidteilchen auf der Oberfläche des Würfels mit der Zeit bewegen, stellt man fest, dass bei einer uniaxialen Elongationsströmung der Würfel zu einem Quader entlang der  $z$ -Richtung gedehnt und in  $x$ - und  $y$ -Richtung gleichmäßig gestaucht wird; das Volumen bleibt aufgrund der Inkompressibilität dabei konstant. Bei einer biaxialen Dehnung ist es genau umgekehrt, d.h. der Würfel wird gleichmäßig in  $x$ - und  $y$ -Richtung gedehnt und in  $z$ -Richtung gestaucht, so dass eine flache Platte, und nicht wie im anderen Fall ein dünner Stab entsteht. Bei einer Scherströmung hingegen gibt das Vorzeichen von  $\dot{\gamma}$  die Richtung an, in die sich die obere Platte bewegt. Eine Bewegung der Platte in die entgegengesetzte, also in die negative  $x$ -Richtung, führt dabei zur gleichen physikalischen Situation.

Abschließend werfen wir wieder einen Blick auf die Eigenschaften des Spannungstensors. Wie  $A_{ij}$  besitzt auch er nur Diagonalkomponenten:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = P + \eta_0 \dot{\varepsilon}, \quad \sigma_{zz} = P - 2\eta_0 \dot{\varepsilon} \quad (2.20)$$

Aufgrund der Rotationssymmetrie sind  $\sigma_{xx}$  und  $\sigma_{yy}$  identisch, die Spannung insgesamt ist allerdings anisotrop. Wie wir später noch sehen werden, ist die experimentell zugängliche Größe die Normalspannungsdifferenz  $\sigma_{zz} - \sigma_{xx}$  [3]. Sie lautet

$$\sigma_{zz} - \sigma_{xx} = -3\eta_0 \dot{\varepsilon} \quad (2.21)$$

Wir finden also hier für die Normalspannungsdifferenz einen ähnlichen Zusammenhang wie für die Scherspannung bei einer Scherströmung, Gl.(2.17):

$$\sigma_{zz} - \sigma_{xx} \propto \dot{\varepsilon} \quad (2.22)$$

Die Proportionalitätskonstante ist hier allerdings nicht  $\eta_0$ , sondern  $3\eta_0 =: \bar{\eta}_0$ ; die Größe  $\bar{\eta}_0$  wird Dehn- oder Trouton-Viskosität genannt [3, 15].

# Kapitel 3

## Polymere Fluide

Nach den Fließeigenschaften von Newtonschen Flüssigkeiten wenden wir uns nun den polymeren Fluiden zu. Ziel dieses Kapitels ist es, diese Systeme vorzustellen. Wir beginnen dazu in 3.1 mit einem Blick auf die molekulare Struktur von Polymeren und ihre biologische und technische Bedeutung. In Abschnitt 3.2 beschäftigen wir uns mit den rheologischen Eigenschaften polymerer Fluide und beschreiben die wichtigsten Strömungseffekte. Einige experimentelle Methoden aus der Rheometrie, mit denen man die Materialfunktionen einer polymeren Flüssigkeit bestimmen kann, werden in 3.3 vorgestellt, Abschnitt 3.4 schließlich gibt einen Überblick über verschiedene theoretische Modelle der Rheologie und die prinzipielle Vorgehensweise, um so genannte konstitutive Gleichungen zu finden.

### 3.1 Die mikroskopische Struktur polymerer Fluide

Bevor wir klären, woraus eine polymere Flüssigkeit besteht, müssen wir uns zunächst einmal generell mit Polymeren befassen. Polymermoleküle sind Makromoleküle, die aus einer großen Anzahl einzelner molekularer Einheiten zusammengesetzt sind [16, 17]. Dabei werden die einzelnen Einheiten durch kovalente Bindungen zusammengehalten. Ein einfaches Beispiel ist Polyethylen [3, 16], dessen Synthese in Abbildung 3.1 dargestellt wird. a) zeigt das Ethylen-Molekül  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ . Es ist der grundlegende Bestandteil des Polyethylenmoleküls und wird in dieser Funktion Monomer genannt [17]. Bei der Synthese der Polymermoleküle, der Polymerisation, entstehen daraus Monomereinheiten; Bild b) zeigt die aus dem Ethylen entstandene Ethylen-einheit. Diese Einheiten können in beliebiger Anzahl mittels kovalenter Bindungen aneinandergelagert werden, siehe Teilbild c). Die Anzahl der Monomereinheiten wird Polymerisationsgrad genannt [16]. Wie groß der Polymerisationsgrad eines Makromoleküls ist, hängt entscheidend vom Ablauf der Polymerisation ab. Es ist dabei

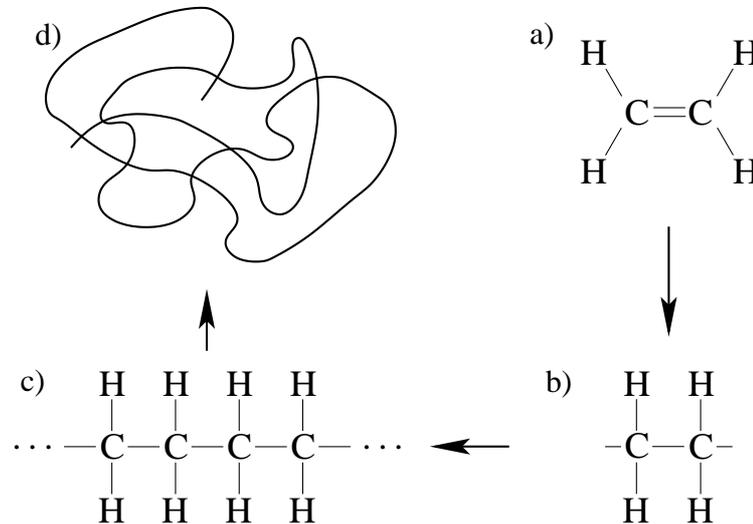


Abbildung 3.1: Aufbau einer Polymerkette am Beispiel Polyethylen (nach [3]). Eine genaue Erklärung befindet sich im Text.

durchaus nicht ungewöhnlich, dass ein einzelnes Polymermolekül aus Millionen von Atomen besteht [17]. Synthetische Polymere haben typischerweise eine molare Masse von  $10^4$  bis  $10^6$  g/mol [3]. Abbildung 3.1.d) schließlich stellt das physikalische Bild eines solchen Moleküls dar. Darin werden die einzelnen Monomereinheiten nicht mehr aufgelöst; das Molekül wird vielmehr als eine Art biegsamer Schlauch oder Kette beschrieben. Diese „Biegsamkeit“ kommt daher, dass das Molekül so lang ist, dass die durch die chemische Bindungen vorhandene lokale Steifigkeit keinen großen globalen Einfluss auf das ganz Molekül mehr hat. Aus entropischen Gründen hat die Kette ohne eine äußere Störung die Gestalt eines Knäuels.

Das Polyethylenmolekül aus Abbildung 3.1 stellt in zweierlei Hinsicht ein sehr einfaches Polymer dar: Zum einen besteht das Makromolekül nur aus einer einzigen Wiederholeinheit, zum anderen ist es linear in dem Sinne, dass es keine Verzweigungen gibt. Natürlich gibt es auch Polymere, die sich aus verschiedenen Grundeinheiten zusammensetzen, die so genannten Copolymere [16]. Ferner muss ein Polymer nicht unbedingt linear sein, sondern kann verschiedenste Arten von Verzweigungen aufweisen [16, 17], siehe Abbildung 3.2. In Abb.3.2.a) wird ein Polymer mit Seitenketten dargestellt, bei dem die Zweige unterschiedlich lang und statistisch verteilt sind. Man kann allerdings auch Moleküle mit gleichlangen Seitenketten und sogar kammartige Strukturen synthetisieren [17]. Sternpolymere wie in Abb.3.2.b) besitzen einen Kern, an dem bis zu hundert einzelne Arme sitzen können [17]. Eine besondere Situation stellt das Netzwerk in Abb.3.2.c) dar. Dazu werden sämtliche Polymere einer Probe miteinander vernetzt und bilden so einen Festkörper. Ist die Vernetzungsdichte gering, ist der resultierende Körper weich und elastisch, bei einer

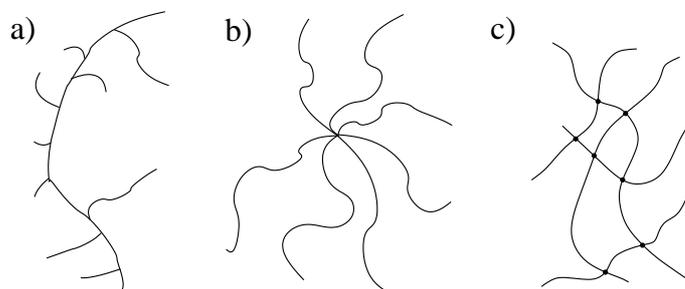


Abbildung 3.2: *Verschiedene Typen verzweigter Polymere (nach [16]): a) Polymer mit Seitenketten, b) Sternpolymer, c) polymeres Netzwerk.*

hohen Vernetzungsdichte ist die Probe hingegen starr.

Polymermoleküle spielen in der Natur eine große Rolle [3]. Wichtige Beispiele sind die für das Leben bedeutenden DNS-Moleküle und Proteine. Sie besitzen eine hochkomplizierte Struktur, da sie zum einen aus vielen verschiedenen Struktureinheiten bestehen und zum anderen komplexe geometrische Strukturen bilden [17].

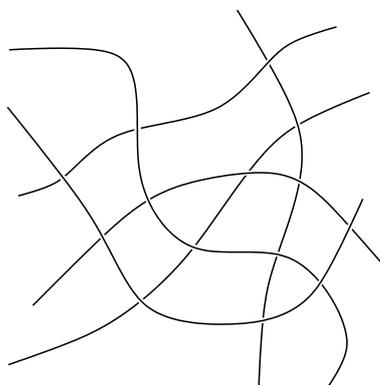


Abbildung 3.3: *Schematische Darstellung eines transienten Netzwerks von Polymermolekülen in einer Schmelze.*

Eine polymere Flüssigkeit kann entweder eine Polymerschmelze oder eine Polymerlösung sein [17]. Eine Schmelze kann man sich vorstellen wie einen Topf voller Spaghetti: Die einzelnen Polymerknäuel sind ineinander verwickelt und bilden ein so genanntes transientes Netzwerk (Abbildung 3.3). Diese Anordnung hat Ähnlichkeit mit Abbildung 3.2.c), die Moleküle sind jedoch nicht miteinander vernetzt. In einer Lösung hängt das Verhalten der Flüssigkeit zusätzlich noch von der Polymerkonzentration ab [16]. Ferner haben in der Regel die Moleküle eines polymeren Fluids unterschiedliche Polymerisationsgrade; man spricht in diesem Zusammenhang von Polydispersität [16].

Polymere Flüssigkeiten haben für das alltägliche Leben eine große Bedeutung. Beim Kochen beispielsweise hat man ständig mit polymeren Fluiden wie gelöster Speisestärke, Eiweiß oder Teig zu tun. Aber auch in der Technik finden Polymer-schmelzen und -lösungen zahlreiche Anwendungen [18]. So sind Klebstoffe und viele Farben und Lacke Polymerlösungen. In vielen Fällen dienen Polymere als Fließverbesserer, indem sie als Zusatz einer Flüssigkeit beigemischt werden. Beispielsweise kann man dadurch Turbulenzen in Löschwasser unterdrücken und damit den Strömungswiderstand senken; bei Motorölen wird die Methode unter anderem verwendet, um die Viskosität zu erhöhen. Polymerschmelzen spielen in der Industrie eine große Rolle; so benötigt man Kenntnisse über das Fließverhalten beim Gießen von Plastik und dem Spinnen von synthetischen Fasern, um Verfahren zu optimieren.

## 3.2 Makroskopische Eigenschaften polymerer Fluide

Eine rein makroskopische Definition eines polymeren Fluids ohne Beachtung der mikroskopischen Struktur kann man dadurch vornehmen, dass man die Flüssigkeit über ihre bedeutendsten Eigenschaften charakterisiert. Die drei wichtigsten Merkmale im Fließverhalten polymerer Fluide wollen wir in diesem Abschnitt vorstellen: die Scherverdünnung, das Auftreten von Normalspannungsdifferenzen in Scherströmungen und die lineare Viskoelastizität.

### 3.2.1 Die Scherverdünnung

Werfen wir einen Blick zurück auf die ebene stationäre Scherströmung, die wir in Abschnitt 2.2 für ein Newtonsches Fluid betrachtet haben. Dort haben wir gesehen, dass die Scherspannung  $\sigma_{xy}$  linear in der Scherrate  $\dot{\gamma}$  ist; die Steigung der Geraden ist durch die Scherviskosität gegeben. Bei einem nicht-Newtonschen Fluid gilt diese einfache Beziehung nicht mehr. Die Scherviskosität  $\eta$  ist nun kein Materialparameter mehr, sondern wird definiert als [3]

$$\eta(\dot{\gamma}) := -\frac{\sigma_{xy}}{\dot{\gamma}}. \quad (3.1)$$

Die dynamische Viskosität ist also allgemein eine Funktion der Scherrate. Da die Viskosität nicht von der Scherrichtung abhängt, gilt generell  $\eta(\dot{\gamma}) = \eta(-\dot{\gamma})$ . Das charakteristische Verhalten, das man bei einem polymeren Fluid findet, ist, dass die Viskosität mit wachsender Scherrate monoton abnimmt. Diese Eigenschaft nennt man Scherverdünnung [3]. Dabei ändert sich die Viskosität bei einigen Materialien sogar um Größenordnungen. Üblicherweise kann man experimentell Scherraten in einem Intervall von grob etwa  $10^{-3}\text{s}^{-1}$  bis  $10^3\text{s}^{-1}$  untersuchen und findet stellenweise

einen Abfall der Viskosität um Faktoren bis zu  $10^3$  oder  $10^4$  [3]. Oberhalb von  $10^3\text{s}^{-1}$  können Strömungsinstabilitäten auftreten, die eine Bestimmung der Viskosität verhindern [19]. Mikroskopisch lässt sich die Scherverdünnung dadurch erklären, dass die Polymermoleküle mit wachsender Scherrate zunehmend aus dem verknäuelten zu einem gestreckten Zustand übergehen und dadurch besser aneinander vorbeigleiten können. [2].

Zur Vollständigkeit wollen wir anmerken, dass auch der entgegengesetzte Effekt, also ein Anwachsen der Viskosität mit der Scherrate beobachtet werden kann, jedoch in der Regel nicht bei polymeren Fluiden. Dieser Effekt heißt Scherverdickung und tritt beispielsweise bei hochkonzentrierten Suspensionen sehr kleiner Partikel auf [3].

Auch bei einer Elongationsströmung, wie wir sie in Abschnitt 2.3 beschrieben haben, gilt die lineare Beziehung zwischen der Normalspannungsdifferenz  $\sigma_{zz} - \sigma_{xx}$  und der Elongationsrate  $\dot{\epsilon}$  bei polymeren Fluiden nicht mehr. Wir definieren nun allgemeiner eine Materialfunktion analog zu  $\eta(\dot{\gamma})$  gemäß [3]:

$$\bar{\eta}(\dot{\epsilon}) = -\frac{\sigma_{zz} - \sigma_{xx}}{\dot{\epsilon}} \quad (3.2)$$

Die Beziehung  $\bar{\eta} = 3\eta$ , die wir bei Newtonschen Fluiden gefunden haben, gilt nur noch im Grenzfall  $\dot{\gamma} = \dot{\epsilon} \rightarrow 0$ ; qualitativ unterscheiden sich die beiden Materialfunktionen  $\eta(\dot{\gamma})$  und  $\bar{\eta}(\dot{\epsilon})$  sehr deutlich [3]. So besitzt beispielsweise  $\bar{\eta}$  bezüglich  $\dot{\epsilon}$  keine Symmetrien. Wir werden uns später noch ausführlich mit den Eigenschaften von  $\bar{\eta}$  beschäftigen.

### 3.2.2 Normalspannungsdifferenzen in Scherströmungen

Ein weiteres Charakteristikum von Newtonschen Fluiden in einer Scherströmung ist die Gleichheit der Diagonalkomponenten des Spannungstensors  $\sigma_{ij}$ . Auch diese Eigenschaft besitzt ein polymeres Fluid nicht mehr, es treten hier Normalspannungsdifferenzen auf, die in der Rheologie üblicherweise folgendermaßen definiert werden [3]:

$$N_1 := \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \quad (3.3)$$

$$N_2 := \sigma_{yy} - \sigma_{zz} \quad (3.4)$$

Diese Definition bezieht sich direkt auf die Schergeometrie, die wir in Abbildung 2.1 eingeführt haben. Die  $x$ -Richtung ist dabei die Strömungsrichtung des Fluids und die  $y$ -Richtung die Richtung der Geschwindigkeitsänderung; die noch verbleibende  $z$ -Richtung wird neutrale Richtung genannt [3].  $N_1$  und  $N_2$  heißen erste und zweite Normalspannungsdifferenz. Bei einer stationären Strömung werden zusätzlich noch die beiden so genannten Normalspannungskoeffizienten  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  eingeführt [3]:

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) := -\frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\dot{\gamma}^2} \quad (3.5)$$

$$\Psi_2(\dot{\gamma}) := -\frac{\sigma_{yy} - \sigma_{zz}}{\dot{\gamma}^2} \quad (3.6)$$

Das rheologische Verhalten einer polymeren Flüssigkeit in einer stationären Scherströmung wird also insgesamt durch die drei Materialfunktionen  $\eta(\dot{\gamma})$ ,  $\Psi_1(\dot{\gamma})$  und  $\Psi_2(\dot{\gamma})$  charakterisiert. In Abschnitt 3.3 werden wir uns damit beschäftigen, wie sie experimentell bestimmt werden können.

In einem polymeren Fluid ist der erste Normalspannungskoeffizient  $\Psi_1$  in der Regel positiv [3].  $\Psi_2$  hingegen ist üblicherweise negativ und betragsmäßig deutlich kleiner als  $\Psi_1$ ; typischerweise ist  $-\Psi_2/\Psi_1 \approx 0.1$  [2]. Da die zweite Normalspannungsdifferenz zudem noch deutlich schwieriger zu messen ist, wurde sogar ursprünglich angenommen, dass sie identisch Null ist [20].

Auch in verschiedenen zeitabhängigen Scherströmungen werden üblicherweise solche Materialfunktionen definiert [3]. Wir werden bei der Behandlung solcher Systeme später im Einzelnen darauf zurückkommen.

Die Existenz von Normalspannungsdifferenzen führt zu einer ganzen Reihe von erstaunlichen Strömungseffekten [3, 21], die sich qualitativ deutlich vom Verhalten Newtonscher Flüssigkeiten unterscheiden. Zweien von ihnen wollen wir in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit widmen. Den Weissenberg- oder „rod-climbing“-Effekt [20] kann man beobachten, wenn man einen Rührstab parallel zur Gravitationsrichtung in einer Flüssigkeit mit einer freien Oberfläche rotieren lässt. Bei einem Newtonschen Fluid krümmt sich die Flüssigkeitsoberfläche am Stab leicht nach unten; bei einem polymeren Fluid kann die Flüssigkeit am Stab jedoch je nach Rotationsgeschwindigkeit weit nach oben klettern. Ein anderer, ähnlicher Effekt ist zu beobachten, wenn man eine Flüssigkeit durch einen tiefen, leicht geneigten Kanal fließen lässt. Während sich bei einem Newtonschen Fluid die freie Oberfläche höchstens durch Effekte der Oberflächenspannung am Rand verformt, zeigt ein polymeres Fluid eine deutliche Wölbung der Oberfläche nach oben [2, 22]. Dieser Effekt ist besonders interessant, da er, wie wir später noch sehen werden, nur durch die zweite Normalspannungsdifferenz hervorgerufen wird.

### 3.2.3 Die lineare Viskoelastizität

Die bislang vorgestellten Strömungseffekte beziehen sich allesamt auf stationäre Strömungen. Bei zeitabhängigen Strömungen spielt ein weiteres Phänomen eine Rolle, das als Viskoelastizität bezeichnet wird [2, 3]. Da dieses Verhalten charakteristisch für polymere Flüssigkeiten ist, werden sie häufig auch als viskoelastische Fluide bezeichnet. Das Verhalten solcher Flüssigkeiten bei einer kleinen äußeren Störung wird entscheidend von der Zeitskala bestimmt: Bei kleinen Frequenzen verhält sich die Flüssigkeit Newtonsch, also viskos, während bei großen Frequenzen die Flüssigkeit wie ein Festkörper, also elastisch reagiert.

Um diese Eigenschaft zu veranschaulichen, betrachten wir ein einfaches Beispiel: In der in Abbildung 2.1 vorgestellten Schergeometrie soll die obere Platte mit einer kleinen Amplitude und der Frequenz  $\omega$  oszillieren. Beginnen wir zunächst mit den beiden Grenzfällen eines rein viskosen und eines rein elastischen Mediums. Bei einem Newtonschen Fluid können wir Gleichung (2.17) verwenden und erhalten mit der oszillierenden Scherrate  $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$  für die Scherspannung die einfache Form

$$-\sigma_{xy}(t) = \eta_0 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) . \quad (3.7)$$

Die negative Scherspannung und die Scherrate sind demnach in Phase und unterscheiden sich nur um den Materialparameter  $\eta_0$ ; das Verhalten ist rein viskos. Im nächsten Schritt betrachten wir einen elastischen Festkörper zwischen den beiden Platten [3]. Lenken wir die obere Platte um eine Strecke  $u$  in  $x$ -Richtung aus, erfährt der Körper eine Rückstellscherkraft, die für kleine Auslenkungen gemäß des Hooke'schen Gesetzes linear in der Scherung  $\gamma := u/L$  ist:

$$\sigma_{xy} = -G\gamma \quad (3.8)$$

$G$  ist der Elastizitätsmodul. Lassen wir nun diese Scherung ebenfalls mit  $\omega$  oszillieren, beispielsweise in der Form  $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ , so erhalten wir

$$-\sigma_{xy}(t) = G \gamma_0 \sin(\omega t) . \quad (3.9)$$

Analog zu Gl.(3.7) sind die negative Scherspannung und die Scherung in Phase. Da  $\gamma$  zeitabhängig ist, können wir auch eine Scherrate für das Festkörperproblem berechnen, die offensichtlich  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$  mit  $\dot{\gamma}_0 = \omega\gamma_0$  lautet [3].

Das viskoelastische Verhalten einer polymeren Flüssigkeit liegt nun zwischen diesen beiden Grenzfällen. Die experimentell gefundene Scherspannung lässt sich auf zwei Arten formulieren [3]:

$$-\sigma_{xy} = \eta'(\omega) \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) + \eta''(\omega) \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) \quad (3.10)$$

$$-\sigma_{xy} = G'(\omega) \gamma_0 \sin(\omega t) + G''(\omega) \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (3.11)$$

Da diese Formulierung nur für kleine Schwingungsamplituden gilt, spricht man in diesem Zusammenhang von linearer Viscoelastizität. Es gibt nun zwei Paare von Materialfunktionen, nämlich zum einen  $\eta'$  und  $\eta''$ , und zum anderen der Speichermodul  $G' = \omega \eta''$  und der Verlustmodul  $G'' = \omega \eta'$  [3], außerdem hängen die Viskositäten bzw. die Elastizitätsmoduln von der Frequenz ab. Im Grenzfalle kleiner Frequenzen ist  $\eta'$  frequenzunabhängig und  $\eta'' = 0$ , es ergibt sich demnach der Newtonsche Grenzfalle, Gl.(3.7). Bei großen  $\omega$  hingegen ist der Verlustmodul  $G'' = 0$ ,  $G'$  eine Konstante [3], und das Verhalten wegen der Übereinstimmung mit Gl.(3.9) elastisch. Für Frequenzen, die zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen, ist die negative Scherspannung phasenverschoben zu  $\dot{\gamma}$  bzw.  $\gamma$ . Die Frequenzabhängigkeit von

$\eta'$  und  $\eta''$  wird in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Während  $\eta'$  monoton mit der Frequenz abnimmt, durchläuft der „out-of-phase“-Anteil  $\eta''$  ein Maximum. Dieses Maximum scheint eine charakteristische Trennung zwischen dem eher viskosen und dem eher elastischen Verhalten zu sein und damit eine für die Viskoelastizität relevante Zeitskala auszudrücken. Wir werden uns mit diesem Aspekt später noch genauer auseinandersetzen.

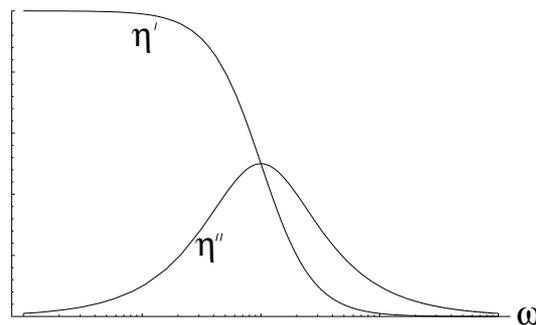


Abbildung 3.4: Die Materialfunktionen  $\eta'$  und  $\eta''$  als Funktionen der Frequenz  $\omega$ . Dabei ist  $\omega$  logarithmisch aufgetragen.

Das viskoelastische Verhalten einer polymeren Flüssigkeit kann man sich mit Hilfe des transienten Netzwerks in Abbildung 3.3 veranschaulichen. Zieht man langsam an so einem Gebilde, dann haben die einzelnen Moleküle genügend Zeit, sich zu entschlafen, und das Verhalten ist eher viskoser Natur. Bei einem schnellen Auseinanderziehen hingegen haben die Moleküle nicht genügend Zeit, auseinander zu gleiten; daher verhält sich die Probe eher so wie ein Netzwerk, also elastisch.

### 3.3 Methoden der Rheometrie

Wir wollen nun die wichtigsten experimentellen Methoden der so genannten Rheometrie vorstellen, mit denen man die Spannungen in polymeren Fluiden bestimmen kann. Wir orientieren uns dabei an den Verfahren, mit denen die Werte gewonnen wurden, die wir später zum Vergleich mit den Ergebnissen des hydrodynamischen Modells hernehmen.

#### 3.3.1 Messmethoden für Scherströmungen

Das für Messungen an Scherströmungen mit Abstand am häufigsten genutzte Gerät ist das Kegel-Platten-Rheometer [2, 3], das auf Weissenberg zurückgeht [23]. Sein prinzipieller Aufbau ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die polymere Flüssigkeit befindet sich zwischen einer ebenen Platte und einem Kegel; dabei ist die Anordnung

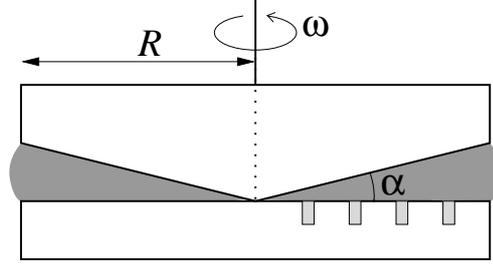


Abbildung 3.5: *Prinzip eines Kegel-Platten-Rheometers (nach [3]). Eine detaillierte Erklärung befindet sich im Text.*

rotationssymmetrisch um die eingezeichnete Achse. Der Radius  $R$  der Anordnung beträgt typischerweise bis zu 10 cm, der Winkel  $\alpha$  ist sehr klein und in der Größenordnung von einem Grad [24, 25]. Am Rand der Apparatur besitzt die Flüssigkeit eine freie Oberfläche. Eine Scherströmung wird dadurch erzeugt, dass der Kegel mit einer Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  rotiert. Dabei lassen sich stationäre [24, 26], aber auch diverse zeitabhängige Strömungen [27, 28] erzeugen. Üblicherweise verwendet man zur Beschreibung der erzeugten Strömung Kugelkoordinaten [3]. Die Strömungsrichtung wird durch  $\hat{\varphi}$  beschrieben, wobei  $\varphi$  der Polarwinkel in der durch die Platte vorgegebenen Ebene ist. Der Geschwindigkeitsgradient zeigt entlang  $\hat{\theta}$ ;  $\theta$  ist der Winkel relativ zur Rotationsachse, das Fluid befindet sich also im Bereich  $\pi/2 - \alpha \leq \theta \leq \pi/2$ . Schließlich ist die radiale Richtung  $\hat{r}$  die neutrale Richtung der Scherung. Dadurch, dass die Spitze des Kegels die untere Platte berührt, ist die Scherrate in der Probe in sehr guter Näherung konstant [2], und es gilt

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha}. \quad (3.12)$$

Diese Eigenschaft erklärt die Beliebtheit des Rheometers. Verwendet man beispielsweise ein Rheometer, bei dem man den Kegel durch eine ebene Platte ersetzt [3], ist  $\dot{\gamma}$  keine Konstante. Wie wir später noch sehen werden, hängen die Scherspannung und die beiden Normalspannungsdifferenzen allgemein nur von der Scherrate ab, daher sind auch diese Größen in einem Kegel-Platten-Rheometer räumlich konstant.

Mit dem Gerät aus Abbildung 3.5 lassen sich die Scherspannung  $\sigma_{\theta\phi}$  sowie die Normalspannungsdifferenzen  $N_1 = \sigma_{\varphi\varphi} - \sigma_{\theta\theta}$  und  $N_2 = \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{rr}$  recht einfach bestimmen. Über die Rotation des Kegels lässt sich eine Scherrate  $\dot{\gamma}(t)$  mittels Gl.(3.12) vorgeben. Misst man dabei das Drehmoment  $T$ , das auf die stationäre Platte wirkt, so kann man mit der Beziehung [3]

$$\sigma_{\theta\phi} = -\frac{3T}{2\pi R^3} \quad (3.13)$$

die Scherspannung berechnen. Gemäß der von uns gewählten Definition des Vorzeichens der Spannung ist  $T > 0$ . Die erste Normalspannungsdifferenz erhält man

direkt über die Messung der Normalkraft  $F$ , mit der der Kegel und die untere Platte auseinandergedrückt werden [29]; bei einem Newtonschen Fluid ist  $F = 0$ .  $N_1$  ergibt sich aus [3]

$$N_1 = -\frac{2F}{\pi R^2}. \quad (3.14)$$

Für die zweite Normalspannungsdifferenz haben wir zwei Bestimmungsmöglichkeiten. Für beide ist es notwendig, die Druckverteilung  $\bar{P}(r)$  der Flüssigkeit auf der unteren Platte zu messen; die Sensoren sind in Abbildung 3.5 angedeutet. Man misst den Druck zwar nur an vier oder fünf bestimmten Stellen, da aber die Druckverteilung in sehr guter Näherung logarithmisch ist, kann man gut inter- und extrapolieren. Aus der Druckverteilung  $\bar{P}(r)$  relativ zum Randwert  $\bar{P}(R)$  gewinnt man

$$N_1 + 2N_2 = -[\bar{P}(r) - \bar{P}(R)] \ln\left(\frac{r}{R}\right). \quad (3.15)$$

Der Faktor  $\ln(r/R)$  eliminiert gerade die  $r$ -Abhängigkeit der Druckverteilung, so dass  $N_1 + 2N_2$  tatsächlich ortsunabhängig ist.  $N_2$  kann auf diese Art bestimmt werden, wenn man vorher bereits die erste Normalspannungsdifferenz ermittelt hat. Da allerdings  $N_2$  etwa nur ein Zehntel von  $N_1$  beträgt und der typische Messfehler von  $N_1$  bei zirka 5% liegt [2], ist das Ergebnis nicht sonderlich genau. Alternativ kann man  $N_2$  aus dem Druck von  $\bar{P}$  am Rand der Probe berechnen:

$$N_2 = \bar{P}(R) \quad (3.16)$$

Dabei ist zu beachten, dass in dieser Notation  $\bar{P}$  bezüglich des äußeren Luftdrucks der Apparatur angegeben wird. Beide Methoden werden experimentell genutzt, die Übereinstimmung der Resultate ist allerdings nicht optimal [26].

Generell ist die zweite Normalspannungsdifferenz nur sehr schwierig zu messen. Das liegt zum großen Teil am so genannten Lochdruckeffekt [30]. Häufig bestimmt man den Druck, den eine strömende Flüssigkeit auf eine Behälterwand ausübt, dadurch, dass man den Druck in einem kleinen Loch in der Wand misst, in dem das Fluid ruht [25]. Bei einem polymeren Fluid macht man dabei jedoch einen systematischen Fehler, der als „Lochdruck“ bezeichnet wird und sehr groß und daher nicht vernachlässigbar ist (siehe [3], [25] und [30] für eine ausführliche Diskussion). Dieser Fehler hängt nicht von der Größe des Lochs, aber von der Scherrate der Flüssigkeit ab [25]. Verwendet man diese Art von Druckmessung beim Kegel-Platten-Rheometer, macht man an jedem Drucksensor aufgrund der konstanten Scherrate denselben systematischen Fehler, und die Steigung von  $\bar{P}(r)$ , die in Gl.(3.15) eingeht, wird vom Lochdruckeffekt nicht beeinflusst. Dies ist ein weiterer großer Vorteil dieser Messmethode.

Werfen wir abschließend noch einen Blick auf die möglichen Fehlerquellen bei einer Messung mit dem Kegel-Platten-Rheometer. So gibt es einen systematischen

Fehler, der durch die Trägheit der rotierenden Flüssigkeit hervorgerufen wird. Er kann allerdings durch die Kalibrierung mit einem Newtonschen Fluid korrigiert werden [2, 24]. Ein weiteres mögliches Problem besteht in der Form der freien Oberfläche. Für die Berechnung der Normalspannungsdifferenzen wird stets angenommen, dass die freie Oberfläche am Rand sphärisch ist, wobei der Mittelpunkt der Kugel am Kontakt zwischen Kegel und Platte liegt [2]. Experimentell ist diese Bedingung nicht unbedingt erfüllt, es zeigt sich aber, dass die Gestalt der Oberfläche keinen großen Einfluss auf die Messergebnisse hat, solange der Zwischenraum zwischen Kegel und Platte vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist [24]. Schließlich können bei großen Rotationsgeschwindigkeiten und großen Winkeln  $\alpha$  Sekundärströmungen auftreten, in deren Gegenwart die obige Betrachtung ungültig wird [3]. Dieser Effekt schränkt damit die Anwendbarkeit der beschriebenen Messmethode ein. Typischerweise liegen die mit dieser Apparatur erreichbaren Scherraten bei einer stationären Strömung im Bereich von  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  bis  $10^3 \text{ s}^{-1}$  [24].

### 3.3.2 Messmethoden für Elongationsströmungen

Die Spannungen in einer Elongationsströmung sind experimentell deutlich schwieriger zu bestimmen als die in einer Scherströmung. Das liegt vor allem daran, dass sich in einer Dehnströmung benachbarte Fluidpartikel, die auf einer Achse parallel zur Dehnungsrichtung liegen, mit der Zeit exponentiell voneinander entfernen [3], außerdem ist es wichtig, dass die Probe im Verlauf des Experiments homogen bleibt. Mit der Zeit wurden verschiedene Verfahren entwickelt (siehe beispielsweise [2, 31] für einen Überblick), wir wollen hier nur kurz die wichtigsten Methoden vorstellen. Wir interessieren uns im Rahmen dieser Arbeit zum einen für die stationäre und zum anderen für die einsetzende Elongationsströmung bei konstanter Elongationsrate  $\dot{\epsilon}$ . Ein stationärer Zustand lässt sich experimentell nur dann erzeugen, wenn er schnell genug erreicht wird. Das ist der Fall, wenn die Viskosität der Polymerprobe sehr groß ist, typischerweise ab  $10^5 \text{ Pa s}$ , und die Elongationsrate im Bereich bis zu etwa  $1 \text{ s}^{-1}$  liegt [3]. Solche Experimente können also nur mit Polymerschmelzen durchgeführt werden. Bei einsetzenden Strömungen können natürlich auch größere Elongationsraten untersucht werden, es sind Werte bis zu  $10 \text{ s}^{-1}$  erreichbar [2].

Eine uniaxiale Elongationsströmung lässt sich prinzipiell so verwirklichen, dass man eine zylinderförmige Probe an den Enden exponentiell in der Zeit auseinander zieht [3]. Einer solchen Dehnung sind natürlich räumliche Grenzen gesetzt, und man kann dabei maximal zirka die fünfzigfache Länge der Ausgangsprobe erreichen. Eine Methode, bei der stärkere Dehnungen möglich sind, geht auf J. Meißner zurück [3, 32] und ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Die Polymerprobe hat die Form eines Strangs und schwimmt auf einer Flüssigkeit, mit der sie nicht chemisch reagiert, typischerweise ein Silikonöl. An beiden Enden der Probe befindet sich je ein Paar Zahnräder, die gegeneinander mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ro-

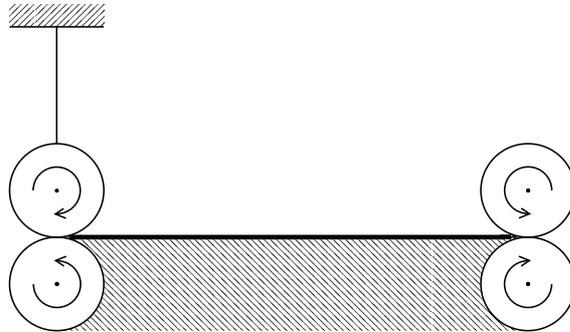


Abbildung 3.6: Prinzip des Dehnungviskosimeters nach Meißner [32].

tieren, so dass das Polymer gedehnt wird. Der Abstand der Radpaare ist ebenfalls konstant. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, dass die maximale Dehnung der Probe nicht durch die Abmessungen der Versuchsanordnung limitiert wird. So erreicht man mehr als das tausendfache der Ausgangslänge [3]. Allerdings hat das Verfahren den Nachteil, dass eine genügend große Probenmenge von einigen Zentimetern zwischen den rotierenden Klemmen vorhanden sein muss. Die deshalb recht große Probenlänge erschwert es, eine möglichst homogene Probe zu erhalten. Man kann die Homogenität der Probe am Ende des Experiments testen, indem man das verbleibende Stück zwischen den Radpaaren in gleichgroße Stücke schneidet und deren Gewichte vergleicht. Um aus dieser Anordnung die Normalspannungsdifferenz  $\sigma_{zz} - \sigma_{xx}$  gemäß der Definition in Abschnitt 2.3 zu bestimmen, ermittelt man die zeitabhängige Querschnittsfläche  $A(t)$  der Probe sowie die zur Dehnung nötige Zugkraft  $F(t)$  (es ist  $F > 0$ ); man findet dann [3]

$$\sigma_{zz} - \sigma_{xx} = -\frac{F(t)}{A(t)}. \quad (3.17)$$

Die Zugkraft wird über die Auslenkung einer Blattfeder gemessen, die an der Achse des linken oberen Zahnrades angebracht ist (siehe Abb.3.6). Bei einer stationären Strömung nimmt die Querschnittsfläche exponentiell mit der Zeit ab, die Zugkraft ist dann folglich auch eine exponentiell fallende Funktion der Zeit.

Um die Spannungsdifferenz in einer biaxialen Elongationsströmung zu messen, benötigt man andere Verfahren als bei einer uniaxialen Strömung. Auch hier gibt es eine ganze Reihe von Methoden [31]; wir wollen nur zwei bedeutende herausgreifen. Bei der „bubble inflation“-Methode [3, 33] wird eine scheibenförmige Probe am Rand fixiert und mit Hilfe eines Gases oder Silikonöls aufgeblasen. Die biaxiale Strömung entsteht dabei im Bereich um den Pol der entstehenden Blase. Das zweite Verfahren ist dem aus Abbildung 3.6 für eine uniaxiale Strömung sehr ähnlich. Dazu werden acht der in Abb.3.6 gezeigten Zahnradpaare kreisförmig angeordnet, so dass eine scheibenförmige Probe an ihrem Rand durch eine Rotation der Walzen

mit konstanter Winkelgeschwindigkeit in alle Richtungen gedehnt wird [3, 29]. Eine solche Probe hat in ihrem Ausgangszustand etwa einen Durchmesser von 30 cm und eine Dicke von 5 mm [29].

### 3.4 Theoretische Modelle der Rheologie

Wie wir zuvor gesehen haben, besitzen polymere Fluide eine Reihe von rheologischen Eigenschaften, die man bei Newtonschen Fluiden nicht findet, wie beispielsweise eine scherratenabhängige Scherviskosität. Damit ist auch klar, dass das in Kapitel 2 vorgestellte Modell zur Beschreibung Newtonscher Flüssigkeiten für diese Systeme nicht mehr geeignet ist. Wie aber sieht nun eine Theorie für das Fließverhalten polymerer Fluide aus? In diesem Abschnitt wollen wir uns mit der rheologischen Herangehensweise beschäftigen, mit der man geeignete Gleichungen für ein isotropes, inkompressibles, isothermes Fluid finden kann. Wir werden dabei sehen, dass es eine stattliche Anzahl unterschiedlicher Modelle gibt; hier geht es uns lediglich darum, einige elementare Grundideen, die für die Konstruktion solcher Modelle verwendet werden, vorzustellen und einen kleinen Überblick über die bekanntesten Theorien zu geben. Für detailliertere Diskussionen verweisen wir auf die Standardliteratur, beispielsweise [2, 3, 34].

Werfen wir einen Blick zurück auf unsere Resultate für ein inkompressibles, isothermes Newtonsches Fluid in Kapitel 2. Aufgrund der Massenerhaltung gilt

$$\nabla_k v_k = 0, \quad (3.18)$$

die Impulserhaltung wird ausgedrückt durch

$$\rho (\dot{v}_i + v_k \nabla_k v_i) = -\nabla_j \sigma_{ij} \quad (3.19)$$

und der Spannungstensor lautet

$$\sigma_{ij} = P\delta_{ij} - 2\eta_0 A_{ij} \quad (3.20)$$

(wegen der Inkompressibilität gilt  $A_{ij}^0 = A_{ij}$ ). Da  $\sigma_{ij}$  symmetrisch ist, haben wir insgesamt zehn Gleichungen für die zehn Unbekannten  $v_i$ ,  $\sigma_{ij}$  und  $P$ . Um das Problem für einen konkreten Fall zu lösen, benötigen wir zusätzlich noch Randbedingungen.

Die Idee, die den rheologischen Modellen zugrunde liegt [2, 3], ist nun die folgende: Da Massen- und Impulserhaltung zweifelsohne auch für ein polymeres Fluid gelten, behält man die Gleichungen (3.18) und (3.19) bei, allerdings ist offensichtlich Gl.(3.20) keine gültige Relation mehr [35]. Ziel der rheologischen Modellbildung ist es daher, eine Gleichung für  $\sigma_{ij}$  zu finden, die den Spannungstensor mit den kinematischen Größen, also im Allgemeinen mit der elastischen Verzerrung und dem Geschwindigkeitsgradienten verknüpft und dabei die rheologischen Eigenschaften des

Fluids möglichst gut wiedergibt. Eine solche Beziehung wird konstitutive Gleichung genannt [2]. Die allgemeine Struktur einer solchen Gleichung ist  $\sigma_{ij} = P\delta_{ij} + \sigma'_{ij}$ , wobei nur der Beitrag  $\sigma'_{ij}$  von den kinematischen Größen abhängt, da eine isotrope Kompression, vorgegeben durch  $P$ , in einem inkompressiblen Fluid die Verformung nicht ändert [35]. Leider sind die Methoden zur Bestimmung einer solchen Gleichung nicht eindeutig, und so gibt es eine große Anzahl verschiedener Gleichungen, die unterschiedliche Stärken und Schwächen besitzen [3]. Die üblichen Vorgehensweisen lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen. Zum einen wird die makroskopische Kontinuumstheorie als Ausgangspunkt verwendet, wobei vor allem Transformationseigenschaften ausgenutzt werden, um die Struktur der konstitutiven Gleichung zu erhalten. Mit diesen Methoden werden wir uns im Folgenden befassen. Zum anderen kann man aber auch aus mikroskopischen Modellen Schlussfolgerungen auf makroskopische konstitutive Gleichungen ziehen [34, 36].

Wenden wir uns nun konkret einzelnen rheologischen Modellen zu. Die erste Idee für eine konstitutive Gleichung zur Beschreibung viskoelastischer Fluide stammt von J.C. Maxwell. Sein Ansatz bestand darin, dass er Newtons und Hookes Gesetze empirisch miteinander verknüpfte. Wir formulieren seine Gleichung zunächst für die einfache Schergeometrie aus Abbildung 2.1. Mit  $\sigma_{xy} = -\eta_0\dot{\gamma}$  und  $\sigma_{xy} = -G\gamma$  (siehe die Kapitel 2.2 und 3.2.3) lautet die empirische Beziehung [3]

$$\sigma_{xy} + \frac{\eta_0}{G} \dot{\sigma}_{xy} = -\eta_0\dot{\gamma}. \quad (3.21)$$

Aufgrund seiner Konstruktion kann dieses Modell nur für kleine Scherraten angewendet werden. Eine Verallgemeinerung ergibt sich geradlinig [3]:

$$\sigma'_{ij} + \tau_1 \dot{\sigma}'_{ij} = -2\eta_0 A_{ij} \quad (3.22)$$

Diese konstitutive Gleichung ist im Gegensatz zur Newtonschen Form eine Differentialgleichung und besitzt zwei Materialparameter. Das Verhältnis  $\eta_0/G = \tau_1$  definiert eine charakteristische Zeitskala;  $\tau_1$  wird Relaxationszeit genannt [3]. Das Maxwell-Modell ist ein sehr einfaches Modell, das viele wichtige Effekte nicht beschreiben kann [3], es bietet aber dennoch einen interessanten Einblick in die Struktur der rheologischen Beschreibung viskoelastischer Fluide. Dazu werfen wir einen Blick auf die Integraldarstellung von Gl.(3.22) [3]:

$$\sigma'_{ij}(t) = - \int_{-\infty}^t \left( 2G e^{-\frac{t-t'}{\tau_1}} \right) A_{ij}(t') dt' \quad (3.23)$$

Wir können also den Spannungstensor berechnen, wenn wir wissen, wie der Tensor  $A_{ij}$  zu jeden beliebigen Zeitpunkt vor  $t$  aussah, die Darstellung ist somit zeitlich nichtlokal. Die Flüssigkeit hat ein „Gedächtnis“, ausgedrückt durch den Relaxationsmodul  $G(t-t') = 2G \exp[-(t-t')/\tau_1]$ . An seiner Form erkennt man, dass die

Erinnerung umso schlechter wird, je weiter man in der Zeit zurückgeht, d.h. je weiter  $t'$  von  $t$  entfernt ist. Dieses Konzept der „fading memory“ ist ein zentraler Aspekt der rheologischen Theorie viskoelastischer Fluide und zeigt den großen Unterschied zu Newtonschen Flüssigkeiten, bei denen die Spannung aus  $A_{ij}$  ohne Kenntnis der Vorgeschichte berechnet werden kann.

Die Darstellung (3.23) lässt sich für einen unbestimmten Relaxationsmodul allgemein schreiben als

$$\sigma'_{ij}(t) = - \int_{-\infty}^t G(t-t') A_{ij}(t') dt' ; \quad (3.24)$$

Modelle mit konstitutiven Gleichungen dieser Struktur nennt man linear viskoelastische Modelle [3]. Man kann weitere Modelle dieser Art finden, wenn man Gl.(3.22) mit höheren partiellen Zeitableitungen von  $\sigma'_{ij}$  und  $A_{ij}$  erweitert. So erhält man beispielsweise das Jeffreys-Modell [3]:

$$\sigma'_{ij} + \tau_1 \dot{\sigma}'_{ij} = -2\eta_0 (A_{ij} + \tau_2 \dot{A}_{ij}) \quad (3.25)$$

Es erweitert das Maxwell-Modell um einen Beitrag der ersten Zeitableitung von  $A_{ij}$  und führt einen weiteren Parameter, die Retardationszeit  $\tau_2$  ein.

Alle bisher betrachteten Differentialgleichungen sind linear. Da jedoch der Tensor  $A_{ij}$  bei einer Scherströmung nur Nichtdiagonalelemente besitzt, können Normalspannungsdifferenzen nur über nichtlineare Gleichungen beschrieben werden. Um nun bessere konstitutive Gleichungen zu entwickeln, wurden im Laufe der Zeit Kriterien konstruiert, die die „Zulässigkeit“ eines rheologischen Modells klären [3]. Ein für die Rheologie wegweisendes Prinzip wurde 1950 von J.G. Oldroyd vorgestellt [37]. Er betrachtete ein so genanntes konvektives Koordinatensystem, d.h. ein krummliniges Koordinatensystem, das so gewählt wird, dass jedes Fluidteilchen in ihm zeitunabhängige Koordinaten besitzt. Damit nun eine Gleichung zulässig ist, müssen bestimmte Invarianz- und Transformationseigenschaften bezüglich dieses und des ortsfesten Systems erfüllt werden. Wir wollen diese Kriterien nicht im Einzelnen betrachten (für Details siehe beispielsweise [3], [35] und [37]), aber dennoch auf ein wichtiges Ergebnis hinweisen. So lässt sich beispielsweise eine lineare konstitutive Gleichung auf zulässige Weise formulieren, wenn man die ersten Zeitableitungen der symmetrischen Tensoren  $\sigma'_{ij}$  und  $A_{ij}$  in der Form

$$\frac{D_-}{Dt} \sigma'_{ij} = \dot{\sigma}'_{ij} + v_k \nabla_k \sigma'_{ij} - \sigma'_{ik} \nabla_k v_j - \sigma'_{jk} \nabla_k v_i \quad (3.26)$$

$$\frac{D_-}{Dt} A_{ij} = \dot{A}_{ij} + v_k \nabla_k A_{ij} - A_{ik} \nabla_k v_j - A_{jk} \nabla_k v_i \quad (3.27)$$

darstellt. Diese Ableitung wird kontravariant konvektiv genannt [3]. Man kann nun zum Beispiel im Jeffreys-Modell, Gleichung (3.25), die partiellen Zeitableitungen

durch die obige Ableitung ersetzen und zeigen, dass die so gewonnene konstitutive Gleichung die Oldroydschen Kriterien erfüllt [3]. Auf diese Weise erhält man das so genannte Oldroyd-B-Modell [37]:

$$\sigma'_{ij} + \tau_1 \frac{D_-}{Dt} \sigma'_{ij} = -2\eta_0 \left( A_{ij} + \tau_2 \frac{D_-}{Dt} A_{ij} \right) \quad (3.28)$$

Die Gleichung ist im Gegensatz zu Gl.(3.25) nichtlinear. Diese Methode ist allerdings nicht die einzige Möglichkeit, das Jeffreys-Modell zu verallgemeinern. So kann man einen weiteren Typ von Ableitung in der Form

$$\frac{D_+}{Dt} \sigma'_{ij} = \dot{\sigma}'_{ij} + v_k \nabla_k \sigma'_{ij} + \sigma'_{kj} \nabla_i v_k + \sigma'_{ik} \nabla_j v_k, \quad (3.29)$$

entsprechend für  $A_{ij}$ , einführen. Diese Art wird kovariant konvektiv genannt [3]. Das Modell, dass man mit dieser Ableitung aus dem Jeffreys-Modell gewinnt, heißt Oldroyd-A-Modell,

$$\sigma'_{ij} + \tau_1 \frac{D_+}{Dt} \sigma'_{ij} = -2\eta_0 \left( A_{ij} + \tau_2 \frac{D_+}{Dt} A_{ij} \right) \quad (3.30)$$

und erfüllt ebenfalls die Oldroyd-Kriterien. Aus Sicht der Herleitung dieser beiden Modelle ist nicht klar, welches von beiden das Bessere ist [3]; an dieser Stelle muss man Messergebnisse und mikroskopische Modelle zu Rate ziehen. Wenden wir zum Beispiel die beiden Gleichungen auf eine stationäre Scherströmung an, um die Materialfunktionen  $\eta$ ,  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  zu berechnen, finden wir  $\eta^A = \eta^B = \eta_0$  und  $\Psi_1^A = \Psi_1^B$ , der Unterschied der Modelle offenbart sich demnach erst bei  $\Psi_2$ . Im Oldroyd-A-Modell ist der zweite Normalspannungskoeffizient  $\Psi_2^A = -\Psi_1^A$ , während man mit Oldroyd-B  $\Psi_2^B = 0$  findet [3]. Da Experimente auf eine Relation der Form  $\Psi_2 \approx -0.1\Psi_1$  hinweisen (siehe Abschnitt 3.2.2), scheint Gleichung (3.28) das zu bevorzugende Modell zu sein.

Die Nichtlinearitäten dieser beiden Modelle stammen vollständig aus den konvektiven Ableitungen. J.G. Oldroyd verallgemeinerte das B-Modell, indem er weitere Nichtlinearitäten bezüglich  $A_{ij}$  ergänzte [35, 38]:

$$\begin{aligned} \sigma'_{ij} + \tau_1 \frac{D_-}{Dt} \sigma'_{ij} + \tau_3 \left( A_{ik} \sigma'_{kj} + \sigma'_{ik} A_{kj} \right) + \tau_5 \sigma'_{kk} A_{ij} + \tau_6 \sigma'_{kl} A_{kl} \delta_{ij} \\ = -2\eta_0 \left( A_{ij} + \tau_2 \frac{D_-}{Dt} A_{ij} + \tau_4 A_{ik} A_{kj} + \tau_7 A_{kl} A_{kl} \delta_{ij} \right) \end{aligned} \quad (3.31)$$

Dieses Modell heißt aus nahe liegenden Gründen Oldroyd-8-Konstanten-Modell. Es besitzt zwar einige Mängel bezüglich einer quantitativen Beschreibung von Messergebnissen, hat aber dennoch große Bedeutung, da es gute qualitative Resultate liefert, wenn seine acht Parameter diverse Bedingungen erfüllen [3, 35, 38]. Einen

etwas anderen Weg beschrift H. Giesekus, der das Oldroyd-B-Modell um einen quadratischen Term in  $\sigma'_{ij}$  ergänzte [3].

Die bisher vorgestellten Modelle haben alle die Gestalt von Differentialgleichungen, es gibt jedoch auch kompliziertere Ansätze, die zu Integral- oder gar Integrodifferentialgleichungen führen [3]. Wir wollen nun eine Möglichkeit vorstellen, wie man das linear viskoelastische Modell, Gl.(3.24), das nur für kleine Verzerrungen gilt, auf allgemeine Verzerrungen erweitern kann. Zunächst müssen wir jedoch einen genaueren Blick auf die kinematische Definition der Verzerrung werfen, die in diesen Modellen eine Rolle spielt. Dazu betrachten wir ein bestimmtes Fluidpartikel, das sich zur Zeit  $t$  am Ort  $\mathbf{r}$  befindet. Zu einem früheren Zeitpunkt  $t'$  befand sich dieses Teilchen am Ort  $\mathbf{a}$ . Eine Verzerrung definiert man nun, indem man betrachtet, wie sich der Abstand zweier benachbarter Fluidteilchen zu den Zeiten  $t$  und  $t'$  unterscheidet [2]:

$$da^2 = C_{ij} dr_i dr_j \quad (3.32)$$

Der so genannte Cauchy-Verzerrungstensor  $C_{ij}$  lautet demnach

$$C_{ij}(\mathbf{r}, t, t') = \nabla_i a_k \nabla_j a_k . \quad (3.33)$$

Offensichtlich ist  $C_{ij}$  symmetrisch. Im unverzerrten Zustand ist  $C_{ij} = \delta_{ij}$ ; diese Beziehung gilt ebenso bei  $t = t'$ . Für ein inkompressibles Fluid ist die Determinante von  $C_{ij}$  identisch Eins [2]. Im Gegensatz zum Geschwindigkeitsfeld  $v_i(\mathbf{r}, t)$  ist diese Verzerrung nicht nur eine Funktion des Orts  $\mathbf{r}$  und der Zeit  $t$ , sondern auch eine Funktion der früheren Zeiten  $t'$ . Für die Zeitableitung von  $C_{ij}$  nach  $t'$  finden wir den folgenden interessanten Zusammenhang [2]:

$$\left. \frac{\partial C_{ij}}{\partial t'} \right|_{t'=t} = \nabla_i v_j + \nabla_j v_i = 2A_{ij} \quad (3.34)$$

Die kinematischen Größen  $A_{ij}$  und  $C_{ij}$  sind also nicht unabhängig voneinander, sondern über Gl.(3.34) direkt miteinander verknüpft. Schließlich können wir noch eine Verzerrung definieren, die die Eigenschaft hat, dass sie bei kleinen Deformationen eine kleine Größe ist. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten [3]:

$$dr^2 - da^2 = 2U_{ij}^r dr_i dr_j = 2U_{ij}^a da_i da_j \quad (3.35)$$

Damit sind

$$U_{ij}^r = \frac{1}{2} (\delta_{ij} - C_{ij}) \quad \text{und} \quad U_{ij}^a = \frac{1}{2} (C_{ij}^{-1} - \delta_{ij}) , \quad (3.36)$$

wobei  $C_{ij}^{-1}$  die Inverse von  $C_{ij}$  ist.  $U_{ij}^r$  und  $U_{ij}^a$  sind ebenfalls symmetrisch und im unverzerrten Fall identisch Null. Linearisiert sind beide Verzerrungen gleich; im Beispiel einer stationären Scherströmung entsprechen sie gerade der Größe  $\gamma$  aus Abschnitt

3.2.3. Es ist zu beachten, dass diese Verzerrungen nicht unbedingt elastisch sind; diese Größen sind auch für Newtonsche Fluide definiert und nicht unbedingt gleich Null [3]. Elastische Bedeutung erhalten sie erst, wenn sie explizit zum Spannungstensor beitragen.

Man kann nun mit den oben eingeführten Verzerrungen eine Verallgemeinerung der linearen Viskoelastizität, Gl.(3.24), vornehmen. Dazu benötigt man zwei Schritte: Zunächst kann man Gl.(3.24) mittels partieller Integration in ein Integral über die lineare Verzerrung überführen [3], und dann die lineare durch die allgemeine nichtlineare Verzerrung ersetzen. Das führt zu einer so genannten quasilinearen Darstellung:

$$\sigma'_{ij} = \int_{-\infty}^t M(t-t') U_{ij}^a(t, t') dt' \quad (3.37)$$

$M(t-t')$  heißt Gedächtnisfunktion. Im Zusammenhang mit diesem Modell spricht man von einer „Lodge rubberlike liquid“ [3, 39]. Auf diese Weise können auch Normalspannungsdifferenzen beschrieben werden. Rein strukturell ist es natürlich auch möglich, den Tensor  $U_{ij}^r$  zu verwenden, Vergleiche mit mikroskopischen Theorien und Experimenten lassen jedoch Gl.(3.37) als die passendere Form erscheinen [3]. Ausgehend von diesem Modell gibt es eine Reihe von Weiterentwicklungen, die sowohl  $U_{ij}^a$  als auch  $U_{ij}^r$  verwenden, so zum Beispiel das K-BKZ-Modell, benannt nach A. Kaye, B. Bernstein, E. Kearsley und L. Zapas [3], oder das Wagner-Modell [2]. Eine weiter gehende Diskussion dieser Modelle würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Zusammenfassend können wir sagen, dass man in der Rheologie über eine stattliche Anzahl verschiedenster kunstvoll kreierter konstitutiver Gleichungen verfügt, die für die Anwendung auf verschiedene technische Probleme äußerst nützlich sind. Diese Modelle entstehen durch ein Zusammenspiel von Kontinuumsmechanik und mikroskopischer Modellierung und Messergebnissen. Für einen Physiker sind allerdings verschiedene Aspekte der rheologischen Vorgehensweise nicht ganz befriedigend. So haben wir bereits gesehen, dass diese Modelle zeitlich nichtlokal sind. Es reicht also nicht aus, zu einem festen Zeitpunkt die Strömung zu kennen, um die Spannungen im Fluid zu bestimmen, sondern man benötigt darüber hinaus Informationen über die Strömungsgeschichte. Ein weiterer wichtiger Punkt liegt darin, dass die Energieerhaltung zwar als wichtiges Prinzip angesehen wird, aber in der Regel nicht explizit in die Herleitung eingeht [2]. Das Gleiche gilt für den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, der besagt, dass die Entropie in einem abgeschlossenen System nicht abnehmen kann [40]. Es ist daher von großem Interesse, einen alternativen theoretischen Zugang zu finden, bei dem die genannten Schwächen nicht auftreten. Im nächsten Kapitel werden wir die hydrodynamische Vorgehensweise vorstellen, die sich als rein lokale Theorie erweisen wird und unter anderem auf Erhaltungssätzen und dem zweiten Hauptsatz aufgebaut wird.

# Kapitel 4

## Die hydrodynamische Theorie

Ziel dieses Kapitels ist es, das hydrodynamische Modell für polymere Fluide vorzustellen. Dazu diskutieren wir zunächst in Abschnitt 4.1 die allgemeinen Grundlagen der Hydrodynamik und ihren Gültigkeitsbereich, und stellen das generelle Vorgehen am Beispiel der Newtonschen Fluide vor. In Abschnitt 4.2 schließlich zeigen wir, wie man das Vorgehen modifizieren muss, um polymere Fluide zu beschreiben. Dabei gehen wir auch auf die Unterschiede zwischen der hydrodynamischen Theorie und den rheologischen Modellen ein.

### 4.1 Die Hydrodynamik Newtonscher Fluide

Betrachten wir die mikroskopische Struktur eines kondensiertes Systems, dann finden wir eine sehr große Anzahl von Freiheitsgraden, typischerweise etwa  $10^{23}$ , deren Moden nach einer äußeren Störung des Systems auf unterschiedlichen Zeitskalen relaxieren [4]. Dabei zeigt sich, dass es in der Regel einige wenige Freiheitsgrade gibt, die deutlich langsamer relaxieren als alle anderen [6]. Für eine makroskopische Betrachtung reicht es aus, nur diese langsamen Freiheitsgrade mitzunehmen und anzunehmen, dass alle anderen zu jeder Zeit ihren Gleichgewichtszustand bereits erreicht haben. Wir wollen in diesem Sinne unter einer hydrodynamischen Variable eine Größe verstehen, die umso langsamer relaxiert, je räumlich ausgedehnter die Störung ist; im Grenzfall einer räumlich homogenen Störung ist die Relaxationszeit unendlich. Für die zugehörige Dispersionsrelation  $\omega = \omega(k)$  mit der Frequenz  $\omega$  und der Wellenzahl  $k$  bedeutet das [6]

$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega(k) = 0. \quad (4.1)$$

Wir haben bereits erwähnt, dass die Thermodynamik eine wichtige Grundlage der Hydrodynamik ist. Die Thermodynamik beschreibt nun aber die Physik eines Gleichgewichts, während die allgemeine Strömung einer Flüssigkeit sicher keinen

Gleichgewichtsstand darstellt. Wir lösen dieses scheinbare Dilemma, indem wir den Begriff des *lokalen* Gleichgewichts einführen [41]. Wir nehmen an, dass sich das kondensierte System in einer infinitesimal kleinen Umgebung eines beliebigen Ortes  $\mathbf{r}$  im thermodynamischen Gleichgewicht befindet; dabei können an verschiedenen Orten die Gleichgewichte verschieden aussehen. Ein *globales* Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn zusätzlich globale Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sind. Der Unterschied zwischen den lokalen Gleichgewichten wird dabei nur von den hydrodynamischen Variablen beschrieben, da ja alle anderen Moden bereits relaxiert sind. An diesem Bild können wir nun den Gültigkeitsbereich der Theorie ausmachen. Betrachten wir zunächst die Zeitskala: Es ist klar, dass die Theorie nur auf einer Zeitskala gelten kann, auf der die lokalen Gleichgewichte erreicht sind:

$$\omega \tau_{lg} \ll 1 \quad (4.2)$$

$\tau_{lg}$  ist dabei die charakteristische Zeit, in der sich ein lokales Gleichgewicht eingestellt hat und  $\omega^{-1}$  die Zeitskala, auf der die Theorie angewendet werden kann. Für die Längenskala gilt entsprechend

$$k r_{lg} \ll 1. \quad (4.3)$$

Dieses Kriterium ist uns bereits in Kapitel 2 bei der Einführung des Begriffs eines Fluidteilchens begegnet.  $r_{lg}$  ist die typische Abmessung eines Volumenelements, das groß genug ist, dass darin sinnvoll ein makroskopisches lokales Gleichgewicht definiert werden kann. Relativ zum gesamten System muss dieses Volumenelement andererseits auch infinitesimal klein sein, damit wir von einem Kontinuum sprechen können. Die charakteristische Längenskala einer durch die Hydrodynamik beschreibbaren Störung,  $k^{-1}$ , ist also viel größer als  $r_{lg}$ .

Der erste Schritt zur Konstruktion einer hydrodynamischen Theorie besteht darin, die hydrodynamischen Variablen des betrachteten kondensierten Systems zu identifizieren [4]. Betrachten wir dazu zunächst ein Beispiel: In Kapitel 2 haben wir gesehen, dass die Massendichte  $\rho$  die Kontinuitätsgleichung (2.1) erfüllen muss, damit die Erhaltung der Masse gewährleistet ist. Eine Fouriertransformation von Gl.(2.1) zeigt nun, dass die zugehörige Dispersionsrelation die Bedingung (4.1) erfüllt, die Massendichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  ist also eine hydrodynamische Variable. Allgemein lässt sich sagen, dass Größen, die eine Kontinuitätsgleichung erfüllen, also die Dichten von Erhaltungsgrößen, hydrodynamische Variablen sind [6]. Auf diese Weise finden wir direkt fünf Variablen, nämlich die schon erwähnte Massendichte  $\rho$ , die Impulsdichte  $g_i$  und die Energiedichte  $\varepsilon$ . Sie erfüllen die folgenden fünf Kontinuitätsgleichungen [4]:

$$\dot{\rho} + \nabla_k j_k = 0 \quad (4.4)$$

$$\dot{g}_i + \nabla_k \Pi_{ki} = 0 \quad (4.5)$$

$$\dot{\varepsilon} + \nabla_k Q_k = 0 \quad (4.6)$$

$j_i$  heißt Massenstromdichte,  $\Pi_{ij}$  ist die Impulsstromdichte und  $Q_i$  die Energiestromdichte. Es gibt jedoch noch zwei weitere Erhaltungssätze, die wir dabei nicht berücksichtigt haben, nämlich die Booster- und die Drehimpulserhaltung [42]. Werfen wir einen Blick auf die Boosterdichte  $b_i = \rho r_i - g_i t$  und die Drehimpulsdichte  $l_i = (\mathbf{r} \times \mathbf{g})_i$ , dann sehen wir, dass diese Größen die schon eingeführten Variablen  $\rho$  und  $g_i$  mit dem Ort und der Zeit verknüpfen. Man braucht sie nicht zusätzlich als Variablen mitzunehmen; vielmehr kann man zeigen [4, 42], dass Booster- bzw. Drehimpulserhaltung automatisch erfüllt sind, wenn  $j_i \equiv g_i$  gilt, bzw.  $\Pi_{ij}$  symmetrisch ist. Die Impulsdichte ist deshalb sowohl Variable als auch Stromdichte.

Eine wichtige Eigenschaft, die die hydrodynamische Theorie durch ihre Konstruktion erhält, ist die Lokalität. Kennt man an einem bestimmten Ort  $\mathbf{r}$  zu einem festen Zeitpunkt  $t$  alle Variablen, so sind alle anderen physikalischen Größen an dieser Stelle zu diesem Zeitpunkt bestimmt und man benötigt keine Informationen über andere Orte und Zeitpunkte. Will man allerdings diese Größen konkret berechnen, so stellt sich das Problem, dass man dazu Informationen über die phänomenologische Abhängigkeit der Energiedichte von den Variablen benötigt, über die man in der Regel nicht verfügt. Wir werden später ausführlich auf diesen Punkt zurückkommen.

Mit den fünf oben genannten Variablen haben wir schon alle Freiheitsgrade der Newtonschen Fluide gefunden. Tatsächlich findet man in solchen Flüssigkeiten fünf Moden, von denen zwei propagieren und drei diffusiv sind [4]. Für das lokale Gleichgewicht können wir schreiben:

$$d\varepsilon = Tds + \mu d\rho + v_i dg_i \quad (4.7)$$

Dabei tritt nun auch die Entropiedichte  $s$  in Erscheinung. In dieser Darstellung haben wir  $s$  statt  $\varepsilon$  als Variable verwendet,  $\varepsilon$  ist damit eine Funktion von  $s$ ,  $\rho$  und  $g_i$ . Die konjugierten Größen sind die Temperatur  $T$  und das chemische Potential  $\mu$ , die konjugierte Variable von  $g_i$  ist gerade die Geschwindigkeit  $v_i$ . Außerdem gilt aufgrund der Galilei-Invarianz für die Impulsdichte

$$g_i = \rho v_i . \quad (4.8)$$

Für die Entropiedichte  $s$  lässt sich ebenfalls eine Bewegungsgleichung aufstellen, die allerdings keine Kontinuitätsgleichung ist [41]; man spricht vielmehr von einer Bilanzgleichung:

$$\dot{s} + \nabla_k f_k = \frac{R}{T} \quad (4.9)$$

Betrachten wir zunächst  $R = 0$ . In diesem Fall ist die Entropie erhalten, und das System verhält sich reversibel.  $s$  kann sich lokal ändern, indem Entropie über den Strom  $f_i$  entweder zu- oder abfließt. Ist  $R \neq 0$ , dann kann sich  $s$  zusätzlich auch ohne einen Strom  $f_k$  ändern. Da die Entropie in einem abgeschlossenen System gemäß dem zweiten Hauptsatz aber nicht kleiner werden kann, gilt grundsätzlich

$$R \geq 0 . \quad (4.10)$$

$R$  heißt Entropieproduktion. Prozesse, bei denen  $R$  größer als Null ist, werden irreversibel oder dissipativ genannt.

Als nächstes führen wir den Druck  $P$  ein. Nach der Duhem-Gibbs-Relation [40] gilt:

$$P = -\varepsilon + Ts + \mu\rho + v_i g_i \quad (4.11)$$

Mit Gl.(4.7) und (4.11) erhalten wir eine nützliche Beziehung, die den Druckgradienten mit den Gradienten der konjugierten Variablen verknüpft:

$$\nabla_i P = s\nabla_i T + \rho\nabla_i \mu + g_k \nabla_i v_k \quad (4.12)$$

Wir haben mit (4.4)-(4.6) bereits fünf Bewegungsgleichungen für die fünf Variablen gefunden, allerdings können wir sie noch nicht für konkrete Beispiele lösen, weil wir nicht wissen, wie die Ströme aussehen. Wir wollen daher im nächsten Schritt die Form der Stromdichten bestimmen. Dazu nutzen wir zunächst aus, dass die Ströme derart beschaffen sind, dass sie versuchen, ein globales Gleichgewicht herzustellen. Das System befindet sich dann in einem globalen Gleichgewicht, wenn die folgenden Gleichgewichtsbedingungen überall lokal erfüllt sind [42]:

$$\nabla_i T = 0, \quad \nabla_i \mu + \dot{v}_i = 0, \quad A_{ij} \equiv \frac{1}{2} (\nabla_i v_j + \nabla_j v_i) = 0 \quad (4.13)$$

Besondere Erwähnung verdient die Bedingung  $A_{ij} = 0$ . Sie sagt aus, dass lediglich der symmetrisierte Geschwindigkeitsgradient verschwinden muss; der antisymmetrische Anteil, ausgedrückt durch die Vortizität  $\Omega_i = 1/2 (\nabla \times \mathbf{v})_i$ , kann auch im Gleichgewicht verschieden von Null sein. Das ist der Fall, wenn die Flüssigkeit rotiert.

Sind umgekehrt die Größen aus Gl.(4.13) verschieden von Null, dann wirken sie als thermodynamische Kräfte und sind für Ströme verantwortlich, die das System ins Gleichgewicht bringen. Gleichzeitig müssen sich die Ströme so verhalten, dass die Entropieproduktion nicht negativ werden kann. Um diesen Punkt zu berücksichtigen, wollen wir  $R$  berechnen. Dazu schreiben wir Gl.(4.7) in der Form

$$\dot{\varepsilon} = T\dot{s} + \mu\dot{\rho} + v_i \dot{g}_i \quad (4.14)$$

und setzen die Bewegungsgleichungen (4.4), (4.5) und (4.9) sowie Gl.(4.12) ein. Die dabei resultierende Gleichung für  $\dot{\varepsilon}$  lässt sich in die folgende Form bringen:

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon} = & -\nabla_i [Tf_i + \mu g_i + v_j (\Pi_{ij} - P\delta_{ij})] \\ & + R + (f_i - sv_i) \nabla_i T + (\Pi_{ij} - P\delta_{ij} - v_i g_j) A_{ij} . \end{aligned} \quad (4.15)$$

Die Beiträge auf der rechten Seite lassen sich neben  $R$  eindeutig in zwei Gruppen einteilen: Entweder haben wir einen Ausdruck, der sich als Divergenz schreiben lässt,

oder einen Term, der eine thermodynamische Kraft als Faktor enthält. Vergleichen wir dieses Resultat mit Gleichung (4.6), dann können wir die Energiestromdichte und die Entropieproduktion identifizieren:

$$R = -(f_i - sv_i) \nabla_i T - (\Pi_{ij} - P\delta_{ij} - v_i g_j) A_{ij} \quad (4.16)$$

$$Q_i = T f_i + \mu g_i + v_j (\Pi_{ij} - P\delta_{ij}) \quad (4.17)$$

Daran sehen wir, dass die thermodynamischen Kräfte für die Entropieproduktion verantwortlich sind; im Gleichgewicht ist  $R = 0$ . Andererseits tragen nur dissipative Anteile der Ströme zur Entropieproduktion bei, wir können also schreiben:

$$R = f_i^D \nabla_i T + \Pi_{ij}^D A_{ij} \quad (4.18)$$

Das bedeutet umgekehrt, dass wir aus Gl.(4.16) die reversiblen Anteile der Stromdichten ablesen können:

$$f_i = sv_i - f_i^D \quad (4.19)$$

$$\Pi_{ij} = P\delta_{ij} + \rho v_i v_j - \Pi_{ij}^D \quad (4.20)$$

Da die Impulsdichte  $g_i$  sowohl Stromdichte als auch Variable ist, kann sie keinen dissipativen Anteil haben und taucht daher ebensowenig in  $R$  auf wie die thermodynamische Kraft  $\nabla_i \mu + \dot{v}_i$ .

Schließlich bleibt uns noch die Bestimmung der dissipativen Stromdichten. Da sie im Gleichgewicht verschwinden müssen, ist der einfachste Ansatz eine Entwicklung nach den in der Entropiebilanz vorkommenden thermodynamischen Kräften:

$$f_i^D = \kappa_{ij} \nabla_j T \quad (4.21)$$

$$\Pi_{ij}^D = \eta_{ijkl} A_{kl} \quad (4.22)$$

Kreuzterme, d.h. eine Abhängigkeit der Entropiestromdichte von  $A_{ij}$  bzw. der Impulsstromdichte von  $\nabla_j T$  sind nicht zulässig [4]. Das liegt daran, dass es in einem isotropen System nicht möglich ist,  $A_{ij}$  und  $\nabla_i T$  so zu koppeln, dass sie in der Entropieproduktion einen skalaren Beitrag liefern. Für ein isotropes Medium lassen sich die beiden Materialtensoren  $\kappa_{ij}$  und  $\eta_{ijkl}$  aus der Symmetrie bestimmen:

$$f_i^D = \kappa \nabla_i T \quad (4.23)$$

$$\Pi_{ij}^D = 2\eta_0 A_{ij}^0 + \nu A_{kk} \delta_{ij} \quad (4.24)$$

Die Bestimmung der irreversiblen Ströme gelingt uns also zu dem Preis, dass wir drei Materialparameter einführen müssen, über deren Größenordnung wir a priori keine Angaben machen können.  $\kappa$  beschreibt die Wärmeleitfähigkeit, die Viskositäten  $\eta_0$  und  $\nu$  kennen wir bereits aus Kapitel 2. Diese Koeffizienten hängen im Allgemeinen

von den skalaren Invarianten des Systems wie der Temperatur  $T$  und dem Druck  $P$  ab [6], aber *nicht* von den thermodynamischen Kräften; anderenfalls würde dadurch unsere Herleitung verwässert. Setzen wir die Entwicklungen in die Entropiebilanz (4.18) ein, ergibt sich

$$R = \kappa (\nabla_i T)^2 + 2\eta_0 (A_{ij}^0)^2 + \nu (A_{kk})^2 . \quad (4.25)$$

Da  $R$  nicht negativ werden kann, erhalten wir für die Materialparameter zwangsläufig die Bedingungen:

$$\kappa > 0 , \quad \eta_0 > 0 , \quad \nu > 0 \quad (4.26)$$

Fassen wir die Resultate dieses Abschnitt noch einmal kurz zusammen. Wir haben nun ein System von Gleichungen zur Verfügung, mit dem wir das makroskopische Verhalten eines kompressiblen, isotropen Newtonschen Fluids beschreiben können. Dies sind die Bewegungsgleichungen für die Größen  $\rho$ ,  $g_i$ ,  $\varepsilon$  und  $s$ , Gl.(4.4)-(4.6) und Gl.(4.9), die darin vorkommenden Stromdichten lauten:

$$g_i = \rho v_i \quad (4.27)$$

$$\Pi_{ij} = P\delta_{ij} + \rho v_i v_j - 2\eta_0 A_{ij}^0 - \nu A_{kk} \delta_{ij} \quad (4.28)$$

$$f_i = s v_i - \kappa \nabla_i T \quad (4.29)$$

$$Q_i = (\varepsilon + P) v_i - \kappa T \nabla_i T - (2\eta_0 A_{ij}^0 + \nu A_{kk} \delta_{ij}) v_j \quad (4.30)$$

Die Entropieproduktion ist durch Gl.(4.25) gegeben. Für ein isothermes, inkompressibles Newtonsches Fluid reduzieren sich diese Gleichungen auf die Inkompressibilitätsbedingung (2.6) und die Navier-Stokes-Gleichung (2.7) aus 2.1.

## 4.2 Die Hydrodynamik polymerer Fluide

Wie wir schon gesehen haben, reichen die Bewegungsgleichungen für einfache Fluide nicht aus, um die charakteristischen Fließeigenschaften isotroper polymerer Fluide zu beschreiben. Generell liegt der Schlüssel zur Erweiterung der im vorigen Abschnitt vorgestellten Methode in der Wahl der Variablen. Neben den Dichten der Erhaltungsgrößen gibt es allgemein noch zwei weitere Typen, nämlich zum einen Variablen, die gebrochene kontinuierliche Symmetrien beschreiben, und zum anderen makroskopische langsame Variablen [6]. Spontane Symmetriebrechungen spielen beispielsweise bei nematischen Flüssigkristallen eine Rolle [4] und führen zu hydrodynamischen Variablen, da für sie Gleichung (4.1) erfüllt ist [6]. Einen anderen Ursprung besitzt der zweite Variablentyp. Betrachten wir noch einmal die Bedingung (4.2) für die Gültigkeit der hydrodynamischen Theorie. Es kann nun in einigen Systemen vorkommen, dass die Zeit  $\tau_{gl}$ , in der das lokale Gleichgewicht erreicht wird, so groß ist, dass sie die Anwendbarkeit der Theorie auf sehr kleine Frequenzen

einschränkt. In diesem Fall kann man sich so behelfen, dass man die Variable, deren Relaxation für  $\tau_{\text{gl}}$  verantwortlich ist, in die hydrodynamische Theorie mit aufnimmt. Diese Variable erfüllt nicht die Beziehung (4.1) und ist damit nicht hydrodynamisch; man spricht dann von einer makroskopischen Variablen [6]. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass für die Bedingung zum Erreichen eines lokalen Gleichgewichts (4.2) die nächst langsamere Zeitskala  $\tau'_{\text{gl}}$  verantwortlich ist, die dann um Größenordnungen kleiner sein kann als  $\tau_{\text{gl}}$ .

Welche zusätzlichen Variablen brauchen wir nun, um die Hydrodynamik Newtonscher Fluide auf polymere Fluide zu erweitern? Die Grundidee, die uns zu diesem Ziel führt, basiert auf der in 3.2.3 beschriebenen linearen Viskoelastizität. Wir beginnen daher zunächst mit einem Blick auf die Hydrodynamik isotroper elastischer Festkörper und suchen dann nach einer Möglichkeit, die Viskoelastizität in das Modell zu integrieren.

Im unverzerrten Zustand eines elastischen Festkörpers ohne äußere mechanische Spannungen werde die Lage der verschiedenen körperfesten Punkte über die Koordinaten  $\mathbf{a}$  beschrieben. Wird das System nun verschoben, rotiert und verzerrt, so befindet sich im Allgemeinen der körperfeste Punkt, der vorher an der Stelle  $\mathbf{r} = \mathbf{a}$  war, nun am Ort  $\mathbf{r} \neq \mathbf{a}$ . Die Veränderung des Systems lässt sich demnach durch die eindeutige Funktion  $\mathbf{r}(\mathbf{a})$  darstellen. Diese Formulierung wird generell in der linearen Elastizitätstheorie verwendet [43], für unsere hydrodynamische Beschreibung ist sie allerdings ungeeignet, da wir die Größen als Funktionen der ortsfesten Koordinaten  $\mathbf{r}$  darstellen wollen [8]. Für uns ist daher die Umkehrung  $\mathbf{a}(\mathbf{r})$  nützlicher, da sie die Euler-Beschreibung verkörpert. Anschaulich bedeutet diese Darstellung, dass sich am Ort  $\mathbf{r}$  der körperfeste Punkt befindet, der im unverzerrten Zustand an der Stelle  $\mathbf{a}$  sitzt. Bei einer dynamischen Deformation befinden sich dann am Ort  $\mathbf{r}$  zu unterschiedlichen Zeiten unterschiedliche körperfeste Punkte mit verschiedenen  $\mathbf{a}$ .

Das Feld  $\mathbf{a}(\mathbf{r})$  beschreibt die gebrochenen Translations- und Rotationssymmetrien eines elastischen Festkörpers [44]. Das bedeutet, dass sich die Energie des Systems bei einer homogenen Translation oder Rotation nicht ändert, bei einer inhomogenen Deformation aber sehr wohl. Die drei Größen  $a_i$ , die die Verformung eines elastischen Festkörpers beschreiben, sind daher gebrochene SymmetrievARIABLEN. Bewegungsgleichungen für die  $a_i$  lassen sich aus der trivialen Eigenschaft ableiten, dass sich die Ausgangskordinaten eines körperfesten Punktes nicht mit dessen Bewegung zeitlich ändern können [44]:

$$\dot{a}_i + v_k \nabla_k a_i = 0 \quad (4.31)$$

Allgemein kann man auf der rechten Seite einen Quasistrom  $Y_i$  einführen, der eine Diffusion der Ausgangskordinaten zulässt [8, 44]. Auf diese Weise kann man den Effekt der Leerstellendiffusion [4] einbringen; für unser eigentliches Ziel der Beschreibung polymerer Fluide ist dieser Beitrag jedoch nicht weiter interessant [9]. Aus Gl.(4.31) wird deutlich, dass die  $a_i$  die Bedingung (4.1) erfüllen und damit

hydrodynamische Variablen sind.

Die Energie eines isotropen elastischen Festkörpers hängt natürlich generell von einer elastischen Verzerrung ab, ist aber translations- und rotationsinvariant. Daher ist die Energiedichte keine allgemeine Funktion von  $\mathbf{a}(\mathbf{r})$ , sondern nur von dem Anteil, der eine reine Verzerrung beschreibt. Wir extrahieren diesen aus  $\mathbf{a}(\mathbf{r})$ , indem wir den Eulerschen Verzerrungstensor  $U_{ij}$  definieren über die relative Längenänderung zweier benachbarter Punkte, d.h.  $dr^2 - da^2 = 2U_{ij}dr_i dr_j$  [8].  $U_{ij}$  lautet dann:

$$U_{ij} = \frac{1}{2} (\delta_{ij} - \nabla_i a_k \nabla_j a_k) \quad (4.32)$$

$U_{ij}$  ist offensichtlich symmetrisch und im unverzerrten Zustand mit  $\mathbf{r} = \mathbf{a}$  gleich Null. Außerdem erkennt man, dass die Diagonalelemente, und damit auch die Eigenwerte, stets kleiner als 1/2 sein müssen. Auf den ersten Blick sieht die Definition von  $U_{ij}$  wie die von  $U_{ij}^r$  in 3.4 aus, es gibt allerdings einen gravierenden Unterschied: Während  $\mathbf{a}$  hier die Koordinaten der körperfesten Punkte im unverzerrten Zustand angibt, bezieht sich  $\mathbf{a}$  in  $U_{ij}^r$  auf einen willkürlichen Zeitpunkt  $t'$ .

Eine Bewegungsgleichung für  $U_{ij}$  können wir einfach herleiten, indem wir die Bewegungsgleichung für  $a_i$ , Gl.(4.31), in die Zeitableitung der Definition des Verzerrungstensors, Gl.(4.32), einsetzen:

$$\dot{U}_{ij} + v_k \nabla_k U_{ij} - A_{ij} = -U_{kj} \nabla_i v_k - U_{ik} \nabla_j v_k \quad (4.33)$$

Sie koppelt die Verzerrung des Festkörpers an den Gradienten des Geschwindigkeitsfeldes.

Wir kommen nun zu den polymeren Fluiden zurück und berücksichtigen das linear viskoelastische Verhalten bei kleinen äußeren Störungen. Im Grenzfall kleiner Frequenzen haben wir das Verhalten eines Newtonschen Fluids, das bedeutet, dass eine elastische Verzerrung keine Rolle spielt,  $U_{ij} = 0$ . Bei sehr großen Frequenzen hingegen ist auch für Polymere eine elastische Verzerrung definiert, und die Bewegungsgleichung (4.33) wird erfüllt. Um beide Grenzfälle unter einen Hut zu bringen, bleiben uns zwei Dinge zu tun [8]:

- Wir führen die Komponenten des Verzerrungstensors als zusätzliche Variablen ein. Für ein lokales Gleichgewicht können wir dann schreiben:

$$d\varepsilon = Tds + \mu d\rho + v_i dg_i + \psi_{ij} dU_{ij} \quad (4.34)$$

Die Größe  $\psi_{ij}$  wird dabei als konjugierte Variable von  $U_{ij}$  eingeführt. Obwohl  $U_{ij}$  als symmetrische Matrix zunächst sechs unabhängige Komponenten besitzt, gewinnen wir beim elastischen Festkörper doch nur drei neue Freiheitsgrade hinzu, da sich  $U_{ij}$  aus den drei Komponenten von  $\mathbf{a}$  ableitet.

- Wir übernehmen im Wesentlichen die Bewegungsgleichung (4.33) eines elastischen Festkörpers, führen aber darüber hinaus einen Relaxationsbeitrag  $X_{ij}^D$  ein:

$$\dot{U}_{ij} + v_k \nabla_k U_{ij} - A_{ij} + U_{kj} \nabla_i v_k + U_{ik} \nabla_j v_k = X_{ij}^D \quad (4.35)$$

Der Quasistrom  $X_{ij}^D$  muss dann die Eigenschaft besitzen, dass er bei einer kleinen äußeren Störung im Grenzfall großer Frequenzen verschwindet und im Grenzfall kleiner Frequenzen so groß ist, dass  $U_{ij}$  quasi unendlich schnell in den unverzerrten Zustand relaxiert. Die Hinzunahme von  $X_{ij}^D$  hat darüber hinaus Konsequenzen für die Variable  $U_{ij}$ : Da sich die Verzerrung nun nicht mehr auf das Feld  $\mathbf{a}$  zurückführen lässt, enthält sie im Gegensatz zum elastischen Festkörper jetzt tatsächlich sechs unabhängige Komponenten und damit sechs Freiheitsgrade. Außerdem verliert  $U_{ij}$  seinen hydrodynamischen Charakter; wie wir später im Detail sehen werden, führen wir nämlich mit  $X_{ij}^D$  eine Zeitskala ein, mit der  $U_{ij}$  die Bedingung (4.1) verletzt.  $U_{ij}$  stellt also einen Typ von Variablen dar, der die eingangs vorgestellten Standardtypen mischt. Wir können beispielsweise von einer langsamen makroskopischen SymmetrievARIABLEN sprechen. Da die Komponenten  $U_{ij}$  an keinen Erhaltungssatz gebunden sind, ergeben sich die zusätzlichen globalen Gleichgewichtsbedingungen einfach aus

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial U_{ij}} = \psi_{ij} = 0 . \quad (4.36)$$

$\psi_{ij}$  stellt damit die thermodynamische Kraft dar, die das System in den unverzerrten Zustand bringen will.

Fassen wir kurz zusammen, wie nun unser Ansatz für die Hydrodynamik polymerer Fluide aussieht. Als Variablen haben wir die Massendichte  $\rho$ , die Impulsdichte  $g_i$ , die Energie- bzw. die Entropiedichte  $\varepsilon$  bzw.  $s$  und die Komponenten des Eulerschen Verzerrungstensors  $U_{ij}$ . Das lokale Gleichgewicht wird durch (4.34) charakterisiert, außerdem stehen uns die Bewegungsgleichungen (4.4)-(4.6), (4.9) und (4.35) zur Verfügung. Das globale Gleichgewicht wird durch die Bedingungen (4.13) und (4.36) charakterisiert. Was nun noch zu tun bleibt ist die Bestimmung der verschiedenen Ströme, der Entropieproduktion und des Quasistroms  $X_{ij}^D$ . Dabei gehen wir wie im vorigen Abschnitt vor und verwenden die hydrodynamische Standardprozedur. Zuvor werfen wir jedoch noch einen Blick auf den Druck  $P$  [8]:

$$P \equiv -\varepsilon + Ts + \mu\rho + v_i g_i \quad (4.37)$$

Es fällt auf, dass ein Beitrag der Form  $\psi_{ij} U_{ij}$  fehlt. Das liegt daran, dass wir den Druck in der obigen Form *definiert* haben. Diese Definition ist in einem bestimmten Rahmen willkürlich. Wir wollen  $P$  daher eher als eine Art Abkürzung betrachten,

die sich an die bekannte Duhem-Gibbs-Relation anlehnt. Für den Gradienten gilt dann

$$\nabla_i P = s \nabla_i T + \rho \nabla_i \mu + g_k \nabla_i v_k - \psi_{jk} \nabla_i U_{jk} . \quad (4.38)$$

Zur Bestimmung der Entropieproduktion starten wir mit Gl.(4.34),

$$\dot{\epsilon} = T \dot{s} + \mu \dot{\rho} + v_i \dot{g}_i + \psi_{ij} \dot{U}_{ij} , \quad (4.39)$$

und setzen die Bewegungsgleichungen (4.4),(4.5), (4.9) und (4.35) und den Druckgradienten (4.38) ein.  $\dot{\epsilon}$  lässt sich eindeutig auf die Form

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon} = & -\nabla_i [T f_i + \mu g_i + v_j (\Pi_{ij} - P \delta_{ij})] + R + (f_i - s v_i) \nabla_i T \\ & + (\Pi_{ij} - P \delta_{ij} - \rho v_i v_j + \psi_{ij} - U_{ik} \psi_{kj} - \psi_{ik} U_{kj}) A_{ij} + X_{ij}^D \psi_{ij} \end{aligned} \quad (4.40)$$

bringen. Dabei wurde ausgenutzt, dass nach wie vor  $g_i = \rho v_i$  ist, und dass aus der Rotationsinvarianz der Energiedichte die Symmetrie von  $U_{ik} \psi_{kj}$  folgt [8]. Zudem wurde  $\Pi_{ij}$  bereits symmetrisiert. Der Vergleich mit (4.6) liefert

$$\begin{aligned} R = & -(\Pi_{ij} - P \delta_{ij} - \rho v_i v_j + \psi_{ij} - U_{ik} \psi_{kj} - \psi_{ik} U_{kj}) A_{ij} \\ & - (f_i - s v_i) \nabla_i T - X_{ij}^D \psi_{ij} \end{aligned} \quad (4.41)$$

$$Q_i = T f_i + \mu g_i + v_j (\Pi_{ij} - P \delta_{ij}) \quad (4.42)$$

Zur Entropieproduktion tragen wie bisher nur dissipative Beiträge der Stromdichten bei. Wir können also  $R$  in der Form

$$R = f_i^D \nabla_i T + \Pi_{ij}^D A_{ij} - X_{ij}^D \psi_{ij} \quad (4.43)$$

schreiben und die reversiblen Beiträge von  $f_i$  und  $\Pi_{ij}$  ablesen:

$$f_i = s v_i - f_i^D \quad (4.44)$$

$$\Pi_{ij} = P \delta_{ij} + \rho v_i v_j - \psi_{ij} + U_{ik} \psi_{kj} + \psi_{ik} U_{kj} - \Pi_{ij}^D \quad (4.45)$$

Die dissipativen Stromdichten entwickeln wir wie zuvor nach den in  $R$  vorhandenen thermodynamischen Kräften. Wir erhalten auf diese Weise

$$f_i^D = \kappa_{ij} \nabla_j T \quad (4.46)$$

$$\Pi_{ij}^D = \eta_{ijkl} A_{kl} + \beta_{ijkl} \psi_{kl} \quad (4.47)$$

$$X_{ij}^D = \beta_{klij} A_{kl} - \alpha_{ijkl} \psi_{kl} \quad (4.48)$$

Wie zuvor bei den Newtonschen Fluiden sind Kreuzterme mit  $\nabla_i T$  nicht erlaubt, sehr wohl aber Kreuzterme zwischen  $A_{ij}$  und  $\psi_{ij}$ . Mit dem Auftauchen der Kopplungsparameter  $\beta_{ijkl}$  sowohl in  $\Pi_{ij}^D$  als auch in  $X_{ij}^D$  kommt die Onsager-Relation [41] ins Spiel, die hier dafür sorgt, dass in der Entropieproduktion keine Produkte von

thermodynamischen Kräften mit unterschiedlicher Zeitumkehrparität vorkommen. Nutzen wir ferner die Isotropie unseres Systems aus, finden wir:

$$f_i^D = \kappa \nabla_i T \quad (4.49)$$

$$\Pi_{ij}^D = 2\eta_\infty A_{ij}^0 + \nu A_{kk} \delta_{ij} + 2\beta_1 \psi_{ij} + \beta_2 \psi_{kk} \delta_{ij} \quad (4.50)$$

$$X_{ij}^D = 2\beta_1 A_{ij} + \beta_2 A_{kk} \delta_{ij} - 2\alpha_1 \psi_{ij}^0 - \alpha_2 \psi_{kk} \delta_{ij} \quad (4.51)$$

Die Symmetrie erlaubt also für ein isotropes polymeres Fluid insgesamt sieben Materialparameter, das sind vier mehr als bei einem Newtonschen Fluid. Um etwas über die Vorzeichen der Koeffizienten aussagen können, setzen wir die dissipativen Ströme in die Entropieproduktion ein:

$$R = \kappa (\nabla_i T)^2 + 2\eta_\infty (A_{ij}^0)^2 + \nu (A_{kk})^2 + 2\alpha_1 (\psi_{ij}^0)^2 + \alpha_2 (\psi_{kk})^2 \quad (4.52)$$

Wie gefordert tritt kein Mischterm mit  $A_{ij}$  und  $\psi_{ij}$  auf. Das bedeutet ferner, dass die Kreuzkopplungsterme streng genommen reversibel sind. Für die Vorzeichen der in  $R$  vorhandenen Parameter muss gelten:

$$\kappa > 0, \quad \eta_\infty > 0, \quad \nu > 0, \quad \alpha_1 > 0, \quad \alpha_2 > 0 \quad (4.53)$$

Über die Kreuzkopplungsparameter  $\beta_1$  und  $\beta_2$  können wir vorerst nichts aussagen.

Wir sind nun bei den Gleichungen angelangt, die die Grundlage dieser Arbeit bilden. Fassen wir sie zum Ende dieses Abschnitts kurz zusammen. Die Dynamik eines isotropen polymeren Fluids wird beschrieben mit den Bewegungsgleichungen (4.4)-(4.6), (4.9) und (4.35), wobei die darin auftretenden Ströme und Quasiströme gegeben sind durch:

$$g_i = \rho v_i \quad (4.54)$$

$$f_i = s v_i - \kappa \nabla_i T \quad (4.55)$$

$$\begin{aligned} \Pi_{ij} &= P \delta_{ij} + \rho v_i v_j - \psi_{ij} + U_{ik} \psi_{kj} + \psi_{ik} U_{kj} \\ &\quad - 2\eta_\infty A_{ij}^0 - \nu A_{kk} \delta_{ij} - 2\beta_1 \psi_{ij} - \beta_2 \psi_{kk} \delta_{ij} \end{aligned} \quad (4.56)$$

$$X_{ij}^D = 2\beta_1 A_{ij} + \beta_2 A_{kk} \delta_{ij} - 2\alpha_1 \psi_{ij}^0 - \alpha_2 \psi_{kk} \delta_{ij} \quad (4.57)$$

$$Q_i = T f_i + \mu g_i + v_k (\Pi_{ik} - P \delta_{ij}) \quad (4.58)$$

Gl.(4.52) gibt die Entropieproduktion an.

Um die hier erhaltenen Ergebnisse besser mit den Gleichungen aus den Kapiteln 2 und 3.4 vergleichen zu können, führen wir wieder den Begriff des Spannungstensors ein, so dass die Bewegungsgleichung für die Impulsdichte, Gl.(4.5), in der Form

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_i) + \nabla_k (\rho v_i v_k + \sigma_{ik}) = 0 \quad (4.59)$$

geschrieben werden kann.  $\sigma_{ij}$  lautet dann

$$\sigma_{ij} = P\delta_{ij} + \sigma_{ij}^{\text{ela}} + \sigma_{ij}^{\text{D}}, \quad (4.60)$$

wobei  $\sigma_{ij}^{\text{ela}}$  in der Folge als elastischer Anteil des Spannungstensors bezeichnet wird,

$$\sigma_{ij}^{\text{ela}} = -\psi_{ij} + U_{ik}\psi_{kj} + \psi_{ik}U_{kj}, \quad (4.61)$$

und  $\sigma_{ij}^{\text{D}}$  identisch zu  $-\Pi_{ij}^{\text{D}}$  ist. Hier offenbaren sich die elementaren Unterschiede zwischen den konstitutiven Modellen und der Hydrodynamik. Während in der Rheologie eine Bewegungsgleichung für den *Spannungstensor*  $\sigma'_{ij} \equiv \sigma_{ij}^{\text{ela}} + \sigma_{ij}^{\text{D}}$  gelöst werden muss, haben wir in der hydrodynamischen Beschreibung eine Bewegungsgleichung für den *Verzerrungstensor* zur Verfügung, mit dessen Kenntnis dann der Spannungstensor  $\sigma'_{ij}$  berechnet werden kann. Die Struktur des Spannungstensors ist dabei im Gegensatz zu den konstitutiven Modellen eindeutig gegeben, was hauptsächlich auf die Berücksichtigung der Energieerhaltung zurückzuführen ist. An dieser Stelle zeigt sich einer der Vorteile der hydrodynamischen Methode gegenüber so speziellen Prinzipien wie dem von Oldroyd. Ein weiterer wichtiger Unterschied besteht darin, dass im hydrodynamischen Modell die Größe  $A_{ij}$  nicht mehr für alle vergangenen Zeiten bekannt sein muss, um den Spannungstensor berechnen zu können, allerdings zu dem Preis, dass neben  $A_{ij}$  auch der Verzerrungstensor  $U_{ij}$  bekannt sein muss. Die Lokalität der Theorie erkauft man sich damit durch die Erhöhung der Anzahl der Variablen.

Ein tiefer gehender Vergleich zwischen dem hydrodynamischen Modell und den konstitutiven Modellen wird in [45] ausgeführt. Dabei wird der Spannungstensor nach dem Verzerrungstensor entwickelt und dann die Differentialgleichung für  $U_{ij}$  in eine Gleichung für  $\sigma'_{ij}$  umgewandelt. Es zeigt sich, dass in dieser Näherung viele Ähnlichkeiten zu verschiedenen konstitutiven Gleichungen finden lassen. Eine ausführliche Diskussion dieses Vergleichs würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, für die ausführliche Behandlung sei deshalb auf [45] verwiesen.

# Kapitel 5

## Strömungen polymerer Fluide mit schwachen Verzerrungen

Die grundlegende Idee, die zum hydrodynamischen Modell des letzten Kapitels führt, ist die Einbeziehung des viskoelastischen Verhaltens mittels eines relaxierenden Verzerrungstensors. Es ist damit aber noch lange nicht gesagt, dass dieses Modell auch in der Lage ist, andere grundlegende Effekte polymerer Fluide wie die Scherverdünnung oder die Existenz von Normalspannungsdifferenzen in Scherströmungen zu beschreiben. Das Hauptziel dieser Arbeit ist es daher, herauszufinden, ob das hydrodynamische Modell solche Effekte enthält. Dazu wenden wir das Modell erstmals auf konkrete Beispiele verschiedener Strömungen an und vergleichen die Resultate mit experimentellen Beobachtungen. Dabei steht der qualitative Aspekt im Vordergrund.

In diesem Kapitel werden wir uns auf Scher- und Elongationsströmungen beschränken, in denen die Komponenten des Verzerrungstensors kleine Größen sind. Da das Modell in seiner allgemeinen Form noch sehr unhandlich und in der Regel nur numerisch lösbar ist, wollen wir in 5.1 einige Annahmen einführen, die die Bewegungsgleichungen so weit vereinfachen, dass wir für die verschiedenen Beispiele überwiegend analytische Lösungen erhalten. Auf dieser Basis werden wir dann in 5.2 Scherströmungen mit unterschiedlichen Zeitabhängigkeiten und in 5.3 Elongationsströmungen behandeln.

### 5.1 Vereinfachungen des Modells

Die im vorigen Kapitel hergeleiteten Gleichungen sind noch sehr allgemein und enthalten viele Aspekte, die für die ersten einfachen Anwendungen des Modells nicht weiter interessant sind, zum Beispiel den Einfluss des Temperaturgradienten. Wir wollen daher das Modell so weit vereinfachen, dass uninteressante Aspekte vernachlässigt werden und nur wesentliche Eigenschaften wie beispielsweise der nicht-

lineare Einfluss der Verzerrung  $U_{ij}$  übrig bleiben.

Eine nahe liegende Annahme, die wir auch schon bei den Newtonschen Fluiden verwendet haben, ist die der Inkompressibilität. Die Massendichte  $\rho$  wird im Folgenden als konstant angenommen, und die Massenerhaltung (4.4) reduziert sich auf den Ausdruck  $\nabla_k v_k = A_{kk} = 0$ . Die Impulserhaltung lässt sich damit auf die einfachere Form

$$\rho(\dot{v}_i + v_k \nabla_k v_i) + \nabla_j (P \delta_{ij} + \sigma_{ij}^{\text{ela}} + \sigma_{ij}^{\text{D}}) = 0 \quad (5.1)$$

bringen. Es ist wichtig, hierbei zu beachten, dass die Annahme keine Aussage über eine Inkompressibilität bezüglich der elastischen Verzerrung  $U_{ij}$  macht. Das mag im ersten Moment überraschen, liegt aber daran, dass  $\rho$  und  $U_{ij}$  voneinander unabhängige Variablen sind. Über die Einführung einer „elastischen Inkompressibilität“ müssen wir uns später zusätzlich noch Gedanken machen.

Eine weitere wichtige Vereinfachung besteht darin, nur isotherme Systeme zu betrachten. Damit ist der Temperaturgradient überall im Fluid identisch Null, und die generell vorhandene Temperaturabhängigkeit der Materialparameter spielt keine Rolle mehr. Die Entropiebilanz lautet damit

$$\dot{s} + v_k \nabla_k s = \frac{R}{T}, \quad (5.2)$$

und ist im Folgenden nicht mehr von Interesse.

Eine nicht mehr ganz so offensichtliche Näherung ist die Vernachlässigung der Kreuzkopplungsterme in  $\sigma_{ij}^{\text{D}}$  und  $X_{ij}^{\text{D}}$ . Die Herleitung der Stromdichten hat gezeigt, dass diese Beiträge prinzipiell erlaubt sind, aber nicht, welche Rolle sie tatsächlich spielen; Informationen über die Größenordnungen der Materialparameter lassen sich nur über den quantitativen Vergleich mit Experimenten und nicht allein aus der Theorie heraus gewinnen. Wir werden dennoch  $\beta_1$  und  $\beta_2$  gleich Null setzen, da die Theorie auf diese Weise zwei Parameter weniger enthält. Sollten wir feststellen, dass auf diese Weise wichtige Effekte nicht wiedergegeben werden können, ist es immer noch möglich, sie nachträglich zu berücksichtigen. In Anhang A beschäftigen wir uns etwas ausführlicher mit dem Einfluss von  $\beta_1$  und  $\beta_2$ . Die Stromdichten  $\sigma_{ij}^{\text{D}}$  und  $X_{ij}^{\text{D}}$  lauten in der Näherung einfach

$$\sigma_{ij}^{\text{D}} = -2\eta_\infty A_{ij}, \quad (5.3)$$

$$X_{ij}^{\text{D}} = -2\alpha_1 \psi_{ij}^0 - \alpha_2 \psi_{kk} \delta_{ij}. \quad (5.4)$$

Da  $A_{ij}$  aufgrund der Inkompressibilität grundsätzlich spurfrei ist, schreiben wir ab jetzt stets  $A_{ij}^0 = A_{ij}$ .  $\psi_{kk}$  ist jedoch im Allgemeinen verschieden von Null.

Setzen wir den Quasistrom  $X_{ij}^{\text{D}}$  in die Bewegungsgleichung für  $U_{ij}$ , Gl.(4.35), ein, dann stellen wir fest, dass die resultierende Gleichung nur schwierig zu lösen ist:  $\psi_{ij}$  ist im Allgemeinen eine nichttriviale und darüber hinaus zunächst nicht

näher bestimmte Funktion von  $U_{ij}$ . Als einfachen Ausweg linearisieren wir  $\psi_{ij}$  als Funktion von  $U_{ij}$ . Da in der linearen Elastizitätstheorie  $\psi_{ij}$  gerade dem elastischen Spannungstensor entspricht [43], können wir schreiben<sup>1</sup>:

$$\psi_{ij} = k_1 U_{ij}^0 + k_2 U_{kk} \delta_{ij} \quad (5.5)$$

Die elastischen Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  sind positiv;  $k_1$  beschreibt die Scherelastizität und  $k_2$  die die elastische Kompressibilität der Probe. Der Quasistrom  $X_{ij}^D$  lässt sich dann schreiben als

$$X_{ij}^D = -\frac{1}{\tau} U_{ij}^0 - \frac{1}{\hat{\tau}} U_{kk} \delta_{ij} \quad (5.6)$$

mit den Relaxationszeiten  $\tau = 1/(2\alpha_1 k_1)$  und  $\hat{\tau} = 1/(3\alpha_2 k_2)$ . Die Linearisierung von  $\psi_{ij}$  werden wir nur an dieser Stelle verwenden; die Beiträge von  $\psi_{ij}$  zu  $\sigma_{ij}^{\text{ela}}$  sind nach wie vor nichtlinear. Das mag zwar inkonsequent erscheinen, es zeigt sich jedoch, dass gerade die nichtlineare Elastizität zu den grundlegenden Effekten in polymeren Fluiden führt. Wir versuchen damit sozusagen einen Spagat zwischen einfach zu lösenden Gleichungen und einer allgemeinen nichtlinearen Diskussion. An Gl.(5.6) erkennen wir zudem eine wichtige Eigenschaft des Systems: Die Gleichgewichtsbedingung  $\psi_{ij} = 0$  ist gleichbedeutend damit, dass der Verzerrungstensor verschwindet. Im globalen Gleichgewicht ist das System also unverzerrt.

Die beiden Relaxationszeiten  $\tau$  und  $\hat{\tau}$  haben einen unterschiedlichen Charakter: Während  $\tau$  die Relaxation einer Scherung beschreibt, ist  $\hat{\tau}$  die charakteristische Zeitskala der Relaxation einer Volumenänderung. Es ist daher sinnvoll anzunehmen, dass  $\tau$  wesentlich größer als  $\hat{\tau}$  ist. Wir gehen sogar so weit, zu sagen, dass  $\hat{\tau}$  gegenüber  $\tau$  vernachlässigbar klein ist. Daher extrahieren wir den spurfreien Anteil der Bewegungsgleichung (4.35) und schreiben:

$$\dot{U}_{ij}^0 + v_k \nabla_k U_{ij}^0 - A_{ij} + [U_{kj} \nabla_i v_k + U_{ik} \nabla_j v_k]_0 = -\frac{1}{\tau} U_{ij}^0 \quad (5.7)$$

Durch die Einführung der Relaxationszeit  $\tau$  können wir das viskoelastische Verhalten quantifizieren: Gilt für eine kleine äußere Störung der Frequenz  $\omega$  die Beziehung  $\omega\tau \ll 1$ , dann verhält sich das System wie ein Newtonsches Fluid, im Fall  $\omega\tau \gg 1$  hingegen wie ein elastischer Festkörper. Im zweiten Fall ist natürlich zu beachten, dass die Gültigkeitsbedingung der Hydrodynamik, Gl.(4.2), erfüllt bleibt.

Über den Spuranteil können wir die Aussage machen, dass er auf der von  $\tau$  vorgegebenen Zeitskala bereits relaxiert ist; mit der in Gl.(5.6) gegebenen Form von  $X_{ij}^D$  bedeutet das, dass  $U_{kk} = 0$  ist. Das ist gerade die elastische Inkompressibilitätsbedingung der linearen Elastizitätstheorie [43]. Dieses Ergebnis ist für uns jedoch nicht zufrieden stellend, da es sich eher anbietet, die allgemeine nichtlineare Inkompressibilitätsbedingung zu verwenden, damit wir im Grenzfall des Festkörpers eine

<sup>1</sup>In [43] ist der Spannungstensor mit dem entgegengesetzten Vorzeichen definiert.

konsistente nichtlineare elastische Beschreibung vorliegen haben. Diese Bedingung ist eine Gleichung, die die sechs Komponenten von  $U_{ij}$  miteinander verknüpft; sie lässt sich in der Form  $U_{kk} = f(U_{ij}^0)$  schreiben, wobei  $f$  eine zunächst nicht näher bestimmte Funktion ist. Um dieses Verhalten in unser Modell zu integrieren, schreiben wir  $X_{ij}^D$  in der allgemeineren Form

$$X_{ij}^D = -\frac{1}{\tau}U_{ij}^0 - \frac{1}{\hat{\tau}} \left( U_{kk} - f(U_{ij}^0) \right) \delta_{ij} . \quad (5.8)$$

Das bedeutet, dass die Spur  $U_{kk}$  auf der Zeitskala  $\hat{\tau}$  nicht gegen Null, sondern gegen  $f(U_{ij}^0)$  relaxiert. Die Darstellung stellt keinen Widerspruch zur Gleichgewichtsbedingung  $\psi_{ij} = 0$ , d.h.  $U_{ij} = 0$  dar, solange

$$\lim_{U_{ij}^0 \rightarrow 0} f(U_{ij}^0) = 0 \quad (5.9)$$

gilt; diese Bedingung ist trivialerweise erfüllt. Verwenden wir schließlich wieder die Näherung  $\tau \gg \hat{\tau}$ , dann wird die Verzerrung  $U_{ij}$  letztendlich durch die Gleichungen (5.7) und  $U_{kk} = f(U_{ij}^0)$  beschrieben.

Wie sieht die nichtlineare Inkompressibilitätsbedingung nun konkret aus? Dazu erinnern wir uns an den Cauchy-Tensor  $C_{ij}$  aus 3.4,

$$C_{ij} = \nabla_i a_k \nabla_j a_k , \quad (5.10)$$

und denken daran, dass  $\mathbf{a}$  den unverzerrten Zustand, also den Zustand minimaler elastischer Energie beschreibt. In einem inkompressiblen System ist die Determinante von  $C_{ij}$  identisch Eins [2]. Aufgrund der Beziehung  $C_{ij} = \delta_{ij} - 2U_{ij}$  kann man diese Beziehung im Hauptachsensystem von  $U_{ij}$  schreiben als

$$(1 - 2U_1)(1 - 2U_2)(1 - 2U_3) = 1 . \quad (5.11)$$

$U_1, U_2$  und  $U_3$  sind die Eigenwerte von  $U_{ij}$ . In erster Ordnung reduziert sich Gl.(5.11) auf  $U_{kk} = 0$ . Um die Inkompressibilitätsbedingung anschaulich besser verstehen zu können, führen wir im Hauptachsensystem von  $U_{ij}$  die so genannten Extensionskoeffizienten  $\lambda_1, \lambda_2$  und  $\lambda_3$  ein [46]:

$$\lambda_i := (\nabla_i a_i)^{-1} = \frac{1}{\sqrt{1 - 2U_i}} , \quad i = 1, 2, 3 \quad (5.12)$$

Ihre Bedeutung wird klar, wenn man sich die Deformation eines homogenen elastischen Festkörpers im Hauptachsensystem ansieht (in Abbildung 5.1 wird der Anschaulichkeit halber ein zweidimensionaler Körper dargestellt). Wir betrachten zwei körperfeste Punkte, deren Verbindungsstrecke parallel zu einer Hauptachse liegt und im unverzerrten Zustand die Länge  $\Delta a_1$  besitzt. Durch eine Dehnung oder Stauchung

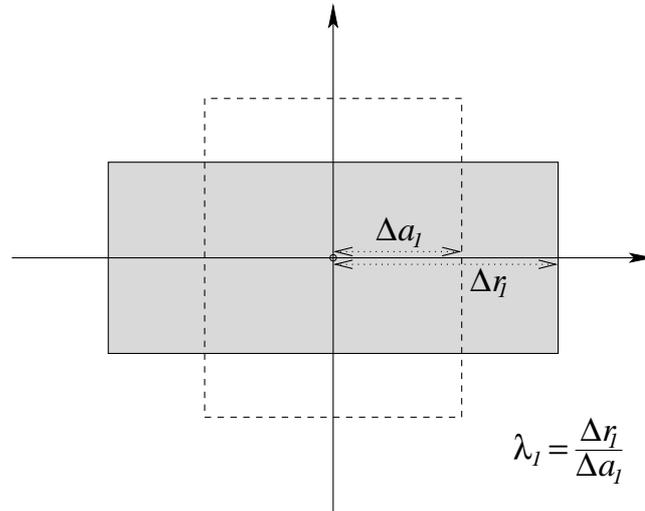


Abbildung 5.1: Deformation eines Quaders durch Dehnung/Stauchung entlang der Koordinatenachsen. Der unverzerrte Zustand ist gestrichelt dargestellt.

des Körpers ändert sich der Abstand auf  $\Delta r_1$ .  $\lambda_1 = \Delta r_1 / \Delta a_1$  ist dann nichts anderes als die relative Längenänderung dieser Strecke. Im unverzerrten Zustand ist der Koeffizient identisch Eins, bei einer Dehnung entlang der zugehörigen Achse wird er größer und bei einer Stauchung kleiner als Eins; im Falle einer unendlich starken Deformation wird er unendlich groß bzw. Null. Lässt man den Abstand der Punkte infinitesimal klein werden, dann ist  $\lambda_i$  eine lokale Größe, siehe Gl.(5.12), und daher auch für inhomogen verzerrte Systeme definiert. Die Inkompressibilität lässt sich lokal auf die einfache Weise [46]

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \quad (5.13)$$

formulieren. Diese anschauliche Darstellung wird uns auch bei polymeren Fluiden nützlich sein, allerdings dürfen wir, wie wir ja zuvor schon gesehen haben, die Längenänderung nicht mehr relativ zu körperfesten Punkten verstehen.

Schließlich müssen wir noch auf das Problem der Berechnung von  $\psi_{ij}$  zurückkommen. Für den Beitrag in  $X_{ij}^D$  haben wir die Größe linearisiert, aber wie schon erwähnt sind die Nichtlinearitäten der Elastizität entscheidend für polymeres Verhalten. Da wir ohne eine konkrete Angabe von  $\psi_{ij}$  den Spannungstensor  $\sigma_{ij}$  nicht berechnen können, bleibt uns nichts anderes übrig, als eine gezielte Annahme zu machen. Am nächsten liegend ist es, den elastischen Beitrag der Energiedichte nach  $U_{ij}$  zu entwickeln und daraus dann  $\psi_{ij}$  zu berechnen. Dieser Schritt reduziert natürlich die Gültigkeit des Modells auf die Fälle, in denen  $U_{ij}$  eine kleine Größe ist. Mit den Möglichkeiten einer Verallgemeinerung werden wir uns in Kapitel 6 befassen.

Um eine Entwicklung von  $\varepsilon$  zu konstruieren, gehen wir von Gl.(4.34) aus und

wechseln ins Ruhesystem mit der Transformation  $\varepsilon^{\text{rf}} = \varepsilon - 1/2\rho v_i^2$ . Diese Energiedichte hängt nur noch von  $\rho$ ,  $s$  und  $U_{ij}$  ab und soll nun nach  $U_{ij}$  entwickelt werden. Da die elastische Energie nicht von einer Rotation des Koordinatensystems abhängt, tragen zu ihr nur die drei Invarianten von  $U_{ij}$  bei. Wir können daher  $\varepsilon^{\text{rf}}$  nach den drei Eigenwerten  $U_1$ ,  $U_2$  und  $U_3$  entwickeln, bevorzugen aber hier die Spur von  $U_{ij}$ ,  $\text{Tr}(\mathbf{U}) \equiv U_{kk}$ , sowie die Spuren des Quadrats der zweiten und dritten Potenz von  $U_{ij}$ ,  $\text{Tr}(\mathbf{U}^2) \equiv U_{kl}U_{kl}$  und  $\text{Tr}(\mathbf{U}^3) \equiv U_{kl}U_{lm}U_{mk}$ . Es wird sich im Verlauf dieses Kapitels zeigen, dass es sinnvoll ist, bis in die vierte Ordnung von  $U_{ij}$  zu entwickeln. Pro Ordnung können wir die folgenden Beiträge zusammensetzen:

$$\begin{array}{l|l} 1. \text{ Ordnung} & - \\ 2. \text{ Ordnung} & \text{Tr}(\mathbf{U}^2), [\text{Tr}(\mathbf{U})]^2 \\ 3. \text{ Ordnung} & \text{Tr}(\mathbf{U}^3), \text{Tr}(\mathbf{U}^2) \text{Tr}(\mathbf{U}), [\text{Tr}(\mathbf{U})]^3 \\ 4. \text{ Ordnung} & \text{Tr}(\mathbf{U}^3) \text{Tr}(\mathbf{U}), [\text{Tr}(\mathbf{U}^2)]^2, \text{Tr}(\mathbf{U}^2) [\text{Tr}(\mathbf{U})]^2, [\text{Tr}(\mathbf{U})]^4 \end{array}$$

Einen Beitrag zur ersten Ordnung kann es nicht geben, da die Energie für  $U_{ij} = 0$  minimal sein muss. Wir erhalten also zwei elastische Konstanten für die zweite, drei für die dritte und vier für die vierte Ordnung. Somit liefert die Entwicklung insgesamt neun Parameter, eine stattliche Anzahl für ein so einfaches Modell. Glücklicherweise können wir diese Zahl deutlich reduzieren, wenn wir zusätzlich die Inkompressibilitätsbedingung beachten. Da im linearen Fall  $U_{ij}$  spurfrei ist, muss  $\text{Tr}(\mathbf{U})$  ein Term mindestens zweiter Ordnung sein. Damit verschieben sich die Beiträge zu den Ordnungen wie folgt:

$$\begin{array}{l|l} 1. \text{ Ordnung} & - \\ 2. \text{ Ordnung} & \text{Tr}(\mathbf{U}^2) \\ 3. \text{ Ordnung} & \text{Tr}(\mathbf{U}^3) \\ 4. \text{ Ordnung} & [\text{Tr}(\mathbf{U}^2)]^2, \text{Tr}(\mathbf{U}^2) \text{Tr}(\mathbf{U}), [\text{Tr}(\mathbf{U})]^2 \end{array}$$

Weiterhin können wir mit Gl.(5.11) zeigen, dass in zweiter Ordnung für die Inkompressibilitätsbedingung gerade  $\text{Tr}(\mathbf{U}) = -\text{Tr}(\mathbf{U}^2)$  gilt. Deshalb gibt es auch in vierter Ordnung nur einen unabhängigen Beitrag, und wir stellen fest, dass wir die Anzahl der elastischen Parameter auf drei reduziert haben. Wir verwenden jetzt noch, ebenfalls mit Hilfe von Gl.(5.11), dass in vierter Ordnung  $\text{Tr}(\mathbf{U}^4) = 1/2 [\text{Tr}(\mathbf{U}^2)]^2$  gilt, und schreiben damit letztendlich für  $\varepsilon^{\text{rf}}$

$$\varepsilon^{\text{rf}}(s, \rho, U_{ij}) = \bar{\varepsilon}(s, \rho) + \frac{1}{2}K_1 \text{Tr}(\mathbf{U}^2) + \frac{1}{3}K_2 \text{Tr}(\mathbf{U}^3) + \frac{1}{4}K_3 \text{Tr}(\mathbf{U}^4) . \quad (5.14)$$

Die elastischen Parameter  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  können ebenfalls Funktionen von  $s$  und  $\rho$  sein, was aber für unsere Betrachtungen keine Rolle spielt. Damit die Energie im unverzerrten Zustand minimal ist, muss  $K_1$  positiv sein.  $\psi_{ij}$  können wir jetzt bis in die dritte Ordnung von  $U_{ij}$  berechnen:

$$\Psi_{ij} = K_1 U_{ij} + K_2 U_{ik} U_{kj} + K_3 U_{ik} U_{kl} U_{lj} \quad (5.15)$$

Ein Vergleich mit Gl.(5.5) führt zur Beziehung  $k_1 = K_1$ . Mit Gl.(4.61) haben wir letztendlich auch eine Gleichung für den elastischen Anteil des Spannungstensors gefunden:

$$\sigma_{ij}^{\text{ela}} = -K_1 U_{ij} + (2K_1 - K_2) U_{ik} U_{kj} + (2K_2 - K_3) U_{ik} U_{kl} U_{lj} \quad (5.16)$$

Wir haben nun das hydrodynamische Modell für polymere Fluide so weit vereinfacht, dass eine analytische Beschreibung elementarer Strömungstypen möglich ist. Die entscheidenden Gleichungen sind die Bewegungsgleichungen von  $U_{ij}$ , Gl. (5.7) und (5.11), sowie die Impulserhaltung (5.1) und die Beiträge zum Spannungstensor (5.3) und (5.16), wobei wir die Bedingung  $A_{kk} = 0$  nicht außer Acht lassen dürfen. Das vereinfachte Modell enthält insgesamt fünf Materialparameter, nämlich die Viskositätskonstante  $\eta_\infty$ , die Relaxationszeit  $\tau$  und die drei elastischen Parameter  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$ . Neben  $K_1$  und  $\eta_\infty$  muss auch  $\tau$  aufgrund der Definition  $\tau = 1/(2\alpha_1 K_1)$  positiv sein. Mit diesem Werkzeug können wir uns jetzt konkreten Beispielen zuwenden.

## 5.2 Scherströmungen bei kleinen Verzerrungen

### 5.2.1 Allgemeine Betrachtungen

In Abschnitt 2.2 haben wir die Eigenschaften eines Newtonschen Fluids in einer ebenen Scherströmung betrachtet. Wir wollen jetzt das hydrodynamische Modell für polymere Fluide auf dieselbe Geometrie anwenden und sehen, wie gut wir die experimentellen Eigenschaften, die wir zum Teil schon in 3.2 vorgestellt haben, wiedergeben können. Dazu erinnern wir uns an die einfache Schergeometrie aus Abbildung 2.1 und die allgemeine Gestalt des Geschwindigkeitsprofils:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = v_x(y, t) \hat{\mathbf{x}} \quad (5.17)$$

$\hat{\mathbf{x}}$  ist die Strömungsrichtung,  $\hat{\mathbf{y}}$  die Richtung der Geschwindigkeitsänderung und  $\hat{\mathbf{z}}$  die neutrale Richtung. Weiterhin müssen wir uns Gedanken über die Struktur des Verzerrungstensors  $U_{ij}$  machen. So ist offensichtlich die  $z$ -Achse eine Hauptachse von  $U_{ij}$ , die Komponenten  $U_{xz} = U_{zx}$  und  $U_{yz} = U_{zy}$  müssen daher verschwinden. Ferner nehmen wir an, dass das Fluid entlang der  $z$ -Achse nicht gedehnt oder gestaucht wird; in diesem Fall ist dann der Extensionskoeffizient in  $z$ -Richtung  $\lambda_3$  identisch Eins, und  $U_{zz} = 0$ . Da diese Bedingung jedoch eine zusätzliche Gleichung für den Verzerrungstensor liefert, sind die Bewegungsgleichungen von  $U_{ij}$  überbestimmt. Es zeigt sich, dass nur dann eine eindeutige Lösung existiert, wenn darüber hinaus auch  $U_{zz}^0 = 0$  ist. Das System ist damit also praktisch zweidimensional, und der spurfreie Anteil von  $U_{ij}$  lautet  $U_{ij}^0 = U_{ij} - 1/2 U_{kk} \delta_{ij}$  mit  $i, j = x, y$ ; für die  $z$ -Komponenten

werden Nullen ergänzt.  $U_{ij}$  und  $U_{ij}^0$  haben deshalb die Form

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & 0 \\ U_{yx} & U_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{U}_0 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(U_{xx} - U_{yy}) & U_{xy} & 0 \\ U_{yx} & \frac{1}{2}(U_{yy} - U_{xx}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.18)$$

Für das Verständnis der Verzerrungstensoren, die wir in den folgenden Beispielen berechnen werden, ist es nützlich, sich Gedanken über die anschauliche Bedeutung von  $U_{ij}$  zu machen. Das ist insbesondere deshalb nötig, da wir nichtlineare Elastizität behandeln und die einfache lineare Interpretation von  $U_{ij}$ , siehe beispielsweise [43], nicht mehr gültig ist. Wir können also zum Beispiel  $U_{xx}$  nicht als relative Längenänderung in  $x$ -Richtung ansehen, da an  $U_{xx}$  durch Nichtlinearitäten auch Informationen über andere Richtungen gekoppelt sind. Das bedeutet allerdings nicht, dass wir Verzerrungen nicht anschaulich verstehen können: Wie wir zuvor gesehen haben, können wir über die Eigenwerte  $U_i$  mit Gl.(5.12) die relativen Längenänderungen  $\lambda_i$  entlang der Hauptachsen berechnen; bestimmen wir zusätzlich noch die Lage des Hauptachsensystems, so können wir uns ein Bild von der Verzerrung machen. Mit der Abkürzung

$$U := \sqrt{(U_{xx} - U_{yy})^2 + 4U_{xy}U_{yx}} \quad (5.19)$$

finden wir die Eigenwerte

$$U_1 = \frac{1}{2}(U_{xx} + U_{yy} - U) \quad (5.20)$$

$$U_2 = \frac{1}{2}(U_{xx} + U_{yy} + U) \quad (5.21)$$

Aus dieser Definition folgt, dass  $U_2$  grundsätzlich der größte Eigenwert ist. Für die Darstellung der Eigenvektoren lohnt es sich, die beiden folgenden Abkürzungen einzuführen:

$$a := \frac{U_{xx} - U_{yy}}{U} \quad (5.22)$$

$$b := \frac{U_{xy}}{U} \quad (5.23)$$

Aufgrund von Gl.(5.19) gilt der Zusammenhang  $a^2 + 4b^2 = 1$ .  $a$  und  $b$  sind ein Maß dafür, wie das Hauptachsensystem relativ zum Laborsystem liegt: Für  $b = 0$  bzw.  $|a| = 1$  fallen Haupt- und Laborachsen zusammen. Die normierten Eigenvektoren lauten:

$$\hat{\mathbf{n}}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{1-a} \\ -\sqrt{1+a} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbf{n}}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{1+a} \\ \sqrt{1-a} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

Als Konsequenz der Definition der Eigenwerte  $U_1$  und  $U_2$  ist  $\hat{\mathbf{n}}_1$  die Kompressions- und  $\hat{\mathbf{n}}_2$  die Dehnungshauptachse. Eine nützlichere Größe, die die Lage des Hauptachsensystems beschreibt, ist der Winkel zwischen der  $y$ -Achse und der Dehnungsachse  $\hat{\mathbf{n}}_2$ , den wir mit  $\phi$  bezeichnen wollen.  $\phi$  lässt sich schreiben als

$$\tan \phi = \sqrt{\frac{1+a}{1-a}}. \quad (5.25)$$

Somit haben wir eine einfache Möglichkeit, später die berechneten Verzerrungstensoren anschaulich zu interpretieren (Abbildung 5.2): Über die Berechnung der Dehnungskoeffizienten  $\lambda_i$  aus den Eigenwerten  $U_i$  mit Gl.(5.12) und des Winkels  $\phi$  können wir darstellen, wie stark das Fluid in welche Richtung gedehnt bzw. gestaucht wird.

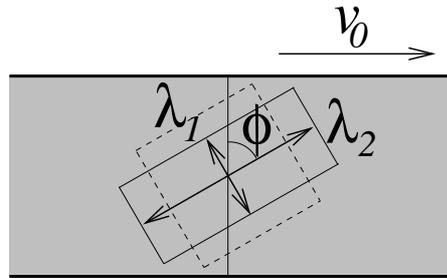


Abbildung 5.2: Darstellung der Verzerrung in einer Scherströmung mit der Orientierung  $\phi$  und den Dehnungskoeffizienten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ .

Aufgrund der Translationssymmetrie in  $x$ - und  $z$ -Richtung wollen wir auch für den Verzerrungstensor maximal eine  $y$ -Abhängigkeit zulassen. Damit können wir jetzt die Bewegungsgleichungen von  $U_{ij}$ , Gl.(5.7) und (5.11), für eine einfache zweidimensionale Scherströmung explizit hinschreiben:

$$\frac{1}{2} (\dot{U}_{xx} - \dot{U}_{yy}) - \dot{\gamma} U_{xy} = -\frac{1}{2\tau} (U_{xx} - U_{yy}) \quad (5.26)$$

$$\frac{1}{2} (\dot{U}_{yy} - \dot{U}_{xx}) + \dot{\gamma} U_{xy} = -\frac{1}{2\tau} (U_{yy} - U_{xx}) \quad (5.27)$$

$$\dot{U}_{xy} - \frac{1}{2} \dot{\gamma} + \dot{\gamma} U_{xx} = -\frac{1}{\tau} U_{xy} \quad (5.28)$$

$$U_{xx} + U_{yy} = 2 (U_{xx} U_{yy} - U_{xy}^2) \quad (5.29)$$

Wir stellen fest, dass die ersten beiden Gleichungen identisch sind; das System ist also tatsächlich nicht überbestimmt, sondern eindeutig lösbar.

Trotz der zahlreichen Vereinfachungen ist das resultierende Modell für eine Bewegung der oberen Platte mit einer nicht näher bestimmten Geschwindigkeit  $v_0(t)$

immer noch nur schwierig zu lösen. Neben den obigen drei unabhängigen Gleichungen für  $U_{xx}$ ,  $U_{yy}$  und  $U_{xy}$  müssen wir nämlich mit Gl.(5.1) zusätzlich eine nichttriviale Diffusionsgleichung für  $v_x$  betrachten, die ebenfalls die Verzerrungskomponenten enthält. Wir behelfen uns wie in Abschnitt 2.2 wieder damit, dass wir das Geschwindigkeitsprofil als linear annehmen. Bei Newtonschen Fluiden ist das eine gute Näherung, wenn der Plattenabstand klein und die Viskosität groß ist und scheint daher auch bei polymeren Fluiden ein guter Ansatz zu sein. Die Scherrate ist also ortsunabhängig, und aus Gl.(5.27) und (5.28) folgt automatisch, dass dann auch der Verzerrungstensor  $U_{ij}$  räumlich homogen ist. Gl.(5.1) reduziert sich dadurch auf die Navier-Stokes-Gleichung (2.7) mit  $\eta_\infty$  statt  $\eta_0$ . Dieses Resultat legt nahe, dass die Scherrate dieselbe Gestalt wie in einem Newtonschen Fluid besitzt, nämlich  $\dot{\gamma}(t) = v_0(t)/L$ .

Bevor wir uns mit verschiedenen Typen von Scherströmungen beschäftigen, ist es noch nützlich, die Bewegungsgleichungen für den Verzerrungstensor in eine dimensionslose Form zu bringen.  $U_{ij}$  selbst ist schon dimensionslos, die Scherrate wollen wir im Folgenden in Einheiten der reziproken Relaxationszeit angeben, indem wir die dimensionslose Scherrate  $\xi$  einführen, und die Zeit  $t$  drücken wir in Einheiten von  $\tau$  aus:

$$\xi := \dot{\gamma}\tau, \quad d := \frac{t}{\tau} \quad (5.30)$$

Eine Größe wie  $\xi$  wird in der Rheologieliteratur als Weissenberg-Zahl bezeichnet [2]. Wir werden den Begriff hier allerdings nicht verwenden, da die von uns verwendete Zeitskala  $\tau$  offensichtlich einen anderen Ursprung hat als die in der Rheologie übliche. Die Bewegungsgleichungen, mit denen wir im Folgenden arbeiten werden, lauten schließlich:

$$\left(\dot{U}_{xx} - \dot{U}_{yy}\right) + (U_{xx} - U_{yy}) = 2\xi U_{xy} \quad (5.31)$$

$$\dot{U}_{xy} + U_{xy} = \frac{1}{2}\xi - \xi U_{xx} \quad (5.32)$$

$$U_{xx} + U_{yy} = 2\left(U_{xx}U_{yy} - U_{xy}^2\right) \quad (5.33)$$

Hier bezeichnet der Punkt die partielle Ableitung nach der dimensionslosen Zeit  $d$ .

Wir sind nun in der Lage, zu einer vorgegebenen Bewegung der oberen Platte die Spannungen im Fluid zu berechnen. Dazu gehen wir folgendermaßen vor: Für ein vorgegebenes  $v_0(t)$  können wir annehmen, dass die Scherrate räumlich homogen ist und dieselbe Gestalt wie in einem Newtonschen Fluid besitzt, nämlich  $\dot{\gamma}(t) = v_0(t)/L$ ; mit den Gleichungen (5.31)-(5.33) und geeigneten Anfangsbedingungen für  $U_{xx}$ ,  $U_{yy}$  und  $U_{xy}$  können wir dann den Verzerrungstensor berechnen. Daraus lässt sich schließlich der Spannungstensor  $\sigma_{ij}$  bestimmen. Wir werden uns im Folgenden mit der stationären, der relaxierenden, der einsetzenden und der oszillierenden ebenen Scherströmung befassen, außerdem werfen wir einen Blick auf Effekte in Schergeometrien mit freien Oberflächen.

### 5.2.2 Die stationäre Scherströmung

Der erste und einfachste Fall, den wir behandeln wollen, ist die ebene stationäre Scherströmung. An diesem Beispiel interessieren uns insbesondere die Effekte, die wir in 3.2.1 und 3.2.2 vorgestellt haben, nämlich die Scherverdünnung und die Existenz von Normalspannungsdifferenzen. Die obere Platte bewegt sich mit gleich bleibender Geschwindigkeit, die Scherrate ist daher konstant:

$$\dot{\gamma} = \text{const.} \quad (5.34)$$

Ferner ist auch der Verzerrungstensor zeitunabhängig, und die Bewegungsgleichungen (5.31)-(5.33) vereinfachen sich zu:

$$U_{xx} - U_{yy} = 2\xi U_{xy} \quad (5.35)$$

$$U_{xy} = \frac{1}{2}\xi - \xi U_{xx} \quad (5.36)$$

$$U_{xx} + U_{yy} = 2U_{xx}U_{yy} - 2U_{xy}^2 \quad (5.37)$$

Dieses Gleichungssystem kann auf einfache Art eindeutig gelöst werden, wenn man berücksichtigt, dass die Eigenwerte von  $U_{ij}$  nicht größer als  $1/2$  sein können (siehe 4.2). Der Verzerrungstensor lautet dann

$$\mathbf{U} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 - \frac{1}{\sqrt{1+\xi^2}} & \frac{\xi}{\sqrt{1+\xi^2}} & 0 \\ \frac{\xi}{\sqrt{1+\xi^2}} & 1 - \frac{1+2\xi^2}{\sqrt{1+\xi^2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.38)$$

Wie wir auch schon an den Bewegungsgleichungen sehen konnten, ist die Verzerrung in unserer einfachen Näherung einzig und allein eine Funktion der dimensionslosen Scherrate, ihr Verhalten ist also universell. Die nichtverschwindenden Komponenten von  $U_{ij}$  sind in Abbildung 5.3 als Funktion von  $\xi$  dargestellt. Darin werden die Symmetrieeigenschaften der Komponenten bezüglich der Scherrate deutlich. Das Vorzeichen von  $\xi$  enthält die Information über die Richtung der Scherung, also die Bewegungsrichtung der oberen Platte. Da beide Richtungen physikalisch äquivalent sind, können die Verzerrungskomponenten nur entweder gerade oder ungerade Funktionen von  $\xi$  sein. Die Diagonalkomponenten  $U_{xx}$  und  $U_{yy}$  sind gerade Funktionen von  $\xi$ , d.h. sie sind unabhängig vom Vorzeichen der Scherrate und enthalten keine Richtungsinformation. Die Scherkomponente  $U_{xy}$  hingegen ist eine ungerade Funktion von  $\xi$  und damit richtungsabhängig.

Besonders interessant für uns ist der Fall  $|\xi| \ll 1$ , da die Komponenten der Verzerrung genau dann kleine Größen sind, wenn die dimensionslose Scherrate klein ist. Wir entwickeln  $U_{ij}$  bis in die dritte Ordnung von  $\xi$ , damit wir in Gl.(5.16) später

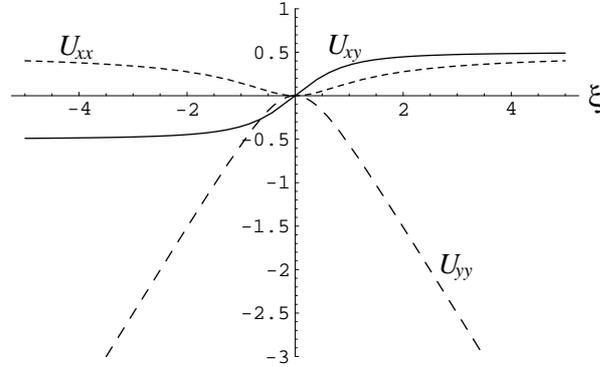


Abbildung 5.3: Die Komponenten des stationären Verzerrungstensors als Funktion der dimensionslosen Scherrate  $\xi$ .

keine Beiträge verlieren, und finden

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}\xi^2 & \frac{1}{2}\xi - \frac{1}{4}\xi^3 & 0 \\ \frac{1}{2}\xi - \frac{1}{4}\xi^3 & -\frac{3}{4}\xi^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \mathcal{O}(\xi^4). \quad (5.39)$$

$U_{xy}$  ist in führender Ordnung linear, wohingegen die Diagonalkomponenten quadratisch sind. Die Existenz von Diagonalkomponenten in einer Scherströmung ist ein nichtlinearer Effekt, der, wie wir bald sehen werden, für die Beschreibung der Eigenschaften polymerer Fluide unerlässlich ist. Im entgegengesetzten Fall großer Scherraten,  $|\xi| \gg 1$ , finden wir das folgende Konvergenzverhalten:

$$\mathbf{U} \approx \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 - \frac{1}{|\xi|} & \text{sign}(\xi) \left(1 - \frac{1}{2\xi^2}\right) & 0 \\ \text{sign}(\xi) \left(1 - \frac{1}{2\xi^2}\right) & -|\xi| & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.40)$$

Während  $U_{xy}$  für  $|\xi| \rightarrow \infty$  divergiert, konvergieren  $U_{xx}$  und  $|U_{yy}|$  gegen  $1/2$ .  $|U_{xy}|$  konvergiert dabei schneller, da die Annäherung an  $1/2$  quadratisch erfolgt. Im Grenzfall einer unendlich starken Scherung ist das Medium unendlich stark verzerrt.

Im Resultat für  $U_{ij}$  können wir die Grenzfälle wiederfinden, mit denen wir die hydrodynamische Theorie zuvor konstruiert haben. Für ein Newtonsches Fluid verschwindet  $\tau$ , daher können wir  $\xi = 0$  setzen und sehen, dass wie erwartet der Verzerrungstensor verschwindet. Im Grenzfall des elastischen Festkörpers gilt  $\tau \rightarrow \infty$ , und wir finden eine unendlich starke Verzerrung. Dieses Resultat ist ebenfalls sinnvoll, da man einen Festkörper nicht stationär scheren kann. Hält man eine zeitlich konstante Scherrate aufrecht, dann wächst die Verzerrung stetig mit der Zeit, es ist  $\dot{U}_{ij} \neq 0$ . Die Verzerrung ändert sich erst dann nicht mehr, wenn sie schon unendlich stark ist, was natürlich nur ein hypothetischer Fall ist.

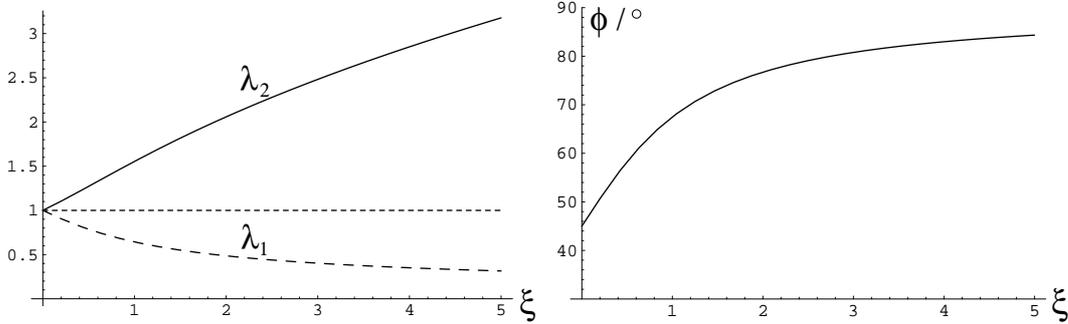


Abbildung 5.4: Die Dehnungskoeffizienten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  (links), sowie der Orientierungswinkel  $\phi$  (rechts) als Funktionen der dimensionslosen Scherrate  $\xi$ .

Zur Veranschaulichung der Verzerrung berechnen wir  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\phi$ . Wir finden:

$$\lambda_1 = \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} - |\xi|} \quad (5.41)$$

$$\lambda_2 = \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} + |\xi|} \quad (5.42)$$

$$\tan \phi = \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \xi^2} + |\xi|}{\sqrt{1 + \xi^2} - |\xi|}} \quad (5.43)$$

$\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind streng monotone Funktionen von  $\xi$  (Abbildung 5.4, links). Bei verschwindender Scherrate ist das System unverzerrt und beide Koeffizienten sind gleich Eins.  $\lambda_2$  wächst unbeschränkt mit  $\xi$ , während  $\lambda_1$  gegen Null konvergiert. Dabei ist gemäß der Inkompressibilitätsbedingung das Produkt der beiden Dehnungskoeffizienten unabhängig von der Scherrate gleich Eins. Abbildung 5.4, rechts, zeigt das Verhalten des Orientierungswinkels  $\phi$ . Es zeigt sich, dass sich die Dehnungsachse  $\hat{\mathbf{n}}_2$  mit wachsender Scherrate von der  $y$ -Achse wegdreht und sich an die  $x$ -Achse annähert. Im Grenzfall einer unendlich großen Scherung ist  $\phi = 90^\circ$  und das Fluid wird parallel zu den Platten gedehnt. Für  $\xi \rightarrow 0$  konvergiert  $\phi$  gegen  $45^\circ$ . Dieser Fall hat allerdings keine physikalische Bedeutung, da dabei das System ja unverzerrt ist.

An dieser Stelle ist es nützlich, den von uns definierten Verzerrungstensor  $U_{ij}$  mit der kinematischen Version  $U_{ij}^r$  aus Abschnitt 3.4 zu vergleichen, da an einem konkreten Beispiel die Unterschiede viel deutlicher erkennbar sind. Um  $U_{ij}^r$  berechnen zu können, benötigen wir die Trajektorien der Fluidpartikel in der stationären Scherströmung. Das Teilchen, das sich zur Zeit  $t'$  am Ort  $\mathbf{a} = (x', y', z')$  befindet, ist zum Zeitpunkt  $t$  am Ort [2]

$$\mathbf{r}(\mathbf{a}, t) = \begin{pmatrix} x' + \dot{\gamma}y'(t - t') \\ y' \\ z' \end{pmatrix}. \quad (5.44)$$

Aus der Definition von  $U_{ij}^r$ , Gl.(3.36), finden wir dann direkt

$$\mathbf{U}^r = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}(t-t') & 0 \\ \dot{\gamma}(t-t') & -\dot{\gamma}^2(t-t')^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.45)$$

Dieser Verzerrungstensor unterscheidet sich erheblich von Gl.(5.38). Er ist nicht zeitunabhängig wie  $U_{ij}$ , sondern wächst mit der Zeit und verhält sich damit eher wie die Verzerrung in einem elastischen Festkörper. Der unverzerrte Zustand ist über einen willkürlichen Zeitpunkt  $t'$  definiert. Außerdem besitzt  $U_{ij}^r$  für ein Newtonsches Fluid die gleiche Gestalt und enthält damit keine polymerspezifischen Eigenschaften.

Nachdem wir nun das Verhalten des Verzerrungstensors charakterisiert haben, wenden wir uns der Bestimmung des Spannungstensors bei kleinen Verzerrungen zu. Da wir gesehen haben, dass die Komponenten  $U_{ij}$  genau dann kleine Größen sind, wenn  $\xi$  eine kleine Größe ist, ist es sinnvoll, den Verzerrungs- und Spannungstensor nach  $\xi$  zu entwickeln. Da wir die elastische Energie bis in die vierte Ordnung der Verzerrung entwickelt haben, ist die dritte Ordnung von  $\xi$  die höchste, die wir beim Spannungstensor noch mitnehmen dürfen. Wir verwenden daher den Verzerrungstensor in der Form (5.39) und erhalten mit den Gleichungen (4.60), (5.3) und (5.16) so für die nichtverschwindenden Komponenten des Spannungstensors:

$$\sigma_{xy} = -\frac{\eta_\infty}{\tau} \xi - \frac{1}{2} K_1 \xi - \frac{1}{8} (2K_1 - 4K_2 + K_3) \xi^3 + \mathcal{O}(\xi^5) \quad (5.46)$$

$$\sigma_{xx} = P + \frac{1}{4} (K_1 - K_2) \xi^2 + \mathcal{O}(\xi^4) \quad (5.47)$$

$$\sigma_{yy} = P + \frac{1}{4} (5K_1 - K_2) \xi^2 + \mathcal{O}(\xi^4) \quad (5.48)$$

$$\sigma_{zz} = P \quad (5.49)$$

Der Spannungstensor zeigt dieselben Symmetrieeigenschaften wie  $U_{ij}$ : Während die Diagonalelemente gerade Funktionen von  $\xi$  und damit richtungsunabhängig sind, wechselt die Scherspannung mit der Scherrate das Vorzeichen.

Wir sind jetzt in der Lage, die drei Materialfunktionen einer stationären Scherströmung, die wir in 3.2.1 und 3.2.2 vorgestellt haben, für kleine Scherraten zu berechnen. Wir betrachten zunächst die dynamische Viskosität, die in 3.2.1 als  $\eta = -\sigma_{xy}/\dot{\gamma}$  definiert wird. Sie lautet

$$\eta = \left( \eta_\infty + \frac{1}{2} K_1 \tau \right) - \frac{1}{8} (-2K_1 + 4K_2 - K_3) \tau \xi^2 + \mathcal{O}(\xi^4). \quad (5.50)$$

Die Scherviskosität ist also eine gerade Funktion der Scherrate. Damit wir Scherverdünnung erhalten, muss der in  $\xi$  quadratische Beitrag negativ sein. Das führt zu einer Einschränkung für  $K_3$ :

$$K_3 < 4K_2 - 2K_1 \quad (5.51)$$

Es erscheint zunächst problematisch, dass wir weitere Bedingungen für die elastischen Konstanten einführen müssen, damit unser Modell die experimentellen Befunde wiedergibt, allerdings werden wir im Laufe der Diskussion feststellen, dass sich ein konsistentes Bild ergibt. Ist die Bedingung erfüllt, dann hat die Funktion die Gestalt einer nach unten geöffneten Parabel. Im Grenzfall einer verschwindenden Scherrate erhalten wir die so genannte „zero-shear-rate viscosity“ [3]:

$$\eta_0 = \eta_\infty + \frac{1}{2}K_1\tau \quad (5.52)$$

Diese Größe wird nicht allein von der Viskositätskonstante  $\eta_\infty$  bestimmt, sondern auch von der Relaxationszeit und dem elastischen Parameter  $K_1$ . Dieses Resultat ergibt sich bereits mit einer linear elastischen Betrachtung, die Scherverdünnung ist allerdings ein nichtlinearer Effekt.

Aus der Definition der ersten und zweiten Normalspannungsdifferenz in 3.2.2,  $\Psi_1 = -(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})/\dot{\gamma}$  und  $\Psi_2 = -(\sigma_{yy} - \sigma_{zz})/\dot{\gamma}$ , finden wir:

$$\Psi_1 = K_1\tau^2 + \mathcal{O}(\xi^2) \quad (5.53)$$

$$\Psi_2 = -\frac{1}{4}(5K_1 - K_2)\tau^2 + \mathcal{O}(\xi^2) \quad (5.54)$$

Wir können also mit unserem Modell die Existenz der Normalspannungsdifferenzen wiedergeben. In der von uns betrachteten Ordnung sind die Koeffizienten Konstanten; ihre Scherratenabhängigkeit kommt frühestens dann zur Geltung, wenn man die elastische Energie bis in die fünfte Ordnung der Verzerrung entwickelt. Betrachtet man hingegen nur die linearen Beiträge in der elastischen Spannung, dann sind  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  identisch Null, die Existenz von Normalspannungsdifferenzen ist also eindeutig ein nichtlinearer elastischer Effekt. In 3.2.2 haben wir gesehen, dass in der Regel  $\Psi_1$  positiv und  $\Psi_2$  negativ ist. Damit unsere Resultate diese Vorzeichen richtig wiedergeben, muss gelten:

$$K_1 > 0 \quad (5.55)$$

$$K_2 < 5K_1 \quad (5.56)$$

Die erste Bedingung ist gemäß der Voraussetzungen für unsere Theorie aus Abschnitt 5.1 automatisch erfüllt, die zweite ist jedoch neu und zusätzlich zu berücksichtigen.

Für das Verhältnis der Normalspannungskoeffizienten finden wir

$$-\frac{\Psi_2}{\Psi_1} = \frac{5}{4} - \frac{1}{4}\frac{K_2}{K_1}. \quad (5.57)$$

Da dieses Verhältnis typischerweise etwa 0.1 beträgt, liegt der Wert von  $K_2$  im Bereich von etwa  $4.5K_1$  und ist damit offensichtlich positiv.

Zum Abschluss der Diskussion werfen wir noch einen Blick auf die Größenordnungen unserer Materialparameter. Unser Ziel ist es, aus den Messgrößen  $\Psi_1$  und  $\eta$  typische Größenordnungen für  $\tau$  und  $K_1$  zu bestimmen. Wir betrachten dazu den Grenzfall verschwindender Scherraten:

$$\eta_0 \approx \frac{1}{2}K_1\tau \quad (5.58)$$

$$(\Psi_1)_0 = K_1\tau^2 \quad (5.59)$$

Mit der Näherung für  $\eta_0$  gehen wir der Einfachheit halber davon aus, dass der elastische Anteil an  $\eta$  viel größer als der dissipative ist. Motiviert wird dies von der Tatsache, dass bei der Scherverdünnung die Scherviskosität um Größenordnungen abnehmen kann. Allerdings wäre dazu noch zu beweisen, dass  $\eta_\infty$  der Grenzwert von  $\eta$  bei großen Scherraten ist; darauf können wir jedoch erst später bei der Diskussion größerer Verzerrungen zurückkommen. Kennt man nun für eine Probe die Werte von  $\eta_0$  und  $(\Psi_1)_0$ , die man mittels Extrapolation von Messkurven von  $\eta(\dot{\gamma})$  und  $\Psi_1(\dot{\gamma})$  erhält, so kann man  $\tau$  und  $K_1$  abschätzen:

$$\tau \approx \frac{(\Psi_1)_0}{2\eta_0} \quad (5.60)$$

$$K_1 \approx \frac{4\eta_0^2}{(\Psi_1)_0} \quad (5.61)$$

Diese einfachen Beziehungen werten wir mit einigen Zahlenbeispielen aus. Eine Übersicht über verschiedene polymere Fluide<sup>2</sup> zeigt Tabelle 5.1. Dabei ist es stellenweise schwierig, die Messkurven zu extrapolieren, da zum Teil Messwerte für sehr kleine Scherraten fehlen; dies gilt insbesondere für die erste Variante des Polydimethylsiloxans. An den experimentellen Daten für  $\eta_0$  und  $(\Psi_1)_0$  fällt auf, dass sich die Werte über Größenordnungen erstrecken. Vergleichen wir die Viskositäten mit den typischen Werten in Newtonschen Fluiden aus Tabelle 2.1, so sehen wir, dass die polymeren Fluide bei kleinen Scherraten generell um Größenordnungen zäher sind. Die Berechnung der Relaxationszeit für die unterschiedlichen Proben macht deutlich, dass auch  $\tau$  verschiedenste Werte annehmen kann, so dass man nicht unbedingt von einer typischen Zeitskala für polymere Fluide sprechen kann. Wie realistisch die in Tabelle 5.1 gewonnenen Relaxationszeiten tatsächlich sind, können wir im nächsten Abschnitt bei der Diskussion zeitabhängiger Scherströmungen diskutieren, da in diesen Systemen  $\tau$  explizit zur Geltung kommt. Bei den beiden Polydimethylsiloxanproben können wir allerdings mit einem Vergleich weiter gehen. In [48] wird das empirische Carreau-Yasuda Modell [3],

$$\frac{\eta - \eta_{\text{inf}}}{\eta_0 - \eta_{\text{inf}}} = \left[1 + (\lambda_0\dot{\gamma})^{2m}\right]^{\frac{n-1}{2m}}, \quad (5.62)$$

<sup>2</sup>Variante 1 und Variante 2 des Polydimethylsiloxans unterscheiden sich durch ihr Molekulargewicht [48]. Variante 1 wird in [48] mit LG1 und Variante 2 mit LG2 bezeichnet.

Probe	$\eta_0$ in Pa s	$(\Psi_1)_0$ in Pa s <sup>2</sup>	$\tau$ in s	$K_1$ in Pa
Polyethylenschmelze bei 423K [47]	$5 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^6$	60	$2 \cdot 10^3$
2.0% Polyisobutylen in Primol [3, 24]	$10^3$	$7 \cdot 10^4$	40	60
1.5% Polyacrylamid in einer Wasser/Glyzerin-Mischung [3, 24]	$3 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^4$	30	20
7% Aluminiumlaurat in einer Decalin/m-Cresol-Mischung [3, 24]	90	$3 \cdot 10^2$	2	$10^2$
Lineares Polydimethylsiloxan, Variante 1 [48]	$\sim 2 \cdot 10^4$	$\sim 2 \cdot 10^4$	$\sim 0.5$	$\sim 10^5$
Lineares Polydimethylsiloxan, Variante 2 [48]	$5 \cdot 10^5$	$10^8$	$10^2$	$10^4$

Tabelle 5.1: Materialparameter für verschiedene polymere Fluide.

dazu verwendet, die Messkurven  $\eta(\dot{\gamma})$  zu fitten.  $\eta_{\text{inf}}$ ,  $\lambda_0$ ,  $m$  und  $n$  sind Fitparameter, wobei uns hier nur die charakteristische Zeitskala  $\lambda_0$  interessiert. Die in [48] gefundenen Werte für  $\lambda_0$ , 0.3 s für Variante 1 und  $10^2$ s für Variante 2, stimmen im Rahmen der Ablesefehler bei der Extrapolation gut mit unseren Relaxationszeiten überein.

Die Relaxationszeit  $\tau$  hat ferner Auswirkungen auf den Gültigkeitsbereich der Entwicklung nach  $\xi$ : Je kleiner  $\tau$  ist, desto größer können die Scherraten sein, für die die Näherung noch anwendbar ist. Das bedeutet beispielsweise, dass bei sehr kleinen Relaxationszeiten die beiden Normalspannungskoeffizienten auch noch bei größeren Scherraten Konstanten sind. In etwas schwächerer Form gilt das auch für die Scherviskosität: Je kleiner die Relaxationszeit ist, desto flacher verläuft die Scherverdünnung bei kleinen Scherraten. So sollte zum Beispiel die Scherviskosität der Aluminiumlauratlösung aus Tabelle 5.1 bei kleinen  $\dot{\gamma}$  deutlich langsamer abfallen als die der Polyisobutylenlösung, was durch Abbildung 3.3-3 in [3] klar bestätigt wird.

Um eine Vorstellung von den Werten für die elastische Konstante  $K_1$  zu bekommen, vergleichen wir sie mit Elastizitätsmoduln elastischer Festkörper. Kautschuk hat beispielsweise ein Young-Modul von etwa  $10^5$ Pa s [14] und liegt damit in derselben Größenordnung wie die erste Variante des Polydimethylsiloxans, die anderen Proben liegen hingegen zum Teil deutlich unter diesem Wert. Wegen der realistischen Abschätzung  $K_2 \approx 4.5K_1$  ist  $K_2$  von derselben Größenordnung wie  $K_1$ . Für  $K_3$  ist eine solche Aussage noch nicht möglich, es ist jedoch nicht zu erwarten, dass dieser Parameter stark von den anderen abweicht.

Wir haben also gesehen, dass die Einbeziehung der nichtlinearen elastischen Ei-

genschaften die typischen Phänomene in einer stationären Scherströmung wiedergibt, allerdings zu dem Preis, dass wir einschränkende Bedingungen für die elastischen Konstanten  $K_2$  und  $K_3$  in Kauf nehmen müssen. Wir wollen nun das Modell auch auf zeitabhängige Strömungen anwenden und sehen, wie weitere bekannte polymere Effekte durch unseren Ansatz beschrieben werden können.

### 5.2.3 Die relaxierende Scherströmung

In diesem Abschnitt befassen wir uns mit dem Fall, dass die obere Platte bei einer stationären Scherströmung zu einem bestimmten Zeitpunkt plötzlich angehalten wird. Während in einem zähen Newtonschen Fluid die Flüssigkeit schnell zur Ruhe kommt und nur noch die hydrostatische Spannungsverteilung gemessen wird, lässt sich bei einem polymeren Fluid eine langsame, nichtexponentielle Relaxation der Spannung beobachten [3]. Um diesen Effekt zu diskutieren, nehmen wir für die Scherrate das folgende zeitliche Verhalten an:

$$\dot{\gamma}(t) = \begin{cases} \dot{\gamma}_0 & \text{für } t < 0 \\ 0 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad (5.63)$$

Das bedeutet nichts anderes, als dass die Flüssigkeit zum Zeitpunkt  $t = 0$  abrupt zur Ruhe kommt. Da dabei allerdings die Geschwindigkeitsänderung der oberen Platte als unendlich schnell angenommen wird, ist die Grundbedingung für die Annahme eines linearen Geschwindigkeitsprofils verletzt. In Experimenten zeigt sich jedoch, dass die Zeit, die das Fluid dazu braucht, um in Ruhe zu kommen, immer noch viel kleiner als die Zeitskala der Spannungsrelaxation ist [27].

Wir beginnen wieder mit der Diskussion des Verzerrungstensors  $U_{ij}$ . Für Zeiten  $t < 0$  haben wir eine stationäre Scherströmung mit der dimensionslosen Scherrate  $\xi_0 = \dot{\gamma}_0 \tau$  vorliegen, für  $t \geq 0$  ist die Scherrate identisch Null, und die Bewegungsgleichungen für  $U_{ij}$ , Gl.(5.31)-(5.33) lauten:

$$(\dot{U}_{xx} - \dot{U}_{yy}) = -(U_{xx} - U_{yy}) \quad (5.64)$$

$$\dot{U}_{xy} = -U_{xy} \quad (5.65)$$

$$U_{xx} + U_{yy} = 2(U_{xx}U_{yy} - U_{xy}^2) \quad (5.66)$$

Mit der Anfangsbedingung, dass für  $t = 0$  der Verzerrungstensor die stationäre Gestalt (5.38) besitzt, finden wir daraus sofort

$$U_{xx} - U_{yy} = \frac{\xi_0^2 e^{-d}}{\sqrt{1 + \xi_0^2}}, \quad (5.67)$$

$$U_{xy} = \frac{\xi_0 e^{-d}}{2\sqrt{1 + \xi_0^2}}. \quad (5.68)$$

Die Differenz der Diagonalkomponenten und die Scherkomponente relaxieren daher exponentiell, und zwar mit der charakteristischen Zeit  $\tau$ . Allerdings relaxiert nicht der gesamte Verzerrungstensor exponentiell, da wegen der Inkompressibilität noch Nichtlinearitäten beitragen. Insgesamt lautet die Lösung für  $U_{ij}$

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\xi_0^2 e^{-d}}{\sqrt{1+\xi_0^2}} - \sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} \right) & \frac{\xi_0 e^{-d}}{2\sqrt{1+\xi_0^2}} & 0 \\ \frac{\xi_0 e^{-d}}{2\sqrt{1+\xi_0^2}} & \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\xi_0^2 e^{-d}}{\sqrt{1+\xi_0^2}} - \sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} \right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.69)$$

Für  $d = 0$  erhalten wir natürlich die stationäre Verzerrung (5.38), im Grenzfall  $d \rightarrow \infty$  konvergiert die Verzerrung wie erwartet gegen Null. Obwohl die Relaxation nicht streng exponentiell abläuft, bestimmt  $\tau$  die Zeitskala.

Auch in diesem Beispiel ist eine Berechnung von  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\phi$  sehr nützlich. Wir finden

$$\lambda_1 = \sqrt{\sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} - |\xi_0 e^{-d}|} \quad (5.70)$$

$$\lambda_2 = \sqrt{\sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} + |\xi_0 e^{-d}|} \quad (5.71)$$

$$\tan \phi = \frac{\sqrt{1 + \xi_0^2 + |\xi_0|}}{\sqrt{1 + \xi_0^2 - |\xi_0|}} \quad (5.72)$$

Das Ergebnis beinhaltet die überraschende Erkenntnis, dass  $\phi$ , also die Lage des Hauptachsensystems während der Relaxation, nicht von der Zeit abhängt, sondern die Orientierung der vorausgegangenen stationären Strömung beibehält. Das Relaxationsverhalten der Dehnungsverhältnisse hat ebenfalls eine interessante Eigenschaft:

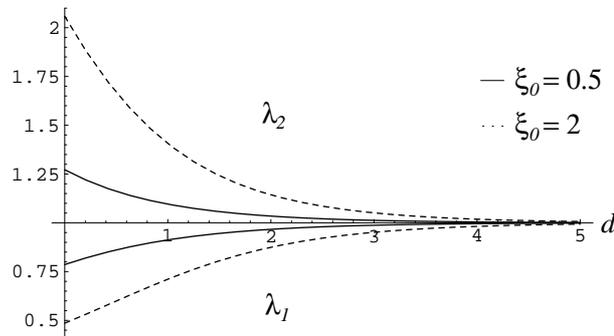


Abbildung 5.5: Die Dehnungskoeffizienten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  als Funktion der Zeit  $d$  für  $\xi_0 = 0.5$  und  $\xi_0 = 2$ .

Zu einem festen Zeitpunkt  $d$  entsprechen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  der Verzerrung in einer stationären Scherströmung mit der effektiven Scherrate  $\xi_{\text{eff}} = \xi_0 e^{-d}$ . Da  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  im stationären Fall streng monotone Funktionen der Scherrate sind, folgt daraus ferner, dass beide zeitlich streng monoton gegen Eins relaxieren, siehe auch Abbildung 5.5. Einen Overshoot oder ein oszillierendes Verhalten gibt es daher nicht.

Bei der Berechnung des Spannungstensors müssen wir uns wieder auf den Grenzfall kleiner Verzerrungen beschränken. An Gl.(5.69) sehen wir, dass die Verzerrung nicht nur bei kleinen stationären Scherraten  $\xi_0$  und beliebigen Zeiten  $d$ , sondern auch bei großen Zeiten  $d$  und beliebigen Scherraten  $\xi_0$  eine kleine Größe ist. Wir interessieren uns aber hauptsächlich für den ersten Fall und entwickeln  $U_{ij}$  aus Gl.(5.69) nach  $\xi_0$  bis in dritte Ordnung:

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2}e^{-d}\right) e^{-d} \xi_0^2 & \frac{1}{2}e^{-d} \xi_0 - \frac{1}{4}e^{-d} \xi_0^3 & 0 \\ \frac{1}{2}e^{-d} \xi_0 - \frac{1}{4}e^{-d} \xi_0^3 & -\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}e^{-d}\right) e^{-d} \xi_0^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \mathcal{O}(\xi_0^4) \quad (5.73)$$

Bei der Berechnung des Spannungstensors stellen wir fest, dass der dissipative Anteil  $\sigma_{ij}^D$  verschwindet, da die Strömung für  $d \geq 0$  ruht. Insgesamt lauten die nichtverschwindenden Komponenten von  $\sigma_{ij}$ :

$$\sigma_{xy} = -\frac{1}{2}K_1 e^{-d} \xi_0 + \left[ \frac{1}{4}K_1 e^{-d} + \frac{1}{8}(-4K_1 + 4K_2 - K_3) e^{-3d} \right] \xi_0^3 + \mathcal{O}(\xi_0^5) \quad (5.74)$$

$$\sigma_{xx} = P + \left[ -\frac{1}{2}K_1 e^{-d} + \frac{1}{4}(3K_1 - K_2) e^{-2d} \right] \xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4) \quad (5.75)$$

$$\sigma_{yy} = P + \left[ \frac{1}{2}K_1 e^{-d} + \frac{1}{4}(3K_1 - K_2) e^{-2d} \right] \xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4) \quad (5.76)$$

$$\sigma_{zz} = P \quad (5.77)$$

Für  $d \rightarrow 0$  gehen  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  und  $\sigma_{zz}$  in ihre stationäre Form über, vgl. Gl.(5.47)-(5.49), nicht aber  $\sigma_{xy}$ , da der Beitrag  $-\eta_\infty \dot{\gamma}_0$  aus obigem Grund fehlt. Wir sehen, dass der Spannungstensor gegen Null relaxiert, und zwar in Form einer Überlagerung von verschiedenen Relaxationsprozessen mit den charakteristischen Zeiten  $\tau$ ,  $\tau/2$  und  $\tau/3$ ; die Gewichtung dieser einzelnen Beiträge hängt von den elastischen Konstanten und der Scherrate ab.

Für eine relaxierende Scherströmung werden Materialfunktionen analog zu  $\eta$ ,  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  definiert [3]:

$$\eta^-(\dot{\gamma}_0, t) := -\frac{\sigma_{xy}}{\dot{\gamma}_0} \quad (5.78)$$

$$\Psi_1^-(\dot{\gamma}_0, t) := -\frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\dot{\gamma}_0^2} \quad (5.79)$$

$$\Psi_2^-(\dot{\gamma}_0, t) := -\frac{\sigma_{yy} - \sigma_{zz}}{\dot{\gamma}_0^2} \quad (5.80)$$

Diese Definitionen sind gewissermaßen ein Kunstgriff, da zu den Zeiten, bei denen sie betrachtet werden, die Scherrate gleich Null ist. Wir beginnen die Diskussion der Eigenschaften der Materialfunktionen mit  $\eta^-$ :

$$\eta^-(\xi_0, d) = \frac{1}{2}K_1\tau e^{-d} - \left[ \frac{1}{4}K_1e^{-d} + \frac{1}{8}(-4K_1 + 4K_2 - K_3)e^{-3d} \right] \tau \xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4) \quad (5.81)$$

Im von uns betrachteten Fall  $|\xi_0| \ll 1$  fällt die Funktion streng monoton mit der Zeit (Abbildung 5.6). Die interessanteste Eigenschaft dieser Materialfunktion besteht darin, dass sie umso schneller relaxiert, je größer die Scherrate der vorangegangenen Strömung war [3, 27]. Um die Steigung von  $\eta^-$  bei verschiedenen Scherraten besser vergleichen zu können, diskutieren wir die normierte Funktion  $\eta^-(\xi_0, d)/\eta^-(\xi_0, 0)$ .  $\eta^-(\xi_0, 0)$  unterscheidet sich von  $\eta$  um den Beitrag  $\eta_\infty$ . Die Steigung dieser normierten Funktion sollte also umso kleiner sein, je größer der Betrag von  $\xi_0$  ist. Um dies zu untersuchen, werten wir die Funktion an der Stelle  $d = 0$  aus und finden für die Steigung

$$\left. \frac{\partial}{\partial d} \frac{\eta^-(\xi_0, d)}{\eta^-(\xi_0, 0)} \right|_{d=0} = -1 + \frac{1}{2} \left( -4 + 4\frac{K_2}{K_1} - \frac{K_3}{K_1} \right) \xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4) . \quad (5.82)$$

Diese Ableitung zeigt das richtige physikalische Verhalten, wenn sie mit  $\xi_0^2$  abnimmt. Daraus folgt zwangsläufig, dass der Faktor vor  $\xi_0^2$  negativ sein muss:

$$K_3 > 4(K_2 - K_1) . \quad (5.83)$$

Wir erhalten also damit eine untere Grenze für die möglichen Werte von  $K_3$ . Sie steht nicht im Widerspruch zur oberen Grenze, die mit Ungleichung (5.51) gegeben ist und aus der Scherverdünnung folgt.  $K_3$  liegt also insgesamt im Intervall

$$4K_2 - 4K_1 < K_3 < 4K_2 - 2K_1 . \quad (5.84)$$

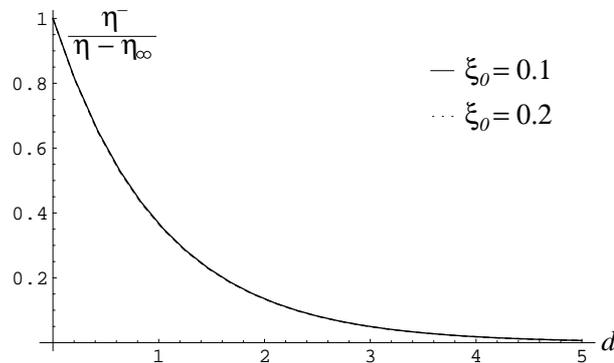


Abbildung 5.6: Die Materialfunktion  $\eta^-$  relativ zum stationären Wert  $\eta - \eta_\infty$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für  $\xi_0 = 0.1$  und  $\xi_0 = 0.2$ . Außerdem ist  $K_2 = 4.5K_1$  und  $K_3 = 15K_1$ .

Probe	$\lambda_0$ in s	$\tau$ in s
2.0% Polyisobutylen in Primol [27]	145	40
1.5% Polyacrylamid in einer Wasser/Glyzerin-Mischung [27]	104	30
7% Aluminiumlaurat in einer Decalin/m-Cresol-Mischung [27]	2.1	2

Tabelle 5.2: Vergleich der unterschiedlichen Relaxationszeitskalen  $\lambda_0$  und  $\tau$ .

Mit der realistischen Abschätzung  $K_2 \approx 4.5K_1$  bedeutet das, dass  $K_3$  in etwa zwischen  $14K_1$  und  $16K_1$  liegt und damit offensichtlich positiv ist. Für Abbildung 5.6 werden die Werte  $K_2 = 4.5K_1$  und  $K_3 = 15K_1$  verwendet. Es zeigt sich, dass sich bei kleinen Scherraten die Kurven mit unterschiedlichem  $\xi_0$  kaum unterscheiden; dieses Verhalten ist allerdings auch aus Messungen bekannt [27].

Eine interessante Bedeutung hat die Grenzkurve von  $\eta^-(\xi_0, d)$  für  $\xi_0 \rightarrow 0$ . Sie lautet

$$\eta_0^- = \eta^-(0, d) = \frac{1}{2}K_1\tau e^{-d}. \quad (5.85)$$

$\eta_0^-$  hat zwar keine experimentelle Bedeutung, da aber die Steigung von  $\eta^-(\xi_0, d)$  mit wachsender Scherrate abnimmt, ist sie die obere Schranke der Schar der Messkurven [3, 27]. Außerdem hat die Funktion  $\eta_0^-(d)$  die besondere Eigenschaft, dass sie allein aus der linearen Elastizitätstheorie bestimmbar ist.

An  $\eta^-$  aus Gl.(5.81) können wir sehen, dass die Zeitskala der Relaxation von  $\tau$  bestimmt wird. Das gibt uns die Möglichkeit, die in Tabelle 5.1 errechneten Werte von  $\tau$  mit aus Relaxationsexperimenten gewonnenen Zeitskalen zu vergleichen, da bei den Experimenten in [27] dieselben Proben verwendet wurden wie bei den stationären Messungen in [24]. In [27] werden die gemessenen Relaxationskurven von  $\eta^-$  mit verschiedenen Modellen verglichen und auf diese Weise charakteristische Zeitskalen  $\lambda_0$  gewonnen. Tabelle 5.2 stellt diese Zeiten mit den von uns bestimmten Werten von  $\tau$  gegenüber. Während für die Aluminiumseifenlösung die Übereinstimmung der Zeiten sehr gut ist, finden wir bei den anderen Proben eine Abweichung um das drei- bis vierfache. Da die Zeitskalen einen völlig unterschiedlichen Ursprung haben, ist diese Abweichung letztendlich zu erwarten.

Die Materialfunktionen  $\Psi_1^-$  und  $\Psi_2^-$  haben folgende Gestalt:

$$\Psi_1^-(\xi_0, d) = K_1\tau^2 e^{-d} + \mathcal{O}(\xi_0^2) \quad (5.86)$$

$$\Psi_2^-(\xi_0, d) = -\frac{1}{2}K_1\tau^2 e^{-d} + \frac{1}{4}(K_2 - 3K_1)\tau^2 e^{-2d} + \mathcal{O}(\xi_0^2) \quad (5.87)$$

In der betrachteten Ordnung hängen diese Größen nicht von der stationären Scherrate ab,  $\Psi_1^-$  relaxiert sogar rein exponentiell. Vergleicht man das Relaxationsverhalten von  $\Psi_1^-$  und  $\eta^-$  miteinander, so stellt man experimentell fest, dass

$$\frac{\Psi_1^-(\xi_0, d)}{\Psi_1^-(\xi_0, 0)} > \frac{\eta^-(\xi_0, d)}{\eta^-(\xi_0, 0)} \quad (5.88)$$

gilt. In einfachen Worten bedeutet das, dass der erste Normalspannungskoeffizient stets langsamer relaxiert als die Viskosität, und zwar unabhängig von  $\xi_0$ . Setzen wir unsere Resultate in diese Bedingung ein und entwickeln bis in die quadratische Ordnung von  $\xi_0$ , so bleibt folgende Relation übrig:

$$(4K_1 - 4K_2 + K_3)(e^{-3d} - e^{-d}) < 0 \quad (5.89)$$

Da der zweite Faktor für  $d > 0$  immer negativ ist, ist die resultierende Bedingung identisch mit Ungleichung (5.83). Ist also (5.83) erfüllt, dann werden die qualitativen Relaxationseigenschaften von  $\Psi_1^-$  und  $\eta^-$  automatisch richtig wiedergegeben.

$\Psi_2^-$  ist wie  $\Psi_2$  negativ, wenn die Bedingung  $K_2 < 5K_1$  erfüllt ist. Darüber hinaus zeigt die Lösung ein interessantes Verhalten zu Beginn der Relaxation (Abbildung 5.7). Die Steigung von  $\Psi_2^-/\Psi_2$  bei  $d = 0$  wird bestimmt durch den Faktor  $(K_2 - 4K_1)/(5K_1 - K_2)$ ; ist also zusätzlich  $K_2 > 4K_1$ , was wegen der Abschätzung  $K_2 \approx 4.5K_1$  nahe liegt, so ist diese Steigung positiv. Das bedeutet, dass der Betrag von  $\Psi_2^-$  zunächst über den Betrag von  $\Psi_2$  hinauswächst, also ein Overshootverhalten zeigt, dann ein Maximum durchläuft und schließlich gegen Null strebt, wie man in Abbildung 5.7 deutlich erkennen kann.

Die Lösung für  $\Psi_2^-$  mit experimentellen Resultaten zu vergleichen ist ungleich schwieriger als bei  $\Psi_1^-$ , da die zweite Normalspannungsdifferenz nur schwer gemessen

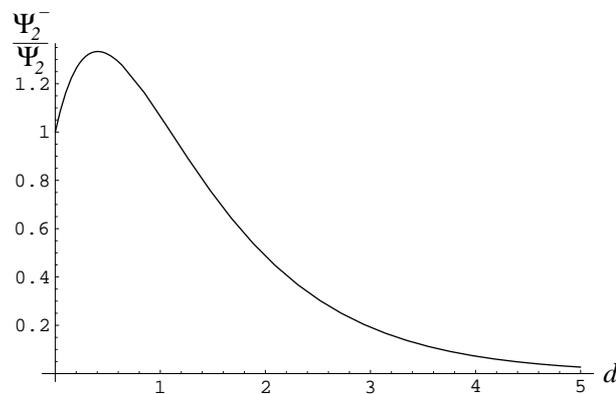


Abbildung 5.7: Die Materialfunktion  $\Psi_2^-$  relativ zum stationären Wert  $\Psi_2$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  mit  $K_2 = 4.5K_1$ .

werden kann. Es gibt jedoch Anzeichen dafür [3, 28], dass  $\Psi_1^-$  und  $\Psi_2^-$  für alle  $\xi_0$  und  $d$  folgende Eigenschaft erfüllen:

$$\frac{\Psi_2^-(\xi_0, d)}{\Psi_1^-(\xi_0, d)} = \frac{\Psi_2(\xi_0)}{\Psi_1(\xi_0)} \quad (5.90)$$

Diese Eigenschaft können wir mit unserem Modell nicht bestätigen, wir erhalten vielmehr

$$-\frac{\Psi_2^-}{\Psi_1^-} = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \left( \frac{K_2}{K_1} - 3 \right) e^{-d}. \quad (5.91)$$

Wir finden also, dass dieses Verhältnis bei kleinen Scherraten exponentiell gegen  $1/2$  relaxiert. Physikalisch hat dieser Grenzfall keine Bedeutung, da dann der Spannungstensor insgesamt verschwindet.

Zum Abschluss werfen wir noch einen kurzen Blick auf den Grenzfall großer Zeiten  $d \geq 1$ . In diesem Fall können wir die Verzerrung nach der kleinen Größe  $e^{-d}$  entwickeln und erhalten auf diese Weise ebenfalls einen kleinen Verzerrungstensor. Der Nachteil an dieser Diskussion ist jedoch, dass wir die Materialfunktionen nicht auf ihre stationären Werte normieren können, da sie für große Scherraten nicht bekannt sind. Wir werden daher auf diese Diskussion erst im nächsten Kapitel zurückkommen, wenn wir Systeme mit großen Scherraten diskutieren.

### 5.2.4 Die einsetzende Scherströmung

In diesem Abschnitt diskutieren wir den zum vorigen Beispiel umgekehrten Fall, nämlich das Einsetzen einer Scherströmung. Dazu verwenden wir das folgende Geschwindigkeitsprofil:

$$\dot{\gamma}(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ \dot{\gamma}_0 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad (5.92)$$

Zu Zeiten  $t < 0$  ruht das Fluid, bei  $t = 0$  setzt sich die obere Platte mit konstanter Geschwindigkeit in Bewegung. Dabei ist zu erwarten, dass sich nach einiger Zeit eine stationäre Scherströmung einstellt. Während ein Newtonsches Fluid innerhalb unserer Näherungen in vernachlässigbarer Zeit den stationären Zustand erreicht, zeigt ein polymeres Fluid ein wiederum von der Zeitskala  $\tau$  bestimmtes Konvergenzverhalten, das sich qualitativ deutlich vom Relaxationsprozess im letzten Abschnitt unterscheidet. Bei nicht zu kleinen Scherraten findet man für die Komponenten des Spannungstensors kein monotonen Konvergenzverhalten, sondern einen Overshoot und eine anschließende oszillierende Konvergenz [3]. Da wir uns in diesem Kapitel auf kleine Scherraten beschränken müssen, können wir den Overshooteffekt nicht umfassend diskutieren, werden aber dennoch einige interessante Einblicke erhalten.

Um das zeitliche Verhalten des Verzerrungstensors zu bestimmen, müssen wir wieder die Gleichungen (5.31)-(5.33) lösen:

$$(\dot{U}_{xx} - \dot{U}_{yy}) + (U_{xx} - U_{yy}) = 2\xi_0 U_{xy} \quad (5.93)$$

$$\dot{U}_{xy} + U_{xy} = \frac{1}{2}\xi_0 - \xi_0 U_{xx} \quad (5.94)$$

$$U_{xx} + U_{yy} = 2U_{xx}U_{yy} - 2U_{xy}^2 \quad (5.95)$$

Wir betrachten dabei nur die Zeiten  $t \geq 0$ . Als Anfangsbedingung verwenden wir, dass die Verzerrung zum Zeitpunkt  $t = 0$  verschwindet. Obwohl  $\xi_0 = \dot{\gamma}_0 \tau$  zeitlich konstant ist, ist das Gleichungssystem nur numerisch lösbar. Da wir uns in diesem Abschnitt aber sowieso nur für kleine Verzerrungen und damit für kleine Scherraten interessieren, genügt uns ein einfacher Reihenansatz:

$$U_{xy}(\xi_0, d) = A(d)\xi_0 + C(d)\xi_0^3 + \mathcal{O}(\xi_0^5) \quad (5.96)$$

$$U_{xx}(\xi_0, d) = B_x(d)\xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4) \quad (5.97)$$

$$U_{yy}(\xi_0, d) = B_y(d)\xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4) \quad (5.98)$$

Dabei haben wir gleich die Symmetrieeigenschaften der Komponenten bezüglich der Scherrate ausgenutzt. Setzen wir den Ansatz ein und sortieren nach Ordnungen von  $\xi_0$ , so finden wir

$$\dot{A} + A = \frac{1}{2} \quad (5.99)$$

$$B_x + B_y = -2A^2 \quad (5.100)$$

$$(\dot{B}_x - \dot{B}_y) + (B_x - B_y) = 2A \quad (5.101)$$

$$\dot{C} + C = -B_x \quad (5.102)$$

mit den Randbedingungen  $A(0) = B_x(0) = B_y(0) = C(0) = 0$ . Als Lösung erhalten wir mit dieser Methode:

$$U_{xy}(\xi_0, d) = \frac{1}{2}(1 - e^{-d})\xi_0 + \frac{1}{4}[-1 + (2 + d^2)e^{-d} - e^{-2d}]\xi_0^3 + \mathcal{O}(\xi_0^5) \quad (5.103)$$

$$U_{xx}(\xi_0, d) = \frac{1}{4}(1 - 2de^{-d} - e^{-2d})\xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4) \quad (5.104)$$

$$U_{yy}(\xi_0, d) = \frac{1}{4}[-3 + 2(2 + d)e^{-d} - e^{-2d}]\xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4) \quad (5.105)$$

Wir wollen das zeitliche Verhalten der Verzerrung wieder durch einen Blick auf die Dehnungsverhältnisse  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sowie auf den Orientierungswinkel  $\phi$  erhellen.

Als Entwicklung bis in die dritte Ordnung von  $\xi_0$  erhalten wir:

$$\begin{aligned} \lambda_1 = & 1 - \frac{1}{2} (1 - e^{-d}) |\xi_0| + \frac{1}{8} (1 - e^{-d})^2 \xi_0^2 \\ & - \frac{-1 + 4(2 - 2d + d^2) e^{-d} + 2(-7 + 4d) e^{-2d} + 8e^{-3d} - e^{-4d}}{16(1 - e^{-d})} |\xi_0|^3 \\ & + \mathcal{O}(\xi_0^4) \end{aligned} \quad (5.106)$$

$$\begin{aligned} \lambda_2 = & 1 + \frac{1}{2} (1 - e^{-d}) |\xi_0| + \frac{1}{8} (1 - e^{-d})^2 \xi_0^2 \\ & + \frac{-1 + 4(2 - 2d + d^2) e^{-d} + 2(-7 + 4d) e^{-2d} + 8e^{-3d} - e^{-4d}}{16(1 - e^{-d})} |\xi_0|^3 \\ & + \mathcal{O}(\xi_0^4) \end{aligned} \quad (5.107)$$

$$\begin{aligned} \tan \phi = & 1 + \frac{1 - (1 + d) e^{-d}}{1 - e^{-d}} |\xi_0| + \frac{1}{2} \left( \frac{1 - (1 + d) e^{-d}}{1 - e^{-d}} \right)^2 \xi_0^2 \\ & + \frac{[1 - (1 + d) e^{-d}] [1 - (2 + d^2) e^{-d} + e^{-2d}]}{2(1 - e^{-d})^2} |\xi_0|^3 + \mathcal{O}(\xi_0^4) \end{aligned} \quad (5.108)$$

$\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind für zwei verschiedene dimensionslose Scherraten in Abbildung 5.8, links, dargestellt. Dabei werden zwei Dinge deutlich: Zum einen läuft wie erwartet die Konvergenz gegen den stationären Wert auf einer von  $\tau$  bestimmten Zeitskala ab, zum anderen ist die Konvergenz streng monoton. Ein Overshootverhalten ist also im betrachteten Bereich der Scherraten noch nicht erkennbar. Das wird auch in Abbildung 5.8, rechts, deutlich, in der das zeitliche Verhalten des Orientierungswinkels  $\phi$  gezeigt wird. Im Gegensatz zur relaxierenden Scherströmung ist  $\phi$  hier zeitabhängig. Im Grenzfall  $d \rightarrow 0$  beträgt der Winkel  $45^\circ$ , was wir in Abschnitt 5.2.2 als den Grenzfall verschwindender Scherrate identifiziert haben; mit zunehmender Zeit konvergiert er dann monoton gegen seinen stationären Grenzwert.

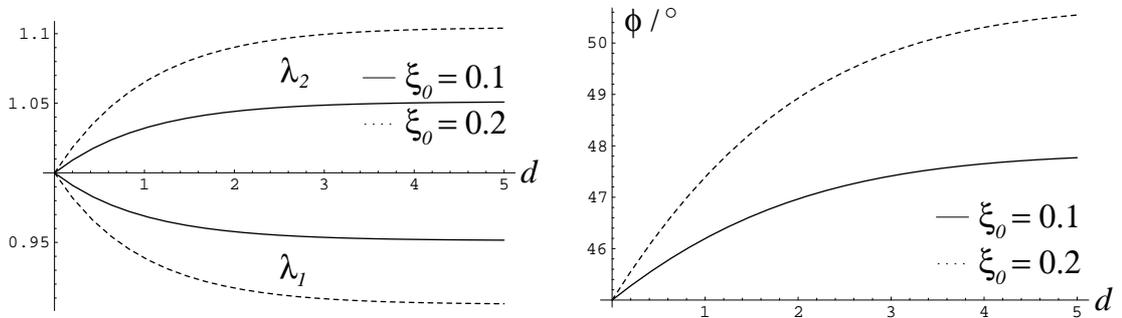


Abbildung 5.8: Die Dehnungskoeffizienten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  (links), sowie der Orientierungswinkel  $\phi$  (rechts) als Funktionen der Zeit  $d$  für  $\xi_0 = 0.1$  und  $\xi_0 = 0.2$ .

Bei der Berechnung des Spannungstensors  $\sigma_{ij}$  gehen wir wieder nach dem gewohnten Schema vor. Die Materialfunktionen werden für eine einsetzende Scherströmung folgendermaßen definiert [3]:

$$\eta^+(\dot{\gamma}_0, t) = -\frac{\sigma_{xy}}{\dot{\gamma}_0} \quad (5.109)$$

$$\Psi_1^+(\dot{\gamma}_0, t) = -\frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\dot{\gamma}_0^2} \quad (5.110)$$

$$\Psi_2^+(\dot{\gamma}_0, t) = -\frac{\sigma_{yy} - \sigma_{zz}}{\dot{\gamma}_0^2} \quad (5.111)$$

Sie sind dergestalt, dass sie im Grenzfall  $d \rightarrow \infty$  in die stationären Größen  $\eta$ ,  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  übergehen. Wir beginnen die Diskussion wieder mit der Viskosität, die für eine einsetzende Scherströmung die Gestalt

$$\begin{aligned} \eta^+(\xi_0, d) = & \left[ \eta_\infty + \frac{1}{2} (1 - e^{-d}) K_1 \tau \right] + \frac{1}{8} \{ (2K_1 - 4K_2 + K_3) \\ & + [2(-4 + d^2) K_1 + 12K_2 - 3K_3] e^{-d} + (10K_1 - 12K_2 + 3K_3) e^{-2d} \\ & + (-4K_1 + 4K_2 - K_3) e^{-3d} \} \tau \xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4) \end{aligned} \quad (5.112)$$

besitzt. Gemäß ihrer Definition ist die Größe  $\eta^+$  zum Zeitpunkt  $d = 0$  gleich  $\eta_\infty$ , und wie schon erwähnt entspricht sie für  $d \rightarrow \infty$  der stationären Größe  $\eta(\xi_0)$  aus Gl.(5.50). Das Verhalten zwischen diesen Grenzen wird in Abbildung 5.9 veranschaulicht. Für beide Werte von  $\xi_0$  konvergiert die Materialfunktion  $\eta^+$  monoton gegen ihren stationären Grenzwert  $\eta$ , und zwar umso schneller, je größer die Scherrate ist. Dies stimmt mit der experimentellen Beobachtung bei kleinen Scherraten überein [3]; das bei größeren Scherraten einsetzende Overshoot-Verhalten ist innerhalb

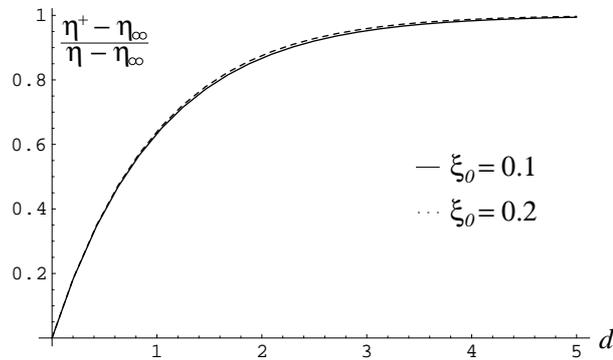


Abbildung 5.9: Die Materialfunktion  $\eta^+$  relativ zum stationären Wert  $\eta$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für  $\xi_0 = 0.1$  und  $\xi_0 = 0.2$ . Darüber hinaus sind  $K_2 = 4.5K_1$  und  $K_3 = 15K_1$ .

unserer Näherung noch nicht erkennbar. Wie zuvor bei einer relaxierenden Scherströmung ist der Unterschied zwischen verschiedenen Kurven bei kleinen Scherraten nur gering.

Wie zuvor bei der relaxierenden Scherströmung finden wir auch hier eine Grenzkurve für  $\xi_0 \rightarrow 0$ :

$$\eta_0^+ = \eta^+(0, d) = \eta_\infty + \frac{1}{2} (1 - e^{-d}) K_1 \tau \quad (5.113)$$

Sie ist ebenfalls schon aus einem linear elastischen Ansatz bestimmbar. Ähnlich wie  $\eta_0^-$  hat auch  $\eta_0^+$  die Bedeutung einer Einhüllenden [3]. Ferner weisen Huppler et al. [27] auf eine Beziehung zwischen  $\eta_0^-$  und  $\eta_0^+$  hin:

$$\eta_0^+(d) + \eta_0^-(d) = \eta_0 \quad (5.114)$$

Demnach ergänzen sich die relaxierende und die einsetzende Viskosität für verschwindende Scherraten gerade zur "zero-shear-rate viscosity" aus Gl.(5.52). Bei endlichen Scherraten gilt das natürlich nicht mehr, da sich das Relaxieren und das Einsetzen in ihrer Charakteristik unterscheiden. Wie man mit (5.85) und (5.113) leicht nachprüfen kann, wird Relation (5.114) innerhalb unseres Modells exakt erfüllt.

Eine wesentlich einfachere Gestalt als  $\eta^+$  hat die Materialfunktion  $\Psi_1^+$ :

$$\Psi_1^+(d) = [1 - (1 + d) e^{-d}] K_1 \tau^2 + \mathcal{O}(\xi_0^2) \quad (5.115)$$

Wie auch  $\Psi_1$  und  $\Psi_1^-$  hängt diese Größe in der betrachteten Ordnung nicht von der Scherrate ab, zudem ist das zeitliche Verhalten von  $\Psi_1^+$  in Einheiten von  $\Psi_1 = K_1 \tau^2$  universell. Wie man in Abbildung 5.10 deutlich sieht, gibt es im Rahmen dieser Näherung noch keinen Overshoot,  $\Psi_1^+$  konvergiert vielmehr monoton gegen den stationären Wert  $\Psi_1$ .

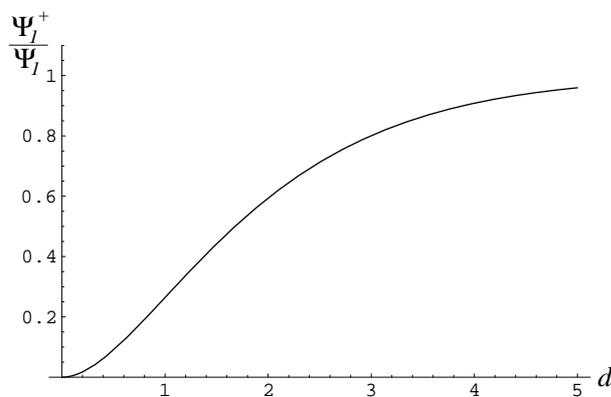


Abbildung 5.10: Die Materialfunktion  $\Psi_1^+$  in Einheiten von  $\Psi_1$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$ .

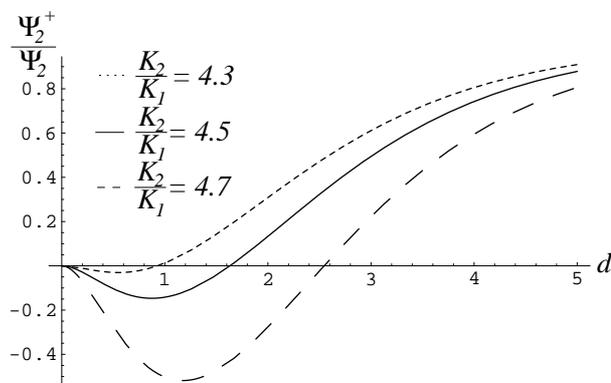


Abbildung 5.11: Die Materialfunktion  $\Psi_2^+$  in Einheiten von  $\Psi_2$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für verschiedene Werte von  $K_2/K_1$ .

Schließlich fehlt uns noch die Materialfunktion  $\Psi_2^+$ :

$$\begin{aligned} \Psi_2^+(d) = & -\frac{1}{4}(5K_1 - K_2)\tau^2 + \frac{1}{2}[(4+d)K_1 - K_2]\tau^2 e^{-d} \\ & -\frac{1}{4}(3K_1 - K_2)\tau^2 e^{-2d} + \mathcal{O}(\xi_0^2) \end{aligned} \quad (5.116)$$

Auch sie hängt in der betrachteten Näherung nicht von der Scherrate ab. Abbildung 5.11 enthüllt eine interessante Eigenschaft unserer Lösung: Mit dem Einsetzen der Scherströmung wird  $\Psi_2^+$  zunächst positiv, durchläuft dann ein Maximum und konvergiert monoton fallend gegen den stets negativen stationären Wert  $\Psi_2$  aus Gl.(5.54). Außerdem wird in Abbildung 5.11 deutlich, dass der zeitlich positive Bereich von  $\Psi_2^+$  umso größer ist, je größer das Verhältnis von  $K_2$  und  $K_1$  ist. Diese Eigenschaft

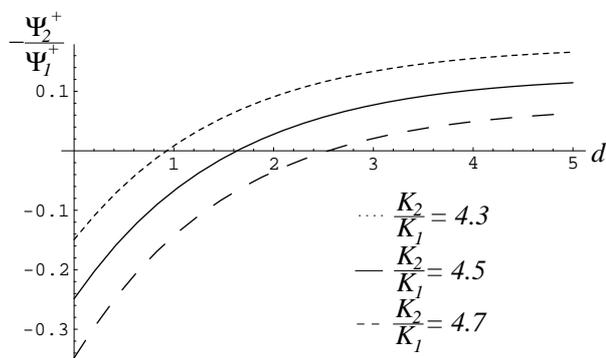


Abbildung 5.12: Das Verhältnis  $-\Psi_2^+/\Psi_1^+$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für verschiedene Werte von  $K_2/K_1$ .

wirkt sich natürlich auch auf das Verhältnis von  $\Psi_1^+$  und  $\Psi_2^+$  aus (Abbildung 5.12).  $-\Psi_2^+/\Psi_1^+$  wächst monoton und konvergiert gegen den stationären Wert  $-\Psi_2/\Psi_1$ . Für kleine Zeiten nimmt das Verhältnis negative Werte an und wechselt dann an derselben Stelle wie  $\Psi_2^+$  das Vorzeichen; der Grenzwert für  $d \rightarrow 0$  ist physikalisch unbedeutend. Ferner gibt es auch bei einer einsetzenden Scherströmung Anzeichen dafür [28], dass  $\Psi_2^+/\Psi_1^+$  zu jedem Zeitpunkt dem Verhältnis  $\Psi_2/\Psi_1$  entspricht. Wie wir schon gesehen haben, können wir dieses Verhalten erst ab genügend großen Zeiten beobachten.

### 5.2.5 Die oszillierende Scherströmung

Als letztes Beispiel einer zeitabhängigen Scherströmung mit der Geometrie aus 5.2.1 diskutieren wir den Fall, dass die obere Platte mit einer Frequenz  $\omega$  oszilliert. Die Scherrate hat dann die Gestalt

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) . \quad (5.117)$$

$\dot{\gamma}_0$  ist die Amplitude der Oszillation, die Frequenz  $\omega$  sei ohne Beschränkung der Allgemeinheit positiv. Wie wir schon in Abschnitt 2.2 gesehen haben, muss die Frequenz die Einschränkung

$$\omega \ll \frac{\eta_0}{\rho L^2} \quad (5.118)$$

erfüllen, damit das Geschwindigkeitsprofil als linear angenommen werden darf [3]. Um ein Gefühl für die Größenordnung zu bekommen, betrachten wir ein Zahlenbeispiel. Mit dem kleinsten Viskositätswert aus Tabelle 5.1,  $\eta_0 = 3 \cdot 10^2 \text{Pa}\cdot\text{s}$ , einer geschätzten Dichte von  $\rho \approx 10^3 \text{kg}/\text{m}^3$  und einem Plattenabstand von 2 mm finden wir die Einschränkung  $\omega \ll 10^5 \text{s}^{-1}$ . Dabei müssen wir natürlich beachten, dass die Viskosität generell eine Funktion der Scherrate ist; mit der Verwendung von  $\eta_0$  gehen wir daher schon automatisch davon aus, dass wir nur kleine Scherraten, d.h. eine kleine Amplitude  $\dot{\gamma}_0$  betrachten. Unser Hauptinteresse in diesem Abschnitt gilt der Diskussion der linearen Viskoelastizität, die wir in 3.2.3 bereits ausführlich vorgestellt haben, außerdem wollen wir einen Blick darauf werfen, wie unser Modell das Verhalten der Normalspannungsdifferenzen wiedergibt.

Die Gleichungen (5.31)-(5.33) für den Verzerrungstensor  $U_{ij}$  lauten in diesem Beispiel:

$$\left( \dot{U}_{xx} - \dot{U}_{yy} \right) + (U_{xx} - U_{yy}) = 2 \xi_0 \cos(\tilde{\omega}d) U_{xy} \quad (5.119)$$

$$\dot{U}_{xy} + U_{xy} = \frac{1}{2} \xi_0 \cos(\tilde{\omega}d) - \xi_0 \cos(\tilde{\omega}d) U_{xx} \quad (5.120)$$

$$U_{xx} + U_{yy} = 2 U_{xx} U_{yy} - 2 U_{xy}^2 \quad (5.121)$$

Darin haben wir konsequenterweise die dimensionslose Frequenz  $\tilde{\omega} = \omega\tau$  eingeführt,  $\xi_0 = \dot{\gamma}_0\tau$  ist die dimensionslose Amplitude der Scherrate. Die Anfangsbedingungen müssen wir nicht näher spezifizieren, da wir uns nicht für das Einsetzverhalten, sondern nur für den eingeschwungenen Zustand interessieren. Wie schon bei der einsetzenden Scherströmung sind uns beim Lösen dieser Bewegungsgleichungen analytisch die Hände gebunden. Da wir aber die Amplitude  $\xi_0$  sowieso als kleine Größe betrachten, bietet sich der folgende Reihenansatz an:

$$U_{xy}(\xi_0, d, \tilde{\omega}) = A(\tilde{\omega}, d) \xi_0 + \mathcal{O}(\xi_0^3) \quad (5.122)$$

$$U_{xx}(\xi_0, d, \tilde{\omega}) = B_x(\tilde{\omega}, d) \xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4) \quad (5.123)$$

$$U_{yy}(\xi_0, d, \tilde{\omega}) = B_y(\tilde{\omega}, d) \xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4) \quad (5.124)$$

Die Diagonalkomponenten haben auch hier keinen linearen Beitrag in  $\xi_0$ . Wir beschränken uns in diesem Abschnitt auf die Diskussion der führenden Ordnungen. Die Lösungen haben die folgende Gestalt:

$$U_{xy}(\xi_0, d, \tilde{\omega}) = \frac{1}{2\sqrt{1+\tilde{\omega}}} \cos(\tilde{\omega}d + \varphi_{xy}) \xi_0 + \mathcal{O}(\xi_0^3)$$

mit  $\tan \varphi_{xy} = -\tilde{\omega}$  (5.125)

$$U_{xx}(\xi_0, d, \tilde{\omega}) = \frac{1}{8(1+\tilde{\omega}^2)} \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1+4\tilde{\omega}^2}} \cos(2\tilde{\omega}d + \varphi_{xx}) \right] \xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4)$$

mit  $\tan \varphi_{xx} = -\frac{2\tilde{\omega}(2-\tilde{\omega}^2)}{1-5\tilde{\omega}^2}$  (5.126)

$$U_{yy}(\xi_0, d, \tilde{\omega}) = -\frac{1}{8(1+\tilde{\omega}^2)} \left[ 3 + \sqrt{\frac{9+16\tilde{\omega}^2}{1+4\tilde{\omega}^2}} \cos(2\tilde{\omega}d + \varphi_{yy}) \right] \xi_0^2 + \mathcal{O}(\xi_0^4)$$

mit  $\tan \varphi_{yy} = -\frac{2\tilde{\omega}(4+7\tilde{\omega}^2)}{3+\tilde{\omega}^2-8\tilde{\omega}^4}$  (5.127)

Die Scherverzerrung  $U_{xy}$  hat die Struktur  $U_{xy} = \mathcal{A}_{xy}(\tilde{\omega}) \xi_0 \cos(\tilde{\omega}d + \varphi_{xy}(\tilde{\omega}))$ .  $U_{xy}$  oszilliert damit um den unverzerrten Zustand  $U_{xy} = 0$  mit derselben Frequenz wie die obere Platte, jedoch um den Winkel  $\varphi_{xy}$  phasenverschoben. Die Amplitude und der Phasenwinkel hängen von  $\tilde{\omega}$  und damit von der Frequenz und der Relaxationszeit ab. Die Diagonalelemente  $U_{xx}$  und  $U_{yy}$  hingegen zeigen ein völlig anderes Verhalten. Ihre Struktur lautet  $U_{ii} = \mathcal{V}_{ii}(\tilde{\omega}) \xi_0^2 + \mathcal{A}_{ii}(\tilde{\omega}) \xi_0^2 \cos(2\tilde{\omega}d + \varphi_{ii}(\tilde{\omega}))$  mit  $i = x, y$ . Beide Komponenten schwingen also mit der doppelten Frequenz, und zwar um einen von Null verschiedenen Wert  $\mathcal{V}_{ii} \xi_0^2$ , der eine Funktion von  $\tilde{\omega}$  ist und sich für  $U_{xx}$  und  $U_{yy}$  unterscheidet. Die Amplituden  $\mathcal{A}_{xx}$  und  $\mathcal{A}_{yy}$  sowie die Phasenwinkel  $\varphi_{xx}$  und  $\varphi_{yy}$  sind ebenfalls voneinander verschieden.

Die linke Seite von Abbildung 5.13 veranschaulicht das Verhalten der Amplituden  $\mathcal{A}_{xy}$ ,  $\mathcal{A}_{xx}$  und  $\mathcal{A}_{yy}$ . Sie alle sind monoton fallende Funktionen der Frequenz  $\omega$

bzw. der Relaxationszeit  $\tau$ . Dabei muss man natürlich die Obergrenze für  $\omega$  aus (5.118) im Auge behalten. Zudem fällt auf, dass  $\mathcal{A}_{xy}$  die ausgeprägteste Amplitude ist. Da die vollständigen Amplituden der Verzerrungskomponenten die Form  $\mathcal{A}_{xy}\xi_0$ ,  $\mathcal{A}_{xx}\xi_0^2$  und  $\mathcal{A}_{yy}\xi_0^2$  haben und  $\xi_0$  eine kleine Größe ist, bedeutet das insgesamt, dass die Oszillation der Scherkomponente in der Regel um mindestens eine Größenordnung ausgeprägter ist als die Oszillation der Diagonalkomponenten. Da darüber hinaus gilt, dass sowohl  $|\mathcal{V}_{xx}| > |\mathcal{A}_{xx}|$  als auch  $|\mathcal{V}_{yy}| > |\mathcal{A}_{yy}|$  sind, wechseln die Diagonalkomponenten während der Oszillation ihr Vorzeichen nicht; es ist stets  $U_{xx} > 0$  und  $U_{yy} < 0$ . Die Frequenzabhängigkeit der verschiedenen Phasenwinkel wird im rechten Teil von Abbildung 5.13 deutlich. Die Phasenverschiebung ist generell umso größer, je höher die Frequenz oder je größer die Relaxationszeit  $\tau$  ist.

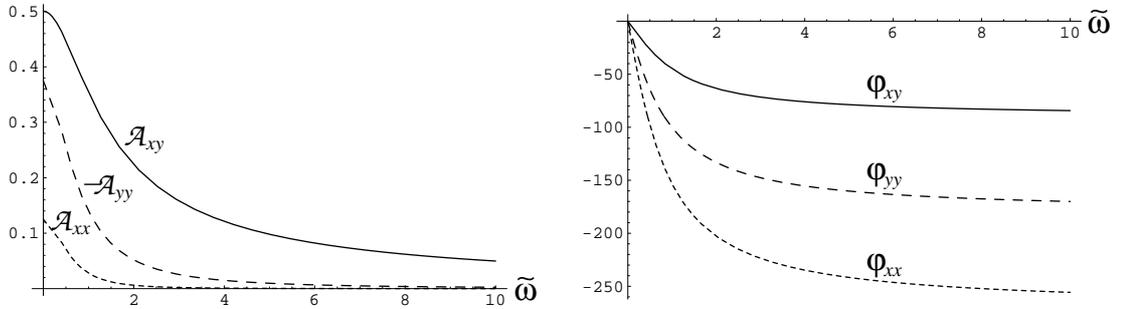


Abbildung 5.13: Die Amplituden  $\mathcal{A}_{xy}$ ,  $\mathcal{A}_{xx}$  und  $\mathcal{A}_{yy}$  (links), sowie die Phasenwinkel  $\varphi_{xy}$ ,  $\varphi_{xx}$  und  $\varphi_{yy}$  (rechts) als Funktionen der dimensionslosen Frequenz  $\tilde{\omega} = \omega\tau$ .

An dieser Stelle ist ein weiterer Vergleich mit der kinematischen Definition der Verzerrung angebracht. Die Bewegung der Fluidpartikel zwischen den Platten erhalten wir, wenn wir wie in Abschnitt 3.2.3 die Bewegung der oberen Platte in der Form  $u(t) = u_0 \sin(\omega t)$  schreiben, wobei  $u(t)$  die Auslenkung der Platte aus der Ruhelage angibt. Die Scherung in der Probe ist dann [3]

$$\gamma = \frac{u(t)}{L} = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (5.128)$$

mit  $\gamma_0 = u_0/L$ . Die Scherrate ergibt sich einfach aus der Zeitableitung von  $\gamma$ , so dass  $\dot{\gamma}_0 = \omega\gamma_0$  gilt (vergleiche auch Abschnitt 3.2.3). Der Unterschied von  $\gamma$  zu  $U_{xy}$  ist offensichtlich: Zum einen ist die Bewegung der Fluidpartikel in Phase mit der Bewegung der oberen Platte, zum anderen hängt die Amplitude nicht von der Frequenz ab. Die Gestalt von  $\gamma$  ist nicht vom Typ des Fluids abhängig, während  $U_{xy}$  speziell die elastischen Eigenschaften eines polymeren Fluids enthält.

Für die Scherspannung  $\sigma_{xy}$  finden wir für das gegebene Verzerrungsfeld in linearer Ordnung von  $\xi_0$

$$\sigma_{xy} = - \left( \frac{\eta_\infty}{\tau} + \frac{K_1}{2(1 + \tilde{\omega}^2)} \right) \xi_0 \cos(\tilde{\omega}d) - \frac{K_1 \tilde{\omega} \xi_0}{2(1 + \tilde{\omega}^2)} \sin(\tilde{\omega}d) + \mathcal{O}(\xi_0^3) . \quad (5.129)$$

Natürlich kann man die Scherspannung auch in der Form  $\sigma_{xy} = \mathcal{A}_{12}\xi_0 \cos(\tilde{\omega}d + \varphi_{12})$  angeben; dabei stellen wir fest, dass sich der Phasenwinkel  $\varphi_{12}$  von der Phase der Scherverzerrung  $\varphi_{xy}$  unterscheidet:

$$\tan \varphi_{12} = -\frac{2\eta_\infty(1 + \tilde{\omega}^2)}{K_1\tau\tilde{\omega}} - \tilde{\omega} \quad (5.130)$$

Da wir allerdings die Näherung  $2\eta_\infty \ll K_1\tau$  verwenden können, ist der Unterschied vernachlässigbar gering.

Wie wir schon in Abschnitt 3.2.3 gesehen haben, werden üblicherweise zwei Materialfunktionen  $\eta'$  und  $\eta''$  in der Form

$$\sigma_{xy} = -\eta'\dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) - \eta''\dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) \quad (5.131)$$

definiert [3]. Diese Definition macht natürlich nur dann Sinn, wenn wir nur die lineare Ordnung von  $\xi_0$  mitnehmen. Die Viskositäten  $\eta'$  und  $\eta''$  lauten:

$$\eta' = \eta_\infty + \frac{K_1\tau}{2(1 + \tilde{\omega}^2)} \quad (5.132)$$

$$\eta'' = \frac{K_1\tau\tilde{\omega}}{2(1 + \tilde{\omega}^2)} \quad (5.133)$$

Beide Größen sind unabhängig von der Schwingungsamplitude und Funktionen der dimensionslosen Frequenz. Häufig wird die Viskosität einer oszillierenden Scherströmung auch als komplexe Größe definiert [3]. Es ist

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \eta_\infty + \frac{K_1\tau}{2(1 + i\tilde{\omega})}, \quad (5.134)$$

siehe auch [9]. In einem Newtonschen Fluid ist  $\eta^*$  reell und frequenzunabhängig. Demnach beschreibt  $\eta'$  offensichtlich das rein viskose Verhalten, während  $\eta''$  den „Verlust“ durch elastisches Verhalten wiedergibt. Abbildung 5.14, links, zeigt  $\eta'$  und  $\eta''$  als Funktionen der dimensionslosen Frequenz  $\tilde{\omega}$ . Wir kennen ihr Verhalten schon aus Abbildung 3.4 in 3.2.3 und können nun unser Resultat quantitativ mit den experimentellen Befunden vergleichen. Für  $\tilde{\omega} \rightarrow 0$  strebt  $\eta'$  gegen  $\eta_0 = \eta_\infty + 1/2K_1\tau$ , also gegen die Viskosität einer stationären Scherströmung bei verschwindender Scherrate. Mit wachsendem  $\tilde{\omega}$  fällt  $\eta'$  monoton und konvergiert gegen  $\eta_\infty$ , bei großen Frequenzen erfolgt dieser Abfall mit  $\tilde{\omega}^{-2}$ .  $\eta''$  hingegen strebt für  $\tilde{\omega} \rightarrow 0$  und  $\tilde{\omega} \rightarrow \infty$  gegen Null, dazwischen liegt bei  $\tilde{\omega} = 1$  ein Maximum. Aus seiner Lage lässt sich somit die Relaxationszeit  $\tau$  bestimmen. Für große  $\tilde{\omega}$  fällt  $\eta''$  mit  $\tilde{\omega}^{-1}$  ab. Bei kleinen Frequenzen gilt zudem  $\eta'' = \tilde{\omega}\eta'$ , mit zunehmender Frequenz stimmt diese Relation allerdings nicht mehr, da der Einfluss von  $\eta_\infty$  bedeutend wird, wie man an Gl.(5.132) leicht erkennen kann. Insgesamt können wir festhalten, dass der Verlauf beider Kurven die experimentell bekannten Eigenschaften [3, 16] wiedergibt.

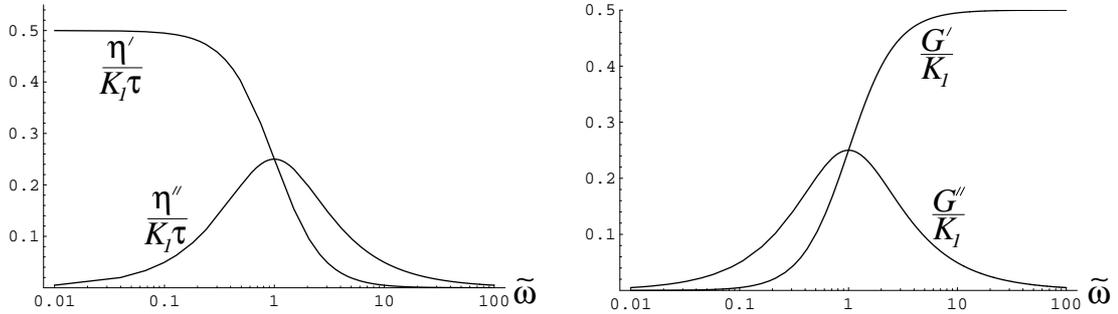


Abbildung 5.14: Die Materialfunktionen  $\eta'$  und  $\eta''$  in Einheiten von  $K_1\tau$  (links), sowie die Materialfunktionen  $G'$  und  $G''$  in Einheiten von  $K_1$  (rechts) als Funktionen der dimensionslosen Frequenz  $\tilde{\omega}$ ; der Einfluss von  $\eta_\infty$  wurde vernachlässigt.

Wie wir in Abschnitt 3.2.3 schon festgestellt haben, werden in der Rheologie die Materialfunktionen alternativ auch aus der Sicht des Festkörpers definiert:

$$\sigma_{xy} = -G'\gamma_0 \sin(\omega t) - G''\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (5.135)$$

$G'$  heißt Speichermodul und gibt das elastische Verhalten der Flüssigkeit an, während  $G''$  Verlustmodul genannt wird und das viskose Verhalten beschreibt [3]. In einem Festkörper ist  $G'$  eine Konstante, die Schermodul genannt wird, und  $G'' = 0$ . Aus den Definitionen von  $\eta'$ ,  $\eta''$ ,  $G'$  und  $G''$  folgen zwangsläufig die Zusammenhänge

$$G' = \omega\eta'' \quad \text{und} \quad G'' = \omega\eta', \quad (5.136)$$

woraus wir

$$G' = \frac{K_1\tilde{\omega}^2}{2(1+\tilde{\omega}^2)} \quad (5.137)$$

$$G'' = \frac{K_1\tilde{\omega}}{2(1+\tilde{\omega}^2)} + \frac{\eta_\infty}{\tau}\tilde{\omega} \quad (5.138)$$

ableiten können. Beide Funktionen sind auf der rechten Seite von Abbildung 5.14 aufgetragen. Wir erkennen, dass  $G'$  bei kleinen Frequenzen quadratisch in  $\tilde{\omega}$  anwächst und bei großen Frequenzen den konstanten Wert  $G' = 1/2K_1$  annimmt. In diesem Grenzfall zeigt das System also rein elastisches Verhalten.  $G''$  hingegen hat wie  $\eta''$  ein Maximum an der Stelle  $\tilde{\omega} = 1$ . Für große Frequenzen strebt  $G''$  allerdings nicht gegen Null, sondern wächst linear mit der kleinen, aber von Null verschiedenen Steigung  $\eta_\infty/\tau$ . Da sich dieser Term auf den dissipativen Anteil des Spannungstensors zurückführen lässt, beschreibt er die interne Reibung im System und kann innerhalb unserer Näherung vernachlässigt werden, so dass dann  $G'' = 0$  ist.

Qualitativ erinnert das Verhalten von  $\eta'$  als Funktion der Frequenz in Abbildung 5.14, links, an die Scherverdünnung der stationären Materialfunktion  $\eta$  als Funktion der Scherrate. Tatsächlich fanden W.P. Cox und E.H. Merz im Jahr 1958 aus Messdaten den empirischen Zusammenhang [49]

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega = \dot{\gamma})|, \quad (5.139)$$

der als Cox-Merz-Regel bekannt ist [3]. Ersetzt man also die Frequenz in  $|\eta^*|$  durch die Scherrate, erhält man die stationäre Viskosität  $\eta$  als Funktion der Scherrate. Diese Relation gilt bei einigen Materialien im Rahmen der Messgenauigkeit, bei anderen ist die Regel vor allem bei kleinen Scherraten eine gute Approximation [3]. Der Zusammenhang ist sehr erstaunlich, da  $|\eta^*|$  aus einer linearen Betrachtung stammt, während die Scherverdünnung ein eindeutig nichtlinearer Effekt ist. In der Praxis wird die Beziehung oft dazu verwendet, um zusätzliche Messpunkte für die Kurve  $\eta(\dot{\gamma})$  zu erhalten. Um zu untersuchen, wie unser Modell die Cox-Merz-Regel wiedergibt, müssen wir uns auf den Fall kleiner  $\tilde{\omega}$  beschränken. Deshalb entwickeln wir  $|\eta^*|$ , also den Betrag der komplexen Viskosität  $\eta^*$  aus Gl.(5.134) bis in die zweite Ordnung von  $\tilde{\omega}$ , vernachlässigen den Einfluss von  $\eta_\infty$  und erhalten

$$|\eta^*| = \frac{1}{2}K_1\tau - \frac{1}{4}K_1\tau\tilde{\omega}^2 + \mathcal{O}(\tilde{\omega}^4). \quad (5.140)$$

$\eta(\dot{\gamma})$  hingegen ist durch Gleichung (5.50) gegeben. Vernachlässigen wir auch hier die Konstante  $\eta_\infty$  und setzen  $\xi = \tilde{\omega}$ , dann sind beide Funktionen identisch, wenn die elastischen Konstanten die Bedingung

$$K_3 = 4K_2 - 4K_1 \quad (5.141)$$

erfüllen. In Abschnitt 5.2.3 haben wir gesehen, dass die Funktion  $\eta^-$  nur dann mit wachsendem  $\xi_0$  schneller relaxiert, wenn die Bedingung  $K_3 > 4K_2 - 4K_1$  erfüllt wird; diese Relation steht also in Konkurrenz zur Cox-Merz-Regel. Innerhalb unseres Modells lässt sie sich daher nicht exakt wiedergeben, allerdings ist der Wert, der sich aus (5.141) für  $K_3$  ergibt, nicht allzu weit von den zulässigen Werten von  $K_3$  aus (5.84) entfernt.

Eine ähnliche Relation wie für  $|\eta^*|$  lässt sich für  $\eta'$  formulieren [49]. Dabei wird  $\eta'$  mit der Ableitung der Scherspannung bei einer stationären Scherung nach der Scherrate in Verbindung gebracht:

$$\eta'(\omega = \dot{\gamma}) = -\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial\dot{\gamma}}(\dot{\gamma}) \quad (5.142)$$

Mit der stationären Scherspannung aus Gl.(5.46) finden wir mit unserem Modell für die linke Seite der Gleichung

$$-\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial\dot{\gamma}} = \left(\eta_\infty + \frac{1}{2}K_1\tau\right) + \frac{3}{8}(2K_1 - 4K_2 + K_3)\tau\xi^2 + \mathcal{O}(\xi^4), \quad (5.143)$$

außerdem finden wir für die Entwicklung von  $\eta'$  nach  $\tilde{\omega}$

$$\eta' = \left( \eta_\infty + \frac{1}{2} K_1 \tau \right) - \frac{1}{2} K_1 \tau \tilde{\omega}^2 + \mathcal{O}(\tilde{\omega}^4) . \quad (5.144)$$

Die Forderung, dass beide Ausdrücke für kleine  $\xi = \tilde{\omega}$  übereinstimmen, führt hier zu einer etwas anderen Bedingung als im Beispiel zuvor:

$$K_3 = 4K_2 - \frac{10}{3} K_1 \quad (5.145)$$

Diese Relation ist mit dem Gültigkeitsintervall (5.84) von  $K_3$  vereinbar, die empirische Regel wird also gut wiedergegeben.

Die Normalspannungsdifferenzen  $N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$  und  $N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$  lassen sich ebenfalls leicht berechnen und lauten:

$$N_1 = -\frac{K_1 \xi_0^2}{2(1 + \tilde{\omega}^2)} \left( 1 + \sqrt{\frac{1 + \tilde{\omega}^2}{1 + 4\tilde{\omega}^2}} \cos(2\tilde{\omega}d + \varphi_1) \right) + \mathcal{O}(\xi_0^4)$$

$$\text{mit} \quad \tan \varphi_1 = -\frac{3\tilde{\omega}}{1 - 2\tilde{\omega}^2} \quad (5.146)$$

$$N_2 = \frac{(5K_1 - K_2) \xi_0^2}{8(1 + \tilde{\omega}^2)} \left( 1 + \sqrt{\frac{1 + 4\left(\frac{4K_1 - K_2}{5K_1 - K_2}\right)^2 \tilde{\omega}^2}{1 + 4\tilde{\omega}^2}} \cos(2\tilde{\omega}d + \varphi_2) \right) + \mathcal{O}(\xi_0^4)$$

$$\text{mit} \quad \tan \varphi_2 = -\frac{2\tilde{\omega} [(6K_1 - K_2) + (15K_1 - 4K_2) \tilde{\omega}^2]}{(5K_1 - K_2) + (7K_1 - 3K_2) \tilde{\omega}^2 + 4(-4K_1 + K_2) \tilde{\omega}^4} \quad (5.147)$$

In unserem Ergebnis finden sich die wichtigen bekannten Eigenschaften der Normalspannungsdifferenzen einer oszillierenden Scherströmung wieder [26]: Die beiden Größen oszillieren mit der doppelten Frequenz, und zwar um einen von Null verschiedenen Wert, den wir im Folgenden als Verschiebung bezeichnen. Dieses Verhalten kennen wir bereits von den Diagonalelementen des Verzerrungstensors. Zudem finden wir, dass die Verschiebung in beiden Differenzen größer als die Amplitude der Oszillation ist, so dass  $N_1$  und  $N_2$  ein zeitlich unveränderliches Vorzeichen besitzen; wie in einer stationären Scherströmung ist  $N_1$  stets negativ und  $N_2$  stets positiv. Ferner nehmen Verschiebung und Amplitude mit wachsender Frequenz monoton ab.

Auch für die Normalspannungsdifferenzen in einer oszillierenden Scherströmung können Materialfunktionen eingeführt werden [26]. Aufgrund der Existenz der Verschiebung gibt es für  $N_1$  insgesamt drei Funktionen:

$$N_1 = -\Psi_1^V \dot{\gamma}_0^2 - \Psi_1' \dot{\gamma}_0^2 \cos(2\omega t) - \Psi_1'' \dot{\gamma}_0^2 \sin(2\omega t) \quad (5.148)$$

Analog kann man natürlich auch Materialfunktionen für  $N_2$  definieren [26], wir interessieren uns hier allerdings nur für  $\Psi_1^V$ ,  $\Psi_1'$  und  $\Psi_1''$ . Mit unserem Modell können

wir sie berechnen und finden

$$\Psi_1^V = \frac{K_1 \tau^2}{2(1 + \tilde{\omega}^2)} \quad (5.149)$$

$$\Psi_1' = \frac{K_1 \tau^2 (1 - 2\tilde{\omega}^2)}{2(1 + \tilde{\omega}^2)(1 + 4\tilde{\omega}^2)} \quad (5.150)$$

$$\Psi_1'' = \frac{3K_1 \tau^2 \tilde{\omega}}{2(1 + \tilde{\omega}^2)(1 + 4\tilde{\omega}^2)} \quad (5.151)$$

Diese Materialfunktionen wurden bereits mit verschiedenen konstitutiven Theorien diskutiert [26]. Mit diesen Modellen konnten Beziehungen zwischen den drei obigen Funktionen und den Größen  $\eta'$  und  $\eta''$  gefunden werden [26]:

$$\omega \Psi_1^V(\omega) = \eta''(\omega) \quad (5.152)$$

$$\omega \Psi_1'(\omega) = \eta''(2\omega) - \eta''(\omega) \quad (5.153)$$

$$\omega \Psi_1''(\omega) = \eta'(\omega) - \eta'(2\omega) \quad (5.154)$$

Durch Einsetzen und Nachrechnen kann man leicht zeigen, dass die Ergebnisse unserer Rechnung diese Beziehungen exakt erfüllen. Unser Modell ist also auch hier gut im Einklang mit experimentellen Befunden und anderen Theorien.

### 5.2.6 Der Weissenberg-Effekt

In den letzten beiden Abschnitten über Scherströmungen wollen wir uns mit Effekten befassen, die in Flüssigkeiten mit freien Oberflächen auftreten. Das bekannteste Beispiel ist der in 3.2.2 schon kurz vorgestellte Weissenberg- oder „rod-climbing“-Effekt [3, 20] (Abbildung 5.15). Taucht man einen Rührstab parallel zum Gravitationsfeld in ein Newtonsches Fluid und lässt ihn rotieren, krümmt sich die freie Oberfläche der Flüssigkeit am Stab nach unten. Wiederholt man das Experiment mit einem polymeren Fluid, so findet man in der Regel das umgekehrte Verhalten: Die Flüssigkeit klettert am Stab nach oben. Diese Oberflächenverformung ist zudem deutlich ausgeprägter als bei Newtonschen Fluiden.

Zur Diskussion dieses Effekts betrachten wir das in Abbildung 5.15 dargestellte System: Ein zylindrischer Stab mit dem Radius  $R$  drehe sich mit der zeitlich konstanten Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  in einer polymeren Flüssigkeit, deren freie Oberfläche sich unendlich weit ausdehnt und bei  $\Omega = 0$  parallel zur  $x$ - $y$ -Ebene ist. Das Fluid sei zudem so tief, dass der Grund keinen Einfluss auf die Oberfläche besitzt. Die Rotationsachse sei die  $z$ -Achse, die Richtung der Gravitationskraft sei  $-\hat{z}$ . Ferner sei der Stab so lang, dass sich im Bereich der Flüssigkeitsoberfläche keine Randeffekte durch die Stabenden bemerkbar machen. Da das System rotationssymmetrisch um

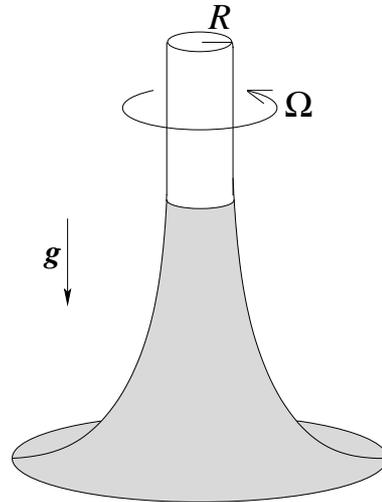


Abbildung 5.15: Das Prinzip des Weissenberg-Effekts: Ein polymeres Fluid klettert an einem rotierenden Stab nach oben.

die  $z$ -Achse ist, bietet sich die Verwendung von Zylinderkoordinaten  $(r, \varphi, z)$  an, außerdem können wegen dieser Symmetrie die Variablen nicht von  $\varphi$  abhängen. Zusätzlich vernachlässigen wir eine mögliche  $z$ -Abhängigkeit; für das gewählte System ist das gleichbedeutend damit, dass alle frequenzabhängigen Größen nach  $\Omega$  entwickelt und nur bis zur zweiten Ordnung betrachtet werden, da sich die  $z$ -Abhängigkeit als Effekt der dritten Ordnung entpuppt [50]. Die charakteristische Zeitskala, die durch die Geometrie des Systems gegeben ist, lautet

$$\tau_W = \sqrt{\frac{R}{g}}; \quad (5.155)$$

$g$  ist die Erdbeschleunigung. In einem Newtonschen Fluid ist das die einzige Zeitskala; wenn wir von einem kleinen  $\Omega$  sprechen, meinen wir damit eigentlich, dass  $\Omega\tau_W$  eine kleine Größe ist. Das bedeutet beispielsweise, dass bei einem Rührstab mit dem Radius 1 cm  $\tau_W = 3 \cdot 10^{-2}$  s ist und wir somit in der Entwicklung nur Winkelgeschwindigkeiten betrachten können, die deutlich kleiner als etwa  $30 \text{ s}^{-1}$  sind. Je dünner der Rührstab ist, desto größere Winkelgeschwindigkeiten können wir berücksichtigen. In einem polymeren Fluid kommt zusätzlich die Zeitskala  $\tau$  hinzu, so dass wir später noch klären müssen, welche der beiden Zeitskalen für die Näherung ausschlaggebend ist.

Aus der vorgegebenen Symmetrie können wir für das Geschwindigkeitsprofil der Strömung folgern, dass es nur eine azimutale Komponente besitzen und nur vom Abstand zum Rührstab abhängen kann:

$$\mathbf{v} = v_\varphi(r) \hat{\varphi} \quad (5.156)$$

Das System ist damit eine stationäre Scherströmung, allerdings mit dem Unterschied zu den bisherigen Beispielen, dass die Strömung rotations- statt translationssymmetrisch ist. Außerdem wird sich zeigen, dass die Scherrate hier ortsabhängig ist. Als Randbedingungen für das Geschwindigkeitsprofil verwenden wir, dass das Fluid am Rührstab haftet,

$$v_\varphi(R) = R\Omega, \quad (5.157)$$

und in großen Abständen zum Rührstab ruht,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} v_\varphi(r) = 0. \quad (5.158)$$

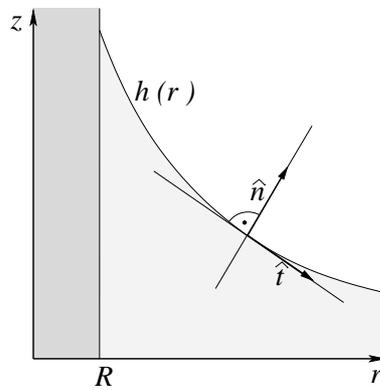


Abbildung 5.16: Querschnitt durch die verformte Oberfläche beim Weissenberg-Effekt.  $h(r)$  bezeichnet das Oberflächenprofil,  $\hat{\mathbf{t}}$  ist der Tangentialvektor der Oberfläche in der  $r$ - $z$ -Ebene und  $\hat{\mathbf{n}}$  der Normalenvektor.

Um die Verformung der Flüssigkeitsoberfläche zu beschreiben, bestimmen wir das Oberflächenprofil  $h(r)$ , also die Höhe der Oberfläche als Funktion des Abstands zur Mittelachse des Rührstabs (siehe Abbildung 5.16).  $h(r)$  ist bis auf eine additive Konstante bestimmt, da die Tiefe der Flüssigkeit nicht bekannt ist. Eine Bestimmungsgleichung für  $h(r)$  können wir aus den Randbedingungen der Impulsstromdichte  $\Pi_{ij}$  herleiten. Wie wir in 4.2 und 5.1 gezeigt haben, können wir sie schreiben als

$$\Pi_{ij} = \rho v_i v_j + \sigma_{ij} = P \delta_{ij} + \rho v_i v_j + \sigma_{ij}^{\text{ela}} - 2\eta_\infty A_{ij}. \quad (5.159)$$

An der freien Oberfläche gelten die folgenden Randbedingungen:

$$\Pi_{tn}|_{z=h(r)} = 0 \quad (5.160)$$

$$\Pi_{nn}|_{z=h(r)} = P_{\text{atm}} \quad (5.161)$$

$n$  bezeichnet die Normalen-,  $t$  eine beliebige Tangentialrichtung bezüglich der Oberfläche (siehe auch Abbildung 5.16). Die Bedingungen sagen aus, dass die Normal-

und Scherkomponenten des Spannungstensors an einer kräftefreien Grenzfläche stetig sein müssen [1, 51]. Da in Luft idealerweise keine Scherkräfte wirken, ist die Scherkomponente im Fluid an der Oberfläche gleich Null, außerdem entspricht die Normalspannung an der Flüssigkeitsoberfläche dem Luftdruck  $P_{\text{atm}}$ . Es ist hierbei wichtig anzumerken, dass wir der Einfachheit halber den Einfluss der Oberflächenspannung vernachlässigt haben. Es zeigt sich, dass die Oberflächenspannung umso wichtiger ist, je dünner der Rührstab ist (siehe [52] für eine ausführliche Diskussion).

In unserem System sind die Komponenten  $\Pi_{rz}$  und  $\Pi_{\varphi z}$  aufgrund der Symmetrie identisch Null. Die übrigen Komponenten lauten:

$$\Pi_{r\varphi} = \sigma_{r\varphi}^{\text{ela}} - 2\eta_{\infty}A_{r\varphi} \quad (5.162)$$

$$\Pi_{rr} = P + \sigma_{rr}^{\text{ela}} \quad (5.163)$$

$$\Pi_{\varphi\varphi} = P + \rho v_{\varphi}^2 + \sigma_{\varphi\varphi}^{\text{ela}} \quad (5.164)$$

$$\Pi_{zz} = P + \sigma_{zz}^{\text{ela}} \quad (5.165)$$

Um die Randbedingungen ausnutzen zu können, müssen wir die Komponenten  $\Pi_{\text{tn}}$  und  $\Pi_{\text{nn}}$  berechnen. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{tn}} = \hat{\mathbf{t}}\mathbf{\Pi}\hat{\mathbf{n}} &= t_r n_r \Pi_{rr} + t_{\varphi} n_r \Pi_{r\varphi} + t_z n_z \Pi_{zz} \\ &= t_r n_r \sigma_{rr}^{\text{ela}} + t_z n_z \sigma_{zz}^{\text{ela}} + t_{\varphi} n_r (\sigma_{r\varphi}^{\text{ela}} - 2\eta_{\infty}A_{r\varphi}) , \end{aligned} \quad (5.166)$$

$$\Pi_{\text{nn}} = \hat{\mathbf{n}}\mathbf{\Pi}\hat{\mathbf{n}} = n_r^2 \Pi_{rr} + n_z^2 \Pi_{zz} = P + n_r^2 \sigma_{rr}^{\text{ela}} + n_z^2 \sigma_{zz}^{\text{ela}} . \quad (5.167)$$

Um diese Ausdrücke zu vereinfachen, nutzen wir aus, dass wir alle frequenzabhängigen Größen nur bis in die zweite Ordnung von  $\Omega$  betrachten. Daher werfen wir nun einen Blick auf die Ordnungen der einzelnen Beiträge zu  $\Pi_{\text{tn}}$  und  $\Pi_{\text{nn}}$ . Für den elastischen Spannungstensor  $\sigma_{ij}^{\text{ela}}$  können wir die Symmetrieargumente der ebenen Scherströmung bezüglich der Änderung der Scherrichtung übertragen:

$$\sigma_{r\varphi}^{\text{ela}} \propto \Omega , \quad \sigma_{rr}^{\text{ela}} \propto \Omega^2 , \quad \sigma_{zz}^{\text{ela}} \propto \Omega^2 \quad (5.168)$$

Nur die Scherkomponente ist richtungsabhängig, die Normalkomponenten sind gerade Funktionen von  $\Omega$ . Das Vorzeichen der Geschwindigkeit  $v_{\varphi}$  ist ebenfalls richtungsabhängig, es gilt daher

$$A_{r\varphi} \propto \Omega . \quad (5.169)$$

$\hat{\mathbf{n}}$  und  $\hat{\mathbf{t}}$  lassen sich mit Hilfe von Abbildung 5.16 bestimmen und lauten normiert

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\nabla_r h)^2}} [- (\nabla_r h) \hat{\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{z}}] , \quad (5.170)$$

$$\hat{\mathbf{t}} = \frac{1}{\sqrt{1 + t_{\varphi}^2 + (\nabla_r h)^2}} [\hat{\mathbf{r}} + t_{\varphi} \hat{\varphi} + (\nabla_r h) \hat{\mathbf{z}}] . \quad (5.171)$$

$t_\varphi$  ist beliebig, daher verkörpert  $\hat{\mathbf{t}}$  die Menge aller Tangentialvektoren. Da das Oberflächenprofil nicht von der Rotationsrichtung abhängt, gilt  $\nabla_r h \propto \Omega^2$ . Daraus folgt für die Vektorkomponenten

$$n_r \propto \Omega^2, \quad 1 - n_z \propto \Omega^4, \quad t_z \propto \Omega^2. \quad (5.172)$$

Nehmen wir in  $\Pi_{nn}$  und  $\Pi_{tn}$  nur die Beiträge mit, die maximal zweiter Ordnung in  $\Omega$  sind, finden wir schließlich:

$$\Pi_{tn} = 0 \quad (5.173)$$

$$\Pi_{nn} = P + \sigma_{zz}^{\text{ela}} \quad (5.174)$$

Die Randbedingung (5.160) für die Scherkomponente ist daher grundsätzlich erfüllt, die Bedingung (5.161) für die Normalkomponente wird zu

$$P(r, h(r)) + \sigma_{zz}^{\text{ela}}(r) = P_{\text{atm}}. \quad (5.175)$$

Um diese Gleichung für die Bestimmung des Oberflächenprofils verwenden zu können, müssen wir mehr Informationen über den Druck  $P$  gewinnen. Dazu ziehen wir die Kontinuitätsgleichung des Impulses (5.1) heran, die wir dafür in Zylinderkoordinaten umschreiben müssen. Dabei können wir zur Vereinfachung gleich die Symmetrieeigenschaften des Systems bezüglich der Spannungen ausnutzen. So verschwinden die Spannungskomponenten  $\sigma_{\varphi z}^{\text{ela}}$  und  $\sigma_{rz}^{\text{ela}}$ , außerdem soll der elastische Spannungstensor  $\sigma_{ij}^{\text{ela}}$  nur von  $r$  abhängen; die Flüssigkeit sei tief genug, dass eine  $z$ -Abhängigkeit wie ja auch beim Geschwindigkeitsprofil nicht beiträgt (siehe auch [3]).  $P$  hingegen ist eine Funktion von  $z$ , da wir die Gravitation berücksichtigen müssen. Damit finden wir letztendlich:

$$\nabla_r P - \rho \frac{v_\varphi^2}{r} + \nabla_r \sigma_{rr}^{\text{ela}} + \frac{\sigma_{rr}^{\text{ela}} - \sigma_{\varphi\varphi}^{\text{ela}}}{r} = 0 \quad (5.176)$$

$$-\eta_\infty \left( \nabla_r^2 v_\varphi + \frac{1}{r} \nabla_r v_\varphi - \frac{v_\varphi}{r^2} \right) + \nabla_r \sigma_{r\varphi}^{\text{ela}} + 2 \frac{\sigma_{r\varphi}^{\text{ela}}}{r} = 0 \quad (5.177)$$

$$\nabla_z P = -\rho g \quad (5.178)$$

Um diese Gleichungen zu erhalten, mussten wir in die Kontinuitätsgleichung zusätzlich die Gravitationskraftdichte  $-\rho g \hat{\mathbf{z}}$  einbeziehen. Durch Integration der Gleichungen (5.176) und (5.178) über  $r$  bzw.  $z$  erhalten wir  $P$ :

$$P(r, z) = P_0 - \rho g z + \rho \int_R^r \frac{v_\varphi^2}{r'} dr' + \int_R^r \frac{\sigma_{\varphi\varphi}^{\text{ela}} - \sigma_{rr}^{\text{ela}}}{r'} dr' - \sigma_{rr}^{\text{ela}} \quad (5.179)$$

$P_0$  ist eine nicht näher bestimmte Integrationskonstante. Setzen wir diesen Ausdruck in die Randbedingung (5.175) ein und beachten dabei, dass  $z = h(r)$  sein muss, dann

haben wir schließlich den Ausdruck für das Höhenprofil  $h(r)$  gefunden:

$$\rho gh(r) = \mathcal{C} + \rho \int_R^r \frac{v_\varphi^2}{r'} dr' + \int_R^r \frac{N_1}{r'} dr' - N_2 \quad (5.180)$$

$\mathcal{C}$  ist eine Konstante,  $N_1$  und  $N_2$  sind die Normalspannungsdifferenzen, die in dieser Geometrie

$$N_1 = \sigma_{\varphi\varphi} - \sigma_{rr} \quad (5.181)$$

$$N_2 = \sigma_{rr} - \sigma_{zz} \quad (5.182)$$

lauten. Gleichung (5.180) ist auch aus der Rheologie bekannt [2, 3]. Wir sehen, dass sich das Oberflächenprofil aus drei Anteilen zusammensetzt, nämlich einem geschwindigkeitsabhängigen Beitrag, der auch bei Newtonschen Fluiden auftritt, sowie jeweils einem von  $N_1$  und  $N_2$  bestimmten Beitrag.

Bevor wir uns mit polymeren Fluiden beschäftigen, diskutieren wir zunächst das Verhalten eines Newtonschen Fluids. Da in diesem Fall  $\sigma_{ij}^{\text{ela}} = 0$  ist, können wir mit Gleichung (5.177) und den Randbedingungen (5.157) und (5.158) das Geschwindigkeitsprofil recht einfach berechnen:

$$v_\varphi(r) = R\Omega \left( \frac{R}{r} \right) \quad (5.183)$$

Der Betrag der Geschwindigkeit nimmt demnach radial mit  $r^{-1}$  ab. Das Oberflächenprofil ist gemäß Gl.(5.180)

$$h(r) = h_0 - \frac{R^2\Omega^2}{2g} \left( \frac{R}{r} \right)^2 \quad (5.184)$$

mit  $\rho gh_0 = \mathcal{C}$ . Da die Normalspannungsdifferenzen verschwinden, liefert in Gl.(5.180) nur das erste Integral einen Beitrag. Es ergibt sich also der schon beschriebene Effekt, dass sich bei einem Newtonschen Fluid die Oberfläche am Rührstab nach unten krümmt, und zwar mit  $r^{-2}$ . Wie schon erwähnt, gilt dieses Profil nur bei Vernachlässigung der Oberflächenspannung und unter der Voraussetzung, dass  $\Omega\tau_W \ll 1$  ist.

Mit unserem Modell haben wir die Möglichkeit, die Normalspannungsdifferenzen und damit das Oberflächenprofil eines polymeren Fluids explizit zu berechnen. Dazu gehen wir der Einfachheit halber so vor, dass wir zunächst annehmen, dass das Geschwindigkeitsprofil in einem polymeren Fluid mit dem zuvor berechneten Profil in einer Newtonschen Flüssigkeit übereinstimmt. Daraus lässt sich dann mit (5.7) und (5.11) das Verzerrungsfeld bestimmen. Schließlich müssen wir das erhaltene Ergebnis noch auf seine Konsistenz testen.

Für die Berechnung des Verzerrungsfeldes im Fluid nehmen wir wie zuvor an, dass die Flüssigkeit entlang der neutralen Richtung nicht gedehnt wird, es ist also  $U_{zz} = U_{zz}^0 = 0$ . Damit reduziert sich die Bestimmung von  $U_{ij}$  wieder auf ein zweidimensionales Problem, diesmal in der  $r$ - $\varphi$ -Ebene. In Polarkoordinaten  $(r, \varphi)$  lauten die Bewegungsgleichungen (5.7) und (5.11) für  $U_{ij}$ :

$$2 \left( \nabla_r v_\varphi - \frac{v_\varphi}{r} \right) U_{r\varphi} = -\frac{1}{\tau} (U_{rr} - U_{\varphi\varphi}) \quad (5.185)$$

$$\left( \nabla_r v_\varphi - \frac{v_\varphi}{r} \right) U_{\varphi\varphi} = -\frac{1}{\tau} U_{r\varphi} + \frac{1}{2} \left( \nabla_r v_\varphi - \frac{v_\varphi}{r} \right) \quad (5.186)$$

$$U_{rr} + U_{\varphi\varphi} = 2 \left( U_{rr} U_{\varphi\varphi} - U_{r\varphi}^2 \right) \quad (5.187)$$

Da ab der dritten Ordnung von  $\Omega$  die  $z$ -Abhängigkeit von  $v_\varphi$  wichtig wird, dürfen wir die Lösung für  $U_{ij}$  nur bis in die zweite Ordnung von  $\Omega$  entwickeln. Daraus ergibt sich:

$$U_{r\varphi} = - \left( \frac{R}{r} \right)^2 (\Omega\tau) + \mathcal{O}((\Omega\tau)^3) \quad (5.188)$$

$$U_{rr} = -3 \left( \frac{R}{r} \right)^4 (\Omega\tau)^2 + \mathcal{O}((\Omega\tau)^4) \quad (5.189)$$

$$U_{\varphi\varphi} = \left( \frac{R}{r} \right)^4 (\Omega\tau)^2 + \mathcal{O}((\Omega\tau)^4) \quad (5.190)$$

Die kleine Größe, nach der wir hier entwickeln, ist  $\Omega\tau$ . Da  $\tau$  generell größer als  $\tau_W$  ist, ist die Gültigkeit der Entwicklung nach  $\Omega$  bei einem polymeren Fluid stärker eingeschränkt als bei einem Newtonschen Fluid. Wie üblich sind die Diagonalkomponenten gerade und die Scherkomponenten ungerade Funktionen der Scherrichtung, in diesem Fall gegeben durch das Vorzeichen von  $\Omega$ .

Die nichtverschwindenden Komponenten des Spannungstensors lassen sich auf die übliche Weise leicht berechnen:

$$\sigma_{r\varphi} = K_1 \left( \frac{R}{r} \right)^2 (\Omega\tau) + \mathcal{O}((\Omega\tau)^3) \quad (5.191)$$

$$\sigma_{rr} = P + (5K_1 - K_2) \left( \frac{R}{r} \right)^4 (\Omega\tau)^2 + \mathcal{O}((\Omega\tau)^4) \quad (5.192)$$

$$\sigma_{\varphi\varphi} = P + (K_1 - K_2) \left( \frac{R}{r} \right)^4 (\Omega\tau)^2 + \mathcal{O}((\Omega\tau)^4) \quad (5.193)$$

An dieser Stelle können wir überprüfen, ob es gerechtfertigt war, das Geschwindigkeitsprofil eines Newtonschen Fluids für polymere Fluide zu übernehmen. Dazu setzen wir  $v_\varphi$  und  $\sigma_{xy}$  in Gl.(5.177) ein und erhalten zu unserer Zufriedenheit die

Identität  $0 = 0$ . Die Normalspannungsdifferenzen lauten:

$$N_1 = -4K_1 \left(\frac{R}{r}\right)^4 (\Omega\tau)^2 + \mathcal{O}((\Omega\tau)^4) \quad (5.194)$$

$$N_2 = (5K_1 - K_2) \left(\frac{R}{r}\right)^4 (\Omega\tau)^2 + \mathcal{O}((\Omega\tau)^4) \quad (5.195)$$

Ein Vergleich mit den Normalspannungsdifferenzen, die wir in einer stationären ebenen Scherströmung gefunden haben, offenbart, dass die Lösungen identisch sind, wenn die Scherrate

$$\dot{\gamma} = -2\Omega \left(\frac{R}{r}\right)^2 \quad (5.196)$$

beträgt, was im Einklang mit  $\dot{\gamma} = \nabla_r v_\varphi$  steht. Die Scherrate ist daher ortsabhängig und nimmt nach außen hin mit  $r^{-2}$  ab. Auch hier gilt grundsätzlich  $N_1 < 0$  und  $N_2 > 0$ .

Wir sind nun in der Lage, das Oberflächenprofil im Grenzfall  $\Omega\tau \ll 1$  zu bestimmen. Einsetzen in Gl.(5.180) führt uns zu

$$h(r) = h_0 - \frac{\Omega^2 R^2}{2g} \left(\frac{R}{r}\right)^2 + (K_2 - 4K_1) \frac{\Omega^2 \tau^2}{\rho g} \left(\frac{R}{r}\right)^4. \quad (5.197)$$

Das Ergebnis stimmt formal mit dem Resultat in [52] überein, das aus einem anderen Modell gewonnen wurde. Im Vergleich zum Profil in einem Newtonschen Fluid, Gleichung (5.184), kommt ein weiterer Ausdruck hinzu, der sich aus den Normalspannungsdifferenzen ableitet. Damit Gl.(5.197) ein Ansteigen des Fluids am Rührstab beschreiben kann, muss der Vorfaktor des neuen Terms positiv sein. Das bedeutet, dass wir eine zusätzliche Bedingung für  $K_2$  erhalten, nämlich

$$K_2 > 4K_1. \quad (5.198)$$

Wie  $K_3$  wird damit auch  $K_2$  auf ein Intervall beschränkt:

$$4K_1 < K_2 < 5K_1 \quad (5.199)$$

Diese Relation steht im Einklang mit der typischen Größenordnung  $K_2 \approx 4.5K_1$ , die wir in 5.2.2 abgeleitet haben. Verwenden wir Gl.(5.57), so können wir die obige Bedingung auch mit Messgrößen ausdrücken. Das führt zu der Aussage, dass ein polymeres Fluid nur dann den Weissenberg-Effekt zeigt, wenn seine stationären Normalspannungskoeffizienten  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  die Bedingung

$$-\frac{\psi_2}{\psi_1} < 0.25 \quad (5.200)$$

erfüllen. Auf diese Voraussetzung wird auch in [2] hingewiesen. Eine Übersicht über Werte dieses Verhältnisses bei verschiedenen Proben findet man beispielsweise in [2] in Tabelle 3.9.

Gleichung (5.197) zeigt, dass zwei verschiedene Effekte um die Oberflächenverformung konkurrieren: Zum einen gibt es einen Newtonschen Beitrag, der die Oberfläche am Stab proportional zu  $r^{-2}$  absenkt, und zum anderen einen polymeren Beitrag, der die Oberfläche mit der deutlich stärkeren Abhängigkeit von  $r^{-4}$  anhebt. Damit wirklich ein Heben der Flüssigkeitsoberfläche am Rührstab festgestellt werden kann, muss  $h(R)$  größer sein als  $h_0$ . Das gilt, wenn

$$R < R_{\text{crit}} = \sqrt{\frac{2(K_2 - 4K_1)\tau^2}{\rho}} \quad (5.201)$$

erfüllt ist. Für ein gegebenes Fluid sehen wir also nur dann den Weissenberg-Effekt, wenn  $K_2$  im Intervall (5.199) liegt und der Radius des Rührstabs einen durch Materialparameter festgelegten kritischen Radius nicht übersteigt. Auf eine Zusatzbedingung dieser Art weisen auch [52] und [53] hin.

In einem Newtonschen Fluid hängt die Stärke der Verformung im Wesentlichen von der Rotationsgeschwindigkeit und dem Radius des Rührstabs ab (siehe Gl.(5.184)). Die Absenkung ist umso ausgeprägter, je dicker der Stab ist und je schneller er sich dreht. Die Abhängigkeit von  $R$  und  $\Omega$  ist jeweils quadratisch. Etwas anders sieht es bei einem polymeren Fluid aus: Zwar geht auch hier die Ausprägung des Effekts quadratisch mit der Rotationsgeschwindigkeit, allerdings ist der polymere Beitrag zur Höhe der Flüssigkeit am Stab unabhängig vom Stabradius. Außerdem spielt die Relaxationszeit  $\tau$  eine große Rolle: Je langsamer ein polymeres Fluid relaxiert, desto stärker wird der Weissenberg-Effekt, und zwar quadratisch in  $\tau$ . Einen linearen Einfluss haben die elastischen Parameter  $K_1$  und  $K_2$ . In der Regel gilt Gleichung (5.197) unter der Voraussetzung  $\Omega\tau \ll 1$ ; sollte die Zeitskala  $\tau_W$  allerdings einmal größer als  $\tau$  sein, dann gilt natürlich die Einschränkung  $\Omega\tau_W \ll 1$  für (5.197). Da wir uns hier nur für die grundlegenden Mechanismen interessieren, die zum Weissenberg-Effekt führen, haben wir den Einfluss der Oberflächenspannung vernachlässigt. Eine eingehendere Betrachtung [52] zeigt, dass die Oberflächenspannung das Klettern am Rührstab abschwächt. Bei Winkelgeschwindigkeiten, die den Gültigkeitsbereich der hier diskutierten Näherung verlassen, zeigt die Flüssigkeitsoberfläche ein komplexes nichtlineares Verhalten (siehe [52] für einige experimentelle Beispiele). Ein wichtiger Trend, der sich dabei zeigt ist, dass bei großen  $\Omega$  die Kletterhöhe nicht mehr mit  $\Omega^2$  wächst, sondern deutlich langsamer.

Wir beenden dieses Kapitel mit einer quantitativen Analyse von Gl.(5.197). Werfen wir zunächst einen Blick auf die Materialien in Tabelle 5.1. Mit den dort bestimmten Relaxationszeiten können wir die maximale Rotationsfrequenz aus  $1/(2\pi\tau)$  berechnen. So finden wir beispielsweise für die Aluminiumlauratlösung, dass die Rotationsfrequenz deutlich langsamer als fünf Umdrehungen pro Minute sein muss,

damit unsere Näherung für diese Probe anwendbar wird. Da experimentell Rotationen in der Größenordnung von einer Umdrehung pro Sekunde untersucht werden, ist die Näherung für Proben mit einer so großen Relaxationszeit quantitativ nicht relevant. Es gibt aber durchaus Flüssigkeiten, in denen die Relaxationszeit klein genug ist, um das Profil von Gl.(5.197) experimentell zu beobachten. In [52] wird eine Mischung aus Motoröl und Polyisobutylene verwendet, die einen ersten Normalspannungskoeffizienten besitzt, der  $(\Psi_1)_0 = 0.3 \text{ Pa s}^2$  beträgt und damit um Größenordnungen kleiner ist als bei den aus Tabelle 5.1 bekannten Materialien. Der in [52] experimentell bestimmte Gültigkeitsbereich der quadratischen Näherung lässt darauf schließen, dass die Relaxationszeit dieser Probensubstanz etwa 0.05 s beträgt. Den kritischen Radius dieser Probe können wir aus Gl.(5.201) mit  $R_{\text{crit}}^2 \approx (\Psi_1)_0 / \rho$  abschätzen, wenn wir  $K_2 = 4.5K_1$  setzen. Mit  $\rho \approx 1 \text{ kg/dm}^3$  findet man für die STP-Motoröladditivprobe aus [52] einen kritischen Stabdurchmesser von etwa 2 cm; diese kritische Grenze wurde in [52] direkt experimentell bestätigt. Für die Aluminiumlauratlösung in Tabelle 5.1 mit dem noch relativ kleinen Wert  $\Psi_1 = 3 \cdot 10^2 \text{ Pa s}^2$  beträgt  $R_{\text{crit}}$  hingegen schon einen halben Meter, so dass der Weissenberg-Effekt in einer solchen Probe in einem typischen Versuchsaufbau grundsätzlich beobachtet wird. Schließlich berechnen wir noch die Höhe, die das Fluid direkt am Rührstab erreicht. Aus (5.197) folgt

$$\Delta h = h(R) - h_0 = \frac{R_{\text{crit}}^2 - R^2}{2g} \Omega^2 . \quad (5.202)$$

Da typischerweise Rührstäbe mit einem Radius von etwa 1 cm für Experimente verwendet werden, ist die Kletterhöhe bei Aluminiumlaurat im Wesentlichen unabhängig von  $R$ , während beim STP-Motoröladditiv der Einfluss von  $R$  sehr wohl eine Rolle spielt. Im Gültigkeitsbereich der Näherung liegen die Steighöhen typischerweise im Millimeterbereich.

### 5.2.7 Strömung durch einen geneigten Kanal

Wie schon erwähnt ist die zweite Normalspannungsdifferenz bei einer Scherströmung betragsmäßig deutlich kleiner als die erste und daher wesentlich schwieriger zu messen. Wir wollen in diesem Abschnitt einen Oberflächeneffekt untersuchen, der ausschließlich von  $N_2$  bestimmt wird und daher eine Messung dieser Größe zulässt [22]. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Wir betrachten einen leicht geneigten Kanal mit parallelen Seitenwänden, durch den ein polymeres Fluid strömt. Experimentell wurde festgestellt [2], dass sich dabei unter Vernachlässigung der Oberflächenspannung die Oberfläche der Flüssigkeit leicht nach oben wölbt, während ein Newtonsches Fluid eine ebene Oberfläche besitzt. Abbildung 5.18 zeigt das Geschwindigkeitsprofil. Die Strömung sei laminar, so dass die Geschwindigkeit nur eine  $x$ -Komponente besitzt. Ferner sei der Kanal so tief, dass im Bereich der

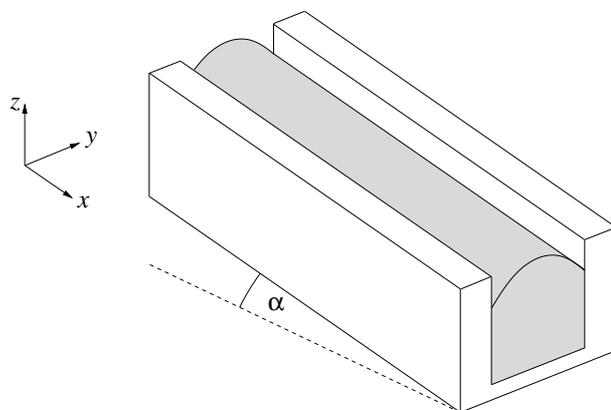


Abbildung 5.17: *Strömung eines polymeren Fluids durch einen um den Winkel  $\alpha$  geneigten Kanal. Die Verformung der Oberfläche ist übertrieben dargestellt.*

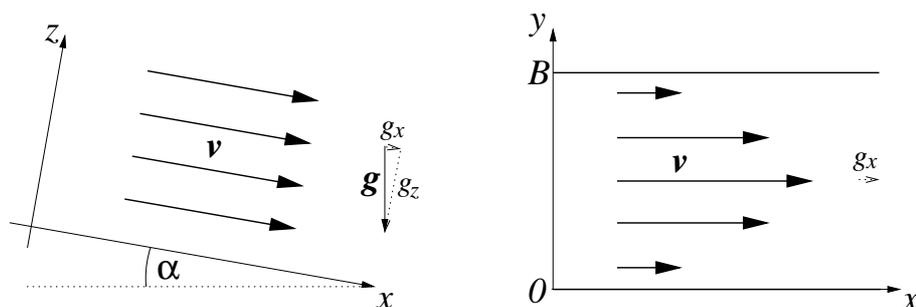


Abbildung 5.18: *Gestalt des Strömungsfeldes in der  $x$ - $z$ -Ebene (links) und der  $x$ - $y$ -Ebene (rechts).*

Oberfläche die Strömungsgeschwindigkeit nicht von der Tiefe, also von  $z$  abhängt. Diese Annahme lässt sich dadurch rechtfertigen, dass in der Beschreibung des Experiments explizit von einem tiefen Kanal die Rede ist. Außerdem sei der Kanal so lang, dass wir Translationssymmetrie entlang der  $x$ -Achse ausnutzen können. Das Geschwindigkeitsprofil hat daher die Gestalt

$$\mathbf{v}(y) = v_x(y) \hat{\mathbf{x}}. \quad (5.203)$$

Es handelt sich also auch hier um eine stationäre Scherströmung. Die Gestalt der  $y$ -Abhängigkeit wird im rechten Bild von Abbildung 5.18 deutlich. Die Flüssigkeit haftet an den Kanalwänden,

$$v_x(0) = v_x(B) = 0, \quad (5.204)$$

wobei  $B$  die Breite des Kanals ist, und fließt in der Mitte bei  $y = 1/2 B$  am schnellsten. Die Scherrate  $\dot{\gamma} = \nabla_y v_x$  ist daher keine Konstante, sondern auch eine Funktion

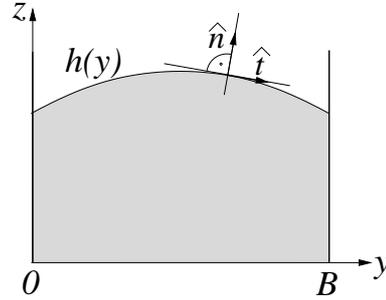


Abbildung 5.19: Höhenprofil  $h(y)$  sowie Normal- und Tangentialrichtung in der  $y$ - $z$ -Ebene bei einem Kanal mit der Breite  $B$ .

von  $y$ . Angetrieben wird die Flüssigkeit durch die Gravitation, und zwar durch  $g_x = g \sin \alpha$  (siehe Abbildung 5.18 links); ist der Neigungswinkel des Kanals  $\alpha = 0$ , so ruht das Fluid.

Die Verformung der Oberfläche beschreiben wir mit einem Höhenprofil  $h(y)$ , das durch den Schnitt der  $y$ - $z$ -Ebene mit dem Kanal zustande kommt (siehe Abbildung 5.19). Wie beim Weissenberg-Effekt ist auch dieses Profil wegen der unbestimmten Tiefe nur bis auf eine additive Konstante bestimmt. Das Vorgehen zur Bestimmung des Oberflächenprofils ist analog zur Diskussion des Weissenberg-Effekts. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass die  $y$ - die  $r$ -Richtung und die  $x$ - die  $\varphi$ -Richtung ersetzt, außerdem ist der Entwicklungsparameter jetzt  $\alpha$ . Entsprechend zu Gl.(5.175) finden wir damit als Bedingung für die freie Oberfläche die Beziehung

$$P(y, h(y)) + \sigma_{zz}^{\text{ela}}(y) = P_{\text{atm}} . \quad (5.205)$$

Den Druck  $P$  bestimmen wir wieder aus der Kontinuitätsgleichung des Impulses (5.1). Wir nehmen die Gravitation als äußere Kraft mit hinzu und erlauben Druckgradienten nur in  $y$ - und  $z$ -Richtung:

$$\nabla_y \sigma_{xy}^{\text{ela}} - \eta_\infty \nabla_y \dot{\gamma} = \rho g \sin \alpha \quad (5.206)$$

$$\nabla_y P + \nabla_y \sigma_{yy}^{\text{ela}} = 0 \quad (5.207)$$

$$\nabla_z P = -\rho g \cos \alpha \quad (5.208)$$

Für  $P$  finden wir durch Integration von (5.207) und (5.208)

$$P = P_0 - \sigma_{yy}^{\text{ela}} - \rho g z \cos \alpha . \quad (5.209)$$

$P_0$  ist wieder die Integrationskonstante. Mit (5.205) und (5.209) können wir schließlich das Profil allgemein angeben:

$$\rho g h(y) \cos \alpha = \mathcal{C} - N_2 \quad (5.210)$$

$N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$  ist wie gehabt die zweite Normalspannungsdifferenz,  $\mathcal{C} = P_0 - P_{\text{atm}}$  eine nicht festgelegte Konstante. Diese aus der Rheologie bekannte Formel [2] zeigt, dass sich die Verformung der Oberfläche also tatsächlich allein auf  $N_2$  zurückführen lässt. Für ein Newtonsches Fluid ist offensichtlich  $h = \text{const.}$  und die Oberfläche damit eben.

Die Berechnung von  $N_2$  mit unserem Modell für dieses Beispiel stellt kein größeres Problem mehr dar. Auch hier rechnen wir zweidimensional und setzen  $U_{zz}$  sowie  $U_{zz}^0$  gleich Null. Ein Blick auf Abbildung 5.18 und die Rechnung in Abschnitt 5.2.2 zeigt dann, dass der einzige Unterschied zur in 5.2.2 diskutierten stationären Scherströmung darin besteht, dass die Scherrate  $\dot{\gamma}$  hier eine Funktion von  $y$  ist. So können wir die Lösungen für  $U_{ij}$  und  $\sigma_{ij}$  aus Abschnitt 5.2.2 übernehmen. Konkret ist also

$$N_2 = \frac{1}{4} (5K_1 - K_2) \tau^2 \dot{\gamma}^2 . \quad (5.211)$$

Zur Berechnung des Oberflächenprofils fehlt uns damit nur noch ein expliziter Ausdruck für  $\dot{\gamma}(y)$ . Um ihn zu finden, setzen wir die stationäre Scherspannung  $\sigma_{xy}$  aus Gleichung (5.46) in Gl.(5.206) ein und erhalten die Differentialgleichung

$$\left[ \left( \eta_\infty + \frac{1}{2} K_1 \tau \right) + \frac{3}{8} (2K_1 - 4K_2 + K_3) \tau^3 \dot{\gamma}^2 \right] \nabla_y \dot{\gamma} = -\rho g \sin \alpha . \quad (5.212)$$

Da die Scherrate proportional zum Neigungswinkel  $\alpha$  ist, können wir in der zweiten Ordnung von  $\alpha$  den  $\dot{\gamma}^2$ -Beitrag vernachlässigen. Berücksichtigen wir außerdem noch, dass das Fluid an den Kanalwänden ruht, dann lautet die Scherrate

$$\dot{\gamma}(y) = \frac{\rho g \alpha}{2\eta_\infty + K_1 \tau} (B - 2y) + \mathcal{O}(\alpha^3) . \quad (5.213)$$

Wir haben nun alle Informationen, um das Oberflächenprofil zu berechnen. Verwenden wir noch zusätzlich, dass  $\eta_\infty$  viel kleiner als  $K_1 \tau$  ist, finden wir als Ergebnis

$$h(y) = h_0 + \frac{\rho g \alpha^2}{K_1} \left( 5 - \frac{K_2}{K_1} \right) (B - y)y . \quad (5.214)$$

$h_0$  ist erneut eine unbestimmte Konstante. Die Oberfläche ist also parabolisch nach oben gewölbt; die Stärke der Deformation wächst dabei quadratisch mit dem Neigungswinkel. Die Bedingung für das richtige Vorzeichen der Verformung,  $K_2 < 5K_1$ , ist gemäß Abschnitt 5.2.2 identisch mit der Voraussetzung für  $N_2 > 0$ . Wir erkennen an dieser Lösung, dass sich die Verformung der Oberfläche in einem Kanal in ihrer Natur erheblich von der Verformung beim Weissenberg-Effekt unterscheidet. So hat hier die Relaxationszeit  $\tau$  keinerlei Einfluss auf die Gestalt der Oberfläche, außerdem hemmen ein großes  $K_1$  und eine kleine Dichte die Verformung, während beim Weissenberg-Effekt die Deformation quadratisch in  $\tau$ , linear in den elastischen Konstanten und mit  $\rho^{-1}$  anwächst. Entscheidend für diesen qualitativen Unterschied ist

die Gestalt des Geschwindigkeitsfeldes. Beim Weissenberg-Effekt ist es ausschließlich durch die Geometrie bestimmt und enthält nur äußere Parameter, nämlich den Stabradius und die Rotationsgeschwindigkeit. Da im Kanal die Strömung hingegen durch den Einfluss der Gravitation angetrieben wird, hängt die Geschwindigkeit auch von den Materialparametern ab, wie wir in Gl.(5.213) sehen. Das führt letztendlich zu den beschriebenen qualitativen Unterschieden.

## 5.3 Elongationsströmungen bei kleinen Verzerrungen

Bei der Beschäftigung mit verschiedenen Typen von ebenen Scherströmungen haben wir festgestellt, dass unser Modell in der einfachen Näherung kleiner Verzerrungen das qualitative Verhalten der Messgrößen sehr gut beschreiben kann. Um diese Resultate weiter zu untermauern, ist es sinnvoll, zusätzlich einen anderen Typ von Strömung zu untersuchen, der sich in seinen Eigenschaften grundlegend von einer Scherströmung unterscheidet. Dafür ist die in 2.3 für Newtonsche Fluide vorgestellte dreidimensionale Elongationsströmung ideal geeignet, da sie scherfrei ist und daher ein komplett anderes Verhalten zeigt. Wir beginnen in 5.3.1 mit ein paar allgemeinen Betrachtungen und wenden uns dann zwei Beispielen zu.

### 5.3.1 Allgemeine Betrachtungen

Bevor wir konkret auf Beispiele eingehen, wollen wir zunächst die Gestalt des Verzerrungstensors und der Bewegungsgleichungen für  $U_{ij}$  bestimmen. Wie zuvor bei der in 5.2.1 vorgestellten ebenen Scherströmung nehmen wir an, dass sich das Geschwindigkeitsprofil zwischen einem Newtonschen und polymeren Fluid nicht unterscheidet. Die Gültigkeit dieser Annahme ist experimentell gut bestätigt [3]. Das Geschwindigkeitsfeld, das uns hier interessiert, lautet (siehe auch Gl.(2.18)):

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} -1/2 \dot{\epsilon}(t) x \\ -1/2 \dot{\epsilon}(t) y \\ \dot{\epsilon}(t) z \end{pmatrix} \quad (5.215)$$

Die Strömung ist rotationssymmetrisch und inkompressibel, ihre Stärke wird durch die Elongationsrate  $\dot{\epsilon}$  bestimmt, die zeitabhängig, aber räumlich homogen ist; für weitere Eigenschaften verweisen wir auf die allgemeine Diskussion in 2.3.

Aufgrund der Symmetrie der Strömung entspricht das Laborsystem dem Hauptachsensystem sowohl von  $A_{ij}$  als auch von  $U_{ij}$ . Das stellt einen großen Unterschied zur Scherströmung dar, in der sich die Hauptachsensysteme dieser beiden Größen

vom Laborsystem als auch voneinander deutlich unterscheiden. Der Verzerrungstensor ist damit zwangsläufig von der Gestalt

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} U_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & U_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & U_{zz} \end{pmatrix}; \quad (5.216)$$

darüber hinaus ist wegen der Rotationssymmetrie um die  $z$ -Achse  $U_{xx} = U_{yy}$ . Da wir bereits im Hauptachsensystem sind, benötigen wir zur Veranschaulichung der Verzerrung hier keinen Orientierungswinkel  $\phi$  und können die Dehnungsverhältnisse direkt angeben:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{1 - 2U_{xx}}} \quad (5.217)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\sqrt{1 - 2U_{zz}}} \quad (5.218)$$

Beim Einsetzen der Struktur von  $U_{ij}$  in die Bewegungsgleichung (5.7) fällt uns ein weiterer Unterschied zur Scherströmung auf: Während in 5.2.1 der Beitrag  $v_k \nabla_k U_{ij}^0$  aus Symmetriegründen nicht erlaubt ist, trägt er hier zunächst durchaus bei, so dass die Bewegungsgleichungen ein System nichttrivial zu lösender partieller Differentialgleichungen darstellen. Wir umgehen das Problem derart, dass wir annehmen, dass das Verzerrungsfeld räumlich homogen ist. Das lässt sich dadurch stützen, dass die Elongationsrate ebenfalls ortsunabhängig ist. Damit haben die Bewegungsgleichungen (5.7) und die Inkompressibilitätsbedingung (5.11) die folgende Gestalt:

$$\frac{1}{3} (\dot{U}_{xx} - \dot{U}_{zz}) + \frac{1}{2} \dot{\epsilon} - \frac{1}{3} (U_{xx} + 2U_{zz}) = -\frac{1}{3\tau} (U_{xx} - U_{zz}) \quad (5.219)$$

$$(1 - 2U_{xx})^2 (1 - 2U_{zz}) = 1 \quad (5.220)$$

Da wir hier dreidimensional rechnen, hat der spurfreie Anteil von  $U_{ij}$  natürlich die Form  $U_{ij}^0 = U_{ij} - 1/3 U_{kk} \delta_{ij}$ . Jede Komponente von (5.7) liefert dieselbe Gleichung, so dass wir für die beiden Variablen  $U_{xx}$  und  $U_{zz}$  zwei Bewegungsgleichungen erhalten.

Wie zuvor bei der Scherströmung wollen wir auch hier mit dimensionslosen Größen arbeiten und definieren

$$\zeta := \dot{\epsilon} \tau, \quad d := \frac{t}{\tau}. \quad (5.221)$$

$\zeta$  ist analog zu  $\xi$  die dimensionslose Elongationsrate,  $d$  kennen wir schon aus 5.2.1. Das Gleichungssystem, mit dem wir im Folgenden arbeiten werden, lautet damit:

$$(\dot{U}_{xx} - \dot{U}_{zz}) + (1 - \zeta) U_{xx} - (1 + 2\zeta) U_{zz} = -\frac{3}{2} \zeta \quad (5.222)$$

$$(1 - 2U_{xx})^2 (1 - 2U_{zz}) = 1 \quad (5.223)$$

Ab sofort bezieht sich der Punkt wieder auf die Zeitableitung nach  $d$ .

Ausgehend von den Gleichungen (5.222) und (5.223) wollen wir nun zwei verschiedene Szenarien diskutieren, nämlich die stationäre und die einsetzende Elongationsströmung.

### 5.3.2 Die stationäre Elongationsströmung

Während in einer Scherströmung drei unterschiedliche Messgrößen existieren, ist die Situation in einer rotationssymmetrischen Elongationsströmung einfacher. Aufgrund der hohen Symmetrie gibt es insgesamt nur eine Messgröße, nämlich die Normalspannungsdifferenz  $\sigma_{zz} - \sigma_{xx}$  [3]. In diesem Abschnitt wollen wir das Verhalten dieser Größe in einer stationären Strömung untersuchen. Die Elongationsrate ist dabei eine Konstante,

$$\dot{\epsilon} = \text{const.} , \quad (5.224)$$

und auch die Verzerrungskomponenten hängen nicht von der Zeit ab. Wie wir in 3.3.2 jedoch schon gesehen haben, ist eine solche Strömung experimentell schwierig und nur für kleine Elongationsraten ( $\dot{\epsilon} < 1 - 10s^{-1}$ ) zu verwirklichen; größere Werte lassen sich nur bei einer einsetzenden Elongationsströmung untersuchen.

Die Gleichungen (5.222) und (5.223) vereinfachen sich im stationären Fall zu

$$(1 - \zeta) U_{xx} - (1 + 2\zeta) U_{zz} = -\frac{3}{2} \zeta , \quad (5.225)$$

$$(1 - 2U_{xx})^2 (1 - 2U_{zz}) = 1 ; \quad (5.226)$$

die Lösung lautet

$$\mathbf{U} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 - \sqrt[3]{\frac{1+2\zeta}{1-\zeta}} & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \sqrt[3]{\frac{1+2\zeta}{1-\zeta}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \sqrt[3]{\left(\frac{1-\zeta}{1+2\zeta}\right)^2} \end{pmatrix} . \quad (5.227)$$

Wie der Verzerrungstensor einer stationären Scherströmung ist  $U_{ij}$  universell, da nur eine Abhängigkeit von  $\zeta$  auftritt. Außerdem stellen wir fest, dass die Verzerrung an den Stellen

$$\zeta_1 = -\frac{1}{2} \quad \text{und} \quad \zeta_2 = 1 \quad (5.228)$$

Singularitäten besitzt. Daraus können wir folgern, dass nur dann eine stationäre Elongationsströmung existieren kann, wenn die Elongationsrate im Intervall

$$-\frac{1}{2\tau} < \dot{\epsilon} < \frac{1}{\tau} \quad (5.229)$$

liegt. Das Existenzintervall ist umso breiter, je schneller das Fluid relaxiert. Die Lösung liefert also eine mögliche Erklärung dafür, dass eine stationäre Strömung experimentell nur für kleine Elongationsraten erzeugt werden kann. Eine derartige Einschränkung findet man auch in verschiedenen anderen Theorien [2, 39].

Die weiteren Eigenschaften des Verzerrungstensors sind in Abbildung 5.20 zu erkennen. So wird deutlich, dass keine Symmetrie bezüglich des Vorzeichens von  $\zeta$  vorliegt. Bei einer uniaxialen Dehnströmung ( $\dot{\epsilon} > 0$ ) wird das System in  $z$ -Richtung gedehnt ( $U_{zz} > 0$ ) und in allen Richtungen senkrecht dazu gestaucht ( $U_{xx} < 0$ ). Die Stärke der Verzerrung wächst monoton mit  $\zeta$  und erreicht bei  $\zeta = 1$  die Stelle, an der die Verzerrung divergiert. Für biaxiale Dehnströmungen ( $\dot{\epsilon} < 0$ ) kehrt sich das Verhalten um: Das Fluid wird in alle Richtungen senkrecht zur  $z$ -Achse gedehnt ( $U_{xx} > 0$ ) und in  $z$ -Richtung gestaucht ( $U_{zz} < 0$ ). Die Verzerrung wird monoton mit größerem  $|\zeta|$  stärker, erreicht aber schon bei  $|\zeta| = 1/2$  den Zustand unendlich starker Verzerrung.

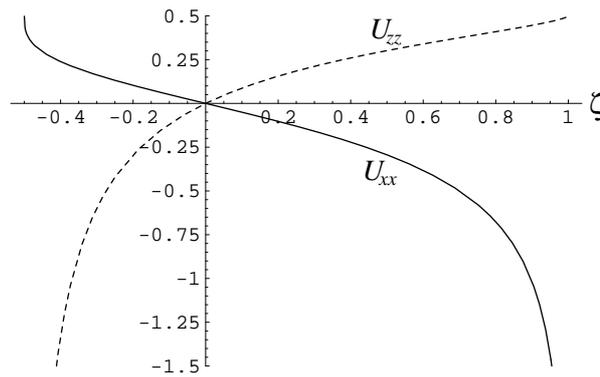


Abbildung 5.20: Die Verzerrungskomponenten  $U_{xx}$  und  $U_{zz}$  einer stationären Elongationsströmung als Funktion der dimensionslosen Elongationsrate  $\zeta$ .

Die Dehnungskoeffizienten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  gemäß (5.217) und (5.218) haben die einfache Form

$$\lambda_1 = \sqrt[6]{\frac{1-\zeta}{1+2\zeta}}, \quad (5.230)$$

$$\lambda_2 = \sqrt[3]{\frac{1+2\zeta}{1-\zeta}}. \quad (5.231)$$

Abbildung 5.21 zeigt einen monotonen Verlauf beider Koeffizienten. Auffällig ist, dass die Divergenz am Rande des zulässigen Bereichs sehr abrupt vonstatten geht.

Um die Spannungen in einer Elongationsströmung genauer betrachten zu können, müssen wir wieder zu einer Entwicklung übergehen. Wir sehen an Abbildung 5.20, dass  $U_{xx}$  und  $U_{zz}$  genau dann kleine Größen sind, wenn  $\zeta$  klein ist. Wir entwickeln

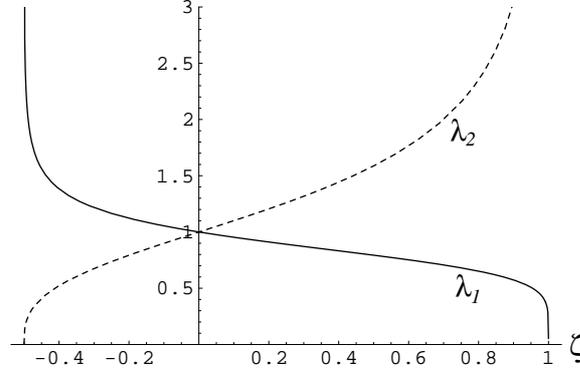


Abbildung 5.21: Die Dehnungsverhältnisse  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  einer stationären Elongationsströmung als Funktion der dimensionslosen Elongationsrate  $\zeta$ .

daher nach  $\zeta$ , und zwar wieder bis in die dritte Ordnung. Da  $\zeta$  sowieso im eng begrenzten Bereich zwischen  $-1/2$  und  $1$  liegt, ist diese Näherung ein ziemlich guter Ansatz, allerdings geht damit die Information über die Divergenz an den Rändern verloren. Der Verzerrungstensor hat nun die Gestalt

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\zeta - \frac{1}{3}\zeta^3 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\zeta - \frac{1}{3}\zeta^3 & 0 \\ 0 & 0 & \zeta - \frac{3}{2}\zeta^2 + \frac{8}{3}\zeta^3 \end{pmatrix} + \mathcal{O}(\zeta^4). \quad (5.232)$$

In führender Ordnung sind die Diagonalkomponenten linear in  $\zeta$ , während die Diagonalkomponenten bei einer Scherströmung nur Funktionen von  $\xi^2$  sein können.

Zur Berechnung des Spannungstensors greifen wir erneut auf die Gleichungen (4.60), (5.3) und (5.16) zurück und erhalten bis in die dritte Ordnung von  $\zeta$ :

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= P - \frac{\eta_\infty}{\tau}\zeta + \frac{1}{2}K_1\zeta + \frac{1}{4}(2K_1 - K_2)\zeta^2 \\ &\quad + \frac{1}{24}(8K_1 - 6K_2 + 3K_3)\zeta^3 + \mathcal{O}(\zeta^4) \end{aligned} \quad (5.233)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} &= P + 2\frac{\eta_\infty}{\tau}\zeta - K_1\zeta + \frac{1}{2}(7K_1 - 2K_2)\zeta^2 \\ &\quad + \frac{1}{3}(-26K_1 + 15K_2 - 3K_3)\zeta^3 + \mathcal{O}(\zeta^4) \end{aligned} \quad (5.234)$$

Die Materialfunktion, die mit der Normalspannungsdifferenz  $\sigma_{zz} - \sigma_{xx}$  in einer Elongationsströmung verbunden wird, ist die Trouton- oder Dehnviskosität  $\bar{\eta}$  [3]. Sie wird, wie schon in 3.2.1 erwähnt, definiert als

$$\bar{\eta}(\dot{\epsilon}) = -\frac{\sigma_{zz} - \sigma_{xx}}{\dot{\epsilon}}. \quad (5.235)$$

In einem Newtonschen Fluid ist sie konstant, in einem polymeren Fluid jedoch eine Funktion der Elongationsrate. Mit unserem Modell finden wir

$$\bar{\eta} = 3 \left( \eta_{\infty} + \frac{1}{2} K_1 \tau \right) + \frac{3}{4} (-4K_1 + K_2) \tau \zeta + \frac{3}{8} (24K_1 - 14K_2 + 3K_3) \tau \zeta^2 + \mathcal{O}(\zeta^3) . \quad (5.236)$$

Bekanntermaßen (Abschnitt 3.2.1 sowie [3, 15]) entspricht die Trouton-Viskosität für  $\dot{\varepsilon} \rightarrow 0$ ,  $\bar{\eta}_0 = 3(\eta_{\infty} + 1/2K_1\tau)$ , dem dreifachen der Scherviskosität für  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ . Ein Vergleich von (5.50) und (5.236) zeigt, dass unser Modell diese Beobachtung wiedergibt. Wollen wir  $\bar{\eta}$  als Funktion von  $\zeta$  diskutieren, so müssen wir natürlich alle bisherigen Bedingungen für die Materialparameter  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$ , d.h.  $K_1 > 0$  sowie die Intervalle (5.84) und (5.199), berücksichtigen. Beachten wir zunächst nur den linearen Anteil von  $\bar{\eta}$ , dann sehen wir, dass mit der Bedingung  $K_2 > 4K_1$  die Funktion  $\bar{\eta}$  im Bereich  $|\dot{\varepsilon}| \ll 1$  monoton wächst. Das bedeutet, dass bei einer uniaxialen Dehnströmung die Viskosität mit der Elongationsrate zunimmt, was für verschiedene Proben auch beobachtet wird [3]. Bei einer biaxialen Dehnung hingegen nimmt die Trouton-Viskosität mit dem Betrag der Elongationsrate ab, was ebenfalls experimentell bekannt ist [33].

Das Vorzeichen des quadratischen Beitrags in (5.236) lässt sich mit etwas größerem Aufwand festlegen:

$$24K_1 - 14K_2 + 3K_3 > 2(6K_1 - K_2) > 0 \quad (5.237)$$

Dafür haben wir die Relationen  $K_3 > 4K_2 - 4K_1$  und  $K_2 < 5K_1$  ausgenutzt. Damit ist der qualitative Verlauf von  $\bar{\eta}(\zeta)$  vorgegeben (Abbildung 5.22). Der Einfluss des quadratischen Beitrags besteht darin, dass im Bereich der biaxialen Elongationsströmungen ein Minimum existiert. Es liegt bei

$$\zeta_{\min} = -\frac{-4K_1 + K_2}{24K_1 - 14K_2 + 3K_3} ; \quad (5.238)$$

mit den Zahlenbeispielen aus Abbildung 5.22 ergibt sich  $\zeta_{\min} = -0.083$ . Das Minimum liegt damit noch in einem Bereich, in dem die Näherung kleiner Elongationsraten zulässig ist. Tatsächlich ist so ein Minimum experimentell nachgewiesen worden [33]; für größere Beträge von  $\dot{\varepsilon}$  wird ein starker Anstieg der Viskosität beobachtet.

Auf Seiten der uniaxialen Strömung kann es experimentell zu verschiedenen Verhaltensweisen kommen [3]: So gibt es Materialien, bei denen  $\bar{\eta}$  zunächst anwächst, dann mit wachsendem  $\zeta$  aber ein Maximum durchläuft und wieder abfällt; wiederum andere Proben zeigen eine Trouton-Viskosität, die unabhängig von der Elongationsrate ist oder gar mit  $\zeta$  abfällt [54]. Ein solches Abfallen können wir mit unserem Modell wiedergeben, wenn  $K_2 < 4K_1$  gilt. Das heißt andererseits, dass in diesen Materialien dann offensichtlich kein Weissenberg-Effekt wie in Abschnitt 5.2.6 beobachtet werden kann. Das Durchlaufen eines Maximums bei einer uniaxialen Dehnströmung wird von unserem Modell wiedergegeben, wenn das Extremum  $\zeta_{\min}$  auf

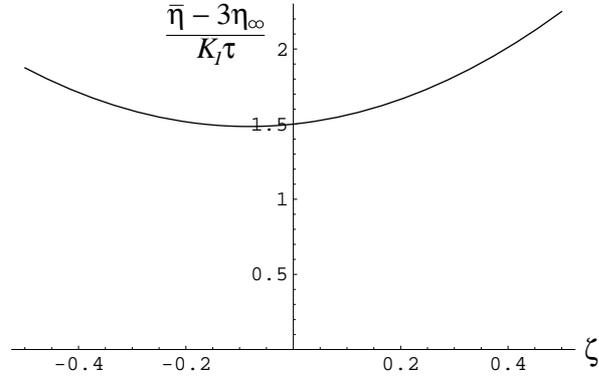


Abbildung 5.22: Die Trouton-Viskosität  $\bar{\eta}$  in Einheiten von  $K_1\tau$  als Funktion von  $\zeta$  für  $K_2 = 4.5K_1$  und  $K_3 = 15K_1$ .

der positiven Seite liegt und die Parabel nach unten geöffnet ist. Das ist der Fall, wenn

$$K_3 < \frac{14}{3}K_2 - 8K_1 \quad (5.239)$$

gilt. Dieser Ausdruck widerspricht je nach Parameterwahl entweder der Bedingung  $K_3 > 4K_2 - 4K_1$  oder  $K_2 < 5K_1$ ; damit relaxiert also eine Scherströmung nicht so wie in Abschnitt 5.2.3 diskutiert, oder die Materialfunktion  $\Psi_2$  ist positiv. Beides erscheint doch eher unwahrscheinlich, so dass die Beschreibung eines solchen Maximums im Rahmen unserer Näherungen nicht adäquat möglich scheint.

### 5.3.3 Die einsetzende Elongationsströmung

Als letztes Beispiel betrachten wir das Einsetzverhalten einer Elongationsströmung. Die Elongationsrate habe dafür die folgende Gestalt:

$$\dot{\epsilon}(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ \dot{\epsilon}_0 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad (5.240)$$

Wir gehen hier also analog zur Behandlung des Einsetzens einer Scherströmung vor. Besonders interessant an diesem Ansatz ist die Tatsache, dass man hierfür Elongationsraten wählen kann, für die gemäß dem vorigen Abschnitt keine stationären Lösungen existieren. Da wir aber zunächst nur den Grenzfall kleiner Elongationsraten behandeln, können wir in diesem Abschnitt nur Fälle diskutieren, für die ein stationärer Zustand existiert; für die Behandlung großer Elongationsraten verweisen wir auf das nächste Kapitel.

Um den Verzerrungstensor zu berechnen, müssen wir das Gleichungssystem

$$\left(\dot{U}_{xx} - \dot{U}_{zz}\right) + (1 - \zeta_0)U_{xx} - (1 + 2\zeta_0)U_{zz} = -\frac{3}{2}\zeta_0, \quad (5.241)$$

$$(1 - 2U_{xx})^2 (1 - 2U_{zz}) = 1, \quad (5.242)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$U_{xx}(\zeta_0, d=0) = U_{zz}(\zeta_0, d=0) = 0 \quad (5.243)$$

lösen. Dabei ist  $\zeta_0 = \dot{\varepsilon}_0 \tau$ . Obwohl dieses Gleichungssystem deutlich einfacher als bei einer einsetzenden Scherströmung erscheint, sind wir auch hier auf die Numerik angewiesen. Für die Ansprüche dieses Abschnitts genügt allerdings ein einfacher Reihenansatz bis in die dritte Ordnung von  $\zeta_0$ :

$$U_{xx}(\zeta_0, d) = A_x(d) \zeta_0 + B_x(d) \zeta_0^2 + C_x(d) \zeta_0^3 + \mathcal{O}(\zeta_0^4) \quad (5.244)$$

$$U_{zz}(\zeta_0, d) = A_z(d) \zeta_0 + B_z(d) \zeta_0^2 + C_z(d) \zeta_0^3 + \mathcal{O}(\zeta_0^4) \quad (5.245)$$

Da wir bei einer Elongationsströmung keine Symmetrien bezüglich der Elongationsrate ausnutzen können, müssen wir alle Ordnungen bis  $\zeta_0^3$  mitnehmen. Einsetzen in unser Gleichungssystem und ein Koeffizientenvergleich führt zu sechs Gleichungen für unsere sechs Entwicklungskoeffizienten. Aus den so berechneten Verzerrungskomponenten erhalten wir mit (5.217) und (5.218) letztendlich die Dehnungsverhältnisse  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ :

$$\begin{aligned} \lambda_1(\zeta_0, d) &= 1 + \frac{1}{2}(e^{-d} - 1)\zeta_0 + \left[ \frac{3}{8} - \frac{1}{4}(1 + 2d)e^{-d} - \frac{1}{8}e^{-2d} \right] \zeta_0^2 \\ &\quad + \left[ -\frac{31}{48} + \frac{1}{16}(-5 + 20d + 4d^2)e^{-d} + \frac{1}{16}(17 + 4d)e^{-2d} - \frac{5}{48}e^{-3d} \right] \zeta_0^3 \\ &\quad + \mathcal{O}(\zeta_0^4) \end{aligned} \quad (5.246)$$

$$\lambda_2(\zeta_0, d) = 1 + (1 - e^{-d})\zeta_0 + [(-1 + d)e^{-d} + e^{-2d}] \zeta_0^2$$

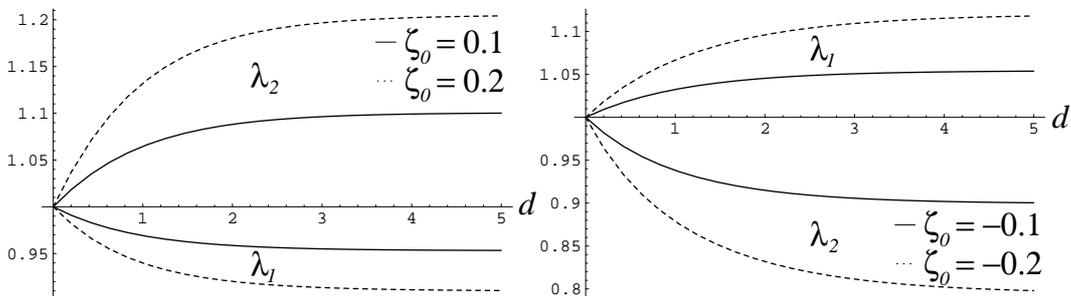


Abbildung 5.23: Die Dehnungskoeffizienten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für eine uniaxiale Elongationsströmung (links) und eine biaxiale Elongationsströmung (rechts).

$$+ \left[ \frac{2}{3} + \frac{1}{2} (2 - 2d - d^2) e^{-d} - (1 + 2d) e^{-2d} - \frac{2}{3} e^{-3d} \right] \zeta_0^3 + \mathcal{O}(\zeta_0^4) \quad (5.247)$$

$\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind als Funktion der Zeit für verschiedene  $\zeta_0$  in Abbildung 5.23 geplottet. Für alle gezeigten Werte der Elongationsrate konvergieren beide Dehnungsverhältnisse monoton gegen den stationären Wert (siehe dazu Abbildung 5.21).

Die Materialfunktion  $\bar{\eta}^+$  wird sinnvollerweise definiert als [3]

$$\bar{\eta}^+(\dot{\epsilon}_0, t) = -\frac{\sigma_{zz} - \sigma_{xx}}{\dot{\epsilon}_0}, \quad (5.248)$$

wobei natürlich  $t \geq 0$  ist. Mit der üblichen Vorgehensweise kann sie leicht berechnet werden:

$$\begin{aligned} \bar{\eta}^+ &= 3 \left[ \eta_\infty + \frac{1}{2} (1 - e^{-d}) K_1 \tau \right] + \left\{ \frac{3}{4} (-4K_1 + K_2) + \frac{3}{2} [(3 + d) K_1 - K_2] e^{-d} \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{4} (-2K_1 + K_2) e^{-2d} \right\} \tau \zeta_0 + \left\{ \frac{3}{8} (24K_1 - 14K_2 + 3K_3) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{8} [-2(22 + 10d + d^2) K_1 + 2(19 + 2d) K_2 - 9K_3] e^{-d} \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{4} [(18 + 4d) K_1 - (17 + 2d) K_2 + 3K_3] e^{-2d} \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{8} (-8K_1 + 10K_2 - 3K_3) e^{-3d} \right\} \tau \zeta_0^2 + \mathcal{O}(\zeta_0^3) \end{aligned} \quad (5.249)$$

Der Verlauf dieser Größe als Funktion der Zeit wird in Abbildung 5.24 getrennt für uniaxiale (links) und biaxiale (rechts) Elongationen gezeigt. Für alle betrachteten  $\zeta_0$  strebt  $\bar{\eta}^+$  streng monoton gegen den von  $\zeta_0$  abhängigen stationären Grenzwert. Bei

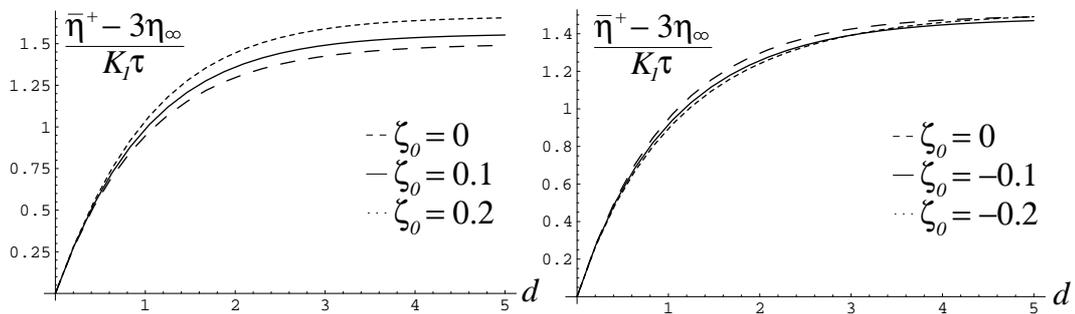


Abbildung 5.24: Die Trouton-Viskosität  $\bar{\eta}^+$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für verschiedene Werte der dimensionslosen Elongationsrate  $\zeta_0$ . Es sind  $K_2 = 4.5K_1$  und  $K_3 = 15K_1$ . Zum Vergleich beider Abbildungen ist die Nullkurve  $\bar{\eta}_0^+(d)$  ebenfalls angegeben.

der uniaxialen Elongationsströmung wächst im Bereich der Näherung die stationäre Trouton-Viskosität mit  $\zeta_0$  (siehe Abbildung 5.22), daher ergibt sich der dargestellte Verlauf. Bei negativen  $\zeta_0$  wird der Grenzwert mit wachsendem  $|\zeta_0|$  zunächst kleiner, durchläuft aber, wie im Abschnitt zuvor diskutiert, ein Minimum und wächst dann wieder an. Andererseits verlaufen Kurven von  $\bar{\eta}^+$  mit größeren  $|\zeta_0|$  zunächst flacher. Die beiden Eigenschaften führen dazu, dass sich verschiedene Kurven in Abbildung 5.24, rechts, miteinander schneiden. Diese Kreuzungen findet man auch bei Messdaten [3].

Besondere Beachtung verdient noch die Nullkurve  $\bar{\eta}_0^+(d) = \bar{\eta}^+(0, d)$ . Sie stellt zwar nur einen theoretischen Grenzfall dar, besitzt allerdings einen interessanten Zusammenhang mit der Nullkurve bei einer einsetzenden Scherströmung,  $\eta_0^+(d)$ : Beide Größen unterscheiden sich nur um einen konstanten Faktor,  $\bar{\eta}_0^+(d) = 3\eta_0^+(d)$  [3]. Auch  $\bar{\eta}_0^+(d)$  lässt sich schon mittels einer linearen elastischen Theorie berechnen, daher können wir diese Eigenschaft in unserem Modell leicht überprüfen. Wir finden mit Hilfe der Gleichungen (5.113) und (5.249)

$$\bar{\eta}_0^+(d) = 3\eta_0^+(d) = 3 \left[ \eta_\infty + \frac{1}{2} (1 - e^{-d}) K_1 \tau \right] \quad (5.250)$$

und können damit auch diese Eigenschaft richtig wiedergeben.

# Kapitel 6

## Strömungen polymerer Fluide mit starken Verzerrungen

Im vorangegangenen Kapitel haben wir eine starke Vereinfachung des hydrodynamischen Modells polymerer Fluide auf verschiedene einfache Strömungen angewendet. Die wichtigsten Annahmen, die wir dabei verwendet haben, sind die Vernachlässigung der Kreuzkopplungsbeiträge, beschrieben durch die Parameter  $\beta_1$  und  $\beta_2$ , die Linearisierung der Relaxation des Verzerrungstensors und die Entwicklung der Energiedichte nach  $U_{ij}$ . Das so erhaltene vereinfachte Modell gilt nur für den Grenzfall kleiner Verzerrungen und enthält insgesamt fünf Parameter, nämlich die Relaxationszeit  $\tau$ , die drei elastischen Konstanten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  sowie die eher unwichtige Viskositätskonstante  $\eta_\infty$ . Es hat sich insgesamt gezeigt, dass für kleine Scher- bzw. Elongationsraten die Vorhersagen des Modells gut mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen. So ist es beispielsweise möglich, das Einsetzen der Scherverdünnung bei einer stationären Scherströmung, sowie Oberflächeneffekte wie den Weissenberg-Effekt oder die Oberflächenkrümmung bei der Strömung durch einen leicht geneigten Kanal zu erklären. Zudem sind Aussagen über die Elongationsratenabhängigkeit der Trouton-Viskosität möglich.

Es gibt allerdings eine Reihe weiterer grundlegender und interessanter Effekte, die erst bei größeren Verzerrungen in Erscheinung treten. In diesem Zusammenhang wäre der schon erwähnte Overshoot der Viskosität beim Einsetzen einer Scherströmung zu nennen. Ebenfalls von großem Interesse ist das Verhalten beim Einsetzen einer Elongationsströmung, wenn die Elongationsrate so groß ist, dass kein stationärer Zustand existiert. Ferner wäre es wünschenswert, bei einer stationären Scherströmung den gesamten Verlauf der Scherverdünnung und der beiden Normalspannungsdifferenzen als Funktion der Scherrate untersuchen zu können.

Wie lässt sich nun unser bisher verwendetes Modell modifizieren, so dass es auch auf Systeme mit stärkeren Verzerrungen anwendbar wird? Ein offensichtlicher Ansatzpunkt für eine Verallgemeinerung ist die Entwicklung der Energie bis in die

vierte Ordnung von  $U_{ij}$ . Eine Entwicklung in höhere Ordnungen hat den gravierenden Nachteil, dass sich die Anzahl der elastischen Parameter deutlich erhöht, wir müssen uns hier also etwas Neues einfallen lassen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Bewegungsgleichungen für  $U_{ij}$  zu erweitern. Zwar liefert die Variante mit einem in  $U_{ij}^0$  linearen Relaxationsterm auch für größere Scher- und Relaxationsraten durchaus vernünftige Ergebnisse für die Verzerrung, andererseits ist die aus dem Ansatz hervorgehende Universalität von  $U_{ij}$ , d.h. die Abhängigkeit nur von  $\xi$  bzw.  $\zeta$  sicherlich nicht der Weisheit letzter Schluss. Bei der Verallgemeinerung ist es außerdem wichtig, dass die bisher erhaltenen guten Ergebnisse weiterhin im Modell enthalten sind, eine Näherung für kleine Verzerrungen soll daher auf unsere bisherigen Resultate zurückführen.

In diesem Kapitel konzentrieren wir uns auf die Verallgemeinerung der Energiedichte; die Bewegungsgleichung für  $U_{ij}$ , Gl.(5.7), übernehmen wir unverändert. In 6.1 diskutieren wir zunächst, was wir allgemein ohne einen expliziten Ausdruck für die Energie über den Spannungstensor lernen können. Darauf aufbauend entwerfen wir in 6.2 eine Energiedichte, mit der wir in den folgenden Abschnitten 6.3 und 6.4 das Verhalten der zuvor untersuchten Scher- und Elongationsströmungen bei großen Verzerrungen diskutieren. Abschließend werfen wir in 6.5 einen Blick darauf, wie wir verschiedene empirische Relationen wie beispielsweise die Cox-Merz-Regel wiedergeben können.

## 6.1 Allgemeine Eigenschaften der Energie und des Spannungstensors

Um zu größeren Verzerrungen übergehen zu können, ist es notwendig, den Ausdruck für die Energiedichte so zu erweitern, dass er nicht nur im Grenzfall kleiner Deformationen gilt. Dabei stoßen wir allerdings auf Probleme: Während bei der Entwicklung die Eigenschaften einer bestimmten Probe nur Einfluss auf die Größenordnung der elastischen Parameter  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$ , nicht aber auf die Struktur der Entwicklung haben, ist es bei einer allgemeinen Energiedichte jedoch so, dass die ganze Form des Energieausdrucks von der jeweils betrachteten Probe abhängt; zudem sind explizite Energieausdrücke nicht bekannt. Wir werden daher folgendermaßen vorgehen: Wir untersuchen zunächst, welche allgemeinen Aussagen über die Energie unter Verwendung thermodynamischer Argumente möglich sind und konstruieren dann daraus eine Energiedichte, die sich qualitativ an diese Vorgaben hält. Eine quantitative Beschreibung verschiedener Proben ist aus dem obigen Grund damit nicht möglich, wir beschränken uns in diesem Kapitel daher auf rein qualitative Aussagen. Bei der Konstruktion lassen wir uns insbesondere von Arbeiten beeinflussen, die sich mit nichtlinearen Deformationen von elastischen Festkörpern befassen (siehe [46] und

[55] für einen Überblick über das Feld der so genannten Gummielastizität).

Für eine allgemeinere Behandlung der Energiedichte werfen wir einen kurzen Blick zurück in 5.1. Dort haben wir die Energiedichte im Ruhesystem  $\varepsilon^{\text{rf}}$  als Ausgangspunkt verwendet und angenommen, dass sich die entropie- und massendichteabhängigen Anteile von den elastischen Beiträgen trennen lassen:

$$\varepsilon^{\text{rf}}(s, \rho, U_{ij}) = \bar{\varepsilon}(s, \rho) + \varepsilon^{\text{ela}}(U_{ij}) \quad (6.1)$$

Wir wollen nun allerdings  $\varepsilon^{\text{ela}}$  nicht entwickeln, sondern genauer betrachten, welche Eigenschaften diese Energiedichte besitzt, und wie man sie einfach darstellen kann. Wie wir schon in 5.1 erwähnt haben, kann die elastische Energiedichte nur eine Funktion der drei Invarianten von  $U_{ij}$  sein. Um mit den üblichen Darstellungen der nichtlinearen Elastizitätstheorie in [16, 46, 55] vergleichen zu können, verwenden wir hier nicht die Größen  $\text{Tr}(\mathbf{U})$ ,  $\text{Tr}(\mathbf{U}^2)$  und  $\text{Tr}(\mathbf{U}^3)$ , sondern die drei Dehnungskoeffizienten  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$ . Gl.(6.1) schreiben wir somit als

$$\varepsilon^{\text{rf}} = \bar{\varepsilon}(s, \rho) + \varepsilon^{\text{ela}}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) . \quad (6.2)$$

Welche allgemeinen Aussagen können wir nun über  $\varepsilon^{\text{ela}}$  treffen? Da wir in dieser Arbeit nur isotrope Systeme behandeln, muss auch  $\varepsilon^{\text{ela}}$  diese Symmetrie wiedergeben. Das heißt konkret, dass eine Vertauschung von  $\lambda_i$  und  $\lambda_j$  mit  $i \neq j$  in  $\varepsilon^{\text{ela}}$  die Gestalt der Energie nicht ändern darf. Alle Eigenschaften, die die Energie bzgl.  $\lambda_1$  hat, müssen daher gleichermaßen auch für  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  gelten. Weiterhin ist anschaulich klar, dass die elastische Energie im unverzerrten Zustand, also an der Stelle  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$  ein globales Minimum annimmt. Im Folgenden werden wir in diesem Minimum  $\varepsilon^{\text{ela}} = 0$  setzen, für beliebige andere Verzerrungen ist dann stets  $\varepsilon^{\text{ela}} > 0$ . Wird das System hingegen entlang einer Richtung unendlich stark gedehnt oder gestaucht, dann divergiert die elastische Energie:

$$\lim_{\lambda_i \rightarrow \infty} \varepsilon^{\text{ela}} = +\infty , \quad \lim_{\lambda_i \rightarrow 0} \varepsilon^{\text{ela}} = +\infty \quad (6.3)$$

Ist das System zusätzlich inkompressibel, dann hat eine unendlich starke Dehnung/Stauchung automatisch eine unendlich starke Stauchung/Dehnung in mindestens einer anderen Richtung zur Folge.

Bei der Diskussion der Ableitungen von  $\varepsilon^{\text{ela}}$  nach den  $\lambda_i$  ist es sinnvoll, drei Abkürzungen einzuführen<sup>1</sup>:

$$e_i := \left. \frac{\partial \varepsilon^{\text{ela}}}{\partial \lambda_i} \right|_{\lambda_j, \lambda_k = \text{const.}} \equiv \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda_i} \right|_{\lambda_j, \lambda_k = \text{const.}} \quad \text{mit } \epsilon_{ijk} \neq 0 , \quad i = 1, 2, 3 \quad (6.4)$$

---

<sup>1</sup>Es ist  $\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{für zyklische Permutationen von } 1, 2, 3 \\ -1 & \text{für antizyklische Permutationen von } 1, 2, 3 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$

Im unverzerrten Zustand gilt konsequenterweise:

$$e_i(\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1) = 0, \quad i = 1, 2, 3 \quad (6.5)$$

Damit wirklich ein globales Minimum vorliegt, muss zudem die Hesse-Matrix  $H_{ij} = \partial^2 \varepsilon^{\text{ela}} / (\partial \lambda_i \partial \lambda_j) = \partial e_i / \partial \lambda_j$  an der Stelle  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$  positiv definit sein [40]. Die Auswirkungen dieser Eigenschaften sind für den eindimensionalen Fall in Abbildung 6.1 skizziert.

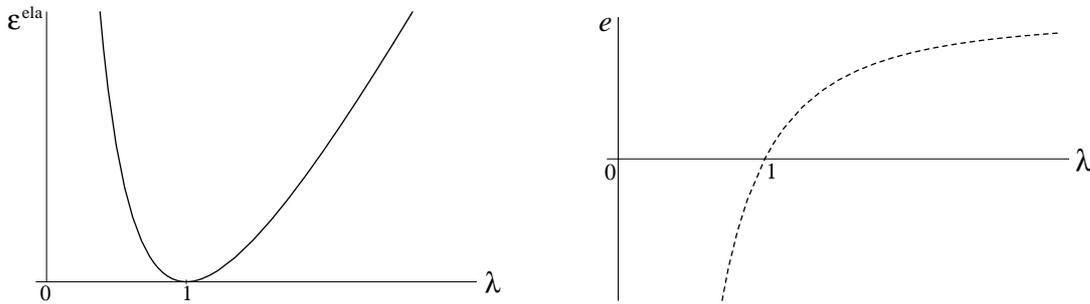


Abbildung 6.1: Schematischer Verlauf der elastischen Energiedichte  $\varepsilon^{\text{ela}}$  (links) und der ersten Ableitung  $e = \partial \varepsilon^{\text{ela}} / \partial \lambda$  (rechts) als Funktion des eindimensionalen Dehnungsverhältnisses  $\lambda$ .

Eine einschränkende Annahme, die aber vom folgenden Beispiel erfüllt wird, ist die, dass die drei Funktionen  $e_i$  nur von den jeweils zugehörigen Dehnungskoeffizienten abhängen;  $e_1$  ist also nur eine Funktion von  $\lambda_1$ , usw.. Das ist gleichbedeutend damit, dass in der Energie keine Kopplungen zwischen verschiedenen  $\lambda_i$  existieren. Aufgrund der schon genannten Symmetrieeigenschaften gehen die drei Funktionen  $e_i(\lambda_i)$  mit  $i = 1, 2, 3$  durch Indexvertauschung ineinander über. Die  $e_i$  haben die Eigenschaft, dass sie bei  $\lambda_i = 1$  eine Nullstelle und in diesem Punkt eine positive Steigung besitzen, siehe auch Abbildung 6.1, rechts. Ist das System zudem für beliebige Verzerrungen thermodynamisch stabil [40], dann ist  $H_{ij}$  in jedem Punkt positiv definit, oder anders ausgedrückt, die  $e_i$  sind streng monoton wachsende Funktionen von  $\lambda_i$ . Das bedeutet insgesamt für  $e_i(\lambda_i)$ :

$$\begin{aligned} e_i < 0 & \quad \text{für} \quad 0 < \lambda_i < 1 \\ e_i = 0 & \quad \text{für} \quad \lambda_i = 1 \\ e_i > 0 & \quad \text{für} \quad \lambda_i > 1 \end{aligned} \quad (6.6)$$

Ein gravierender Vorteil, der sich durch die Einführung der  $e_i$  ergibt, wird offensichtlich, wenn wir den elastischen Anteil des Spannungstensors,  $\sigma_{ij}^{\text{ela}}$ , betrachten:

$$\sigma_{ij}^{\text{ela}} = U_{ik} \psi_{kj} + U_{jk} \psi_{ik} - \psi_{ij} \quad (6.7)$$

Der Einfluss der Energie wird durch  $\psi_{ij} = \partial\varepsilon/\partial U_{ij}$  ausgedrückt, also durch sechs verschiedene, zunächst unbekannte Funktionen von  $U_{ij}$ . Dank der  $e_i$  können wir diese Anzahl auf drei reduzieren, womit die Struktur des Spannungstensors deutlicher wird. Mit Hilfe der Kettenregel können wir  $\psi_{ij}$  durch die  $e_i$  darstellen:

$$\psi_{ij} = e_k \frac{\partial \lambda_k}{\partial U_{ij}} \quad (6.8)$$

Die Struktur der Dehnungskoeffizienten ist allgemein durch  $\lambda_i = 1/\sqrt{1-2U_i}$  gegeben. Da wir für die weitere Diskussion die explizite Abhängigkeit der  $\lambda_i$  von  $U_{ij}$  benötigen, betrachten wir der Einfachheit halber die Scher- und die Elongationsströmung getrennt. Die Eigenwerte  $U_i$  in einer Scherströmung sind durch die Gleichungen (5.20) und (5.21) mit der Abkürzung  $U$  aus (5.19) gegeben. Aus Gl.(6.8) finden wir daraus für die nichtverschwindenden Komponenten von  $\psi_{ij}$

$$\psi_{xy} = b(-\lambda_1^3 e_1 + \lambda_2^3 e_2) \quad (6.9)$$

$$\psi_{xx} = \frac{1}{2}(1-a)\lambda_1^3 e_1 + \frac{1}{2}(1+a)\lambda_2^3 e_2 \quad (6.10)$$

$$\psi_{yy} = \frac{1}{2}(1+a)\lambda_1^3 e_1 + \frac{1}{2}(1-a)\lambda_2^3 e_2 \quad (6.11)$$

Wegen  $\lambda_3 = 1$  ist  $e_3 = \psi_{zz} = 0$ . Die Abkürzungen  $a$  und  $b$  wurden in (5.22) und (5.23) definiert; wir erinnern daran, dass diese Größen nicht voneinander unabhängig sind, sondern die Beziehung  $a^2 + 4b^2 = 1$  erfüllen müssen. Durch Einsetzen finden wir aus Gl.(6.7) den elastischen Spannungstensor:

$$\sigma_{xy}^{\text{ela}} = b(\lambda_1 e_1 - \lambda_2 e_2) \quad (6.12)$$

$$\sigma_{xx}^{\text{ela}} = -\frac{1}{2}(1-a)\lambda_1 e_1 - \frac{1}{2}(1+a)\lambda_2 e_2 \quad (6.13)$$

$$\sigma_{yy}^{\text{ela}} = -\frac{1}{2}(1+a)\lambda_1 e_1 - \frac{1}{2}(1-a)\lambda_2 e_2 \quad (6.14)$$

Die beiden Normalspannungsdifferenzen  $N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$  und  $N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$  lauten

$$N_1 = a(\lambda_1 e_1 - \lambda_2 e_2) , \quad (6.15)$$

$$N_2 = -\frac{1}{2}(1+a)\lambda_1 e_1 - \frac{1}{2}(1-a)\lambda_2 e_2 . \quad (6.16)$$

In der Tat ist es nun möglich, aus diesen hergeleiteten Strukturen einige Aussagen über die allgemeinen Eigenschaften der Spannung zu treffen. So folgt aus den Gleichungen (6.12) und (6.15) die interessante Beziehung

$$\frac{\sigma_{xx}^{\text{ela}} - \sigma_{yy}^{\text{ela}}}{\sigma_{xy}^{\text{ela}}} = \frac{U_{xx} - U_{yy}}{U_{xy}} . \quad (6.17)$$

Der Zusammenhang ist in einer linearen elastischen Theorie trivial, gilt aber überraschenderweise ganz allgemein auch für nichtlineare Systeme. Das Besondere daran ist, dass wir mit dieser Beziehung Aussagen über den Spannungstensor machen können, ohne die Energiedichte explizit zu kennen; wir benötigen lediglich die Lösung der Bewegungsgleichungen für  $U_{ij}$ . Von dieser Möglichkeit werden wir später noch Gebrauch machen.

Mit den zuvor vorgestellten Eigenschaften der  $e_i$  können wir ferner Informationen über die Vorzeichen von  $\sigma_{xy}^{\text{ela}}$  und  $N_1$  gewinnen. Da  $\lambda_2$  als der größte Eigenwert definiert worden ist, gilt stets  $\lambda_1 < 1$  und  $\lambda_2 > 1$ . Daraus folgt mit (6.6) sofort, dass  $\lambda_1 e_1 - \lambda_2 e_2$  in einem verzerrten System immer negativ sein muss. Da dann  $\sigma_{xy}^{\text{ela}}$  das umgekehrte Vorzeichen von  $b$  bzw.  $N_1$  das entgegengesetzte Vorzeichen von  $a$  haben muss, sind wir in der Lage, die Vorzeichen von  $\sigma_{xy}^{\text{ela}}$  und  $N_1$  allein aus der Struktur des Verzerrungstensors zu bestimmen. So ist beispielsweise bei einer stationären Scherströmung  $a$  positiv, so dass die erste Normalspannungsdifferenz grundsätzlich negativ ist.  $\sigma_{xy}^{\text{ela}}$  hingegen wechselt das Vorzeichen mit der Scherrichtung: Für positive Scherraten ist die elastische Scherspannung negativ, für negative hingegen positiv. Für die zweite Normalspannungsdifferenz ist eine solche Vorzeichendiskussion nicht möglich, da die beiden Summanden ein unterschiedliches Vorzeichen haben und damit um das Vorzeichen des gesamten Ausdrucks konkurrieren.

Im Fall der Elongationsströmung wird das Ergebnis wesentlich einfacher, da der Verzerrungstensor diagonal ist. In der Notation von Abschnitt 5.3.1 ist  $\psi_{ij}$

$$\psi_{xx} = \psi_{yy} = \lambda_1^3 e_1, \quad (6.18)$$

$$\psi_{zz} = \lambda_2^3 e_2. \quad (6.19)$$

Alle Nichtdiagonalelemente verschwinden. Die experimentell relevante Normalspannungsdifferenz lautet einfach

$$\sigma_{zz}^{\text{ela}} - \sigma_{xx}^{\text{ela}} = \lambda_1 e_1 - \lambda_2 e_2. \quad (6.20)$$

Aus (6.6) können wir folgern, dass in einer uniaxialen Dehnströmung die Normalspannungsdifferenz immer negativ, bei einer biaxialen Elongation dagegen stets positiv ist.

## 6.2 Konstruktion einer allgemeineren Energiedichte

Bevor wir mit der Konstruktion einer neuen, allgemeiner gültigen elastischen Energiedichte beginnen, werfen wir zunächst noch einmal einen Blick auf die bisher verwendete Entwicklungsformel, Gl.(5.14). Etwas anders geschrieben lautet der Aus-

druck

$$\varepsilon_{\text{ent}}^{\text{ela}} = \frac{1}{2}K_1 (U_1^2 + U_2^2 + U_3^2) + \frac{1}{3}K_2 (U_1^3 + U_2^3 + U_3^3) + \frac{1}{4}K_3 (U_1^4 + U_2^4 + U_3^4) . \quad (6.21)$$

Wollen wir diese Energiedichte auf stark verzerrte Systeme anwenden, stoßen wir im Wesentlichen auf zwei Probleme:

- Der Gültigkeitsbereich der Entwicklung ist stark begrenzt. Wie wir gesehen haben, gilt für die elastischen Parameter in etwa  $K_2 \approx 4.5K_1$  und  $K_3 \approx 15K_1$ , das heisst, dass die Entwicklungskoeffizienten in Gl.(6.21) pro Ordnung mit dem Faktor 2.5 bis 3 zunehmen.
- Das Verhalten bei sehr starken Verzerrungen wird von Gl.(6.21) nicht richtig wiedergegeben. Wird das System beispielsweise entlang der ersten Hauptachse unendlich stark gedehnt, dann divergiert der Extensionskoeffizient  $\lambda_1$ , bzw. der zugehörige Eigenwert  $U_1$  strebt gegen  $1/2$ . Dabei müsste auch dementsprechend die Energiedichte divergieren.

Unser Ansatz besteht nun darin, dass wir ausgehend von Gl.(6.21) eine Verallgemeinerung finden wollen, die möglichst einfach bleibt, die beschriebenen Schwierigkeiten behebt, und die in 6.1 aufgelisteten thermodynamischen Eigenschaften erfüllt. Ferner soll natürlich eine Entwicklung der neuen Energie nach den Eigenwerten  $U_i$  bis in die vierte Ordnung auf Gl.(6.21) zurückführen. Wir werden an dieser Stelle nur eine mögliche Vorgehensweise diskutieren; zum Vergleich stellen wir in Anhang B einen anderen Ansatz vor.

Eine Möglichkeit, eine elastische Energie für polymere Fluide zu finden, bietet das Feld der Gummielastizität [16, 46, 55, 56]. Es gibt darin zahlreiche empirische Formeln für die elastische Energie eines weichen isotropen Festkörpers als Funktion der Extensionskoeffizienten  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$ . Sicherlich ist es nicht zwingend, dass für ein polymeres Fluid und einen Festkörper dieselbe elastische Energie gilt, andererseits ist es aber ein nahe liegender einfacher Ansatz.

Ein sehr einfacher Ausdruck für die Energie stammt von M. Mooney [57] und lautet:

$$\varepsilon_{\text{M}}^{\text{ela}} = \tilde{C}_1 (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + \tilde{C}_2 (\lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2} - 3) \quad (6.22)$$

Wir sehen sofort, dass dieser Ausdruck das Verhalten bei großen Verzerrungen qualitativ richtig wiedergibt. Da die Energiedichte nur zwei elastische Parameter hat, unsere Entwicklung  $\varepsilon_{\text{ent}}^{\text{ela}}$  aber drei, müssen wir zuerst überprüfen, ob eine Entwicklung von  $\varepsilon_{\text{M}}^{\text{ela}}$  derart in  $\varepsilon_{\text{ent}}^{\text{ela}}$  aufgeht, dass alle Bedingungen von  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  erfüllt werden können. Dazu entwickeln wir Gl.(6.22) nach  $U_1$ ,  $U_2$  und  $U_3$  bis in die vierte Ordnung und vergleichen das Ergebnis mit Gl.(6.21). Dabei müssen wir berücksichtigen, dass die Mooney-Energie bereits die Inkompressibilität voraussetzt [57]. Wir drücken daher  $U_3$  mit Hilfe der Inkompressibilitätsbedingung

$(1 - 2U_1)(1 - 2U_2)(1 - 2U_3) = 1$  durch  $U_1$  und  $U_2$  aus und setzen dies in  $\varepsilon_{\text{ent}}^{\text{ela}}$  ein. Gl.(6.21) lautet dann

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{ent}}^{\text{ela}} \approx & K_1 (U_1^2 + U_2^2 + U_1 U_2) + 2K_1 (U_1^3 + U_2^3) + (4K_1 - K_2) (U_1^2 U_2 + U_1 U_2^2) \\ & + \left(6K_1 - 2K_2 + \frac{1}{2}K_3\right) (U_1^4 + U_2^4) + (12K_1 - 6K_2 + K_3) (U_1^3 U_2 + U_1 U_2^3) \\ & + \left(14K_1 - 8K_2 + \frac{3}{2}K_3\right) U_1^2 U_2^2. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit dem entsprechenden Resultat der Entwicklung von (6.22), so können wir die zwei Parameter  $\tilde{C}_1$  und  $\tilde{C}_2$  mit  $K_1$  und  $K_2$  ausdrücken:

$$\tilde{C}_1 = \frac{1}{8}(K_2 - 2K_1) \quad (6.24)$$

$$\tilde{C}_2 = \frac{1}{8}(4K_1 - K_2) \quad (6.25)$$

Zusätzlich muss noch

$$K_3 = 4K_2 - 4K_1 \quad (6.26)$$

gelten,  $K_3$  darf also nicht mehr frei gewählt werden. Ein Vergleich mit dem Gültigkeitsintervall von  $K_3$  (5.84) zeigt uns, dass diese Bedingung genau mit dem unteren Rand des Intervalls zusammenfällt. Das bedeutet, dass die Mooney-Energie im Grenzfall kleiner Scherraten das Relaxationsverhalten einer Scherströmung nicht wiedergeben kann.  $\varepsilon_{\text{M}}^{\text{ela}}$  ist damit zwar nicht optimal, die Betrachtung zeigt aber, dass wir nicht allzu falsch mit unserer Vorgehensweise liegen.

Ein gravierenderes Problem ist allerdings, dass der Parameter  $\tilde{C}_2$  negativ sein muss, damit die Bedingung für den Weissenberg-Effekt,  $K_2 > 4K_1$ , erfüllt wird. Die Problematik, die dadurch entsteht, wird am besten an einem Beispiel deutlich: Setzen wir in Gleichung (6.22) die Geometrie einer Elongationsströmung, also  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3^{-1/2}$  ein, dann hat die Mooney-Energie für sehr kleine  $\lambda_3$  die Form  $\varepsilon_{\text{M}}^{\text{ela}} \approx \tilde{C}_2 \lambda_3^{-2}$ . Damit wird die Energie negativ und strebt für  $\lambda_3 \rightarrow 0$  sogar gegen  $-\infty$ , sie verhält sich also in diesem Bereich unphysikalisch, siehe auch Abbildung 6.2, rechts. Schließlich stellen wir noch fest, dass die Mooney-Energie im unverzerrten Zustand kein globales Minimum besitzt, da alle  $e_i(\lambda_i = 1) \neq 0$  sind. Das liegt daran, dass (6.22) nur für ein inkompressibles System gilt und die Beziehung  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$  als Zusatzbedingung mitgenommen werden muss, damit das globale Minimum an der richtigen Stelle liegt. Das macht den Ausdruck für unsere Vorgehensweise unhandlich.

Wir beheben die drei beschriebenen Probleme, indem wir die Mooney-Energie leicht abwandeln, und zwar so, dass die Energie im unverzerrten Zustand minimal ist, ohne dass wir eine Zusatzbedingung benötigen. Die einfachste Möglichkeit, das

zu verwirklichen, ist

$$\begin{aligned} \varepsilon_a^{\text{ela}} = & C_1 [(\lambda_1 - 1)^2 + (\lambda_2 - 1)^2 + (\lambda_3 - 1)^2] \\ & + C_2 \left[ (1 - \lambda_1^{-1})^2 + (1 - \lambda_2^{-1})^2 + (1 - \lambda_3^{-1})^2 \right]. \end{aligned} \quad (6.27)$$

Die so eingeführte Energiedichte hat nun tatsächlich das gewünschte globale Minimum, wie man an

$$e_i^a = 2 \left( C_1 + \frac{C_2}{\lambda_i^3} \right) (\lambda_i - 1) \quad (6.28)$$

leicht sehen kann. Aus dem geforderten Verhalten bei unendlich starken Verzerrungen folgt automatisch

$$C_1 > 0 \quad \text{und} \quad C_2 > 0. \quad (6.29)$$

Damit sind zudem die  $e_i^a$  streng monoton wachsende Funktionen. Auch die modifizierte Mooney-Energie enthält nur zwei Parameter, die wir wieder mit derselben Methode wie oben durch  $K_1$  und  $K_2$  ausdrücken können,

$$C_1 = \frac{1}{12} (2K_2 - 3K_1) \quad (6.30)$$

$$C_2 = \frac{1}{12} (9K_1 - 2K_2) \quad (6.31)$$

außerdem ergibt sich eine neue Bedingung für  $K_3$ :

$$K_3 = 4K_2 - \frac{7}{2}K_1 \quad (6.32)$$

Diese Bedingung ist im Gegensatz zu vorher mit dem Intervall (5.84) für  $K_3$  vereinbar. Allerdings ergibt sich wegen  $C_2 > 0$  aus (6.31) die Einschränkung, dass wir nur Systeme beschreiben können, für die  $K_2 < 4.5K_1$  ist. Ausgedrückt mit Gleichung (5.57) heißt das, dass das Verhältnis der Normalspannungskoeffizienten in einer stationären Scherung,  $-\Psi_2/\Psi_1$ , im Grenzfall kleiner Scherraten nicht kleiner als  $1/8$  sein kann. Die Bedeutung dieser Einschränkung wird später bei der Diskussion der stationären Scherströmung deutlich.

Wir können die Bedingungen, die wir für  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  hergeleitet haben, nun auch mit  $C_1$  und  $C_2$  ausdrücken:

- Bedingung für die Scherverdünnung ( $K_3 < 4K_2 - 2K_1$ ):  $C_1 + C_2 > 0$
- Bedingung für das richtige Vorzeichen von  $\Psi_1$  ( $K_1 > 0$ ):  $C_1 + C_2 > 0$
- Bedingung für das richtige Vorzeichen von  $\Psi_2$  ( $K_2 < 5K_1$ ):  $C_1 + 7C_2 > 0$
- Bedingung für die richtige Relaxation ( $K_3 > 4K_2 - 4K_1$ ):  $C_1 + C_2 > 0$
- Bedingung für den Weissenberg-Effekt ( $K_2 > 4K_1$ ):  $C_1 > 5C_2$

Es fällt auf, dass drei Bedingungen, die für die  $K_i$  vollkommen unterschiedlich aussehen, in der Darstellung mit  $C_1$  und  $C_2$  identisch sind. Da zudem  $C_1$  und  $C_2$  positiv sind, sind fast alle Relationen bemerkenswerterweise bereits automatisch erfüllt. Die Ausnahme bildet das Kriterium für den Weissenberg-Effekt, was Sinn macht, da nicht jedes polymere Fluid das in 5.2.6 beschriebene Verhalten zeigt.

Abschließend wollen wir noch untersuchen, wie stark die von uns eingeführte modifizierte Mooney-Energie  $\varepsilon_a^{\text{ela}}$  von  $\varepsilon_M^{\text{ela}}$  abweicht. Dazu setzen wir zunächst die Struktur der Extensionskoeffizienten bei einer Scherströmung ( $\lambda_1 = \lambda$ ,  $\lambda_2 = 1/\lambda$ ,  $\lambda_3 = 1$ ) in beide Energien ein:

$$\varepsilon_M^{\text{ela}} = (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2) (\lambda^2 + \lambda^{-2} - 2) \quad (6.33)$$

$$\varepsilon_a^{\text{ela}} = (C_1 + C_2) \left[ (\lambda - 1)^2 + (1 - \lambda^{-1})^2 \right] \quad (6.34)$$

Da  $K_1 = 4(\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2) = 2(C_1 + C_2)$  gilt, trägt effektiv nur eine elastische Konstante bei, wir können daher beim Vergleich der Energien im linken Teil von Abbildung 6.2  $\varepsilon_M^{\text{ela}}$  und  $\varepsilon_a^{\text{ela}}$  in Einheiten von  $K_1$  plotten. Es zeigt sich, dass sich beide Energien nur quantitativ, aber nicht qualitativ unterscheiden; man stellt lediglich fest, dass  $\varepsilon_a^{\text{ela}}$  schneller ansteigt.

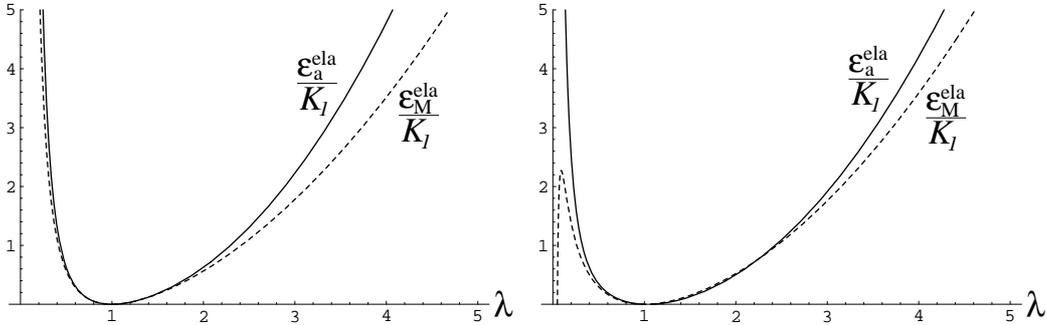


Abbildung 6.2: Die Energiedichten  $\varepsilon_M^{\text{ela}}$  und  $\varepsilon_a^{\text{ela}}$  in Einheiten von  $K_1$  für eine ebene Schergeometrie (links) und eine Elongationsgeometrie (rechts). In der rechten Abbildung gilt  $K_2 = 4.2K_1$ .

Etwas anders sieht die Situation aus, wenn wir die Energien für eine dreidimensionale Elongationsströmung ( $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda^{-1/2}$ ,  $\lambda_3 = \lambda$ ) vergleichen:

$$\varepsilon_M^{\text{ela}} = \tilde{C}_1 (2\lambda^{-1} + \lambda^2 - 3) + \tilde{C}_2 (2\lambda + \lambda^{-2} - 3) \quad (6.35)$$

$$\varepsilon_a^{\text{ela}} = C_1 \left[ 2 \left( \lambda^{-\frac{1}{2}} - 1 \right)^2 + (\lambda - 1)^2 \right] + C_2 \left[ 2 \left( 1 - \lambda^{\frac{1}{2}} \right)^2 + (1 - \lambda^{-1})^2 \right] \quad (6.36)$$

Hier können wir die Energie nun nicht mehr allein mit  $K_1$  darstellen, für den rechten Teil von Abbildung 6.2 wählen wir daher  $K_2 = 4.2K_1$  (dies entspricht  $-\Psi_2/\Psi_1 = 0.2$

bei kleinen Scherraten). Bei einer uniaxialen Dehnung ( $\lambda > 1$ ) sind beide Energien qualitativ gleich, bei  $\lambda < 1$  sehen wir wie erwartet, dass die Mooney-Energie ein Maximum durchläuft und für  $\lambda \rightarrow 0$  gegen  $-\infty$  strebt. Unsere modifizierte Mooney-Energie  $\varepsilon_a^{\text{ela}}$  hingegen zeigt das korrekte thermodynamische Verhalten.

### 6.3 Scherströmungen bei großen Verzerrungen

Wir haben nun die Möglichkeit, bei ebenen Scherströmungen mit Hilfe der neuen Energie in Bereiche außerhalb der bisher notwendigen Bedingung  $|\xi| \ll 1$  vorzudringen. Dazu diskutieren wir die Beispiele der stationären, relaxierenden und einsetzenden Scherströmung mit den neu bestimmten Spannungstensoren; die Verzerrungstensoren können wir aus dem letzten Kapitel übernehmen. Da wir beim Weissenberg-Effekt und der Oberflächenverformung in einem geneigten Kanal sowieso auf den Grenzfall kleiner Rotationsgeschwindigkeiten bzw. kleiner Neigungswinkel angewiesen waren, ist eine erweiterte Behandlung dieser beiden Beispiele nicht notwendig.

Bevor wir auf die Beispiele eingehen, können wir zunächst mit den im vorigen Abschnitt eingeführten  $e_i$  und den Beziehungen (6.12), (6.15) und (6.16) allgemeine Ausdrücke für die Größen  $\sigma_{xy}^{\text{ela}}$ ,  $N_1$  und  $N_2$  angeben. Dabei nutzen wir gleich aus, dass bei einer Scherströmung  $\lambda_3 = 1$  und  $\lambda_1\lambda_2 = 1$  gilt. Mit der modifizierten Mooney-Energie  $\varepsilon_a^{\text{ela}}$  finden wir dann

$$\sigma_{xy}^{\text{ela}} = 2(C_1 + C_2)b(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 + \lambda_2 - 1), \quad (6.37)$$

$$N_1 = 2(C_1 + C_2)a(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 + \lambda_2 - 1), \quad (6.38)$$

$$N_2 = -(C_1 - C_2) \left[ (\lambda_1^2 - \lambda_1) + (\lambda_2^2 - \lambda_2) \right] \\ - (C_1 + C_2)a \left[ (\lambda_1^2 - \lambda_1) - (\lambda_2^2 - \lambda_2) \right]. \quad (6.39)$$

Bemerkenswert an diesem Ergebnis ist, dass die elastische Scherspannung und die erste Normalspannungsdifferenz effektiv nur von einer Konstante abhängen, nämlich  $C_1 + C_2 = 1/2 K_1$ .

Mit diesem Rüstzeug können wir uns jetzt den einzelnen Beispielen widmen. Für die Plots in diesem Kapitel verwenden wir grundsätzlich die Beziehung  $K_2 = 4.4K_1$ , das ist gleichbedeutend damit, dass das Verhältnis  $-\Psi_2/\Psi_1$  bei verschwindenden Scherraten 0.15 beträgt.  $K_3$  hat dann den Wert  $14.1K_1$ , außerdem ist  $C_2 = 1/29 C_1$ . Für die Plots ist es zudem nützlich, die Parameter als Vielfache von  $K_1$  auszudrücken:

$$C_1 = \frac{29}{60}K_1, \quad C_2 = \frac{1}{60}K_1 \quad (6.40)$$

### 6.3.1 Die stationäre Scherströmung

Das Verzerrungsfeld in einer stationären Scherströmung haben wir bereits in 5.2.2 berechnet:

$$\lambda_1 = \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} - |\xi|} \quad (6.41)$$

$$\lambda_2 = \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} + |\xi|} \quad (6.42)$$

$$a = \frac{|\xi|}{\sqrt{1 + \xi^2}} \quad (6.43)$$

$$b = \frac{\text{sign}(\xi)}{2\sqrt{1 + \xi^2}} \quad (6.44)$$

Wir beginnen unsere Diskussion mit der Scherviskosität  $\eta = -\sigma_{xy}/\dot{\gamma}$ . Eine einfache Rechnung liefert den Ausdruck

$$\eta = \eta_\infty + \frac{(C_1 + C_2)\tau}{\xi\sqrt{1 + \xi^2}} \left( 2\xi + \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} - \xi} - \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} + \xi} \right). \quad (6.45)$$

Den Verlauf von  $\eta$  als Funktion der Scherrate zeigt Abbildung 6.3. Da die Viskosität effektiv nur von einer elastischen Konstante abhängt, ist die Kurve universell. Zum Vergleich ist außerdem bei kleinen Scherraten die Lösung der Entwicklung, Gleichung (5.50), gestrichelt dargestellt. Da wir zur Vergleichbarkeit in die Entwicklung die Relation  $K_3 = 4K_2 - 7/2 K_1$  einsetzen müssen, ergibt sich, dass die Form der Parabel auch nur von  $K_1$  bestimmt wird, so dass Abbildung 6.3 für beliebige erlaubte Werte von  $K_2$  gilt. Die Viskosität offenbart zwei grundsätzliche Eigenschaften. Zum

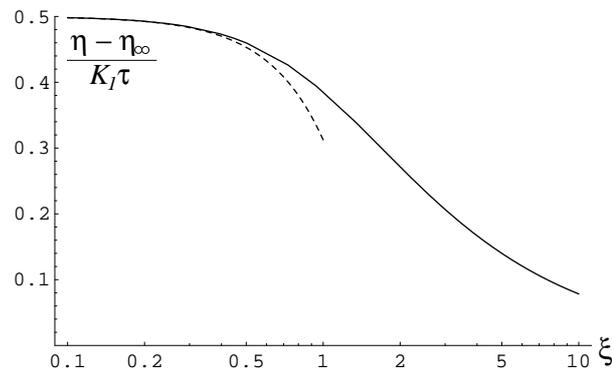


Abbildung 6.3: Die Scherviskosität  $\eta$  in Einheiten von  $K_1\tau$  als Funktion der dimensionslosen Scherrate  $\xi$ . Die gestrichelte Kurve stellt die Lösung der Entwicklung bis in die zweite Ordnung von  $\xi$  aus 5.2.2 dar.

einen ist sie streng monoton fallend und zeigt damit das typische Scherverdünnungsverhalten [3], zum anderen konvergiert sie für große  $\xi$  gegen die Konstante  $\eta_\infty$ . Da die Scherviskosität um Größenordnungen abfallen kann [3], folgt damit zwangsläufig, dass unsere bisherige Annahme  $\eta_\infty \ll K_1\tau$  berechtigt ist.

Der erste Normalspannungskoeffizient  $\Psi_1 = -N_1/\dot{\gamma}$  besitzt eine ähnliche Gestalt wie  $\eta$ :

$$\Psi_1 = \frac{2(C_1 + C_2)\tau^2}{\xi\sqrt{1 + \xi^2}} \left( 2\xi + \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} - \xi} - \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} + \xi} \right) \quad (6.46)$$

$\Psi_1$  ist ebenfalls eine universelle Funktion, wenn man sie in Einheiten von  $K_1\tau^2$  und als Funktion von  $\xi$  plottet (Abbildung 6.4). Die Lösung aus der Entwicklung, wieder gestrichelt eingezeichnet, ist hier nur eine Konstante, da man für den quadratischen Beitrag in  $\Psi_1$  die Energiedichte bis in die fünfte Ordnung entwickeln muss. Wie die Viskosität ist  $\Psi_1$  eine monoton fallende Funktion der Scherrate. Allerdings konvergiert der erste Normalspannungskoeffizient für  $\xi \rightarrow \infty$  nicht gegen einen endlichen Wert, sondern gegen Null. Dieses Verhalten findet sich tendenziell in Messdaten wieder [3].

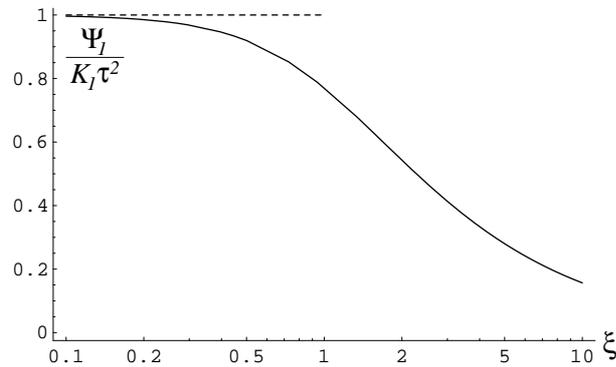


Abbildung 6.4: Der erste Normalspannungskoeffizient  $\Psi_1$  in Einheiten von  $K_1\tau^2$  als Funktion der dimensionslosen Scherrate  $\xi$ . Die gestrichelte Kurve stellt die Lösung der Entwicklung aus 5.2.2 dar.

Mit Gleichung (6.17) sind wir in der Lage, ohne Verwendung der Energie eine Aussage über das Verhältnis der ersten Normalspannungsdifferenz und der Scherspannung zu treffen. Aus der stationären Verzerrung ergibt sich

$$\frac{N_1}{\sigma_{xy} + \frac{\eta_\infty}{\tau}\xi} = 2\xi. \quad (6.47)$$

Bei kleinen Scherraten ist, wie wir ja schon gesehen haben, der dissipative Beitrag zum Spannungstensor vernachlässigbar klein, es gilt dann also  $N_1 = 2\xi\sigma_{xy}$ . Die Materialfunktionen  $\eta$  und  $\Psi_1$  unterscheiden sich damit nur um den konstanten Faktor

$2\tau$ ; diese Eigenschaft haben wir in 5.2.2 ausgenutzt, um die Größenordnung der Relaxationszeit zu bestimmen. Mit wachsender Scherrate bekommt der dissipative Anteil und damit  $\eta_\infty$  jedoch aufgrund der Scherverdünnung eine immer größere Bedeutung, so dass sich  $\eta$  und  $\Psi_1$  nicht mehr nur um eine Konstante unterscheiden, was experimentell auch bestätigt ist [3]. Für das Verhältnis  $N_1/\sigma_{xy}$  bedeutet das, dass es mit zunehmender Scherrate zunächst linear ansteigt und dann allmählich abflacht [3]. Mit unserer Energiedichte  $\varepsilon_a^{\text{ela}}$  finden wir den endlichen Grenzwert

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{N_1}{\sigma_{xy}} = \frac{4(C_1 + C_2)\tau}{\eta_\infty} \approx 4 \frac{\eta_0}{\eta_\infty} . \quad (6.48)$$

Nach diesem Ergebnis konvergiert das Verhältnis von erster Normalspannungsdifferenz und Scherspannung gegen einen Wert, dessen Größenordnung vom Verhältnis der Viskosität bei verschwindender und unendlicher Scherrate bestimmt wird. Quantitative Betrachtungen zeigen allerdings, dass der Grenzwert deutlich kleiner ist als der hier berechnete [3]. Wir haben also in unserem Modell noch nicht alle Mechanismen erfasst, die zum Abflachen der Kurve beitragen.

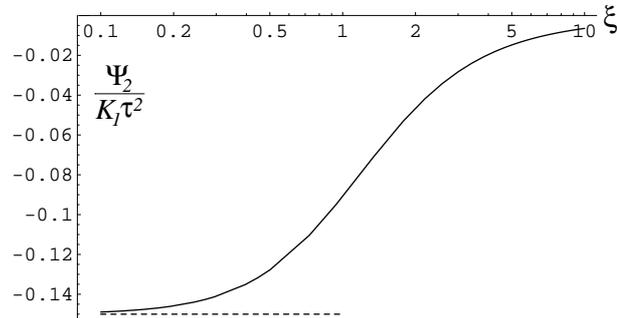


Abbildung 6.5: Der zweite Normalspannungskoeffizient  $\Psi_1$  in Einheiten von  $K_1\tau^2$  als Funktion der dimensionslosen Scherrate  $\xi$ . Für beide Kurven gilt  $K_2 = 4.4K_1$ . Die gestrichelte Kurve stellt die Lösung der Entwicklung aus 5.2.2 dar.

Der Ausdruck, der sich für den zweiten Normalspannungskoeffizienten  $\Psi_2 = -(\sigma_{yy} - \sigma_{zz})/\dot{\gamma}^2$  ergibt, hat eine etwas kompliziertere Gestalt:

$$\begin{aligned} \Psi_2 = & -\frac{(C_1 - C_2)\tau^2}{\xi^2} \left( \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} + \xi} + \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} - \xi} - 2\sqrt{1 + \xi^2} \right) \\ & -\frac{(C_1 + C_2)\tau^2}{\xi\sqrt{1 + \xi^2}} \left( 2\xi + \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} - \xi} - \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} + \xi} \right) \end{aligned} \quad (6.49)$$

Die Kurve in Abbildung 6.5 ist nicht universell, ihr Grenzwert für kleine Scherraten hängt entscheidend von  $K_2$  bzw.  $C_2$  ab. Während  $\Psi_2$  in der Entwicklung lediglich

eine Konstante ist (gestrichelte Kurve in Abb.6.5), ist die Funktion hier streng monoton und konvergiert für große Scherraten gegen Null; dabei ist sie stets negativ. Ein Vergleich mit experimentellen Resultaten ist für  $\Psi_2$  schwierig, da zu wenige Messdaten vorliegen und die Grenzwerte für sehr kleine und sehr große Scherraten nicht genau bekannt sind [3]. In der Regel findet man tatsächlich einen monotonen Anstieg von  $\Psi_2$  [3], allerdings ist es nicht völlig ausgeschlossen, dass  $\Psi_2$  in bestimmten Proben bei großen Scherraten auch positiv werden kann [25].

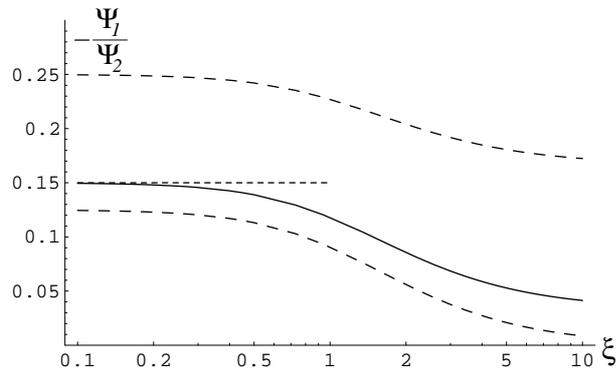


Abbildung 6.6: Das Verhältnis der Normalspannungskoeffizienten  $-\Psi_2/\Psi_1$  als Funktion der dimensionslosen Scherrate  $\xi$ . Für die Darstellung der Lösung von Gl. (6.50) (durchgezogene Kurve) und der Entwicklung aus 5.2.2 (kurz gestrichelte Kurve) gilt  $K_2 = 4.4K_1$ . Die lang gestrichelten Kurven markieren die Grenzen des Bereichs, in dem die Kurven mit verschiedenen Werten von  $C_2/C_1$  liegen können.

Einen genaueren Blick lohnt schließlich noch das Verhältnis der Normalspannungskoeffizienten. Es lautet

$$-\frac{\Psi_2}{\Psi_1} = \frac{1}{2} - \frac{C_1 - C_2}{C_1 + C_2} \frac{\sqrt{1 + \xi^2}}{2\xi} \frac{2\sqrt{1 + \xi^2} - \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} + \xi} - \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} - \xi}}{2\xi + \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} - \xi} - \sqrt{\sqrt{1 + \xi^2} + \xi}} \quad (6.50)$$

und ist in Abbildung 6.6 für die üblichen Werte der elastischen Parameter geplottet. Das Verhältnis ist nicht wie im Grenzfall kleiner Scherraten konstant, sondern eine mit der Scherrate monoton fallende Funktion. Die wenigen experimentellen Daten weisen darauf hin, dass das Verhältnis über einen weiten Bereich der Scherrate konstant bleibt oder in der Tat abnimmt [3, 58]. Für Grenzfälle verschwindender  $\xi$  bzw. unendlich großer  $\xi$  finden wir konkret

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \left( -\frac{\Psi_2}{\Psi_1} \right) = \frac{C_1 + 7C_2}{8(C_1 + C_2)}, \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} \left( -\frac{\Psi_2}{\Psi_1} \right) = \frac{C_2}{C_1 + C_2}. \quad (6.51)$$

Mit den Bedingungen, die wir für  $C_1$  und  $C_2$  berücksichtigen müssen, ist erwartungsgemäß der zweite Grenzwert grundsätzlich kleiner als der erste. Im Grenzfall

$C_2 \rightarrow 0$  ist das Verhältnis bei verschwindenden Scherraten gleich  $1/8$  und für große Scherraten gerade gleich Null. Dieser Fall definiert eine untere Grenzkurve für die Schar der Kurven mit unterschiedlichen Werten von  $C_2/C_1$ , siehe Abb.6.6. Andererseits ist, wenn wir den Weissenberg-Effekt voraussetzen, der maximal mögliche Wert des Verhältnisses bei  $\xi \rightarrow 0$  gerade  $1/4$ , was für  $\xi \rightarrow \infty$  auf den Wert  $1/6$  und insgesamt auf die obere Grenzkurve in Abb.6.6 führt.

### 6.3.2 Die relaxierende Scherströmung

Das Relaxationsverhalten der Verzerrung haben wir für allgemeine Scherraten schon in Abschnitt 5.2.3 diskutiert. Die dort gefundene Lösung lautet

$$\lambda_1 = \sqrt{\sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} - |\xi_0 e^{-d}|}, \quad (6.52)$$

$$\lambda_2 = \sqrt{\sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} + |\xi_0 e^{-d}|}, \quad (6.53)$$

$$a = \frac{|\xi_0|}{\sqrt{1 + \xi_0^2}}, \quad (6.54)$$

$$b = \frac{\text{sign}(\xi_0)}{2\sqrt{1 + \xi_0^2}}. \quad (6.55)$$

Die Materialfunktion  $\eta^- = -\sigma_{xy}/\dot{\gamma}_0$  hat eine ähnliche Gestalt wie zuvor  $\eta$ ,

$$\eta^- = \frac{(C_1 + C_2)\tau}{\xi_0\sqrt{1 + \xi_0^2}} \left( 2\xi_0 e^{-d} + \sqrt{\sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} - \xi_0 e^{-d}} - \sqrt{\sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} + \xi_0 e^{-d}} \right), \quad (6.56)$$

und lässt sich ebenso universell plotten (Abbildung 6.7). Wir interessieren uns dafür, wie das Relaxationsverhalten von  $\eta^-$  von großen Werten von  $|\xi_0|$  beeinflusst wird. Bei der Diskussion kleiner Scherraten in 5.2.3 haben wir festgestellt, dass die Eigenschaft, dass  $\eta^-$  umso schneller relaxiert, je größer  $|\xi_0|$  ist, von unserem Modell gut wiedergegeben wird. Das Relaxationsverhalten von  $\eta^-$  relativ zum Anfangswert  $\eta^-(\xi_0, 0) = \eta(\xi_0) - \eta_\infty$  für verschiedene Scherraten ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Zwar relaxieren alle Kurven streng monoton gegen Null, das typische experimentelle Verhalten wird jedoch nicht wiedergegeben. Zwischen den drei dargestellten Kurven ist nur ein geringer Unterschied festzustellen, darüber hinaus schneiden sich die Kurven für  $\xi_0 = 5$  und  $\xi_0 = 10$  sogar. Das Verhalten wird anschaulich klar, wenn wir die in Abbildung 6.7 dargestellte Größe in der Näherung  $|\xi_0| \gg 1$  berechnen:

$$\frac{\eta^-}{\eta - \eta_\infty} \approx e^{-d} \quad (6.57)$$

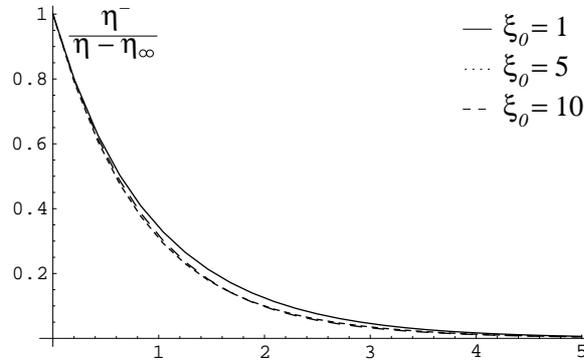


Abbildung 6.7: Die Materialfunktion  $\eta^-$  relativ zum stationären Wert  $\eta - \eta_\infty$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für verschiedene Scherraten.

Der Kurvenverlauf ist demnach unabhängig von der Scherrate, was dem zu erwartenden Verhalten widerspricht. Wir sind also nicht in der Lage, bei diesem Beispiel mit unserem allgemeineren Modell das richtige Verhalten wiederzugeben.

Um die Materialfunktion  $\Psi_1^- = -(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})/\dot{\gamma}_0^2$  zu bestimmen, greifen wir auf die allgemeine Beziehung zwischen dem elastischen Verzerrungstensor und der Verzerrung, Gleichung (6.17) zurück. Da bei der relaxierenden Scherströmung  $\sigma_{xy} = \sigma_{xy}^{\text{ela}}$  ist, erhalten wir die einfache Beziehung

$$\Psi_1^- = \frac{U_{xx} - U_{yy}}{U_{xy}} \frac{\tau}{\xi_0} \eta^- . \quad (6.58)$$

Sie gilt unabhängig von der Gestalt der Energiedichte und zeigt, dass der Unterschied der beiden Materialfunktionen von der Gestalt des Verzerrungstensors bestimmt wird. Setzen wir unsere Lösung für  $U_{ij}$  ein, finden wir

$$\Psi_1^- = 2\tau\eta^- . \quad (6.59)$$

Beide Materialfunktionen unterscheiden sich demnach nur um eine Konstante. Das hat zur Folge, dass eine Normierung beider Größen auf ihren jeweiligen Anfangswert zur Beziehung

$$\frac{\Psi_1^-(\xi_0, d)}{\Psi_1^-(\xi_0, 0)} = \frac{\eta^-(\xi_0, d)}{\eta^-(\xi_0, 0)} \quad (6.60)$$

führt. Diese beiden Funktionen sind also identisch, was im Widerspruch zur in 5.2.3 diskutierten Eigenschaft steht, dass der erste Normalspannungskoeffizient stets schneller relaxiert als die Viskosität. Wir können deshalb diesen Effekt bei großen Verzerrungen nicht wiedergeben. Die Ursache dafür liegt offensichtlich in der Bewegungsgleichung von  $U_{ij}$ , da die Energiedichte in die Herleitung gar nicht explizit

eingeht. Für ein besseres Verständnis des Verhaltens der ersten Normalspannungsdifferenz ist es daher unabdingbar, eine allgemeiner gültige Form der Bewegungsgleichung (5.7) zu finden. In Anhang A zeigen wir, dass auch eine Berücksichtigung der Kreuzkopplungsparameter  $\beta_1$  und  $\beta_2$  dieses Problem nicht behebt.

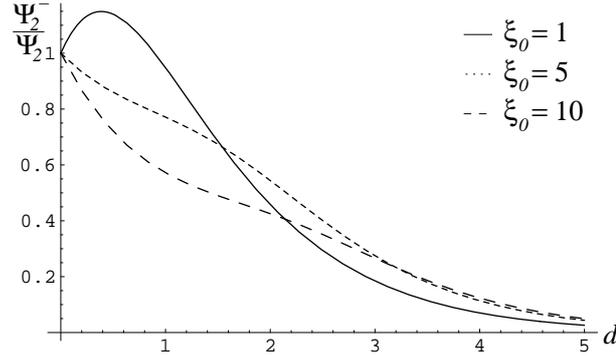


Abbildung 6.8: Die Materialfunktion  $\Psi_2^-$  relativ zum stationären Wert  $\Psi_2^-(\xi_0, 0) = \Psi_2(\xi_0)$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für verschiedene Scherraten. Es ist  $K_2 = 4.4K_1$ .

Als letzte Materialfunktion fehlt uns schließlich noch  $\Psi_2^- = -(\sigma_{yy} - \sigma_{zz})/\dot{\gamma}_0^2$ . Sie lautet

$$\begin{aligned} \Psi_2^- = & -\frac{(C_1 - C_2) \tau^2}{\xi_0^2} \left( \sqrt{\sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} + \xi_0 e^{-d}} + \sqrt{\sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} - \xi_0 e^{-d}} \right. \\ & \left. - 2\sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} \right) - \frac{(C_1 + C_2) \tau^2}{\xi_0 \sqrt{1 + \xi_0^2}} \left( 2\xi_0 e^{-d} + \sqrt{\sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} - \xi_0 e^{-d}} \right. \\ & \left. - \sqrt{\sqrt{1 + \xi_0^2 e^{-2d}} + \xi_0 e^{-d}} \right). \end{aligned} \quad (6.61)$$

$\Psi_2^-$  ist für verschiedene Scherraten als Funktion der Zeit in Abbildung 6.8 geplottet. Dabei finden wir bei  $\xi_0 = 1$  den Overshoot-Effekt wieder, der uns schon in 5.2.3 begegnet ist (Abbildung 5.7). Mit wachsender Scherrate wird dieser Effekt immer unbedeutender und verschwindet schließlich ganz, so dass der zweite Normalspannungskoeffizient streng monoton, aber mit wechselnder Krümmung gegen Null konvergiert.

Abschließend wollen wir noch das Verhalten von  $-\Psi_2^-/\Psi_1^-$  genauer unter die Lupe nehmen. Abbildung 6.9 zeigt, dass das qualitative Verhalten, das wir bei kleinen Scherraten gefunden haben, auch hier zutrifft: Das Verhältnis ist eine monoton wachsende Funktion der Zeit und konvergiert gegen den materialunabhängigen Grenzwert  $1/2$ . Wie in 5.2.3 erwähnt, widerspricht dieses Verhalten der generellen Erwartung, dass in etwa  $\Psi_2^-/\Psi_1^- = \Psi_2/\Psi_1$  gilt.

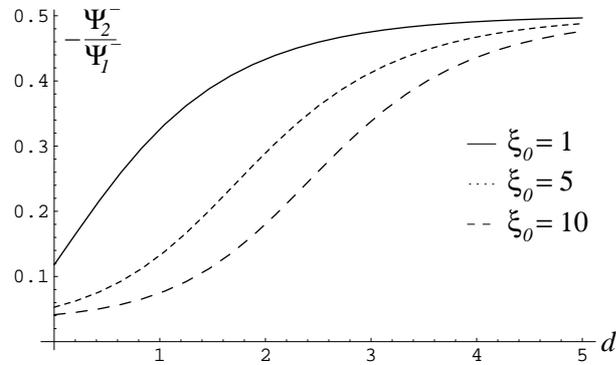


Abbildung 6.9: Das Verhältnis der Normalspannungsdifferenzen  $-\Psi_2^-/\Psi_1^-$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für verschiedene Scherraten. Es ist  $K_2 = 4.4K_1$ .

### 6.3.3 Die einsetzende Scherströmung

Bei der Diskussion des Einsetzens einer Scherströmung bei kleinen  $|\xi_0|$  mussten wir uns auch bei der Bestimmung der Verzerrung auf den Grenzfall kleiner Scherraten beschränken, da die Bewegungsgleichung für diesen Fall analytisch nicht lösbar ist. Wir beginnen diesen Abschnitt daher mit einer Diskussion der numerischen Resultate, die wir aus den Gleichungen (5.93)-(5.95) für die einsetzende Scherströmung mit den Anfangsbedingungen  $U_{ij}(\xi_0, 0) = 0$  erhalten. Zur Berechnung wird das Programm Mathematica verwendet. Abbildung 6.10 zeigt die Dehnungskoeffizienten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sowie den Orientierungswinkel  $\phi$  für  $\xi_0 = 1$  und  $\xi_0 = 10$  als Funktionen der Zeit. Im Fall kleiner Scherraten sind alle drei Größen monotone Funktionen von  $d$  (Abbildung 5.8). Hier jedoch zeigen sie ein ausgeprägtes Overshoot-Verhalten: Der stationäre Grenzwert, der bei großen Zeiten erreicht wird, wird erst deutlich überschritten, bevor die Größen schließlich gegen ihn konvergieren. Mit wachsender Scherrate zeigt sich außerdem zunehmend ein oszillierendes Verhalten nach dem Overshoot. Diese qualitativen Eigenschaften kennt man aus Experimenten von den Materialparametern  $\eta^+$  und  $\Psi_1^+$  [27, 28] und scheinen damit im Verhalten der Verzerrung begründet zu sein.

Die Materialfunktion  $\eta^+$ , definiert als  $\eta^+ = -\sigma_{xy}/\dot{\gamma}_0$ , berechnen wir natürlich ebenfalls numerisch mit  $K_2 = 4.4K_1$ . Das Resultat ist in Abbildung 6.11 für  $\xi_0 = 1$  und  $\xi_0 = 10$  gezeigt. Es ist nun im Gegensatz zu Abbildung 5.9 ein klarer Overshoot zu erkennen. Je größer die Scherrate wird, desto weiter wandert die Lage des Maximums zu kleineren Zeiten, und desto stärker nimmt die Höhe am Maximum zu. Dieses qualitative Verhalten zeigt sich in gleicher Form in den Messkurven [3, 27]. Außerdem finden wir bei  $\xi_0 = 10$  das schon erwähnte oszillierende Verhalten nach dem Overshoot.

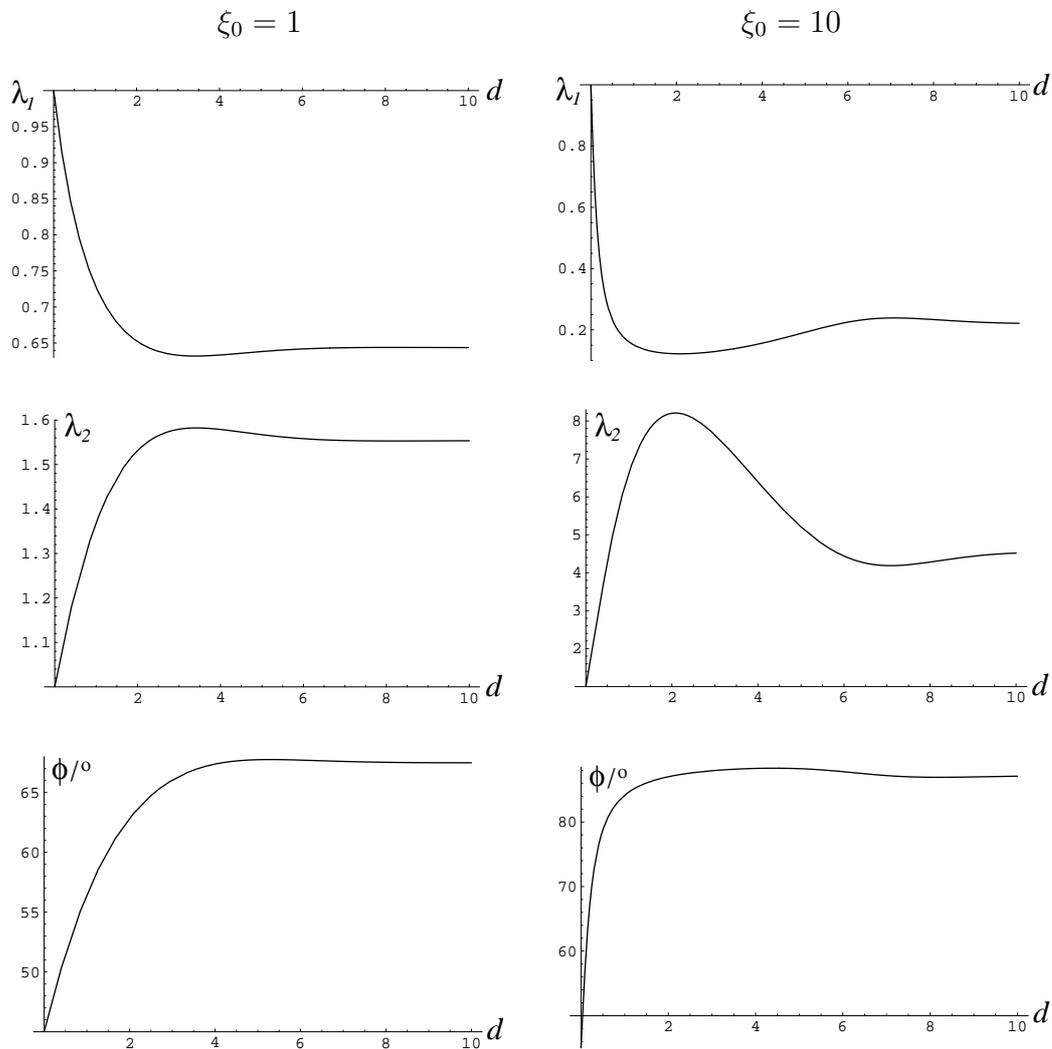


Abbildung 6.10: Die Dehnungskoeffizienten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sowie der Orientierungswinkel  $\phi$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für  $\xi_0 = 1$  (linke Spalte) und  $\xi_0 = 10$  (rechte Spalte).

Abbildung 6.12 stellt die Materialfunktion  $\Psi_1^+ = -(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})/\dot{\gamma}_0^2$  dar. Qualitativ zeigt sie dieselben Eigenschaften wie zuvor  $\eta^+$ : Es gibt einen deutlich erkennbaren Overshoot, nach dem die Funktion leicht oszillierend gegen den stationären Grenzwert strebt. Außerdem wächst die Höhe des Maximums mit der Scherrate und verschiebt sich hin zu kleineren Zeiten. Aus den Messkurven in [3] geht hervor, dass bei einem fest gewählten  $\xi_0$  der Overshoot von  $\Psi_1^+/\Psi_1$  höher ist als bei  $\eta^+/\eta$ , in unseren Plots besitzt jedoch  $\eta^+/\eta$  das ausgeprägtere Maximum. Eine quantitative Auswertung unserer Kurven ist damit erwartungsgemäß nicht möglich.

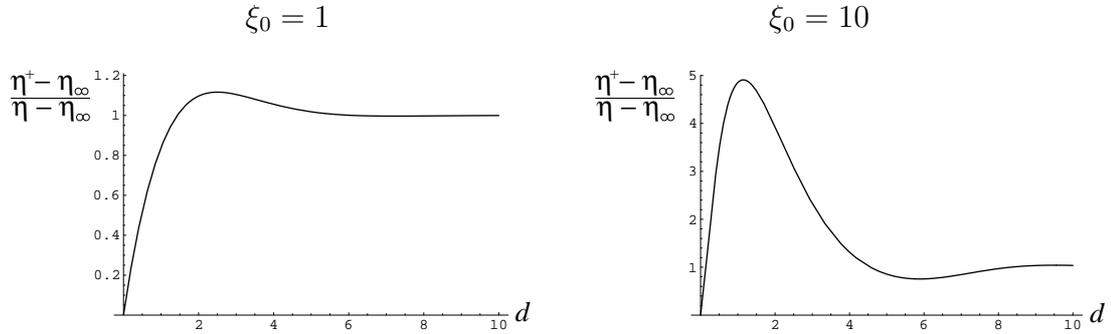


Abbildung 6.11: Die Materialfunktion  $\eta^+$  relativ zum stationären Wert  $\eta$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für  $\xi_0 = 1$  (links) und  $\xi_0 = 10$  (rechts). Wie üblich ist  $K_2 = 4.4K_1$ .

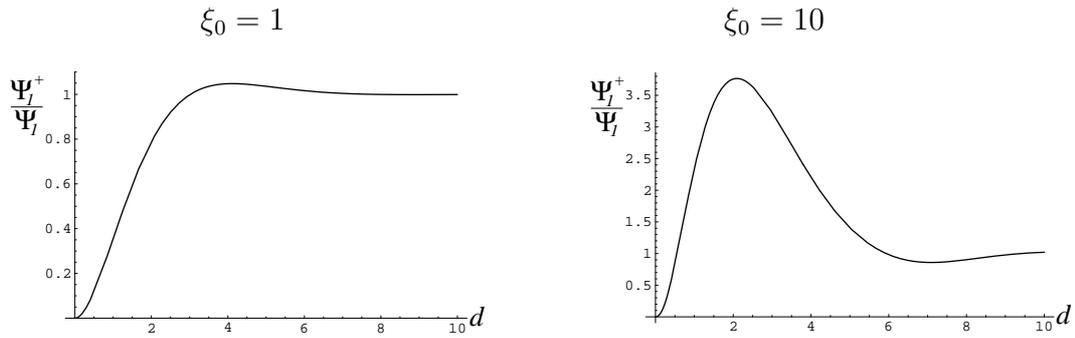


Abbildung 6.12: Die Materialfunktion  $\Psi_1^+$  relativ zum stationären Wert  $\Psi_1$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für  $\xi_0 = 1$  (links) und  $\xi_0 = 10$  (rechts). Es ist  $K_2 = 4.4K_1$ .

Das zeitliche Verhalten der Materialfunktion  $\Psi_2^+ = -(\sigma_{yy} - \sigma_{zz})/\dot{\gamma}_0^2$  für  $\xi_0 = 1$  und  $\xi_0 = 10$  wird in Abbildung 6.13 gezeigt. Wie wir schon bei kleinen Scherraten festgestellt haben (Abbildung 5.11), ist  $\Psi_2^+/\Psi_2$  bei kleinen Zeiten zunächst negativ, d.h.  $\Psi_2^+$  ist positiv. Mit zunehmender Zeit ändert  $\Psi_2^+/\Psi_2$  das Vorzeichen und konvergiert nach einem Overshoot gegen den stationären Grenzwert. Dabei fällt auf dass der negative Bereich von  $\Psi_2^+/\Psi_2$  immer kleiner wird, je größer die Scherrate ist. Für den Overshoot finden wir dasselbe Verhalten wie schon zuvor bei  $\eta^+$  und  $\Psi_1^+$ : Bei wachsender Scherrate wird der Overshoot immer ausgeprägter und wandert zu kleineren Zeiten.

Schließlich interessieren wir uns noch für das Verhältnis der Normalspannungsdifferenzen  $-\Psi_2^+/\Psi_1^+$  (Abbildung 6.14). Qualitativ finden wir ein ähnliches Verhalten wie bei kleinen Scherraten. Das Verhältnis beginnt bei  $d = 0$  mit einem negativen Wert und wechselt erst nach einer Zeit in der Größenordnung von  $\tau$  das Vorzeichen.

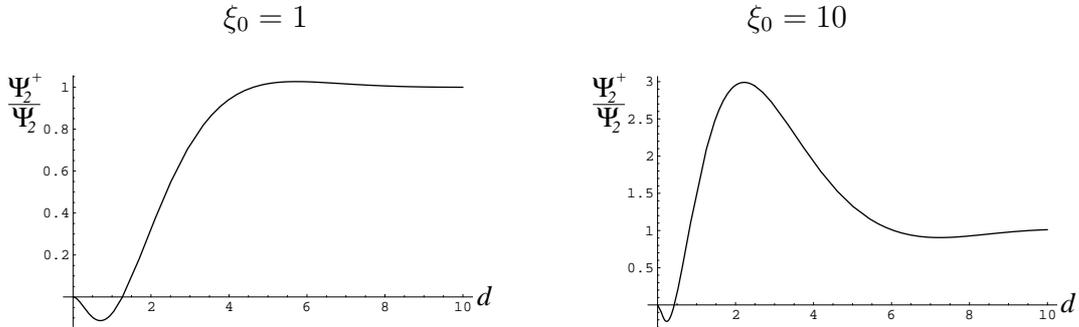


Abbildung 6.13: Die Materialfunktion  $\Psi_2^+$  relativ zum stationären Wert  $\Psi_2$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für  $\xi_0 = 1$  (links) und  $\xi_0 = 10$  (rechts). Es ist  $K_2 = 4.4K_1$ .

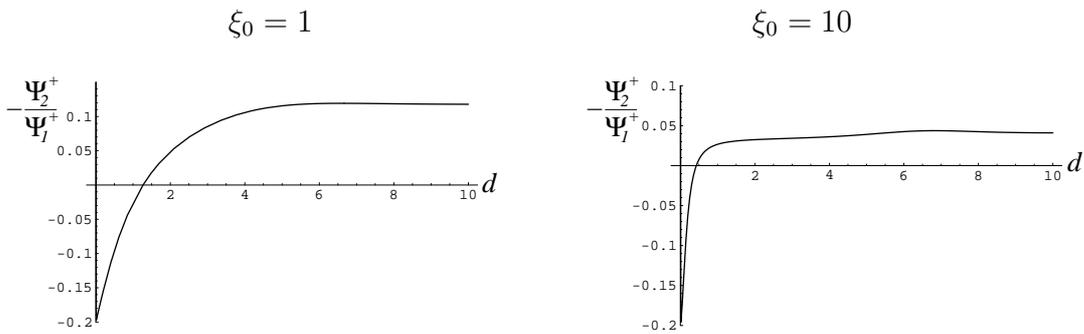


Abbildung 6.14: Das Verhältnis der Normalspannungskoeffizienten  $-\Psi_2^+/\Psi_1^+$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für  $\xi_0 = 1$  (links) und  $\xi_0 = 10$  (rechts). Es ist  $K_2 = 4.4K_1$ .

Dieser negative Bereich ist bei  $\xi_0 = 10$  schmaler als bei  $\xi_0 = 1$ . Während die Kurve für  $\xi_0 = 1$  monoton anwächst und schließlich gegen den stationären Grenzwert konvergiert, finden wir für  $\xi_0 = 10$  ein schwach ausgeprägtes Maximum. Im Rahmen der experimentell begrenzten Daten [3, 28] gilt  $\Psi_2^+/\Psi_1^+ = \Psi_2/\Psi_1$ ; verglichen mit unseren Resultaten ist dieses Verhalten erst ab einer bestimmten Zeit von etwa  $6\tau$  festzustellen, nicht aber direkt nach dem Einsetzvorgang bei  $d = 0$ .

## 6.4 Elongationsströmungen bei großen Verzerrungen

Wie zuvor bei der Scherströmung können wir auch bei der Elongationsströmung mit Hilfe der verallgemeinerten Energiedichte unsere Diskussionen ausdehnen. Eine

große Elongationsrate bedeutet insbesondere, dass  $\dot{\varepsilon}$  den Bereich verlässt, in dem eine räumlich homogene stationäre Lösung für die Verzerrung existiert. Wir werden daher vor allem den Fall einer einsetzenden Elongationsströmung behandeln, bei der die Elongationsrate außerhalb des in 5.3.2 gefundenen Intervalls liegt.

Wie wir bereits wissen, ist die wichtige Messgröße in einer rotationssymmetrischen Elongationsströmung die Normalspannungsdifferenz  $\sigma_{zz} - \sigma_{xx}$ . Aus Gleichung (6.20) und dem Ausdruck für  $e_i^a$  aus Gl.(6.28) finden wir für den elastischen Anteil

$$\sigma_{zz}^{\text{ela}} - \sigma_{xx}^{\text{ela}} = 2C_1 [\lambda_1 (\lambda_1 - 1) - \lambda_2 (\lambda_2 - 1)] + 2C_2 \left( \frac{\lambda_1 - 1}{\lambda_1^2} - \frac{\lambda_2 - 1}{\lambda_2^2} \right). \quad (6.62)$$

Für die folgenden Plots werden wir konsequenterweise dieselben Zahlenwerte von  $C_1$  und  $C_2$  verwenden wie bei den Abbildungen im Abschnitt über Scherströmungen, also

$$C_1 = \frac{29}{60} K_1, \quad C_2 = \frac{1}{60} K_1. \quad (6.63)$$

### 6.4.1 Die stationäre Elongationsströmung

Für die Extensionskoeffizienten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  haben wir bereits in Abschnitt 5.3.2 die Lösungen

$$\lambda_1 = \sqrt[6]{\frac{1 - \zeta}{1 + 2\zeta}} \quad (6.64)$$

$$\lambda_2 = \sqrt[3]{\frac{1 + 2\zeta}{1 - \zeta}} \quad (6.65)$$

gefunden. Wenn eine stationäre Lösung existieren soll, kann die dimensionslose Elongationsrate  $\zeta$  nur Werte im Intervall

$$-\frac{1}{2} < \zeta < 1 \quad (6.66)$$

annehmen. Die Trouton-Viskosität  $\bar{\eta} = -(\sigma_{zz} - \sigma_{xx})/\dot{\varepsilon} = 3\eta_\infty - (\sigma_{zz}^{\text{ela}} - \sigma_{xx}^{\text{ela}})/\dot{\varepsilon}$  können wir aus Gleichung (6.62) einfach berechnen; da sich allerdings der Ausdruck nicht entscheidend vereinfachen lässt und umfangreich ist, verzichten wir hier darauf, ihn anzugeben. Abbildung 6.15 zeigt die Lösung im Vergleich mit der Parabel, die wir aus der Entwicklung in 5.3.2 gewonnen haben. Der Verlauf wurde schon im Wesentlichen ausführlich in Abschnitt 5.3.2 diskutiert, hier können wir allerdings jetzt erkennen, dass die Trouton-Viskosität an den Rändern des Bereichs der zulässigen Elongationsraten im Unterschied zur Entwicklung divergiert. Für eine uniaxiale Elongationsströmung wird ein so deutlicher Anstieg nicht beobachtet, die Kurven enden vielmehr abrupt [3, 16]. Bei biaxialen Elongationsströmungen hingegen gibt

es in der Tat einen starken Anstieg der Viskosität jenseits des Minimums [33]. Für die Lage dieses Anstiegs wird auch von verschiedenen konstitutiven Modellen eine dimensionslose Elongationsrate von  $1/2$  vorhergesagt [33, 39], so dass sich unser Modell gut in das vorhandene Bild einfügt.

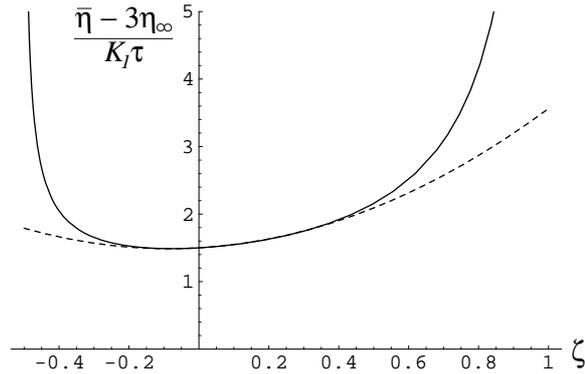


Abbildung 6.15: Die Trouton-Viskosität  $\bar{\eta}$  in Einheiten von  $K_1\tau$  als Funktion der dimensionslosen Elongationsrate  $\zeta$ . Die gestrichelte Kurve stellt die Lösung der Entwicklung aus 5.3.2 dar. Für beide Kurven gilt  $K_2 = 4.4K_1$ .

### 6.4.2 Die einsetzende Elongationsströmung

Wie auch für die einsetzende Scherströmung können wir für dieses Beispiel keine analytische Lösung der Verzerrung angeben. Trotzdem ist es möglich, durch Umformungen einige Informationen aus den Bewegungsgleichungen (5.241) und (5.242) zu gewinnen. Dazu ersetzen wir  $U_{xx}$  und  $U_{zz}$  mittels (5.217) und (5.218) durch  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ , und formen so Gl.(5.241) unter Berücksichtigung der Inkompressibilitätsbedingung  $\lambda_1^2\lambda_2 = 1$  in eine Differentialgleichung für  $\lambda_1$  um:

$$2(1 + 2\lambda_1^6)\dot{\lambda}_1 = (1 - \zeta_0)\lambda_1 - (1 + 2\zeta_0)\lambda_1^7 \quad (6.67)$$

Die Anfangsbedingung lautet  $\lambda_1(\zeta_0, 0) = 1$ . Daraus finden wir zwar keinen analytischen Ausdruck für  $\lambda_1(\zeta_0, d)$ , aber immerhin eine implizite Darstellung der Lösung:

$$2(1 + 2\zeta_0)\ln \lambda_1 - \ln \left[ \frac{(1 + 2\zeta_0)\lambda_1^6 - (1 - \zeta_0)}{3\zeta_0} \right] = (1 - \zeta_0)(1 + 2\zeta_0)d \quad (6.68)$$

Was können wir daraus für das zeitliche Verhalten von  $\lambda_1$  ableiten? Betrachten wir zunächst die uniaxiale Dehnströmung mit  $\zeta_0 > 0$ . Bei dieser Strömung wird das Fluid in  $x$ - und  $y$ -Richtung gestaucht, daher ist grundsätzlich  $\lambda_1 < 1$ . Sind wir in dem Bereich von  $\zeta_0$ , in dem eine stationäre Strömung existiert, also bei  $\zeta_0 < 1$ ,

dann sind die Faktoren  $(1 + 2\zeta_0)$  und  $(1 - \zeta_0)$  positiv. Das hat in Gl.(6.68) zwei Konsequenzen: Zum einen unterliegt die Lösung von  $\lambda_1$  der Einschränkung

$$\sqrt[6]{\frac{1 - \zeta_0}{1 + 2\zeta_0}} < \lambda_1(\zeta_0, d) < 1, \quad (6.69)$$

zum anderen konvergiert  $\lambda_1$  für  $d \rightarrow \infty$  gegen seinen stationären Grenzwert

$$\lambda_1(\zeta_0, d \rightarrow \infty) = \sqrt[6]{\frac{1 - \zeta_0}{1 + 2\zeta_0}}. \quad (6.70)$$

Daraus lässt sich folgern, dass  $\lambda_1$  kein Overshootverhalten zeigt. Über die Beziehung  $\lambda_2 = \lambda_1^{-2}$  können wir diese Eigenschaften auf  $\lambda_2$  übertragen. So liegt  $\lambda_2$  im Intervall

$$1 < \lambda_2(\zeta_0, d) < \sqrt[3]{\frac{1 + 2\zeta_0}{1 - \zeta_0}}, \quad (6.71)$$

besitzt den stationären Grenzwert

$$\lambda_2(\zeta_0, d \rightarrow \infty) = \sqrt[3]{\frac{1 + 2\zeta_0}{1 - \zeta_0}} \quad (6.72)$$

und zeigt ebenfalls kein Overshootverhalten.  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind im linken Teil von Abbildung 6.16 für verschiedene  $\zeta_0 < 1$  dargestellt. Es wird ferner deutlich, dass beide Dehnungskoeffizienten monoton gegen ihren stationären Grenzwert streben. Dieses Verhalten konnten wir schon in Abschnitt 5.3.3 im Grenzfall kleiner  $\zeta_0$  feststellen (Abbildung 5.23, links).

Im Bereich  $\zeta_0 > 1$  verändert sich das Verhalten von  $\lambda_1$  entscheidend. Nun sind  $(1 + 2\zeta_0)$  positiv und  $(1 - \zeta_0)$  negativ. Als Konsequenz ergibt sich daraus, dass  $\lambda_1$  für

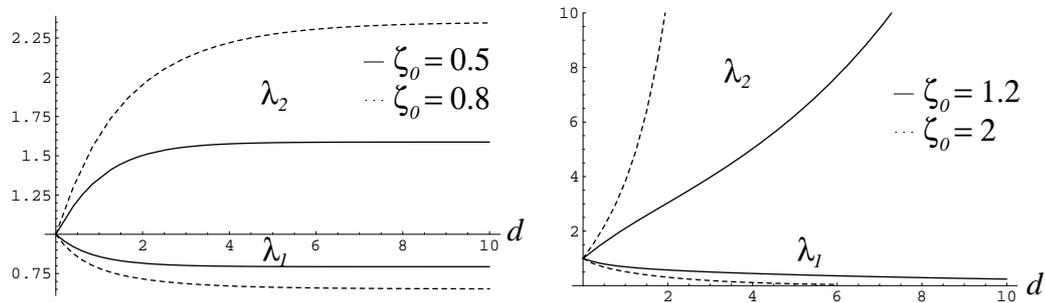


Abbildung 6.16: Verhalten der Dehnungskoeffizienten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  bei einer uniaxialen Elongationsströmung als Funktionen der dimensionslosen Zeit  $d$  für verschiedene  $\zeta_0$ . Links: Werte von  $\zeta_0$ , für die ein stationärer Zustand existiert ( $0 < \zeta_0 < 1$ ). Rechts: Werte von  $\zeta_0$ , für die kein stationärer Zustand existiert ( $\zeta_0 > 1$ ).

$d \rightarrow \infty$  gegen Null strebt und somit keinen stationären Zustand mit einer endlichen Verzerrung erreicht. Entsprechend läuft  $\lambda_2$  mit zunehmender Zeit gegen  $+\infty$ . Der rechte Teil von Abbildung 6.16 zeigt außerdem, dass  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  monotone Funktionen der Zeit sind. Ferner nimmt die Stärke der Verzerrung umso schneller zu, je größer die Elongationsrate ist.

Bei einer biaxialen Elongationsströmung ist die Elongationsrate negativ, und  $\lambda_1$  ist größer als 1. Im Intervall  $-1/2 < \zeta_0 < 0$  sind die Faktoren  $(1 + 2\zeta_0)$  und  $(1 - \zeta_0)$  beide positiv. Analog zum Bereich  $0 < \zeta_0 < 1$  bei einer uniaxialen Elongationsströmung finden wir hier für  $\lambda_1$

$$1 < \lambda_1(\zeta_0, d) < \sqrt[6]{\frac{1 - \zeta_0}{1 + 2\zeta_0}}, \quad (6.73)$$

außerdem konvergiert  $\lambda_1$  für  $d \rightarrow \infty$  gegen den Grenzwert aus Gl.(6.70).  $\lambda_2$  hingegen liegt im Intervall

$$\sqrt[3]{\frac{1 + 2\zeta_0}{1 - \zeta_0}} < \lambda_2(\zeta_0, d) < 1 \quad (6.74)$$

und hat den stationären Grenzwert (6.72). Ein Overshootverhalten kann also auch bei einer biaxialen Strömung nicht auftreten. Der zeitliche Verlauf von  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  im betrachteten Bereich der  $\zeta_0$  wird in der linken Hälfte von Abbildung 6.17 wiedergegeben. Auch hier sind  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  monotone Funktionen der Zeit (siehe auch Abbildung 5.23, rechts, in Abschnitt 5.3.3).

Verlassen wir den Bereich von  $\zeta_0$ , in dem eine stationäre Lösung für eine biaxiale Strömung existiert, dann sind wegen  $\zeta_0 < -1/2$  die Faktoren  $(1 + 2\zeta_0)$  negativ und  $(1 - \zeta_0)$  positiv. Aus Gl.(6.68) können wir damit ablesen, dass für  $d \rightarrow \infty$  der Dehnungskoeffizient  $\lambda_1$  divergiert bzw.  $\lambda_2$  gegen Null strebt und die Strömung

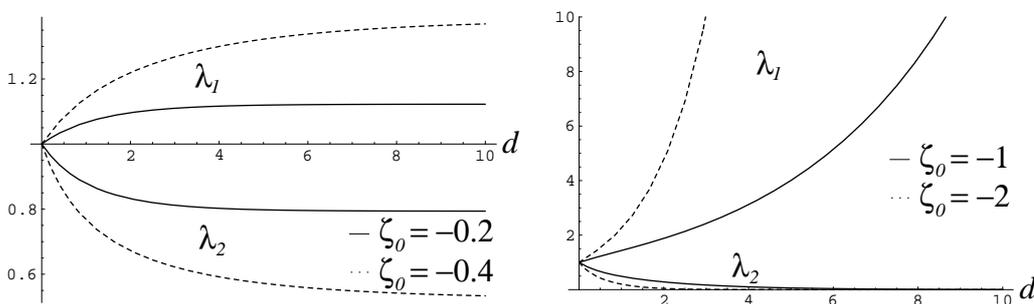


Abbildung 6.17: Verhalten der Dehnungskoeffizienten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  bei einer biaxialen Elongationsströmung als Funktionen der dimensionslosen Zeit  $d$  für verschiedene  $\zeta_0$ . Links: Werte für  $\zeta_0$ , für die ein stationärer Zustand existiert ( $-1/2 < \zeta_0 < 0$ ). Rechts: Werte für  $\zeta_0$ , für die kein stationärer Zustand existiert ( $\zeta_0 < -1/2$ ).

somit keinen stabilen Zustand erreicht. Dieses Verhalten wird im rechten Teil von Abbildung 6.17 deutlich, wir sehen außerdem, dass wie bei einer uniaxialen Elongationsströmung die Verzerrung mit der Zeit umso schneller wächst, je größer der Betrag von  $\zeta_0$  ist.

Nach der numerischen Berechnung der Dehnungskoeffizienten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind wir nun in der Lage, die zeitabhängige Trouton-Viskosität  $\bar{\eta}^+(\zeta_0, d) = -(\sigma_{zz} - \sigma_{xx})/\dot{\varepsilon}_0$  zu bestimmen. Wir betrachten zunächst das Verhalten von  $\bar{\eta}^+$  bei einer uniaxialen Elongationsströmung, das auf der linken Seite von Abbildung 6.18 dargestellt ist. Wir können darin zwei verschiedene Verhaltensweisen von  $\bar{\eta}^+$  ausmachen. Für die Werte von  $\zeta_0$ , für die ein stationärer Zustand existiert ( $\zeta_0 < 1$ ), wächst  $\bar{\eta}^+$  monoton mit der Zeit und konvergiert gegen den Wert der Trouton-Viskosität bei einer stationären Elongationsströmung. Dieses Verhalten konnten wir schon in 5.3.3 bei kleinen Elongationsraten beobachten (Abbildung 5.24). Im Bereich  $\zeta_0 > 1$  hingegen divergiert die Dehnviskosität für  $d \rightarrow \infty$ . In Abbildung 6.18 erscheint diese Divergenz als abrupter Anstieg von  $\bar{\eta}^+$ , der zu umso kleineren Zeiten erfolgt, je größer die Elongationsrate  $\dot{\varepsilon}_0$  ist. Dieser Effekt ist als „strain hardening“ bekannt [3] und kann von unserem Modell qualitativ wiedergegeben werden.

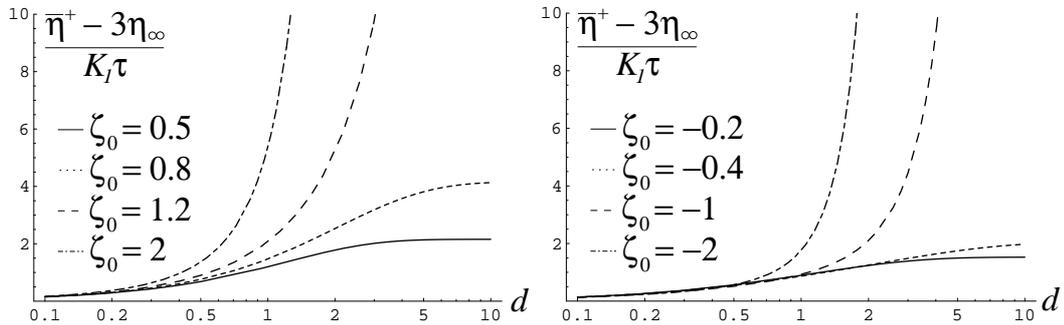


Abbildung 6.18: Das Einsetzverhalten der Dehnviskosität  $\bar{\eta}^+$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $d$  für verschiedene  $\zeta_0$  mit  $K_2 = 4.4K_1$ . Im linken Bild ist die uniaxiale, im rechten die biaxiale Elongationsströmung dargestellt.

Aus experimenteller Erfahrung gilt für den Zeitpunkt des abrupten Anstiegs  $t_c$

$$\varepsilon_H = \dot{\varepsilon}_0 t_c = \zeta_0 d_c = \text{const.} \quad (6.75)$$

$\varepsilon_H$  wird als „Hencky strain“ bezeichnet und hat für unterschiedliche Proben verschiedene Werte [3]. Ein Blick auf Abbildung 6.18 zeigt, dass es mit unserem Modell schwierig ist,  $d_c$  genau zu bestimmen, da  $\bar{\eta}^+$  monoton wächst und nicht zu einem endlichen Zeitpunkt abbricht. Im Prinzip ist aber klar, dass die Relation (6.75) zumindest grob erfüllt wird, da  $d_c$  tendenziell mit wachsendem  $\zeta_0$  abnimmt.

Der rechte Teil von Abbildung 6.18 zeigt das Verhalten von  $\bar{\eta}^+$  bei einer biaxialen Elongationsströmung. Im Bereich  $-1/2 < \zeta_0 < 0$ , für den eine stationäre Strömung

existiert, konvergiert  $\bar{\eta}^+$  monoton gegen den stationären Wert, wie wir ja auch schon in 5.3.3 gesehen haben. Für Elongationsraten mit  $\zeta_0 < -1/2$  jedoch divergiert  $\bar{\eta}^+$  für  $d \rightarrow \infty$ , und zwar auf ähnliche Weise wie zuvor bei  $\zeta_0 > 1$ . Der abrupte Anstieg erfolgt wieder umso früher, je größer der Betrag von  $\zeta_0$  ist. Somit erzielen wir auch hier eine qualitative Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [3].

In Abbildung 6.18 fällt insbesondere durch die logarithmische Auftragung der Zeit auf, dass bei kleinen Zeiten, d.h. für  $t \ll \tau$ , der Verlauf der Funktion  $\bar{\eta}^+(\zeta_0, d)$  offensichtlich unabhängig von der Elongationsrate ist. Diese Eigenschaft kennt man auch aus Messkurven [29]. Wir untersuchen dieses Verhalten, indem wir  $\bar{\eta}^+(\zeta_0, d)$  nach der dimensionslosen Zeit  $d$  bis in die zweite Ordnung entwickeln. Für beliebige  $\zeta_0$  finden wir damit

$$\bar{\eta}^+(\zeta_0, d) = 3\eta_\infty + \frac{3}{2}K_1\tau d - \frac{3}{4}[K_1\tau + (3K_1 - K_2)\tau\zeta_0]d^2 + \mathcal{O}(d^3) . \quad (6.76)$$

Dieses Resultat ist unabhängig davon, ob mit  $\varepsilon_{\text{ent}}^{\text{ela}}$  oder  $\varepsilon_{\text{a}}^{\text{ela}}$  gerechnet wird. Wir sehen, dass der Term erster Ordnung nur von Materialparametern abhängt, während die Elongationsratenabhängigkeit erst in der quadratischen Ordnung zur Geltung kommt. Daher wird der Einfluss der Elongationsrate erst mit zunehmender Zeit wichtig.

## 6.5 Empirische Relationen

In der Rheologie gibt es eine ganze Reihe von empirischen Relationen, die die verschiedenen Materialfunktionen unterschiedlicher Strömungstypen miteinander verknüpfen. Wie der Name schon sagt, sind sie aus dem experimentellen Erfahrungsschatz gewonnen worden und in der Regel nicht theoretisch herleitbar. Ein Beispiel, mit dem wir uns bereits in 5.2.5 beschäftigt haben, ist die Cox-Merz-Regel [49]. Diese Relationen werden häufig dazu verwendet, um Messdaten mit Ergebnissen aus anderen, leichter durchzuführenden Experimenten zu ergänzen. Wir wollen in diesem Abschnitt einen Blick auf die bekanntesten Relationen werfen und untersuchen, wie nahe unser Modell ihnen kommt. Dabei geht es nicht darum, die Beziehungen zu erklären, sondern darum, unsere Theorie aus einem anderen Blickwinkel zu überprüfen.

### 6.5.1 Die Cox-Merz-Regel

In 5.2.5 haben wir die Cox-Merz-Regel [49] für kleine Scherraten behandelt, hier wollen wir die Diskussion auf beliebige Scherraten erweitern. Zur Erinnerung geben wir die Relation noch einmal an:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega = \dot{\gamma})| \quad (6.77)$$

Sie stellt einen Zusammenhang der Scherverdünnung mit dem Betrag der komplexen Viskosität in einer oszillierenden Scherströmung dar. In Abbildung 6.19 vergleichen wir die Lösung für  $\eta$  aus Gleichung (6.45) mit dem Ausdruck

$$|\eta^* (\tilde{\omega} = \xi)| = \frac{K_1 \tau}{2\sqrt{1 + \xi^2}}, \quad (6.78)$$

den wir mit den Ergebnissen aus 5.2.5 erhalten. Wir vernachlässigen dabei den Parameter  $\eta_\infty$ , da er im Bereich  $\xi \leq 10$  nahezu keine Rolle spielt. Das hat zur Folge, dass die Kurven für  $\eta$  und  $|\eta^*|$  in Abbildung 6.19 universell sind, wir können die Gestalt der Kurven daher nicht weiter angleichen. Man erkennt, dass beide Funktionen den qualitativ gleichen Verlauf haben, allerdings fällt  $|\eta^*|$  etwas schneller ab. Im Rahmen der limitierten quantitativen Aussagekraft der verwendeten Energiedichte  $\varepsilon_a^{\text{ela}}$  ist das ein sehr zufrieden stellendes Ergebnis.

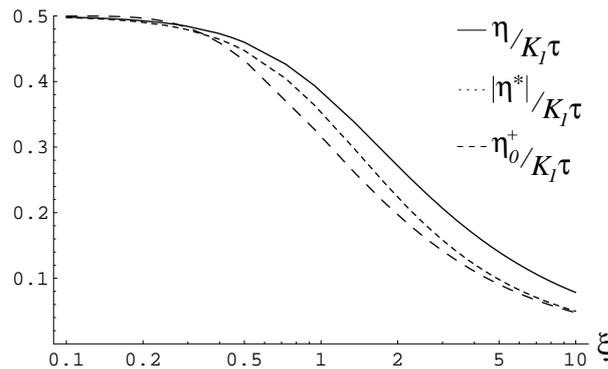


Abbildung 6.19: Vergleich der Scherverdünnungskurve  $\eta(\xi)$  mit  $|\eta^*|$  (Cox-Merz-Regel) und mit  $\eta_0^+$  (erste Gleißle-Spiegelrelation) als Funktionen von  $\xi = \tilde{\omega}$ .  $\eta_\infty$  wird dabei vernachlässigt.

Je größer  $\xi$  in Abbildung 6.19 wird, desto bedeutender wird der Einfluss der Viskositätskonstante  $\eta_\infty$ .  $|\eta^*|$  hat dann die Form

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta_\infty^2 + \frac{K_1 \tau (K_1 \tau + 4\eta_\infty)}{4(1 + \tilde{\omega}^2)}}, \quad (6.79)$$

und wir sehen, dass die Funktion wie  $\eta$  für  $\xi = \tilde{\omega} \rightarrow \infty$  gegen  $\eta_\infty$  konvergiert. Allerdings gibt es einen wichtigen qualitativen Unterschied zu  $\eta$ : Bei  $\eta$  ist  $\eta_\infty$  lediglich eine additive Konstante, die keinerlei Einfluss auf die Form der Funktion hat; diese Eigenschaft ist unabhängig von der Gestalt der Energie und ergibt sich zwingend aus  $\eta = \eta_\infty - \sigma_{xy}^{\text{ela}}/\dot{\gamma}$  und der Tatsache, dass  $\eta_\infty$  nicht in  $\sigma_{xy}^{\text{ela}}$  eingeht.  $|\eta^*|$  hingegen hängt in komplexerer Weise von  $\eta_\infty$  ab, was zur Folge hat, dass die Viskositätskonstante

die Form von  $|\eta^*|$  bei größeren Schwingungsfrequenzen beeinflusst. Die direkte Konsequenz davon ist, dass es nicht möglich ist, dass die Cox-Merk-Regel exakt erfüllt wird, sie bleibt in diesem Rahmen eine Näherung.

Ebenfalls in Abschnitt 5.2.5 haben wir eine Abwandlung der Cox-Merz-Relation diskutiert, die das lineare Verhalten bei einer oszillierenden Scherströmung mit der Ableitung der Scherspannung bei einer stationären Strömung in Verbindung setzt [49]:

$$\eta'(\omega = \dot{\gamma}) = -\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial \dot{\gamma}}(\dot{\gamma}) \quad (6.80)$$

Die „Viskosität“  $\hat{\eta} = -\partial \sigma_{xy} / \partial \dot{\gamma}$  lässt sich leicht berechnen, ist allerdings ein unübersichtlicher langer Ausdruck, den wir hier nicht angeben wollen. Das Resultat hängt effektiv nur von einem Materialparameter, nämlich  $(C_1 + C_2)\tau$  ab, außerdem ist anzumerken, dass im Gegensatz zur vorher diskutierten Relation der Parameter  $\eta_\infty$  sowohl bei  $\eta'$  als auch bei  $\hat{\eta}$  additiv ist, er spielt also hier für den Vergleich keine Rolle und wird dementsprechend in Abbildung 6.20 vernachlässigt. Wir finden insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung, die besser ist als bei der zuvor getesteten empirischen Relation. Dies hat sich schon bei der Diskussion kleiner Scherraten in 5.2.5 abgezeichnet.

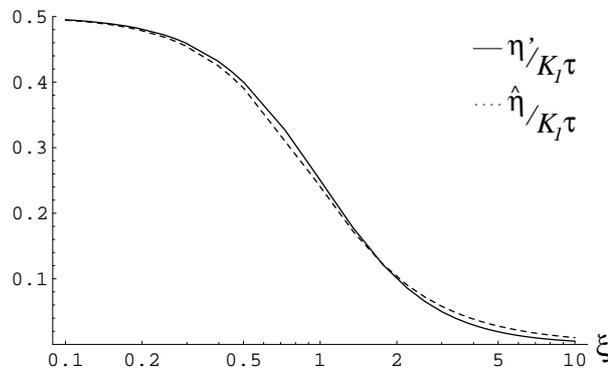


Abbildung 6.20: Vergleich von  $\eta'$  und  $\hat{\eta}$  als Funktionen von  $\xi = \tilde{\omega}$ .

### 6.5.2 Die Gleißle-Spiegelrelationen

Im Jahr 1980 stellte W. Gleißle zwei empirische Relationen vor, die Materialfunktionen bei einer stationären Scherströmung mit denen bei einer einsetzenden Scherströmung verbinden [3, 59]. Sie werden dazu verwendet, Daten für  $\eta(\dot{\gamma})$  und  $\Psi_1(\dot{\gamma})$  aus nichtstationären Experimenten zu gewinnen [19]. Insbesondere die erste Spiegelgleichung konnte experimentell gut bestätigt werden [48].

Die erste Gleichung stellt eine bemerkenswerte Verbindung zwischen der Scherverdünnungskurve  $\eta(\dot{\gamma})$  und der Grenzkurve  $\eta_0^+(t)$  bei einer einsetzenden Scherströmung, Gleichung (5.113), her:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0^+(t = 1/\dot{\gamma}) \quad (6.81)$$

Diese Beziehung ist ebenfalls in Abbildung 6.19 dargestellt. Die qualitative Wiedergabe durch unser Modell ist dabei ähnlich zufrieden stellend wie zuvor bei der Cox-Merz-Regel, allerdings fällt  $\eta_0^+$  etwas schneller ab. Von besonderem Interesse ist außerdem ein direkter Vergleich der Kurven von  $|\eta^*|$  und  $\eta_0^+$ , da beide bereits aus einem linearen elastischen Ansatz und damit ohne Verwendung eines allgemeinen Energieausdrucks genau berechnet werden können. Die in Abbildung 6.19 erkennbare Ähnlichkeit zwischen beiden Funktionen ist frappierend und entspricht dem experimentell Bekannten [3]. Sie wird nicht von der Wahl der Parameter, sondern von der Ähnlichkeit der Funktionen  $1/\sqrt{1+\xi^2}$  und  $1-e^{-1/\xi}$  bestimmt, und ist somit eher zufällig.

Die zweite Spiegelrelation verknüpft den ersten Normalspannungskoeffizienten einer stationären Scherströmung,  $\Psi_1$ , mit einer zu  $\eta_0^+$  analogen Grenzkurve von  $\Psi_1^+$  [59]:

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \Psi_1^+(\dot{\gamma}_0 = 0, t = k/\dot{\gamma}) \quad (6.82)$$

Der Unterschied zur ersten Spiegelrelation liegt im Auftreten der dimensionslosen Konstante  $k$ , die aus experimenteller Erfahrung zwischen 2.5 und 3 liegt [3].  $\Psi_1^+(\dot{\gamma}_0 = 0, t)$  erhalten wir aus Gl.(5.115):

$$(\Psi_1^+)_0(d) = \Psi_1^+(\xi_0 = 0, d) = [1 - (1+d)e^{-d}] K_1 \tau^2 \quad (6.83)$$

Abbildung 6.21 vergleicht diesen Ausdruck mit  $\Psi_1$ . Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Relationen gibt es nun einen Parameter, mit dem die Lage der Kurven

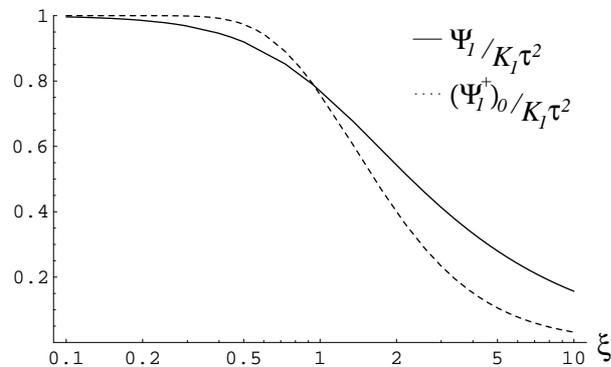


Abbildung 6.21: Vergleich des ersten Normalspannungskoeffizienten  $\Psi_1$  mit  $(\Psi_1^+)_0$  (zweite Gleißle-Spiegelrelation) als Funktionen von  $\xi$ . Es ist  $k = 2.75$ .

angepasst werden kann, nämlich  $k$ . Man erkennt, dass sich  $(\Psi_1^+)_0$  qualitativ so verhält wie  $\Psi_1$ , d. h.  $(\Psi_1^+)_0$  ist monoton fallend und konvergiert gegen Null. Quantitativ gibt es allerdings Unterschiede, da  $(\Psi_1^+)_0$  im Bereich ab  $\xi = 1$  deutlich schneller abfällt.

### 6.5.3 Die Laun-Regel

Die Laun-Regel [3, 60] liefert eine empirische Möglichkeit, aus den linearen Daten einer oszillierenden Scherströmung den ersten Normalspannungskoeffizienten einer stationären Scherströmung zu bestimmen:

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{2\eta''(\omega)}{\omega} \left[ 1 + \left( \frac{\eta''(\omega)}{\eta'(\omega)} \right)^2 \right]^{0.7} \bigg|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (6.84)$$

Die Funktionen  $\eta'$  und  $\eta''$  haben wir Abschnitt 5.2.5 berechnet. Vernachlässigen wir wieder  $\eta_\infty$ , so finden wir für die rechte Seite von Gleichung (6.84)

$$\Psi_1^L(\xi) = \frac{K_1\tau}{(1 + \xi^2)^{0.3}}. \quad (6.85)$$

Abbildung 6.22 zeigt, dass  $\Psi_1$  qualitativ mit der durch die Relation vorgegebenen Funktion  $\Psi_1^L$  gut übereinstimmt.

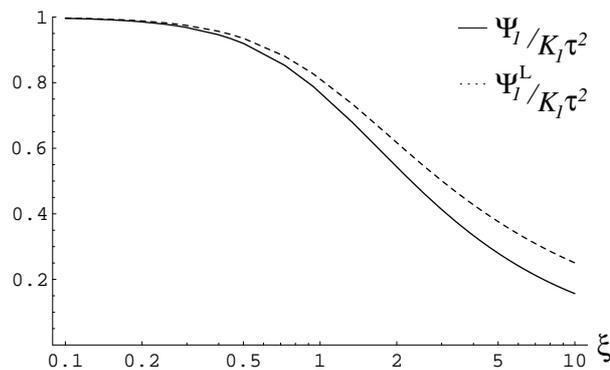


Abbildung 6.22: Vergleich von  $\Psi_1$  mit  $\Psi_1^L$  (Laun-Regel) als Funktionen von  $\xi$ .

### 6.5.4 Die Yamamoto-Relation

Eine Relation von etwas anderer Natur als die bisher vorgestellten ist die Yamamoto-Relation [48, 61]. Sie verknüpft die Viskosität bei einer relaxierenden Scherströmung

$\eta^-$  mit dem ersten Normalspannungskoeffizienten  $\Psi_1$  einer stationären Strömung über eine Integralbeziehung:

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = 2 \int_0^{\infty} \eta^-(\dot{\gamma}, t) dt \quad (6.86)$$

Einen Vergleich des Integrals über  $\eta^-$  aus Gl.(6.56) und  $\Psi_1$  zeigt Abbildung 6.23.  $\Psi_1^Y$  bezeichnet die rechte Seite von Gl.(6.86). Auch in diesem Plot ist der Verlauf der Kurven wieder materialunabhängig. Wir stellen fest, dass das Integral existiert und ein Vergleich somit möglich ist, allerdings können wir keine analytische Lösung für  $\Psi_1^Y$  finden. Die Yamamoto-Relation wird in Abbildung 6.23 sehr gut wiedergegeben. Dieses Ergebnis ist erstaunlich, da wir in 6.3.2 gesehen haben, dass das Verhalten  $\eta^-$  als Funktion der Zeit mit variierender Scherrate nicht vollends mit den experimentellen Resultaten übereinstimmt.

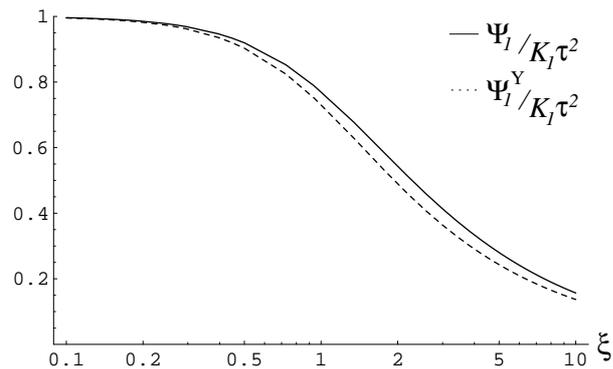


Abbildung 6.23: Vergleich von  $\Psi_1$  mit  $\Psi_1^Y$  (Yamamoto-Relation) als Funktionen von  $\xi$ .

# Kapitel 7

## Ferrofluide

In den vorigen Kapiteln haben wir uns mit den charakteristischen nicht-Newtonschen Eigenschaften von polymeren Fluiden befasst. Im zweiten Teil dieser Arbeit beschäftigen wir uns mit einem weiteren Typ nicht-Newtonscher Fluide, den so genannten Ferrofluiden. Wir werden im Folgenden die hydrodynamische Theorie von Ferrofluiden auf verschiedene, schon in den letzten Kapiteln betrachtete Strömungstypen anwenden, wobei es uns vor allem darum geht, einen Bezug zum Verhalten polymerer Fluide herzustellen.

In diesem Kapitel stellen wir Ferrofluide und einige ihrer wichtigen Eigenschaften kurz vor. Zunächst betrachten wir in 7.1 die mikroskopische Struktur dieser Fluide sowie einige technische Anwendungen, in 7.2 diskutieren wir dann das Fließverhalten und konzentrieren uns dabei insbesondere auf Parallelen und Ähnlichkeiten zu den Eigenschaften polymerer Fluide. Die Struktur der hydrodynamischen Theorie von Ferrofluiden ist schließlich das Thema von 7.3.

### 7.1 Die Struktur von Ferrofluiden

Aus dem Wunsch heraus, eine Flüssigkeit herzustellen, die mit schwachen Magnetfeldern kontrolliert werden kann, wurden Mitte der 60er Jahre von S. Papell die so genannten Ferrofluide entwickelt [62]. Entgegen ihrer Namensgebung sind Ferrofluide nicht etwa ferro-, sondern paramagnetisch. Bis dato bekannte magnetische Flüssigkeiten wie paramagnetische Salzlösungen benötigen sehr hohe Feldstärken, um kontrollierbar zu werden, da ihre Suszeptibilitäten in einer Größenordnung von  $\chi \approx 10^{-4}$  liegen [63]; ferromagnetische Metalle verlieren ihre interessanten magnetischen Eigenschaften schon weit unterhalb ihrer Schmelztemperatur [62]. Ferrofluide hingegen besitzen eine außergewöhnlich große magnetische Suszeptibilität von  $\chi \approx 1$ , so dass Effekte schon in Feldern von ca. 50 mT beobachtbar sind [62]. Im Folgenden wollen wir uns mit dem strukturellen Aufbau dieser Flüssigkeiten beschäftigen.

Ferrofluide sind Suspensionen magnetischer Nanopartikel in einer Trägerflüssigkeit [63]. Damit die Flüssigkeit homogen und stabil ist, muss verhindert werden, dass die Partikel durch Sedimentation oder einen schwachen Feldgradienten entmischen können. Man kann zeigen, dass bei Raumtemperatur und typischen Feldern von etwa  $10^4 \text{ A/m}$  Sedimentation keine Rolle spielt, wenn der Teilchendurchmesser nicht größer als etwa 10 nm ist [62, 63]. Ein weiteres Problem bei technischen Anwendungen ist eine mögliche Verklumpung. Eine solche Agglomeration der Teilchen kann auf zwei Arten verursacht werden, nämlich zum einen durch die Dipol-Dipol-, zum anderen durch die van-der-Waals-Wechselwirkung. Während die Erstgenannte erst ab Teilchengrößen ebenfalls von 10 nm wichtig wird, divergiert die Stärke der Zweitgenannten für einen verschwindenden Partikelabstand. Um eine Agglomeration zu verhindern, wird daher auf den Teilchen eine Schicht langkettiger Moleküle aufgebracht. Da sich dadurch verschiedene beschichtete Teilchen an der Oberfläche sterisch abstoßen, wird ein direkter Kontakt der magnetischen Partikel und somit ein Verklumpen vermieden. Typischerweise hat eine solche Schicht eine Dicke von etwa 2 nm [62, 63].

Abbildung 7.1 zeigt die Struktur eines Ferrofluids. In industriell hergestellten Ferrofluiden wird als Material für die magnetischen Partikel in der Regel Magnetit verwendet, für experimentelle Zwecke benutzt man häufig auch Kobalt [62]. Als Trägerflüssigkeit kommen Wasser, verschiedene Öle und organische Lösungsmittel in Frage, dabei muss man jedoch beachten, dass der Träger dem Material der Oberflächenbeschichtung möglichst ähnlich ist [63]. Die Konzentration der magnetischen Teilchen beträgt in kommerziellen Ferrofluiden bis zu 15 vol.% [62].

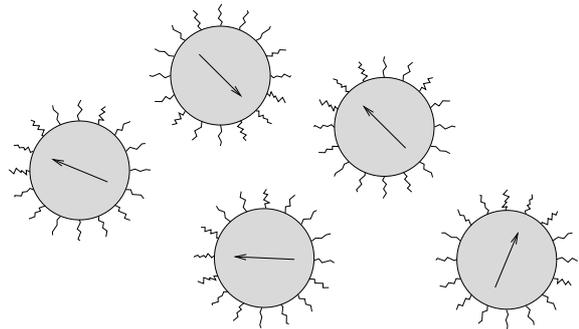


Abbildung 7.1: Die Struktur eines Ferrofluids (nach [63]). Das magnetische Moment der Teilchen wird durch die Pfeile dargestellt und beträgt für Magnetit etwa  $10^{-19} \text{ Am}^2$  [62].

Für die magnetische Relaxation eines Teilchens kennt man zwei unterschiedliche Prozesse. Zum einen kann sich ein Dipol dadurch ausrichten, dass er starr mit dem Teilchen rotiert. Dieser Prozess wird als Brownsche Relaxation bezeichnet [63] und die Teilchen als magnetisch hart [62]. Zum anderen kann sich bei der Néel-Relaxation der Dipol unabhängig von der Rotation des Partikels einstellen [63]. Solche Teilchen heißen magnetisch weich [62]. Die Relaxationszeiten beider Prozesse hängen entscheidend vom Volumen eines Partikels ab; während die Zeit für magnetisch harte Teilchen linear mit dem Volumen wächst, findet man bei der Néel-Relaxation einen exponentiellen Anstieg in  $V$ . Da sich jeweils der Prozess mit der kürzeren Relaxationszeit einstellt, folgt, dass die Partikel mit kleinem Volumen magnetisch weich

und die mit großem Volumen magnetisch hart sind [62]. Der kritische Durchmesser, der beide Typen voneinander abgrenzt, liegt wieder im Bereich von 10 nm. Typische Werte dieser Zeiten in der Nähe des kritischen Durchmessers liegen bei  $10^{-7}$ s bis  $10^{-5}$ s [62, 63].

Eine weitere Schwierigkeit bei der Herstellung von Ferrofluiden ist die Polydispersität der magnetischen Partikel. Es ist nicht möglich, eine Suspension mit gleich großen Teilchen zu erzeugen, vielmehr hat man eine unter Umständen recht breite Größenverteilung, die sich über mehrere nm erstreckt und nicht einfach zu messen ist [62]. Auf diese Weise ist es möglich, dass ein Fluid zugleich magnetisch harte und weiche Teilchen enthält, und dass ein Teil der Partikel mittels der Dipol-Dipol-Wechselwirkung agglomerieren kann. Dieses Verhalten ist zwar für technische Anwendungen eher hinderlich, aber für uns von großem Interesse, wie wir später sehen werden.

Ferrofluide besitzen zahlreiche wichtige technische Anwendungen (siehe [62] für einen kurzen Überblick). Ein Einsatzbereich besteht darin, dass sie mit einem Magnetfeldgradienten an einer Stelle statisch festgehalten werden können, von der eine nicht oder nur schwach magnetische Flüssigkeit wegfließen würde. Das ermöglicht es, mit Ferrofluiden rotierende Wellen reibungsarm abzudichten, z.B. in Festplatten, oder Spulen in Lautsprechern zu kühlen. Auch in der Medizin ergeben sich immer breitere Anwendungsmöglichkeiten, so zum Beispiel in der so genannten magnetischen Hyperthermie. Dabei wird das Ferrofluid in einen Krebstumor eingebracht und durch magnetische Wechselfelder so stark erwärmt, dass der Tumor dabei Schaden nimmt.

## 7.2 Das Fließverhalten von Ferrofluiden

Grundsätzlich verhält sich ein Ferrofluid wie eine Newtonsche Flüssigkeit [63]; die Viskosität liegt typischerweise bei  $10^{-1}$  Pa s [62] (siehe die Tabellen 2.1 und 5.1 für einen Vergleich mit den Viskositäten Newtonscher und polymerer Fluide). Legt man jedoch ein äußeres Magnetfeld an, dann findet man viele neue zusätzliche Phänomene [63, 64]. Die für uns interessanten Effekte wollen wir im Folgenden vorstellen, wobei wir uns auf Fälle beschränken, bei denen das Magnetfeld im Fluid räumlich homogen ist.

1969 stellte J.P. McTague fest, dass in einer stationären Scherströmung die Viskosität eines stark verdünnten Ferrofluids (etwa 0.05 vol.%) in Abhängigkeit von der Stärke und der Richtung des Magnetfeldes um einige Prozent zunehmen kann [65]; die Zunahme der Zähigkeit wird Rotationsviskosität genannt. Dieser Effekt lässt sich mit einem einfachen Modell verstehen [62, 65] (Abbildung 7.2). Aufgrund der Scherung rotieren die magnetischen Partikel im Fluid, ihre Rotationsachsen sind dabei parallel zur neutralen Richtung der Scherströmung, d.h. parallel zur  $z$ -Richtung

gemäß Abbildung 2.1. Legt man nun ein Magnetfeld wie in Abbildung 7.2 an, dann gibt es in der Flüssigkeit zwei konkurrierende Prozesse: Zum einen wird das magnetische Moment eines Teilchens durch die Scherströmung ständig weitergedreht, zum anderen möchte es sich jedoch parallel zum Magnetfeld einstellen. Dadurch kommt es zu einer Behinderung der Teilchenrotation und effektiv zu einer Erhöhung der Viskosität. Legt man das Feld jedoch parallel zur neutralen Richtung an, dann können sich die magnetischen Momente parallel zur Feldrichtung einstellen, ohne dass die Teilchenrotation behindert wird. In diesem Fall kommt es zu keiner Erhöhung der Viskosität; insgesamt ist der Effekt also richtungsabhängig. Diesem Modell liegen zwei wichtige Annahmen zugrunde: Die Teilchen müssen magnetisch hart sein, außerdem wird die Wechselwirkung zwischen den Partikeln vernachlässigt. Zur Vollständigkeit wollen wir noch erwähnen, dass man mit einem zeitlich oszillierenden Magnetfeld die Viskosität auch verringern kann; man spricht in diesem Zusammenhang von einer „negativen“ Viskosität (siehe beispielsweise [62]).

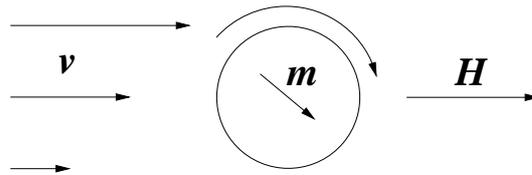


Abbildung 7.2: *Prinzip der Rotationsviskosität. Ein in einer Scherströmung  $\mathbf{v}$  rotierendes magnetisches Teilchen wird dadurch in seiner Bewegung behindert, dass das magnetische Moment  $\mathbf{m}$  versucht, sich entlang des Magnetfeldes  $\mathbf{H}$  auszurichten.*

Ist das Ferrofluid hingegen konzentriert, d.h. die Volumenkonzentration liegt in etwa im Bereich von 10 vol.%, so ändert sich das Verhalten markant. Die relative Viskositätserhöhung wird ausgeprägter und kann leicht weit über 100 % betragen, außerdem findet man nun eine deutliche Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate; je größer die Scherrate ist, desto geringer ist die Viskositätserhöhung. Dieses Phänomen wird als magnetoviskoser Effekt bezeichnet [62]. Wie in einem polymeren Fluid misst man also eine Scherverdünnung, allerdings mit dem Unterschied, dass der Effekt über ein externes Feld gesteuert wird. Um dieses Verhalten verstehen zu können, reicht das einfache Modell der Rotationsviskosität nicht aus. Es hat sich gezeigt, dass in konzentrierten Suspensionen bei nicht zu großen Scherraten ein Teil der Partikel über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung Ketten bilden kann [66]; damit besitzt ein Ferrofluid in diesem Fall Ähnlichkeiten zu einem polymeren Fluid. An diesem Prozess ist nur der kleine Anteil der großen Partikel in der Suspension beteiligt, da für kleine Teilchen eine Agglomeration keine Rolle spielt (siehe 7.1). Eine solche Kette besteht beispielsweise bei den Proben in [67] aus etwa fünf Partikeln. Da die Ketten effektiv wie größere Teilchen wirken, ist die Viskositätserhöhung bei kleinen Scherraten stärker als in einer verdünnten Suspension. Bei zunehmender Scherung

brechen die Ketten jedoch immer weiter auseinander, so dass dieser Effekt verloren geht und eine Scherverdünnung stattfindet. Man stellt also das gleiche qualitative Verhalten wie in einem polymeren Fluid fest, die jeweiligen Ursachen sind jedoch grundverschieden (vgl. 3.2.1).

Die Existenz der Scherverdünnung in einem kettenbildenden Ferrofluid bei einem angelegten äußeren Magnetfeld legt die Vermutung nahe, dass es in solchen Systemen weitere nicht-Newtonsche Effekte wie viskoelastisches Verhalten oder Normalspannungsdifferenzen in Scherströmungen geben kann [62]. Dieser Möglichkeit wollen wir im nächsten Kapitel mit Hilfe der Hydrodynamik von Ferrofluiden nachgehen. Während man die Scherverdünnung mit einem Kegel-Platten-Rheometer (siehe 3.3) untersuchen kann, ist es bisher noch nicht gelungen, Normalspannungsdifferenzen in einer Scherströmung von Ferrofluiden direkt zu messen [62]. Dennoch ist es möglich, in einem aufwändigen Experiment den Weissenberg-Effekt, d.h. ein Klettern der Flüssigkeit an einem rotierenden Rührstab, zu beobachten und damit die Existenz von Normalspannungsdifferenzen nachzuweisen [62]. Da der Effekt in den experimentell üblichen Feldern von etwa 20 kA/m nur sehr schwach ausgeprägt ist, kann man ihn nur beobachten, wenn der Einfluss der Gravitation deutlich reduziert wird. Das kann dadurch erreicht werden, dass das Experiment in einem Fallturm oder bei einem Parabelflug durchgeführt wird [62]. In dieser Arbeit werden wir diesem speziellen Experiment nicht weiter nachgehen, da die Komplexität der gewählten Feldgeometrie den Rahmen der folgenden Betrachtung sprengen würde. Ferner gibt es für das Verhalten von Ferrofluiden in Elongationsströmungen keine experimentellen Daten, da die Viskosität von Ferrofluiden zu klein ist, als dass eine der in 3.3 vorgestellten Messmethoden verwendet werden kann.

### 7.3 Die Hydrodynamik von Ferrofluiden

Der grundlegende Zugang zur theoretischen Beschreibung des Fließverhaltens von Ferrofluiden stammt von R.E. Rosensweig und wird häufig als quasistationäre Ferrohydrodynamik bezeichnet [63]. Dabei geht man davon aus, dass die Magnetisierung  $M_i$  stets parallel zum Magnetfeld  $H_i$  ist und damit der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_i^{\text{eq}}$  entspricht;  $M_i$  ist daher nicht unabhängig, sondern durch eine Funktion von  $H_i$  gegeben. In einem Paramagneten ist das die Langevin-Funktion

$$M^{\text{eq}} = M_S \left( \coth X - \frac{1}{X} \right) \quad \text{mit} \quad X = \frac{mH}{k_B T}, \quad (7.1)$$

wobei  $M^{\text{eq}}$  und  $H$  die Beträge von  $M_i^{\text{eq}}$  bzw.  $H_i$  sind.  $M_S$  ist die Sättigungsmagnetisierung des Paramagneten,  $m$  das magnetische Moment eines Teilchens und  $k_B$  die

Boltzmann-Konstante<sup>1</sup>.

Dieses Modell ist für viele Fragestellungen sehr nützlich, aber nicht in der Lage, den Effekt der Rotationsviskosität zu erklären. Die Theorie von M. Shliomis erweitert Rosensweigs Modell [68], indem sie die Drehimpulsdichte der magnetischen Partikel und die Magnetisierung als zusätzliche Variablen mitnimmt. Das Verhalten der Magnetisierung beschreibt sie mit einer Relaxationsgleichung, in der  $M_i$  auf der charakteristischen Zeitskala der Brown-Relaxation gegen  $M_i^{\text{eq}}$  strebt (siehe [69] für einen Überblick über verschiedene Ansätze). Mit der Einbeziehung dieser Magnetodissipation konnte die Viskositätserhöhung in einem verdünnten Ferrofluid erklärt werden; da das Modell allerdings von nicht wechselwirkenden Partikeln ausgeht, ist es nicht in der Lage, die Scherverdünnung in konzentrierten Suspensionen wiederzugeben. Da die Kettenbildung für diesen Effekt verantwortlich ist, gibt es die Annahme [70], dass sich Ferrofluide in diesem Fall ähnlich zu polymeren Fluiden verhalten und deshalb elastische Eigenschaften in die Theorie einfließen müssen.

Der Zugang zur Theorie von Ferrofluiden, der uns in dieser Arbeit interessiert, ergibt sich aus der hydrodynamischen Theorie, deren Grundzüge wir in Kapitel 4 vorgestellt haben. Da diese Methode rein makroskopisch ist, ist es nicht nötig, die Drehimpulse der einzelnen Partikel und mikroskopische Relaxationsprozesse explizit zu berücksichtigen. Im Folgenden wollen wir gemäß [10, 11] zeigen, wie man dieses Verfahren auf Ferrofluide anwendet.

Zunächst müssen wir uns wieder Gedanken über die Variablen machen. Natürlich benötigen wir erneut die Dichten  $\rho$ ,  $g_i$  und  $\varepsilon$  und deren Kontinuitätsgleichungen (4.4)-(4.6), sowie die Entropiebilanz (4.9). Darüber hinaus ist es sinnvoll, zusätzlich die Massendichte  $\rho_c$  der magnetischen Partikel einzubeziehen. Die dazu gehörige Kontinuitätsgleichung lautet

$$\dot{\rho}_c + \nabla_k (\rho_c v_k - j_k^{\text{D}}) = 0 . \quad (7.3)$$

Wir haben dabei den reversiblen Anteil des Stromes bereits angegeben; die Existenz des dissipativen Anteils  $j_i^{\text{D}}$  liegt der Teilchendiffusion zugrunde. Da wir das Verhalten von Ferrofluiden in äußeren Magnetfeldern studieren wollen, nehmen wir außerdem die magnetische Flussdichte  $B_i$  als Variable mit. Sie erfüllt bekanntermaßen die Maxwell-Gleichung  $\nabla_k B_k = 0$ . Ferner nehmen wir an, dass das Ferrofluid nicht mit einem elektrischen Feld wechselwirken kann, also dielektrisch neutral ist.

---

<sup>1</sup>In dieser Arbeit verwenden wir für die magnetischen Größen die so genannte Heaviside-Lorentz-Notation. Man erhält sie aus den SI-Einheiten über

$$H_i = \sqrt{\mu_0} H_i^{\text{SI}} , \quad B_i = \frac{1}{\sqrt{\mu_0}} B_i^{\text{SI}} , \quad M_i = \sqrt{\mu_0} M_i^{\text{SI}} . \quad (7.2)$$

Sie hat den Vorteil, dass in allen Gleichungen die Konstante  $\mu_0$  nicht auftaucht, und dass  $H_i$ ,  $B_i$  und  $M_i$  dieselben Einheiten besitzen. In einem Medium mit vernachlässigbarer Suszeptibilität gilt dann beispielsweise  $H_i = B_i$ .

Aus diesem Grund betrachten wir hier keine äußeren elektrischen Felder und keine elektrischen Variablen. Um die weiter unten angegebenen Bewegungsgleichungen aus der hydrodynamischen Standardprozedur zu erhalten, muss man allerdings sehr wohl elektrische Felder mitnehmen, da sich im Allgemeinen  $B_i$  zeitlich ändern kann. Erst am Ende der Rechnung werden dann äußere elektrische Felder vernachlässigt. Da diese Betrachtung sehr umfangreich ist und eine ausführliche Diskussion den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, geben wir in diesem Abschnitt nur die Ergebnisse an und verweisen auf die entsprechende Literatur, zum Beispiel [51, 71, 72]. Die bislang eingeführten Variablen reichen bereits aus, um ein Modell herzuleiten, das Magnetodissipation in Ferrofluiden beschreiben kann. Diese hydrodynamische Maxwell-Theorie [72, 73] gilt allerdings nur für einen relativ kleinen Frequenzbereich. Um den Gültigkeitsbereich zu vergrößern, führen wir zusätzlich die Magnetisierung  $M_i$  als langsam relaxierende Variable ein. Ihre Bewegungsgleichung hat die Gestalt

$$\dot{M}_i + v_k \nabla_k M_i + (\mathbf{M} \times \boldsymbol{\Omega})_i = X_i^D, \quad (7.4)$$

wobei wir auch hier den reversiblen Anteil des Quasistroms von  $M_i$ , der sich aus der hydrodynamischen Standardprozedur ergibt, bereits eingesetzt haben. Die Vortizität  $\Omega_i = 1/2 (\nabla \times \mathbf{v})_i$  beschreibt den antisymmetrischen Anteil von  $\nabla_i v_j$  und damit die Rotation des Fluids, wie man mit der Zerlegung  $\nabla_i v_j = A_{ij} + \epsilon_{ijk} \Omega_k$  sieht.

Im lokalen Gleichgewicht gilt die Beziehung

$$d\varepsilon = Tds + \mu d\rho + \mu_c d\rho_c + v_i dg_i + H_i dB_i + h_i dM_i. \quad (7.5)$$

Auf diese Weise werden wieder die konjugierten Variablen definiert, darunter als neue Größen das chemische Potential der magnetischen Teilchen  $\mu_c$ , die magnetische Feldstärke  $H_i$  und die Größe  $h_i$ . Zu den globalen Gleichgewichtsbedingungen (4.13) kommen drei neue hinzu:

$$\nabla_i \mu_c = 0, \quad h_i = 0, \quad (\nabla \times \mathbf{H})_i = 0 \quad (7.6)$$

Über die konjugierte Variable  $h_i$  können wir noch weitere Informationen gewinnen. Aus der Beziehung  $B_i = H_i + M_i$  und der Maxwell-Relation  $\partial h_i / \partial B_j = \partial H_j / \partial M_i$  folgt direkt  $\partial h_i / \partial B_j = -\delta_{ij}$ , so dass sich  $h_i$  unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung schreiben lässt als

$$h_i = B_i^{\text{eq}}(M_j, s, \rho, \rho_c) - B_i = H_i^{\text{eq}}(M_j, s, \rho, \rho_c) - H_i \quad (7.7)$$

mit  $H_i^{\text{eq}} = B_i^{\text{eq}} - M_i$ . Da im Gleichgewicht  $h_i = 0$  gilt, ist  $H^{\text{eq}}(M)$  gerade die Umkehrfunktion der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M^{\text{eq}}(H)$ .

Mit der hydrodynamischen Standardprozedur finden wir für die Impulsstromdichte  $\Pi_{ij}$  und die Energiestromdichte  $Q_i$  die Ausdrücke

$$\Pi_{ij} = (P + H_k B_k) \delta_{ij} + g_i v_j - H_i B_j + \frac{1}{2} (h_j M_i - h_i M_j) - \Pi_{ij}^D, \quad (7.8)$$

$$Q_i = (P + \varepsilon) v_i - T f_i^D - \mu_c j_i^D - v_j \Pi_{ji}^D + \frac{1}{2} [\mathbf{v} \times (\mathbf{h} \times \mathbf{M})]_i, \quad (7.9)$$

für die Entropiestromdichte können wir Gleichung (4.19) übernehmen. Auch wenn es auf den ersten Blick nicht den Anschein hat, ist  $\Pi_{ij}$  symmetrisch. Die Abkürzung  $P$  steht für

$$P = -\varepsilon + Ts + \mu\rho + \mu_c\rho_c + v_i g_i . \quad (7.10)$$

Schließlich bleibt uns noch die Bestimmung der dissipativen Ströme. Die Entropieproduktion hat die Form

$$R = f_i^D \nabla_i T + j_i^D \nabla_i \mu_c + \Pi_{ij}^D A_{ij} - X_i^D h_i . \quad (7.11)$$

Liegt kein äußeres Magnetfeld an, dann ist das System isotrop, und  $f_i^D$  und  $j_i^D$  lauten einfach

$$f_i^D = \kappa \nabla_i T + \beta_1 \nabla_i \mu_c , \quad (7.12)$$

$$j_i^D = \beta \nabla_i \mu_c + \beta_1 \nabla_i T . \quad (7.13)$$

Gibt es jedoch ein nichtverschwindendes Magnetfeld, dann werden durch die Magnetisierung und das  $H$ -Feld Richtungen im Fluid vorgegeben. Berücksichtigen wir der Einfachheit halber wie in [10, 11] nur die Richtung der Magnetisierung, dann ist das System uniaxial bezüglich  $M_i$ , und wir finden für  $\Pi_{ij}^D$  und  $X_i^D$

$$\begin{aligned} \Pi_{ij}^D = & \left\{ \eta_2 A_{kk} + \left[ \lambda_1 - \frac{1}{3} (\lambda_2 + \lambda_3 M^2) \right] M_k h_k \right\} \delta_{ij} + 2\eta_1 A_{ij}^0 + \frac{1}{2} \lambda_2 (M_i h_j + M_j h_i) \\ & + \lambda_3 M_i M_j M_k h_k + \frac{1}{2} \lambda_4 \left[ M_j (\mathbf{M} \times \mathbf{h})_i + M_i (\mathbf{M} \times \mathbf{h})_j \right] , \end{aligned} \quad (7.14)$$

$$\begin{aligned} X_i^D = & - \left( \alpha \delta_{ij} + \alpha_{\parallel} M_i M_j + \alpha_{\times} \epsilon_{ijk} M_k \right) h_j + \lambda_1 M_i A_{kk} + \lambda_2 M_j A_{ij}^0 \\ & + \lambda_3 M_i M_j M_k A_{jk}^0 + \lambda_4 \epsilon_{ikj} M_k M_l A_{jl}^0 . \end{aligned} \quad (7.15)$$

Entsprechend müssen natürlich auch  $f_i^D$  und  $j_i^D$  uniaxial formuliert werden. Die Materialparameter  $\lambda_i$  dürfen dabei nicht mit den Dehnungskoeffizienten aus den Kapiteln 5 und 6 verwechselt werden.

Im Folgenden konzentrieren wir uns wieder auf inkompressible und isotherme Systeme, d.h. es sind  $A_{kk} = 0$  und  $\nabla_i T = 0$ . Darüber hinaus sei auch  $\nabla_i \mu_c = 0$ . Wir interessieren uns nur dafür, wie die Magnetisierung und der Spannungstensor bei einem gegebenen Geschwindigkeitsprofil aussehen, außerdem nehmen wir in  $X_i^D$  nur Beiträge mit, die linear in  $M_i$  oder  $h_i$  sind. Die Bewegungsgleichung für  $M_i$  (7.4) lautet dann

$$\dot{M}_i + v_k \nabla_k M_i + (\mathbf{M} \times \boldsymbol{\Omega})_i = -\alpha h_i + \lambda_2 M_j A_{ij} , \quad (7.16)$$

und der Spannungstensor  $\sigma_{ij} = \Pi_{ij} - \rho v_i v_j$  vereinfacht sich konsequenterweise zu

$$\sigma_{ij} = \tilde{P} \delta_{ij} - 2\eta_1 A_{ij} - H_i B_j + \frac{1}{2} (M_i h_j - M_j h_i) - \frac{1}{2} \lambda_2 (M_i h_j + M_j h_i) \quad (7.17)$$

mit  $\tilde{P} = P + H_k B_k - (\lambda_1 - 1/3\lambda_2) M_k h_k$ . Die Materialparameter  $\alpha$  und  $\eta_1$  sind positiv, über  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  ist zunächst keine Aussage möglich.

Das hydrodynamische Modell unterscheidet sich im Wesentlichen in zwei Punkten zu früheren Theorien. So enthält der Spannungstensor bislang nicht beschriebene Kopplungen, die Magnetodissipation auch dann ermöglichen, wenn  $h_i$  und  $M_i$  parallel sind. Auf diese Weise kann zum Beispiel eine transversale Anregung zu longitudinaler Schallausbreitung in Ferrofluiden führen [74]. Die zweite Besonderheit des Modells ist der Transportparameter  $\lambda_2$ , der es ermöglicht, dass die Magnetisierung an den symmetrisierten Geschwindigkeitsgradienten koppelt. Da man eine solche Kopplung nicht erhält, wenn man annimmt, dass die magnetischen Partikel Kugeln sind, ist das Auftreten von  $\lambda_2$  an das Vorhandensein von Ketten im Fluid geknüpft [67]. Die Existenz von  $\lambda_2$  konnte in der Tat bereits experimentell nachgewiesen werden [75].

In [76] konnte gezeigt werden, dass die hydrodynamische Theorie zur Beschreibung der Scherverdünnung völlig ausreicht und elastische Freiheitsgrade nicht berücksichtigt werden brauchen. Im nächsten Kapitel werden wir diesen Aspekt vertiefen, indem wir weitere, neue Beispiele nicht-Newtonschen Verhaltens diskutieren.

# Kapitel 8

## Nicht-Newton'sche Effekte in Ferrofluiden

Wir wollen nun die Ferrofluidodynamik auf verschiedene Strömungsgeometrien anwenden, die wir schon aus der Diskussion der polymeren Fluide kennen. In 8.1 führen wir zunächst kleine Vereinfachungen ein, die die folgenden Betrachtungen erleichtern werden. Danach untersuchen wir in 8.2 das Verhalten eines Ferrofluids in stationären und oszillierenden Scherströmungen bei verschiedenen Orientierungen eines zeitlich konstanten äußeren Magnetfeldes. Dabei gehen wir wie bei der Behandlung der polymeren Fluide vor und diskutieren die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum polymeren Verhalten. In 8.3 schließlich beschäftigen wir uns mit den Eigenschaften eines Ferrofluids in einer stationären Elongationsströmung.

### 8.1 Allgemeine Betrachtungen

Will man das Gleichgewichtsmagnetfeld  $H_i^{\text{eq}}$  aus der Langevin-Funktion (7.1) berechnen, dann stellt man schnell fest, dass  $H_i^{\text{eq}}$  als Funktion von  $M_i$  nur numerisch bestimmt werden kann. Um dieses Problem zu umgehen, begnügen wir uns im Rahmen dieser Arbeit mit dem linearen Zusammenhang

$$M_i^{\text{eq}} = \chi H_i, \quad \text{beziehungsweise} \quad H_i^{\text{eq}} = \frac{M_i}{\chi}. \quad (8.1)$$

$\chi = M_S m / (3k_B T)$  ist die magnetische Suszeptibilität. Der Ansatz hat den Nachteil, dass er die Sättigung der Magnetisierung nicht mehr berücksichtigt und dadurch nur noch für hinreichend kleine Magnetfelder gilt. Andererseits sind damit alle folgenden Probleme analytisch lösbar, wodurch eine qualitative Analyse der Ergebnisse deutlich erleichtert ist. Da in konzentrierten Suspensionen die magnetischen Teilchen miteinander wechselwirken, ist die Langevin-Funktion ohnehin selbst nur eine

Näherung.  $h_i$  lautet nun

$$h_i = \frac{M_i}{\chi} - H_i, \quad (8.2)$$

und die Bewegungsgleichung der Magnetisierung hat letztendlich die Gestalt

$$\dot{M}_i + v_k \nabla_k M_i + (\mathbf{M} \times \boldsymbol{\Omega})_i - \lambda_2 M_j A_{ij} = \frac{1}{\tau} (\chi H_i - M_i). \quad (8.3)$$

Dabei haben wir die Relaxationszeit  $\tau = \chi/\alpha$  eingeführt. Eine Ersetzung von  $h_i$  im Spannungstensor (7.17) ergibt für  $\sigma_{ij}$

$$\sigma_{ij} = \tilde{P} \delta_{ij} - 2\eta_1 A_{ij} - H_i H_j - \frac{\lambda_2}{\chi} M_i M_j - \frac{1}{2} (1 - \lambda_2) (M_i H_j + M_j H_i). \quad (8.4)$$

In dieser Form ist die Symmetrie des Spannungstensors offensichtlich. Das resultierende Modell, mit dem wir im Folgenden arbeiten werden, besitzt insgesamt vier Materialparameter, nämlich die magnetische Suszeptibilität  $\chi$ , die Relaxationszeit  $\tau$ , die Viskositätskonstante  $\eta_1$  und den Transportkoeffizienten  $\lambda_2$ . Natürlich lassen sich diese Gleichungen auch über  $B_i^{\text{eq}}$  herleiten; diese Variante wird in Anhang C diskutiert.

Bei der Anwendung des Modells gehen wir prinzipiell genauso vor wie bei den polymeren Fluiden: Wir geben uns ein inkompressibles Geschwindigkeitsfeld vor, lösen damit die Bewegungsgleichung der Magnetisierung und berechnen schließlich daraus den Spannungstensor.

## 8.2 Scherströmungen

Für die Diskussion von Scherströmungen in Ferrofluiden halten wir uns wieder an die Geometrie in Abbildung 2.1. Das Geschwindigkeitsfeld zwischen den Platten hat demnach die Gestalt

$$\mathbf{v}(y, t) = \dot{\gamma} y \hat{\mathbf{x}}. \quad (8.5)$$

Im Folgenden interessieren uns der stationäre und der oszillierende Fall, d.h.  $\dot{\gamma} = \text{const.}$  und  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$ . Die einzigen nichtverschwindenden Komponenten von  $A_{ij}$  und  $\Omega_i$  sind  $A_{xy} = A_{yx} = 1/2 \dot{\gamma}$  und  $\Omega_z = -1/2 \dot{\gamma}$ , die Bewegungsgleichungen der Magnetisierungskomponenten aus (8.3) lauten daher:

$$\dot{M}_x + \frac{1}{\tau} M_x - \frac{1}{2} (1 + \lambda_2) \dot{\gamma} M_y = \frac{\chi}{\tau} H_x \quad (8.6)$$

$$\dot{M}_y + \frac{1}{\tau} M_y + \frac{1}{2} (1 - \lambda_2) \dot{\gamma} M_x = \frac{\chi}{\tau} H_y \quad (8.7)$$

$$\dot{M}_z + \frac{1}{\tau} M_z = \frac{\chi}{\tau} H_z \quad (8.8)$$

Ist das Magnetfeld  $H_i$  räumlich homogen, dann ist offensichtlich auch die Magnetisierung ortsunabhängig. Wir sehen zudem, dass die  $z$ -Komponente der Magnetisierung nicht an das Geschwindigkeitsfeld koppelt.  $M_z$  ist daher im stationären bzw. eingeschwungenen Zustand gleich der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_z^{\text{eq}} = \chi H_z$ . Wie wir auch schon in 7.2 gesehen haben, ist die neutrale Richtung somit für magneto-dissipative Effekte uninteressant, es reicht daher aus, nur zeitunabhängige externe Magnetfelder in der  $x$ - $y$ -Ebene zu betrachten.

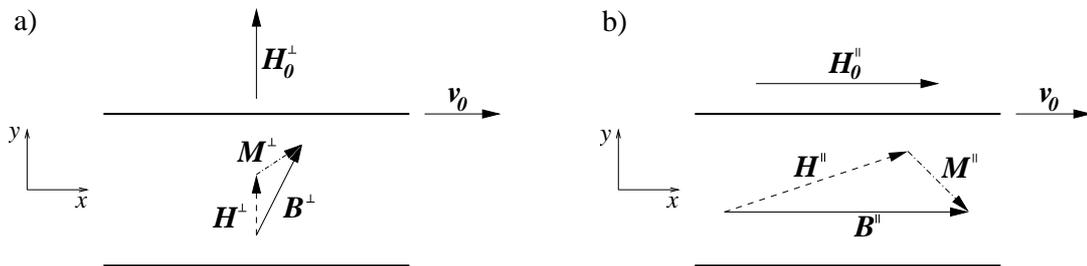


Abbildung 8.1: Die Orientierungen der Felder  $B_i$ ,  $H_i$  und  $M_i$  in einem gescherten Ferrofluid bei einem a) senkrechten und b) parallelen äußeren Magnetfeld  $H_{0i} = B_{0i}$ .

In diesem Abschnitt werden wir uns gezielt mit zwei verschiedenen, sehr einfachen Magnetfeldkonstellationen befassen. Sie sind schematisch in Abbildung 8.1 dargestellt. Wir nehmen in beiden Fällen an, dass außerhalb der Flüssigkeit ein konstantes Magnetfeld  $H_{0i} = B_{0i}$  anliegt. Das Feld in der Flüssigkeit ist dann durch die Anschlussbedingungen an den Platten und die Lage der Magnetisierung gegeben. Betrachten wir zunächst den Fall, dass das externe Feld senkrecht auf den Platten steht (Abbildung 8.1a)):

$$\mathbf{H}_0^\perp = \begin{pmatrix} 0 \\ H_0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.9)$$

Wir sprechen in diesem Zusammenhang von einem senkrechten äußeren Feld und markieren alle Größen in dieser Geometrie mit dem Symbol  $\perp$ . Da an den Platten die  $y$ -Komponente des  $B$ - und die  $x$ -Komponente des  $H$ -Feldes stetig sind und  $B_i = H_i + M_i$  gilt, haben die Felder im Fluid die Form

$$\mathbf{B}^\perp = \begin{pmatrix} M_x^\perp \\ H_0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}^\perp = \begin{pmatrix} 0 \\ H_0 - M_y^\perp \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}^\perp = \begin{pmatrix} M_x^\perp \\ M_y^\perp \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (8.10)$$

Demnach hängt  $H_i^\perp$  selbst von der Magnetisierung ab. Im zweiten Fall (Abbildung

8.1b)) ist das äußere Feld parallel zur  $x$ -Richtung,

$$\mathbf{H}_0^{\parallel} = \begin{pmatrix} H_0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.11)$$

worauf wir mit dem Symbol  $\parallel$  hinweisen. Mit der gleichen Argumentation wie oben finden wir

$$\mathbf{B}^{\parallel} = \begin{pmatrix} H_0 + M_x^{\parallel} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}^{\parallel} = \begin{pmatrix} H_0 \\ -M_y^{\parallel} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}^{\parallel} = \begin{pmatrix} M_x^{\parallel} \\ M_y^{\parallel} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (8.12)$$

### 8.2.1 Die stationäre Scherströmung

In einer stationären Scherströmung reduzieren sich die Bewegungsgleichungen für die Magnetisierung auf die Form

$$M_x - \frac{1}{2}(1 + \lambda_2)\xi M_y = \chi H_x, \quad (8.13)$$

$$M_y + \frac{1}{2}(1 - \lambda_2)\xi M_x = \chi H_y. \quad (8.14)$$

Dabei haben wir wieder die schon aus den vorigen Kapiteln bekannte dimensionslose Scherrate  $\xi = \dot{\gamma}\tau$  eingeführt. Bei der Berechnung der Magnetisierung für die beiden Situationen (8.10) und (8.12) muss man außerdem beachten, dass  $H_i$  von  $M_i$  abhängt. Als Lösungen ergeben sich daraus

$$\mathbf{M}^{\perp} = \frac{2\chi H_0}{4(1 + \chi) + (1 - \lambda_2^2)\xi^2} \begin{pmatrix} (1 + \lambda_2)\xi \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.15)$$

und

$$\mathbf{M}^{\parallel} = \frac{2\chi H_0}{4(1 + \chi) + (1 - \lambda_2^2)\xi^2} \begin{pmatrix} 2(1 + \chi) \\ -(1 - \lambda_2)\xi \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (8.16)$$

Werfen wir einen Blick auf die Eigenschaften dieser Größen. Für ein ruhendes Fluid, d.h.  $\xi = 0$ , ergibt sich erwartungsgemäß die Gleichgewichtsmagnetisierung, wie man sie in einem paramagnetischen Festkörper in der gegebenen Feldgeometrie findet:

$$\mathbf{M}_{\text{eq}}^{\perp} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{\chi}{1 + \chi} H_0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}_{\text{eq}}^{\parallel} = \begin{pmatrix} \chi H_0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.17)$$

Mit wachsender Scherrate weicht in beiden Fällen die Magnetisierung immer weiter von ihrem Gleichgewichtswert ab, für  $\xi \rightarrow \infty$  konvergiert sie sogar gegen Null. Dieses Verhalten lässt mit einem Blick auf Gl.(8.4) bereits eine Scherverdünnung erahnen. Darüber hinaus ist ein quantitativer Einfluss des Parameters  $\lambda_2$  erkennbar. Da man experimentell Werte bis zu  $\lambda_2 \approx 0.88$  nachweisen konnte [67], spielt dieser Transportkoeffizient offensichtlich keine unbedeutende Rolle.

Wenden wir uns nun der Viskosität zu. Sie ergibt sich wie zuvor aus der Definition  $\eta = -\sigma_{xy}/\dot{\gamma}$ . Die übliche Größe, mit der man die Viskositätserhöhung eines Ferrofluids im Magnetfeld beschreibt, ist allerdings die Differenz zwischen  $\eta$  und der Newtonschen Viskosität  $\eta_1$  ohne äußere Felder,  $\eta_r = \eta - \eta_1$ . Mit dem Spannungstensor (8.4), den  $H$ -Feldern aus (8.10) bzw. (8.12) und den Magnetisierungen (8.15) bzw. (8.16) können wir  $\eta_r$  leicht berechnen:

$$\eta_r^\perp = \frac{(1 + \lambda_2)^2 [4 + (1 - \lambda_2)^2 \xi^2] \tau}{[4(1 + \chi) + (1 - \lambda_2^2) \xi^2]^2} \chi H_0^2 \quad (8.18)$$

$$\eta_r^\parallel = \frac{(1 - \lambda_2)^2 [4(1 + \chi)^2 + (1 + \lambda_2)^2 \xi^2] \tau}{[4(1 + \chi) + (1 - \lambda_2^2) \xi^2]^2} \chi H_0^2 \quad (8.19)$$

Die Viskosität  $\eta_r^\perp$  wurde bereits experimentell ausführlich diskutiert [62] und mit der hydrodynamischen Theorie behandelt [76],  $\eta_r^\parallel$  hingegen beschreibt eine bislang kaum untersuchte Situation. Wie erwartet ist in beiden Fällen  $\eta_r = 0$ , wenn das äußere Magnetfeld  $H_0$  verschwindet. Bei endlichen Magnetfeldern wächst der magnetoviskose Beitrag  $\eta_r$  quadratisch mit der Feldstärke an, was bei nicht zu großen Feldstärken (grob geschätzt bis etwa 20 kA/m) für  $\eta_r^\perp$  gut beobachtbar ist [62]. Darüber hinaus stellen wir einen linearen Anstieg in der Relaxationszeit  $\tau$  fest.

Im Grenzfall sehr kleiner Scherraten hängt die Viskositätserhöhung nicht mehr von  $\xi$  ab. Wir finden dann

$$\eta_r^\perp (\xi \rightarrow 0) = \frac{1}{4} (1 + \lambda_2)^2 \tau \frac{\chi}{(1 + \chi)^2} H_0^2, \quad (8.20)$$

$$\eta_r^\parallel (\xi \rightarrow 0) = \frac{1}{4} (1 - \lambda_2)^2 \tau \chi H_0^2. \quad (8.21)$$

Diese beiden Viskositäten sind unterschiedlich, selbst wenn  $\lambda_2 = 0$  ist. Tatsächlich hat man experimentell für stark verdünnte Suspensionen beobachtet, dass  $\eta_r^\parallel$  größer als  $\eta_r^\perp$  ist [65]. Da in diesem Fall die Viskositätserhöhung nicht von der Scherrate abhängt, liegt es nahe, dass in stark verdünnten Systemen im Bereich der experimentell zugänglichen Scherraten (in der Regel bis etwa  $100 \text{ s}^{-1}$ )  $\xi \ll 1$  gilt. Daraus folgt zwangsläufig, dass die Relaxationszeit  $\tau$  sehr klein ist und mit der Brownschen Zeitskala von Millisekunden identifiziert werden kann. Bei konzentrierten Systemen muss dann im Umkehrschluss  $\tau$  so groß sein, dass im Messbereich eine Scherratenabhängigkeit beobachtet wird. Eine quantitative Analyse von  $\eta_r^\perp$  unter Verwendung

der Langevin-Funktion für  $M_i^{\text{eq}}$  im Vergleich mit Messkurven legt nahe, dass  $\tau$  im Sekundenbereich liegen kann [77]. Da wie oben festgestellt die Viskositätserhöhung linear in der Relaxationszeit ist, erklärt dies auch gleichzeitig, dass  $\eta_r$  in konzentrierten Systemen wesentlich größer ist als in verdünnten.  $\tau$  kann damit nicht als mikroskopische Zeitskala interpretiert werden, sondern ist eine makroskopische Größe, die Informationen über Teilchenwechselwirkungen enthält und offensichtlich eine Funktion der Variablen  $\rho_c$  ist. Auf die Magnetfeldabhängigkeit werden wir später zurückkommen.

Bei der Diskussion der Scherverdünnung in einem polymeren Fluid haben wir den Wert  $\eta(\xi \rightarrow 0)$  dazu verwendet, die Größenordnungen der Materialparameter abzuschätzen (siehe 5.2.2). Das ist möglich, weil sich die Messkurven  $\eta(\dot{\gamma})$  und  $\Psi_1(\dot{\gamma})$  in der Regel gut für  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  extrapolieren lassen. Bei Ferrofluiden zeigt sich jedoch, dass eine solche Extrapolation insbesondere bei konzentrierten Suspensionen nicht funktioniert. Daher muss man zur Bestimmung der Parameter anders vorgehen, was in der Diplomarbeit von S. Mahle [77] am Beispiel von  $\eta_r^\perp$  ausführlich dargestellt ist. Da eine solche Betrachtung den Rahmen dieser Arbeit sprengt, beschränken wir uns auf eine qualitative Diskussion.

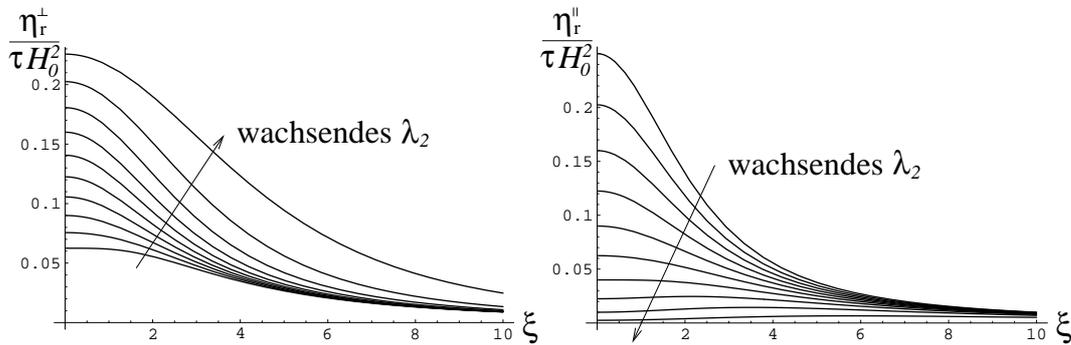


Abbildung 8.2: Der magnetoviskose Viskositätsbeitrag  $\eta_r$  in Einheiten von  $\tau H_0^2$  als Funktion der dimensionslosen Scherrate  $\xi$  für verschiedene Werte des Parameters  $\lambda_2$ . Der linke Plot gilt für ein senkrechtes, der rechte für ein paralleles äußeres Feld.  $\lambda_2$  variiert von 0 bis 0.9 in 0.1er-Schritten. Es ist  $\chi = 1$ .

Betrachten wir nun die Scherratenabhängigkeit der beiden Viskositätsänderungen. Bei einem Blick auf die Gleichungen (8.18) und (8.19) stellen wir fest, dass die Ausdrücke zwar nur für hinreichend kleine Magnetfelder, aber für beliebige Scherraten gelten. Das ist ein beachtlicher Unterschied zu den Ergebnissen bei polymeren Fluiden, bei denen wir für die Wiedergabe der exakten Scherratenabhängigkeit auf die explizite Form der elastischen Energie angewiesen sind. Da die Viskosität nicht von der Scherrichtung, d.h. dem Vorzeichen der Scherrate abhängen kann, geht konsequenterweise  $\xi$  nur in geraden Potenzen ein. Abbildung 8.2 zeigt die Scherraten-

abhängigkeit von  $\eta_r^\perp$  und  $\eta_r^\parallel$  für verschiedene Werte von  $\lambda_2$ . Dabei werden  $\eta_r^\perp$  und  $\eta_r^\parallel$  in Einheiten von  $\tau H_0^2$  dargestellt. Üblicherweise [62] wird  $\eta_r$  in Einheiten von  $\eta_1$  angetragen, um die relative Viskositätsänderung wiederzugeben. Da es uns hier aber nur um eine qualitative Analyse des Verhaltens von Ferrofluiden geht, wählen wir die Skalen lieber derart, dass nur zwei Parameter,  $\chi$  und  $\lambda_2$ , die Form der Kurve festlegen. Für die quantitative Auftragung von  $\eta_r^\perp$  sei erneut auf [77] verwiesen.

Wie schon aus den Gleichungen (8.18) und (8.19) ersichtlich ist, konvergieren  $\eta_r^\perp$  und  $\eta_r^\parallel$  für sehr große  $\xi$  gegen Null; mit den endlichen positiven Viskositätsänderungen für  $\xi \rightarrow 0$  zusammen bedeutet das, dass sich das System insgesamt scherverdünnend verhält. Allerdings fallen die  $\eta_r$  nur dann streng monoton mit  $\xi$ , wenn die Materialparameter  $\lambda_2$  und  $\chi$  die Bedingungen

$$\chi \leq \frac{1 + 3\lambda_2}{1 - \lambda_2} \quad \text{für } \eta_r^\perp \quad (8.22)$$

und

$$\chi \geq \frac{3\lambda_2 - 1}{2(1 - \lambda_2)} \quad \text{für } \eta_r^\parallel \quad (8.23)$$

erfüllen. Nimmt man sinnvollerweise an, dass die Werte von  $\lambda_2$  im Intervall  $0 \leq \lambda_2 < 1$  liegen [67, 75] und die Suszeptibilität bei  $\chi \approx 1$  liegt, dann lässt sich das Verhalten von  $\eta_r^\perp$  und  $\eta_r^\parallel$  anhand der Landkarten in Abbildung 8.3 analysieren. Ist die Bedingung (8.22) bzw. (8.23) nicht erfüllt, dann wächst  $\eta_r$  zunächst mit  $\xi$  an, durchläuft dann ein Maximum und konvergiert schließlich gegen Null (siehe beispielsweise Abbildung 8.2 rechts, für  $\lambda_2 > 0.6$ ).

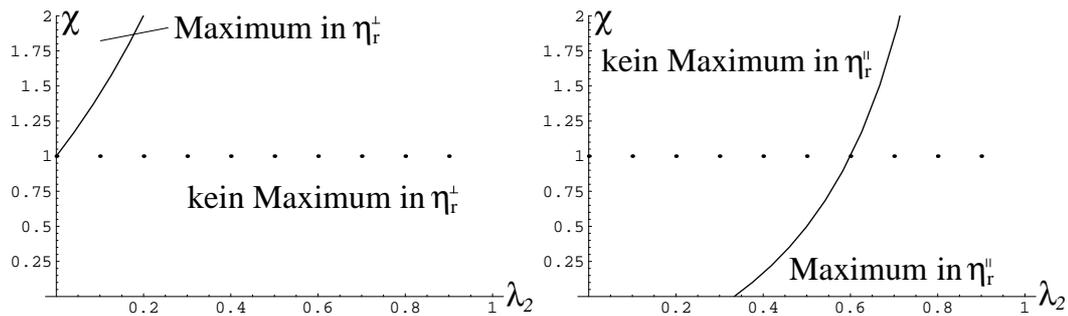


Abbildung 8.3: Verhalten der Scherverdünnungskurven  $\eta_r^\perp$  und  $\eta_r^\parallel$  in Abhängigkeit von den Transportkoeffizienten  $\chi$  und  $\lambda_2$ . Die Punkte kennzeichnen die in Abbildung 8.2 gewählten Parameter.

Ebenfalls in Abbildung 8.2 ist die Abhängigkeit der Viskositätserrhöhung von  $\lambda_2$  dargestellt. Man erkennt, dass sich  $\eta_r^\perp$  und  $\eta_r^\parallel$  gegenläufig verhalten: Während die Viskosität in einem senkrechten äußeren Feld vor allem bei kleinen Scherraten mit  $\lambda_2$  zunimmt, findet man in einem parallelen äußeren Feld eine Abahme bezüglich  $\lambda_2$ .

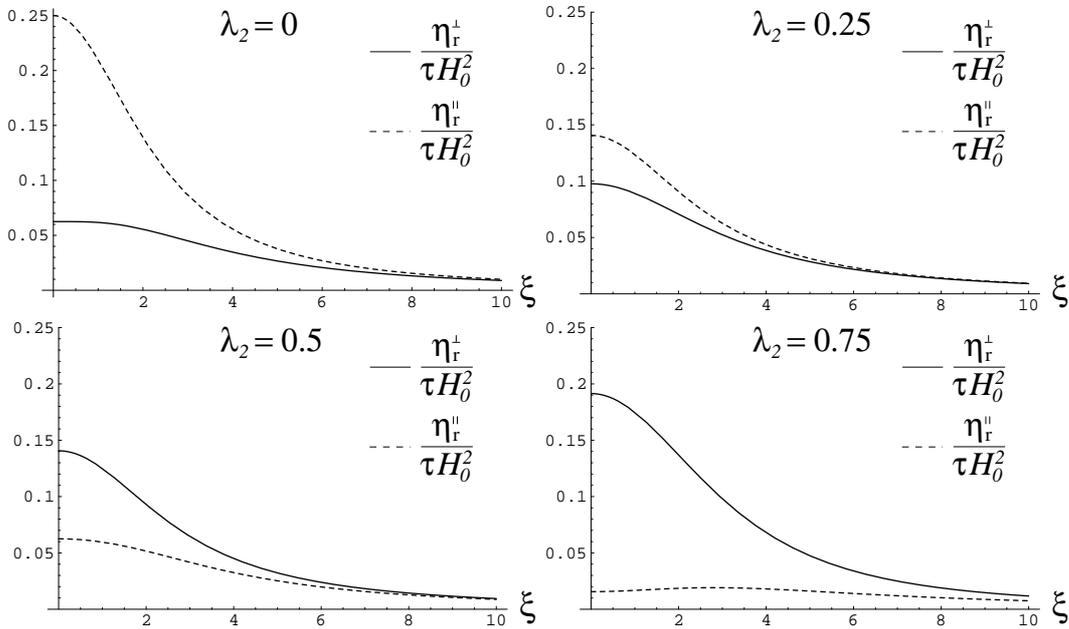


Abbildung 8.4: Vergleich von  $\eta_r^\perp$  und  $\eta_r^\parallel$ , jeweils in Einheiten von  $\tau H_0^2$ . Während für verdünnte Suspensionen ( $\lambda_2 = 0$ )  $\eta_r^\perp < \eta_r^\parallel$  ist, gilt in kettenbildenden Ferrofluiden mit hinreichend großem  $\lambda_2$   $\eta_r^\perp > \eta_r^\parallel$ . Auch hier wurde  $\chi = 1$  gesetzt. Nach Gl.(8.24) kehrt sich das Verhalten dann bei  $\lambda_2 = 1/3$  um.

Experimentell ist dieses Verhalten natürlich nicht nachweisbar, da in einer Probe ein Transportkoeffizient nicht unabhängig von den anderen variiert werden kann. Die quantitative Auswertung der Geometrie des senkrechten äußeren Feldes in [77] zeigt zudem, dass  $\lambda_2$  und  $\tau$  von der magnetischen Feldstärke abhängen. Daher sieht es in Abbildung 8.2 wegen der Auftragung von  $\eta_r$  in Einheiten von  $\tau H_0$  nur auf dem ersten Blick so aus, als ob die Plots unabhängig von  $H_0$  wären; ändert man  $H_0$ , dann ändert sich nicht nur die Viskositäts- sondern wegen  $\tau$  auch die Scherraten skalierung und wegen  $\lambda_2$  die Form der Kurve. Um diese gegenseitigen Abhängigkeiten zu umgehen, plotten wir in Abbildung 8.4  $\eta_r^\perp$  und  $\eta_r^\parallel$  zusammen für jeweils gleiche Materialparameter und die gleiche Magnetfeldstärke, und sind so in der Lage, die Viskositätsänderungen einer bestimmten Probe in den beiden Geometrien direkt miteinander zu vergleichen. Aus Abbildung 8.4 können wir ein interessantes physikalisches Verhalten herauslesen. Wie wir schon früher in diesem Abschnitt gesehen haben, ist in einer Suspension mit einem kleinen  $\lambda_2$  die Viskositätserhöhung in einem parallelen äußeren Feld größer als in einem senkrechten Feld. Je größer jedoch der Wert für  $\lambda_2$  in der untersuchten Probe ist, desto weiter kehrt sich dieses Verhalten um; bei  $\lambda_2 = 0.75$  schließlich ist die Viskositätserhöhung im senkrechten Feld erheblich größer als im parallelen Feld. Um diesen Effekt weiter zu verdeutlichen,

berechnen wir das Verhältnis von  $\eta_r^\perp$  und  $\eta_r^\parallel$  im Grenzfall einer verschwindenden Scherrate:

$$\frac{\eta_r^\perp(\xi \rightarrow 0)}{\eta_r^\parallel(\xi \rightarrow 0)} = \frac{1}{(1 + \chi)^2} \left( \frac{1 + \lambda_2}{1 - \lambda_2} \right)^2 \quad (8.24)$$

Wir sehen daran, dass sich das Verhalten umkehrt, wenn  $\lambda_2 > \chi/(2 + \chi)$  ist. Ein experimenteller Nachweis dieses Effekts wäre eine weitere Bestätigung der Existenz von  $\lambda_2$ , da eine Theorie ohne diesen Transportkoeffizienten nicht in der Lage ist, das Umkehrverhalten zu erklären.

Die Diskussion der Normalspannungsdifferenzen führt uns auf ein Gebiet, in dem es bislang keine quantitativen experimentellen Resultate gibt. Daher haben alle folgenden Ergebnisse aus der Ferrofluidodynamik den Charakter einer Vorhersage. Die Berechnung der Normalspannungsdifferenzen ist mit der bisherigen Vorarbeit nicht weiter schwierig, es zeigt sich allerdings, dass  $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$  und  $\sigma_{yy} - \sigma_{zz}$  für  $\xi \rightarrow 0$  nicht automatisch verschwinden, sondern in der Regel einen magnetostatischen Anteil behalten. Da die Normalspannungsdifferenzen  $N_1$  und  $N_2$  so definiert sind, dass sie im ruhenden Fluid gleich Null sind, schreiben wir

$$N_1(\dot{\gamma}) = (\sigma_{xx}(\dot{\gamma}) - \sigma_{yy}(\dot{\gamma})) - (\sigma_{xx}(0) - \sigma_{yy}(0)) , \quad (8.25)$$

$$N_2(\dot{\gamma}) = (\sigma_{yy}(\dot{\gamma}) - \sigma_{zz}(\dot{\gamma})) - (\sigma_{yy}(0) - \sigma_{zz}(0)) . \quad (8.26)$$

In Analogie zur Diskussion der polymeren Fluide berechnen wir die Normalspannungskoeffizienten  $\Psi_1 = -N_1/\dot{\gamma}^2$  und  $\Psi_2 = -N_2/\dot{\gamma}^2$ . Mit (8.4), (8.10) bzw. (8.12) und (8.15) bzw. (8.16) finden wir für  $\Psi_1^\perp$  und  $\Psi_1^\parallel$ :

$$\Psi_1^\perp = -\frac{(1 + \lambda_2) [4(1 + \chi)(1 - 3\lambda_2) + (1 + \lambda_2)(1 - \lambda_2)^2 \xi^2] \tau^2}{[4(1 + \chi) + (1 - \lambda_2^2) \xi^2]^2} \frac{\chi}{1 + \chi} H_0^2 \quad (8.27)$$

$$\Psi_1^\parallel = -\frac{(1 - \lambda_2) [4(1 + \chi)(1 + 3\lambda_2) + (1 + \lambda_2)^2(1 - \lambda_2) \xi^2] \tau^2}{[4(1 + \chi) + (1 - \lambda_2^2) \xi^2]^2} \chi H_0^2 \quad (8.28)$$

Die hydrodynamische Theorie ist also auch in der Lage, die Existenz der ersten Normalspannungsdifferenzen wiederzugeben. Das Verhalten von  $\Psi_1^\perp$  und  $\Psi_1^\parallel$  als Funktion der Scherrate ist in Abbildung 8.5 dargestellt. Schon auf dem ersten Blick wird deutlich, dass sich die  $\Psi_1$  in den beiden Geometrien qualitativ unterscheiden. Zwar konvergieren beide Funktionen für große  $\xi$  gegen Null, bei kleinen Scherraten gibt es allerdings große Unterschiede. Entscheidend wird dabei das Verhalten von  $\lambda_2$  beeinflusst, wie man für den Grenzfall  $\xi \rightarrow 0$  sieht:

$$\Psi_1^\perp(\xi \rightarrow 0) = -\frac{1}{4} (1 + \lambda_2) (1 - 3\lambda_2) \tau^2 \frac{\chi}{(1 + \chi)^2} H_0^2 \quad (8.29)$$

$$\Psi_1^\parallel(\xi \rightarrow 0) = -\frac{1}{4} (1 - \lambda_2) (1 + 3\lambda_2) \tau^2 \frac{\chi}{1 + \chi} H_0^2 \quad (8.30)$$

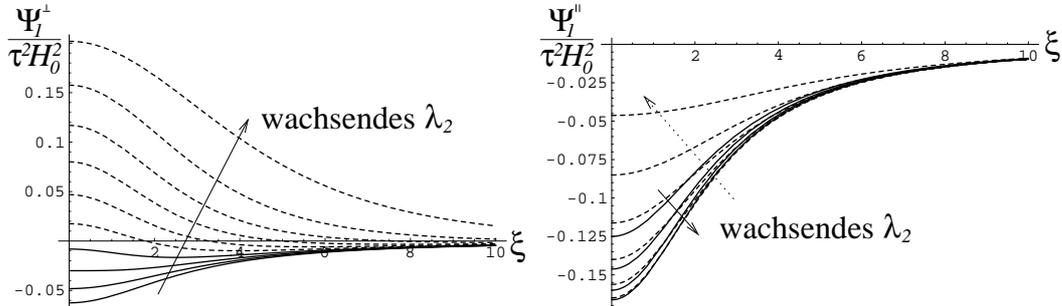


Abbildung 8.5: Die ersten Normalspannungskoeffizienten  $\Psi_1^\perp$  und  $\Psi_1^\parallel$  in Einheiten von  $\tau^2 H_0^2$  als Funktionen der dimensionslosen Scherrate  $\xi$ . Es ist  $\chi = 1$ .  $\lambda_2$  variiert von 0 bis 0.9 in 0.1er-Schritten; alle Kurven mit  $\lambda_2 > 1/3$  sind gestrichelt dargestellt.

Eine wichtige Marke für beide Funktionen ist  $\lambda_2 = 1/3$ . Für kleinere Werte von  $\lambda_2$  ist  $\Psi_1^\perp$  bei allen Scherraten negativ und bis  $\lambda_2 = 1/5$  monoton wachsend; für  $\lambda_2 > 1/3$  fällt die Funktion zunächst und durchläuft dann ein Minimum. Ist zudem  $\lambda_2 > 1/3$ , dann existiert eine Nullstelle, die bei umso größeren  $\xi$  liegt, je größer  $\lambda_2$  ist. Für kleine  $\xi$  ist dann  $\Psi_1^\perp$  positiv und fällt monoton, wechselt daraufhin das Vorzeichen und konvergiert nach einem Minimum gegen Null.  $\Psi_1^\parallel$  hingegen ist stets negativ und streng monoton steigend. Mit wachsendem  $\lambda_2$  nimmt der Betrag von  $\Psi_1^\parallel(\xi \rightarrow 0)$  zu, bei  $\lambda_2 = 1/3$  jedoch kehrt sich das Verhalten um und der Betrag nimmt mit weiter wachsendem  $\lambda_2$  wieder ab, wie in Abbildung 8.5 gut zu erkennen ist.

Die beiden Normalspannungsdifferenzen unterscheiden sich nicht nur untereinander, sondern auch von dem  $\Psi_1$  eines typischen polymeren Fluids. Wie wir in Abbildung 6.4 gesehen haben, ist  $\Psi_1(\xi)$  eine monoton fallende und positive Funktion. In einem Ferrofluid ist jedoch offensichtlich der erste Normalspannungskoeffizient entweder negativ (bei einem parallelen äußeren Magnetfeld) oder nur bei kleinen Scherraten positiv (bei einem senkrechten äußeren Magnetfeld). Am nächsten kommt das Verhalten des Ferrofluids dem polymeren Verhalten, wenn ein senkrecht äußeres Feld anliegt und  $\lambda_2$  möglichst nahe bei Eins liegt.

Die zweiten Normalspannungskoeffizienten  $\Psi_2^\perp$  und  $\Psi_2^\parallel$  lassen sich auf die gleiche Weise berechnen:

$$\Psi_2^\perp = \frac{(1 + \lambda_2)(1 - \lambda_2)^2 [4(1 + \chi) + (1 + \lambda_2)\xi^2] \tau^2}{[4(1 + \chi) + (1 - \lambda_2^2)\xi^2]^2} \frac{\chi}{1 + \chi} H_0^2 \quad (8.31)$$

$$\Psi_2^\parallel = \frac{4(1 + \chi)\lambda_2(1 - \lambda_2)^2 \tau^2}{[4(1 + \chi) + (1 - \lambda_2^2)\xi^2]^2} \chi H_0^2 \quad (8.32)$$

Wie man in Abbildung 8.6 sieht, sind die Unterschiede zwischen den beiden Geometrien hier nicht so groß wie bei den ersten Normalspannungskoeffizienten, aber

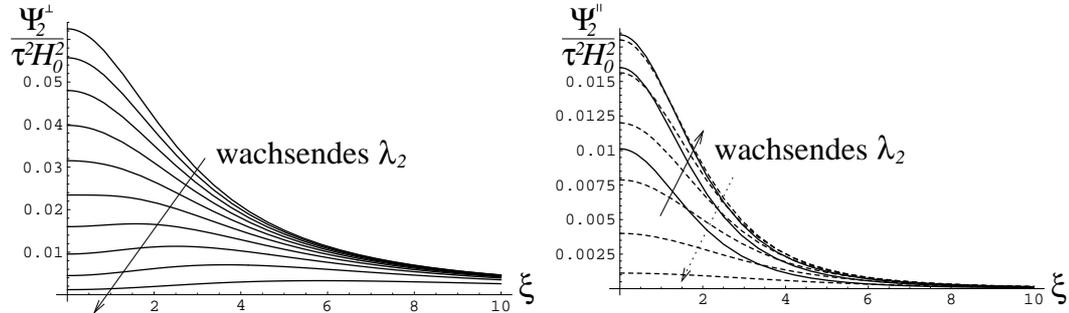


Abbildung 8.6: Die zweiten Normalspannungskoeffizienten  $\Psi_2^\perp$  und  $\Psi_2^\parallel$  in Einheiten von  $\tau^2 H_0^2$  als Funktionen der dimensionslosen Scherrate  $\xi$ . Es ist  $\chi = 1$ .  $\lambda_2$  variiert von 0 bis 0.9 in 0.1er-Schritten; in der rechten Abbildung sind alle Kurven mit  $\lambda_2 > 1/3$  gestrichelt dargestellt.

dennoch auffällig. Beide Funktionen sind unabhängig von  $\lambda_2$  stets positiv und konvergieren für  $\xi \rightarrow 0$  gegen Null. Dieses Resultat bildet einen weiteren Gegensatz zu den polymeren Fluiden, bei denen  $\Psi_2$  in der Regel negativ ist (vergleiche zum Beispiel Abbildung 6.5). Im Grenzfall  $\xi \rightarrow 0$  lauten sie

$$\Psi_2^\perp(\xi \rightarrow 0) = \frac{1}{4}(1 + \lambda_2)(1 - \lambda_2)^2 \tau^2 \frac{\chi}{(1 + \chi)^2} H_0^2, \quad (8.33)$$

$$\Psi_2^\parallel(\xi \rightarrow 0) = \frac{1}{4} \lambda_2 (1 - \lambda_2)^2 \tau^2 \frac{\chi}{1 + \chi} H_0^2. \quad (8.34)$$

Bei  $\Psi_2^\parallel$  finden wir ein zu  $\Psi_1^\parallel$  analoges Verhalten: Der Betrag bei kleinen Scherraten wächst mit  $\lambda_2$  zunächst an, erreicht bei  $\lambda_2 = 1/3$  seinen maximalen Wert und nimmt mit weiter zunehmendem  $\lambda_2$  wieder ab, siehe auch Abbildung 8.6. Ist  $\lambda_2 = 0$ , dann verschwindet der zweite Normalspannungskoeffizient für alle Scherraten; das bedeutet, dass in einer stark verdünnten Suspension keine zweite Normalspannungsdifferenz in dieser Geometrie feststellbar sein dürfte.  $\Psi_2^\perp$  hingegen nimmt bei kleinen Scherraten monoton mit  $\lambda_2$  ab; bei  $\lambda_2 > 1/2$  allerdings gibt es ein Maximum, das sich mit wachsendem  $\lambda_2$  zu größeren  $\xi$  hin verschiebt.

Schließlich interessieren wir uns noch dafür, wie groß die beiden Normalspannungskoeffizienten relativ zueinander sind. Abbildung 8.7 zeigt die Verhältnisse  $-\Psi_2^\perp/\Psi_1^\perp$  und  $-\Psi_2^\parallel/\Psi_1^\parallel$ , wiederum für verschiedene  $\lambda_2$ . Da die Koeffizienten jeweils proportional zum Faktor  $\tau^2 H_0^2$  sind, hängt das Verhältnis in beiden Fällen nur noch von  $\xi$  und den Materialparametern  $\chi$  und  $\lambda_2$  ab. Im Grenzfall  $\xi \rightarrow 0$  ergibt sich sogar eine reine  $\lambda_2$ -Abhängigkeit:

$$-\frac{\Psi_2^\perp}{\Psi_1^\perp}(\xi \rightarrow 0) = \frac{(1 - \lambda_2)^2}{1 - 3\lambda_2} \quad (8.35)$$

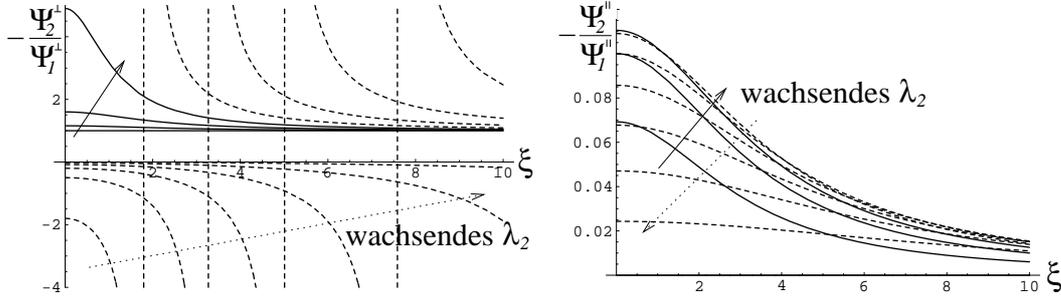


Abbildung 8.7: Die negativen Verhältnisse der Normalspannungskoeffizienten,  $-\Psi_2^\perp/\Psi_1^\perp$  und  $-\Psi_2^\parallel/\Psi_1^\parallel$ , als Funktionen der dimensionslosen Scherrate  $\xi$ . Es ist  $\chi = 1$ .  $\lambda_2$  variiert von 0 bis 0.9 in 0.1er-Schritten; alle Kurven mit  $\lambda_2 > 1/3$  sind gestrichelt dargestellt.

$$-\frac{\Psi_2^\parallel}{\Psi_1^\parallel}(\xi \rightarrow 0) = \frac{\lambda_2(1 - \lambda_2)}{1 + 3\lambda_2} \quad (8.36)$$

Das Verhalten ist in beiden Fällen völlig unterschiedlich. Bei  $-\Psi_2^\parallel/\Psi_1^\parallel$  variiert das Verhältnis je nach  $\lambda_2$  zwischen 0 und  $1/9$ , wobei der maximale Wert einmal mehr für  $\lambda_2 = 1/3$  erreicht wird. Mit wachsender Scherrate konvergiert das Verhältnis dann gegen Null. Komplizierter ist das Verhalten bei  $-\Psi_2^\perp/\Psi_1^\perp$ . Im Bereich  $\lambda_2 < 1/3$  ist das Verhältnis für alle Scherraten positiv und eine monoton fallende Funktion von  $\xi$ . Für verschwindende Scherraten kann abhängig von  $\lambda_2$  jeder positive Wert größer als Eins angenommen werden, im Grenzfall  $\xi \rightarrow \infty$  erreicht die Funktion den Wert Eins. Für  $\lambda_2 > 1/3$  ergibt sich jedoch ein ganz anderes Bild: Nun nimmt die Funktion im Grenzfall  $\xi \rightarrow 0$  einen von  $\lambda_2$  abhängigen negativen Wert an und besitzt an der Nullstelle von  $\Psi_1^\perp$  eine Singularität, an der das Vorzeichen wechselt. Diese Stelle verschiebt sich mit wachsendem  $\lambda_2$  zu größeren  $\xi$  hin. Schließlich konvergiert das Verhältnis gegen Eins. Eine besondere Situation tritt auf, wenn  $\lambda_2 = 0$  ist; dann sind beide Verhältnisse konstant und haben die Werte  $-\Psi_2^\perp/\Psi_1^\perp = 1$  bzw.  $-\Psi_2^\parallel/\Psi_1^\parallel = 0$ . Dem Verhalten von  $-\Psi_2/\Psi_1$  bei polymeren Fluiden kommt der Fall des parallelen Feldes am nächsten. Unter anderem in Abbildung 6.6 haben wir gesehen, dass  $-\Psi_2/\Psi_1$  bei kleinen Scherraten in etwa bei 0.1 liegt und dann monoton fallend gegen einen endlichen Grenzwert konvergiert.

### 8.2.2 Die oszillierende Scherströmung

Mit den Ergebnissen aus dem letzten Abschnitt liegt es nahe, anzunehmen, dass man bei Ferrofluiden im Magnetfeld auch linear viskoelastisches Verhalten beobachten kann. Um diese Möglichkeit theoretisch zu beleuchten, verwenden wir wieder die Geometrie der senkrecht und parallel anliegenden äußeren Magnetfelder, lassen aber

nun die Scherströmung mit kleiner Amplitude  $\dot{\gamma}_0$  und der Frequenz  $\omega$  oszillieren. Da wir uns auf eine Rechnung beschränken wollen, die nur lineare Beiträge in  $\dot{\gamma}_0$  berücksichtigt, erleichtern wir uns das Leben etwas, wenn wir komplex rechnen, d.h. die Scherrate in der Form  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 e^{i\omega t}$  ansetzen. Die Magnetisierung setzt sich dann aus der Gleichgewichtsmagnetisierung und einer kleinen Störung zusammen,  $M_i = M_i^{\text{eq}} + \delta M_i$ , wobei  $\delta M_i$  linear in  $\dot{\gamma}_0$  ist. Verwenden wir die  $M_i^{\text{eq}}$  aus (8.17), sowie (8.10) bzw. (8.12), dann können wir aus den Bewegungsgleichungen für  $M_i$ , (8.6) und (8.7), die komplexe Magnetisierung berechnen:

$$\mathbf{M}^\perp = \frac{\chi}{1+\chi} H_0 \begin{pmatrix} \frac{(1+\lambda_2)\xi_0}{2(1+i\omega\tau)} e^{i\omega t} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.37)$$

$$\mathbf{M}^\parallel = \chi H_0 \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{(1-\lambda_2)\xi_0}{2(1+\chi+i\omega\tau)} e^{i\omega t} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.38)$$

Hierbei gilt wieder  $\xi_0 = \dot{\gamma}_0 \tau$ . An den Resultaten fällt auf, dass sich in der ersten Ordnung von  $\xi_0$  in der Richtung der Gleichgewichtsmagnetisierung nichts ändert, sondern nur in der dazu senkrechten Richtung in der  $x$ - $y$ -Ebene. Da in  $M_x^\perp$  bzw.  $M_y^\parallel$  ein komplexer Faktor auftritt, ist die Oszillation der Magnetisierung zur Oszillation der Strömung phasenverschoben.

Um die viskoelastischen Eigenschaften von Ferrofluiden zu diskutieren, berechnen wir wie in 5.2.5 die komplexe Viskosität  $\eta^*$ , die sich aus der Scherspannung aus

$$\sigma_{xy} = -\eta^* \dot{\gamma}_0 e^{i\omega t} \quad (8.39)$$

ergibt. Bei einem typischen linear viskoelastischen Verhalten hat sie, wie wir anhand von Gleichung (5.134) schon gesehen haben, die Form

$$\eta^* = \eta_1 + \frac{K\tilde{\tau}}{2(1+i\omega\tilde{\tau})}. \quad (8.40)$$

$\eta^*$  können wir für Ferrofluide bestimmen, wenn wir die linearisierte Magnetisierung in den Spannungstensor (8.4) einsetzen. Es stellt sich dabei heraus, dass sich in beiden Fällen das Ergebnis tatsächlich in der Form (8.40) schreiben lässt, wenn wir für  $K$  und  $\tilde{\tau}$  die Ausdrücke

$$K^\perp = \frac{1}{2} (1+\lambda_2)^2 \frac{\chi}{(1+\chi)^2} H_0^2, \quad \tilde{\tau}^\perp = \tau, \quad (8.41)$$

$$K^\parallel = \frac{1}{2} (1-\lambda_2)^2 \chi (1+\chi) H_0^2, \quad \tilde{\tau}^\parallel = \frac{\tau}{1+\chi} \quad (8.42)$$

einsetzen. Wir sehen also, dass sowohl im senkrechten als auch im parallelen äußeren Feld ein linear viskoelastisches Verhalten auftritt, wie wir es in 3.2.3 und 5.2.5 beschrieben haben. Allerdings unterscheiden sich beide Fälle markant voneinander. Im schon in [76] beschriebenen senkrechten Fall entspricht die viskoelastische Zeitskala gerade der Relaxationszeit der Magnetisierung, während  $\tilde{\tau}^{\parallel}$  um den Faktor  $(1+\chi)^{-1}$  kleiner ist. Bei den magnetfeldabhängigen elastischen Konstanten macht sich wiederum eine starke  $\lambda_2$ -Abhängigkeit bemerkbar: Bei  $\lambda_2 = 0$  ist  $K^{\parallel}$  mit  $\chi \approx 1$  etwa 10-mal so groß wie  $K^{\perp}$ , während sich für  $\lambda_2 \rightarrow 1$  das Verhalten umkehrt und  $K^{\perp}$  dominiert.

Gehen wir der Analogie zu den polymeren Fluiden weiter nach, dann ist es von Interesse, die Größen  $\eta^*$  und  $\eta_r$  miteinander zu vergleichen. Aus 5.2.2 wissen wir, dass bei polymeren Fluiden für  $\xi \rightarrow 0$  die Beziehung  $\eta(\xi \rightarrow 0) = \eta_{\infty} + 1/2K_1\tau$  gilt. Wie man durch Einsetzen der angegebenen elastischen Parameter und Zeiten leicht zeigen kann, gilt diese Beziehung in der Gestalt

$$\eta_r(\xi \rightarrow 0) = \frac{1}{2}K\tilde{\tau} \quad (8.43)$$

uneingeschränkt auch für Ferrofluide. Etwas problematischer ist eine Übertragung der Cox-Merz-Regel. In 6.5.1 haben wir festgestellt, dass die Gültigkeit dieser empirischen Relation daran gekoppelt ist, dass die Parameter die Bedingung  $2\eta_{\infty} \ll K_1\tau$  erfüllen. Während die Beziehung in polymeren Fluiden grundsätzlich gut erfüllt ist, kann in einem Ferrofluid durchaus  $\eta_1 > 1/2K\tilde{\tau} = \eta_r$  sein, wie man anhand von Messungen leicht sieht [62]. Daher spielt  $\eta_1$  auch bei sehr kleinen Scherraten quantitativ eine große Rolle, so dass eine eingehendere Diskussion der Cox-Merz-Regel hier nicht sinnvoll ist.

### 8.3 Elongationsströmungen

Um einen Vergleich mit den Resultaten der polymeren Fluide zu ermöglichen, betrachten wir auch hier wieder die in 2.3 vorgestellte rotationssymmetrische Elongationsströmung, die durch das Geschwindigkeitsfeld

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} -1/2\dot{\epsilon}x \\ -1/2\dot{\epsilon}y \\ \dot{\epsilon}z \end{pmatrix} \quad (8.44)$$

gegeben ist. Wir interessieren uns nur für stationäre Strömungen, daher ist  $\dot{\epsilon}$  zeitunabhängig. Das Besondere an einer Elongationsströmung ist, dass die Vortizität  $\Omega_i$  verschwindet. Daher koppelt die Magnetisierung gemäß Gleichung 8.3 nur über den Term  $\lambda_2 M_j A_{ij}$  an das Geschwindigkeitsfeld. Für  $\lambda_2 = 0$  kann also die Magnetisierung nicht mit der Strömung wechselwirken, und das Ferrofluid verhält sich selbst

mit einem äußeren Feld Newtonsch. Umgekehrt ausgedrückt führt dann offensichtlich die Kettenbildung in der Suspension, verbunden mit einem  $\lambda_2 \neq 0$ , dazu, dass nicht-Newtonsches Verhalten in einer Elongationsströmung auftritt [67]. Die nicht-verschwindenden Komponenten von  $A_{ij}$  sind  $A_{xx} = A_{yy} = -1/2 \dot{\epsilon}$  und  $A_{zz} = \dot{\epsilon}$ , die Bewegungsgleichungen der  $M_i$ , Gl.(8.3), lauten damit für eine stationäre Strömung

$$(2 + \lambda_2 \zeta) M_x = 2\chi H_x, \quad (8.45)$$

$$(2 + \lambda_2 \zeta) M_y = 2\chi H_y, \quad (8.46)$$

$$(1 - \lambda_2 \zeta) M_z = \chi H_z, \quad (8.47)$$

wobei wir die Notation  $\zeta = \dot{\epsilon}\tau$  von früher übernehmen. Man sieht sofort, dass für  $\lambda_2 = 0$  die Magnetisierung der Gleichgewichtsmagnetisierung entspricht. Da außerdem  $A_{ij}$  diagonal ist, können nur die korrespondierenden Komponenten von  $M_i$  und  $H_i$  aneinander koppeln.

In diesem Abschnitt interessieren wir uns für zwei verschiedene Feldgeometrien: Zum einen betrachten wir ein Feld, das parallel zur Symmetrie-, also der  $z$ -Achse anliegt, und zum anderem ein Feld, das in der  $x$ - $y$ -Ebene wirkt und damit die Rotationssymmetrie bricht (vgl. Abb.2.2). Bei den Scherbeispielen sind wir so vorgegangen, dass wir die Felder außerhalb des Ferrofluids festgelegt und dann aus den Randbedingungen die Felder innerhalb der Flüssigkeit bestimmt haben. Hier jedoch haben wir keine Informationen über die Geometrie des Gefäßes, was nicht zuletzt daran liegt, dass wir uns nicht auf einen konkreten Versuchsaufbau beziehen können. Da wir aber ohnehin unsere Resultate an dieser Stelle nicht mit quantitativen Messergebnissen vergleichen können, geben wir die Gestalt des  $H$ -Feldes *im* Ferrofluid vor und brauchen so keine Randbedingungen zu berücksichtigen. Für die beiden Fälle schreiben wir also

$$\mathbf{H}^{\parallel} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H_0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}^{\perp} = \begin{pmatrix} H_0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (8.48)$$

Das zur Symmetrieachse senkrechte Feld haben wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit entlang der  $x$ -Achse gewählt. Es bricht zwar die Rotationssymmetrie des Systems, wir wollen aber der Einfachheit halber annehmen, dass sich das Geschwindigkeitsprofil der Strömung dadurch nicht ändert. Die anderen beiden Felder haben wegen  $B_i = H_i + M_i$  jeweils die Form

$$\mathbf{B}^{\parallel} = \begin{pmatrix} M_x^{\parallel} \\ M_y^{\parallel} \\ H_0 + M_z^{\parallel} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}^{\parallel} = \begin{pmatrix} M_x^{\parallel} \\ M_y^{\parallel} \\ M_z^{\parallel} \end{pmatrix} \quad (8.49)$$

und

$$\mathbf{B}^{\perp} = \begin{pmatrix} H_0 + M_x^{\perp} \\ M_y^{\perp} \\ M_z^{\perp} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}^{\perp} = \begin{pmatrix} M_x^{\perp} \\ M_y^{\perp} \\ M_z^{\perp} \end{pmatrix}. \quad (8.50)$$

Aus den Bewegungsgleichungen (8.45)-(8.47) folgt sofort, dass nur die Komponenten der Magnetisierung verschieden von Null sind, für deren Richtung eine  $H$ -Komponente existiert. Das bedeutet, dass  $M_x^\parallel = M_y^\parallel = M_y^\perp = M_z^\perp = 0$  sind und damit nur

$$M_z^\parallel = \frac{\chi H_0}{1 - \lambda_2 \zeta}, \quad (8.51)$$

$$M_x^\perp = \frac{2\chi H_0}{2 + \lambda_2 \zeta} \quad (8.52)$$

beitragen. Beide Lösungen besitzen eine Singularität, und zwar an den Stellen  $\zeta^\parallel = \lambda_2^{-1}$  und  $\zeta^\perp = -2\lambda_2^{-1}$ . Da aber die Magnetisierung maximal so groß sein kann wie die zugehörige Sättigungsmagnetisierung, ist dieses Ergebnis eine Konsequenz der Linearisierung von  $h_i$  und nur für nicht allzu große  $M_i$  gültig.

Zur Behandlung der experimentell relevanten Größen wollen wir die Normalspannungsdifferenzen und letztendlich die Dehnviskositäten bestimmen. Dabei definieren wir die Differenzen wiederum so, dass sie bei  $\dot{\epsilon} \rightarrow 0$  verschwinden und müssen dazu eventuell statische magnetische Beiträge abziehen. Für das parallele  $H$ -Feld ergibt sich aus Gl.(8.4)

$$\begin{aligned} (\sigma_{zz}^\parallel(\dot{\epsilon}) - \sigma_{xx}^\parallel(\dot{\epsilon})) - (\sigma_{zz}^\parallel(0) - \sigma_{xx}^\parallel(0)) \\ = -3\eta_1 + \chi H_0^2 - \frac{\lambda_2}{\chi} (M_z^\parallel)^2 - (1 - \lambda_2) H_0 M_z^\parallel, \end{aligned} \quad (8.53)$$

$$(\sigma_{yy}^\parallel(\dot{\epsilon}) - \sigma_{xx}^\parallel(\dot{\epsilon})) - (\sigma_{yy}^\parallel(0) - \sigma_{xx}^\parallel(0)) = 0. \quad (8.54)$$

Aufgrund der Symmetrie ist nur die erste Differenz verschieden von Null. Bei der gebrochenen Symmetrie sieht die Situation etwas anders aus:

$$\begin{aligned} (\sigma_{zz}^\perp(\dot{\epsilon}) - \sigma_{xx}^\perp(\dot{\epsilon})) - (\sigma_{zz}^\perp(0) - \sigma_{xx}^\perp(0)) \\ = -3\eta_1 - \chi H_0^2 + \frac{\lambda_2}{\chi} (M_x^\perp)^2 + (1 - \lambda_2) H_0 M_x^\perp \end{aligned} \quad (8.55)$$

$$\begin{aligned} (\sigma_{yy}^\perp(\dot{\epsilon}) - \sigma_{xx}^\perp(\dot{\epsilon})) - (\sigma_{yy}^\perp(0) - \sigma_{xx}^\perp(0)) \\ = -\chi H_0^2 + \frac{\lambda_2}{\chi} (M_x^\perp)^2 + (1 - \lambda_2) H_0 M_x^\perp \end{aligned} \quad (8.56)$$

Es sind hier auch die Normalspannungen in  $x$ - und  $y$ -Richtung unterschiedlich. Die beiden Differenzen unterscheiden sich allerdings nur um  $-3\eta_1\dot{\epsilon}$ , so dass es ausreicht, nur  $(\sigma_{zz}^\perp(\dot{\epsilon}) - \sigma_{xx}^\perp(\dot{\epsilon})) - (\sigma_{zz}^\perp(0) - \sigma_{xx}^\perp(0))$  zu diskutieren.

Die Dehn- oder Trouton-Viskosität  $\bar{\eta} = -[(\sigma_{zz}(\dot{\epsilon}) - \sigma_{xx}(\dot{\epsilon})) - (\sigma_{zz}(0) - \sigma_{xx}(0))]/\dot{\epsilon}$  lässt sich mit den obigen Zwischenergebnissen leicht bestimmen. Wir drücken sie,

analog zu den  $\eta_r$ , in der reduzierten Form  $\bar{\eta}_r = \bar{\eta} - 3\eta_1$  aus:

$$\bar{\eta}_r^{\parallel} = \frac{(1 + \lambda_2 - \lambda_2\zeta) \lambda_2 \tau}{(1 - \lambda_2\zeta)^2} \chi H_0^2 \quad (8.57)$$

$$\bar{\eta}_r^{\perp} = \frac{[2(1 + \lambda_2) + \lambda_2\zeta] \lambda_2 \tau}{(2 + \lambda_2\zeta)^2} \chi H_0^2 \quad (8.58)$$

Zunächst fällt auf, dass sich die Singularitäten der Magnetisierungen auch auf die  $\bar{\eta}_r$  auswirken. Im Bereich der zulässigen Elongationsraten sind beide Dehnviskositäten in einem endlichen Magnetfeld positiv, wir finden also auch hier eine Viskositäts-erhöhung. Wie bei der Scherviskosität nimmt die Viskositätserhöhung im Rahmen der Gültigkeit von  $M_i^{\text{eq}} = \chi H_i$  quadratisch in der Feldstärke zu. Ferner gibt es wie schon gesagt nur dann nicht-Newtonsche Beiträge, wenn  $\lambda_2 \neq 0$  ist. Im Grenzfall einer verschwindenden Elongationsrate sind

$$\bar{\eta}_r^{\parallel}(\zeta \rightarrow 0) = (1 + \lambda_2) \lambda_2 \tau \chi H_0^2, \quad (8.59)$$

$$\bar{\eta}_r^{\perp}(\zeta \rightarrow 0) = \frac{1}{2} (1 + \lambda_2) \lambda_2 \tau \chi H_0^2. \quad (8.60)$$

Beide Fälle unterscheiden sich um einen Faktor zwei. Die  $\bar{\eta}_r(\zeta \rightarrow 0)$  sind umso größer, je größer  $\lambda_2$  ist. Bei Newtonschen und polymeren Fluiden ist uns die Eigenschaft begegnet, dass für  $\xi, \zeta \rightarrow 0$  die Beziehung  $\bar{\eta} = 3\eta$  gilt. Dieses Verhalten lässt sich offensichtlich nicht auf Ferrofluide übertragen. Das liegt daran, dass die Scher- und Dehnviskositäten zusätzlich von der Orientierung des Magnetfeldes abhängen, was bewirkt, dass sich beide Strömungstypen noch zusätzlich unterscheiden.

Das Verhalten der Dehnviskositäten in Abhängigkeit von der Elongationsrate wird in Abbildung 8.8 deutlich. Beide Funktionen sind monoton und umso größer und steiler, je größer  $\lambda_2$  ist. Werfen wir zunächst einen Blick auf die uniaxiale Dehnströmung ( $\zeta > 0$ ). Liegt das Magnetfeld parallel zur Dehnungsachse an (Abb.8.8,

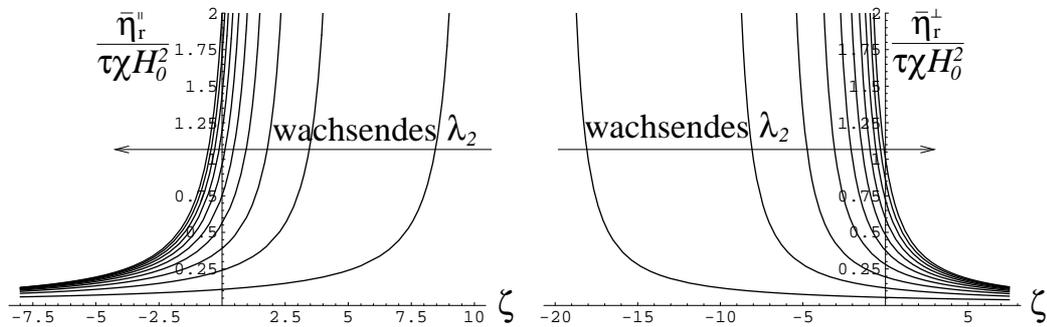


Abbildung 8.8: Die Dehnviskositäten  $\bar{\eta}^{\parallel}$  (linke Abbildung) und  $\bar{\eta}^{\perp}$  (rechte Abbildung) in Einheiten von  $\tau\chi H_0^2$  als Funktionen der dimensionslosen Elongationsrate  $\zeta$ .  $\lambda_2$  variiert von 0.1 bis 0.9 in 0.1er-Schritten.

links), dann wird die Trouton-Viskosität umso höher, je größer die Elongationsrate ist; offensichtlich wird die Strömung durch das Feld in diesem Fall behindert. Bei einem senkrechten Feld (Abb.8.8, rechts) hingegen nimmt  $\bar{\eta}^\perp$  mit wachsendem  $\dot{\epsilon}$  ab und konvergiert gegen Null. Für eine biaxiale Dehnung ( $\zeta < 0$ ) kehrt sich das Verhalten genau um: Nun wächst  $\bar{\eta}^\perp$  mit steigendem Betrag der Elongationsrate, während  $\bar{\eta}^\parallel$  gegen Null strebt. Wir können also insgesamt festhalten, dass das Magnetfeld eine Dehnung entlang der Feldrichtung viel stärker behindert als eine Dehnung senkrecht zur Feldorientierung.

Nur kurz wollen wir noch auf den Fall eingehen, dass das Magnetfeld im Fluid schräg zur  $z$ -Achse orientiert ist. Wenn das Feld sowohl eine  $x$ - als auch eine  $z$ -Komponente besitzt, dann besitzt die Magnetisierung zwei Singularitäten, und die stationäre Elongationsrate kann nur Werte im Intervall  $-2\lambda_2^{-1} < \zeta < \lambda_2^{-1}$  annehmen. Diese Eigenschaft überträgt sich auch auf die Trouton-Viskosität, so dass das qualitative Verhalten dieser Größe stark an unser Resultat für Elongationsströmungen in polymeren Fluiden erinnert, siehe vor allem Abbildung 6.15.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die erstmalige Anwendung der hydrodynamischen Theorie polymerer Fluide auf verschiedene elementare Strömungstypen. Ziel ist es dabei, anhand eines Vergleichs der Ergebnisse mit experimentellen Befunden zu diskutieren, wie gut diese neue Theorie in der Lage ist, die Fließeigenschaften polymerer Fluide wiederzugeben. Außerdem werden bislang kaum untersuchte nicht-Newtonsche Strömungseigenschaften von Ferrofluiden mit Hilfe der Ferrofluid-dynamik diskutiert und mit den Eigenschaften von polymeren Fluiden verglichen.

Die hydrodynamische Standardprozedur ist ein rein makroskopisches Verfahren, mit dem Gleichungen für die Beschreibung kondensierter Materie im Grenzfall kleiner Wellenlängen und Frequenzen hergeleitet werden können. Dazu werden lediglich die irreversible Thermodynamik, Erhaltungssätze und Symmetrieargumente verwendet; Informationen über die mikroskopische Struktur der betrachteten Materie sind nicht nötig. Dieses Vorgehen ist daher einschränkender als die Verfahren, die zu den konstitutiven Modellen der Rheologie führen.

Die Grundidee für die hydrodynamische Beschreibung polymerer Fluide besteht darin, die lineare Viskoelastizität von polymeren Fluiden zu berücksichtigen. Da sich bei kleinen äußeren Störungen im Grenzfall hydrodynamisch großer Frequenzen eine solche Flüssigkeit wie ein elastischer Festkörper verhält, werden die Komponenten des elastischen Verzerrungstensors als Variablen mitgenommen. Andererseits verhält sich die Flüssigkeit bei kleinen Frequenzen wie ein Newtonsches Fluid, so dass zum einen die Variablen eines Newtonschen Fluids benötigt werden, und zum anderen der Verzerrungstensor relaxieren können muss, damit er in diesem Grenzfall keine Rolle spielt. Da das daraus hergeleitete Gleichungssystem noch zu allgemein ist, um es auf konkrete Beispiele anwenden zu können, vereinfachen wir es so stark, dass es mathematisch einfach zu handhaben ist und dennoch die Grundidee der Theorie enthält. Im Wesentlichen führt dieser Schritt zu einer Linearisierung des Relaxationsterms der Verzerrung. Da wir darüber hinaus für unsere Rechnungen die explizite Form der elastischen Energie benötigen, beschränken wir uns zunächst auf den Grenzfall

kleiner Verzerrungen und entwickeln die elastische Energie nach den Komponenten des Verzerrungstensors bis in die vierte Ordnung, um Nichtlinearitäten mitzunehmen. Auf diese Weise ergibt sich ein neues Modell mit fünf Materialparametern, im Einzelnen die Relaxationszeit der Verzerrung, drei elastische Konstanten und eine Viskositätskonstante.

Das wesentliche Ergebnis dieser Arbeit ist die Feststellung, dass das vereinfachte Modell in der Lage ist, alle elementaren charakteristischen Fließeigenschaften polymerer Fluide im Grenzfall kleiner Verzerrungen wiederzugeben. Wir können die Effekte demnach qualitativ allein dadurch erklären, dass in einem polymeren Fluid ein zeitlich relaxierendes elastisches Verzerrungsfeld existiert; entscheidend sind dabei zudem die nichtlinearen Beiträge zur elastischen Energie. Im Einzelnen befassen wir uns mit einfachen Scher- und Elongationsströmungen. Um die Theorie mit Experimenten vergleichen zu können, berechnen wir die charakteristischen Materialfunktionen des jeweils betrachteten Strömungstyps, da sie bei einem gegebenen Geschwindigkeitsprofil die Messgrößen sind. In einer ebenen Scherströmung gibt es davon drei, nämlich die Viskosität und den ersten und zweiten Normalspannungskoeffizienten. Bei einer stationären Scherströmung können wir mit unserem Modell die Scherverdünnung, d.h. die Abnahme der Viskosität mit der Scherrate, sowie die Existenz von Normalspannungsdifferenzen mit den richtigen Vorzeichen nachweisen. Es zeigt sich dabei, dass die Ergebnisse auch quantitativ richtig sind und dazu verwendet werden können, um im Vergleich mit Messdaten die Größenordnungen der Relaxationszeit (in etwa  $10^{-1} - 10^2$ s) und der elastischen Parameter (in etwa  $10 - 10^5$ Pa) zu bestimmen. Das zeitliche Verhalten der Viskosität und des ersten Normalspannungskoeffizienten bei einer relaxierenden und einer einsetzenden Scherströmung können wir ebenfalls korrekt wiedergeben; für eine ausführliche Diskussion des zweiten Normalspannungskoeffizienten fehlen leider die entsprechenden Messkurven. Als Bedingungen für die richtige Beschreibung all dieser Effekte ergeben sich eine Reihe von Einschränkungen für die elastischen Parameter, die jedoch alle konsistent erfüllt werden können. Weiterhin erhalten wir bei einer oszillierenden Scherströmung das richtige Verhalten der komplexen Viskosität und können darüber hinaus auch die charakteristischen Eigenschaften der ersten Normalspannungsdifferenz reproduzieren. Auch bei der Beschreibung von Deformationseffekten an freien Oberflächen haben wir Erfolg: Der Weissenberg-Effekt, d.h. das Klettern einer polymeren Flüssigkeit an einem rotierenden Stab, kann im Grenzfall kleiner Drehgeschwindigkeiten ebenso wiedergegeben werden wie die Wölbung der freien Oberfläche bei einer Strömung durch einen geneigten Kanal. Dabei finden wir zudem die bekannten Bedingungen wieder, die die Probe erfüllen muss, damit diese Effekte beobachtbar sind. Bei rotationssymmetrischen Elongationsströmungen spielt nur eine Materialfunktion eine Rolle, die so genannte Dehnviskosität. Für eine uniaxiale stationäre Scherströmung finden wir den in vielen Proben beobachteten Anstieg der Dehnviskosität wieder; der ebenso beobachtete Abfall kann dann wiedergegeben

werden, wenn die elastischen Parameter die Bedingung für den Weissenberg-Effekt nicht erfüllen. Für eine biaxiale stationäre Elongationsströmung ergibt sich das aus Experimenten bekannte Minimum in der Dehnviskosität. Auch die Diskussion einer einsetzenden Elongationsströmung ergibt letztendlich ein konsistentes Bild.

Um das Strömungsverhalten bei großen Scher- und Elongationsraten beschreiben zu können, benötigt man einen allgemeineren expliziten Ausdruck für die elastische Energie. Die Tatsache, dass dieser Ausdruck stark von der Art der jeweiligen Probe abhängt und zudem in der Regel nicht bekannt ist, macht eine solche Diskussion sehr schwierig. Um dennoch einige Aussagen treffen zu können, konstruieren wir in dieser Arbeit einen neuen Energieausdruck, der sich an bekannte Energieformeln aus der nichtlinearen Elastizitätstheorie anlehnt, im Grenzfall kleiner Verzerrungen die vorangegangenen Ergebnisse aus der Entwicklung reproduziert und zudem thermodynamische Stabilitätskriterien erfüllt. Das Modell, das wir auf diese Weise erhalten, enthält nur noch vier Materialparameter, da sich die Anzahl der elastischen Konstanten von drei auf zwei reduziert, ohne dass das Modell im Grenzfall kleiner Verzerrungen in seiner Aussagekraft eingeschränkt wird. Allerdings sind mit den so erhaltenen neuen Gleichungen für die Spannungen bei großen Verzerrungen nur qualitative Aussagen möglich. Ein erneuter Blick auf die stationäre Scherströmung zeigt, dass die typischen Messkurven der Viskosität und die Normalspannungskoeffizienten als Funktionen der Scherraten nun über Größenordnungen hinweg richtig wiedergegeben werden. Einen weiteren großen Erfolg mit diesem Modell erzielen wir beim Einsetzen einer Scherströmung, da wir den Overshoot im Zeitverhalten der Viskosität und der Normalspannungskoeffizienten bei großen Scherraten qualitativ reproduzieren können. Außerdem sind wir in der Lage, den Effekt des „strain hardening“, das heißt den starken Anstieg der Dehnviskosität einer uniaxialen und biaxialen Elongationsströmung mit der Zeit, den man bei großen Elongationsraten beobachtet, zu beschreiben. Als letzten Test der hydrodynamischen Theorie analysieren wir einige bekannte empirische Relationen zwischen verschiedenen Materialfunktionen und stellen fest, dass sie von unserem Modell überwiegend sehr gut wiedergegeben werden.

Es gibt neben allen Erfolgen jedoch auch Phänomene bei großen Scher- und Elongationsraten, die nicht richtig wiedergegeben werden können. Bei einer relaxierenden Scherströmung sind wir nicht in der Lage zu zeigen, dass die Viskosität umso schneller relaxiert, je größer die Scherrate ist, außerdem sind die Viskosität und der erste Normalspannungskoeffizient entgegen jeder Beobachtung zu jedem Zeitpunkt gleich groß, wenn man sie auf ihre stationären Werte normiert. Ein weiteres nicht zufrieden stellendes Resultat ist der starke Anstieg der Dehnviskosität bei einer uniaxialen Elongationsströmung. Ein nahe liegender Grund für diese Abweichungen ist, dass bei diesen Effekten die lineare Relaxation der Verzerrung eine zu starke Vereinfachung darstellt. Es wäre daher interessant, für den Relaxationsterm in der Bewegungsgleichung der Verzerrung die allgemeine Form, die linear in

der konjugierten Variable des Verzerrungstensors ist, zu verwenden. Da der Verzerrungstensor dann auch von der expliziten Form der elastischen Energie abhängt, ist eine solche Betrachtung deutlich komplizierter und nur noch numerisch zu bewerkstelligen. Abschließend lässt sich allerdings sagen, dass die hydrodynamische Theorie polymerer Fluide die elementaren Strömungseffekte sehr gut wiedergeben kann und auf ein solides physikalisches Fundament stellt.

Im zweiten Teil der Arbeit befassen wir uns mit nicht-Newtonschen Fließeigenschaften von Ferrofluiden in äußeren Magnetfeldern. Die hydrodynamische Theorie der Ferrofluide enthält gegenüber der Hydrodynamik Newtonscher Fluide im Wesentlichen als neue Variablen die magnetische Flussdichte und die Magnetisierung, die wie zuvor die Verzerrung eine relaxierende Größe ist. Obwohl diese Eigenschaft auch in anderen Theorien berücksichtigt wird, liefert die hydrodynamische Standardprozedur neue, bislang unbekannte Kopplungsterme sowohl in der Bewegungsgleichung der Magnetisierung als auch im Spannungstensor. Am bemerkenswertesten dabei ist die Kopplung zwischen der Magnetisierung und dem symmetrischen Anteil des Geschwindigkeitsgradienten, die auf natürliche Weise den Effekt der Kettenbildung der magnetischen Partikel im Fluid in die Theorie einbringt. Der für diese Arbeit interessante Aspekt der Theorie ist die Tatsache, dass sie in der Lage ist, das in äußeren Magnetfeldern auftretende nicht-Newtonsche Verhalten von Ferrofluiden zu beschreiben. So kann beispielsweise die auch bei Ferrofluiden beobachtete Scherverdünnung wiedergegeben werden. Um diesen Aspekt zu vertiefen, berechnen wir weitere, bislang experimentell kaum untersuchte Materialfunktionen von Ferrofluiden und vergleichen die Ergebnisse mit den zuvor bestimmten Materialfunktionen polymerer Fluide. Um diese Diskussion einfach zu halten, verwenden wir dabei die Näherung, dass die Gleichgewichtsmagnetisierung linear im Magnetfeld ist und ignorieren damit Sättigungseffekte.

Besonders ausführlich widmen wir uns der stationären Scherströmung zwischen zwei parallelen Platten. Um den Einfluss der Magnetfeldorientierung auf das Fließverhalten zu diskutieren, betrachten wir zwei unterschiedliche Geometrien: Zum einen steht das Magnetfeld außerhalb der Flüssigkeit senkrecht auf den Platten, zum anderen liegt es parallel zur Strömungsrichtung. Während das Verhalten der Viskosität im ersten Fall experimentell und hydrodynamisch bereits ausführlich diskutiert wurde, bietet der zweite Fall noch viele offene Fragen. Wir finden für beide Orientierungen Scherverdünnung und sagen zudem einen interessanten Unterschied zwischen den beiden Fällen voraus: Gibt es im Ferrofluid keine Kettenbildung, dann ist die Viskosität im parallelen Feld größer als im senkrechten; in stark kettenbildenden Flüssigkeiten hingegen ist die Viskosität im senkrechten Feld größer. Ein experimenteller Nachweis dieses Effekts wäre eine weitere Bestätigung für die Bedeutung der Kopplung zwischen der Magnetisierung und des symmetrischen Geschwindigkeitsgradienten. Zudem berechnen wir für beide Orientierungen erstmals die beiden Normalspannungskoeffizienten, die bislang experimentell nur nachgewiesen, aber nicht

direkt gemessen werden konnten. Dabei stellen wir fest, dass sich die Koeffizienten bei verschiedenen Feldkonstellationen stellenweise qualitativ stark voneinander unterscheiden. Außerdem haben sie in der Regel das entgegengesetzte Vorzeichen zu den entsprechenden Größen in einem polymeren Fluid. Mit denselben Feldgeometrien betrachten wir auch oszillierende Scherströmungen. Dabei stellen wir fest, dass wie bei polymeren Fluiden linear viskoelastisches Verhalten auftritt. Es lassen sich somit elastische Konstanten definieren, die von der Magnetfeldstärke, aber auch von der Feldrichtung abhängen. Außerdem zeigt sich, dass auch die charakteristische Zeitskala von der Richtung abhängt. Zuletzt betrachten wir die stationäre Elongationsströmung und stellen fest, dass wir nur dann ein nicht-Newtonsches Verhalten erhalten, wenn das Fluid Ketten bildet und die Magnetisierung wiederum an den symmetrischen Geschwindigkeitsgradienten koppelt. Das Verhalten der Dehnungsviskosität erinnert bei einem schräg zur Symmetrieachse anliegenden Magnetfeld stark an das Resultat bei einem polymeren Fluid.

Da der überwiegende Teil der Materialfunktionen noch nicht gemessen werden konnte, ist die hier genutzte Näherung für einen ersten Eindruck völlig ausreichend. Will man allerdings quantitativer vorgehen, dann muss man die Sättigung der Magnetisierung und darüber hinaus die Polydispersität der magnetischen Partikel im Fluid berücksichtigen. Zusammenfassend können wir sagen, dass die hydrodynamische Theorie von Ferrofluiden einige interessante Effekte beim nicht-Newtonschen Strömungsverhalten vorhersagt, deren experimentelle Auswertung das Verständnis dieses interessanten Flüssigkeitstyps weiter vergrößern kann.

# Anhang A

## Der Einfluss der Kopplungsterme

In Abschnitt 5.1 haben wir zur Vereinfachung die Kreuzkopplungsterme in den Strömen  $\sigma_{ij}^D$  und  $X_{ij}^D$  vernachlässigt. Wir wollen hier an zwei konkreten Beispielen diskutieren, welche Auswirkungen die Berücksichtigung dieser Beiträge mit sich bringt und damit untermauern, dass es berechtigt ist, in den qualitativen Diskussionen dieser Arbeit die Kreuzkopplung wegzulassen.

Setzen wir  $\beta_1$  und  $\beta_2$  als endlich voraus, dann ändern sich die Bewegungsgleichungen für  $U_{ij}$  und der Spannungstensor  $\sigma_{ij}$  wie folgt:

$$\dot{U}_{ij}^0 + v_k \nabla_k U_{ij}^0 - (1 + 2\beta_1) A_{ij} + [U_{kj} \nabla_i v_k + U_{ik} \nabla_j v_k]_0 = -\frac{1}{\tau} U_{ij}^0 \quad (\text{A.1})$$

$$\sigma_{ij} = (P - \beta_2 \psi_{kk}) \delta_{ij} - 2\eta_\infty A_{ij} - (1 + 2\beta_1) \psi_{ij} + U_{ik} \psi_{kj} + \psi_{ik} U_{kj} \quad (\text{A.2})$$

Während  $\beta_2$  nur den Druck modifiziert und damit uninteressant ist, hat  $\beta_1$  einen Einfluss auf die Form der Gleichungen. Mit  $\beta_1$  kommen keine neuen Terme hinzu, es werden jedoch bislang parameterfreie Beiträge modifiziert. Der elastische Spannungstensor hat jetzt die Form  $\sigma_{ij}^{\text{ela}} = -(1 + 2\beta_1) \psi_{ij} + U_{ik} \psi_{kj} + \psi_{ik} U_{kj}$ . Wiederholen wir mit ihm die Betrachtung in Abschnitt 6.1, dann finden wir erstaunlicherweise erneut die Beziehung

$$\frac{\sigma_{xx}^{\text{ela}} - \sigma_{yy}^{\text{ela}}}{\sigma_{xy}^{\text{ela}}} = \frac{U_{xx} - U_{yy}}{U_{xy}}, \quad (\text{A.3})$$

$\beta_1$  hat demnach keinen Einfluss auf diesen Ausdruck. Die einzelnen Größen hängen aber sehr wohl von  $\beta_1$  ab.

Im Folgenden konzentrieren wir uns auf die ebene Scherströmung. Die Bewegungsgleichungen (5.31)-(5.33) lauten nun

$$\left( \dot{U}_{xx} - \dot{U}_{yy} \right) + (U_{xx} - U_{yy}) = 2\xi U_{xy}, \quad (\text{A.4})$$

$$\dot{U}_{xy} + U_{xy} = \frac{1}{2} (1 + 2\beta_1) \xi - \xi U_{xx}, \quad (\text{A.5})$$

$$U_{xx} + U_{yy} = 2 \left( U_{xx} U_{yy} - U_{xy}^2 \right). \quad (\text{A.6})$$

Als erstes Beispiel betrachten wir die stationäre Scherströmung. Für die Dehnungskoeffizienten ergibt sich aus (A.4)-(A.6)

$$\lambda_1 = \sqrt{\left(\sqrt{1 + \xi^2} - |\xi|\right) \left(\sqrt{1 + 4\beta_1^2 \xi^2} - 2\beta_1 |\xi|\right)}, \quad (\text{A.7})$$

$$\lambda_2 = \sqrt{\left(\sqrt{1 + \xi^2} + |\xi|\right) \left(\sqrt{1 + 4\beta_1^2 \xi^2} + 2\beta_1 |\xi|\right)}, \quad (\text{A.8})$$

der Orientierungswinkel  $\phi$  bleibt gegenüber Gl.(5.43) unverändert. Insgesamt ist die Verzerrung nun keine universelle Funktion von  $\xi$  mehr, sondern wird zusätzlich vom Materialparameter  $\beta_1$  beeinflusst. Am prinzipiellen Verhalten von  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  ändert das jedoch nichts; nach wie vor sind die Dehnungskoeffizienten monotone Funktionen der Scherrate. Für eine qualitative Diskussion ist daher ein  $\beta_1 \neq 0$  nicht zwingend erforderlich.

Das zweite Beispiel bezieht sich auf die relaxierende Scherströmung bei großen Scherraten (vgl. die Abschnitte 5.2.3 und 6.3.2). In 6.3.2 haben wir gesehen, dass aufgrund der Beziehung  $N_1^- = 2\xi_0 \sigma_{xy}^-$  das Relaxationsverhalten qualitativ nicht richtig beschrieben wird (vgl. Gl.(6.59)); dieser Fehler kann nur durch eine Verallgemeinerung der Bewegungsgleichung für  $U_{ij}$  behoben werden. Daher ist es nahe liegend, sich zu fragen, ob ein  $\beta_1 \neq 0$  dieses Problem korrigieren kann. Um das zu überprüfen, müssen wir wegen Gl.(A.3) zeigen, dass für ein endliches  $\beta_1$  die Beziehung  $(U_{xx} - U_{yy})/U_{xy} = 2\xi_0$  bei einer relaxierenden Scherströmung nicht mehr erfüllt wird. Lösen wir das Gleichungssystem (A.4)-(A.6) analog zum Vorgehen in Abschnitt 5.2.3, dann finden wir jedoch

$$U_{xx} - U_{yy} = \left(2\beta_1 + \sqrt{\frac{1 + 4\beta_1^2 \xi_0^2}{1 + \xi_0^2}}\right) \xi_0^2 e^{-d}, \quad (\text{A.9})$$

$$U_{xy} = \left(\beta_1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1 + 4\beta_1^2 \xi_0^2}{1 + \xi_0^2}}\right) \xi_0 e^{-d}, \quad (\text{A.10})$$

so dass die Beziehung, die wir eigentlich widerlegen wollen, erfüllt wird. Deshalb lässt sich das oben beschriebene Problem nicht durch die Berücksichtigung der Kreuzkopplungsterme lösen, sondern anscheinend nur durch die Verwendung eines nichtlinearen Relaxationsterms in Gl.(A.1).

# Anhang B

## Umstrukturierung der Energieentwicklung

In Kapitel 6 haben wir für die Diskussion des Strömungsverhaltens bei großen Verzerrungen die Energiedichte  $\varepsilon_a^{\text{ela}}$  eingeführt. Wie schon erwähnt gibt es aber auch noch viele andere Möglichkeiten, eine allgemeine Energie zu konstruieren. Aus diesem Grund wollen wir zum Vergleich in diesem Anhang eine weitere Energiedichte einführen und diskutieren.

Die Grundidee, die wir hier für die Konstruktion einer Energiedichte verwenden, ist die Modifizierung der Entwicklung nach dem Verzerrungstensor. Wir wollen jetzt nicht nach den Eigenwerten  $U_i$ , sondern nach Größen, die Funktionen der  $U_i$  sind, entwickeln. Diese Funktionen sollen so beschaffen sein, dass sie das richtige qualitative Verhalten bei großen Verzerrungen wiedergeben. Bezeichnen wir die neuen Entwicklungsgrößen als  $\Lambda_i := \Lambda(\lambda_i)$  mit  $i = 1, 2, 3$ , dann hat eine allgemeine Entwicklung die folgende Gestalt:

$$\varepsilon_b^{\text{ela}} = \sum_{i,j,k} B_{ijk}^{(n)} \Lambda_1^i \Lambda_2^j \Lambda_3^k \quad \text{mit} \quad n = i + j + k \quad (\text{B.1})$$

Dabei lassen wir auch Kopplungsterme zwischen verschiedenen  $\Lambda_i$  zu. Die  $B_{ijk}^{(n)}$  sind die elastischen Parameter des Systems.

Wie sieht nun  $\Lambda$  konkret aus? Um eine geeignete Funktion zu finden, fordern wir, dass  $\Lambda$  die folgenden beiden Eigenschaften erfüllt:

- Da  $\Lambda_i$  in der Entwicklung den Eigenwert  $U_i$  ersetzt, soll gelten, dass in der führenden Ordnung  $\Lambda_i$  und  $U_i$  identisch sind:

$$\Lambda_i = U_i + \mathcal{O}(U_i^2) \quad (\text{B.2})$$

- $\Lambda_i$  soll in den Grenzfällen unendlich starker Dehnung ( $\lambda_i \rightarrow \infty$ ) und unendlich starker Kompression ( $\lambda_i \rightarrow 0$ ) divergieren.

Es gibt eine ganze Reihe von Funktionen, die diese beiden Bedingungen erfüllen können, wir konzentrieren uns allerdings nur auf eine, möglichst einfache Variante. Die Funktion, mit der wir hier arbeiten wollen, lautet

$$\Lambda_i = \frac{1}{2} \left( \lambda_i - \frac{1}{\lambda_i} \right) . \quad (\text{B.3})$$

Auch dieser Ansatz ist in einem gewissen Sinne von der Mooney-Energie, Gl.(6.22), motiviert.  $\varepsilon_M^{\text{ela}}$  lässt sich nämlich auch schreiben als [57]

$$\varepsilon_M^{\text{ela}} = \sum_{n=1}^3 \left[ \frac{1}{2} (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2) \left( \lambda_n - \frac{1}{\lambda_n} \right)^2 + \frac{1}{2} (\tilde{C}_1 - \tilde{C}_2) \left( \lambda_n^2 - \frac{1}{\lambda_n^2} \right) \right] . \quad (\text{B.4})$$

Wir nehmen also praktisch den ersten Term als Entwicklungsgröße her.

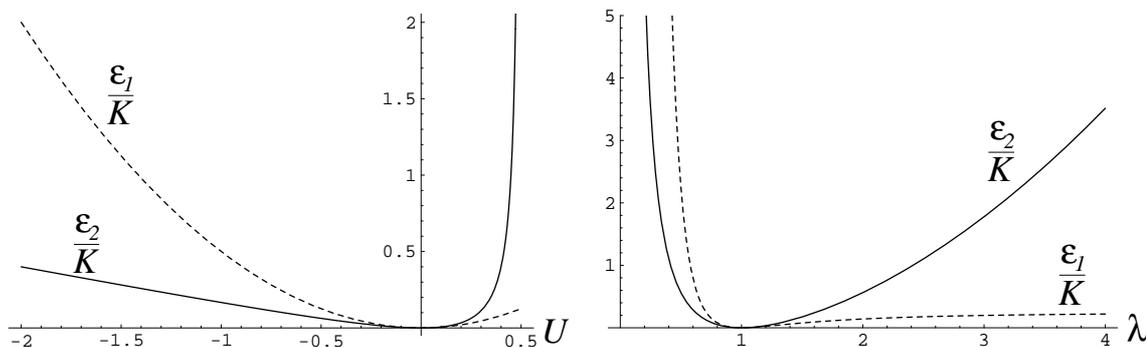


Abbildung B.1: Die Energien  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  als Funktionen von  $U$  (linke Abbildung) und  $\lambda$  (rechte Abbildung).

Um einen Eindruck zu bekommen, wie die Ersetzung von  $U_i$  durch  $\Lambda_i$  die Energie beeinflusst, werfen wir einen Blick auf das Verhalten der eindimensionalen, quadratischen Energiedichten

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2} K U^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = \frac{1}{2} K \Lambda^2 . \quad (\text{B.5})$$

$U$  darf in diesem Beispiel nicht mit der Abkürzung aus (5.19) verwechselt werden. In Abbildung B.1 werden  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  einander gegenübergestellt, jeweils als Funktion von  $U$  (links) und  $\lambda$  (rechts). Bei negativen  $U$  bzw.  $\lambda < 1$  verhalten sich beide Kurven qualitativ gleich, quantitativ wächst die Energie  $\varepsilon_2$  bei zunehmender Kompression allerdings langsamer als  $\varepsilon_1$ . Der entscheidende Unterschied wird deutlich, wenn wir uns der unendlich starken Dehnung mit  $U \rightarrow 1/2$  bzw.  $\lambda \rightarrow \infty$  nähern. Während  $\varepsilon_1$  an dieser Stelle gegen den endlichen Wert  $1/8 K$  konvergiert und sich damit unphysikalisch verhält, divergiert  $\varepsilon_2$ , so dass durch die Verwendung von  $\Lambda$  das Verhalten der Energie korrigiert wird.

Da wir dafür gesorgt haben, dass in führender Ordnung  $\Lambda_i = U_i$  ist, und wir die Energieentwicklung (6.21) bis in die vierte Ordnung diskutiert haben, ist es nur konsequent, Gl.(B.1) bis in die vierte Ordnung von  $\Lambda_i$ , also bis  $n = 4$  zu betrachten. Die Isotropie des Systems führt uns zu einem Energieausdruck mit neun elastischen Konstanten, und zwar mit zwei in der zweiten, drei in der dritten und vier in der vierten Ordnung. Da allerdings eine Entwicklung nach den  $U_i$  unter Berücksichtigung der Inkompressibilität auf Gleichung (6.21) zurückführen muss, lässt sich diese Anzahl deutlich reduzieren. Es stellt sich heraus, dass alle Beiträge jeweils einer Ordnung linear abhängig sind, es gibt daher pro Ordnung nur eine elastische Konstante. Mit dieser Vereinfachung können wir schließlich die Energiedichte aus Gl.(B.1) in der Form

$$\varepsilon_b^{\text{ela}} = \sum_{n=1}^3 \left[ \frac{1}{8} D_1 \left( \lambda_n - \frac{1}{\lambda_n} \right)^2 + \frac{1}{24} D_2 \left( \lambda_n - \frac{1}{\lambda_n} \right)^3 + \frac{1}{64} D_3 \left( \lambda_n - \frac{1}{\lambda_n} \right)^4 \right] \quad (\text{B.6})$$

hinschreiben. Damit im unverzerrten Zustand die Energie minimal ist, muss  $D_1 > 0$  sein, für das richtige qualitative Verhalten bei sehr großen Verzerrungen ist zudem  $D_3 > 0$  erforderlich. Die Ableitungen  $e_i^b$  haben die Form

$$e_i^b = \frac{1}{4} \left[ D_1 + \frac{1}{2} D_2 \left( \lambda_i - \frac{1}{\lambda_i} \right) + \frac{1}{4} D_3 \left( \lambda_i - \frac{1}{\lambda_i} \right)^2 \right] \left( \lambda_i - \frac{1}{\lambda_i^3} \right). \quad (\text{B.7})$$

Aus dem Vergleich mit der Entwicklung kann man den Zusammenhang der  $K_i$  mit den  $D_i$  herstellen:

$$D_1 = K_1 \quad (\text{B.8})$$

$$D_2 = K_2 - 3K_1 \quad (\text{B.9})$$

$$D_3 = 4K_1 - 4K_2 + K_3 \quad (\text{B.10})$$

Mit den typischen Werten von  $K_2 \approx 4.5K_1$  und  $K_3 \approx 15K_1$  folgt daraus  $D_2 \approx 1.5D_1$  und  $D_3 \approx D_1$ . Damit betragen die Koeffizienten der einzelnen Ordnungen von (B.6) in etwa  $1/8 D_1$ ,  $1/16 D_1$  und  $1/64 D_1$ , und wir sehen, dass die Entwicklungskoeffizienten nicht mehr mit der Ordnung stark ansteigen, sondern im Gegenteil sogar deutlich mit der Ordnung abnehmen. Daher ist unser Energieausdruck (B.6) in einem großen Bereich gültig als die bisher verwendete Energieentwicklung (6.21).

Aus den Bedingungen für  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  können wir folgende Einschränkungen für die Parameter  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_3$  herleiten:

- Bedingung für die Scherverdünnung ( $K_3 < 4K_2 - 2K_1$ ):  $D_3 < 2D_1$
- Bedingung für das richtige Vorzeichen von  $\Psi_1$  ( $K_1 > 0$ ):  $D_1 > 0$
- Bedingung für das richtige Vorzeichen von  $\Psi_2$  ( $K_2 < 5K_1$ ):  $D_2 < 2D_1$
- Bedingung für die richtige Relaxation ( $K_3 > 4K_2 - 4K_1$ ):  $D_3 > 0$
- Bedingung für den Weissenberg-Effekt ( $K_2 > 4K_1$ ):  $D_2 > D_1$

Das bedeutet insgesamt, dass  $D_2$  und  $D_3$  die Bedingungen

$$D_1 < D_2 < 2D_1 \quad (\text{B.11})$$

$$0 < D_3 < 2D_1 \quad (\text{B.12})$$

zu erfüllen haben, wobei  $D_1$  positiv ist. Daraus folgt, dass alle drei Parameter positiv sind.

Um die Materialfunktionen verschiedener Strömungen zu berechnen, kann man vorgehen wie in den Abschnitten 6.3 und 6.4 und entsprechend  $\varepsilon_a^{\text{ela}}$  durch  $\varepsilon_b^{\text{ela}}$  ersetzen. Zum Beispiel erhält man so für die Viskosität  $\eta$  in einer stationären Scherströmung

$$\eta = \eta_\infty + \frac{[2D_1 + D_3(\sqrt{1 + \xi^2} - 1)]\tau}{4\sqrt{1 + \xi^2}}. \quad (\text{B.13})$$

An der Lösung fällt auf, dass sie nicht von  $D_2$  abhängt. Für  $\xi = 0$  finden wir erwartungsgemäß für die „zero-shear-rate viscosity“  $\eta_0 = \eta_\infty + 1/2 D_1\tau$ , für  $\xi \rightarrow \infty$  konvergiert  $\eta$  gegen  $\eta_\infty + 1/4 D_3\tau$ . Da jedoch  $D_3$  in etwa so groß ist wie  $D_1$ , folgt daraus, dass diese Viskosität bei der Scherverdünnung nicht um Größenordnungen abfallen kann, sondern nur etwa um den Faktor zwei. Um diesen Mangel zu korrigieren, kann man  $D_3$  von vorne herein gleich Null setzen; dies hat allerdings die Konsequenz, dass auch  $D_2 = 0$  sein muss, damit die Stabilität der Energie gewährleistet ist. Wir haben daher die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten. Wir können zum einen mit  $D_3 \neq 0$  arbeiten, müssen dabei aber in Kauf nehmen, dass die Energiedichte  $\varepsilon_b^{\text{ela}}$  nur bei kleinen Scherraten anwendbar ist. Diese Variante ist nicht von großem Nutzen, da ihr Gültigkeitsbereich bereits im Wesentlichen von der Entwicklung nach  $U_i$  abgedeckt wird. Zum anderen können wir  $D_2 = D_3 = 0$  setzen und erhalten damit eine Energie mit nur einer elastischen Konstante, die das Verhalten der zweiten Normalspannungsdifferenz quantitativ nicht einmal mehr bei kleinen Scherraten wiedergeben kann. Das daraus resultierende Modell stellt also im Grenzfall kleiner Scherraten eine quantitative Verschlechterung dar, liefert aber andererseits beispielsweise für die Viskosität in einer stationären Scherströmung einen sehr einfachen, qualitativ richtigen Ausdruck:

$$\eta = \eta_\infty + \frac{D_1\tau}{2\sqrt{1 + \xi^2}} \quad (\text{B.14})$$

Mit dieser Viskosität wird bei Vernachlässigung von  $\eta_\infty$  die Cox-Merz-Regel sogar exakt erfüllt, wie man durch einen Vergleich mit Gl.(6.78) sieht. Insgesamt lässt sich aber klar feststellen, dass die Verwendung von  $\varepsilon_a^{\text{ela}}$  in Kapitel 6 die bessere Wahl ist, und das, obwohl  $\varepsilon_a^{\text{ela}}$  mit nur zwei elastischen Konstanten auskommt.

# Anhang C

## Gleichgewichtsmagnetisierungen in Ferrofluiden

Wollen wir die Bewegungsgleichung für die Magnetisierung (8.3) und den Spannungstensor (8.4) aus  $h_i = B_i^{\text{eq}} - B_i$  herleiten und mit dem Feld  $B_i$  formulieren, dann müssen wir zunächst  $B_i^{\text{eq}}$  bestimmen. In linearisierter Form gilt für die Gleichgewichtsmagnetisierung

$$M_i^{\text{eq}} = \tilde{\chi} B_i \quad \text{mit} \quad \tilde{\chi} = \frac{\chi}{1 + \chi}. \quad (\text{C.1})$$

In Abbildung 8.1 sehen wir, dass in einem strömenden Ferrofluid die drei Felder  $M_i$ ,  $B_i$  und  $H_i$  im Allgemeinen in verschiedene Richtungen zeigen. Das hat zur Folge, dass die Gleichgewichtsmagnetisierungen aus Gl.(8.1) und Gl.(C.1) verschieden groß und unterschiedlich orientiert sind; erst wenn die Magnetisierung relaxiert ist, sind beide  $M_i^{\text{eq}}$  identisch. Da beide Definitionen der Gleichgewichtsmagnetisierung physikalisch gleichwertig sind, muss man in einem Ferrofluid genau darauf achten, welche Definition von  $M_i^{\text{eq}}$  man heranzieht. Insgesamt darf es aber physikalisch keinen Unterschied machen, ob man die Bewegungsgleichungen über Gl.(8.1) oder Gl.(C.1) herleitet. Die einzige Stelle der Herleitung, an der man die Gleichgewichtsmagnetisierung benötigt, ist die Berechnung von  $h_i$ , wir müssen also nur zeigen, dass  $h_i$  in beiden Formulierungen gleich ist. Dazu bestimmen wir  $B_i^{\text{eq}}$ ,

$$B_i^{\text{eq}} = \frac{M_i}{\tilde{\chi}}, \quad (\text{C.2})$$

und erhalten damit für  $h_i$

$$h_i = \frac{M_i}{\tilde{\chi}} - B_i. \quad (\text{C.3})$$

Dieser Ausdruck stimmt mit  $h_i = M_i/\chi - H_i$  exakt überein, wovon man sich mit  $H_i = B_i - M_i$  und der Beziehung zwischen  $\chi$  und  $\tilde{\chi}$  aus Gl.(C.1) leicht überzeugen kann.

Um den scheinbaren Unterschied zwischen beiden Ansätzen noch etwas intensiver zu beleuchten, betrachten wir den Quasistrom  $X_i^D = -\alpha h_i$ , der die Relaxation der Magnetisierung beschreibt. Mit den Gleichungen (8.1) und (C.1) kann man ihn auf zwei Arten formulieren:

$$\left(X_H^D\right)_i = -\frac{M_i - (M_H^{\text{eq}})_i}{\tau_H} \quad \text{mit} \quad (M_H^{\text{eq}})_i = \chi H_i \quad \text{und} \quad \tau_H = \frac{\chi}{\alpha} \quad (\text{C.4})$$

$$\left(X_B^D\right)_i = -\frac{M_i - (M_B^{\text{eq}})_i}{\tau_B} \quad \text{mit} \quad (M_B^{\text{eq}})_i = \tilde{\chi} B_i \quad \text{und} \quad \tau_B = \frac{\tilde{\chi}}{\alpha} \quad (\text{C.5})$$

Auf dem ersten Blick scheinen die beiden Ausdrücke eine unterschiedliche Dynamik zu beschreiben, da die Magnetisierungen gegen unterschiedliche Gleichgewichtsmagnetisierungen streben. Da wir schon gezeigt haben, dass  $h_i$  eindeutig ist, müssen sie aber identisch sein. Man kann sich das leicht klarmachen: Zwar sind  $(M_H^{\text{eq}})_i$  und  $(M_B^{\text{eq}})_i$  im Allgemeinen verschieden, im Gleichgewicht, d.h. wenn  $M_i = M_i^{\text{eq}}$  gilt, aber identisch, so dass beide Ströme gegen denselben Gleichgewichtszustand streben. Außerdem wird im Nichtgleichgewicht der Unterschied zwischen  $(M_H^{\text{eq}})_i$  und  $(M_B^{\text{eq}})_i$  gerade durch die unterschiedlichen Relaxationszeiten abgefangen, was man leicht nachrechnen kann. Wie erwartet gilt also  $\left(X_H^D\right)_i = \left(X_B^D\right)_i$ .

# Literaturverzeichnis

- [1] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band VI: Hydrodynamik* (Akademie-Verlag Berlin, 1991)
- [2] R.I. Tanner, *Engineering Rheology* (Oxford University Press, New York, 2002)
- [3] R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol.1: Fluid Mechanics* (John Wiley, New York, 1987)
- [4] P.C. Martin, O. Parodi, P.S. Pershan, *Phys. Rev. A* **6**, 2401 (1972)
- [5] P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford University Press, New York, 1993)
- [6] H. Pleiner, H.R. Brand in A. Buka, L. Kramer (Hrsg.), *Pattern Formation in Liquid Crystals* (Springer-Verlag New York, 1996), S.15-69
- [7] I.M. Khalatnikov, *Introduction to the Theory of Superfluidity* (W.A. Benjamin, New York, 1965)
- [8] H. Temmen, H. Pleiner, M. Liu, H.R. Brand, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3228 (2000)
- [9] H. Pleiner, M. Liu, H.R. Brand, *Rheol. Acta* **39**, 560 (2000)
- [10] H.W. Müller, M. Liu, *Phys. Rev. E* **64**, 061405 (2001)
- [11] H.W. Müller, M. Liu in S. Odenbach (Hrsg.), *Ferrofluids - Magnetically Controllable Fluids and their Applications (Lecture Notes in Physics, Vol. 594)* (Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, 2003), S.112-123
- [12] E. Guyon, J.-P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamik* (Vieweg-Verlag Braunschweig/Wiesbaden, 1997)
- [13] P.M. Chaikin, T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997)

- [14] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik* (Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag München/Wien, 2004)
- [15] F.T. Trouton, *Proc. R. Soc.* **A77**, 426 (1906)
- [16] G. Strobl, *The Physics of Polymers* (Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, 1997)
- [17] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften* (WILEY-VCH Verlag Weinheim, 2001)
- [18] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 4: Anwendungen von Polymeren* (WILEY-VCH Verlag Weinheim, 2003)
- [19] W. Gleißle, *Rheol. Acta* **21**, 484 (1982)
- [20] K. Weissenberg, *Nature* **159**, 310 (1947)
- [21] F.H. Garner, A.H. Nissan, *Nature* **158**, 634 (1946)
- [22] R.I. Tanner, *Trans. Soc. Rheol.* **14**, 483 (1970)
- [23] S.M. Freeman, K. Weissenberg, *Nature* **161**, 324 (1948)
- [24] J.D. Huppler, E. Ashare, L.A. Holmes, *Trans. Soc. Rheol.* **11**, 159 (1967)
- [25] W.G. Pritchard, *Phil. Trans. Royal Soc. London* **A270**, 507 (1971)
- [26] E.B. Christiansen, W.R. Leppard, *Trans. Soc. Rheol.* **18**, 65 (1974)
- [27] J.D. Huppler, I.F. MacDonald, E. Ashare, T.W. Spriggs, R.B. Bird, L.A. Holmes, *Trans. Soc. Rheol.* **11**, 181 (1967)
- [28] W.R. Leppard, E.B. Christiansen, *AIChE J.* **21**, 999 (1975)
- [29] J. Meißner, *Pure & Appl. Chem.* **56**, 369 (1984)
- [30] J.M. Broadbent, A. Kaye, A.S. Lodge, D.G. Vale, *Nature* **217**, 55 (1968)
- [31] C.J.S. Petrie, *Elongational Flows* (Pitman London, 1979)
- [32] J. Meißner, *Rheol. Acta* **10**, 230 (1971)
- [33] J.M. Maerker, W.R. Schowalter, *Rheol. Acta* **13**, 627 (1974)
- [34] R.B. Bird, O. Hassager, R.C. Armstrong, C.F. Curtiss, *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol.2: Kinetic Theory* (John Wiley, New York, 1987)
- [35] J.G. Oldroyd, *Rheol. Acta* **1**, 337 (1958)

- [36] M. Doi, S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford University Press, New York, 1986)
- [37] J.G. Oldroyd, *Proc. Roy. Soc.* **A200**, 523 (1950)
- [38] J.G. Oldroyd, *Proc. Roy. Soc.* **A245**, 278 (1958)
- [39] A.S. Lodge, *Elastic Liquids* (Academic Press London/New York, 1964)
- [40] H.B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics* (John Wiley, New York, 1985)
- [41] S.R. De Groot, P. Mazur, *Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse* (Bibliographisches Institut Mannheim, 1969)
- [42] P. Kostädt, M. Liu, *Phys. Rev. E* **58**, 5535 (1998)
- [43] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band VII: Elastizitätstheorie* (Akademie-Verlag Berlin, 1989)
- [44] H. Temmen, Dissertation, Universität Hannover (Shaker, Aachen, 1997)
- [45] H. Pleiner, M. Liu, H.R. Brand, *Rheol. Acta* **43**, 502 (2004)
- [46] L.R.G. Treloar, *J. Polym. Sci.: Polymer Symposium* **48**, 107 (1974)
- [47] H.M. Laun, *Rheol. Acta* **17**, 1 (1978)
- [48] N. El Kissi, J.M. Piau, P. Attané, G. Turrel, *Rheol. Acta* **32**, 293 (1993)
- [49] W.P. Cox, E.H. Merz, *J. Polym. Sci.* **28**, 619 (1958)
- [50] D.D. Joseph, R.L. Fosdick, *Arch. Rational Mech. Anal.* **49**, 321 (1973)
- [51] M. Liu, K. Stierstadt, *The Thermodynamic Approach to Electromagnetic Dissipation and Forces*, 2005, siehe <http://solid13.tphys.physik.uni-tuebingen.de/liu/liu.htm>
- [52] D.D. Joseph, G.S. Beavers, R.L. Fosdick, *Arch. Rational Mech. Anal.* **49**, 381 (1973)
- [53] J. Serrin, *ZAMM* **39**, 295 (1959)
- [54] M.H. Wagner, S. Kheirandish, *J. Rheol.* **49**, 1317 (2005)
- [55] A.N. Gent, *J. Polymer Sci.: Polymer Symposium* **48**, 1 (1974)

- [56] R.S. Rivlin, *Phil. Trans. Royal Soc.* **A240**, 459 (1948)
- [57] M. Mooney, *J. Appl. Phys.* **11**, 582 (1940)
- [58] H. Janeschitz-Kriegl, *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence* (Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, 1983)
- [59] W. Gleißle in G. Astarita, G. Marrucci, L. Nicolais (Hrsg.), *Rheology, Vol. 2: Fluids* (Plenum Press New York, 1980), S.457-462
- [60] H.M. Laun, *J. Rheol.* **30**, 459 (1986)
- [61] P. Fischer, Dissertation, Universität Essen, 1995
- [62] S. Odenbach, *Magnetoviscous Effects in Ferrofluids (Lecture Notes in Physics, M 71)* (Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, 2002)
- [63] R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, New York, 1985)
- [64] S. Odenbach, *Physik in unserer Zeit* **32**, 122 (2001)
- [65] J.P. McTague, *J. Chem. Phys.* **51**, 133 (1969)
- [66] S. Odenbach, S. Thurm in S. Odenbach (Hrsg.), *Ferrofluids - Magnetically Controllable Fluids and their Applications (Lecture Notes in Physics, Vol. 594)* (Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, 2003), S.185-201
- [67] S. Odenbach, H.W. Müller, *J. Mag. Mag. Mat.* **289**, 242 (2005)
- [68] M.I. Shliomis, *Sov. Phys. Usp.* **17**, 153 (1974)
- [69] M.I. Shliomis in S. Odenbach (Hrsg.), *Ferrofluids - Magnetically Controllable Fluids and their Applications (Lecture Notes in Physics, Vol. 594)* (Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, 2003), S.85-111
- [70] M.I. Shliomis, *Phys. Rev. E* **67**, 43201 (2003)
- [71] M. Liu, *Physik Journal* **1** (12), 49 (2002)
- [72] M. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3580 (1993)
- [73] S. Lissek, H.W. Müller, M. Liu, *Hydrodynamic Maxwell Theory for Ferrofluids*, 2002, siehe  
<http://solid13.tphys.physik.uni-tuebingen.de/liu/liu.htm>
- [74] H.W. Müller, M. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 067201 (2002)

- [75] S. Odenbach, H.W. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 037202 (2002)
- [76] D. Hahn, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 2004
- [77] S. Mahle, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 2006

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Scherströmung zwischen parallelen Platten . . . . .	7
2.2	Rotationssymmetrische Elongationsströmung . . . . .	9
3.1	Aufbau einer Polymerkette am Beispiel Polyethylen . . . . .	13
3.2	Verschiedene Typen verzweigter Polymere . . . . .	14
3.3	Darstellung eines transienten Netzwerks . . . . .	14
3.4	Die Materialfunktionen $\eta'$ und $\eta''$ als Funktionen der Frequenz $\omega$ . . .	19
3.5	Prinzip eines Kegel-Platten-Rheometers . . . . .	20
3.6	Prinzip des Dehnungviskosimeters nach Meißner . . . . .	23
5.1	Deformation eines Quaders . . . . .	46
5.2	Darstellung der Verzerrung in einer Scherströmung . . . . .	50
5.3	Der Verzerrungstensor einer stationären Scherströmung . . . . .	53
5.4	Die Dehnungskoeffizienten und der Orientierungswinkel einer stationären Scherströmung . . . . .	54
5.5	Relaxationsverhalten der Dehnungskoeffizienten . . . . .	60
5.6	Relaxationsverhalten der Viskosität . . . . .	62
5.7	Relaxationsverhalten des zweiten Normalspannungskoeffizienten . . .	64
5.8	Einsetzverhalten der Dehnungskoeffizienten und des Orientierungswinkels . . . . .	67
5.9	Einsetzverhalten der Viskosität . . . . .	68
5.10	Einsetzverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten . . . . .	69
5.11	Einsetzverhalten des zweiten Normalspannungskoeffizienten . . . . .	70
5.12	Einsetzverhalten des Normalspannungsverhältnisses . . . . .	70
5.13	Frequenzabhängigkeit der Verzerrungsamplituden und Phasenwinkel .	73
5.14	Frequenzabhängigkeit der viskosen und elastischen Materialparameter	75
5.15	Prinzip des Weissenberg-Effekts . . . . .	79
5.16	Oberflächendeformation beim Weissenberg-Effekt . . . . .	80
5.17	Strömung durch einen geneigten Kanal . . . . .	88
5.18	Strömungsprofil in einem geneigten Kanal . . . . .	88
5.19	Oberflächendeformation in einem geneigten Kanal . . . . .	89

5.20	Der Verzerrungstensor einer stationären Elongationsströmung . . . . .	94
5.21	Die Dehnungskoeffizienten einer stationären Elongationsströmung . . .	95
5.22	Die Trouton-Viskosität bei kleinen Elongationsraten . . . . .	97
5.23	Einsetzverhalten der Dehnungskoeffizienten einer Elongationsströmung	98
5.24	Einsetzverhalten der Trouton-Viskosität . . . . .	99
6.1	Schematischer Verlauf der elastischen Energie . . . . .	104
6.2	Vergleich von Mooney- und modifizierter Mooney-Energie . . . . .	110
6.3	Darstellung der Scherverdünnung . . . . .	112
6.4	Darstellung des ersten Normalspannungskoeffizienten . . . . .	113
6.5	Darstellung des zweiten Normalspannungskoeffizienten . . . . .	114
6.6	Darstellung des Normalspannungsverhältnisses . . . . .	115
6.7	Relaxation der Viskosität bei großen Scherraten . . . . .	117
6.8	Relaxation des zweiten Normalspannungskoeffizienten bei großen Scher- raten . . . . .	118
6.9	Relaxation des Normalspannungsverhältnisses bei großen Scherraten .	119
6.10	Einsetzverhalten der Verzerrung bei großen Scherraten . . . . .	120
6.11	Einsetzverhalten der Viskosität bei großen Scherraten . . . . .	121
6.12	Einsetzverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten bei großen Scherraten . . . . .	121
6.13	Einsetzverhalten des zweiten Normalspannungskoeffizienten bei großen Scherraten . . . . .	122
6.14	Einsetzverhalten des Normalspannungsverhältnisses bei großen Scher- raten . . . . .	122
6.15	Darstellung der Trouton-Viskosität . . . . .	124
6.16	Einsetzverhalten der Dehnungsverhältnisse bei einer uniaxialen Dehn- strömung . . . . .	125
6.17	Einsetzverhalten der Dehnungsverhältnisse bei einer biaxialen Dehn- strömung . . . . .	126
6.18	Einsetzverhalten der Trouton-Viskosität bei großen Elongationsraten	127
6.19	Darstellung der Cox-Merz-Regel und der ersten Gleißle-Spiegelrelation	129
6.20	Darstellung der Modifikation der Cox-Merz-Regel . . . . .	130
6.21	Darstellung der zweiten Gleißle-Spiegelrelation . . . . .	131
6.22	Darstellung der Laun-Regel . . . . .	132
6.23	Darstellung der Yamamoto-Relation . . . . .	133
7.1	Struktur eines Ferrofluids . . . . .	135
7.2	Prinzip der Rotationsviskosität . . . . .	137
8.1	Magnetfeldkonstellationen in einer Scherströmung . . . . .	145
8.2	Scherverdünnung in Ferrofluiden . . . . .	148

8.3	Einfluss von $\chi$ und $\lambda_2$ auf die Scherverdünnung . . . . .	149
8.4	Vergleich der Viskositäten verschiedener Schergeometrien . . . . .	150
8.5	Erste Normalspannungskoeffizienten in Ferrofluiden . . . . .	152
8.6	Zweite Normalspannungskoeffizienten in Ferrofluiden . . . . .	153
8.7	Normalspannungsverhältnisse in Ferrofluiden . . . . .	154
8.8	Dehnaviskositäten in Ferrofluiden . . . . .	159
B.1	Vergleich der Entwicklungen von $\varepsilon^{\text{ela}}$ nach $U$ und $\Lambda$ . . . . .	169



# Vielen Dank!

Mein erster Dank geht natürlich an **Prof. Dr. Mario Liu**, der mir diese Doktorarbeit ermöglicht hat. Dabei bedanke ich mich insbesondere dafür, dass ich mich mit polymeren Flüssigkeiten beschäftigen konnte; es hat mich sehr fasziniert, in einer theoretischen Arbeit Effekte zu diskutieren, die sich zum Teil zuhause in der Küche beobachten lassen (siehe die Abbildung am Anfang). Auch für die Betreuung und das stets „offene Ohr“ bedanke ich mich herzlich. Besonders würdigen möchte ich, dass ich die Möglichkeit hatte, meine Arbeit auf der Rheologentagung in Vancouver vorstellen zu können.

Ohne einen funktionierenden Rechner ist man als Doktorand völlig verloren. Daher möchte ich **Michael Seifried** für seine außergewöhnliche Hilfsbereitschaft und seine Unterstützung bei meiner Einarbeitung in den Systembetreuerjob danken. Nicht unerwähnt bleiben soll an dieser Stelle auch **Jörg Tomes**, der mir mit seinen Computerkenntnissen das eine oder andere Mal weiterhelfen konnte.

Ein Dankeschön geht auch an **Prof. Dr. Nils Schopohl**, der es mir ermöglicht hat, als Systemadministrator viele praktische Erfahrungen jenseits der theoretischen Physik zu sammeln.

Das Salz in der Suppe bei einer solchen Arbeit ist natürlich die Arbeitsatmosphäre. Daher danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Liu und Schopohl für die schöne Zeit, die ich an der Uni Tübingen hatte. Besonders hervorheben möchte ich **Dorothea Hahn**, die mit ihrer erfrischenden Art viel „Leben in die Bude“ gebracht hat, und **Stefan Mahle**, mit dem ich einige gute Diskussionen über Ferrofluide führen konnte.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei **Ulrike Hagmann** für die tolle Unterstützung in den letzten Jahren bedanken (und für das Drehen des Holzstabs in der Abbildung am Anfang der Arbeit). Ein großer Dank geht ebenso an alle, die meine Zeit in Tübingen zu etwas Besonderem gemacht haben.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name: Oliver Müller  
Geburtsdatum: 01.11.1974  
Geburtsort: Coburg  
Familienstand: Ledig, keine Kinder

## Ausbildung:

09/1981 - 07/1983 Volksschule Seßlach  
09/1983 - 07/1985 Melchior-Franck-Schule, Coburg  
09/1985 - 06/1994 Gymnasium Ernestinum Coburg, Abitur  
10/1995 - 05/2001 Physikstudium an der Universität Bayreuth, Diplomarbeit bei Prof. Dr. H.R. Brand zum Thema:  
**Phasenübergänge und Instabilitäten in flüssigkristallinen Polymeren und Elastomeren: Ausgewählte Beispiele**  
11/2001 - 07/2006 Doktorarbeit am Institut für Theoretische Physik, Universität Tübingen, bei Prof. Dr. M. Liu zum Thema  
**Die hydrodynamische Beschreibung nicht-Newtonscher Strömungseffekte in polymeren Fluiden und Ferrofluiden**

## Beschäftigungen:

11/97 - 02/99 Studentische Hilfskraft am Institut für Theoretische Physik,  
05/00 - 02/01 Universität Bayreuth  
11/01 - 09/06 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik,  
Universität Tübingen

## Sonstiges:

07/1994 - 06/1995 Wehrdienst in Ebern

## Akademische Lehrer:

H.R. Brand, H.F. Braun, F. Busse, H. Büttner, G. Eska, D. Haarer, J. Kalus, W. Köhler, L. Kramer, J. Küppers, F. Lempio, M. Liu, F.G. Mertens, D. Rainer, E. Röbber, H. Schamel, W. Schnick, A. Seilmeier, G. Simader