Viskoelastische Polymerlösungen in Scher-, Dehnungs- und rotationsfreier Strömung

Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II - Physik und Mechatronik der Universität des Saarlandes

von

Andreas Michael Zell

Saarbrücken 2009

Tag des Kolloquiums:	04.03.2010
Dekan:	UnivProf. Dr. rer. nat. Christoph Becher
Mitglieder des	
Prüfungsausschusses:	UnivProf. Dr. rer. nat. Manfred Lücke
	UnivProf. Dr. rer. nat. Christian Wagner
	UnivProf. Dr. rer. nat. Albrecht Ott
	AOR Dr. Herbert Wolf

Kurzzusammenfassung

Das zentrale Thema dieser Arbeit ist die Untersuchung einer rotationsfreien Strömung im Taylor-Couette System. Diese besondere Form der Strömung wurde aus dem zirkularen Couette Fluss mit Hilfe des Prinzips, dass beliebige Strömungen in die Teile Rotation und Dehnung aufgeteilt werden können, gewonnen, um dann mit verschiedenen Mitteln analysiert zu werden. Dabei wurden zunächst die grundlegenden Eigenschaften der Strömung in einem viskoelastischen Modellsystem analytisch berechnet. Zur weiterführenden Beschreibung wurden zusätzlich numerische Kalkulationen zur Separation zweier infinitesimal kleiner Fluidvolumen im Fluss aufgestellt. Durch die sukzessiv aufgebauten experimentellen Untersuchungen mit verschieden gearteten viskoelastischen Flüssigkeiten wurde die Charakterisierung der rotationsfreien zirkularen Couette Strömung komplettiert. Zu diesen Analysen zählten auch Referenzexperimente in Scher- bzw. Dehnungsströmungen, deren fundamentale Resultate genutzt werden konnten um ein tiefgreifendes Verständnis für das Verhalten der verwendeten Polymerlösungen unter dem Einfluss der verschiedenen Strömungsformen zu gewinnen. Insbesondere konnte durch die experimentelle Bestimmung der Grenzen zur elastischen Instabilität der Polymerlösungen ein makroskopisch auftretender Effekt mit den materialspezifischen Normalspannungen verknüpft werden.

Die Kombination der analytischen, numerischen und experimentellen Ergebnisse führte zur Schlussfolgerung, dass die vorgestellte rotationsfreie Strömungsform die charakteristischen Eigenschaften von viskoelastischen Flüssigkeiten nicht anspricht. Dennoch stellt der untersuchte Fluss mit seiner fehlenden Rotationskomponente eine Besonderheit in einem strömungsdynamischen Bezug dar, die sowohl vom planaren Dehnungsfluss als auch vom einfachen Scherfluss unterschieden werden muss.

Abstract

The presented thesis focuses on the treatment of a non rotational flow field in a Taylor-Couette cell. This extraordinary flow is constructed by the common known principle of decomposing any given velocity profile into a rotational and an elongational part. Knowing the flow field of the new gained non rotational circular Couette flow several investigative techniques have been used to characterize its properties. Beneath the analytic calculation of the shear and normal stresses of a viscoelastic model fluid numerical computations have been used to describe the separation of two infinitesimal fluid volumes under non rotational **CCF**. The whole investigation on the flow is completed by experiments that are extended step by step with Fluids of different viscoelastic properties under the influence of the non rotational flow field. Thereby, reference experiments in steady shear and elongational flow have been carried out. The fundamental results of these investigations provided a deep insight into the behavior of polymer solutions under the imposed flow fields. In addition to this, we found a direct coupling of a viscoelastic material parameter, namely the first normal stresses, to the onset of elastic instabilities of the used polymer solutions.

Combining the results of all three types of investigative methods, analytical, numerical as well as experimental, one has to conclude that the rotationless **CCF** does not couple to the characteristic properties of viscoelastic Fluids. Despite of this fact, the flow itself with its lack of a rotational component represents a non standard velocity field in hydrodynamics that has to be separated clearly from e.g. planar elongational or simple shear flow.

Inhaltsverzeichnis

In	hal	ltsve	rzeic	hnis	5		
1	Einleitung7						
2		Literaturüberblick zu Untersuchungen an viskoelastischen Fluiden					
3		Theoretische Betrachtungen					
	3.2	1	Defo	ormationen kleiner Fluidelemente	20		
	3.1.1		1	Der antisymmetrische Anteil - reine Rotation	21		
3.1.2		2	Der symmetrische Anteil - reine Deformation	23			
	3.1.3		3	Zusammenführung der Einzelterme	26		
	3.2	2	Sche	erspannungen	29		
		3.2.2	1	Der Spannungstensor	29		
		3.2.2	2	Symmetrie des Spannungstensors	30		
		3.2.3	3	Spannungstensor als Funktion des Gradiententensors	31		
	3.3	3	Dyna	amik von Flüssigkeiten – Die Navier Stokes Gleichung	33		
	3.4	4	Lösu	ing der Navier Stokes Gleichung für verschiedene Randbedingungen	35		
		3.4.2	1	Fluss zwischen zwei Platten	35		
		3.4.2		Zirkularer Fluss im Taylor-Couette System	37		
		3.4.3	3	Fluss zwischen einem Konus und einer Platte	40		
	3.5	5	Zerle	egung planarer Geschwindigkeitsfelder	42		
		3.5.2	1	Einfacher Scherfluss	42		
		3.5.2	2	Zirkularer Couette-Fluss	45		
	3.6	6	Мос	lellsysteme für viskoelastische Fluide	49		
		3.6.2	1	Das Maxwell Modell	50		
		3.6.2	2	Das upper convected Maxwell Modell	53		
3		3.6.3	3	Mikroskopische Motivation für das upper convected Maxwell Modell	54		
		3.6.4	4	Das FENE-P Modell	56		
		3.6.5		Emulsionen	57		
	3.7	7	Арр	likationen viskoelastischer Modellsysteme	60		
		3.7.2	1	Maxwell Fluide im Kegel-Platte Viskosimeter	60		
		3.7.2	2	Maxwell Fluide unter reiner Dehnung	61		
	3.8	8	CCF	einer scherverdünnenden Lösung	68		
	3.9	9	Elast	tische Instabilitäten	77		
4 Numerische Untersuchungen				83			
	4.:	1	Duro	chführung der Simulationen	84		

4	Ausrichtung der Elongation im CCF					
4	4.3	.3 Analytischer Ausdruck für $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$				
4	4.4 Denkbarer Effekt auf ein Objekt im Fluss					
5	5 Experimentelle Methoden und Probensubstanzen					
ŗ	5.1 Verwendete Polymerlösungen und Herstellungsprozedur					
Ę	5.2	Rheometrische Charakterisierung der Probensubstanzen	97			
	5.2.2	1 Scherrheometrie im Kegel-Platte Rheometer	97			
	5.2.2	2 Dehnungsrheometrie im <i>CaBER</i> Experiment	100			
	5.2.3	3 Elastische Instabilitäten	102			
ĩ	5.3	Rotationsfreier zirkularer Couette Fluss	104			
	5.3.2	1 Rheometrischer Messaufbau	104			
	5.3.2	2 Particle Imaging Velocimetry (PIV)	107			
6	Expe	erimentelle Ergebnisse	113			
(5.1	Rheometrische Charakterisierung der Probensubstanzen	113			
	6.1.3	1 Scherrheometrie im Kegel-Platte Rheometer	113			
6.1.		2 Dehnungsrheometrie im <i>CaBER</i>	121			
	6.1.3	3 Zusammenführung der rheometrischen Ergebnisse	126			
	6.1.4	Zusammenfassung der rheometrischen Charakterisierung	128			
6	5.2	Elastische Instabilitäten	129			
	6.2.2	1 Elastische Instabilitäten im Taylor-Couette System	129			
	6.2.2	2 Elastische Instabilitäten in einer Platte-Platte Rheometergeometrie	133			
	6.2.3	3 Zusammenfassung der Untersuchungen an elastischen Instabilitäten	136			
6	5.3	Rotationsfreier zirkularer Couette Fluss	137			
6.3.1 6.3.2 6.3.3		1 Überprüfung der Messapparatur	137			
		2 Hochelastische Polymerlösungen	142			
		Boger-Fluide	146			
	6.3.4	4 Emulsion	148			
	6.3.5	5 Zusammenfassung der Untersuchungen am rotationsfreien CCF	150			
7	Abso	chließende Diskussion & Ausblick	151			
8	Literaturverzeichnis					
Abbildungsverzeichnis						
Tabellenverzeichnis						
Da	Danksagung 169					
Eidesstattliche Versicherung						

1 Einleitung

Jeder Stoff oder jede Substanz kann auf klassische Art anhand ihres momentanen Aggregatzustandes beschrieben werden. Dabei können in einer vereinfachten Darstellung Flüssigkeiten und Gase zusammengefasst werden, da in beiden Fällen die Atome oder Moleküle die Möglichkeit haben sich frei gegeneinander zu verschieben. Festkörper verhalten sich hier gänzlich anders, da sie meist als Gitterstruktur aufgebaut sind oder zumindest in Form einer Matrix fest verbundener Grundbausteine vorliegen. Vergleicht man das Verhalten von Gasen und Flüssigkeiten bei Anlegen einer mechanischen Spannung mit dem von Festkörpern, so sieht man auf der einen Seite, dass sich der Festkörper zunächst verformt. Wird die Spannung nicht aufrecht erhalten, so bildet sich die Verformung wieder zurück. Solange die Spannung und die resultierende Verformung klein genug sind, verhält sich ein Festkörper immer auf diese sogenannte elastische Art und Weise. Umgekehrt bedeutet das auch, dass ein Festkörper unter Verformung eine intrinsische Spannung aufbaut, die zur Deformation proportional ist. Flüssigkeiten oder Gase geben auf der anderen Seite ebenfalls der Spannung nach und beginnen zu fließen. Dabei wird allerdings die zuvor angelegte Spannung gänzlich abgebaut. Um die Strömung aufrecht zu halten, muss auch die Spannung aufrecht gehalten werden. Das bedeutet, dass die intrinsische Spannung einer strömenden Flüssigkeit proportional zur Zeitabhängigkeit der Verformung ist, also zur Deformationsrate. Dies spiegelt das viskose Verhalten von Flüssigkeiten wider.

Verbindet eine Substanz beide Eigenschaften, d.h. bei angelegter Spannung wird sie zum Teil elastisch deformiert, beginnt aber auch zu fließen, so nennt man dieses Verhalten viskoelastisch. Viskoelastische Flüssigkeiten und die Effekte, die mit dieser Eigenschaft einhergehen, bestimmen große Bereiche der Natur. Angefangen mit solch Alltäglichem wie dem sich am Rührstab hochwindende Teig beim Kuchenbacken (Weissenberg Effekt, siehe Abbildung 1.1) bis hin zum komplexen Polymerisationsvorgang, der beim Spinnen eines Fadens für ein Spinnennetz [1, 2] stattfindet.



Abbildung 1.1: Weissenberg Effekt

Auch das Blut im Kreislauf des menschlichen Körpers stellt, wie Untersuchungen zeigen [3, 4], eine Flüssigkeit dar, die sich nicht rein Newtonsch, wie zum Beispiel Wasser, verhält. Viele Vorgänge, die viskoelastische Effekte beinhalten, geschehen ohne menschliches Zutun, andere wiederum betreffen industrielle Fertigungsprozesse [5-7], zu denen unter anderem das Anschwellen eines Fluids beim Austritt aus einer Düse (*Die Swell*, siehe Abbildung 1.2) oder auch fertige Produkte wie beispielsweise Schäume in neuartigen "viskoelastischen" Matratzen gehören. Letztere "erinnern" sich sozusagen an die Körperkontur und sollen so einen erholsameren Schlaf ermöglichen [8].



Abbildung 1.2: Die Swell

Speziell bei Fertigungsprozessen, in denen zum Beispiel Polymerlösungen oder -schmelzen verarbeitet werden, treten Flussgeometrien und Strömungen auf, die Auswirkungen auf die verwendeten Materialien haben können. Aus diesem Grund ist es notwendig das grundlegende Verhalten der jeweils verwendeten Flüssigkeiten zu untersuchen und wenn möglich auf eine universelle Basis zu stellen, die ihr Verhalten möglichst allgemein und nicht nur in einer speziellen Geometrie oder einem speziellen Fluss erklärt.

Die direkteste Art und Weise solche Untersuchungen durchzuführen besteht darin verschiedene Strömungszustände unter Laborbedingungen zu reproduzieren und sowohl das qualitative als auch das quantitative Verhalten der zu untersuchenden Substanzen zu erfassen.

Das quantitative Verhalten der jeweiligen Lösungen kann mit sogenannten rheometrischen Messungen untersucht werden. Dabei gibt man mit geeigneten Randbedingungen die Art der Strömung vor und misst die resultierenden Spannungen die sich in der Flüssigkeit aufbauen. Die Messaufbauten, die hier standardmäßig Verwendung finden, sind sogenannte Rotationsviskosimeter. In diesen Geräten wird die Flüssigkeit beispielsweise zwischen zwei Platten, einem Kegel und einer Platte oder auch zwischen den Wänden zweier konzentrisch angeordneter Zylinder geschert. Je nach Antriebsart der rotierten Geometrie und den verwendeten Kraftaufnehmern können verschiedene Materialparameter wie die Viskosität, die elastischen Moduln oder die Normalspannungen in Abhängigkeit von der Scherrate gemessen werden. Ein weiteres Experiment speziell zur Charakterisierung viskoelastischer Flüssigkeiten ist das *Capillary Breakup Extensional Rheometer* (*CaBER* [9]). Hier wird der Zustand einer reinen Dehnungsströmung im kapillaren Einschnürvorgang des Fluids zwischen zwei voneinander separierten Platten betrachtet. Aus digitalfotografischen Aufnahmen des Einschnürvorgangs kann die Dehnungsrate der Strömung bestimmt werden. Legt man dem Experiment das entsprechende Modell zugrunde, kann die Relaxationszeit der Flüssigkeit bestimmt und mit charakteristischen Materialparametern [10] in Verbindung gebracht werden. Diese Untersuchungsmethode ist von besonderer Bedeutung, da sie eines der wenigen Experimente verwendet, die eine reine Dehnungsströmung erzeugen können. Dieser Aspekt ist besonders wichtig, da Dehnungsströmungen den größten Einfluss auf das Verhalten viskoelastischer Fluide haben. Die Spannung, die die Flüssigkeit der Strömung entgegensetzt, kann um mehrere Größenordnungen über der Spannung einer Newtonschen Flüssigkeit mit vergleichbarer Scherviskosität liegen.

Qualitativ äußern sich viskoelastische Effekte auch in elastischen Instabilitäten [11-23]. Die Untersuchung von hydrodynamischen Instabilitäten an einfachen, Newtonschen Flüssigkeiten ist in den verschiedensten Bereichen der Rheologie verankert, welche sich von der Tropfenbildung über geordnete Strukturen bis hin zu Turbulenz erstrecken. Für diese Instabilitäten spielen zumeist inertiale, zum Teil auch kapillare Kräfte eine tragende Rolle. Im Gegensatz dazu werden die sekundären Strömungen der elastischen Instabilitäten (Abbildung 1.3) durch die elastischen Anteile der Spannungen in der Flüssigkeit erzeugt und inertiale Kräfte spielen, wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle. Zur Beobachtung dieser Instabilitäten werden in der Regel die gleichen Geometrien verwendet, die im Rahmen der quantitativen Untersuchungen beschrieben wurden.



Abbildung 1.3: Elastische Instabilität im Taylor-Couette System

Eine Grundvoraussetzung um elastische Instabilitäten zu erzeugen ist jedoch, dass die verwendete Geometrie gekrümmte Strömungslinien aufweist, um so Gradienten in der Scherrate zu erzeugen. Zur Beobachtung der Instabilitäten werden meist Tracer Partikel oder reflektierende Teilchen in die Flüssigkeit gegeben und mit Hilfe abbildender Systeme und Kameras festgehalten.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit befasst sich insbesondere mit der systematischen Untersuchung verdünnter und halbverdünnter Lösungen von Polymeren (Polyacrylamid, Polyethylenoxid und Xanthan) in verschieden viskosen Wasser-Glycerin Gemischen als Lösungsmittel. Dabei wurden zunächst die verwendeten Lösungen unter Zuhilfenahme rheometrischer Standardverfahren bezüglich ihrer viskoelastischen Parameter und Eigenschaften charakterisiert. Aufgrund der hieraus resultierenden Ergebnisse konnte ein fundamentaler Zusammenhang zwischen der Polymerrelaxationszeit und dem ersten Normalspannungskoeffizienten nachgewiesen werden. Darüber hinaus erfolgte anhand der Ergebnisse der scherrheometrischen Untersuchungen die Auswahl eines Satzes geeigneter Lösungen, bei denen die Schwelle zur elastischen Instabilität bei möglichst niedrigen Scherraten liegt. Die Instabilitäten der ausgewählten Polymerlösungen wurden in einer Taylor-Couette Geometrie bei variierender Temperatur und in einer Platte-Platte Geometrie bei variierendem Spaltabstand beobachtet und charakterisiert. Durch die charakterisierenden Messungen war die Voraussetzung gegeben einen zweiten Satz an Lösungen auszuwählen, der dann in einer speziellen Strömungsform im Taylor-Couette System untersucht wurde. Dieser, durch das Fehlen der Rotationskomponente ausgezeichnete, zirkulare Couette Fluss könnte als reine Dehnungsströmung fungieren und zur Charakterisierung von Viskoelasten verwendet werden. In diesem Kontext ist auch die konträre Betrachtungsweise interessant. Hierbei gilt es zu untersuchen, ob gerade das Fehlen der rotatorischen Komponente einen Effekt bei bestimmten Fluiden zeigt, die sich in einer besonderen Art und Weise in Rotationsströmungen verhalten. Hierzu zählen zum Beispiel Ferrofluide in einem stationären Magnetfeld [24].

Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in die folgenden 7 Teile, die hier kurz vorgestellt werden.

1 Einleitung

Dieses einführende Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Thematik der Arbeit und beschreibt die zur Bearbeitung der Fragestellung notwendigen Experimente. Dabei werden die Begriffe elastisch, viskos und viskoelastisch erklärt und es wird erläutert, welches charakteristische Verhalten diese Begriffe einer Substanz zuordnen.

2 Literaturüberblick zu Untersuchungen an viskoelastischen Fluiden

Um einen wissenschaftlichen Kontext für diese Arbeit zu erstellen, werden in diesem Kapitel sukzessive die Errungenschaften auf dem Gebiet der viskoelastischen Fluide vorgestellt. Dabei werden nacheinander, aufbauend auf einem historischen Überblick, die Teilbereiche der Scherrheometrie, der Dehnungsrheometrie und der elastischen Instabilitäten behandelt.

3 Theoretische Betrachtungen

Der Inhalt dieses Kapitels zielt darauf ab, die theoretischen Grundlagen für die verwendeten Experimente und für die damit untersuchten Effekte und Materialeigenschaften zu legen. Dabei wird, ausgehend von infinitesimal kleinen Deformationen, die Beschreibung der Dynamik von Flüssigkeiten sukzessive erweiter bis schließlich Modellsysteme für Polymere in Lösung aufgestellt werden können. Diese Modelle dienen dazu, die im Rahmen der Arbeit verwendeten Strömungsgeometrien und die darin messbaren viskoelastischen Parameter theoretisch zu erfassen. Im Rahmen der theoretischen Erläuterungen wird eine rotationsfreie Strömung im Taylor-Couette System vorgestellt und ihr Verhalten wird, sofern möglich, analytisch berechnet.

4 Numerische Untersuchungen

Dieses Kapitel konzentriert sich ganz auf die numerische Untersuchung der im Kapitel zuvor erarbeiteten, rotationsfreien Strömung im Taylor-Couette System. Im Verlauf dieser Untersuchungen werden die diskretisierten Systemgrößen bezüglich ihrer Verfeinerung getestet, um zu gewährleisten, dass die Integration des Geschwindigkeitsprofils verlässliche Werte liefert. Durch die Untersuchungen der Separation zweier Partikel im Fluss werden die elementaren Eigenschaften der Strömung erarbeitet. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Berechnungen sind ein analytischer Ausdruck für die Dehnungsrate und die dazugehörige Hauptrichtung der Dehnung des Flusses. Abschließend werden die möglichen Auswirkungen auf ein Objekt in dieser Strömung diskutiert.

5 Experimentelle Methoden und Probensubstanzen

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen an den verschiedenen Polymerlösungen zu optimieren, wurde sowohl die Herstellungsprozedur, als auch die Messmethodik selbst standardisiert. Diese Mess- und Herstellungsverfahren werden im fünften Kapitel vorgestellt und die dazugehörige Technik sowie deren Problematik näher erläutert. Zu den Messtechniken gehören die Standardmessungen an einem kommerziellen Rheometersystem, ein speziell für diese Arbeit aufgebautes Rotationsviskosimeter, Strömungsmessungen mit *Particle Image Velocimetry* und dehnungsrheometrische Messungen in einem *Capillary Breakup Extensional Rheometer*.

6 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der zuvor beschriebenen experimentellen Untersuchungen vorgestellt. Die Resultate der verschiedenen Experimente werden miteinander verglichen, verknüpft und diskutiert. Dabei werden die Ergebnisse aus der Charakterisierung der Polymerlösungen verwendet, um gezielt die Lösungen auszuwählen, die zur Erzeugung von elastischen Instabilitäten geeignet sind. Von diesen Lösungen werden sodann in verschiedenen Geometrien bei Variation bestimmter Parameter die Grenzen zur elastischen Instabilität bestimmt, welche mit den zuvor erhaltenen charakteristischen Materialparametern zu vergleichen sind.

Zudem werden die Ergebnisse der Charakterisierungsmessungen verwendet, um die Untersuchung am rotationsfreien zirkularen Couette Fluss sukzessive so aufzubauen, dass dieser gezielt auf seine Wirkung auf bestimmte Arten von Polymerlösungen untersucht werden kann.

7 Abschließende Diskussion & Ausblick

Den Abschluss dieser Arbeit bildet ein zusammenfassendes Kapitel, das die grundlegenden Ergebnisse der Untersuchungen sukzessive aufgreift und weiterführend diskutiert. Dabei steht der rotationsfreie Strömungszustand im zirkularen Couette Fluss und die Aufarbeitung der Erkenntnisse um dieses zentrale Thema der Arbeit im Vordergrund. Das Fazit der Zusammenfassung bildet die endgültige Antwort auf die Frage, ob eine reine Dehnungsströmung im Taylor-Couette System existiert und ob diese Strömung Einfluss auf das Fließverhalten von Polymerlösungen hat.

Zuletzt zeigt ein Ausblick in aktuelle Forschungsthemen die Möglichkeiten auf, die bestehen, um die Thematik des rotationsfreien **CCF** weiter zu erschließen. Insbesondere können Fluide verwendet werden, die sich gänzlich verschieden zu Polymerlösungen verhalten, indem sie aktiv auf die jeweilige Strömungssituation reagieren.

2 Literaturüberblick zu Untersuchungen an viskoelastischen Fluiden

Viskoelastische Substanzen befanden sich, wenngleich nicht immer bewusst, schon seit je her im Fokus der Wissenschaft. Die ersten Stoffe, denen diese Eigenschaft zugeordnet werden konnte waren beispielsweise Kautschuk oder auch Cellulosenitrat. Die erste Erwähnung eines Kautschukbaumes und der Gewinnung dieses Rohstoffes findet sich in "De Orbe Nuovo" von Pietro Martire d'Anghiera [25, 26]. Aus dem Rohstoff Naturkautschuk ist es Charles Goodyear 1939 unter Zugabe von Bleicarbonat und Schwefel gelungen eine neue Substanz mit erstaunlichen Eigenschaften zu gewinnen: Gummi. Dieser sogenannte Vulkanisationsprozess wurde danach von Thomas Hancock weiter verfeinert [25, 27]. Aus der zweiten Substanz, Cellulosenitrat, wurde von Alexander Parkes 1862 und von John Hyatt 1866 durch Zugabe von Campher Zelluloid hergestellt, welches zunächst als Material für Billardkugeln dienen sollte, später aber auch Verwendung als Trägermaterial für Filme und Fotographien fand [25, 28]. Die Bezeichnung Polymer für Moleküle, die aus gleichartigen Untereinheiten aufgebaut sind, stammt ursprünglich von Jöns Jakob Berzelius, einem schwedischen Chemiker des 18 Jahrhunderts, der auch die Symbolschreibweise für chemische Summenformeln eingeführt hat. Zunächst wurde der Begriff Polymer noch für die Beschreibung von Substanzen verwendet, die sich als Vielfaches eines anderen Stoffes darstellen lassen. So wurde zum Beispiel Benzol (C_6H_6) als Polymer von Ethen (C_2H_2) bezeichnet [29]. Der Begriff Polymer wurde später zur heute gültigen Verwendung umdefiniert und Hermann Staudinger entwickelte in den 20er Jahren des letzten Jahrhunderts das Grundkonzept der modernen Polymerchemie, wofür ihm 1953 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde [25, 30, 31]. In den darauf folgenden Jahrzehnten wurden die Polymerwerkstoffe immer vielfältiger und die Notwendigkeit diese zu charakterisieren trat in den Vordergrund. So wurden beispielsweise von der Gruppe um Doty Experimente zur Bestimmung der Verteilung der Molekulargewichte von Polymeren in Lösung durchgeführt [32-36]. Unter anderem dienten hier Lichtstreuexperimente zur Charakterisierung der Substanzen. Die gleiche Gruppe von Wissenschaftlern führte zusätzlich Untersuchungen zur Löslichkeit und dem Aggregationsverhalten von Polymeren in Lösung durch [37]. Auch andere Prozesse, wie die Polymerisation eines bestimmten Monomers, die der Gewinnung der Polymere dienen, wurden untersucht [38]. Unter anderem wurden aber auch die Eigenschaften und Umstände untersucht, die die Polymere altern lassen und gegebenenfalls wieder zersetzen [39, 40]. Dadurch, dass bei der Verarbeitung von Polymeren sowohl in Lösung als auch als Schmelze abhängig von der Geschwindigkeit des Prozesses Instabilitäten auftreten, die die Produktqualität maßgeblich beeinflussen [41], entstand ein allgemeines Interesse an diesem Forschungsbereich. Die ersten Versuche zu diesem Thema behandelten zunächst noch die Veränderungen von inertialen Instabilitäten durch die Zugabe von Polymeren zu den Newtonschen Lösungsmitteln [42-45], wurden aber bald auf die Betrachtung der rein elastischen Effekte erweitert [11, 46].

An dieser Stelle müssen verschiedene Zweige der Untersuchungen unterschieden werden. Zum einen wurde die Phänomenologie der elastischen Instabilitäten in verschiedenen Strömungsgeometrien

untersucht, zum anderen wurden Anstrengungen unternommen die elastischen Eigenschaften von Polymerlösungen zu quantifizieren und zu modellieren. Der zuletzt genannte Bereich unterteilt sich wiederum in die scherrheometrische und die dehnungsrheometrische Bestimmung der Materialparameter viskoelastischer Fluide. Natürlich greifen die einzelnen Bereiche eng ineinander, werden aber zumeist getrennt behandelt, da die einzelnen Forschungsgruppen sich auf bestimmte Untersuchungsmethoden spezialisiert haben.

Zur scherrheometrischen Charakterisierung werden meistens sogenannte Rotationsviskosimeter mit verschiedenen Geometrieeinsätzen verwendet [47-49]. Die Materialparameter, die dabei bestimmt $\eta(\dot{\gamma})$ [50-54] werden sind die scherratenabhängige Viskosität und die beiden Normalspannungsdifferenzen Ψ_1 und Ψ_2 [55]. Um diese Größen zu erhalten, werden die untersuchten Fluide in verschiedenen Modellen beschrieben. Eines dieser Modelle ist die 1867 von James Clark Maxwell aufgestellte Beschreibung eines Materials, das sich teils elastisch wie ein Festkörper, teils viskos wie eine Flüssigkeit verhält. Die konstitutive Gleichung dieses Modells wurde von James Gardner Oldroyd so erweitert, dass das Modell auch für endliche Deformationen Gültigkeit hat [56]. Wie in Kapitel 3.6.3 gezeigt, kann aus den Spannungsbeiträgen einer elastischen Hantel (elastic dumbbell), die ein Polymer in Lösung darstellt, zum Gesamtspannungszustand eines Fluides ebenfalls die konstitutive Gleichung dieses Modells hergeleitet werden. Ein anderes Modell zur Beschreibung von Polymerlösungen ist die Erweiterung des elastic dumbbell Modells auf endlich dehnbare Federn. Diese Beschreibung wird Finite Extensible Nonlinear Elastic, kurz FENE Modell genannt, welches mit der Näherung von Peterlin zum FENE-P Modell wird [57]. Weitere Modelle wie das Rouse oder Zimm [58] Modell, der Bead-Rod Kette von Kramers oder der Bead-Rod Kette von Kuhn und Flory [59] ergeben sich aus der Verfeinerung der molekularen Darstellung der Polymere in Lösung.

Alternative kann die rheometrische Charakterisierung von viskoelastischen Materialien mittels einer Dehnungsströmung erfolgen. Um eine solche Strömung zu erzeugen, wurden im Laufe der Zeit verschiedene Geometrien realisiert. Die einfachste Art und Weise, das zu untersuchende Fluid zu dehnen, ist die Streckung direkt zu applizieren. Dazu wird die Substanz, sofern sie zäh genug ist, in zwei Klammern eingeklemmt, welche dann auseinandergezogen werden. Damit die Dehnung möglichst gleichmäßig auf die gesamte Probe wirkt, werden die Klammern meistens an Rollen befestigt, die gegeneinander rotieren [60-62]. Über das an den Rollen wirkende Drehmoment kann die durch die Polymere erzeugte Spannung in Richtung der Dehnung bestimmt werden. Ein Nachteil dieser Vorrichtung besteht darin, dass die Messprozedur nur für Polymerschmelzen oder sehr zähe Lösungen, die an den Rollen befestigt werden können, durchgeführt werden kann. Um die Dehnungseigenschaften von Flüssigkeiten zu analysieren, muss die verwendete Geometrie geschlossen sein. Eine Möglichkeit, eine solche Dehnungsströmung zu realisieren bietet ein Aufbau, der aus vier quadratisch angeordneten Zylindern besteht, die jeweils, im Vergleich zu den beiden nächstgelegenen, in die entgegengesetzte Richtung rotieren. In der Mitte dieses sogenannten fourroll mill Aufbaus entsteht auf diese Weise eine Dehnungsströmung mit Stagnationspunkt [63-65]. Durch Variation der Rotationsfrequenzen der einzelnen Zylinder können Strömungstypen mit beliebigem Rotations- und Dehnungsanteil eingestellt werden. Der einzige Nachteil der, mit dieser

14

Geometrie erzeugten, Strömungen besteht darin, dass sie nicht immer auf das Gleiche Fluidvolumen wirken. Die Flüssigkeit, die sich zu einem Zeitpunkt zwischen den Zylindern befindet, wird sofort aus der Geometrie hinausgetragen. Somit kann die Dehnungsströmung nur für ein begrenztes Zeitintervall auf die Polymere in Lösung wirken. Eine zweite Möglichkeit Strömungen dieser Art zu erzeugen sind mikrofluidische Aufbauten, in denen sich an einer Verbindungsstelle vier Kanäle treffen. Dabei sind zwei Zuflüsse und zwei Abflüsse vorhanden, die sich jeweils gegenüber liegen [66-69]. Durch Kontrolle der Zu- und Abflussraten bzw. der, an den Ein- und Ausgängen angelegten Drücke, können auch hier verschiedene Strömungsformen realisiert werden. Allerdings kann mit einer Verbindungsstelle von vier Kanälen noch keine reine Rotationsströmung eingestellt werden; hierfür ist das Verbinden von acht Kanälen erforderlich [64]. Die Dehnungen in den beiden zuletzt vorgestellten mikrofluidischen Experimenten werden durch planare Strömungen bewirkt. Eine Dehnungsströmung, die entlang einer Achse streckt und in zwei Richtungen kontrahiert, kann mit dem sogenannten opposed nozzle Rheometer [70-73] erzeugt werden. Hier werden zwei Düsen gegeneinander gerichtet, aus denen das zu untersuchende Fluid strömt. Zwischen den Düsen, dort wo die beiden Flüssigkeitsströme aufeinander treffen, entsteht die gewünschte Dehnungsströmung. Für diese Strömung gilt, genau wie für alle anderen bereits vorgestellten Dehnungsströmungen, dass die Polymere in Lösung nur zu dem Zeitpunkt eine Streckung erfahren, in dem sie sich in der Mitte der jeweils verwendeten Geometrie, in der Nähe des Stagnationspunktes, befinden. Eine sehr elegante Art eine Flüssigkeit einer Dehnungsströmung auszusetzen ist das Capillary Breakup Extensional Rheometer (CaBER) [59, 74, 75]. In diesem experimentellen Aufbau ist das kapillare Einschnüren einer Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Platten, von denen mindesten eine beweglich ist, für das Entstehen der Dehnungsströmung verantwortlich. Dadurch, dass die intrinsische Zeitskala einer viskoelastischen Flüssigkeit den Ablauf des Experimentes bestimmt, ist die Voraussetzung gegeben, dass die Polymere der Dehnungsströmung lange genug ausgesetzt sind, um ihre Eigenschaften bzw. die der Lösung zu bestimmen. Das CaBER Experiment wurde zur Durchführung verschiedenster Untersuchungen verwendet. Die gebräuchlichste Anwendung ist die Bestimmung der Relaxationszeit [74-76] und der Dehnungsviskosität [59, 71, 74, 77] der Probenflüssigkeit. Über diese Einsatzgebiete hinaus wurde das Experiment auch dazu verwendet, den Einfluss der Molekulargewichtsverteilung und der Polymerkonzentration auf den kapillaren Einschnürvorgang zu charakterisieren, um umgekehrt die Bestimmung derselben zu ermöglichen [10, 78]. Darüber hinaus haben Untersuchungen der Gruppe um Clasen gezeigt, dass während des Einschnürvorgangs der Flüssigkeitsbrücke im CaBER Experiment das Polymer im ausdünnenden Faden derart gestreckt wird, dass die einzelnen Polymere zunehmend den Einfluss der umgebenden Polymermoleküle spüren [79]. Somit kann man nicht mehr davon ausgehen, dass sich die Flüssigkeitsbrücke wie eine verdünnte Lösung verhält, selbst wenn sie als eine solche hergestellt wurde.

2002 haben Odenbach und Müller im Rahmen von rotationsviskosimetrischen Untersuchungen an Ferrofluiden gezeigt, dass es möglich ist, in einer Taylor-Couette Geometrie die Rotations- und die Dehnungskomponente der Grundströmung zu variieren [24]. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben in einem solchen Aufbau eine rotationsfreie Strömung einzustellen und zu untersuchen, um so eventuell ein neues Verfahren zur Erzeugung einer Dehnungsströmung zu gewinnen. Die Arbeit von

Odenbach zeigt dabei aber nicht, wie der Rotationsanteil des zirkularen Couette Flusses eliminiert werden kann, sondern nur, dass prinzipiell die Möglichkeit besteht beide Strömungsanteile, Rotation und Dehnung, in ihrem Anteil an der Strömung festzulegen.

Der dritte große Forschungsbereich, in dem viskoelastische Fluide systematisch untersucht werden, nutzt den Effekt aus, dass diese Flüssigkeiten Sekundärströmungen ausbilden können, sogenannte elastischen Instabilitäten. Da diese, durch die, bei viskoelastischen Fluiden auftretenden, Normalspannungsdifferenzen $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$ und $N_2 = \tau_{22} - \tau_{33}$ hervorgerufen werden, können ihr Erscheinungsbild und die kritische Scherrate, bei der sich die Sekundärströmung ausbildet, zu Charakterisierung der Fluide verwendet werden. Vergleichbar mit inertialen Instabilitäten, erzeugt hier vor allem die erste Normalspannungsdifferenz als die treibende Kraft die elastischen Instabilitäten.

Die Instabilitäten wurden zunächst von der Gruppe um Susan Muller für eine Lösung hochelastischer Polymere in sehr viskosen Lösungsmitteln in einer Taylor-Couette Geometrie gefunden [11]. McKinley et al. konnten die elastischen Instabilitäten experimentell für verschiedene Geometrien nachweisen und charakterisiert [80-82]. Der Vergleich der Instabilitäten im Taylor-Couette System mit den dort auftretenden inertialen Instabilitäten [83, 84] liegt nahe, zeigt aber gleichzeitig, dass die elastische Sekundärströmung bei sehr kleinen Reynoldszahlen, $Re = \frac{\Omega R d \rho}{n}$, auftritt, bei denen inertiale Effekte vernachlässigbar klein sind. Als grundlegendes Maß für die kritische Schwelle am Übergang zu einer elastischen Instabilität wird die sogenannte Deborah-Zahl $De = \lambda \dot{\gamma}$ verwendet, welche die Relaxationszeit der verwendeten Lösung, λ , mit der Zeitkonstante des Flusses, der Scherrate der Strömung, vergleicht. In [11] entwickeln Larson, Muller und Shaqfeh gleichzeitig einen Mechanismus, der für die Erzeugung einer elastischen Instabilität verantwortlich ist und führen dann sukzessive weitere Untersuchungen der Instabilität durch [6, 7], in denen sogenannte Boger-Fluide [85], die keine Scherverdünnung aufweisen, verwendet werden. Da diese Fluide als ideale Oldroyd-B Modellflüssigkeiten dienen, konnte so der auf diesem Modell basierende Mechanismus verifiziert werden. Allerdings können diese Fluide an der Grenze zur Instabilität eine äußerst komplizierte Scherrheologie aufweisen. Wie von Macdonald und Muller gezeigt wurde, können sich die Normalspannungen von Boger-Fluiden über längere Zeitspannen betrachtet wieder abbauen [86]. Experimentelle Untersuchungen von Groisman und Steinberg an der elastischen Taylor-Couette Instabilität zeigen, dass sich die Relaxationszeit λ der Polymerlösungen auch im zeitlich periodischen Verhalten der Instabilität widerspiegelt [15]. Um zu untersuchen, ob die Instabilität weiter verstärkt wird, wenn eine zusätzliche Dehnung in der Strömung appliziert wird, haben Dris et al. [7, 8] die Taylor-Couette Geometrie so verändert, dass die Zylinder exzentrisch angeordnet sind. Dadurch wirkt an der Engstelle zwischen den Zylindern eine zusätzliche Dehnung auf die Polymere in Lösung. Dies zeigt sich in den experimentellen Daten dadurch, dass die Schwelle zur elastischen Instabilität herabgesetzt wird. McKinley et al. konnten in einer sowohl experimentellen als auch theoretischen Arbeit ein Kriterium für das Auftreten der elastischen Instabilitäten für allgemeine Geometrien entwickeln [16]. Im Ausdruck für diese kritische Schwelle stehen, zusätzlich zu den schon in der Deborah-Zahl enthaltenen Größen, Parameter wie der Krümmungsradius \mathcal{R} , der die Geometrie beschreibt und das Trouton-Verhältnis $\frac{\eta_p}{\eta}$, also den relativen Anteil der Polymere an der Gesamtviskosität, welches die Lösung selbst charakterisiert. An der Tatsache, dass der Krümmungsradius in diese Abschätzung eingeht, sieht man, dass die jeweilige Geometrie gekrümmte Strömungslinien erzwingen muss, damit der Mechanismus funktioniert [17]. Die Überlegungen und experimentellen Untersuchungen von Groisman und Steinberg stellen ein sehr anschauliches Bild zur Verfügung, das den Mechanismus zur elastischen Instabilität im Taylor-Couette System erläutert [19, 87]. Theoretische Behandlungen dieser Thematik neueren Datums geben jedoch Grund zu der Annahme, dass die Instabilitäten auch in Abwesenheit einer gekrümmten Geometrie auftreten können [88]. Jedoch gilt auch hier, dass die Instabilität nur dann verstärkt wird, wenn die Krümmung der Strömungslinien durch die Instabilität selbst gegeben ist. Das bedeutet, dass diese Strömungen zwar in einer linearen Stabilitätsanalyse stabil bleiben aber dass sie ihre Stabilität durch das Einbeziehen nichtlinearer Effekte verlieren.

Parallel dazu werden in Arbeiten zum Thema der elastischen Instabilitäten im Taylor-Couette System Polymerlösungen untersucht, deren kritische Schwelle zur Instabilität groß genug ist, damit auch inertiale Kräfte auftreten und die Instabilität beeinflussen können [20, 21]. Parallel dazu wurde auch die Ähnlichkeit der elastischen Sekundärströmungen zur inertialen Turbulenz in verschiedenen Geometrien untersucht [22, 23, 89]. Im Fokus des aktuellen Forschungsinteresses stehen elastische Instabilitäten in mikrofluidischen Strömungsgeometrien [90], deren Dimension in der Größenordnung von 0.5mm bis 1 mm liegt. Diese Geometrien eignen sich sehr gut zur Überprüfung, ob die Krümmung der Strömungslinien eine Grundvoraussetzung ist, um eine elastische Instabilität zu erzeugen.

3 Theoretische Betrachtungen

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit zugrunde liegen. Ausgehend von einer allgemeinen Betrachtung der Dynamik von Flüssigkeiten, um Begriffe wie Geschwindigkeitsgradiententensor und Spannungstensor zu definieren, wird eine Beschreibung für das Strömungsverhalten von viskosen Flüssigkeiten hergeleitet. Die so erhaltenen konstitutiven Gleichungen werden für verschiedene Randbedingungen gelöst, wobei die experimentell verwendeten Geometrien behandelt werden.

Anhand der Deformationen von infinitesimal kleinen Fluidelementen wird verdeutlicht, welche Flusszustände (Rotation und Dehnung), in die jede Strömung zerlegt werden kann, existieren. Diese Zerlegung in die beiden Flusszustände wird dann auf die Strömungen der oben genannten Geometrien angewandt. Im Taylor-Couette System führt diese Aufspaltung zu einer speziellen Strömungssituation, in der der zirkulare Couette Fluss rotationsfrei bleibt.

Die theoretische Erfassung des allgemeinen Verhaltens der verwendeten nicht-Newtonschen Lösungen erfolgt anhand des Maxwell Modells, welches zusätzlich um die *upper convected time derivative* erweitert wird. Die so hergeleiteten Gleichungen erlauben die Berechnung der Entwicklung der Spannungstensoren dieser sogenannten Maxwell Fluide unter den vorgestellten Strömungszuständen. Dabei wird die Existenz von zusätzlichen Spannungen in der Strömung verdeutlicht und deren Einfluss auf das Strömungsverhalten des Fluids diskutiert. Ein besonderes Augenmerk liegt hier auf der theoretischen Beschreibung eines Maxwell Fluids und dessen intrinsischen Spannungen in der zuvor entwickelten rotationsfreien Strömung im Couette System. Eine Ausnahme im Verlauf der theoretischen Betrachtungen zu viskoelastischen Fluiden stellen die sogenannten Emulsionen dar. Da in dieser Arbeit auch eine Emulsion Verwendung fand, wird in einem Unterkapitel eine Beschreibung dieser Gemische aufgebaut und erläutert. Anschließend erfolgt die Berechnung des Einflusses der Scherverdünnung einer beliebigen Flüssigkeit auf das Geschwindigkeitsprofil des zirkularen Couette Flusses (Circular Couette Flow CCF). Letzteres wird dann für den Fall der speziellen Zylinderdrehfrequenzen des rotationsfreien CCF mit dem Geschwindigkeitsprofil einer Newtonschen Flüssigkeit verglichen.

Den Abschluss des Kapitels stellt die theoretische Beschreibung elastischer Instabilitäten dar. Hier wird ein Mechanismus vorgestellt, der das Ausbilden einer, sich selbst verstärkenden, sekundären Strömung im **CCF** beschreibt. Gleichzeitig gibt dieser letzte Abschnitt einen Abriss der bereits getätigten Untersuchungen auf diesem Forschungsgebiet.

3.1 Deformationen kleiner Fluidelemente

Ausgehend von der Verformung und der Bewegung infinitesimal kleiner Volumina einer betrachteten Modellflüssigkeit werden in diesem Kapitel die beiden Komponenten hergeleitet, aus denen ein beliebiges Strömungsfeld zusammengesetzt ist, wenn diese geeignet additiv überlagert werden. Die hier verwendete Herangehensweise wird in Anlehnung an das entsprechende Kapitel im Textbuch von Guyon [91] dargestellt. Um die Deformationen in der Strömung einer Flüssigkeit zu beschreiben, betrachtet man die relative Separation, die zwei benachbarte Fluidpartikel, die um die Strecke $d\vec{r}$ getrennt sind und eine um $d\vec{v}$ verschiedene Geschwindigkeit besitzen, zueinander erfahren. Das Inkrement des Geschwindigkeitsfeldes kann in erster Näherung auf die folgende Art ausgedrückt werden:

$$dv_i = \sum_{j=1}^{3} \underbrace{\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right)}_{G_{ij}} dx_j.$$
(3.1)

Der Tensor 2. Stufe G_{ij} ist der Geschwindigkeitsgradiententensor der betrachteten Strömung. Dieser Tensor kann in einen symmetrischen Anteil, e_{ij} und einen antisymmetrischen Anteil ω_{ij} zerlegt werden, was in Gleichung (3.2) ersichtlich ist.

$$G_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)}_{e_{ij}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)}_{\omega_{ij}}$$
(3.2)

Diese Aufteilung wird in den folgenden Abschnitten näher erläutert, wobei auf die Bedeutung der beiden Einzelterme eingegangen wird. In Matrixdarstellung ergibt sich für den Geschwindigkeitsgradiententensor das folgende Bild:

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} = \underline{e} + \underline{\omega}$$
(3.3)

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden Tensoren in Matrixform, falls nicht anders angegeben, durch eine Unterstreichung des entsprechenden Buchstabens gekennzeichnet.

3.1.1 Der antisymmetrische Anteil - reine Rotation

Der antisymmetrische Anteil des Geschwindigkeitsgradiententensors aus Gleichung (3.2) ist gegeben durch:

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right). \tag{3.4}$$

In dem Fall, dass ein Strömungsfeld nur diesen antisymmetrischen Anteil besitzt, ist im Umkehrschluss $e_{ii} = \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0$. Das bedeutet, dass die Komponenten des so dargestellten Geschwindigkeitsfeldes lediglich von den Koordinaten abhängen, die nicht in Richtung der jeweiligen Komponente weisen. Für ein zweidimensionales Geschwindigkeitsfeld lauten diese Abhängigkeiten wie folgt: $v_1 = v_1(x_1)$ und $v_2 = v_2(x_2)$.



Abbildung 3.1: Verformung eines Fluidelementes – reine Rotation

Für die in Abbildung 3.1 dargestellten Punkte B und C ergeben sich ihre Verschiebungen auf die jeweiligen Positionen B' und C' zu:

$$\overline{BB'} = \left(v_2(dx_1) - v_2(0)\right)dt \approx \frac{\partial v_2}{\partial x_1}dx_1dt$$
(3.5)

und

$$\overline{CC'} = \left(v_1(dx_2) - v_2(0)\right)dt \approx \frac{\partial v_1}{\partial x_2}dx_2dt.$$
(3.6)

Die Winkel, um die die Seiten des quadratischen Fluidelementes somit rotiert werden, sind mit der Näherung $tan(x) \approx x$ für $x \ll 1$ durch die beiden folgenden Terme gegeben:

$$d\alpha \approx \frac{\partial v_2}{\partial x_1} dt, \tag{3.7}$$

$$d\beta \approx -\frac{\partial v_1}{\partial x_2} dt.$$
(3.8)

Da das vorausgesetzte Geschwindigkeitsfeld nur den antisymmetrischen Teil des Geschwindigkeitsgradiententensors enthält, ist $\frac{\partial v_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial v_j}{\partial x_i}$. Aus dieser Tatsache folgt direkt, dass die beiden Rotationswinkel gleich sind: $d\alpha = d\beta$. Das betrachtete Fluidelement wird lediglich mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit rotiert, d.h. im Zeitintervall dt um den Winkel $d\alpha$, welcher sich auch auf die folgende Art ausdrücken lässt:

$$d\alpha = \frac{\partial v_2}{\partial x_1} dt = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_1} - \frac{\partial v_1}{\partial x_2} \right) dt = \omega_{12} dt.$$
(3.9)

Der Term $\omega_{ij} = \frac{d\alpha}{dt}$ gibt somit die Winkelgeschwindigkeit an, mit der das Fluidelement rotiert wird. Da ω_{ij} ein antisymmetrischer Tensor ist, kann dieser auch durch den Ausdruck $\omega_k = -\epsilon_{ijk}\omega_{ij}$ dargestellt werden und der resultierende Vektor ω_k kann in der Form:

$$\vec{\omega} = \nabla \times \vec{v} \tag{3.10}$$

geschrieben werden. $\vec{\omega}$ bezeichnet die Vortizität der Strömung und $\vec{\Omega} = \frac{1}{2}\nabla \times \vec{v}$ ist die lokale Winkelgeschwindigkeit des betrachteten Fluidelementes.

3.1.2 Der symmetrische Anteil - reine Deformation

In diesem Abschnitt soll der rein symmetrische Anteil des Geschwindigkeitsgradiententensors

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$$
(3.11)

betrachtet werden. Dieser kann nochmals in zwei Anteile zerlegt werden, einen Tensor, der nur Diagonaleinträge enthält, und einen, dessen Diagonalterme Null sind.

3.1.2.1 Diagonalterme des Geschwindigkeitsgradiententensor - reine Dilatation

Analog zu den Betrachtungen des vorrangegangenen Abschnittes (Kapitel 3.1.1) erhält man für die Verschiebung der Punkte *B* und *C* relativ zu Punkt *A* (vgl. Abbildung 3.2):

$$\frac{\Delta(\overline{AB})}{\overline{AB}} = \frac{\partial v_1}{\partial x_1} dt \tag{3.12}$$

und

$$\frac{\Delta(\overline{AC})}{\overline{AC}} = \frac{\partial v_2}{\partial x_2} dt.$$
(3.13)



Abbildung 3.2: Verformung eines Fluidelementes – reine Dilatation

Hier tritt der umgekehrte Fall im Vergleich zur reinen Rotation ein. Die Geschwindigkeitskomponenten des betrachteten Feldes hängen lediglich von der Koordinate ab, in deren Richtung sie weisen. Die Änderung der Fläche des betrachteten Fluidelementes ist demnach:

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta \left(\overline{AB} \cdot \overline{AC}\right)}{\overline{AB} \cdot \overline{AC}} = \frac{\Delta \left(\overline{AB}\right)}{\overline{AB}} + \frac{\Delta \left(\overline{AC}\right)}{\overline{AC}} = \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right) dt = (\nabla \cdot \vec{v}) dt, \quad (3.14)$$

also durch die Divergenz des Geschwindigkeitsfeldes gegeben.

Für den dreidimensionalen Fall gilt diese Beziehung in vergleichbarer Art und Weise:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3}\right) dt = (\nabla \cdot v) dt.$$
(3.15)

Für den diagonalen Anteil des symmetrischen Geschwindigkeitsgradiententensors bedeutet dies, dass seine Einträge für eine Kompression, bzw. Streckung des Fluidelementes stehen. Ist dieser Tensor zusätzlich spurfrei, d.h. $\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3} = 0$, so erfolgt die Verformung unter Erhaltung des Volumens. Dieser Fall hat für die meisten Deformationen in Flüssigkeiten Gültigkeit, da diese nahezu inkompressibel sind und das Volumen erhalten bleiben muss. Eine Ausnahme bilden hier kleine Deformationen, die sehr schnell von statten gehen, wie zum Beispiel die Propagation von Schallwellen in einer Flüssigkeit.

3.1.2.2 Außerdiagonalterme des Geschwindigkeitsgradiententensors - reine Dehnung

Der nach den Zerlegungen in den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2.1 verbleibende Anteil des Geschwindigkeitsgradiententensors ist symmetrisch und besitzt keine Terme auf seiner Diagonalen. Mit der schon zuvor verwendeten Vorgehensweise erhält man für die Verkippung der Seiten *AB* und *AC* (Abbildung 3.3) die Winkel

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\partial v_2}{\partial x_1} \tag{3.16}$$

und

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{\partial v_1}{\partial x_2}.$$
(3.17)



Abbildung 3.3: Verformung eines Fluidelementes – reine Dehnung

Die daraus resultierende Rate, mit der sich der Winkel zwischen den betrachteten Seiten des Fluidelementes ändert, ist:

$$\frac{d\gamma}{dt} = -\frac{(d\alpha - d\beta)}{dt} = -\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_1} + \frac{\partial v_1}{\partial x_2}\right) = -(e_{12} + e_{21}) = -2e_{12}.$$
(3.18)

Aus dieser Betrachtung folgt, dass die Außerdiagonalterme des Geschwindigkeitsgradiententensors die noch verbleibende Komponente der Winkeldeformationsrate des Fluidelementes darstellen, also den Fall einer reinen Dehnung.

3.1.3 Zusammenführung der Einzelterme

Zur Komplettierung der Beschreibung können die zuvor in den Kapiteln 3.1.1, 3.1.2.1 und 3.1.2.2 eingeführten und erläuterten Teile des Geschwindigkeitsgradiententensors wieder zusammengefasst werden. Dabei bleibt zunächst die Trennung von symmetrischem und antisymmetrischem Anteil, e_{ij} und ω_{ij} , bestehen. Der symmetrische Teil kann des Weiteren in einen Tensor mit Diagonalbesetzung und einen spurfreien Tensor zerlegt werden, wie in Gleichung (3.19) zu sehen ist.

$$e_{ij} = \underbrace{\frac{1}{3}\delta_{ij}e_{ll}}_{t_{ij}} + \underbrace{\left[e_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}e_{ll}\right]}_{d_{ij}} = t_{ij} + d_{ij}$$
(3.19)

Die komplette Aufteilung des Geschwindigkeitsgradiententensors in die drei vorgestellten Komponenten lautet:

$$G_{ij} = t_{ij} + d_{ij} + \omega_{ij}.$$
 (3.20)

Alle drei Terme haben dabei eine unterschiedliche Bedeutung bezüglich ihres Einflusses auf die Deformation und die Bewegung des betrachteten Fluidelementes. Der Term ω_{ij} gibt hierbei die lokale Winkelgeschwindigkeit an, mit der das betrachtete Volumen im Fluss rotiert wird. Die beiden Terme t_{ij} und d_{ij} stehen beide für Deformationen in der Strömung, wobei t_{ij} die Deformationen unter Volumenänderung repräsentiert und d_{ij} diejenige unter Erhaltung des Volumens. d_{ij} ist somit immer spurfrei, d.h. die Summe der Diagonalelemente beträgt Null. Die Diagonalterme verschwinden aber auch einzeln genau dann, wenn das Fluid als inkompressibel angesehen wird.

Die Betrachtungen der Deformationen kleiner Fluidelemente, die bisher erfolgt sind, beinhalten explizit die Bedingung, dass die Deformationen klein sind, bzw. dass das Zeitintervall δt in dem die Deformation wirkt, sehr klein ist. Diese Art der Beschreibung der Bewegung und Verformung einer Flüssigkeit entspricht dem Euler Bild. In dieser Darstellung ist die Zeitliche Entwicklung der Bewegung eines Fluidelementes durch den Ort \vec{r}_0 zu Beginn der Bewegung und die dort zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Geschwindigkeit $\vec{v}(\vec{r}_0)$ festgelegt. Das Fluidelement wird in einem infinitesimal kleinen Zeitschritt linear um eine bestimmte Strecke $\delta \vec{r} = \vec{v}(\vec{r}_0)\delta t$ bewegt. Für ein planares Geschwindigkeitsfeld der Form

$$\vec{v}(x,y) = \binom{Bx + 2Ay}{-By},\tag{3.21}$$

lautet der Geschwindigkeitsgradiententensor somit:

$$\underline{G} = \begin{bmatrix} B & 2A \\ 0 & -B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ t_{ij} \end{bmatrix} + \underbrace{\begin{bmatrix} B & A \\ A & -B \\ d_{ij} \end{bmatrix}}_{d_{ij}} + \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & A \\ -A & 0 \\ \omega_{ij} \end{bmatrix}}_{\omega_{ij}}.$$
(3.22)

Für den Fall $A \neq 0, B = 0$ entspricht die Strömung dem sogenannten planaren Couette Fluss oder einfachen Scherfluss (vgl. Kapitel 3.4.1). Der umgekehrte Fall, $A = 0, B \neq 0$, entspricht der Dehnung des Fluidelementes unter Volumenerhalt entlang der Achsen des Koordinatensystems (vgl. Abbildung 3.2). Diese Dehnung ist auch im Planaren Couette Fluss enthalten, hat aber hier eine um 45° zu den Koordinatenachsen gedrehte Orientierung (vgl. Abbildung 3.3).

Um Deformationen und Bewegungen in einer strömenden Flüssigkeit über einen längeren Zeitraum hinweg zu beschreiben, muss die Beschreibung im sogenannten Lagrange Bild durchgeführt werden. In dieser Darstellung wird die zeitliche Variation des Geschwindigkeitsfeldes, in dem sich das Fluidelement bewegt in die Beschreibung mit einbezogen, d.h. $\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}(\vec{r}(t))$ anstatt $\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}(\vec{r}_0)$. Im Fall der reinen Dehnung entlang der Koordinatenachsen aus Gleichung (3.21) mit $A = 0, B \neq 0$, lauten die Bewegungsgleichungen also: $\frac{dx}{dt} = Bx$ und $\frac{dy}{dt} = -By$. Nach einer zeitlichen Integration erhält man die Lösungen dieser Gleichungen zu:

$$x(t) = x_0 e^{at} \text{ und } y(t) = y_0 e^{-at}.$$
 (3.23)

Die Deformation eines infinitesimalen Fluidelementes nach den Bewegungsleichungen (3.23) ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.



Abbildung 3.4: Verformung eines Fluidelementes in einer reinen Dehnungsströmung

In Abbildung 3.4 kann man erkennen, dass die Deformation des Fluidelementes entlang von hyperbolischen Trajektorien, $y \sim \frac{1}{x}$, erfolgt. Aus der Tatsache begründet, dass der Ursprung des Koordinatensystems einen Fixpunkt darstellt, spiegelt der Term $V = 4 x(t)y(t) = 4 x_0 y_0$ den Volumenerhalt des Fluidelementes wider. In eine Reihenentwicklung für sehr kurze Zeitschritte

gehen die Ausdrücke aus Gleichung (3.23) in die lineare Darstellung der Deformation im Euler Bild über. Letztlich zeigt die Darstellung der Deformation eines Fluidelementes im Lagrange Bild, dass dieser Vorgang hochgradig nichtlinear abläuft und bestimmte Teile des Fluidvolumens beschleunigt, bzw. verzögert. Aufgrund dieser Tatsache wird in Kapitel 3.3 die Zeitliche Ableitung des Geschwindigkeitsfeldes um einen konvektiven Term erweitert.

3.2 Scherspannungen

Jegliche Deformationen, die mit einer beliebigen Strömungsform einhergehen, erzeugen rückwirkende Spannungen in der strömenden Flüssigkeit und umgekehrt erzeugen angelegte Spannungen Deformationen in der Flüssigkeit. Daher ist die Kenntnis dieser rückwirkenden Spannungen fundamental wichtig, um die Dynamik des betrachteten Fluids zu beschreiben. Um eine Beschreibung der Spannungen aufzubauen, wird in diesem Kapitel der Spannungstensor allgemein definiert und in Verbindung mit den in Kapitel 3.1 vorgestellten Deformationen gebracht.

3.2.1 Der Spannungstensor

Eine Spannung ist als eine Kraft pro Einheitsfläche definiert. Da in einer Flüssigkeit nicht nur Spannungen in Form von Drücken in Richtung der Flächennormalen der betrachteten Einheitsfläche auftreten, sondern auch senkrecht dazu, können für jede der drei Flächen, deren Flächennormalen die Kartesischen Einheitsvektoren bilden, jeweils drei Spannungen definiert werden: eine normal zur Fläche und zwei zueinander senkrecht gerichtete Spannungen, die in der Fläche liegen. Dabei stellt σ_{ij} die *i*–Komponente der Kraft pro Einheitsfläche mit Normale in *j*-Richtung dar.



Abbildung 3.5: Komponenten des Spannungstensors – schematische Darstellung

In Abbildung 3.5 ist diese Beschreibung der Spannungen für die Einheitsfläche senkrecht zur *x*-Richtung schematisch dargestellt.

Fasst man die einzelnen Komponenten der Spannungen zusammen, kann man den folgenden Tensor 2. Stufe, den Spannungstensor, aufstellen:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}.$$
 (3.24)

Ein Teil dieses Tensors repräsentiert die Komponenten des hydrostatischen Druckes, der in alle Richtungen den gleichen Betrag hat und immer senkrecht entgegen dem Normalenvektor auf die jeweilige Einheitsfläche wirkt. Das bedeutet, dass die Druckkomponente des Spannungstensors ebenfalls als Tensor ausgedrückt werden kann, der jedoch lediglich Diagonalelemente enthält: $-p\delta_{ij}$. Der Spannungstensor lässt sich dann zusammengesetzt aus zwei Teilen schreiben, von denen einer die reinen, vom hydrostatischen Druck bereinigten, Schubspannungen darstellt:

$$\sigma_{ij} = \sigma'_{ij} - p\delta_{ij}.$$
(3.25)

3.2.2 Symmetrie des Spannungstensors

Der im vorangegangenen Kapitel aufgestellte Spannungstensor ist an bestimmte Symmetriebedingungen geknüpft.



Abbildung 3.6: Drehmoment auf ein infinitesimales Fluidelement

Aus der geometrischen Betrachtung des Drehmomentes, welches auf ein infinitesimales Fluidelement durch die Spannungen σ'_{zy} und σ'_{yz} ausgeübt wird (Abbildung 3.6), folgt:

$$\Gamma_x = \sigma'_{zy}(dx \, dz)dy - \sigma'_{yz}(dx \, dz)dy$$

= $(\sigma'_{zy} - \sigma'_{yz}) dx \, dy \, dz = (\sigma'_{zy} - \sigma'_{yz}) dV.$ (3.26)

Gleichzeitig ist das Drehmoment durch $\Gamma_x = dI_x \left(\frac{d\Omega_x}{dt}\right)$ gegeben, wobei dI_x das Trägheitsmoment des Fluidvolumens ist und $\frac{d\Omega_x}{dt}$ die Winkelbeschleunigung. dI_x ist in der Größenordnung vergleichbar mit dem Term $dV(dy^2 + dz^2)$. Da das Fluidvolumen beliebig klein gewählt werden kann, müssen beide Darstellungen des Drehmomentes im Limes $dV \rightarrow 0$ gleich schnell gegen 0 streben. $dV(dy^2 + dz^2)$ strebt mit $dV^{\frac{5}{3}}$ gegen diesen Wert, wohingegen $(\sigma'_{zy} - \sigma'_{yz}) dV$ nur linear mit dVgegen 0 geht. Um dieses Ungleichgewicht auszubalancieren muss $\sigma'_{zy} - \sigma'_{yz} = 0$ gelten also:

$$\sigma'_{ij} = \sigma'_{ji}.\tag{3.27}$$

Das bedeutet, dass die Komponenten des Spannungstensors symmetrisch gegenüber der Vertauschung ihrer Koordinaten sein müssen.

3.2.3 Spannungstensor als Funktion des Gradiententensors

Ist ein infinitesimales Volumenelement einer Flüssigkeit Spannungen ausgesetzt, so äußern sich diese in den Verformungen, die durch den Gradiententensor ausgedrückt werden können. Das bedeutet, dass die Spannungen proportional zur Deformation sein müssen:

$$\sigma'_{ij} \propto 2e_{ij}.\tag{3.28}$$

Im einfachsten Fall reagiert eine Flüssigkeit direkt und linear auf angelegte Spannungen. Ein Fluid mit diesen Eigenschaften wird als Newtonsch bezeichnet. Mit Hilfe der Symmetrieeigenschaften des Spannungstensors kann gezeigt werden, dass der folgende Zusammenhang gelten muss [91]:

$$\sigma_{ij}' = 2Ae_{ij} + B\delta_{ij}e_{ll}$$

= $\eta \left(2e_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij}e_{ll} \right) + \zeta(\delta_{ij}e_{ll}).$ (3.29)

Dabei ist η die Scherviskosität der Flüssigkeit und ζ die zweite Viskosität. Letztere verknüpft eine Volumenänderung mit den dabei entstehenden Spannungen bzw. Drücken.

Für eine inkompressible Flüssigkeit, die einem linearen Geschwindigkeitsprofil ausgesetzt ist, ist $\zeta = 0$ und der Zusammenhang reduziert sich auf:

$$\sigma'_{xy} = \eta \, \frac{\partial v_x}{\partial y}.\tag{3.30}$$

Gleichung (3.30) zeigt, wie die Viskosität einer Newtonschen Flüssigkeit die Proportionalität zwischen der Scherung und der korrespondierenden Spannung im Fluid angibt.

3.3 Dynamik von Flüssigkeiten – Die Navier Stokes Gleichung

Mit den in Kapitel 3.2 aufgestellten Termen zur Beschreibung der Spannungen eines infinitesimal kleinen Volumens einer Flüssigkeit kann die Bewegungsgleichung dieses Volumenelementes nach dem zweiten Newtonschen Gesetz aufgestellt werden [91]. Dazu benötigt man lediglich die Bilanz der Kräfte, die auf das betrachtete Volumen wirken:

$$\frac{d}{dt} \left[\iiint_{V} \rho \vec{v} dV \right] = \iiint_{V} \rho \vec{f} dV + \iint_{S} \underline{\sigma} \vec{n} dS.$$
(3.31)

Der erste Term aus Gleichung (3.31) stellt den allgemeinen Kraftterm $F = m \cdot a$ dar. Die beiden Terme auf der linken Seite der Gleichung stehen für die Kräfte, die auf das Fluidelement wirken. Der erste Teil repräsentiert die von außen vorgegebenen Volumenkräfte, wie zum Beispiel die Gravitationskraft. Der zweite Teil ist die Summe aller auf die Oberfläche des Volumens wirkenden Spannungen. Unter der Voraussetzung, dass die Dichte der Flüssigkeit keinen zeitlichen Schwankungen unterliegt, kann die Zeitableitung des ersten Terms innerhalb des Volumenintegrals ausgeführt werden: $\frac{d}{dt} \left[\iiint_V \rho \vec{v} dV \right] = \iiint_V \rho \frac{d\vec{v}}{dt} dV$. Das Oberflächenintegral kann unter Zuhilfenahme des Gauss'schen Divergenztheorems in ein Volumenintegral umgeformt werden und die Bewegungsgleichung nimmt die folgende Form an:

$$\iiint_{V} \rho \frac{d\vec{v}}{dt} \, dV = \iiint_{V} \rho \vec{f} \, dV + \iiint_{V} \nabla \cdot \underline{\sigma} \, dV. \tag{3.32}$$

Da diese Gleichung für beliebig kleine Fluidelemente gelten muss, kann man deren Volumen gegen den Wert 0 streben lassen und man erhält eine lokal geltende Bewegungsgleichung für die betrachtete Flüssigkeit:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \rho \,\vec{f} + \nabla \cdot \underline{\sigma}. \tag{3.33}$$

In Gleichung (3.33) können noch verschiedene Ersetzungen getätigt werden. Zum Beispiel kann der Gradient des Spannungstensors in die Teile hydrostatischer Druck und Scherspannungen der Strömung $(\nabla \cdot \underline{\sigma})_i = (\nabla \cdot \underline{\sigma}')_i - \frac{\partial(p\delta_{ij})}{\partial x_j} = (\nabla \cdot \underline{\sigma}')_i - \frac{\partial p}{\partial x_i}$ aufgeteilt und das totale zeitliche Differential $\frac{d\vec{v}}{dt}$ auf ein partielle Zeitableitung und den entsprechenden konvektiven Term, $\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla)\vec{v}$, erweitert werden. Letztlich wird noch der in Kapitel 3.2.3 gewonnene Ausdruck des Spannungstensors (Gleichung (3.29)) in die Bewegungsgleichung eingesetzt.

Die resultierende Gleichung inklusive all dieser Erweiterungen und Ersetzungen wird Navier Stokes Gleichung genannt:

$$\rho\left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla)\vec{v}\right] = \rho \,\vec{f} - \nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3}\right) \nabla(\nabla \cdot \vec{v}). \tag{3.34}$$

Diese beschreibt lokal die Bewegung einer Flüssigkeit unter Berücksichtigung der vorherrschenden Spannungen und der äußeren Kräfte. Mit ihrer Hilfe kann für gegebene Randbedingungen das Geschwindigkeitsfeld einer Strömung errechnet werden. Die meistgebrauchte Vereinfachung der Navier Stokes Gleichung ergibt sich direkt aus dem Volumenerhalt einer inkompressiblen Flüssigkeit. Wie in Abschnitt 3.1.2.1 gezeigt, können die Volumenänderungen eines Fluids gleichgesetzt werden mit der Divergenz des Geschwindigkeitsfeldes der betrachteten Strömung. Ist das Vektorfeld divergenzfrei, bleibt das Volumen erhalten und umgekehrt. Das bedeutet, dass der Term $\nabla(\nabla \cdot \vec{v})$ verschwinden muss, und dass somit der gesamte Kompressiblitätsterm $(\zeta + \frac{\eta}{3})\nabla(\nabla \cdot \vec{v})$ verschwindet. Die Navier Stokes Gleichung eines inkompressiblen Fluids lautet folglich:

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = \rho \, \vec{f} - \nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v}. \tag{3.35}$$

3.4 Lösung der Navier Stokes Gleichung für verschiedene Randbedingungen

Damit die sehr allgemeine Darstellung der Navier Stokes Gleichung eine anschauliche Form annimmt, und damit ein direkter Bezug zu den in dieser Arbeit verwendeten Strömungen hergestellt werden kann, werden in diesem Kapitel die Lösungen der Navier Stokes Gleichung für verschiedene Geometrien und Randbedingungen berechnet. Zunächst erfolgt dies nur für den einfachsten Fall einer Flüssigkeit zwischen zwei parallelen Platten, die kontinuierlich gegeneinander verschoben werden. Die beiden darauf folgenden Berechnungen betreffen direkt die in den experimentellen Untersuchungen verwendeten rheometrischen Geometrien, die konzentrischen Zylinder eines Taylor-Couette Systems und die Platte Kegel Geometrie.

3.4.1 Fluss zwischen zwei Platten

Der Fluss zwischen zwei Platten wurde zur Veranschaulichung der Berechnung eines Geschwindigkeitsfeldes in einer vorgegebenen Geometrie gewählt, da er ein sehr einfaches Strömungsprofil aufweist. Zudem erfolgt die Berechnung in kartesischen Koordinaten, was die Umrechnung der Navier Stokes Gleichung in ein anderes Koordinatensystem verzichtbar macht. Letztere kann hier auf zwei Dimensionen reduziert werden. Die verbleibenden Gleichungen lauten dann wie folgt:

$$\rho \left[\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \partial_x v_x + v_y \partial_y v_x \right] = \rho f_x - \partial_x p + \eta \left(\partial_x^2 v_x + \partial_y^2 v_x \right) + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) [\nabla (\nabla \cdot \vec{v})]_x,$$

$$\rho \left[\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \partial_x v_y + v_y \partial_y v_y \right] = \rho f_y - \partial_y p + \eta \left(\partial_x^2 v_y + \partial_y^2 v_y \right) + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) [\nabla (\nabla \cdot \vec{v})]_y.$$
(3.36)

Da aus der Navier Stokes Gleichung keine allgemeine Lösung gewonnen werden kann, müssen eventuelle Vereinfachungen und Einschränkungen bezüglich der Randbedingungen durchgeführt werden. Unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v}) = 0 \tag{3.37}$$

folgt für inkompressible Flüssigkeiten, d.h. Fluide, in denen lokal keine Dichteschwankungen zulässig sind ($\rho = const$), dass die Divergenz des Geschwindigkeitsfeldes verschwindet (vgl. Kapitel 3.1.2.1):

$$\nabla(\vec{v}) = 0. \tag{3.38}$$

Eine zusätzliche Annahme, die das Lösen der Navier Stokes Gleichung vereinfacht setzt voraus, dass die gesuchte Lösung für \vec{v} stationär ist, d.h. $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0$.

Der verbleibende Rest der Navier Stokes Gleichung lautet dann:

$$\rho \left(v_x \partial_x + v_y \partial_y \right) {v_x \choose v_y} = - {\partial_x \choose \partial_y} p + \eta \left(\partial_x^2 + \partial_y^2 \right) {v_x \choose v_y}.$$
(3.39)

Eine weitere Bedingung, die an das Profil des Geschwindigkeitsfeldes gestellt werden muss, ist, dass die Vertikalkomponente verschwindet, $v_y = 0$, da die Berandungen lediglich eine Bewegung in x-Richtung vorgeben (Abbildung 3.7). Als direkte Konsequenz aus dieser Bedingung folgt, dass $\partial_y p = 0$, also dass der Druck nicht von der y-Koordinate abhängt. Somit bleibt noch eine Bestimmungsgleichung für die x-Komponente der Geschwindigkeit:

$$\rho(v_x \partial_x v_x) = -\partial_x p + \eta (\partial_x^2 + \partial_y^2) v_x. \tag{3.40}$$

Da kein Druckgradient in x-Richtung vorgegeben wird, $p \neq p(x)$, und die Geschwindigkeit aufgrund der Translationsinvarianz der gewählten Geometrie nur von der y-Koordinate abhängen kann, also $v_x = v_x(y)$, folgt:

$$\partial_{\gamma}^2 v_{\chi} = 0. \tag{3.41}$$

Die allgemeine Lösung dieser einfachen Differentialgleichung ist:

$$v_x = A y + B. \tag{3.42}$$



Abbildung 3.7: Einfache Scherströmung

Aus den in Abbildung 3.7 vorgegebenen Randbedingungen können die beiden Integrationskostanten *A* und *B* direkt berechnet werden zu:

$$B = 0 \text{ und } A = \frac{v_0}{d}.$$
 (3.43)

Somit lautet die Gleichung für das Geschwindigkeitsprofil zwischen den beiden Platten:

$$v_x = \frac{v_0}{d} y. \tag{3.44}$$
3.4.2 Zirkularer Fluss im Taylor-Couette System

Die zweite Geometrie, für die das Geschwindigkeitsprofil berechnet wird, das Taylor-Couette System, wurde in den experimentellen Untersuchungen, die dieser Arbeit zugrunde liegen, verwendet. Die Vorteile, die die einfachste Strömung in dieser Geometrie aufweist, werden in Kapitel 3.5.2 aus den Ergebnissen dieses Abschnitts erarbeitet.

Um eine allgemeine Lösung für das Geschwindigkeitsfeld in einem Taylor-Couette System zu erhalten, muss genau wie im Fall zuvor die Navier Stokes Gleichung unter Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen gelöst werden:

$$\rho\left[\frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}\cdot\nabla)\vec{v}\right] = \rho\,\vec{f} - \nabla p + \eta\nabla^{2}\vec{v} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3}\right)\nabla(\nabla\cdot\vec{v}) \tag{3.45}$$

Wie im vorhergehenden Abschnitt müssen analoge Einschränkungen und Annahmen getätigt werden, um die Gleichungen lösen zu können. Zunächst wird, wieder unter Ausschluss der Kompressibilität der Flüssigkeit, die Kontinuitätsgleichung (Gleichung (3.37)) zu

$$\nabla(\rho\vec{v}) = 0 \tag{3.46}$$

vereinfacht. Zusätzlich kann man auch hier annehmen, dass das Geschwindigkeitsfeld stationär bleibt, also: $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0.$

Damit vereinfacht sich die Navier Stokes Gleichung zu:

$$\rho(\vec{v}\cdot\nabla)\vec{v} = -\nabla p + \eta\nabla^2\vec{v}.$$
(3.47)

Als letzter Schritt müssen die passenden Randbedingungen und ein für die Systemgeometrie angepasstes Koordinatensystem gewählt werden. Da das Taylor-Couette System selbst aus zwei konzentrischen Zylindern besteht (Abbildung 3.8), bietet sich eine Beschreibung in Zylinderkoordinaten an.



Abbildung 3.8: Schematische Darstellung Taylor-Couette System

Der Antrieb der beiden Zylinder erfolgt lediglich in azimutaler Richtung, was die Beschreibung des Flusses dahingehend weiter vereinfacht, dass die einzige Geschwindigkeitskomponente in genau diese Richtung zeigt und nur von der radialen Position abhängt: $v_{\varphi} = v_{\varphi}(r)$. Einen Druckgradienten kann es unter Ausschluss von äußeren Kräften ebenfalls nur in radialer Richtung geben: p = p(r). Alle anderen Komponenten des Geschwindigkeitsfeldes verschwinden:

$$v_z = v_r = 0.$$
 (3.48)

Diese Bedingungen eingesetzt in die Navier Stokes Gleichung liefern die beiden folgenden Gleichungen:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \rho \frac{v_{\varphi}^2}{r}$$
(3.49)

und

$$\frac{d^2 v_{\varphi}}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dv_{\varphi}}{dr} - \frac{v_{\varphi}}{r^2} = 0.$$
(3.50)

Gleichung (3.49) gibt lediglich die radiale Verteilung des durch die Fliehkräfte erzeugten Druckes in der Strömung an. Gleichung (3.50) gibt die Bedingungen für das Geschwindigkeitsfeld vor. Sie ist nur durch eine Funktion zu lösen, die proportional zu r^n ist. Dieser allgemeine Lösungsansatz eingesetzt in die Differentialgleichung liefert:

$$n(n-1)r^{n-2} + \frac{1}{r}nr^{n-1}\frac{1}{r^2}r^n = 0$$
(3.51)

Somit ergeben sich zwei Bedingungen für den Exponenten *n*:

$$(n-1)(n+1) = 0 \Leftrightarrow n = 1 \ v.n = -1.$$
 (3.52)

Dies bedeutet, dass die allgemeine Lösung für die Azimutalkomponente des Geschwindigkeitsfeldes beide Proportionalitäten aufweisen muss und somit die nachstehende Form hat:

$$v_{\varphi} = \Omega r + \frac{\Omega s R_2^2}{r}.$$
(3.53)

Die beiden Parameter Ω und *s* können durch Einsetzen der entsprechenden Randbedingungen berechnet werden.

Diese wiederum sind durch die Bewegungsrichtung und -geschwindigkeit an den Zylinderwänden vorgegeben, also durch $v_{\varphi} = R_1 \Omega_1$ bei $r = R_1$ und $v_{\varphi} = R_2 \Omega_2$ bei $r = R_2$. Damit ergeben sich die folgenden Gleichungsparameter:

$$\Omega = \frac{\Omega_2 R_2^2 - \Omega_1 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2}$$
(3.54)

und

$$s = \frac{(\Omega_1 - \Omega_2)R_1^2}{\Omega_2 R_2^2 - \Omega_1 R_1^2}.$$
(3.55)

Die scheinbar willkürliche Wahl der Parameter Ω und *s* wird in Kapitel 3.5.2 durch Zerlegung des Flusses in seine einzelnen Komponenten erläutert.

3.4.3 Fluss zwischen einem Konus und einer Platte

Die dritte und letzte Flussgeometrie, die hier behandelt wird, ist die eines Kegels, der über einer Platte mit der Winkelgeschwindigkeit Ω rotiert (Abbildung 3.9). Solche Kegel-Platte Aufbauten gehören zu den üblicherweise in rheometrischen Messungen verwendeten Geometrien. Die scherrheometrischen Messungen, die in Kapitel 6.1.1 diskutiert werden wurden mit einer Kegel-Platte Geometrie, die einen Kegelwinkel von $\beta = 2^{\circ}$ und einen Radius von R = 30mm besitzt, durchgeführt.



Abbildung 3.9: Kegel-Platte Geometrie

Die Beschreibung der Strömung zwischen Platte und Kegel erfolgt aus praktischen Gründen in Kugelkoordinaten. ϑ gibt dabei den Winkel von der Rotationsachse des Kegels bis zur Oberfläche der Platte an, und r ist die dazu orthogonale radiale Richtung. Die dritte Koordinate φ , der Kreiswinkel um die Rotationsachse, muss hier nicht betrachtet werden, da die Geometrie bezüglich dieses Winkels rotationsinvariant ist. Die Höhe h eines beliebigen Punktes zwischen Kegel und Platte ist mit seinen Koordinaten über den folgenden Zusammenhang verknüpft:

$$\frac{h}{r} = \sin\left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right) = \cos(\vartheta). \tag{3.56}$$

Da für jede beliebige Position auf der Platte zwischen dieser und dem Kegel das gleiche lineare Geschwindigkeitsprofil gelten muss wie in Kapitel 3.4.1, ist:

$$v_{\varphi}(r_{Platte} = const.) = A h + B.$$
(3.57)

Aus Gleichung (3.57) folgt mit der Randbedingung an der Platte, $v_{\varphi}\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0$, dass der Parameter *B* verschwinden muss: B = 0.

Die zweite Randbedingung ist an die Rotationsgeschwindigkeit des Kegels geknüpft und lautet:

$$v_{\varphi}\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) = \Omega rsin\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) = \Omega r cos(\beta).$$
(3.58)

Daher ist auch der verbleibende Parameter *A* festgelegt auf $A = \frac{\Omega}{\tan(\beta)}$, und das resultierende Geschwindigkeitsprofil ist durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$v_{\varphi} = \Omega \operatorname{r} \frac{\cos(\vartheta)}{\tan(\beta)}.$$
 (3.59)

Aus diesem kann mit dem Zusammenhang [92]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\sin(\vartheta)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{v_{\varphi}}{\sin(\vartheta)} \right)$$

$$= \frac{\sin(\vartheta)}{r} \frac{1}{\sin(\vartheta)} \frac{\partial v_{\varphi}}{\partial \vartheta} - \frac{\sin(\vartheta)}{r} v_{\varphi} \frac{1}{\sin^2(\vartheta)} \cos(\vartheta)$$

$$= \frac{1}{r} \frac{\partial v_{\varphi}}{\partial \vartheta} - \frac{v_{\varphi}}{r} \frac{1}{\tan(\vartheta)}$$

$$= -\Omega \frac{\sin(\vartheta)}{\tan(\beta)} - \Omega \frac{\cos(\vartheta)}{\tan(\beta)} \frac{\cos(\vartheta)}{\sin(\vartheta)}$$

$$= -\Omega \frac{\sin(\vartheta)}{\tan(\beta)} - \Omega \frac{1}{\tan(\beta)} \sin(\vartheta) + \Omega \frac{\sin(\vartheta)}{\tan(\beta)},$$
(3.60)

die Scherrate $\dot{\gamma}$ in der Strömung errechnet werden. Für einen sehr kleinen Kegelwinkel, $\beta \ll 1$, und folglich einen zugänglichen Winkelbereich von ϑ nahe dem Wert $\frac{\pi}{2}$ vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\dot{\gamma} = -\Omega \frac{1}{\tan(\beta)\sin(\vartheta)} \xrightarrow{\vartheta \approx \frac{\pi}{2}, \beta \ll 1} - \frac{\Omega}{\beta}.$$
(3.61)

Hieraus lässt sich folgern, dass die Scherrate in der Kegel-Platte Geometrie lediglich durch die Rotationsfrequenz Ω des Kegels und durch den Kegelwinkel β festgelegt ist, und somit überall zwischen Kegel und Platte den gleichen Wert hat. Aus diesem Wert und der dazugehörigen Scherspannung $\tau_{\varphi\vartheta}$ lässt sich experimentell die Viskosität η bestimmen. Durch Integration der Spannung über die Mantelfläche [48] und Bestimmung des Drehmomentes M auf die Rotationsachse des Kegels, kann diese Größe mit der Spannung in der Flüssigkeit verknüpft werden:

$$\tau_{\varphi\vartheta} = \frac{3M}{2\pi r^3}.$$
(3.62)

3.5 Zerlegung planarer Geschwindigkeitsfelder

Das in Kapitel 3.1 gezeigte Prinzip, dass beliebige Deformationen in einer Flüssigkeit aus den beiden Anteilen Rotation und Dehnung zusammengesetzt sind, lässt sich allgemein auf das den Deformationen zugrundeliegenden Strömungsprofil anwenden. Diese Tatsache kann ausgenutzt werden, um die Komponenten des betrachteten Geschwindigkeitsfeldes zu identifizieren, es in diese zu zerlegen und wenn möglich die einzelnen Komponenten so anzupassen, dass eine bestimmte Strömung neu entsteht. Natürlich kann letzteres nur dann möglich sein, wenn durch die vorhandenen Randbedingungen gegebene Restriktionen dies zulassen. Zunächst wird in diesem Kapitel das Prinzip der Zerlegung von Strömungsfeldern anhand einer einfachen Scherströmung (vgl. Kapitel 3.4.1) allgemein erläutert. Danach wird anhand der speziellen Strömung im Taylor-Couette System gezeigt, wie die Rotations- und die Dehnungskomponente identifiziert werden können, und wie die Strömung angepasst werden kann.

3.5.1 Einfacher Scherfluss

Das Geschwindigkeitsfeld eines einfachen Scherflusses, wie es für die Strömung zwischen zwei parallelen Platten in Kapitel 3.4.1 berechnet wurde, ist gegeben durch:

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} 2 \ A \ y \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{3.63}$$

Der Parameter 2 *A* gibt die Scherrate der Strömung an, d.h. im konkreten Fall von zwei Platten das Verhältnis zwischen dem Geschwindigkeitsunterschied der Platten und ihrem Abstand zueinander.



Abbildung 3.10: Schematische Darstellung einer einfachen Scherströmung

Das Vektorfeld der Geschwindigkeit aus Gleichung (3.63) kann auf die folgende Art und Weise in zwei Teile zerlegt werden:

$$\vec{v} = \underbrace{\begin{pmatrix} A \ y \\ -A \ x \end{pmatrix}}_{=v_{rot}} + \underbrace{\begin{pmatrix} A \ y \\ A \ x \end{pmatrix}}_{=v_{dehn}}.$$
(3.64)

Der erste Teil, $\vec{v}_{rot} = \begin{pmatrix} A \ y \\ -A \ x \end{pmatrix}$, gibt die Rotationskomponente der Strömung an. Trägt man das Geschwindigkeitsfeld wie in Abbildung 3.11 a) in einem Koordinatensystem auf, so kann man erkennen, dass genau dieses Profil eine Rotationsbewegung vorgibt. In Abbildung 3.11 b) sind zur Veranschaulichung die Strömungslinien aufgetragen. Die lokale Rotationsfrequenz der Flüssigkeit ist durch $\Omega_z = \frac{1}{2} \nabla \times \vec{v} = A$ gegeben.



Abbildung 3.11: Rotationsanteil einer einfachen Scherströmung

Der verbleibende Teil der Scherströmung ist durch den Term $\vec{v}_{dehn} = \begin{pmatrix} A & y \\ A & x \end{pmatrix}$ gegeben. Berechnet man hiervon, wie in Gleichung (3.65) gezeigt, die Rotation, kann man rein mathematisch zeigen, dass diese verschwindet und der Strömungsanteil somit rotationsfrei ist.

$$\nabla \times \begin{pmatrix} A \ y \\ A \ x \end{pmatrix} = \frac{\partial (Ay)}{\partial y} - \frac{\partial (Ax)}{\partial x} = 0$$
(3.65)

Die nachfolgende Abbildung 3.12 a) zeigt, wie das Geschwindigkeitsfeld aufgebaut ist, und wie es die Deformation erzeugt. Der zweite Teil der Abbildung 3.12 b) macht den elongativen Charakter anhand der Strömungslinien deutlich.



Abbildung 3.12: Dehnungsanteil einer einfachen Scherströmung

Die Rate der relativen Dehnung in der Flüssigkeit kann zu $\dot{\varepsilon} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial(v_x)}{\partial y} + \frac{\partial(v_y)}{\partial x} \right) = A$ berechnet werden.

Anhand der Tatsache, dass in beiden Fällen die Raten der Rotation bzw. der Elongation den gleichen Wert haben, sieht man, dass die einfache Scherströmung 1 : 1 in ihre Anteile Rotation und Dehnung aufgeteilt ist.

3.5.2 Zirkularer Couette-Fluss

Im Folgenden wird die im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Aufteilung einer Strömung in Rotations- und Dehnungsanteil für die Grundströmung im Taylor-Couette System durchgeführt (vgl. [24]). Die Navier Stokes Gleichungen in Zylinderkoordinaten liefern für das Geschwindigkeitsprofil zwischen den Zylindern einer Taylor-Couette Zelle lediglich eine Komponente in φ-Richtung (vgl. Kapitel 3.4.2):

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} 0\\ \Omega\left(r + s\frac{R_2^2}{r}\right) \end{pmatrix}.$$
(3.66)

Dabei sind die Parameter s und Ω gegeben durch

$$\Omega = \frac{\Omega_2 R_2^2 - \Omega_1 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2}$$
(3.67)

und

$$s = \frac{R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \left(\frac{\Omega_1 - \Omega_2}{\Omega} \right).$$
(3.68)

Für die lokale Winkelgeschwindigkeit der Strömung in Zylinderkoordinaten gilt der folgende Ausdruck:

$$\vec{\omega} = \frac{1}{2} \nabla \times \vec{v} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \varphi} - \frac{\partial v_\varphi}{\partial z} \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} (r v_\varphi) - \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \Omega \end{pmatrix}.$$
(3.69)

Das bedeutet, dass der Rotationsanteil der Strömung in der $r\varphi$ -Ebene durch Ω gegeben ist. Der verbleibende Rest, also $\Omega \cdot s$, stellt somit den Dehnungsanteil der Strömung dar.

$$v_{\varphi} = \frac{\Omega \cdot r}{\text{Rotation}} + \underbrace{\frac{\Omega \cdot s \frac{R_2^2}{r}}{Dehnung}}$$
(3.70)

Für die Bewegung der Flüssigkeit zwischen den Zylindern gibt es zwei Grenzfälle:

1. Fall:
$$\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega_0$$

In diesem Fall verschwindet der Dehnungsanteil, d.h. s = 0, und die Bewegung der Strömung ist gleich der Rotation eines starren Körpers. Dabei dreht sich das Fluid einheitlich mit der Drehfrequenz der Zylinder: $\Omega = \Omega_0$.

Da das Fluid als Ganzes eine Rotationsbewegung ausführt, ist auch direkt und intuitiv ersichtlich, warum es sich hier um den Fall einer reinen Rotation der Flüssigkeit handelt.

2. Fall:
$$\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \Omega_2$$

In diesem Fall verschwindet, im Gegensatz zur vorangehenden Konstellation, der gesamte Rotationsanteil der Strömung: $\Omega = 0$.

Dies bedeutet aber gleichzeitig, dass die lokale Rotation der Strömung verschwindet (Gleichung (3.71)) und somit die verbleibende Strömungskomponente, wie in Kapitel 3.5.1 allgemein erläutert, eine reine Dehnungsströmung darstellt.

$$(\nabla \times \vec{v})_z = 2\Omega = 0 \tag{3.71}$$

Natürlich steht im Dehnungsanteil der Strömung ebenfalls der Faktor Ω , aber der gesamte Term $\Omega \cdot s$ bleibt endlich:

$$\Omega \cdot \mathbf{s} = \frac{\mathbf{R}_1^2}{\mathbf{R}_2^2} \Omega_1. \tag{3.72}$$

Das Geschwindigkeitsprofil zwischen den Zylindern vereinfacht sich durch das spezielle Drehverhältnis der beiden Zylinder zu folgendem Term:

$$\mathbf{v}_{\varphi} = \Omega_1 \cdot \frac{R_1^2}{r}.$$
(3.73)

Dieses Geschwindigkeitsfeld mit der typischen $\frac{1}{r}$ -Abhängigkeit ist auch als Profil eines idealen Wirbels (ideal vortex [91]) bekannt. Ein dazu äquivalentes Feld liefert die Elektrodynamik. Hier hat das Magnetfeld um einen stromdurchflossenen Leiter die gleiche $\frac{1}{r}$ -Abhängigkeit. Eine weitaus anschaulichere Darstellung der Bewegung der Flüssigkeit ist der Vergleich mit der Rotation eines Riesenrades (Abbildung 3.13). Hier dreht sich zwar das gesamte Rad, die einzelnen Gondeln verharren aber in ihrer ursprünglichen Ausrichtung.



Abbildung 3.13: Riesenrad auf dem Oktoberfest und schematische Darstellung[93, 94]

Den gleichen Bewegungsablauf durchläuft ein Blatt im oder nahe eines Wirbels in einem Fluss. Die Strömung des Wirbels bewegt das Blatt auf einer Kreisbahn um das Wirbelzentrum, das Blatt selbst behält seine Orientierung aber unverändert bei (vgl. Abbildung 3.14).



Abbildung 3.14: Blatt in einem Wirbel; schematische Darstellung [95]

Die Zerlegung der **CCF** in Rotations- und Dehnungsanteil kann auch auf einer elementareren Ebene verdeutlicht werden. Der Gradiententensor der Geschwindigkeit in zylindrischen Koordinaten lautet:

$$\nabla \vec{v} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_{\varphi}}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} - \frac{1}{r} v_{\varphi} & \frac{1}{r} \frac{\partial v_{\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{1}{r} v_r \end{pmatrix}$$

$$= \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ -\Omega & 0 \end{pmatrix}}_{Rotationsanteil} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -\Omega s \frac{R_2^2}{r^2} \\ -\Omega s \frac{R_2^2}{r^2} & 0 \end{pmatrix}}_{Dehnungsanteil}.$$
(3.74)

Zieht man zum Vergleich den Geschwindigkeitsgradiententensor einer einfachen Scherströmung heran:

$$|G| = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & b \\ -b & 0 \end{pmatrix}}_{Rotationsanteil} + \underbrace{\begin{pmatrix} a & b \\ b & -a \end{pmatrix}}_{Dehnungsanteil}, \qquad (3.75)$$

so kann man erkennen, dass zumindest der Rotationsanteil eine ähnliche Form annimmt. Der Tensor des Dehnungsanteils hat beim **CCF** keine Diagonaleinträge. Dies stellt für den Dehnungscharakter der Strömung aber keine Einschränkung dar, da die Spurfreiheit weiterhin eine Deformation unter Volumenerhalt garantiert. Die beiden Strömungen können nicht eins zu eins verglichen werden, da sie in verschiedenen Koordinaten behandelt werden. Prinzipiell wird aber deutlich, dass man die Strömung anteilig in Rotation sowie Dehnung aufspalten kann, die Aufteilung sich aber von kartesischen Koordinaten zu Zylinderkoordinaten verändert.

Es sollte also möglich sein nach dem oben genannten 2. Fall eine reine Dehnungsströmung zu erzeugen, da die Rotationskomponente der Strömung komplett fehlt. Die Dehnungsrate dieser Strömung ist zwar noch vom Radius abhängig, die maximale Abweichung vom Mittelwert der Dehnungsraten über den Spalt kann jedoch über das Verhältnis der Zylinderradien optimiert werden. Der analytische Ausdruck für die Dehnungsrate wird in Kapitel 4.3 ermittelt und ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\dot{\varepsilon}(r) = \frac{\partial}{\partial r} v_{\varphi}(r) = -\Omega_1 R_{1r^2}^{2}.$$
(3.76)

Mit Hilfe dieses Ausdrucks kann die Dehnungsrate im Spalt zwischen den Zylindern gemittelt über den gesamten Spalt berechnet werden zu:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{-\int_{R_1}^{R_2} \Omega_1 R_1^2 \frac{1}{r^2} r \, dr}{\int_{R_1}^{R_2} r \, dr} = \frac{2 \, \Omega_1 R_1^2}{(R_2^2 - R_1^2)} ln \left(\frac{R_1}{R_2}\right)$$

$$= \Omega_1 ln \left(\frac{R_1}{R_2}\right) \frac{2}{\left(\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 - 1\right)}.$$
(3.77)

Die prozentualen Abweichungen von diesem Mittelwert übersteigen in der verwendeten Geometrie mit den Radien $R_1 = 14.5mm$ und $R_2 = 14.75mm$ nie 1.73%:

(1)
$$\frac{\dot{\varepsilon}(R_1) - \bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}} = -\frac{1}{2 \ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)} \left(\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 - 1 \right) - 1 \approx 0.0173,$$
(2)
$$\frac{\bar{\varepsilon} - \dot{\varepsilon}(R_2)}{\bar{\varepsilon}} = 1 + \frac{1}{2 \ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)} \left(1 - \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2 \right) = 0.0170.$$

3.6 Modellsysteme für viskoelastische Fluide

Um die Eigenschaften viskoelastischer Flüssigkeiten und deren Einfluss auf ihr Fließverhalten zu beschreiben, wird in diesem Kapitel ein fundamentales Modell eingeführt, das sogenannte Maxwell Modell. Dieses weist der jeweiligen Flüssigkeit die Eigenschaft zu sich an Spannungszustände zu erinnern, denen sie zuvor ausgesetzt war. Dazu wird eine Zeitkonstante eingeführt auf deren Skala die Nachwirkungen vergangener Spannungen abklingen. Das Modell wird durch die *upper convected time derivative* so erweitert, dass die Beschreibung der betrachteten Strömung in einem mit dem Fluid sowohl mitbewegten, als auch mitverformtem Koordinatensystem erfolgt. Auf eine Übersetzung dieses Begriffes wird verzichtet, da die direkte Übersetzung als "konvektive Zeitableitung" irreführend ist. Letzterer Ausdruck würde lediglich eine Beschreibung in einem mitbewegten Koordinatensystem implizieren. Da jedoch auch die Deformationen, die das Geschwindigkeitsfeld verursacht, in die Berechnung mit einbezogen werden müssen, wäre diese Bezeichnung nicht korrekt.

Aufbauend auf einem mikroskopischen Modell für Polymere in Lösung wird begründet, dass die Verwendung der *upper convected time derivative* gerechtfertigt ist. Dabei werden zwei verschiedene Modellsysteme für Polymerlösungen vorgestellt, das *Oldroyd-B* Modell und das *FENE-P* Modell. Das letztere Modell impliziert zumindest für einen eingeschränkten Parameterbereich einen Scherverdünnungseffekt, der phänomenologisch damit begründet werden kann, dass in einer Flüssigkeit gelöste Polymere in einer Strömung gestreckt und ausgerichtet werden. Je höher der Grad der Streckung und der Orientierung der Polymere in der Lösung ist, desto geringer ist der Widerstand, den die Polymere der Strömung entgegensetzen, da durch die Streckung der Polymere ihre Wechselwirkung untereinander und somit auch die elastisch erzeugten Spannungen herabgesetzt werden. Das *FENE-P* Modell ist aber nicht in der Lage experimentelle Daten so exakt zu beschreiben, wie das empirisch gestützte *power-Law* Modell für die Scherratenabhängigkeit der Viskosität, welches in Kapitel 3.8 eingeführt wird.

3.6.1 Das Maxwell Modell

Das Maxwell Modell, benannt nach seinem Erfinder James Clerk Maxwell, weist, wie in Gleichung (3.79) dargestellt, einer Deformation γ über den Relaxationsmodul G(t) einen zeitlichen Verlauf der Spannungen $\tau(t)$ in der Flüssigkeit zu.

$$\underline{G}(t) = \frac{\underline{\tau}(t)}{\gamma} \tag{3.79}$$

Diese Beziehung gilt in der vorgenannten Form nur dann, wenn die Deformationen so klein sind, dass die rückwirkenden Spannungen im Fluid linear von ihnen abhängen. Wählt man für den Relaxationsmodul einen zeitlich exponentiell abnehmenden Verlauf, $G(t) = G_0 e^{-\frac{t}{\lambda}}$, wie er empirisch ermittelt wurde [48], so erhält man für die konstitutive Gleichung statt des Newtonschen Zusammenhangs, $\tau = \eta \dot{\gamma}$, noch einen zusätzlichen Term, der die Abhängigkeit vom zeitlichen Verlauf der Spannungszustände in der Flüssigkeit beschreibt:

$$\underline{\tau} + \lambda \frac{d\underline{\tau}}{dt} = \eta \underline{\dot{\gamma}}.$$
(3.80)

 λ , die sogenannte Relaxationszeit, ist hierbei die Zeitkonstante, die angibt, über welchen Zeitraum der Einfluss von vorangegangenen Spannungszuständen auf das momentane Verhalten der Flüssigkeit abnimmt. In einer vereinfachten Darstellung lässt sich das Maxwell Modell als eine elastische Komponente (die Feder in Abbildung 3.15) beschreiben, die mit einer rein viskosen Komponente (das Dämpfungselement in Abbildung 3.15) linear verknüpft ist.



Abbildung 3.15: Ersatzschaltbild für das Maxwell Modell

Dieses noch einfache Modell stellt eine gute Basis zur Beschreibung der dynamischen Eigenschaften von viskoelastischen Flüssigkeiten dar, ist jedoch nicht in der Lage Effekte wie endliche Normalspannungsdifferenzen oder nichtlineare Reaktionen von Viskoelasten für vorgegebene Auslenkungen abzudecken. Dazu muss, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, die *upper convected time derivative* eingeführt werden.

Um mit dem Maxwell Modell ein Spektrum von N Relaxationszeiten zu beschreiben, kann der Relaxationsmodul auf die folgende Art und Weise erweitert werden:

$$G(t) = \sum_{k=1}^{N} G_k e^{-\frac{t}{\lambda_k}}.$$
(3.81)

Die elastische Komponente im Maxwell Modell wird durch eine Hook'sche Feder, also durch ein linear von der Auslenkung abhängiges Kraftgesetzt, beschrieben. Somit ist auch die Relaxationszeit ein Materialparameter, der die Zeitkonstante der linearen Antwort der Flüssigkeit auf eine Auslenkung steht. Üblicherweise werden scherrheometrische Messungen so durchgeführt, dass kontinuierlich eine feste Scherrate, $\dot{\gamma}$, appliziert und die rückwirkende Spannung gemessen wird. Für Newtonsche Flüssigkeiten spielt die Wahl dieses Messverfahren keine Rolle, für ein Maxwell Fluid entsteht so jedoch eine nichtlineare Strömungssituation. Um dennoch das lineare Antwortverhalten von viskoelastischen Substanzen auszutesten, werden sogenannte oszillationsrheometrischen Messungen mit kleiner Amplitude durchgeführt:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t). \tag{3.82}$$

Die, aufgrund der kleinen Auslenkung, lineare Antwort der rückstellenden Spannungen in der Flüssigkeit ist durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t).$$
(3.83)

Hierbei ist τ_0 die Amplitude der Antwort, und δ eine zeitliche Phasenverschiebung, die durch die elastische Komponente des Maxwell Fluids erzeugt wird. Diese Phasenverschiebung kann durch einen komplexen Relaxationsmodul $G^* = G' + iG''$ ausgedrückt werden, wobei G' den dissipativen, viskosen Anteil und G'' die elastische Komponente darstellt. Diese dynamischen Moduln G' und G'' haben im linearen Maxwell Modell die in den beiden folgenden Gleichungen dargestellte Form.

$$G'(\omega) = \sum_{k=1}^{N} G_k \frac{\omega^2 \lambda_k^2}{1 + \omega^2 \lambda_k^2}$$
(3.84)

$$G''(\omega) = \sum_{k=1}^{N} G_k \frac{\omega \lambda_k}{1 + \omega^2 \lambda_k^2}$$
(3.85)



Abbildung 3.16: Typischer Verlauf von elastischem Modul und Verlustmodul [48]

Abbildung 3.16 zeigt den typischen Verlauf der beiden Größen in einer realen Messung und die dazugehörigen Kurvenanpassungen mit Hilfe der Gleichungen (3.84) und (3.85). Zusätzlich kann aus dem elastischen Modul und dem Verlustmodul eine komplexe, dynamische Viskosität definiert werden, deren Komponenten die Form $\eta' = \frac{G''}{\omega}$ und $\eta'' = \frac{G'}{\omega}$ annehmen. Das Betragsquadrat dieser neuen Größe ist somit gegeben durch den Ausdruck: $|\eta^*| = \frac{1}{\omega} |G^*|$. All diese Größen spiegeln letztlich das lineare Antwortverhalten der jeweils betrachteten Flüssigkeit wider. Trotzdem ist es möglich, die oszillationsrheometrischen und die scherrheometrischen Messungen mit Hilfe der Beziehung $\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$ zu verknüpfen, wobei die Scherrate der Oszillationsfrequenz gleich gesetzt wird: $\dot{\gamma} = \omega$. Diese empirische Gesetzmäßigkeit, die für sehr kleine Scherraten bzw. Frequenzen auch analytisch berechnet werden kann, wird als Cox-Merz Regel bezeichnet. Die nachfolgende Abbildung 3.17 verdeutlicht die Gültigkeit dieser Beziehung.



Abbildung 3.17: Experimentell Bestätigung der Cox-Merz Regel [48]

3.6.2 Das upper convected Maxwell Modell

Das Maxwell Modell, wie es im vorangegangenen Kapitel vorgestellt wurde, beschreibt lediglich den momentanen Spannungszustand des Fluids mit seiner zeitlichen Abhängigkeit von den vorangehenden Spannungen. Es ist nicht in der Lage für die nichtlinearen Effekte von viskoelastischen Flüssigkeiten, wie zum Beispiel Normalspannungseffekte, eine Erklärung zu finden. Damit solche Effekte auch im Modell in Erscheinung treten können, muss das totale zeitliche Differential eines Vektorfeldes \vec{a} , gegeben durch:

$$\dot{\vec{a}} \equiv \frac{\partial}{\partial t}\vec{a} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{a}, \qquad (3.86)$$

ersetzt werden durch die sogenannte upper convected time derivative:

$$\vec{a}^{\nabla} \equiv \dot{\vec{a}} - (\nabla \vec{v})^T \cdot \vec{a} - \vec{a} \cdot (\nabla \vec{v}).$$
(3.87)

Diese Form der verallgemeinerten zeitlichen Ableitung eines Vektorfeldes führt nicht nur einen Übergang in ein bewegtes Koordinatensystem, wie in Gleichung (3.86), durch, sondern es findet ein direkter Übergang in ein Koordinatensystem, das der Bewegung des Fluids und seine Deformationen unterworfen ist, statt. Die Erweiterung des Maxwell Modells auf diese allgemeine Form hat das folgende Aussehen:

$$\underline{\tau} + \lambda \, \underline{\tau}^{\nabla} = \eta \left(\underline{e}^T + \underline{e} \right). \tag{3.88}$$

Zwischen dieser Form der zeitlichen Ableitung und dem ursprünglich verwendeten, totalen zeitlichen Differential aus Gleichung (3.86) besteht ein grundlegender Unterschied. Mit der *upper convected time derivative* wird nicht nur die Flüssigkeit selbst als Masse und somit ihr Impuls transportiert, sondern es werden auch die zu einem bestimmten Zeitpunkt aufgebauten intrinsischen Spannungen mit der Strömung konvektiert.

3.6.3 Mikroskopische Motivation für das upper convected Maxwell Modell

Das einfachste Bild zur Beschreibung des mikroskopischen Verhaltens von Polymeren in Lösung ist das einer elastischen Hantel. Hier wird ein einzelnes Polymer durch zwei Teilchen der Masse m, die über eine Feder mit der Federkonstante H miteinander verbunden sind, dargestellt (Abbildung 3.18).



Abbildung 3.18: Beitrag einer elastic Dumbbell beim Durchdringen einer beliebigen Fläche in der Flüssigkeit

Diese Art der Darstellung einer Lösung von Polymeren in einer Flüssigkeit wird *Oldroyd-B* Modell genannt. Die Schwachstelle des Modells ist die Annahme, dass die Feder, die die beiden Massen verbindet, dem Hook'schen Kraftgesetz folgt. Letzteres besagt, dass die Rückstellkraft der Feder proportional zur Auslenkung ist. Das bedeutet aber, dass die Feder beliebig gedehnt werden kann und so auch beliebig große Spannungen erzeugen kann. Dennoch stellt das *Oldroyd-B* Modell für Polymere in Lösung, gerade durch seine Einfachheit, eine wichtige Basis dar, um fundamentale Effekte viskoelastischer Lösungen zu beschreiben. Über das mikroskopische Bild einer einzelnen Hantel, wie sie in Abbildung 3.18 dargestellt ist, können ihre Beiträge zu den Spannungen in der Flüssigkeit abhängig von ihrer Orientierung berechnet werden [96].

Um den Gesamtbeitrag aller Polymere zum Spannungstensor zu errechnen, muss in der Regel deren Verteilungsfunktion bekannt sein. Im Fall der elastischen Hanteln ist dies jedoch nicht notwendig, da sich die Beiträge der Funktion während der Berechnung wegkürzen. Nachdem über ein Einheitsvolumen gemittelt wurde, erhält man den folgenden Term für den Spannungsbeitrag der Polymere:

$$\underline{\tau}_p + \lambda_0 \underline{\tau}^{\nabla} = -nk_B T \lambda_0 \gamma^{\nabla}. \tag{3.89}$$

n bezeichnet hier die Teilchenanzahl pro Einheitsvolumen, k_BT die thermische Energie und λ_0 die mikroskopische *Oldroyd-B* Relaxationszeit in der die Federkonstante der elastischen Hantel enthalten ist. $\eta_p = nk_BT\lambda_0$ ist der Beitrag der Polymere zur Viskosität. Die *upper convected time derivative* des

Deformationsratentensors $\underline{\gamma}$ vereinfacht sich in einer stationären sowie homogenen Strömung zu dem Term $(\underline{e}^T + \underline{e})$ aus Gleichung (3.88). Geht man zusätzlich davon aus, dass sich der Polymeranteil der Spannungen linear zum Spannungstensor des reinen Lösungsmittels addiert, also $\underline{\tau} = \underline{\tau}_S + \underline{\tau}_p$ mit $\tau_S = -\eta_S \underline{\gamma}^{\nabla}$ und $\eta = \eta_p + \eta_S$, erhält man exakt den Inhalt von Gleichung (3.88).

Somit konnte aus einem Modell, das auf einem mikroskopischen Bild der Polymere in Lösung basiert, der Spannungsbeitrag der Polymere, wie er durch das *upper convected* Maxwell Modell gegeben ist, berechnet werden. Ausgehend von diesen Gleichungen ist es möglich die zeitliche Entwicklung der Spannungen in einer Polymerlösung für alle denkbaren Strömungszustände zu berechnen. In Kapitel 3.7 werden diese Berechnungen für drei verschiedene Geschwindigkeitsfelder durchgeführt.

3.6.4 Das FENE-P Modell

Um dem Oldroyd-B Modell einen realistischeren Charakter zu verleihen, kann die Hook'sche Feder der Hantel durch eine Feder ersetzt werden, die eine endliche Ausdehnung besitzt und steifer wird, umso mehr sie gedehnt wird. Die Bezeichnung dieser Erweiterung ist Finite Extensible Nonlinear Elastic, kurz FENE Modell. Dieses ist in der Lage zusätzlich zu endlichen Normalspannungsdifferenzen auch den Effekt der Scherverdünnung zu erklären. Die Herleitung der konstitutiven Gleichung für dieses Modell erfolgt ähnlich den Berechnungen im Oldroyd-B Modell; sie ist jedoch darauf angewiesen, dass eine Verteilungsfunktion für die Polymerorientierungen bekannt ist [96]. Auf die Darstellung der Gleichung für die Spannungen in der Lösung wird an dieser Stelle verzichtet, da diese eine überaus komplexe Form annimmt. Stattdessen werden direkt die durch eine Näherung erhaltenen Formeln für die Polymerviskosität, Gleichung (3.90), die und erste Normalspannungsdifferenz, Gleichung (3.91), angegeben.

$$\eta_p = \frac{2nk_B Tb}{\dot{\gamma}(b+2)} \quad \sqrt{\frac{b+5}{6}} \sinh\left(\frac{1}{3} \operatorname{arsinh}\left(\frac{3\gamma\lambda(b+2)}{2(b+5)}\sqrt{\frac{6}{b+5}}\right)\right) \tag{3.90}$$

$$N_{1} = \frac{4nk_{B}Tb(b+5)}{3(b+2)} \sinh\left(\frac{1}{3}arsinh\left(\frac{3\dot{\gamma}\lambda(b+2)}{2(b+5)}\sqrt{\frac{6}{b+5}}\right)\right)^{2}$$
(3.91)

In diesen Gleichungen steht λ für die Relaxationszeit der Polymere und der Parameter b gibt deren Steifigkeit bzw. die endliche Dehnbarkeit der Moleküle an. Wenn dieser Parameter b sehr kleine Werte annimmt, bedeutet dies, dass die Polymere keine große Auslenkung erfahren können, bevor sie mit großen Gegenspannungen reagieren. Im umgekehrten Fall verhalten sich die Polymere in Lösung umso flexibler, je größer der Wert von b ist. Im Grenzfall $b \rightarrow \infty$ gehen die Gleichungen des **FENE** Modells in die des *Oldroyd-B* Modells über [96]. Das bedeutet, dass das **FENE** Modell zwar in der Lage ist den Effekt der Scherverdünnung zu beschreiben, dass dieser Effekt aber nur für kleine Werte von b erhalten bleibt.

3.6.5 Emulsionen

Eine weitere Kategorie an Flüssigkeiten, die ebenfalls viskoelastische Eigenschaften aufweisen [97], sind Emulsionen. Diese bestehen aus einem scheinbaren Gemisch zweier Flüssigkeiten, die unter normalen Bedingungen nicht miteinander mischbar sind. Dabei ist eine der Flüssigkeiten in Form von Tropfen in der zweiten Flüssigkeit dispergiert (Abbildung 3.19).



Abbildung 3.19: Schematische Darstellung einer Emulsion aus zwei Phasen (blau und grün) und Emulgator (rot)

Damit dieser Zustand der Emulsion erhalten bleibt, benötigt man bestimmte Zusätze, die verhindern, dass sich die einzelnen Flüssigkeiten vollends entmischen und zwei voneinander separierte Phasen bilden. Diese sogenannten Emulgatoren erleichtern die Bildung der Tröpfchen des einen Fluids im jeweils anderen, indem sie die Oberflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeitsphasen herabsetzen. Eine der populärsten Emulsionen ist mit Sicherheit Milch (Abbildung 3.20). Hier liegen Öl- bzw. Fetttröpfchen gelöst in Wasser vor.



Abbildung 3.20: Mikroskopische Aufnahme von Milch (1.5% Fettgehalt)

Bei den meisten Kosmetika, die ebenfalls Emulsionen darstellen, trifft der umgekehrte Fall zu. Hier sind Wassertröpfchen in Öl gelöst. Einer der wichtigsten Parameter zur Beschreibung von Emulsionen ist das Volumenverhältnis ϕ der einen Phase zur anderen. Bis zu einem bestimmten Grenzwert, der in der Regel bei $\phi \approx 30\%$ [98] liegt, gleicht das rheologische Verhalten der Emulsion dem der äußeren Flüssigkeit. Die tröpfchenbildende Phase beeinflusst zum Beispiel die Viskosität des gesamten Fluids nicht oder kaum. Jenseits dieses Grenzwertes bestimmen beide Phasen der Emulsion ihre rheometrischen Eigenschaften, wobei die meisten Emulsionen viskoelastisches Verhalten zeigen, das mit dem von Polymerlösungen vergleichbar ist. Dazu gehören beispielsweise eine scherratenabhängige, meistens scherverdünnende Viskosität oder auch endliche Normalspannungsdifferenzen [98]. Diese Eigenschaften treten auf sobald die Tröpfchen der Emulsion ihre Form ändern können und sich somit der maximale Volumenanteil ϕ_m der Tröpfchenphase vergrößert.



Abbildung 3.21: Scherung einer Emulsion; schematische Darstellung

Werden zum Beispiel die Tröpfchen in der Emulsion unter Scherung abgeflacht, können diese dichter gepackt werden und ϕ_m vergrößert sich. Das rheologische Verhalten kann mit der folgenden Gesetzmäßigkeit empirisch beschrieben werden [98, 99]:

$$(\eta_{r,0})^{\frac{1}{K_I}} = e^{\left(\frac{2.5\phi}{1-\frac{\phi}{\phi_m}}\right)}.$$
 (3.92)

Hierbei sind $K_I = \frac{0.4+M}{1+M}$ und $M = \frac{\eta_d}{\eta_s}$ das Verhältnis zwischen den Viskositäten der beiden Phasen, aus denen die Emulsion besteht. $\eta_{r,0} = \frac{\eta_0}{\eta_s}$ stellt eigentlich die relative Viskosität der Emulsion im Grenzwert der Scherrate gegen 0 dar, wird hier aber auch verwendet um den scherratenabhängigen Verlauf der relativen Viskosität zu beschreiben. Dazu wird der Parameter ϕ_m mit der Scherrate kontinuierlich angepasst, um der veränderten Form der Tröpfchen unter Scherung gerecht zu werden. Da ϕ_m im Experiment lediglich einen empirischen Materialparameter darstellt, der durch Variation von ϕ bestimmt werden kann, ist es nicht möglich den scherverdünnenden Viskositätsverlauf modellhaft zu beschreiben. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate ist also rein empirisch in $\phi_m = \phi_m(\dot{\gamma})$ enthalten. Ausgehend von einer Emulsion, in der die Tröpfchen der einen Phase alle eine einheitliche Größe haben, kann die Scherratenabhängigkeit der relativen Viskosität $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s}$ aber auch durch den folgenden Zusammenhang ausgedrückt werden:

$$\eta_r = \eta_{r\infty} + \left(\frac{\eta_{r0} - \eta_{r\infty}}{1 + b\sigma_r}\right). \tag{3.93}$$

In dieser Gleichung bestimmt $\eta_{r\infty}$ den Wert der relativen Viskosität bei großen und η_{r0} den bei kleinen Scherraten. $\sigma_r = \frac{\tau a^3}{k_B T} = \frac{\eta \dot{\gamma} a^3}{k_B T}$ ist die reduzierte Form der Scherspannung in der Emulsion und *b* ist ein freier Fitparameter, der für jede Emulsion einen eigenen Wert annimmt.

Eine zweite Möglichkeit um die jeweils betrachtete Emulsion zu charakterisieren, ist die Beschreibung des Scherverdünnungseffektes über den ebenfalls empirischen Exponenten *n* eines *power-law* Fluids [100] wie es in Kapitel 3.8 beschrieben wird.

3.7 Applikationen viskoelastischer Modellsysteme

In den folgenden Abschnitten wird die in Kapitel 3.6.3 entwickelte Beschreibung von Polymerlösungen auf die für diese Arbeit bedeutende Strömungsformen, angewandt. Das besondere Augenmerk liegt hierbei auf der Berechnung des ersten Normalspannungskoeffizienten sowie der Polymerrelaxationszeit. Im Fall der rotationsfreien Strömung des zirkularen Couette Flusses liegt der Schwerpunkt bei der Ermittlung eines zusätzlichen Spannungsbeitrages der Polymere aufgrund der besonderen Strömungsform. Die Vorgehensweise ist vergleichbar mit der, die bereits für die reine Dehnungsströmung etabliert ist.

3.7.1 Maxwell Fluide im Kegel-Platte Viskosimeter

Setzt man in die konstitutive Gleichung des *Oldroyd-B* Modells (Gleichung (3.89)) das Geschwindigkeitsprofil der Strömung in einer Kegel-Platte Geometrie ein (Gleichung (3.59)) so erhält man für den Beitrag der Polymere zur Scherspannung den folgenden Ausdruck [96]:

$$\tau_{p,xy} = \tau_{p,yx} = -\underbrace{nk_B T \lambda_N}_{\eta_p} \dot{\gamma}.$$
(3.94)

 $\dot{\gamma}$ ist dabei die Scherrate der Strömung und η_p der Beitrag der Polymere zur Viskosität. Die erste Normalspannungsdifferenz besteht lediglich aus einem verbleibenden Teil, der durch:

$$N_{1} = \tau_{p,xx} - \underbrace{\tau_{p,yy}}_{=0} = -2nk_{B}T\lambda_{N}^{2}\dot{\gamma}^{2},$$
(3.95)

gegeben ist. Indem man die Definition des ersten Normalspannungskoeffizienten, $\Psi_1 \equiv \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2}$, verwendet, erhält man den folgenden Ausdruck für die Relaxationszeit der Polymere in Lösung:

$$\lambda_N = \sqrt{\frac{\Psi_1}{2nk_BT}} \tag{3.96}$$

Über diese Beziehung lässt sich somit die Relaxationszeit der Polymerlösung bestimmen, wenn die Scherrate und die erste Normalspannungsdifferenz bekannt sind. Die Bestimmung der Relaxationszeit findet allgemein gebräuchlich mit Hilfe der Beziehung:

$$\frac{\Psi_1}{2\eta_p} = \frac{N_1}{2\tau_{p,yx}\dot{\gamma}} = \lambda_N,\tag{3.97}$$

statt. In Gleichung (3.97) steht der Polymeranteil der Viskosität η_p . Da dieser meist stark scherverdünnend ist und das *Oldroyd-B* Modell wie beschrieben nicht in Lage ist den Effekt der

Scherverdünnung zu beschreiben, die meisten Polymerlösungen aber das quadratische Ansteigen von N_1 mit der Scherrate zeigen, ist es zweckmäßig statt der Gleichung (3.97) die Gleichung (3.96) zur Bestimmung der Relaxationszeit zu verwenden.

3.7.2 Maxwell Fluide unter reiner Dehnung

Reine Dehnungsströmungen sind in der Lage, die in einer Lösung enthaltenen Polymere äußerst effizient zu strecken. Dabei richten sich die Polymere zunächst entlang der Hauptdehnungsrichtung aus und werden danach gedehnt. Da sich während dieses Vorgangs die Dehnungsviskosität der Lösung aufgrund der erhöhten Spannung in den Polymeren erhöht [101], nennt man diesen Effekt auch *extensional thickening*.

3.7.2.1 Planarer Dehnungsfluss und CaBER

Der einfachste Strömungszustand, der eine Dehnung repräsentiert, ist der planare Dehnungsfluss, wie er durch der Strömungsaufteilung in Kapitel 3.5.1 erhalten wurde. Um die Beschreibung zu vereinfachen sollten die Normalkomponenten τ_{xx} und τ_{yy} des Spannungstensors in kartesischen Koordinaten in die Hauptrichtung der Dehnungsströmung zeigen. Dazu wird die Strömung um 45° gegen den Uhrzeigersinn gedreht. Das resultierende Geschwindigkeitsfeld hat die folgende Form:

$$\vec{v} = \dot{\varepsilon} \begin{pmatrix} x \\ -y \end{pmatrix}. \tag{3.98}$$

Der aus dieser Strömung berechnete Geschwindigkeitsgradiententensor ist somit durch den Ausdruck $(\nabla \vec{v}) = \dot{\varepsilon} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ gegeben. Dieser Tensor kann in die *upper convected* Maxwell Gleichung

$$\underline{\tau} + \lambda \left[\frac{\partial}{\partial t} \underline{\tau} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \underline{\tau} - \left(\vec{\nabla} \vec{v} \right)^T \underline{\tau} - \underline{\tau} \left(\vec{\nabla} \vec{v} \right) \right] = \pm \eta \left[\vec{\nabla} \vec{v} + \left(\vec{\nabla} \vec{v} \right)^T \right], \tag{3.99}$$

eingesetzt werden. Zusätzlich lassen sich die Vereinfachungen übernehmen, dass das Geschwindigkeitsfeld und somit auch die Spannungen in der Flüssigkeit zeitlich konstant sind und die Homogenität des Dehnungsflusses den Term $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \underline{\tau}$ verschwinden lässt. Die daraus resultierenden Bestimmungsgleichungen für die einzelnen Spannungsterme sind:

$$\tau_{xx}(1 - 2\lambda\dot{\varepsilon}) = -2\eta\dot{\varepsilon}$$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = 0$$
(3.100)

$$\tau_{yy}(1 + 2\lambda\dot{\varepsilon}) = 2\eta\dot{\varepsilon}$$

Die Dehnungsviskosität verhält sich dann wie

$$\eta_e = \frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{\dot{\varepsilon}} = -2\eta \left(\frac{1}{1 - 2\lambda\dot{\varepsilon}} + \frac{1}{1 + 2\lambda\dot{\varepsilon}} \right)$$
(3.101)

und divergiert für $Wi = \lambda \dot{\varepsilon} \rightarrow \frac{1}{2}$. Wi ist hierbei die sogenannte Weissenbergzahl. Diese gibt das Verhältnis der Scher- bzw. Dehnungsrate der jeweiligen Strömung zur Zeitkonstanten des betrachteten Fluids an. Um den zeitabhängigen Verlauf der Spannungen für den Fall einer einsetzenden Dehnungsströmung mit konstanter Dehnungsrate $\dot{\varepsilon}$ zu berechnen, müssen zwei inhomogene Differentialgleichungen gelöst werden. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in der nachfolgenden Gleichungen festgehalten:

$$\eta_e = \frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{\dot{\varepsilon}} = -2\eta \left[\left(\frac{1}{1 - 2\lambda\dot{\varepsilon}} + \frac{1}{1 + 2\lambda\dot{\varepsilon}} \right) + \left(\frac{1}{1 - 2\lambda\dot{\varepsilon}} e^{-\left(\frac{1 - 2\dot{\varepsilon}\lambda}{\lambda}\right)t} + \frac{1}{1 + 2\lambda\dot{\varepsilon}} e^{-\left(\frac{1 + 2\dot{\varepsilon}\lambda}{\lambda}\right)t} \right) \right].$$
(3.102)

Dieses fundamentale Ergebnis zeigt, dass eine Flüssigkeit die sich durch das Maxwell Modell für viskoelastische Fluide beschreiben lässt, mit extrem hohen (im Modell unendlich großen) Spannungen auf Dehnungen reagiert, falls der Kehrwert der Deformationsraten in der Größenordnung der Relaxationszeit der Flüssigkeit liegt. Die zeitliche Entwicklung der Spannungen in der Flüssigkeit bzw. der Dehnungsviskosität spielt sich ebenfalls in der Größenordnung der jeweiligen Relaxationszeit ab, wird aber zusätzlich durch die vorherrschende Dehnungsrate $\dot{\epsilon}$ beeinflusst. Je näher der Wert der Dehnungsrate an $\dot{\epsilon} = \frac{1}{2\lambda}$ liegt, desto schneller erreicht Gleichung (3.102) den stationären Ausdruck aus Gleichung (3.101). Die Divergenz der Dehnungsviskosität bei genau diesem Wert von $Wi = \frac{1}{2}$ ist aber auch hier enthalten.

Die Erweiterung der planaren Dehnungsströmung auf drei Dimensionen ergibt das zylindrische Einschnüren wie es auch im kapillaren Abriss des Fadens (Abbildung 3.22) im *CaBER* Experiment stattfindet (vgl. Kapitel 5.2.2).



Abbildung 3.22: Schematische Darstellung eines CaBER Experimentes

Ausgehend vom Schrumpfen eines zylindrischen Filamentes kann die Dehnungsviskosität, d.h. der Proportionalitätsfaktor zwischen Dehnungsrate und der ersten Normalspannungsdifferenz, zu

$$\eta_e(t) = \frac{\tau_{zz} - \tau_{rr}}{\dot{\varepsilon}(t)} = 3 \left(\frac{\sigma}{h_0}\right)^{\frac{4}{3}} \left(\frac{1}{nk_BT}\right)^{\frac{1}{3}} \lambda e^{\frac{t}{3}\lambda}, \qquad (3.103)$$

hergeleitet werden [9]. Hierbei sind τ_{zz} und τ_{rr} die Normalspannungen in der Flüssigkeit, τ_{zz} in Richtung der Streckung und τ_{rr} senkrecht dazu. $\dot{\varepsilon}$ ist die Dehnungsrate, σ die Oberflächenspannung, η_s die Viskosität des Lösungsmittels und h_0 die Dicke des Filamentes zu Beginn des Experimentes. Anhand dieser Gleichung kann man erkennen, dass die molekulare *Oldroyd-B* Relaxationszeit λ_0 direkt das makroskopische Verhalten des Einschnürvorgangs vorgibt. Da genau dieser Vorgang experimentell beobachtet werden kann, kann auch die darin vorhandene Zeitkonstante bestimmt werden. Die Auswertung der Gleichung (3.103) für Newtonsche Fluide ergibt die Trouton'sche Regel $\eta_e = 3 \eta_s$ [102]. Der außerordentlich große Einfluss eines Dehnungsflusses auf DNA-Moleküle in Lösung konnte auch direkt mit mikroskopischen Aufnahmen nachgewiesen werden [103]. Die nachstehende Abbildung 3.23 zeigt den Unterschied der mittleren Ausdehnung der verwendeten Moleküle in Dehnungs- und Scherströmung bei vergleichbaren Weissenbergzahlen.



Abbildung 3.23: Vergleich der Ausdehnung von DNA in Scher- und Dehnungsfluss [103]

Dadurch, dass Dehnungsströmungen einen so gravierenden Einfluss auf Polymere in einer Lösung zeigen, stellt sich an dieser Stelle die Frage, warum der Dehnungsanteil einer einfachen Scherströmung die Polymere nicht auf die gleiche Art und Weise beeinflusst. Bis zu einem bestimmten Grad findet die Streckung der Polymere in einer Scherströmung auch statt, gleichzeitig kommt aber noch der Einfluss der Rotationskomponente der Strömung hinzu. Dieser führt dazu, dass die Polymere nie eine Gleichgewichtskonformation erreichen können, sondern beständig rotiert werden, bzw. eine Taumelbewegung (*tumbling*) (vgl. Abbildung 3.24) ausführen sobald sie zumindest

teilweise gestreckt sind und der Strömung somit eine größere Angriffsfläche bieten. Diese These konnte ebenfalls durch mikroskopische Beobachtungen von DNA-Molekülen in einer Scherströmung verifiziert werden [104, 105]. Die Streckungen des Moleküls werden sozusagen durch die beständige Rotation weggemittelt.



Abbildung 3.24: Tumbling Dynamik eines Polymers im Scherfluss [105]

Andererseits kann genau diese Taumelbewegung ausgenutzt werden, um die intrinsischen Eigenschaften des jeweils verwendeten Polymertyps zu untersuchen. Abbildung 3.25 zeigt, dass, für einen Scherfluss mit einer bestimmten Weissenbergzahl, das Frequenzspektrum der Taumelbewegung beim Kehrwert der Polymerrelaxationszeit ein Maximum aufweist. Dadurch kann die charakteristische Zeitskala des Moleküls direkt bestimmt werde. Die zweite Grafik der Abbildung 3.25 zeigt, wie sich die Frequenzmaxima mit der Weissenbergzahl verschieben.



Abbildung 3.25: Frequenzspektrum und Peak-Frequenzen der Taumelbewegung eines Polymers im Scherfluss [105]

3.7.2.2 Rotationsfreier zirkularer Couette-Fluss

Im Folgenden wird diskutiert, ob und in welchem Maße die zuvor dargestellte rotationsfreie zirkulare Couette Strömung Einfluss auf Polymere in Lösung haben kann. Als Modellsystem für die im experimentellen Teil verwendeten verdünnten Polymerlösungen wird das in Kapitel 3.6.2 vorgestellte *upper convected* Maxwell Modell verwendet. Die konstitutive Gleichung für die lokalen Spannungen in der Flüssigkeit ist daher gegeben durch Gleichung (3.99). Da die Strömung hier ebenfalls in einem stationären Zustand betrachtet werden soll, kann die zeitliche Ableitung in Gleichung (3.99) vernachlässigt werden: $\frac{\partial}{\partial t} \underline{\tau} = 0$. Das Geschwindigkeitsprofil weist, wie zuvor berechnet, lediglich eine Komponente in azimutaler Richtung auf:

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} 0\\ v_{\varphi}\\ 0 \end{pmatrix},\tag{3.104}$$

woraus folgt, dass der erste Teil des konvektiven Terms, $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \underline{\tau}$, in der folgenden Art und Weise geschrieben werden kann:

$$\left(\vec{v}\vec{\nabla}\right)\underline{\tau} = 0 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial r}\underline{\tau}\right) + v_{\varphi} \cdot \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \varphi}\underline{\tau}\right) + 0 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial z}\underline{\tau}\right).$$
(3.105)

Die Spannungen in der strömenden Flüssigkeit können, genau wie das Geschwindigkeitsprofil selbst, nur vom Radius abhängig sein. Daher verschwindet die partielle Ableitung nach φ ebenfalls. Der verbleibende Teil der hier ausgeführten Kettenregel ergibt den folgenden Tensor:

$$\vec{v}(\vec{\nabla}\underline{\tau}) = -\frac{v_{\varphi}}{r} \begin{pmatrix} \tau_{r\varphi} + \tau_{\varphi r} & -(\tau_{rr} - \tau_{\varphi \varphi}) \\ -(\tau_{rr} - \tau_{\varphi \varphi}) & -(\tau_{r\varphi} + \tau_{\varphi r}) \end{pmatrix}$$

$$= \dot{\varepsilon}(r) \begin{pmatrix} \tau_{r\varphi} + \tau_{\varphi r} & -(\tau_{rr} - \tau_{\varphi \varphi}) \\ -(\tau_{rr} - \tau_{\varphi \varphi}) & -(\tau_{r\varphi} + \tau_{\varphi r}) \end{pmatrix}.$$
(3.106)

Um die restlichen Terme aus Gleichung (3.99) zu berechnen, wird das Geschwindigkeitsprofil des **CCF** eingesetzt:

$$v_{\varphi} = Ar + \frac{B}{r}.$$
(3.107)

Der Geschwindigkeitsgradiententensor in Zylinderkoordinaten hat die folgende Form:

$$\vec{\nabla}\vec{\mathbf{v}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} v_r & \frac{\partial}{\partial r} v_\varphi \\ \frac{1}{r\partial \varphi} v_r - \frac{1}{r} v_\varphi & \frac{1}{r\partial \varphi} v_\varphi + \frac{1}{r} v_r \end{pmatrix}$$

$$= -\frac{1}{r} v_\varphi \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2A & 0 \end{pmatrix}$$

$$= \dot{\varepsilon}(r) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2A & 0 \end{pmatrix},$$
(3.108)

wobei im transponierten Term nur der zweite Teil des Tensors verändert wird:

$$\left(\vec{\nabla}\vec{\mathbf{v}}\right)^{\mathrm{T}} = \dot{\varepsilon}(r) \begin{pmatrix} 0 & 1\\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 2A\\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$
(3.109)

Die einzelnen Tensoren ergeben ausmultipliziert die beiden folgenden Beiträge zur konstitutiven Gleichung:

$$\vec{\nabla}\vec{v}\begin{pmatrix}\tau_{rr} & \tau_{r\varphi}\\\tau_{\varphi r} & \tau_{\varphi\varphi}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\tau_{\varphi r} & \tau_{\varphi\varphi}\\\tau_{rr} & \tau_{r\varphi}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}0 & 0\\2A\tau_{rr} & 2A\tau_{r\varphi}\end{pmatrix}$$
(3.110)

und

$$\begin{pmatrix} \tau_{rr} & \tau_{r\varphi} \\ \tau_{\varphi r} & \tau_{\varphi \varphi} \end{pmatrix} \left(\vec{\nabla} \vec{v} \right)^{\mathrm{T}} = \begin{pmatrix} \tau_{r\varphi} & \tau_{rr} \\ \tau_{\varphi \varphi} & \tau_{\varphi r} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 2A\tau_{rr} \\ 0 & 2A\tau_{\varphi r} \end{pmatrix}.$$
(3.111)

(3.113)

Insgesamt ergibt sich so die upper-convected Maxwell Gleichung zu:

Aus den nachfolgend einzeln aufgelisteten Komponenten der Tensoren können die richtungsweisenden Spannungsterme ausgerechnet werden.

$$rr$$
: $au_{rr} = 0$

$$\tau \varphi: \qquad \qquad \tau_{r\varphi} - 2\lambda \dot{\varepsilon}(r) \left(\tau_{rr} + \frac{\eta}{\lambda}\right) - 2\eta A - 2\lambda A \tau_{rr} = 0$$

$$\varphi r$$
: $\tau_{\varphi r} - 2\lambda \dot{\varepsilon}(r) \left(\tau_{rr} + \frac{\eta}{\lambda}\right) - 2\eta A - 2\lambda A \tau_{rr} = 0$

$$\varphi\varphi: \qquad \qquad \tau_{\varphi\varphi} - 2\lambda\dot{\varepsilon}(r)\big(\tau_{r\varphi} + \tau_{\varphi r}\big) + 2\lambda A\big(\tau_{r\varphi} + \tau_{\varphi r}\big) = 0$$

Die Subtraktion der beiden Querspannungsterme ergibt:

$$r\varphi - \varphi r: \qquad \qquad \tau_{r\varphi} - \tau_{\varphi r} = 0 \Rightarrow \tau_{r\varphi} = \tau_{\varphi r} = 2\eta(\dot{\varepsilon}(r) + A). \qquad (3.114)$$

Setzt man dieses Ergebnis in die $\varphi \varphi$ -Gleichung ein, erhält man für diese Spannung:

$$\tau_{\varphi\varphi} = -8\lambda\eta(\dot{\varepsilon}(r) + A)^2. \tag{3.115}$$

Für den Spezialfall der rotationsfreien zirkularen Couette Strömung ist der Parameter A der Azimutalgeschwindigkeit gleich 0. Das bedeutet, dass die beiden Spannungsterme $\tau_{\varphi r}$ und $\tau_{\varphi \varphi}$ direkt proportional zur Dehnungsrate $\dot{\varepsilon}(r) = -\frac{\partial v_{\varphi}}{\partial r}$ sind. Warum genau dieser Term die lokale Dehnungsrate der rotationsfreien Couette Strömung angibt, wird in Kapitel 4.3 ausführlich erläutert. Obwohl das Geschwindigkeitsfeld rotationsfrei ist, ist hier keine Divergenz der Dehnungsviskosität $\eta_e = \frac{\tau_{\varphi \varphi}}{\dot{\varepsilon}}$ zu erkennen, gleich welchen Wert die Dehnungsrate, bzw. die Weissenbergzahl annimmt. Der Term der Scherspannung $\tau_{r\varphi}$ weist weder eine Abhängigkeit von der Relaxationszeit auf, noch hat er sich im Vergleich zu einer Newtonschen Lösung geändert.

3.8 CCF einer scherverdünnenden Lösung

Da die Unterschiede im Verhalten zwischen viskoelastischen und Newtonschen Flüssigkeiten teilweise sehr stark hervortreten, kann nicht generell vorausgesetzt werden, dass das Strömungsprofil einer Polymerlösung im Taylor-Couette System im Vergleich zu einem Newtonschen Fluid unverändert bleibt. Gerade im Fall von scherverdünnenden Flüssigkeiten (vgl. Abbildung 3.26), bei denen die Viskosität monoton mit der vorherrschenden Scherrate fällt, sollte sich das Geschwindigkeitsfeld ändern, wenn die Scherrate im betrachteten System variiert. Genau diese Variation der Scherrate ist zumindest im Newtonschen Strömungsfeld des **CCF** gegeben.



Abbildung 3.26: Stark scherverdünnende Polymerlösung – $2400ppm PAAm M_w = 18Mio.$ in H_2O

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate kann im einfachsten Fall durch ein Potenzgesetz ausgedrückt werden. Diese Beschreibung des nicht Newtonschen Verhaltens einer Flüssigkeit wird rein empirisch, gestützt durch das gemessene Verhalten diverser Polymerlösungen, gerechtfertigt [48, 106]. Die Beschreibung als empirisches Gesetzt ist deshalb notwendig, da die meisten Modelle zur Beschreibung der Dynamik von Polymerlösungen, wie beispielsweise das Maxwell Modell, zwar die elastischen Eigenschaften dieser Lösungen aber nicht das scherverdünnende Verhalten der Viskosität abdecken. In [107] wird diese Gesetzmäßigkeit zum Beispiel verwendet um die scherverdünnenden Eigenschaften von zweiphasigen Fluiden wie kolloidalen Suspensionen, Emulsionen oder Schäumen zu beschreiben.

Im Folgenden wird eine allgemeine Lösung für das laminare Strömungsprofil im Spalt eines Taylor-Couette Systems unter Berücksichtigung des scherverdünnenden Charakters der verwendeten Flüssigkeit berechnet. Die Bewegungsgleichungen des Fluids zwischen den Zylindern hat die folgende Form:

$$-\rho \frac{v_{\varphi}^2}{r} = \frac{1}{r} \partial_r (r\tau_{rr}) - \frac{\tau_{\varphi\varphi}}{r}, \qquad (3.116)$$

$$\frac{1}{r^2}\partial_r \left(r^2 \tau_{r\varphi}\right) = 0. \tag{3.117}$$

Da sowohl die Geschwindigkeit als auch die in der Strömung vorherrschenden Spannungen allein von der radialen Position r abhängen, kann vom partiellen zum totalen Differential übergegangen werden ($\partial \rightarrow d$). Somit vereinfacht sich die zweite Gleichung (3.117) zu:

$$\frac{2}{r}\tau_{r\varphi} + \frac{d\tau_{r\varphi}}{dr} = 0. \tag{3.118}$$

Nachdem die einzelnen Variablen voneinander separiert wurden

$$\frac{1}{\tau_{r\varphi}}d\tau_{r\varphi} = -\frac{2}{r}dr,$$
(3.119)

kann die Differentialgleichung auf beiden Seiten integriert werden:

$$\ln(\tau_{r\varphi}) = -2\ln(r) + C.$$
 (3.120)

Die bei diesem Schritt eingeführte Integrationskonstante muss lediglich die entsprechenden Randbedingungen erfüllen. Diese werden aber erst am Ende der Rechnungen eingesetzt, damit die noch folgenden Integrationskonstanten zu einer einzigen zusammengefasst werden können. Die allgemeine Lösung für die Scherspannung in der Flüssigkeit ist somit gegeben durch (vgl. Abbildung 3.27):

$$\tau_{r\varphi} = e^C \frac{1}{r^2}.\tag{3.121}$$



Abbildung 3.27: Verlauf der Scherspannung über der Spalt im Taylor-Couette System

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass diese Lösung für die Scherspannung im Taylor-Couette System universell für alle Fluide gilt, deren Viskosität eine beliebige Abhängigkeit von der Scherrate aufweisen kann.

Daher muss hier die Bedingung, die für die Viskosität des Fluids gilt, eingesetzt werden. Für Flüssigkeiten, deren Viskosität sich mit der Scherrate ändert, kann der Zusammenhang $\tau = m(\dot{\gamma})^n$ als Ansatz gewählt werden. Da die meisten viskoelastischen Fluide zwar ein scherverdünnendes (n < 1) Verhalten zeigen aber die Viskosität für große Scherraten nicht auf null abfällt, muss ein konstanter Viskositätsterm hinzuaddiert werden: $\tau = \eta_s \dot{\gamma} + m(\dot{\gamma})^n$. Die Scherrate im Taylor-Couette System ist definiert durch:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_{\varphi}}{dr} - \frac{v_{\varphi}}{r}.$$
(3.122)

Somit ergibt sich für den Spannungszustand eines so genannten power-law Fluids der Ausdruck:

$$\tau_{r\varphi} = \eta_s \left(\frac{dv_{\varphi}}{dr} - \frac{v_{\varphi}}{r}\right) + m \left(\frac{dv_{\varphi}}{dr} - \frac{v_{\varphi}}{r}\right)^n.$$
(3.123)

Da diese inhomogene Differentialgleichung durch die unterschiedlichen Potenzen der Scherratenterme analytisch schwer zu lösen ist, werden die beiden Terme im Folgenden einzeln betrachtet. Dies kann nur dann geschehen, wenn zwei Grenzfälle existieren, in denen der jeweils andere Term immer mehr an Gewicht gewinnt. So ist zum Beispiel für ein stark scherverdünnendes Fluid, wie es in Abbildung 3.26 gezeigt ist, der Term $\left(\frac{dv_{\varphi}}{dr} - \frac{v_{\varphi}}{r}\right)^n$ dominierend, solange die Scherrate die Bedingung $\dot{\gamma} \ll \dot{\gamma}_c$ erfüllt.



Abbildung 3.28: Boger-Fluid – 1200 ppm PAAm $M_w = 5 - 6Mio$. in 40/60 Glycerine/H₂O

Für große Scherraten oder für Flüssigkeiten ohne Scherverdünnung (vgl. Abbildung 3.28), gewinnt der lineare Scherratenterm die Überhand. Die exakte Scherrate, bei der beide Terme gleich groß sind, ist von η und m abhängig und gegeben durch: $\dot{\gamma}_c = \left(\frac{\eta_s}{m}\right)^{\frac{1}{n-1}}$.

Die Lösung von Gleichung (3.123) für den Fall $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ ist die einer Newtonschen Flüssigkeit, wie sie in Kapitel 3.4.2 berechnet wurde.

Für den Fall kleiner Scherraten kann der Ausdruck mit der linearen Proportionalität zur Scherrate in Gleichung (3.123) vernachlässigt werden, und man erhält eine inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung:

$$A^{1/n} \frac{1}{r^{2/n}} = \frac{dv_{\varphi}}{dr} - \frac{v_{\varphi}}{r}.$$
 (3.124)

Der Parameter *A* fasst die in der Gleichung enthaltenen Konstanten zusammen. Der homogene Anteil dieser Differentialgleichung ist:

$$\frac{dv_{\varphi}}{dr} = \frac{v_{\varphi}}{r}.$$
(3.125)

Für diesen kann die allgemeine Lösung zu $v_{\varphi} = B r$ bestimmt werden und als Lösungsansatz mit veränderlichem Vorfaktor $v_{\varphi} = B(r) r$ in die inhomogene Differentialgleichung eingesetzt werden:

$$A^{1/n} \frac{1}{r^{2/n}} = \frac{dB(r)}{dr} r + B(r) - B(r).$$
(3.126)

Auch hier können die Variablen wieder voneinander separiert werden:

$$A^{1/n}\frac{1}{r^{2/n+1}} = \frac{dB(r)}{dr}.$$
(3.127)

Die Integration über die Differentialgleichung ergibt nach Einführen einer entsprechenden Integrationskonstanten den Vorfaktor im Ansatz für die inhomogene Differentialgleichung:

$$B(r) = -A^{1/n} \frac{n}{2} \frac{1}{r^{2/n}} + D.$$
(3.128)

Mit dem so erhaltenen Faktor ist die Differentialgleichung für das Geschwindigkeitsprofil im Taylor-Couette System nun vollständig gelöst:

$$v_{\varphi} = -A^{1/n} \frac{n}{2} \frac{1}{r^{2/n-1}} + D r.$$
(3.129)

Durch Einsetzen der Randbedingungen für die Geschwindigkeitskomponenten an den Zylinderwänden, $v_{\varphi}(R_1) = \Omega_1 R_1$ und $v_{\varphi}(R_2) = \Omega_2 R_2$, erhält man zwei Bestimmungsgleichungen für die beiden Integrationskonstanten A und D:

$$\Omega_1 R_1 = -A^{1/n} \frac{n}{2} \frac{1}{R_1^{2/n-1}} + D R_1$$
(3.130)

und

$$\Omega_2 R_2 = -A^{1/n} \frac{n}{2R_2^{2/n-1}} + D R_2.$$
(3.131)

Durch Umstellen und Division der beiden Gleichungen erhält man:

$$\frac{\Omega_1 R_1 + A^{1/n} \frac{n}{2} \frac{1}{R_1^{2/n-1}}}{\Omega_2 R_2 + A^{1/n} \frac{n}{2} \frac{1}{R_2^{2/n-1}}} = \frac{R_1}{R_2}.$$
(3.132)

Mit der Hilfe einfacher Umformungen kann ein Ausdruck für den Term $A^{1/n} \frac{n}{2}$ gewonnen werden.

$$\Omega_1 R_1 + A^{1/n} \frac{n}{2} \frac{1}{R_1^{2/n-1}} = \Omega_2 R_1 + A^{1/n} \frac{n}{2} \frac{R_1}{R_2^{2/n}}$$
(3.133)
$$R_1(\Omega_1 - \Omega_2) = A^{1/n} \frac{n}{2} \left[\frac{R_1}{R_2^{2/n}} - \frac{1}{R_1^{(2-n)/n}} \right]$$
(3.134)

$$A^{1/n}\frac{n}{2} = \frac{(\Omega_1 - \Omega_2)}{\frac{1}{R_2^{2/n}} - \frac{1}{R_1^{2/n}}} = \frac{(\Omega_1 - \Omega_2)(R_1R_2)^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}}$$
(3.135)

Setzt man diesen in die Bestimmungsgleichung (3.130) ein:

$$\Omega_1 R_1 = -\frac{(\Omega_1 - \Omega_2)(R_1 R_2)^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \frac{1}{R_1^{2/n-1}} + D R_1,$$

erhält man die Lösung für die Konstante D:

$$D = \frac{(\Omega_1 - \Omega_2)(R_1 R_2)^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}} \frac{1}{R_1^{2/n}} + \Omega_1$$

$$= \frac{(\Omega_1 - \Omega_2)}{\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{2/n} - 1} + \Omega_1$$

$$= \frac{\Omega_1 R_1^{2/n} - \Omega_2 R_2^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}}.$$
 (3.136)

Nach Einsetzen der Konstanten in die Formel für das Geschwindigkeitsprofil, lautet die endgültige Lösung:

$$v_{\varphi} = \left[\frac{\Omega_1 R_1^{2/n} - \Omega_2 R_2^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}}\right] r - \left[\frac{(\Omega_1 - \Omega_2)(R_1 R_2)^{2/n}}{R_1^{2/n} - R_2^{2/n}}\right] \frac{1}{r^{(2-n)/n}}.$$
 (3.137)

Um zu überprüfen ob dieser Term eine korrekte Lösung für das Geschwindigkeitsprofil liefert, kann der Newtonsche Fall n = 1 gewählt und eigesetzt werden:

$$v_{\varphi} = \left[\frac{\Omega_1 R_1^2 - \Omega_2 R_2^2}{R_1^2 - R_2^2}\right] r - \left[\frac{(\Omega_1 - \Omega_2)(R_1 R_2)^2}{R_1^2 - R_2^2}\right] \frac{1}{r}$$

$$= \Omega \left(r + s \frac{R_2^2}{r}\right).$$
(3.138)

Da sich hier der Ausdruck auf den in Kapitel 3.4.2 errechneten **CCF** reduziert, kann davon ausgegangen werden, dass die allgemeine Lösung für die scherverdünnende Flüssigkeit ebenfalls korrekt ist.

Gleichzeitig sieht man anhand dieser Überprüfung auch, dass es nur im speziellen Fall n = 1 möglich ist, die in Kapitel 3.5.2 erläuterte rotationsfreie Strömung zu erzeugen. Diese kann nur dann vorhanden sein, wenn sich durch geeignete Wahl der Rotationsfrequenzen der Zylinder eine $\frac{1}{r}$. Abhängigkeit der azimutalen Geschwindigkeit einstellt. Unabhängig von der Wahl von Ω_1 und Ω_2 lässt der Parameter n dies nur dann zu, wenn er den Wert 1 hat. Der Effekt, den eine scherverdünnende Flüssigkeit auf das Geschwindigkeitsprofil im Taylor-Couette System hat, ist in Abbildung 3.29 für den Fall n = 0.3 und $\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \Omega_2$ bei einem Radienverhältnis von $R_2 = 2 R_1$ dargestellt. Hier sieht man, dass die scherratenabhängige Viskosität das Geschwindigkeitsprofil gänzlich ändert und dass v_{φ} sogar ein lokales Minimum zwischen den Zylindern annimmt.



Abbildung 3.29: CCF einer Newtonschen Lösung (links) und einer scherverdünnenden Lösung (rechts) bei $\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{\mu}\right)^2 \Omega_2$

Das lokale Minimum in Abbildung 3.29 spiegelt keinen Effekt wider, der der scherverdünnenden Eigenschaft der Flüssigkeit zugeschrieben werden kann, sondern zeigt lediglich wie stark sich der Kurvenverlauf ändern muss, damit das Fluid die $\frac{1}{r^2}$ -Abhängigkeit der Scherspannung erfüllt. Das Minimum kann auch in Newtonschen Fluiden in Erscheinung treten, wie in Abbildung 3.30 verdeutlicht ist. Hier gelten die gleichen Parameter wie zuvor, bis auf das Verhältnis der Drehraten, das jetzt auf $\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)\Omega_2$ festgelegt ist.



Abbildung 3.30: CCF einer Newtonschen Lösung (links) und einer scherverdünnenden Lösung (rechts) bei $\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{R_2}\right)\Omega_2$

In diesem Fall sind die azimutalen Geschwindigkeiten an beiden Zylindern gleich groß. Das bedeutet, dass, um eine stetige Lösung des Geschwindigkeitsprofils zu ermöglichen, v_{φ} überall gleich groß sein oder eine Extremstelle aufweisen müsste. Die Möglichkeit einer konstanten Geschwindigkeit erfüllt jedoch nicht die allgemeingültige Erhaltung des Drehimpulses, die durch den Impulstransport über die Scherspannung vorgegeben wird. Das bedeutet, dass die Lösung entweder ein Minimum oder ein Maximum aufweist. Ein Maximum kann ausgeschlossen werden, da sich die Winkelgeschwindigkeit $\Omega(r) = \frac{v_{\varphi}(r)}{r}$ monoton von einem Zylinder zum anderen ändern muss. Die einzige verbleibende Möglichkeit besteht darin, dass das Geschwindigkeitsprofil ein Minimum im Spalt aufweist. Weist man der Flüssigkeit zusätzlich einen scherverdünnenden Charakter zu, so vertieft sich die Extremstelle von v_{φ} . Der Verlauf der Azimutalgeschwindigkeit bleibt aber stets so, dass sich die Winkelgeschwindigkeit monoton über den Spalt ändert und die Impulserhaltung gewahrt bleibt.

Die Scherrate der Strömung im Spalt zwischen den Zylindern wird durch die scherverdünnenden Eigenschaften einer Lösung ebenfalls verändert. Im Newtonschen Fall verhält sich die Scherrate, festgelegt durch den Zusammenhang $\tau_{r\varphi} = \eta \dot{\gamma}$, genau wie der Ausdruck der Spannung proportional zu $\frac{1}{r^2}$. Durch den zusätzlichen Exponenten n des *power-law* Fluides verändert sich die Proportionalität zu: $\dot{\gamma} \sim \frac{1}{r_n^2}$. In der nachfolgenden Abbildung ist die Veränderung des Scherratenprofils von einem Newtonschen zu einem *power-law* Fluid mit Exponent n = 0.3 gezeigt.



Abbildung 3.31: Scherrate des CCF einer Newtonschen Lösung (links) und einer scherverdünnenden Lösung (rechts)

Ob und auf welche Art und Weise die scherverdünnenden Eigenschaften der verwendeten Polymerlösungen das Strömungsprofil im einfachen **CCF** verändern, wird in Kapitel 6.3 experimentell verifiziert.

3.9 Elastische Instabilitäten

Für das Verhalten viskoelastischer Flüssigkeiten spielen neben dem zuletzt vorgestellten Effekt die endlichen Normalspannungsdifferenzen $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$ und $N_2 = \tau_{22} - \tau_{33}$ eine bedeutende Rolle. Das Verhalten der viskoelastischen Fluide wird dadurch nicht nur dahingehend beeinflusst, dass die genannten Spannungsterme auftauchen und somit zusätzliche Kräfte in der strömenden Flüssigkeit hervorrufen, sondern auch dahingehend, dass diese Kräfte Sekundärströmungen hervorrufen können [80-82]. Solche Strömungen nennt man elastische Instabilitäten, da die Antriebskraft der Strömungen von den elastischen Spannungen des Fluids herrührt, genauso wie Inertialkräfte für das Auftreten von inertialen Strömungsinstabilitäten verantwortlich sind. Auf diesem Arbeitsgebiet wurden schon zahlreiche Untersuchungen getätigt, die ihrerseits wieder verschiedene Geometrien behandeln. So berichten zum Beispiel Larson et al. [11] von einer rein elastischen Instabilität in der Strömung eines Taylor-Couette Systems unter Verwendung einer Lösung von Polymeren mit hohem Molekulargewicht gelöst in einem hochviskosen Lösungsmittel. Diese ähnelt in ihrem Aussehen zwar der bekannten inertialen Instabilität, tritt aber schon bei sehr kleinen Reynolds-Zahlen $Re = \frac{\Omega R d
ho}{\eta} \ll 1$ auf. Als Maß für die kritische Schwelle zur Instabilität wird die Deborah-Zahl $De = \lambda \dot{\gamma}$ verwendet. Sie vergleicht die charakteristische Zeitkonstante der verwendeten Lösung, λ , mit der Zeitkonstante des Flusses, in diesem Fall der Scherrate der Strömung. In dieser Arbeit wird ein Mechanismus entwickelt, der das Entstehen dieser Instabilitäten beschreibt. Weiterführende Experimente sind von der gleichen Gruppe um Muller [11, 13] getätigt worden. Diese befassen sich ebenfalls mit den elastischen Instabilitäten im Taylor-Couette System, nun aber mit sogenannten Boger-Fluiden, die keine Scherverdünnung aufweisen und als ideale Oldroyd-B Modellflüssigkeit dienen. Diese Untersuchungen zeigen, dass sich die Instabilität zeitlich periodisch verhält, was auch theoretisch vorhergesagt werden konnte. Die zuletzt genannte Publikation konzentriert sich auf die Verwendung von herkömmlichen Polymerlösungen, die sowohl elastische Effekte als auch einen scherverdünnenden Charakter aufweisen. Auch hier können elastische Instabilitäten entstehen, wobei die Schwelle, an der die Instabilität auftritt, bei höheren Deborah-Zahlen liegt. Parallel dazu konnte in experimentellen Untersuchungen gezeigt werden, dass sich die Relaxationszeit der Polymerlösungen in den Instabilitäten widerspiegelt [15]. In den Artikeln von Dris et al. [14, 18] wird die Taylor-Couette Geometrie leicht verändert, so dass die Zylinder exzentrisch angeordnet sind. Dadurch, dass bei Rotation der Zylinder die Engstelle im Spalt zwischen den Zylindern verschoben wird, entsteht eine Strömung, die lokal einen hohen Dehnungsanteil enthält. Dieser Dehnungsfluss hat zur Folge, dass die elastischen Instabilitäten im Vergleich zu einem System mit konzentrischen Zylindern bei kleineren Deborah-Zahlen auftreten. In einer umfassenden Arbeit konnten McKinley et al. sowohl experimentell als auch theoretisch ein Kriterium für elastische Instabilitäten entwickeln [16]:

$$\left[\frac{\lambda v}{\mathcal{R}} \frac{\tau_{11}}{\eta_0 \dot{\gamma}}\right]^{\frac{1}{2}} \ge M_{crit} \tag{3.139}$$

In das so gewonnene dimensionslose Kriterium fließen sowohl die Parameter der jeweils verwendeten Geometrie, wie der Krümmungsradius \mathcal{R} , als auch die charakteristische Strömungsgeschwindigkeit v und die Zeitskala der Polymerlösung, die Relaxationszeit λ , ein. $\frac{\tau_{11}}{\eta \dot{\gamma}}$ gibt das Verhältnis zwischen Scherspannung und erster Normalspannung in der Strömung an, und M_{crit} steht für einen beliebigen Schwellwert, der bestimmt werden muss. Durch die Wahl dieser dimensionslosen Gruppen kann die Beschreibung unabhängig vom geometrischen Aufbau des jeweiligen Experimentes verwendet werden. Die theoretische Beschreibung der elastischen Instabilitäten impliziert die Voraussetzung, dass der Fluss gekrümmte Strömungslinien beinhalten muss [17]. Die Bedingung zum Erreichen einer elastischen Instabilität im Spalt zwischen zwei rotierenden Platten ist zum Beispiel durch die folgende Abschätzung gegeben:

$$\lambda \dot{\gamma} \sqrt{\frac{2}{r} \frac{\eta_P}{\eta_0}} \sqrt{d} \ge M_{crit}.$$
(3.140)

Hierbei wurde der Ausdruck für τ_{11} aus dem *Oldroyd-B* Modell verwendet. η_P ist der Beitrag der Polymere zur Viskosität, η_0 gibt die Lösungsmittelviskosität und d den Abstand der Platten an. Wird eine Lösung verwendet, deren Polymeranteil der Viskosität, η_p , gegenüber der Lösungsmittelviskosität nicht vernachlässigbar klein ist, sollte in Gleichung (3.139) an Stelle von η_0 die Gesamtviskosität der Lösung, $\eta = \eta_0 + \eta_p$, verwendet werden, da dann diese die Scherrheologie der Lösung bestimmt.

Im Artikel Mechanism of elastic instability in Couette flow of polymer solutions: Experiment [19] erläutern Groisman und Steinberg, wie elastische Spannungen eine sekundäre Strömung antreiben können. Dabei berufen sich die Autoren auf eigene experimentelle Beobachtungen [87] und auf einen Mechanismus, der von Larson, Muller und Shaqfeh in [11] eingeführt wurde. Die erste Normalspannungsdifferenz der Grundströmung im Taylor-Couette System ist gegeben durch $N_1 = \tau_{\varphi\varphi} - \tau_{rr}$. Diese Differenz in den Spannungen erzeugt eine Kraft pro Einheitsvolumen, $f_r = \frac{N_1}{r}$, die auch das rod climbing einer Polymerlösung verursacht. Diese Kraft ist somit in der Lage eine Instabilität entstehen zu lassen.



Abbildung 3.32: Schematische Darstellung einer elastischen Instabilität [19]

Der Mechanismus, der einer elastischen Instabilität im Taylor-Couette System zugrunde liegt, basiert auf den Spannungen, die in einer Flüssigkeit, für die das *Oldroyd-B* Modell Gültigkeit hat, auftreten. Die erste Normalspannungsdifferenz ist dann durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$N_1 = -2\eta_p \lambda \left(\dot{\gamma}_{r\varphi}\right)^2. \tag{3.141}$$

Die radiale Volumenkraft f_r wird für die stabile Grundströmung durch den Druckgradienten ausgeglichen, $\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{N_1}{r}$. Eine Störung des Grundzustandes in der Form, wie sie in Abbildung 3.32 dargestellt ist, müsste Komponenten enthalten, die einer Dehnungsströmung entsprechen. Damit würden die Polymere in der Lösung noch weiter gestreckt werden, und es könnten sich zusätzliche Spannungen in der Strömung aufbauen, die die Störung eventuell verstärken. Der einfachste Geschwindigkeitsgradiententensor, der eine Dehnung in der rz-Ebene impliziert, hat die folgende Form:

$$\nabla \vec{v} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma}_{r\varphi} & \dot{\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\varepsilon} \end{pmatrix}.$$
 (3.142)

Basierend auf diesem Gradiententensor ergeben sich die folgenden, neuen Bestimmungsgleichungen für Spannungsterme, welche nun die Störung in Form einer Dehnungsströmung beinhalten:

$$\tau_{\varphi\varphi} + \lambda \frac{d\tau_{\varphi\varphi}}{dt} = 2\lambda \gamma_{r\varphi} \tau_{r\varphi}, \qquad (3.143)$$

$$\tau_{r\varphi} + \lambda \frac{d\tau_{r\varphi}}{dt} - \lambda \dot{\varepsilon} \tau_{r\varphi} = -\eta_p \dot{\gamma}_{r\varphi} + \lambda \dot{\gamma}_{r\varphi} \tau_{rr}$$
(3.144)

und

$$\tau_{rr} + \lambda \frac{d\tau_{rr}}{dt} - 2\lambda \dot{\varepsilon} \tau_{rr} = -2\eta_p \dot{\varepsilon}.$$
(3.145)

Aus den Gleichungen (3.143) - (3.145) kann die erste Normalspannungsdifferenz, die für die Strömung mit elongativer Störung gilt, bestimmt werden:

$$N_1 = -2\eta_p \dot{\varepsilon} \left[3 \left(\lambda \dot{\gamma}_{r\varphi} \right)^2 - 1 \right]. \tag{3.146}$$

Diese Normalspannungsdifferenz erzeugt wiederum eine radiale Volumenkraft $f_r = \frac{N_1}{r}$. Vergleicht man die beiden Gleichungen (3.141) und (3.146), so kann man erkennen, dass zunächst die Kraft f_r lediglich durch ein Vergrößern der Scherrate $\dot{\gamma}_{r\varphi}$ vergrößert werden kann. Sobald aber eine Störung in Form einer Dehnungsströmung an die ursprüngliche Scherströmung ankoppelt, vergrößert sich die Kraft f_r proportional zur Dehnungsrate, $\dot{\varepsilon}$, der Störung. Das bedeutet letztlich, dass die Störung sich selbst verstärkt und sich eine sekundäre Strömung ausbilden kann. Des Weiteren kann unter Zuhilfenahme des zuletzt gewonnenen Kraftterms aus Gleichung (3.146) das Verhältnis zwischen dieser antreibenden Kraft und der, der Sekundärströmung entgegengesetzten, viskosen Reibung in einem dimensionslosen Parameter *K* ausgedrückt werden:

$$K \equiv \frac{\eta_p}{\eta} \frac{d}{R_1} De^2.$$
(3.147)

Für diesen Parameter, der den Spezialfall von Gleichung (3.139) für eine Taylor-Couette Geometrie darstellt, kann ein Schwellwert K_c festgelegt werden, bei dessen Überschreiten sich eine elastische Instabilität ausbilden kann. Dies geschieht aber nur unter der Bedingung, dass der Kraftterm und die lokale radiale Geschwindigkeit in die gleiche Richtung weisen und letztere somit verstärkt werden kann. In Abbildung 3.32 sind die möglichen Kombinationen, wie die Richtung der radialen Geschwindigkeit und die elastische Volumenkraft zueinander stehen können, eingezeichnet. Die eingetragenen Vorzeichen geben an, ob der radiale Geschwindigkeitsgradient, $\dot{\varepsilon} = \frac{\partial v_r}{\partial r}$, positiv oder negativ ist. Im eingezeichneten Fall würden sich die Kräfte über die komplette Strömung betrachtet ausgleichen. Damit dies nicht der Fall ist, muss die radiale Geschwindigkeit einen bestimmten Betrag übersteigen und zwar um so viel, dass die Zeit zum Überwinden des kompletten Spaltes zwischen den Zylindern höchstens der Relaxationszeit des Fluids entspricht: $\frac{d}{v_n} \leq \lambda$. In Folge dessen beeinflusst zum Beispiel der Spannungszustand der Flüssigkeit am Innenzylinder, dort wo sich die Flüssigkeit nach außen bewegt, die elastische Kraft über den kompletten Spalt. Das Gleiche gilt umgekehrt für Bereiche, in denen das Fluid nach innen auf R₁ zuströmt. Aus der Tatsache, dass sich der Effekt über die Regionen mit Fluss nach außen und nach innen getrennt wegmitteln würde, da die elastischen Spannungen die Strömung nach außen antreiben und nach innen hemmen, lässt sich folgern, dass die beiden Strömungsrichtungen eine Asymmetrie aufweisen müssen, um die Instabilität aufrecht zu halten.

Folgearbeiten von Groisman und Steinberg behandeln die Frage, wie elastische und inertiale Kräfte miteinander in Konkurrenz treten können und wie sich die Instabilitäten beider Effekte beeinflussen [20, 21]. Andere Experimente dieser Gruppe zeigen eine große Ähnlichkeit zwischen dem Aussehen elastischer Instabilitäten und turbulenten Strömungen [22, 23, 89], was auch die nachfolgende Abbildung für eine Platte-Platte Geometrie zeigt.



Abbildung 3.33: Elastische Instabilität in einer Platte-Platte Geometrie [22]

Gegenstand aktueller Forschung auf dem Gebiet der elastischen Instabilitäten ist insbesondere die sekundäre Strömung viskoelastischer Fluide in mikrofluidischen Kanälen und anderen Strömungsgeometrien [90] in der Größenordnung von 0.5mm bis 1 mm und die Frage, ob gekrümmte Strömungslinien eine strikte Voraussetzung für den Erhalt von elastischen Instabilitäten sind. Ein Überblick über die bisher durchgeführten Untersuchungen an elastischen Strömungsinstabilitäten kann in [108] gefunden werden.

4 Numerische Untersuchungen

Um Aufschluss über die Natur des in einer Taylor-Couette Zelle möglichen rotationsfreien Flusses zu gewinnen, wurde dieser Strömungszustand mit integrativen numerischen Methoden untersucht. Hierzu wurde jeweils die Separation von zwei (vgl. Abbildung 4.1) oder mehr (vgl. Abbildung 4.10) infinitesimalen Fluidvolumina über einen sehr kurzen Zeitabschnitt berechnet. Aus der relativen Bewegung der Fluidelemente bezogen auf ihren anfänglichen Abstand *l* kann die Dehnungsrate der Strömung am jeweiligen Ort zu:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta l}{l \,\Delta t'}\tag{4.1}$$

berechnet werden. Dabei ist Δl die zusätzliche Separation, die die betrachteten Volumina im Zeitschritt Δt erfahren. Diese Berechnungen wurden in Abhängigkeit von der Orientierung α des Verbindungsvektors der Fluidvolumina zum radialen Einheitsvektor und in Abhängigkeit von der radialen Position r der Volumina im System durchgeführt, d.h. $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}(\alpha, r)$.



Abbildung 4.1: Separation der Fluidvolumina im Fluss – schematische Darstellung

Die Berechnung der Bewegung der einzelnen Fluidvolumina erfolgt iterativ, wobei in jedem Zeitschritt die Flüssigkeitsvolumina, dem Strömungsprofil des rotationsfreien Newtonschen **CCF**, $v_{\varphi} = \Omega_1 \frac{R_1^2}{r}$, folgend, um die jeweils berechnete Strecke verschoben werden.

4.1 Durchführung der Simulationen

Um verlässliche Resultate aus den numerischen Untersuchungen zu erhalten, muss zunächst sichergestellt sein, dass sowohl der Zeitschritt Δt über den integriert wird, als auch der anfängliche Abstand l der Fluidvolumina klein genug sind. Dies bedeutet, dass beide Größen gegenüber den vorherrschenden Zeit- bzw. Längenskalen im System klein genug gewählt werden müssen. Zur Festlegung eines Wertes wurden die entsprechenden Größen auf ihre Verlässlichkeit getestet. Dabei wurde beispielsweise der Zeitschritt der Integration sukzessive verkleinert, bis die resultierende Dehnungsrate einem festen Wert bzw. einem festen Kurvenverlauf entgegen strebte. Die Abhängigkeit der Dehnungsrate von der Orientierung des Verbindungsvektors der Fluidelemente ist in Abbildung 4.2 für verschiedene Zeitschritte zu sehen.



Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Dehnungsrate vom Integrationszeitschritt und der Orientierung

Hier zeichnet sich bereits eine grundlegende Eigenschaft des Dehnungsflusses im Taylor-Couette System ab. Die Richtung maximaler Dehnung schließt immer einen Winkel von 45° mit dem radialen Einheitsvektor ein, wie in der Nachfolgenden Abbildung verdeutlicht ist.



Abbildung 4.3: Ausrichtung der maximalen Dehnungsrate im rotationsfreien CCF

In Abbildung 4.4 ist das asymptotische Verhalten der maximalen Dehnungsrate in dieser 45°-Orientierung für sehr kleine Zeitschritte abgebildet. Aufgrund dieses Ergebnisses sollte der Zeitschritt der numerischen Iterationen höchstens $10^{-4}s$ betragen.



Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Dehnungsrate vom Integrationszeitschritt bei einer Orientierung von 45°

Auf analoge Art und Weise wurde der Höchstwert für die anfängliche Separation der Fluidelemente getestet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.5 festgehalten. Auch hier strebt der funktionale Verlauf der Dehnungsrate gegen eine feste Form, deren Maxima bei 45° bezogen auf die radiale Richtung liegen.



Abbildung 4.5: Abhängigkeit der Dehnungsrate von der Anfangsseparation und der Orientierung

Das auch hier vorhandene asymptotische Verhalten bei kleinen anfänglichen Abständen wird für die 45°-Orientierung in Abbildung 4.6 nochmals verdeutlicht. Auch hier kann eine Obergrenze festgelegt werden, die die maximale Separation der Fluidvolumina zu Beginn der Iterationen festlegt. Diese Grenze liegt bei $l = 10^{-4}m$.



Abbildung 4.6: Abhängigkeit der Dehnungsrate von der Anfangsseparation bei einer Orientierung von 45°

4.2 Ausrichtung der Elongation im CCF

Bereits in den Graphen von Abbildung 4.2 und Abbildung 4.5 ist zu erkennen, dass die Dehnungsrate bei einer Orientierung des Verbindungsvektors der beiden Fluidelemente in einem Winkel von 45° bezogen auf die radiale Richtung ein Maximum einnimmt. Wie im planaren Scherfluss liegt die Richtung der maximalen Dehnung bzw. Kontraktion bei diesem Winkel von 45° relativ zur Richtung des Geschwindigkeitsgradienten. Abbildung 4.7 zeigt den rotationsfreien **CCF** als vektorielles Geschwindigkeitsfeld. Hier wurden die x- und y-Komponenten der Geschwindigkeit in der Mitte des betrachteten Ausschnittes von den jeweiligen Komponenten der übrigen Vektoren subtrahiert.



Abbildung 4.7: relatives Geschwindigkeitsfeld des rotationsfreien CCF

In dieser relativen Darstellung kann man das charakteristische Bild der Dehnungsströmung sehr gut erkennen. Hierbei bewegt sich das komplette betrachtete Fluidvolumen weiterhin mit der zuvor subtrahierten Relativgeschwindigkeit entlang der Strömungslinien im **CCF** auf konzentrischen Kreisen um die gemeinsame Achse der Zylinder, wie in der Nachfolgenden Abbildung verdeutlicht ist.



Abbildung 4.8: Bewegungstrajektorien im CCF (rot) mit Dehnungsrichtung (blau) im Vergleich zum planaren Dehnungsfluss (grün)

Nichtsdestotrotz erfährt ein infinitesimal kleines Fluidelement, relativ zur umgebenden Flüssigkeit, lokal auf einer bestimmten Position, eine Deformation, die der einer planaren Dehnung entspricht. Der Unterschied des relativen Geschwindigkeitsfeldes des rotationsfreien CCF liegt in der Art der Bewegung und den Trajektorien, denen ein infinitesimales Fluidelement folgt (vgl. Abbildung 4.8). Im Fall der reinen Dehnungsströmung, wie sie in Kapitel 3.1.3 vorgestellt wird, folgen die Fluidelemente einer Trajektorie, wie sie in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Dabei erfolgt eine kontinuierliche Beschleunigung der Volumina in Richtung der Hauptachsen der Dehnungsströmung. Im Fall des rotationsfreien CCF erfahren die Fluidelemente ebenfalls eine Beschleunigung relativ zu ihrer aktuellen Position, diese findet aber nicht entlang ihrer eigentlichen Bewegungsrichtung statt. Bewegt sich das Fluidelement auf seiner zirkularen Kreisbahn um die Zylinderachse weiter, dreht sich die Richtung des Geschwindigkeitsgradienten zwischen den Zylindern kontinuierlich mit. Diese Drehung betrifft dann auch direkt die Ausrichtung der lokal vorhandenen Dehnungsströmung. Da die Richtung der maximalen Dehnungsrate, wie zuvor gezeigt, immer einen Winkel von 45° mit der Gradientenrichtung einschließt, dreht sich diese, bedingt durch die Rotationsinvarianz des Couette Systems, mit der gleichen Kreisfrequenz, mit der sich auch das betrachtete Fluidelement um die Zylinderachse bewegt.

4.3 Analytischer Ausdruck für $\dot{\varepsilon}$

Da im vorangegangenen Abschnitt ermittelt wurde, wie die rotationsfreie Strömung im Taylor-Couette System aussieht, und wie sich diese Strömung gegenüber Änderungen der azimutalen Position verhält, fehlt zur Beschreibung der Strömung lediglich noch ein analytischer Ausdruck für die lokale Dehnungsrate. Zu diesem Zweck wurde mit der zuvor schon verwendeten Methodik die Dehnungsrate in Abhängigkeit der radialen Position numerisch ermittelt. Die radiale Position wurde deshalb als Parameter ausgewählt, da diese die einzige variable Größe im Geschwindigkeitsfeld darstellt. Abbildung 4.9 stellt den Vergleich dieser numerisch kalkulierten Größe mit dem analytisch gewonnenen Ausdruck $-\frac{\partial v_{\varphi}}{\partial r}$ graphisch dar und zeigt die zu erwartende Übereinstimmung der beiden Kurven.



Abbildung 4.9: Radiale Abhängigkeit der lokalen Dehnungsrate – Vergleich numerische Berechnung - $-\frac{\partial v_{\varphi}}{\partial r}$

Aus dieser Darstellung kann somit direkt das empirische Resultat gewonnen werden, dass die lokale Dehnungsrate im rotationsfreien **CCF** durch den folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$\dot{\varepsilon} = -\frac{\partial v_{\varphi}}{\partial r}.$$
(4.2)

Es sollte weitaus schwieriger sein, dieses Ergebnis aufgrund geometrischer Betrachtungen für die Separation zweier Partikel im rotationsfreien **CCF** analytisch zu gewinnen.

4.4 Denkbarer Effekt auf ein Objekt im Fluss

Letzten Endes ist die Frage entscheidend, wie lange und in welchen Maße ein in der Flüssigkeit dispergierter Fremdpartikel diese lokale Dehnungsströmung spürt. Um dieser Fragestellung auf den Grund zu gehen, wurden die numerischen Berechnungen von zwei Fluidelementen auf ein quadratisches Muster aus 100 Punkten erweitert. Die nachstehende Abbildung 4.10 zeigt die Deformation dieses Quadratmusters in 0.0084s Schritten von 0s bis 0.05s. Sowohl die Zeitschritte als auch die anfänglichen Abstände der einzelnen Punkte im Quadratmuster der numerischen Berechnung entsprechen den zuvor in Kapitel 4.1 ermittelten Werten, die die Zuverlässigkeit der Numerischen Berechnungen garantieren.



Abbildung 4.10: Deformation eines Rechteckmusters im rotationsfreien CCF

In den ersten 0.0084*s* ähnelt die Verformung des Musters noch stark einer reinen Dehnung, danach weicht diese aber immer mehr davon ab. Dieser Effekt ergibt sich direkt daraus, dass das Quadratmuster seine ursprüngliche Orientierung beibehält, die Hauptrichtungen der lokalen

Dehnungsströmung aber mehr und mehr gedreht wird. Dadurch erfährt das Muster in jedem Zeitschritt die Deformation einer Dehnungsströmung, wird aber jedes Mal in eine andere Richtung verformt. Dieses Verhalten, das im Kontrast zur analytisch erhaltenen Rotationsfreiheit der Strömung steht, erklärt sich dadurch, dass die analytischen Gleichungen immer nur kleine Deformationen lokal an einem bestimmten Ort im Fluss erfassen. Daher wird das Rechteckmuster anfänglich wie in einer reinen Dehnungsströmung im Euler Bild (vgl. Abbildung 3.3) verformt. Für lange zeitschritte spielt aber die Tatsache eine Rolle, dass die Richtung der Dehnung nicht der Bewegungsrichtung entspricht, was bereits im Kapitel 4.2 diskutiert wurde. Vergleicht man die Deformation des Rechteckmusters in der mitbewegten, Lagrange'schen Darstellung, die für Abbildung 4.10 gewählt wurde, mit der in Abbildung 3.4 dargestellten Verformung, ist dieser Unterschied direkt ersichtlich.

Letztendlich bleibt noch die Frage offen, wie lange ein beliebiges Objekt im rotationsfreien zirkularen **CCF** bei gleichbleibender Orientierung der Dehnung ausgesetzt ist und ob die Strömung auch jenseits infinitesimaler Zeitschritte in der Lage ist, als Dehnung auf das Objekt zu wirken. Um diese Frage zu beantworten, wurde anhand der Separation zweier Fluidelemente der zeitliche Verlauf der Orientierung des Verbindungsvektors dieser Fluidelemente relativ zur Hauptrichtung der Dehnung bestimmt. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung 4.11 festgehalten. Hier ist zu erkennen, dass bei gegebener Drehfrequenz des inneren Zylinders und der dazu gehörigen Drehfrequenz des Außenzylinders die Umorientierung des Verbindungsvektors zwischen den beiden Fluidelementen zu Beginn relativ schnell vonstattengeht, um letztlich einen Grenzwert von 45° zu erreichen. Diese 45° spiegeln die Tatsache wider, dass sich die Fluidelemente so gegeneinander ausrichten, dass ihr Verbindungsvektor entlang der Strömungslinien des Flusses verläuft. Wie in Abbildung 4.2 und Abbildung 4.5 zu sehen ist, entspricht diese Ausrichtung entlang der Strömungslinien gerade den Nullstellen im Verlauf der Dehnungsrate. Das bedeutet, dass die beiden Fluidelemente zu diesem Zeitpunkt nicht mehr weiter separiert werden.



Abbildung 4.11: Zeitlicher Verlauf der Filamentorientierung bei gegebener Dehnungsrate ($\dot{\epsilon} = 20\frac{1}{2}$)

Der relevante Bereich ist also der, in dem sich die schnelle Änderung der Orientierung abspielt. Um diesen Bereich genauer zu untersuchen, wurden die Simulationen für verschiedene Dehnungsraten durchgeführt und untereinander verglichen, was in Abbildung 4.12 dargestellt ist.



Abbildung 4.12: Vergleich: Zeitlicher Verlauf der Filamentorientierung bei verschiedenen Dehnungsraten

Am auffälligsten bei diesem Vergleich ist die Tatsache, dass bis zu einem Zeitpunkt $t = \frac{1}{\dot{\epsilon}}$ quantitativ immer die gleiche Orientierung erreicht wird. Abbildung 4.13 zeigt die gleichen Kurven wie in Abbildung 4.12, aufgetragen gegen eine reskalierte Zeitachse. Hier sieht man, dass sogar der Kurvenverlauf identisch ist.





Letztlich bedeutet dies, dass bei vorgegebener Dehnungsrate der Verbindungsvektor der Fluidelemente nach einer relativen Dehnung von $\varepsilon = 1$ eine Umorientierung von ca. 26° erfahren hat. Ausgehend von dieser Abweichung kann nun die Abschwächung der effektiven Dehnungsrate ermittelt werden. Dazu wurde die relative Abweichung dieser effektiven Rate von der maximalen Dehnungsrate in Abhängigkeit der Filamentorientierung berechnet, was in Abbildung 4.14 festgehalten ist.



Abbildung 4.14: Winkelabhängige Dehnungsrate in % des Maximalwertes im Intervall $45^\circ\pm26^\circ$

Hier ist zu erkennen, dass bei einer Umorientierung des Filaments um $\pm 26^{\circ}$ relativ zur Richtung maximaler Dehnung die effektive Dehnungsrate, die auf das Filament wirkt, auf ca. 65% abnimmt. Dies bedeutet, dass in dem Zeitraum, in dem das Filament um seine ursprüngliche Größe gestreckt wird, die Dehnungsrate auf $\frac{2}{3}$ ihres ursprünglichen Wertes abfällt. Die Frage, ob diese Zeitspanne und der verbleibende Anteil der Dehnung ausreichen, um Objekte in der Flüssigkeit, wie beispielsweise Polymere in Lösung, ausreichend zu strecken und um einen daraus resultierenden Effekt beobachten zu können, ist aufgrund dieser numerischen Ergebnisse nicht endgültig zu beantworten und kann letztendlich nur in experimentellen Untersuchungen geklärt werden (Kapitel 6.3).

5 Experimentelle Methoden und Probensubstanzen

5.1 Verwendete Polymerlösungen und Herstellungsprozedur

Zur Durchführung der dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden vier verschiedene Polymertypen eingesetzt. Die Polymere, die Verwendung fanden, waren zum einen **P**olyethylenoxid (**PEO**) mit einem mittleren Molekulargewicht von 4Mio. u, zum anderen zwei Sorten Polyacrylamid (**PAAm**) mit den mittleren Molekulargewichten 5 - 6Mio. u bzw. 18Mio. u und *Xanthan*, dessen Monomer ein Molekulargewicht von ca. 934 u besitzt. Die genaue Länge der Polymerkette bei Xanthan ist jedoch, zumindest für unsere Probe, nicht festgelegt. Genau wie alle Polymere, bestehen die verwendeten Sorten aus aneinandergereihten Einzelbausteinen, sogenannten Monomeren. Die jeweilige, strukturelle Zusammensetzung ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt.



Abbildung 5.1: Strukturformeln der Polymere PAAm, PEO und Xanthan

Die Lösungen selbst wurden durch Zugabe des jeweiligen Polymers in verschiedene Lösungsmittel hergestellt, wobei Gemische von Glycerin und Wasser zum Einsatz kamen, in denen der Gewichtsanteil an Glycerin in 20%-Schritten von 0% auf 80% erhöht wurde. Prinzipiell wurde versucht für alle Lösungsmittel alle Konzentrationsreihen anzusetzen, was aber nicht für jedes Polymer in jedem Lösungsmittel realisierbar war. Die Tests umfassten Konzentrationen von 150, 300, 600, 1200, 2400 und 4800*ppm* Gewichtsanteil, in Ausnahmefällen auch 20*ppm*, 100*ppm* bzw. 9600*ppm*. Die letztendlich verwendeten Lösungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Lösungsmittel		Polymerkonzentration [ppm]						
Glycerinanteil [%]	Wasseranteil [%]	150	300	600	1200	2400	4800	9600
PAAm M _w =5Mio.								
0	100							×
20	80							×
40	60			\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	×
60	40			\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	×
80	20	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	×
PAAm M _w =18Mio.								
0	100			\checkmark	\checkmark	\checkmark		×
60	40		\checkmark	\checkmark				×
PEO M _w =4Mio.								
0	100				\checkmark	\checkmark	\checkmark	×
20	80				\checkmark	\checkmark	\checkmark	×
40	60	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	×
60	40	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	×	×
80	20	×	×	×	×	×	×	×
Xanthan								
0	100					\checkmark	\checkmark	\checkmark
20	80			\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	×
40	60	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	×
60	40	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	×
80	20			\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	×
✓:	löslich & messbar	🗙: nicht löslich			: nicht messbar			

Tabelle 1: Löslichkeit der verschiedenen Polymere in Glycerin-Wasser Gemischen

Die Präparation der Lösungen folgte einem festgelegten Schema, welches lediglich für die in reinem Wasser gelösten Polymere variiert wurde. Zunächst wurden die jeweiligen Polymersorten auf $\pm 0.0005g$ genau abgewogen und im Wasseranteil des Lösungsmittels gelöst. Danach wurden diese wässrigen Lösungen 24h durchmischt. Die rein wässrigen Lösungen konnten danach sofort gebraucht werden. Zu den restlichen Lösungen wurde noch der jeweilige Glycerinanteil hinzugegeben und die Gesamtlösung wurde nochmals 24h durchmischt. Aufgrund der schnellen biologischen Degradation der **PAAm** und Xanthan Moleküle wurde stets darauf geachtet nur Lösungen zu verwenden, die, wie im Falle der glycerinhaltigen Lösungen, höchstens zwei Tage alt waren. Daraus ergab sich zudem der Vorteil, dass Mängel bei der Reproduzierbarkeit in der Lösungspräparation identifizierbar wurden, da verschiedene Lösungen mehrfach hergestellt werden mussten. Es konnten dahingehend aber keine Unterschiede zwischen den einzelnen Lösungen festgestellt werden.

5.2 Rheometrische Charakterisierung der Probensubstanzen

5.2.1 Scherrheometrie im Kegel-Platte Rheometer

Die rotationsviskosimetrischen Messungen wurden mit einem kommerziell erhältlichen Rheometer der Firma Thermo Scientific (HAAKE MARS II) in Standardausführung durchgeführt. Hierzu wurde eine Kegel-Platte Messgeometrie mit einem Durchmesser von d = 60mm und einem Kegelwinkel von $\beta = 2^{\circ}$ verwendet (vgl. Kapitel 3.4.3). Der resultierende Spaltabstand zwischen dem Kegelstumpf und der Platte beträgt somit 0.105mm, was wiederum zu einem Probenvolumen von 2.0ml führt. Dieses Flüssigkeitsvolumen wurde auf die unten befindliche Platte der Messgeometrie aufpippetiert, welche mittels eines Thermostaten (HAAKE PhoenixII) mit einer Genauigkeit von $0.01^{\circ}C$ auf der jeweils gewünschten Temperatur gehalten wird. Weitere verwendete Messgeometrien waren ein Doppelkegel mit einem Durchmesser von d = 60mm und einem Kegelwinkel von $\beta = 1^{\circ}$ sowie ein Kegel mit den Parametern d = 60mm und $\beta = 0.5^{\circ}$.



Abbildung 5.2: Kegel Platte Rheometergeometrie mit 2° Kegelwinkel und 60mm Durchmesser

Um die Messungen reproduzierbar zu gestalten und um die einzelnen Messreihen an verschiedenen Polymerlösungen besser untereinander vergleichen zu können, wurde das Messverfahren für alle Probensubstanzen standardisiert durchgeführt. Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde der Konus der Rheometergeometrie mit $0.06 \frac{mm}{s}$ auf seine Messposition gefahren. Um die Flüssigkeit besser zu verteilen, rotierte hierbei die Geometrie kontinuierlich mit einer niedrigen Rotationsgeschwindigkeit von 10rpm, was einer Scherrate von lediglich $1.234 \frac{1}{s}$ entspricht. Danach wurde die Geometrie für 60s auf ihrer Position gehalten, um eine Relaxation der Polymere zu ermöglichen. Nach dieser Wartezeit wurde der aktuelle Wert der Normalkraft, die auf die Messgeometrie wirkt, als Nullpunkt gewählt. Direkt nach Abschluss dieser vorbereitenden Maßnahmen konnte mit den eigentlichen Messungen zur Charakterisierung der Probensubstanzen begonnen werden. Diese wurden in dem Betriebsmodus des Gerätes durchgeführt, in dem eine bestimmte Scherrate vorgegeben und die Spannung bzw. das rückwirkende Drehmoment soweit nachgeregelt wird, bis die gewünschte Scherrate erreicht ist. Die Stützstellen der auf diese Weise kontrollierten Scherrate wurden so gewählt, dass die Verteilung von $1\frac{1}{s}$ bis $250\frac{1}{s}$ logarithmischen Abständen folgte. Im Intervall von $250\frac{1}{s}$ bis $2000\frac{1}{s}$ lagen die Schritte im Abstand von $25\frac{1}{s}$ linear verteilt. Für jeden so festgelegten Datenpunkt wurde die jeweilige Scherrate für 8*s* aufrecht gehalten. Anschließend wurde sowohl das rückwirkende Drehmoment als auch die auftretenden Normalkräfte über ein Zeitintervall von 7s integrativ gemessen.

Von der so erhaltenen scheinbaren Viskosität wurde der separat gemessene Anteil des Lösungsmittels subtrahiert. Damit konnte der Polymeranteil der Viskosität für die jeweiligen Lösungen in Abhängigkeit der Scherrate ermittelt werden. Gleichzeitig wurde in jedem Messschritt die von den Polymeren in Lösung auf die obere Messgeometrie ausgeübte Normalkraft aufgenommen. Normiert auf die Fläche des Konus erhält man hieraus die Spannung normal zum Schergradienten bei gegebener Scherrate [48]:

$$N_1 = \frac{2F_Z}{\pi R^2}.$$
 (4.3)

Da diese Größe, vergleichbar mit der scheinbaren Viskosität, nicht nur den Effekt der Polymere widerspiegelt, sondern darüber hinaus einen durch inertiale Kräfte hervorgerufenen Beitrag beinhaltet, muss sie dahingehend entsprechend korrigiert werden. Dieser inertiale Anteil kann allein aus den Geometriegrößen, der Drehfrequenz Ω und der Dichte der Flüssigkeit berechnet werden [48]:

$$N_1 = \frac{2F_Z}{\pi R^2} - 0.15\rho\Omega^2 R^2.$$
(4.4)

An Stelle dieses Verfahrens wurde im Rahmen der Experimente allerdings der gemessene Wert des Lösungsmittels verwendet, um sicher zu gehen, dass die inertialen Effekte genau in dem Maße korrigiert wurden, wie sie auch aufgetreten waren. Die zusätzliche Bestimmung der Dichte hätte nur zu nicht erforderlichen Berechnungsfehlern in der Auswertung der Messergebnisse geführt.

Durch die Kombination der beiden Größen η und N_1 über

$$\lambda_N = \frac{N_1}{2 \dot{\gamma} (\eta - \eta_s)},\tag{4.5}$$

kann die *Oldroyd-B* Relaxationszeit des Polymers bestimmt werden. Da das *Oldroyd-B* Modell keine Scherverdünnung zeigt, kann diese Gleichung nur für einen festgelegten Wert der Scherrate ihre Gültigkeit behalten. Da viele der gemessenen Polymerviskositäten einen Scherverdünnungseffekt zeigen, muss eine Methode zur Auswertung der Relaxationszeit verwendet werden, die das Verhalten der Lösungen unter Scherung besser erfasst. Dieser Sachverhalt wurde bereits in Kapitel 3.7.1 erläutert.

Da die elastischen Eigenschaften der Polymerlösungen sich vor allem in den hervorgerufenen Normalspannungen widerspiegeln, kann diese Messgröße für die Beschreibung der, für die Lösung relevanten Parameter herangezogen werden. Indem der erste Normalspannungskoeffizient durch den Faktor $2nk_BT$ geteilt und aus dem Ergebnis die Quadratwurzel gezogen wird, erhält man ebenfalls die Relaxationszeit der *elastic dumbbell* aus dem *Oldroyd-B* Modell (vgl. Kapitel 3.6.3):

$$\lambda_N = \sqrt{\frac{\Psi_1}{2nk_BT}}.$$
(4.6)

Dabei ist n die Polymerkonzentration als Teilchenanzahl pro Einheitsvolumen. Der Index N wird im Folgenden immer verwendet, um Größen zu kennzeichnen die mit Messungen der ersten Normalspannungsdifferenz zusammenhängen. Messgrößen aus dem dehnungsrheometrischen **CaBER** Experiment erhalten die Kennzeichnung C.

5.2.2 Dehnungsrheometrie im CaBER Experiment

Zur dehnungsrheometrischen Charakterisierung der Polymerlösungen wurde ein experimenteller Aufbau gewählt, der ein Pendant zum kommerziell erhältlichen **CaBER** Aufbau von Thermo Scientific darstellt. Der Versuchs wurde im Rahmen der Promotion von Rainer Sattler [109] aufgebaut und besteht aus zwei Edelstahlplatten, beide mit einem Durchmesser von 2mm, zwischen denen die Probensubstanz aufgebracht wird (Abbildung 5.3).



Abbildung 5.3: CaBER Experiment mit 20x Objektiv [110]

Die obere der beiden Platten kann mittels eines Linearmotors in axialer Richtung bewegt werden. Durch die so erfolgte Separation der Platten beginnt die Flüssigkeitsbrücke zwischen den Platten, getrieben durch kapillare Kräfte, einzuschnüren, was einen uniaxialen Dehnungsfluss zur Folge hat. Dieser Dehnungsfluss erreicht nach kurzer Zeit einen Zustand, in dem die verbleibende Flüssigkeitsbrücke zeitlich exponentiell einschnürt (3.103). Solange dieser Flusszustand anhält, bleibt die Dehnungsrate konstant und ist proportional zur inversen Relaxationszeit λ_{C} , die der Polymerlösung als charakteristische Zeitskala zugeordnet wird. Die Durchführung des Experiments kann auf drei verschiedene Arten erfolgen, die sich in der Art und Weise, wie die obere Platte bewegt wird, unterscheiden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Platte instantan auf ihre Endposition springen zu lassen, eine zweite Möglichkeit besteht darin, sie langsam und kontinuierlich zu bewegen. Die dritte Möglichkeit ist in zwei Einzelschritte unterteilt. Dabei wird die obere Platte bis kurz vor die Position gefahren, an der die Brücke noch nicht einschnürt. Danach wird die Platte, ähnlich zur ersten Methode, sprunghaft auf die Endposition bewegt. Da die drei Möglichkeiten zwar eine unterschiedliche Vorspannung für die Polymere in Lösung aufbauen aber alle die gleiche Relaxationszeit liefern, kann die Methode frei gewählt werden. In unserem Fall wurde die erste Methode angewandt, da die Einzelmessungen so am schnellsten durchgeführt werden konnten.

Der Durchmesser des einschnürenden Flüssigkeitsfadens wird aus den Einzelbildern einer digitalen Highspeed Kamera bestimmt (XS-5 von IDT). Die maximale laterale Auflösung dieser Kamera beträgt 1280 * 1024 pcx bei einer möglichen Bildfrequenz von 1040Hz. Durch Anpassen der Auflösung an den jeweils benötigten Bildausschnitt kann die Bildwiederholrate der Kamera je nach Bedarf noch gesteigert werden.

Zur direkten Beobachtungen der kapillaren Brücke zwischen den **CaBER** Platten ist es notwendig ein Mikroskopobjektiv zu verwenden. Hier stehen Vergrößerungsstufen von 2-fach bis zu 50-fach zur Verfügung. Zur Erzeugung der hier verwendeten Messdaten fand ein Objektiv mit 4-facher Vergrößerung Verwendung.

Um die bei den hohen Bildwiederholraten benötigten Beleuchtungsstärken zu erhalten, wird der Probenbereich durch eine Halogenlampe beleuchtet. Damit das sehr geringe Probenvolumen der zu untersuchenden Lösung nicht verdampft, wird der Probenbereich gegen die entstehende Hitze durch eine Glasplatte von der Beleuchtung abgeschirmt. Zudem sind die Intervalle, in denen beleuchtet wird, auf die reinen Aufnahmezeiten beschränkt.

Nähere Informationen über die genauen technischen Spezifikationen des gesamten Versuchsaufbaus können der Dissertationsschrift von Rainer Sattler entnommen werden. Die in dieser Arbeit verwendeten *CaBER* Messdaten wurden von Stephan Gier erzeugt. Die Parameter zur Durchführung der Messungen werden in dessen Dissertationsschrift [110] ausführlich erläutert und diskutiert.

5.2.3 Elastische Instabilitäten

Zur systematischen Untersuchung der in Kapitel 3.9 vorgestellten elastischen Instabilitäten, wurden zwei verschiedene Geometrien verwendet, die beide als Geometrieeinsätze im HAAKE Mars eingebaut werden konnten. Die Bestimmung der kritischen Scherrate am Einsatz der elastischen Instabilität in der jeweils benutzten Geometrie erfolgte, indem die Scherrate in Schritten von $1\frac{1}{s}$ bis zum Erreichen der Instabilität erhöht wurde. Ab dem Einsatzpunkt der sekundären Strömung erhöht sich das gemessene Drehmoment überproportional mit der weiter steigenden Scherrate. Aus dieser Diskontinuität der Messkurven kann die Schwelle zur elastischen Instabilität direkt abgelesen werden.

5.2.3.1 Platte-Platte Geometrie

Um die Abhängigkeit der elastischen Instabilitäten von der Geometriegröße untersuchen zu können, musste ein Aufbau gewählt werden, der zumindest eine Systemgröße aufweist die kontinuierlich verändert werden kann. In unserem Fall wurde eine Platte-Platte Geometrie (Abbildung 5.4) mit einem Durchmesser von 25mm verwendet, wobei der Plattenabstand die veränderliche Größe ist.



Abbildung 5.4: PP25 Platte-Platte Geometrie

Die Beschreibung der Strömung zwischen den Platten erfolgt analog zu den Berechnungen aus Kapitel 3.4.3 und kann in [48] nachgelesen werden. Durch Variation des Plattenabstandes war es möglich die Abhängigkeit der kritischen Scherrate zum Erreichen der elastischen Instabilität von diesem Abstand experimentell zu ermitteln (vgl. Kapitel 6.2.2).

5.2.3.2 Taylor-Couette Geometrie

Die zweite Geometrie, die zur Erzeugung und Untersuchung elastischer Instabilitäten verwendet wurde, ist ein Paar Taylor-Couette Zylinder mit den folgenden Maßen: $R_1 = 21.0 mm$, $R_2 = 26.0 mm$ und L = 67.5 mm. Wie in Abbildung 5.5 zu erkennen ist, besteht der Außenzylinder aus einer Plexiglas-Hohlwand. Durch diesen Aufbau konnte die gesamte Geometrie temperiert werden.



Abbildung 5.5: Taylor-Couette Zylindergeometrie Z43 im HAAKE Mars standard

Dadurch, dass in dieser Couette Geometrie die Temperatur frei gewählt werden kann, können auch die Lösungsmittelviskositäten einer beliebigen Lösung kontinuierlich mit der Temperatur verändert werden. Diese temperaturabhängigen Untersuchungen der elastischen Instabilitäten werden in Kapitel 6.2.1 vorgestellt.

5.3 Rotationsfreier zirkularer Couette Fluss

5.3.1 Rheometrischer Messaufbau

Die Untersuchungen verschiedener nicht Newtonscher Lösungen unter rotationsfreiem zirkularem Couette Fluss wurden mit einem umgebauten HAAKE Mars durchgeführt. Dieser spezielle Aufbau mit dem Namen MARS Janus wurde von Thermo Scientific im Rahmen einer Kooperation speziell für diese Art von Untersuchungen angefertigt. Der Name des Aufbaus wurde in Anlehnung an den römischen Gott Janus gewählt (vgl. Abbildung 5.6). Genau wie der Gott Janus zwei Gesichter besitzt, hat das Rheometer zwei voneinander unabhängige Aufnahmen für Geometrien.



Abbildung 5.6: Janus Münze und Kopf einer Janusstatue [111, 112]

Im Wesentlichen besteht das verwendete Gerät aus einem herkömmlichen MARS Rheometer, allerdings ersetzt ein zweiter Motor mit entsprechender Halterung für eine weitere Geometrie die Temperiereinheit im unteren Geräteteil. Durch diesen Aufbau ist es möglich, die beiden Zylinder des verwendeten Taylor-Couette Systems getrennt voneinander zu bewegen und gleichzeitig die rückwirkenden Drehmomente auf die Zylinderwände aufzunehmen.



Abbildung 5.7: MARS Janus (lins) mit eingebauter Messgeometrie (rechts)

Die verwendete Geometrie besteht aus einem Vollzylinder mit einem Außenradius von $R_1 = 14.5mm$ und einer Länge von l = 40mm sowie einem Hohlzylinder mit einem Innenradius von $R_2 = 14.7mm$ und einer Länge von $l_2 = 50mm$.



Abbildung 5.8: Taylor-Couette Zylindergeomtrie Z15 für das MARS Janus

Beide Geometrieteile bestehen aus Edelstahl, um ihre Korrosion zu verhindern und die Reinigung mit Lösungsmitteln zu erleichtern. Der axiale Abstand der Zylinder-Endplatten wurde auf d = 5mmfestgelegt. Die Wahl dieses Abstandes wird in der nachfolgenden Grafik (Abbildung 5.9) begründet.



Abbildung 5.9: Relativer Anteil der Zylinder-Endplatten am Gesamtdrehmoment der Zylindergeometrie

In dieser Abbildung ist der relative Anteil der Endplatten der beiden Zylinder am gesamten rückwirkenden Drehmoment der Zylindergeometrie als Funktion des Abstandes dieser Berandungen aufgetragen. Diese Funktion zeigt ein Minimum bei ca. 20mm. Den Spalt in dieser Größenordnung zu wählen, ist bei einer Gesamtlänge des inneren Zylinders von 40mm nicht praktikabel und die Verringerung des Anteils am Gesamtdrehmoment von 0.514% auf 0.225% ist kaum noch merklich. Ein Spaltabstand von 5mm stellt daher einen sehr guten Kompromiss zwischen verlorener Mantelfläche und verringertem Einfluss der Zylinder-Endplatten dar.

Der sehr kleine Spalt zwischen den Zylinderwänden von 0.2mm wurde aus den in Kapitel 3.5.2 dargestellten Gründen gewählt. Die relative Abweichung der Dehnungsrate über diesen Spalt sollte lediglich 1.73% betragen. Die Wahl dieses engen Spaltes bringt jedoch den Nachteil mit sich, dass die Visualisierung der Strömung extrem schwierig wird, gerade wenn mit einer Methode wie der Particle Imaging Velocimetry eine brauchbare Auflösung über den Spalt zwischen den Zylindern erzielt werden soll. Insbesondere war es nicht möglich einen transparenten Außenzylinder herzustellen, der die Anforderungen an die koaxiale Ausrichtung der Zylinder erfüllte. Um diesen Nachteil auszugleichen, wurde ein weiteres Taylor-Couette System, bestehend aus einem Edelstahlzylinder mit dem Radius $R_1 = 10mm$ und einem hohlen Glaszylinder mit dem Innenradius $R_2 = 20mm$, verwendet. Der sehr breite Spalt und die Tatsache, dass der Außenzylinder aus Glas gefertigt wurde, erleichtern die Abbildung der jeweiligen Strömung mittels optischer Messverfahren. Die Länge der beiden Zylinder beträgt 40cm. Diese spielt hier allerdings keine Rolle, da lediglich das Profil des Geschwindigkeitsfeldes in der Ebene senkrecht zu den Zylinderachsen betrachtet werden sollte. Eine detaillierte Beschreibung der hierzu verwendeten Messtechnik erfolgt im folgenden Kapitel.

5.3.2 Particle Imaging Velocimetry (PIV)

Eine weitere experimentelle Methodik, die in den Versuchen zu dieser Arbeit Verwendung fand, ist die so genannte Particle Image Velocimetry, kurz PIV. Diese Technik gehört zu den Standardanwendungen zur Beobachtung und Analyse von Strömungszuständen [113-119] und liefert eine quantitative Momentaufnahme des Geschwindigkeitsfeldes im jeweils betrachteten Messvolumen. Zur Visualisierung der Strömung werden Tracerpartikel in der Flüssigkeit dispergiert, deren Bewegung dann mit einer Kamera festgehalten wird. Im Rahmen der Untersuchungen in Kapitel 6.3 wurden $3\mu m$ große, fluoreszierende Latexkugeln verwendet. Diese wurden von einem Festkörperlaser (Nd:YAG) mit einer Wellenlänge 532nm und einer Ausgangsleistung von 150mW zu ihrer Fluoreszenz bei 612nm angeregt. Der Strahl des Lasers wurde mit Hilfe einer Zylinderlinsenoptik zu einem Lichtvorhang aufgeweitet, wodurch ein ebener Schnitt durch das beobachtete Geschwindigkeitsprofil, senkrecht zur Beobachtungsrichtung gelegt wurde. Die Aufnahmen erfolgten mit einer CCD-Kamera (DMK 41AF02 von ThelmagingSource) in einem festgelegten zeitlichen Abstand von $\Delta t = \frac{1}{15}s$. Um Beschädigungen am CCD-Chip der Kamera durch Laserreflexe zu vermeiden, wurde zwischen Kamera und Objektiv ein Sperrfilter eingebaut, der lediglich Licht mit Wellenlängen von $605nm \pm 55nm$ passieren lässt. Die Abbildung des beobachteten Bereiches im Spalt zwischen den Zylindern erfolgte mittels eines telezentrischen Zoom-Objektives von Computar bei einer vorgegebenen Bildwiederholrate von 15Hz. Die Auflösung der Aufnahmen wurde auf 1280x1024 pcx festgelegt und die Vergrößerungsstufe des Objektivs so gewählt, dass der gesamte Spalt abgebildet wurde. Der genaue Vergrößerungsmaßstab der Einzelmessungen musste nicht bekannt sein oder geeicht werden, da die Spaltbreite von d = 10mmfeststeht und in jeder Abbildung zu sehen ist.

Die Aufnahmen der Strömung wurden unter Zuhilfenahme der Kreuzkorrelation numerisch ausgewertet. Dazu wurden zwei im zeitlichen Abstand Δt aufgenommene Bilder in Teilbereiche, sogenannte Abfragefenster, unterteilt. Die Größe dieser Fenster muss so angepasst werden, dass noch eine ausreichende Anzahl Tracerpartikel in ihnen abgebildet ist. Außerdem sollte der gesamte Bildbereich in genug Bereiche unterteilt sein, um das Strömungsprofil möglichst hoch aufzulösen, da jeder der Bildbereiche später einen Vektor in der Darstellung des Geschwindigkeitsfeldes repräsentiert. Um die einzelnen Geschwindigkeitsvektoren zu ermitteln, werden jeweils zwei zeitlich aufeinander folgende Abfragefenster als zweidimensionale Funktionen I_1 und I_2 ihrer Pixelwerte dargestellt. Die Kreuzkorrelation dieser Funktionen berechnet sich zu:

$$R(\vec{s}) = \frac{1}{a_I} \int_{a_I} I_1(\vec{x}) I_2(\vec{x} + \vec{s}) d\vec{x}.$$
 (4.7)

Dabei ist a_I die gesamte Fläche der Abfragefenster und \vec{s} ein Verschiebungsvektor, der für eine Verschiebung der Bildausschnitte gegeneinander steht. Mathematisch können die Intensitätsfunktionen der Bildbereiche aufgeteilt werden in die Abbildungsfunktionen $\tau(\vec{x} - \vec{x}_i)$ der

einzelnen Partikel, welche die jeweiligen Positionen der Teilchen im Bild angeben und in eine Transferfunktion $V_0(\vec{x}_i)$, die die Intensitäten der einzelnen Partikel angibt. Summiert man diese Anteile über alle *N* Partikel, die sich auf einem Bildausschnitt befinden, so erhält man:

$$I(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{N} V_0(\vec{x}_i) \tau(\vec{x} - \vec{x}_i).$$
(4.8)



Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der lateralen Verschiebung zwischen zwei sequentiellen Abfragefenstern

Wenn die Teilchen eines Abfragefensters im Zeitschritt Δt eine Verschiebung \vec{d} gegenüber ihrer ursprünglichen Position erfahren, gilt für die Abbildungsfunktionen eines Partikels:

$$\tau(\vec{x} - \vec{x}_i, t + \Delta t) = \tau(\vec{x} - (\vec{x}_i + d), t).$$
(4.9)

Die Kreuzkorrelation zweier Abfragefenster aus Gleichung (4.7) ist somit gegeben durch:

$$R(s) = \frac{1}{a_I} \sum_{i,j} V_0(\vec{x}_i) V_0(\vec{x}_j + \vec{d}) \int_{a_I} \tau(\vec{x} - \vec{x}_i) \tau(\vec{x} - \vec{x}_j + \vec{s} - \vec{d}) d\vec{x},$$
(4.10)

wobei \vec{d} die Verschiebung der Partikel in Pixeln von Bild zu Bild ist. Die nachstehende Abbildung 5.11 zeigt die numerisch berechnete Kreuzkorrelation der Bildausschnitte aus Abbildung 5.10. In der graphischen Darstellung lässt sich gut erkennen, dass die Korrelation in verschiedene Teile aufgespalten werden kann:

$$R(\vec{s}) = R_C(\vec{s}) + R_F(\vec{s}) + R_D(\vec{s}).$$
(4.11)


Abbildung 5.11: Kreuzkorrelation der Pixelfunktionen aus Abbildung 5.10

In Gleichung (4.11) repräsentiert $R_{C}(\vec{s})$ den Teil der Korrelationsfunktion, der aus der Überlagerung ungleicher Partikel entsteht. Diese Korrelationen machen sich in den kleineren Maxima in Abbildung 5.11 um das Hauptmaximum bemerkbar. Der Term $R_F(\vec{s})$ steht für die zufälligen Korrelationen des Hintergrundrauschens in den Bildausschnitten. In Abbildung 5.11 tritt dieser Anteil nicht auf, da der Hintergrund der Bilder den Pixelwert 0 hat. Das Hauptaugenmerk liegt aber auf dem Term $R_D(\vec{s})$, welcher die Korrelation der, in beiden Bildern identischen, Partikel ausdrückt. In Abbildung 5.11 ist dieser Term gleich dem Hauptmaximum. Bestimmt man die Position dieses Maximums relativ zum Koordinatenursprung, so entspricht diese genau der Verschiebung \vec{d} , die die Partikel von einem zum anderen Bildausschnitt erfahren. Teilt man die so erhaltene Strecke durch den Zeitschritt zwischen den einzelnen Aufnahmen, erhält man die lokale Geschwindigkeit am Ort des jeweiligen Abfragefensters. Damit die Distanz der Verschiebung möglichst präzise bestimmt werden kann, und diese auch repräsentativ für die durch das Geschwindigkeitsfeld in der Flüssigkeit verursachte Verschiebung steht, sollten alle Partikel im jeweiligen Ausschnitt des Bildes die gleiche Verschiebung erfahren. Das bedeutet, dass die Größe der Abfragefenster nochmals eingeschränkt werden muss, so dass die vorangehend genannten Bedingungen erfüllt sind. Führt man dieses Verfahren aus Kreuzkorrelation sowie Bestimmung des Verschiebungsvektors und der korrespondierenden Geschwindigkeit für alle Ausschnitte des ursprünglichen Bildes durch, ergeben die daraus folgenden Vektoren die Repräsentation der Strömung als Vektorfeld. [120]

Die numerische Berechnung der Kreuzkorrelationen der einzelnen Abfragefenster wird mit Hilfe der schnellen Fouriertransformation (Fast Fourier Transform FFT) durchgeführt. Gestützt durch die Tatsache, dass die Fouriertransformierte der Korrelation zweier Funktionen das Produkt der fouriertransformierten Funktionen ist, können die Kreuzkorrelationen mit Hilfe eines Computers mit

einem nicht unerheblichen Geschwindigkeitsvorteil berechnet werden. In unserem Fall wurde die MatLab Erweiterung *MatPIV* [121] verwendet um die vektorielle Darstellung der Geschwindigkeitsfelder zu berechnen. Dieser fertige Programmcode bietet verschiedene Vorteile. Unter anderem müssen die angegebenen Aufnahmen nicht selbst in Abfragefenster zerteilt werden, sondern es wird lediglich die Größe der Fenster angegeben. Zusätzlich können verschiedene Parameter wie die maximale Verschiebung in der Korrelationsfunktion oder die Art der iterativen Durchführung des Programmcodes frei gewählt werden. Letzteres bedeutet, dass zum Beispiel eine sukzessive Verkleinerung der Abfragefenster von einer Obergrenze, in unserem Fall 128 pcx, auf eine Untergrenze (32pcx) erfolgt, wobei die Korrelationsergebnisse der vorangehenden Stufe jeweils mit der folgenden Verkleinerung verglichen werden und als Anhaltspunkt für die Größenordnung der Verschiebung dienen. Um zufällige Korrelationen zwischen zwei Aufnahmen einer Bildsequenz auszusortieren, bietet das Programm eine Reihe von Filterfunktionen an, die beispielsweise Vektoren löschen, die einen zu großen Betrag im Vergleich zu anderen Vektoren in ihrer Umgebung aufweisen. Unter Berücksichtigung der gewählten Bildwiederholfrequenz liefert das Programm direkt eine 2-D Darstellung des Geschwindigkeitsfeldes in der Einheit $\frac{P_{CX}}{s}$. Dieses kann in $\frac{m}{s}$ umgerechnet werden, indem eine Eichskala abgebildet und ausgemessen wird.

Abgesehen von der oben beschriebenen mathematisch-numerischen Methode, müssen bei der Durchführung von *PIV*-Messungen noch Anforderungen an die technische Umsetzung gestellt werden. Dazu zählen die geeignete Wahl der Beleuchtung und der dazu passenden Konzentration und Art der Tracerpartikel [122, 123] sowie einer entsprechenden Optik zur Abbildung der beobachteten Region auf den CCD Chip der Kamera. In unserem Fall war eine im Objektiv integrierte Irisblende sehr hilfreich, da die abzubildende Strömung in der Ebene senkrecht zu den Zylinderachsen lag. Eine direkte Aufnahme des Geschwindigkeitsprofils parallel zu den Achsen war aufgrund des Versuchsaufbaus nicht möglich. Stattdessen musste der mit dem Lichtvorhang beleuchtete Teil der Strömung schräg abgelichtet werden, wie es in Abbildung 5.12 schematisch gezeigt ist.



Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der PIV Beleuchtung am Taylor-Couette System

Um jeden Bereich des Sichtfeldes scharf abzubilden, wurde die Öffnung der Irisblende soweit verkleinert, bis die Lichtintensität gerade noch ausreichend war, um bei der Belichtungszeit von $\frac{1}{15}s$ eine verwendbare Abbildung zu erhalten. Eine weitere Möglichkeit, um die Aufnahmen zu verbessern besteht darin, die Partikeldichte zu optimieren. Hier muss ein Kompromiss zwischen einer möglichst hohen Dichte der Partikel zur Verbesserung der Ortsauflösung der Aufnahmen und einer Partikeldichte, die klein genug ist, um die Partikel selbst in den Abfragefenstern noch einzeln auflösen zu können, gefunden werden. Die in den Experimenten aus Kapitel 6.3 verwendete Partikeldichte liegt bei 0.00125% Anteil pro Einheitsvolumen. Dies entspricht, bei einem Partikelradius von 3µm, einer Anzahl von ca. 110000 Teilchen in 1 cm^3 Lösungsmittel.

6 Experimentelle Ergebnisse

Nachdem im vorrangegangenen Kapitel 5 die experimentellen Techniken und die verwendeten Probensubstanzen vorgestellt wurden, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen präsentiert und diskutiert. Zunächst erfolgt die rheometrische Charakterisierung der Probensubstanzen, woraus sich ein Zusammenhang zwischen erstem Normalspannungskoeffizienten und Relaxationszeit im *CaBER* Experiment ableiten lässt [76]. Die Charakterisierung der Polymerlösungen wird dann um die phänomenologischen Untersuchungen zu elastischen Instabilitäten erweitert. Beide Teile der Charakterisierung dienen dazu, geeignete Lösungen zur Untersuchung des in Kapitel 3.5.2 vorgestellten rotationsfreien CCF auszuwählen. Darüber hinaus stellt der Vergleich der beiden verwendeten Experimente (*CaBER* und Rotationsviskosimeter) sicher, dass das *Oldroyd-B* Modell eine annehmbare Beschreibung für das rheologische Verhalten der Polymerlösungen darstellt. Die Beschreibung und die Auswertung der Untersuchungen am rotationsfreien CCF erfolgen im letzten Abschnitt dieses Kapitels.

6.1 Rheometrische Charakterisierung der Probensubstanzen

6.1.1 Scherrheometrie im Kegel-Platte Rheometer

In Abbildung 6.1 sind exemplarisch drei Datenreihen der ersten Normalspannungsdifferenz für die drei verwendeten Polymersorten als Funktion der Scherrate dargestellt. Die beiden Lösungen mit den elastischen Polymeren **PEO** und **PAAm** zeigen die typische quadratische Abhängigkeit von der Scherrate die im *Oldroyd-B* Modell beinhaltet ist. Die Vorfaktoren der entsprechenden quadratischen Kurvenanpassungen geben somit die ersten Normalspannungskoeffizienten der jeweiligen Polymere im entsprechenden Lösungsmittel an. Aus diesen wurden letztlich die Relaxationszeiten der Polymerlösungen berechnet.



Abbildung 6.1: Normalspannungsdifferenzen verschiedener Polymertypen (exemplarische Auswahl) mit elastic dumbbell bzw. rigid dumbbell fits

Ein grundlegend anderes Verhalten ist bei den Lösungen ersichtlich, die das sehr kurze und steife Polymer Xanthan enthalten. Hier konnte keine quadratische Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von der Scherrate festgestellt werden. Stattdessen kann dieser Kurvenverlauf mit einer Potenz von $\frac{2}{3}$ angepasst werden. Diese $\frac{2}{3}$ Abhängigkeit ist ein direktes Ergebnis des rigid dumbbell Modells [96, 124], in dem die Polymere durch starr miteinander verbundene Massen dargestellt werden. Der Vorfaktor in diesem Potenzgesetz gibt nun nicht mehr, wie zuvor im *Oldroyd-B* Modell, den ersten Normalspannungskoeffizienten an, sondern lediglich eine ähnliche Größe die aber ebenfalls eine Relaxationszeit beinhaltet. Anders als bei den Polymermodellen, die auf den elastischen Eigenschaften der Polymere selbst beruhen, gibt diese Relaxationszeit eine Zeitskala für den rotatorischen Freiheitsgrad der Polymere an. Da die verfügbaren Messdaten für die Xanthan Lösungen somit Polymereigenschaften wiedergeben, die nicht elastischer Natur sind, wurden diese im Verlauf der weiteren Diskussion vernachlässigt. Sie sind lediglich als Vergleichsbasis, die im Gegensatz zu den hochelastischen Polymeren **PEO** und **PAAm** steht, zu sehen.

Um zu gewährleisten, dass das *Oldroyd-B* Modell zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften der Polymerlösungen die geeignetste Wahl ist, wurden die Messdaten mit zwei weiteren Modellen angepasst. Zum einen wurden die entsprechenden Kurvenanpassungen für das *FENE-P* Modell berechnet und zum anderen für das rigid dumbbell Modell, welches bereits bei den Xanthan-Lösungen Verwendung fand.

Für die Normalspannungsdaten konnten unter der Einschränkung, dass der Fitparameter b im *FENE-P* Modell sehr große Werte annimmt, Resultate erzielt werden, die mit den Kurvenanpassungen des *Oldroyd-B* Modells vergleichbar sind. Ein Beispiel für eine solche Kurvenanpassung ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Parameter aus diesen Fit Funktionen fanden später beim Anpassen der Viskositätsdaten Verwendung.



Abbildung 6.2: Erste Normalspannungsdifferenz von $4800ppm PEO (M_w = 4Mio.)$ in H_2O mit FENE-P fit

Die hohen Werte für *b* sind gleichbedeutend mit einer hohen Flexibilität der Polymere. Für $b \rightarrow \infty$ geht das *FENE-P* Modell in das elastic dumbbell Modell über, was ein erstes Indiz dafür ist, dass Letzteres eine geeignete Beschreibung für die verwendeten Polymerlösungen darstellt. Die auf diese Art und Weise erhaltenen Parametersätze können nun verwendet werden, um das scherverdünnende Verhalten der verschiedenen Lösungen über die entsprechende Gleichung (3.90) des *FENE-P* Modells zu beschreiben. Wie in den folgenden Abbildungen (Abbildung 6.3) zu erkennen ist, stimmen diese Kurvenanpassungen nicht mit den gemessenen Daten überein, was bedeutet, dass das *FENE-P* Modell nicht in der Lage ist einen scherverdünnenden Effekt für sehr flexible Polymere zu beschreiben.



Abbildung 6.3: Polymerviskosität von 4800ppm PEO ($M_w = 4Mio.$) in H_2O und 1200ppm PAAm ($M_w = 5 - 6$ Mio.) in 80/20 Glycerin/ H_2O inklusive FENE-P und rigid dumbbell fits

Zusätzlich zu diesen jeweils separat durchgeführten Kurvenanpassungen wurden die *FENE-P* Gleichungen für die erste Normalspannungsdifferenz und für die Viskosität simultan mit den gemessenen Daten gespeist und zwei Fit Funktionen erzeugt, die sich die Parameter des *FENE-P* Modells teilen. Diese Methode führte zu einem Ergebnis, das dem der separaten Kurvenanpassung ähnelt. Während die Gleichungen sehr gut in der Lage sind, den Verlauf der ersten Normalspannungsdifferenz zu beschreiben, scheitern sie wiederum daran, den Scherverdünnungseffekt der Polymerlösungen zu erfassen.

Berechnet man die Kurvenanpassung nur für die Scherratenabhängigkeit der Viskosität (rote Kurven in Abbildung 6.3), erhält man einen Kurvenverlauf der die Messdaten auf gerade noch akzeptable Weise beschreibt. Vergleicht man diesen jedoch mit einem Fit der auf dem *rigid dumbbell* Modell beruht (grüne Kurven in Abbildung 6.3), so ist dieser deutlich besser im Stande den Verlauf der Datenpunkte zu reproduzieren. Darüber hinaus liegen die zuvor erhaltenen **FENE-P** Parameter in einer unrealistischen Größenordnung ($\lambda \sim 10^3 s$).

Da das **FENE-P** Modell aufgrund der augenscheinlich hohen Flexibilität der Polymere nicht in der Lage ist, das scherverdünnende Verhalten der Lösungen und deren erste Normalspannungsdifferenz gleichzeitig zu beschreiben, kann auf dieses Modell zugunsten des einfachen *Oldroyd-B* Modells verzichtet werden.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die mit Hilfe des *Oldroyd-B* Modells rheometrisch bestimmten ersten Normalspannungskoeffizienten Ψ_1 und die dazugehörigen Relaxationszeiten λ_N festgehalten. Der Vollständigkeit halber sind hier auch die entsprechenden Vorfaktoren und die Zeitskalen aus den *rigid dumbbell* Fits der Xanthan Lösungen aufgeführt.

		Ψ_1 [Pas ²]						
Lösungsmittel		Polymerkonzentration [ppm]						
Glycerinanteil [%]	Wasseranteil [%]	150	300	600	1200	2400	4800	
PAAm M _w =5Mio.								
40	60	1.56E-05		1.40E-05	2.92E-05	8.83E-05		
60	40		5.81E-05	1.22E-04	4.13E-04	1.05E-03		
80	20	3.62E-04	1.02E-03	2.35E-03	4.43E-03	1.96E-02		
PEO M _w =4Mio.								
0	100				6.15E-06	5.57E-05	1.11E-04	
20	80				4.69E-05	5.59E-05	1.82E-04	
40	60	4.60E-05	4.86E-05	5.66E-05	1.43E-04	2.54E-04	1.04E-03	
60	40	2.01E-05	8.20E-05	2.59E-04	3.50E-04	1.96E-03		
Xanthan								
20	80					0.714	0.792	
40	60				0.866	1.019	1.517	
60	40	0.247	0.530	1.044	1.268	1.955	3.710	
80	20			3.980	6.308	9.202	14.192	

Tabelle 2: Normalspannungskoeffizienten der verschiedenen Polymerlösungen

Mit den Normalspannungskoeffizienten und den daraus berechneten Relaxationszeiten ist nun das elastische Verhalten der Lösungen quantitativ erfasst. In den nachfolgenden Abbildungen sind die ersten Normalspannungskoeffizienten der verwendeten Polymerlösungen gegen die Lösungsmittelviskosität (Abbildung 6.4) und gegen die Polymerkonzentration (Abbildung 6.5) aufgetragen. Hieraus können die Abhängigkeiten der Messgrößen von den Lösungsparametern bestimmt werden. Um die Gestaltung der Graphen übersichtlich zu halten, wurde jeweils zwischen *PAAm* und *PEO* unterschieden.

Wie in Abbildung 6.4 deutlich wird, folgt der erste Normalspannungskoeffizient in Abhängigkeit der Lösungsmittelviskosität für beide Polymertypen einem Potenzgesetz $\Psi_1 \propto \eta_s^{2b_N}$ mit der Potenz $2b_N \approx 1.7$. Die Kurven unterscheiden sich lediglich durch die Konzentration mit der die Polymere in Lösung sind. Dies kommt durch ihre Parallelverschiebung zum Ausdruck und bestimmt somit den Vorfaktor des Potenzgesetzes. Für die geringen Polymerkonzentrationen, bei **PAAm** unterhalb von 300ppm und bei **PEO** unterhalb von 600ppm, wurde keine Kurvenanpassung durchgeführt, da zu wenig Datenpunkte vorhanden sind um dem Fit genug Aussagekraft zu verleihen.



Abbildung 6.4: Erster Normalspannungskoeffizient von $PAAm (M_w = 5 - 6 Mio.)$ und $PEO (M_w = 4Mio.)$ als Funktion der Lösungsmittelviskosität

Auf die gleiche Art und Weise kann die Abhängigkeit des ersten Normalspannungskoeffizienten von der Polymerkonzentration ebenfalls mit einem Potenzgesetz $\Psi_1 \propto n^{(2a_N+1)}$ angepasst werden (Abbildung 6.5). Auch hier ergibt sich für beide Polymertypen annähernd der gleiche Exponent $2a_N + 1 \approx 1.5$. Die Kurven unterscheiden sich auch hier wieder, in diesem Fall allerdings durch die unterschiedliche Lösungsmittelviskosität, welche sich ebenfalls in einer Parallelverschiebung der Kurven äußert. Für **PAAm** konnten alle Datenpunkte angefittet werden, für **PEO** war dies erst ab einer Lösungsmittelviskosität, die einem 40/60 Glycerin/Wasser Gemisch entspricht, möglich. Bei den niedrigen Lösungsmittelviskositäten der **PEO** Lösungen lässt sich erkennen, dass die Datenpunkte erst bei höheren Konzentrationen dem Potenzgesetz der restlichen Kurven folgen. Im Bereich darunter scheint ein anderes, als das zuvor erarbeitete Potenzgesetz vorzuherrschen. Die Datenpunkte für die **PEO** Polymere gelöst in einem 60/40 Glycerin/Wasser Gemisch zeigen diesen Übergang ebenfalls; da der Übergang aber schon bei einer Konzentration von ca. 10¹⁷ Polymeren pro Einheitsvolumen erfolgt, konnten die verbleibenden Punkte noch ausgewertet werden.



Abbildung 6.5: Erster Normalspannungskoeffizient von PAAm ($M_w = 5 - 6 Mio.$) und PEO ($M_w = 4Mio.$) als Funktion der Anzahl der Polymere pro Einheitsvolumen

Da somit die Abhängigkeit des ersten Normalspannungskoeffizienten von der Lösungsmittelviskosität und der Polymerkonzentration empirisch ermittelt wurde, kann diese Abhängigkeit auch für die Relaxationszeit im *Oldroyd-B* Modell λ_N berechnet werden:

$$\lambda_N = \sqrt{\frac{\Psi_1}{2nk_{BT}}} \propto \sqrt{\frac{n^{2a_N+1}\eta_s^{2b_N}}{2nk_BT}}.$$
(4.12)

Die voranstehende Gleichung (4.12) macht direkt die Proportionalität der Relaxationszeit zur Lösungsmittelviskosität und zur Polymerkonzentration deutlich:

$$\lambda_N \propto n^{a_N} \eta_s^{b_N}. \tag{4.13}$$

Gleichung (4.13) erklärt nun auch, warum die Exponenten der Potenzgesetze, denen der erste Normalspannungskoeffizient gehorcht, auf genau diese, zunächst unpraktisch erscheinende Art und Weise, gewählt wurden. In Tabelle 3 sind die Exponenten für die verschiedenen Konzentrationen in Tabelle 4 die Exponenten für die verschiedenen Lösungsmittel aufgelistet.

$2b_N$	PAAm	PEO		
c [ppm]				
600	1.72 ± 0.025			
1200	1.66 ± 0.024	1.605 ± 0.040		
2400	1.71 ± 0.043	1.622 ± 0.041		
4800		1.782 ± 0.045		

Taballa 4. Ev	manantialla Ahhänai	alva it alaa awata a I	No 1999 o lo 1999 o 1999 o 1999 o 1997 o	valva affini a mtam vu	and an Dali	
Tabelle 4: EX	ponentielle Abhangi	eken des ersten i	Normaispannuns	2SKOeffizienten V	on der Poix	merkonzentration

$2a_{N}+1$	BAAm	PEO		
Glycerin/Wasser	FAAII			
40/60	1.493 ± 0.144	1.55 ± 0.072		
60/40	1.42 ± 0.066	1.57 ± 0.073		
80/20	1.500 ± 0.070			

Die Relaxationszeit λ_N kann nun über die beiden Parameter Lösungsmittelviskosität und Polymerkonzentration mit den entsprechenden Exponenten so skaliert werden, dass alle Kurven übereinander liegen. Abbildung 6.6 zeigt diese Reskalierung der *Oldroyd-B* Relaxationszeit als Funktion der Lösungsmittelviskosität.



Abbildung 6.6: *Oldroyd-B* Relaxationszeit normiert auf die Polymerkonzentration als Funktion der Lösungsmittelviskosität für *PAAm* ($M_w = 5 - 6 Mio.$) und *PEO* ($M_w = 4Mio.$)

Dadurch, dass nun alle reskalierten Datenpunkte auf eine Kurve fallen, gewinnt man zusätzlich die Gewissheit, dass die Reskalierung auch für die Konzentrationen gilt, für die, aufgrund der geringen Anzahl an Stützstellen, keine Kurvenanpassung durchgeführt werden konnte.

6.1.2 Dehnungsrheometrie im CaBER

Die dehnungsrheometrischen Messungen wurden mittels des in Kapitel 5.2.2 beschriebenen **CaBER** Experimentes von Stephan Gier durchgeführt [110]. Hierzu wurde ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf die untere feststehende Platte aufgebracht. Die bewegliche obere Platte wurde danach mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Die eigentliche Untersuchung der jeweiligen Lösung startete, nachdem die obere Platte wieder von der unteren wegbewegt wurde und sich die ausdünnende kapillare Flüssigkeitsbrücke gebildet hatte. Die nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8) zeigen den typischen Verlauf solcher Messungen am Beispiel von zwei verwendeten Polymerlösungen.



Abbildung 6.7: Einschnüren der kapillaren Brücke im CaBER Experiment von 2400ppm PEO $M_w = 5 Mio.$ in 60/40 Glycerin/H₂O [110]



Abbildung 6.8: Einschnüren der kapillaren Brücke im CaBER Experiment von 1200ppm Xanthan in $80/20 Glycerin/H_2O$ [110]

Hier ist bereits der fundamentale Unterschied zwischen den Lösungen, die beispielsweise **PEO** oder auch **PAAm** als Polymerzusatz enthalten und den Xanthan Lösungen zu erkennen. Selbst bei einer 6-fach höheren Lösungsmittelviskosität zeigt das Einschnürverhalten der Xanthan Lösung eine sehr viel schnellere Dynamik als die vergleichbaren Lösungen der anderen Polymere.

Der Einschnürvorgang der kapillaren Brücke der Flüssigkeit zwischen den beiden Platten durchläuft generell zwei Bereiche unterschiedlichen Verhaltens. Zunächst schnürt das Filament exponentiell mit der Zeit ein (vgl. Gleichung (3.103)). Die Dynamik dieses Verhaltens spiegelt ein Zusammenspiel kapillarer und elastischer Kräfte wider. Nachdem die Polymere in Lösung ihre vollständige Streckung erfahren haben, stellt sich der zweite Zustand ein, in dem die Lösung das Verhalten einer Newtonschen Lösung zeigt, die lediglich eine erhöhte Viskosität im Vergleich zur Lösungsmittelviskosität aufweist:

$$h(t) = a \frac{2\sigma}{\eta} (t_b - t).$$
 (4.14)

Hier ist t_b der Zeitpunkt, an dem die Verbindung der Flüssigkeitsbrücke abreißt und a ist ein Vorfaktor, der, sowohl theoretisch [75] als auch experimentell [74], auf den Wert 0.07 bestimmt wurde. Zur Charakterisierung der Probensubstanzen liegt der Fokus auf dem elastischen Verhalten der jeweiligen Lösungen im ersteren Bereich, da daraus die **CaBER**-Relaxationszeit λ_c der untersuchten Substanz ermittelt werden kann. Abbildung 6.9 zeigt den zeitlichen Verlauf typischer **CaBER** Messungen am Beispiel von drei der verwendeten Polymerlösungen, je eine aus den unterschiedlichen Polymersorten.



Abbildung 6.9: Exemplarischer Verlauf von CaBER-Messungen am Beispiel von drei verwendeten Polymerlösungen [110]

In dieser Abbildung ist auf einer halb-logarithmischen Skala die zeitliche Entwicklung der dünnsten Stelle des Filamentdurchmessers aufgetragen. Aufgrund der halb-logarithmischen Skalierung wird der Bereich des exponentiellen Einschnürens linear dargestellt und kann auch als solcher in einer linearen Regression angepasst werden. Die Steigung dieser Geraden gibt somit direkt den Exponenten der ursprünglichen Funktion, also den Kehrwert der **CaBER**-Relaxationszeit, an. Auf diese

Weise erhält man die Messgröße, die zur Charakterisierung der Polymerlösungen notwendig ist. In Abbildung 6.9 kann man auch direkt den Unterschied der verschiedenen Polymersorten zueinander erkennen. Während die Lösungen, die **PAAm** oder **PEO** enthalten, eine sehr große Relaxationszeit aufweisen, ist die der Xanthan Lösung vergleichsweise kurz. Am deutlichsten ist der Unterschied zwischen der Xanthan Lösung und der **PAAm** Lösung zu sehen. Obwohl beide Polymere in gleicher Konzentration im gleichen Lösungsmittel gelöst sind, ist die Relaxationszeit der **PAAm** Lösung fast um ein dreifaches größer als die der Xanthan Lösung.

Dem Bereich, in dem das Filament exponentiell einschnürt, folgt ein Abschnitt, in dem die Polymere ihre maximale Streckung erreicht haben und keine zusätzliche Spannung aufnehmen können. Ab diesem Zeitpunkt verhält sich die Lösung analog zu ihrem Newtonschen Lösungsmittel, wobei lediglich die Viskosität einen erhöhten Wert aufweist.

Vergleichbar mit der Auswertung der Rheometermessungen im vorrangegangenen Abschnitt, wird auch hier die Abhängigkeit der charakteristischen Messgröße, sprich der Relaxationszeit, von den die Lösungen beschreibenden Parametern bestimmt. Dies beinhaltet eine zu Gleichung (4.13) analoge Betrachtung der Relaxationszeit als Größe, die über Potenzgesetze mit den Lösungsparametern zusammen hängt:

$$\lambda_C \propto n^{a_c} \eta_s^{\ b_c}.\tag{4.15}$$

Zunächst wurde auch hier, wie in Abbildung 6.10 zu sehen ist, die Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität ermittelt.



Abbildung 6.10: CaBER-Relaxationszeit von PAAm ($M_w = 5 - 6 Mio.$) und PEO ($M_w = 4 Mio.$) als Funktion der Lösungsmittelviskosität

Die so ermittelten Werte für die jeweiligen Exponenten schwanken zwischen 0.9 und 1.0. Dies bedeutet, dass die Relaxationszeit im CaBER Experiment nahezu von der linear Lösungsmittelviskosität abhängt. Die Kurvenanpassungen wurden auf diejenigen Konzentrationsreihen beschränkt, die genug Datenpunkte enthielten, um eine Kurvenanpassung plausibel zu gestalten.

Abbildung 6.11 zeigt das Ergebnis der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen *CaBER*-Relaxationszeit und Polymerkonzentration.



Abbildung 6.11: CaBER-Relaxationszeit von PAAm ($M_w = 5 - 6 Mio.$) und PEO ($M_w = 4 Mio.$) als Funktion der Anzahl der Polymere pro Einheitsvolumen

Hierbei bewegen sich die Werte der Exponenten des Potenzgesetzes um einen Wert von 0.8. Die Exponenten der **PEO** Lösungen variieren hier etwas stärker. Insbesondere für die Lösungen auf wässriger Basis ergibt sich der größte Wert von 1.1, was unter anderem daran liegt, dass diese Lösungen die schnellste Dynamik der kapillaren Brücke aufweisen. Laut [125] gibt dieser Exponent die Qualität bzw. die Eignung des Lösungsmittels für ein bestimmtes Polymer an. Diese These wird durch eine Skalenbetrachtung für (halb-) verdünnte Polymerlösungen gestützt, was ebenfalls in [79] diskutiert wird. Für die hier verwendeten Polymere bedeutet dies, dass die meisten in einem guten Lösungsmittel gelöst sind.

Letztlich kann auch die *CaBER*-Relaxationszeit über die Abhängigkeit von der Polymerkonzentration so normiert werden, dass sich die Kurven aller Polymerlösungen als Funktion der Lösungsmittelviskosität auf einem Funktionsverlauf vereinen (Abbildung 6.12).



Abbildung 6.12: CaBER-Relaxationszeit normiert auf die Polymerkonzentration als Funktion der Lösungsmittelviskosität für PAAm ($M_w = 5 - 6 Mio.$) und PEO ($M_w = 4Mio.$)

Genau wie im vorangehenden Kapitel zeigt Abbildung 6.12 auch hier, dass die Reskalierung ebenfalls für die Datenpunkte gilt, die nicht in den Kurvenanpassungen zuvor berücksichtigt werden konnten.

Die nachstehenden Tabellen (Tabelle 5 und Tabelle 6) fassen die jeweils ermittelten Exponenten für die Abhängigkeit von λ_c von der Lösungsmittelviskosität (a_c) bzw. von der Polymerkonzentration (b_c) zusammen.

ac	RAAm	PEO		
Glycerin/Wasser				
0/100	0.84 ± 0.059	1.10 ± 0.0022		
20/80	-	0.79 ± 0.065		
40/60	0.87 ± 0.066	0.72 ± 0.020		
60/40	0.79 ± 0.050	0.73 ± 0.079		
80/20	0.78 ± 0.023	-		

Tabelle 5: Exponentielle Abhängigkeit der CaBER-Relaxationszeit von der Polymerkonzentration

Tabelle 6: Exponentielle Abhängigkeit der CaBER-Relaxationszeit von der Lösungsmittelviskosität

b _c	ΡΔΔm	PEO		
c [ppm]				
150	-	-		
300	0.98 ± 0.0464	_		
600	0.92 ± 0.0345	-		
1200	0.94 ± 0.0475	1.10 ± 0.114		
2400	0.96 ± 0.034	0.93 ± 0.024		
4800	_	0.92 ± 0.0029		

6.1.3 Zusammenführung der rheometrischen Ergebnisse

Vergleichsmessungen zwischen scherrheometrischen und CaBER Experimenten wurden schon von Gupta et al. [77, 126, 127] durchgeführt, wobei die rheometrischen Ergebnisse unter Verwendung des Zimm Modells [58, 96] beschrieben werden konnten. Es gelang dabei aber nicht, die Daten mit den Ergebnissen der Dehnungsmessungen zu verknüpfen, da diese nur mit Parametern des Modells von Rouse [128] in Einklang gebracht werden konnten. Die Arbeitsgruppe um Linder [71] wählte einen anderen Ansatz und bestimmte das dehnungsrheometrische Verhalten ihrer Polymerlösungen in einem Aufbau, in dem die Dehnungsströmung mit zwei gegenüberliegenden Düsen erzeugt wird [129]. Die scherrheometrischen Daten, die zum Vergleich herangezogen wurden, wurden mit dem FENE-P Modell beschrieben, welches aber nicht in der Lage war, die Normalspannungen und die scherverdünnende Viskosität der Lösungen gleichzeitig zu beschreiben. Dennoch wurde aus den Kurvenanpassungen des FENE-P Modells die Dehnungsviskosität berechnet und an die gemessenen Werte angeglichen, indem der Parameter b der endlichen Dehnbarkeit der Polymere angepasst wurde. Das Problem, welches die Diskrepanz zwischen Dehnungs- und Scherrheometrie hervorruft, scheint in der Natur des CaBER Experimentes zu liegen. Clasen et al. [79] erklären den Effekt damit, dass im ausdünnenden Filament das gelöste Polymer soweit gestreckt wird, dass die Wechselwirkung der Polymere untereinander selbst in verdünnten Lösungen nicht vernachlässigt werden kann. Dieses Ergebnis wurde auch durch Untersuchungen am Abriss eines Tropfens [78, 130] erhalten.

Um die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse der scher- und dehnungsrheometrischen Messungen miteinander zu vergleichen und zu verknüpfen, werden in der nachstehenden Tabelle 7 die Werte der exponentiellen Abhängigkeiten von Ψ_1 und λ_c , gemittelt über die Konzentrationsreihen bzw. die verschiedenen Lösungsmittel, aufgeführt. Diese Messgrößen wurden gewählt und in den beiden vorangegangenen Kapiteln bestimmt, da jede der Größen im Rahmen des dazugehörigen Messverfahrens einen reinen Materialparameter widerspiegelt.

	PAAm (M _w = 5-6 Mio.)	PEO (M _w = 4 Mio.)
$2a_{N}+1$	1.470 ± 0.038	1.560 ± 0.010
$2b_N$	1.696 ± 0.026	1.670 ± 0.080
ac	0.820 ± 0.039	0.835 ± 0.155
bc	0.951 ± 0.024	0.982 ± 0.082

Tabelle 7: Mittelwerte der e	exponentiellen Abhängigkeiten	von Ψ_1 und λ_c
------------------------------	-------------------------------	------------------------------

Die Größen, die letztendlich zum Vergleich der beiden Experimente herangezogen werden, sind die jeweiligen Relaxationszeiten λ_N und λ_C . Dazu müssen die zum ersten Normalspannungskoeffizienten Ψ_1 gehörigen Exponenten auf die Relaxationszeit im *Oldroyd-B* Modell reduziert werden.

Teilt man die *CaBER*-Relaxationszeiten durch die des Scherexperimentes, so erhält man den folgenden Zusammenhang mit den zuvor errechneten Exponenten:

$$\frac{\lambda_C}{\lambda_N} \propto n^{(a_C - a_N)} \eta_s^{(b_C - b_N)}.$$
(4.16)

Da beide Relaxationszeiten unabhängig von der jeweils verwendeten Polymersorte und der annähernd mit dem gleichen Exponenten verwendeten Konzentration von der Lösungsmittelviskosität abhängen, heben sich diese Exponenten im Vergleich der Relaxationszeiten auf. Im nächsten Schritt kann eine der beiden Relaxationszeiten so reskaliert werden, dass sich ein direkter linearer Zusammenhang beispielsweise zwischen dem reskalierten λ_N und λ_C ergibt. Der Vergleich der jeweiligen Exponenten a_N und a_C der Oldroyd-B bzw. **CaBER**-Relaxationszeit zeigt einen Unterschied der beiden Größen von ca. 0.5 auf. Dies bedeutet, dass die um einen Faktor \sqrt{n} skalierte Oldroyd-B Relaxationszeit eine direkte Proportionalität zur CaBER-Relaxationszeit aufweist. Der folgende Graph (Abbildung 6.13) zeigt genau diesen Zusammenhang.



Abbildung 6.13: 1. Reskalierte Oldroyd-B Relaxationszeit als Funktion der CaBER-Relaxationszeit

Dieser Faktor \sqrt{n} spiegelt die Proportionalität zwischen dem ersten Normalspannungskoeffizienten Ψ_1 und der Relaxationszeit λ_N wider. Im Vergleich des Normalspannungskoeffizienten mit der **CaBER**-Relaxationszeit kürzt sich dieser Faktor weg und der Zusammenhang der beiden Größen wird quadratisch. Dies entspricht dem zugrundeliegenden *Oldroyd-B* Modell und wird in Abbildung 6.14 verdeutlicht.



Abbildung 6.14: Erster Normalspannungskoeffizient als Funktion der CaBER-Relaxationszeit

Die Tatsache, dass die Relaxationszeit im **CaBER** Experiment, λ_c , von der Polymerkonzentration abhängt, lässt den direkten Schluss zu, dass diese Zeitskala nicht die Relaxationszeit der elastischen Hantel im *Oldroyd-B* Modell darstellt. Die gleiche Argumentation gilt für die Abhängigkeit der Relaxationszeit λ_N von der Polymerkonzentration. Hier sollte der Exponent a_N theoretisch den Wert 0.5 haben, weicht aber mit $a_N \approx 0.25$ davon ab. Diese Ergebnisse zeigen, dass beide Experimente nicht die lineare Antwort der Polymerlösungen auf die Strömungen erproben, da die Auslenkungen, die den Polymeren auferlegt werden, nicht mehr in den linearen Antwortbereich fallen. Die Tatsache, dass sich letztendlich die beiden Messgrößen untereinander verknüpfen lassen, zeigt, dass das *Oldroyd-B* Modell trotzdem anwendbar bleibt, da in beiden Messungen die nichtlinearen Effekte gleichermaßen in Erscheinung treten und sich ausgleichen.

6.1.4 Zusammenfassung der rheometrischen Charakterisierung

Zusammengefasst geben die rheometrischen Charakterisierungsmessungen Aufschluss darüber, wie die verwendeten Lösungen aus rheometrischer Sicht einzuordnen sind. Dadurch, dass ein Spektrum an Konzentrationen und Lösungsmittelviskositäten für die verschiedenen Polymere abgedeckt wurde, kann für vergleichbare Lösungen besser abgeschätzt werden, in welcher Größenordnung beispielsweise ihre Viskosität oder ihre erste Normalspannungsdifferenz liegen, und wie diese Größen von Messparametern wie der Scherrate abhängen. Darüber hinaus stellt die Bestätigung des quadratischen Zusammenhangs zwischen dem ersten Normalspannungskoeffizienten und der Relaxationszeit im **CaBER** Experiment ein fundamentales Ergebnis dar, dass die Plausibilität des verwendeten Polymermodells hervorhebt. Dieses Ergebnis auf der Basis des leicht zu erfassenden *Oldroyd-B* Modells zu erhalten stellt ein wissenschaftliches Novum dar.

6.2 Elastische Instabilitäten

Da, wie im Kapitel 3.9 beschrieben, die Grenze zu einer elastischen Strömungsinstabilität direkt mit den elastischen Eigenschaften des betrachteten Fluids zusammenhängt, kann dieser phänomenologische Effekt solcher Instabilitäten auch quantitativ ausgenutzt werden, um die jeweilige Flüssigkeit zu beschreiben und zu charakterisieren. In den folgenden beiden Unterabschnitten werden zwei verschiedene Geometrien behandelt, in denen jeweils ein anderer Messparameter variiert und die dazu gehörige kritische Scherrate zum Erreichen einer elastischen Instabilität bestimmt wird.

6.2.1 Elastische Instabilitäten im Taylor-Couette System

Aufgrund der vorgegebenen Geometrie des Taylor-Couette Systems, wie sie in Kapitel 5.2.3.2 beschrieben wurde, liegt die maximal zu erreichende Scherrate bei $575\frac{1}{s}$. Daher konnte sich nicht für alle Polymerlösungen eine elastische Instabilität ausbilden. Um dennoch einen möglichst großen Bereich an Lösungsmittelviskositäten abzudecken, wurde für die verwendbaren Polymerlösungen die Temperatur variiert. Dazu wurde das gesamte Probenvolumen zwischen den Zylindern in 5°-Schritten von 5°C auf 20°C erwärmt. Für jede Polymerlösung erfolgte dann, wie in Abbildung 6.15 exemplarisch dargestellt ist, die Bestimmung der Grenzen zur Instabilität.



Abbildung 6.15: Gemessene Instabilitätsgrenzen im Taylor-Couette System Z43 bei Temperaturen zwischen 5°C und 20°C

Für jede der verwendeten Lösungen wurden die entsprechenden rotationsviskosimetrischen Messungen analog zu Kapitel 6.1.1 für alle Temperaturen durchgeführt und die ersten Normalspannungskoeffizienten bestimmt. Mit diesen Daten konnten die kritischen Scherraten mit den entsprechenden elastischen Materialparametern verknüpft werden. Das Ergebnis, der funktionale Zusammenhang zwischen der kritischen Scherrate und dem ersten Normalspannungskoeffizienten, ist in Abbildung 6.16 dargestellt.



Abbildung 6.16: Abhängigkeit der elastischen Instabilitätsgrenzen im Taylor-Couette System vom ersten Normalspannungskoeffizienten

Theoretisch sollte der Zusammenhang zwischen $\dot{\gamma}_c$ und Ψ_1 eine Potenz von -0.5 aufweisen, da nach Gleichung (3.147) $De^2 = (\dot{\gamma}_c \lambda)^2 = K \frac{\eta_p}{\eta} \frac{d}{R_1}$ gilt, also auch $\dot{\gamma}_c \sim \frac{1}{\lambda} \sim \frac{1}{\sqrt{\Psi_1}}$. Bislang sind keine experimentellen Untersuchungen zur systematischen Überprüfung dieser Abhängigkeit bekannt. Der hier gemessene Wert von -0.3 liegt zwar nahe an der theoretischen Vorhersage von -0.5, kann diese aber nicht exakt bestätigen. Ein möglicher Grund für diese Abweichung ist die Tatsache, dass die hier verwendeten Polymerlösungen im Gegensatz zur Annahme in der theoretischen Beschreibung keine verdünnten Lösungen sind und darüber hinaus stark scherverdünnende Eigenschaften aufweisen. Daher wurde der Kehrwert des ersten Normalspannungskoeffizienten zusätzlich mit dem Wert der Viskosität am Punkt der kritischen Scherrate skaliert und es wurde die Quadratwurzel aus diesem Term gezogen. Der somit gewonnene Ausdruck, $\sqrt{\frac{\eta}{\Psi_1}}$, sollte direkt proportional zur kritischen Scherrate sein. Dieser Zusammenhang ist in der nachstehenden Abbildung 6.17 aufgetragen.



Abbildung 6.17: Kritische Scherrate als Funktion von $\sqrt{\eta/\Psi_1}$

Die Kurvenanpassung mit einem Potenzgesetz in Abbildung 6.17 liefert einen Exponenten von 0.89, also sehr nahe bei 1. Das bedeutet, dass der mit der scherverdünnenden Viskosität der Lösung skalierte Wert des ersten Normalspannungskoeffizienten ein direktes Maß für die kritische Scherrate an der Schwelle zu einer elastischen Instabilität darstellt. Rein nach den, in Kapitel 3.9 vorgestellten, theoretischen Gesichtspunkten, sollte die kritische Schwelle für die elastische Instabilität im Taylor-Couette System durch Gleichung (3.147) gegeben sein. Der theoretisch korrekte Skalierungsfaktor wäre also $\frac{\eta_p}{\eta}$. Trägt man die kritische Deborah-Zahl gegen die Quadratwurzel des Verhältnisses der Polymerviskosität, η_p , zur Gesamtviskosität der Lösung, η , auf, so ergibt sich das nachfolgenden Bild.



Abbildung 6.18: Kritische Deborah-Zahl als Funktion von $\sqrt{\eta/\eta_p}$

In Abbildung 6.18 ist zu erkennen, dass das Viskositätsverhältnis $\frac{\eta_p}{\eta}$ für die einzelnen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen nur wenig schwankt. Die kritischen Deborah-Zahlen sind dagegen zwischen 1 und 10 verteilt. Da der Zusammenhang theoretisch einen linearen Verlauf haben sollte, kann so gezeigt werden, dass die Reskalierung mit dem Faktor $\sqrt{\frac{\eta_p}{\eta}}$ nicht die am besten geeignete Wahl ist. Vielmehr genügt es die Gesamtviskosität der Lösung, η , mit einzubeziehen, um die Abhängigkeit der kritischen Scherrate von den elastischen Eigenschaften der Lösung zu beschreiben.

Letztlich geben diese Messungen Aufschluss darüber, ob die ermittelten Normalspannungskoeffizienten und die damit verknüpften Relaxationszeiten geeignete Parameter zur Beschreibung der Lösungen darstellen. Dadurch, dass der Zusammenhang zwischen kritischer Scherrate und erstem Normalspannungskoeffizient über eine Größenordnung der Scherrate und drei Größenordnungen des Normalspannungskoeffizienten Bestand hat, wird die Wahl des Oldroyd-B Modells zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften der untersuchten Lösungen nochmals bestätigt und bestärkt. Zusätzlich zeigt diese Beständigkeit des Zusammenhangs, dass der erste Normalspannungskoeffizient, Ψ_1 , und die damit einhergehende erste Normalspannungsdifferenz, N_1 , wesentliche Bestandteile des Mechanismus zur Erzeugung einer elastischen Instabilität sind. Schließlich sind es genau diese Spannungen, die als zusätzlicher Beitrag der Polymere zu den viskosen Spannungen im Lösungsmittel, die sekundäre Strömung einer elastischen Instabilität erzeugen und verstärken.

6.2.2 Elastische Instabilitäten in einer Platte-Platte Rheometergeometrie

Die Grenzen zur elastischen Instabilität im Platte-Platte Fluss wurden auf die gleiche Art und Weise bestimmt, wie die kritischen Scherraten zum Erreichen der Instabilität im Taylor-Couette System. Der entscheidende Vorteil, den die Platte-Platte Geometrie bietet, ist der, dass der Abstand der Platten, *d*, ein veränderlicher Systemparameter ist. Alle anderen Parameter des Experimentes wurden konstant gehalten, zum Beispiel wurde die Temperatur des Probenvolumens auf 20°C temperiert. Die Lösungen, für die die Grenzen zur elastischen Instabilität bestimmt wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle 8 festgehalten.

Lösungs	Polymerkonzentration			
Glycerinanteil [%]	Wasseranteil [%] [ppm]		om]	
PAAm M _w =5Mio.				
40	60	2400		
60	40	2400		
80	20	600 2400		
PAAm M _w =18Mio.				
0	100	4800		
PEO M _w =4Mio.				
20	80	4800		
40	60	4800		

Tabelle 8: In der Platte-Platte Geometrie verwendete Polymerlösungen

Die Durchführung der Messungen geschah so, dass für einen bestimmten Spaltabstand die kritische Scherrate zum Erreichen der Instabilität bestimmt und die Geometrie für jeden neuen Abstand mit unbenutzter Lösung befüllt wurde. Abhängig vom spezifischen Verhalten des jeweiligen Fluids wurde der Abstand der Platten zwischen 0.1mm und 2.0mm variiert. Das Ergebnis dieser Messungen ist in den nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 6.19 und Abbildung 6.20) exemplarisch für fünf der verwendeten Polymerlösungen zu sehen.



Abbildung 6.19: Abhängigkeit der elastischen Instabilitätsgrenze vom Platte-Platte-Abstand für 2400ppm PAAm ($M_w = 5 - 6$ Mio.) in 40/60, 60/40 und 80/20 Glycerine/H₂O



Abbildung 6.20: Abhängigkeit der elastischen Instabilitätsgrenze vom Platte-Platte-Abstand für 4800ppm PEO ($M_w = 4 Mio.$) in 20/80 und 40/60 Glycerine/ H_2O

Wie in den Graphen zu erkennen ist, konnten die Abhängigkeiten der Grenzen zur elastischen Instabilität für die einzelnen Polymerlösungen durch Potenzgesetze, $\dot{\gamma}_{krit} \sim d^a$, dargestellt werden. Die Exponenten dieser Kurvenanpassungen sollten theoretisch alle den Wert -0.5 haben (vgl. Kapitel 3.9 Gleichung (3.140)). Im Gegensatz dazu liegen die gemessenen Werte, die in der nachfolgenden Tabelle 9 aufgeführt sind, zwischen -0.5 und -4.1 verteilt und lassen zunächst keine Systematik erkennen, allerdings fehlt in den Darstellungen von Abbildung 6.19 und Abbildung 6.20 noch der Einfluss der Scherverdünnung der Lösungen.

Lösungsmittel		Polymerkonzentration	a	
Glycerinanteil [%]	Wasseranteil [%]	[ppm]	u	
PAAm M _w =5Mio.				
40	60	2400	-4.1 ± 0.164	
60	40	2400	-1.3 ± 0.191	
80	20	2400	-1.8 ± 0.193	
80	20	600	-1.7 ± 0.390	
PAAm M _w =18Mio.				
0	100	4800	-1.1 ± 0.34	
PEO M _w =4Mio.				
20	80	4800	-1.1 ± 0.310	
40	60	4800	-0.5 ± 0.195	

Tabelle 9: In der Platte-Platte Geometrie verwendete Polymerlösungen

Alternativ können die kritischen Deborah-Zahlen der verschiedenen Lösungen, $De_{krit} = \lambda \dot{\gamma}_{krit}$, gegen den Spaltabstand d aufgetragen werden. Damit diese Beschreibung der Schwelle zur elastischen Instabilität die Scherverdünnung der Lösungsviskosität beinhaltet, wurden die verwendeten Relaxationszeiten über Gleichung (3.97) berechnet. Der so ermittelte Zusammenhang zwischen kritischer Deborah-Zahl und Plattenabstand ist in der nachfolgenden Abbildung zu sehen.



Abbildung 6.21: Kritische Deborah-Zahl als Funktion des Plattenabstandes

Das Potenzgesetz, das den Zusammenhang der Größe De_{krit} in Abhängigkeit des Plattenabstandes d beschreibt, hat einen annähernd reziproken Verlauf, mit einem Exponenten von -0.95, über jeweils eine Größenordnung von De_{krit} und d. Somit konnte auch hier der theoretische Exponent von -0.5

nicht bestätigt werden. Die Tatsache, dass die gemessene Abhängigkeit der kritischen Deborah-Zahlen vom Plattenabstand nicht die theoretische Vorhersage trifft, könnte durchaus daran liegen, dass zur Berechnung der Formel (3.140) das *Oldroyd-B* Modell verwendet wurde und dass dieses nicht ausreicht, um alle Aspekte des Instabilitätsmechanismus zu beschreiben. Die qualitative Aussage, dass sich mit kleinerem Spalt die Grenze der elastischen Instabilität zu höheren Scherraten verschiebt, wird aber bestätigt.

6.2.3 Zusammenfassung der Untersuchungen an elastischen Instabilitäten

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen an den elastischen Instabilitäten im Taylor-Couette System und in einer Platte-Platte Geometrie können zwei Schlussfolgerungen gezogen werden.

Zunächst zeigen die jeweils analysierten Abhängigkeiten, dass das für die Auswertung der Messdaten verwendete Oldroyd-B Modell eine solide Basis für das Verständnis des Entstehungsmechanismus der Instabilitäten darstellt. Diese Argumentation wird dadurch bestärkt, dass sowohl die Abhängigkeit der kritischen Scherrate zum Erreichen der Instabilität vom ersten Normalspannungskoeffizienten der Lösungen im Fall des Taylor-Couette Systems als auch die Abhängigkeit der kritischen Deborah-Zahl von der Spaltgröße der Geometrie im Fall des Platte-Platte Aufbaus, mit einem Potenzgesetz über mindestens eine Größenordnung auf beiden Koordinatenachsen erstrecken. Darüber hinaus kann im Fall der Instabilitätsgrenze im Taylor-Couette System, durch die Skalierung der kritischen Scherrate mit der Viskosität der Lösung am Punkt dieser Scherrate eine Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage erreicht werden. Allerdings gilt hier die Einschränkung, dass der Skalierungsfaktor nicht, wie theoretisch vorhergesagt, das Verhältnis von Polymerviskosität η_p zur Gesamtviskosität η der Lösung beinhaltet, sondern lediglich den zweiten Term. Das bedeutet, dass es genügt das makroskopische rheologische Verhalten der Lösung zu implizieren, ohne den Polymeren in Lösung zusätzlich einen separaten Anteil an der Viskosität zuzuweisen.

Die zweite Schlussfolgerung aus den Messungen der Instabilitätsgrenzen ist eine direkte Konsequenz der zuletzt genannten Probleme bei der Reskalierung der Messgrößen. Die Notwendigkeit, die scherverdünnende Viskosität der Lösungen in die Schwelle zur Instabilität einzuarbeiten, zeigt klar die Schwächen des zugrundeliegenden *Oldroyd-B* Modells. Da das Modell die Scherverdünnung von Polymerlösungen nicht vorhersagen kann, diese aber offensichtlich eine Rolle im Entstehungsmechanismus der elastischen Instabilitäten spielt, ist es nur begrenzt fähig die Vorgänge in den Experimenten zu beschreiben. Dieser Nachteil kann allerdings teilweise ausgeglichen werden, indem man für einen bestimmten Wert der Scherrate annimmt, dass das *Oldroyd-B* Modell seine Gültigkeit trotz der Scherverdünnung der Viskosität behält und die entsprechenden Viskositäts- und Normalspannungswerte bei dieser Scherrate für weitere Berechnungen heranzieht.

6.3 Rotationsfreier zirkularer Couette Fluss

In diesem Kapitel werden die Messungen vorgestellt und diskutiert, die zur Untersuchung der rotationsfreie Strömung im Taylor-Couette System und deren Einfluss auf nicht Newtonsche Fluide durchgeführt wurden. Dabei wird das Hauptaugenmerk der Untersuchungen zunächst auf die Lösungsmittel der in Kapitel 5.1 vorgestellten Polymerlösungen gelegt. Mit diesen Untersuchungen wird verifiziert, dass der neu erstellte Versuchsaufbau quantitativ korrekte Messwerte liefert. Die Messungen werden dann um hochelastische Polymerlösungen und eine Emulsion erweitert. In einem letzten Schritt werden aus rheometrischen Messungen sogenannte Boger-Fluide identifiziert, mit denen der rotationsfreie **CCF** unter Ausschluss von Scherverdünnung untersucht wird.

6.3.1 Überprüfung der Messapparatur

Um sicher zu stellen, dass die mit dem in Kapitel 5.3.1 beschriebenen, neu erstellten Versuchsaufbau erzeugten Messdaten quantitativ korrekt sind, wurden sowohl die reinen Lösungsmittel als auch die zuvor rheometrisch charakterisierten Polymerlösungen im MARS Janus Rheometer untersucht und mit den jeweiligen Messdaten im Standardrheometer verglichen. Zur Durchführung der Messungen wurde die in Kapitel 5.3.1 beschriebene Z15 Geometrie verwendet, wobei der äußere Zylinder festgehalten wurde und lediglich der innere Zylinder eine Drehbewegung ausführte. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in den folgenden Abbildungen (Abbildung 6.22 und Abbildung 6.23) gezeigt.



Abbildung 6.22: Vergleich einer scherrheometrischen Messung zwischen MARS Janus und MARS standard von H₂O



Abbildung 6.23: Vergleich scherrheometrischer Messungen zwischen MARS Janus und MARS standard

Diese scherrheometrischen Messdaten verdeutlichen die Übereinstimmung zwischen den Messungen im Standardrheometer und denen im MARS Janus. So zeigt Abbildung 6.22 beispielsweise, dass für Wasser als Newtonsche Flüssigkeit beide Geräte, abgesehen von temperaturbedingten Unterschieden, gleiche Werte liefern. Die Einzelmessungen in Abbildung 6.23 zeigen für verschiedene Polymerlösungen, dass auch deren Scherverdünnung in beiden Experimenten die gleichen Werte liefern.

Abgesehen von der Verlässlichkeit der rheometrischen Daten, die das Gerät liefert, musste sichergestellt werden, dass der in Kapitel 3.7.2.2 ermittelte und in Kapitel 4 numerisch untersuchte rotationsfreie **CCF** auch die theoretisch berechneten Eigenschaften besitzt. Dazu wurden *PIV* Messungen an einer Newtonschen Flüssigkeit, in diesem Fall Wasser, durchgeführt. Das Ergebnis bzw. die Auswertung dieser Messung ist in Abbildung 6.24 als Vektordarstellung des Geschwindigkeitsfeldes gezeigt. Abbildung 6.25 präsentiert das Stromlinienbild der gleichen Aufnahme.



Abbildung 6.24: PIV Aufnahme des rotationsfreien CCF mit Geschwindigkeitsfeld in Vektordarstellung



Abbildung 6.25: PIV Aufnahme des rotationsfreien CCF mit Strömungslinien

Um die Ähnlichkeit des rotationsfreien **CCF** an einer bestimmten Position zwischen den Zylindern mit einer planaren Dehnungsströmung zu erkennen, muss noch der Betrag der Geschwindigkeit an dieser Position von allen anderen Werten abgezogen werden. Dieses relative Geschwindigkeitsfeld der Strömung ist für den in Abbildung 6.24 eingezeichneten Ausschnitt in der folgenden Abbildung 6.26 als Vektor- und als Stromliniendarstellung zu sehen.



Abbildung 6.26: Vektordarstellung und Strömungslinien des relativen Geschwindigkeitsfeldes im rotationsfreien CCF

Die nachfolgende Abbildung 6.27 greift diese Strömungsliniendarstellung wieder auf und verdeutlicht den bereits in Kapitel 4.2 beschriebene Unterschied zwischen der Dehnungsrichtung und der Bewegungsrichtung.



Abbildung 6.27: Strömungslinien des relativen Geschwindigkeitsfeldes im rotationsfreien CCF (blau) mit Dehnungsrichtung (schwarz) und Bewegungstrajektorien (rot)

Die Darstellung in Abbildung 6.26 verdeutlicht, dass das Profil des relativen Geschwindigkeitsfeldes das einer Dehnungsströmung ist. Um diesen Eindruck quantitativ zu untermauern, kann ein radialer Schnitt durch das ursprüngliche Geschwindigkeitsfeld gelegt werden. Dieser Schnitt, normiert auf die Azimutalgeschwindigkeit des inneren Zylinders, und die dazugehörige Kurvenanpassung sind in Abbildung 6.28 zu sehen. Der $\frac{1}{r}$ -Fit der radialen Abhängigkeit des Geschwindigkeitsfeldes bestätigt, dass sich bei geeigneter Wahl der Rotationsfrequenzen der Zylinder zumindest für Newtonsche Fluide das in Kapitel 3.5.2 hergeleitete, rotationsfreie Strömungsprofil einstellt.



Abbildung 6.28: Radiales Geschwindigkeitsprofil des rotationsfreien CCF von H_2O

6.3.2 Hochelastische Polymerlösungen

Um einen möglichen Effekt der rotationsfreien zirkularen Couette Strömung zu untersuchen, wurden die verschiedenen, in Tabelle 1 aufgelisteten Lösungen bei Zylinderdrehfrequenzen im speziellen Verhältnis $\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \Omega_2$ vermessen. Hierbei fanden zunächst nur die Polymerlösungen Verwendung, die nach den Ergebnissen aus Kapitel 6.1 möglichst stark ausgeprägte elastische Eigenschaften aufgewiesen haben. Dazu zählen insbesondere auch die Lösungen von **PAAm** mit einem Molekulargewicht von 18*Mio.u* auf wässriger Basis. Die Auswahl dieser Lösungen erfolgte unter dem Gesichtspunkt, dass die Flüssigkeiten Relaxationszeiten im Bereich von Sekunden besitzen. Diese sollten schon bei möglichst kleinen Scher- bzw. Dehnungsraten auf die rotationsfreie Strömung reagieren. In der nachfolgenden Abbildung (Abbildung 6.29) ist eine der vermessenen Polymerlösungen dargestellt.



Abbildung 6.29: Dehnungsrheometrische Messung von 2400 ppm PAAm $M_w = 18Mio$. in H_2O

Wie in den scherrheometrischen Messungen aus dem Abschnitt zuvor ist auch hier keine Abweichung vom regulären, scherverdünnenden Verhalten der Lösung im **CCF** im Vergleich zu den scherrheometrischen Messungen zu erkennen. Alle drei Typen von Messverfahren, sowohl die einfache viskosimetrische Messung in der Kegel-Platte Geometrie, die Scherströmung im Taylor-Couette System als auch die rotationsfreie Strömung des **CCF** liefern konsistent das gleiche Verhalten für die jeweils verwendete Lösung. Die Polymerlösungen, die auf diese Art überprüft wurden, sind in Tabelle 10 festgehalten, inklusive der Lösungen, deren Untersuchung in den nächsten Kapiteln folgt. Letztere sind durch die Grauton-Abstufung markiert. Auf die Überprüfung aller Lösungen aus Tabelle 1 wurde verzichtet, da vergleichbare Lösungsmittelviskositäten und Relaxationszeiten schon durch Lösungen einer anderen Polymersorte abgedeckt waren (vgl. Kapitel 6.1).

Lösungsmittel		Polymerkonzentration [nnm]						
Glycerinanteil [%]	Wasseranteil [%]							
PAAm M _w =5Mio.								
0	100	1200	3000					
60	40	20	600	1200				
80	20	1200	2400					
PAAm M _w =18Mio.								
0	100	600	1200	2400				
60	40	300	600					
PEO M _w =4Mio.								
0	100	400	2000	2400	3000	4000	4800	6000
20	80	1200	2400					
40	60	100	600	1200	2400			
60	40	800	1600	2000	2500	3000		
Xanthan								
0	100	4800						
20	80	2400						

Tabelle 10: Im rotationsfreien CCF verwendete Polymerlösungen

Die vorgestellten Untersuchungen und Ergebnisse an den hochelastischen Polymerlösungen haben vor allem gezeigt, dass die rotationsfreie zirkulare Couette Strömung auf keine der Lösungen einen Einfluss hat. Da der zirkulare Couette Fluss im Allgemeinen eine Scherrate mit radialer Abhängigkeit aufweist, könnte ein Grund für das Fehlen eines Einflusses der rotationsfreien Strömung auf die Polymerlösungen darin liegt, dass der stark scherverdünnede Charakter der hier verwendeten Lösungen das Strömungsprofil wie in Kapitel 3.8 beschrieben verändert.

Um die Frage zu beantworten, ob die scherverdünnenden Polymerlösungen das Profil des **CCF** verändern oder nicht, wurde die Strömung für eine der Lösungen mit der in Kapitel 5.3.2 vorgestellten **PIV**-Technik erfasst. Hier ergibt sich verglichen mit dem Fall, in dem ein Newtonsches Fluid im Drehzahlenverhältnis des rotationsfreien **CCF** geschert wird (Kapitel 6.3.1), ein gänzlich anderes Bild. Dadurch, dass die Scherrate im Taylor-Couette System von der radialen Position abhängig ist, ändert sich das Profil der Azimutalgeschwindigkeit wie in Kapitel 3.8 beschrieben. In Abbildung 6.30 ist der Schnitt durch das azimutale Geschwindigkeitsfeld einer Lösung von 2400*ppm PAAm* $M_w = 18Mio.u$ in H_2O bei einem Drehratenverhältnis von $\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \Omega_2$ zu sehen. Die

Messwerte wurden wieder auf die dazugehörige Winkelgeschwindigkeit des inneren Zylinders von $2\frac{mm}{s}$ normiert.



Abbildung 6.30: Radiales Geschwindigkeitsprofil von 2400ppm PAAm $M_w = 18$ Mio. in H_2O bei $\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \Omega_2$ und Re = 20

Bereits bei dieser vergleichsweise kleinen Drehfrequenz der Zylinder macht sich ein lokales Minimum im Verlauf der azimutalen Geschwindigkeit bemerkbar, welches eine Abweichung vom Newtonschen $\frac{1}{r}$ Abfall von v_{φ} deutlich erkennbar macht. Werden die Drehfrequenzen im Verhältnis $\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \Omega_2$ weiter erhöht, so tritt das Minimum deutlicher hervor, was in der nachfolgenden Abbildung (Abbildung 6.31) zu erkennen ist. Auch hier ist die Geschwindigkeit auf ihren Wert am Innenzylinder normiert.



Abbildung 6.31: Radiales Geschwindigkeitsprofil von 2400ppm PAAm $M_w = 18~Mio.$ in H_2O bei $\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \Omega_2$ und Re = 40
Zusammengefasst bedeutet diese Veränderung des Geschwindigkeitsprofils, dass die Strömung aufgrund des scherverdünnenden Charakters der verwendeten Lösung nicht die geforderten Bedingungen für eine rotationsfreie Strömung erfüllt. Gleichermaßen bedeutet dies aber auch, dass eine Polymerlösung nie dem rotationsfreien zirkularen Couette Fluss ausgesetzt werden kann, wenn sie scherverdünnende Eigenschaften aufweist, die verhindern, dass sich eben dieses rotationsfreie $\frac{1}{r}$. Profil der Winkelgeschwindigkeit einstellt. Dieser Argumentationskette weiter folgend, muss, um einen Effekt der rotationsfreien Strömung auf Polymere zu untersuchen, eine Lösung verwendet werden, die keine Scherverdünnung zeigt.

6.3.3 Boger-Fluide

Die einfachste Methode auszuschließen, dass der scherverdünnende Charakter einer Lösung die jeweils untersuchte Strömung verändert, ist eine Flüssigkeit zu verwenden, die keine oder kaum Scherverdünnung zeigt, also ein sogenanntes Boger-Fluid. Wichtig ist hier, dass die verwendete Lösung zumindest im zu untersuchenden Bereich der Scherrate ihre Viskosität nicht verändert. Unter Zuhilfenahme von scherrheometrischen Messungen wurden die folgenden beiden Lösungen als Boger-Fluide identifiziert und im rotationfreien **CCF** untersucht: $20ppm PAAm M_w = 5Mio.u$ in 60/40 *Glycerine/H*₂O und 600ppm PAAm $M_w = 5Mio.u$ in 60/40 *Glycerine/H*₂O. Die rheometrischen Untersuchungen dieser Lösungen sind in Abbildung 6.32 und Abbildung 6.33 festgehalten.



Abbildung 6.32: Dehnungsrheometrische Messung eines Boger-Fluids $20ppm PAAm M_w = 5 - 6Mio.$ in $60/40 Glycerine/H_2O$



Abbildung 6.33: Dehnungsrheometrische Messung eines Boger-Fluids $600ppm PAAm M_w = 5 - 6Mio.$ in $60/40 Glycerine/H_2O$

Auch in diesen Ergebnissen zeigt sich kein messbarer Unterschied der rotationsfreien Strömung in ihrem Einfluss auf die Polymerlösungen verglichen mit einer einfachen Scherströmung. Um definitiv auszuschließen, dass für die Boger-Fluide das Strömungsprofil trotz der fehlenden Scherverdünnung doch verändert wird, muss auch hier der Fluss direkt beobachtet werden. Behält der Fluss unverändert sein $\frac{1}{r}$ -Strömungsprofil bei, bedeutet dies, dass die rotationsfreie **CCF** Strömung keinen Einfluss auf Polymere in Lösung hätte.



Abbildung 6.34: Radiales Geschwindigkeitsprofil von 600ppm PAAm $M_w = 5 - 6$ Mio. in 60/40 Glycerine/H₂O bei $\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \Omega_2$ und Re = 40

Aus diesem Grund wurden *PIV* Aufnahmen eines Boger-Fluids unter den Bedingungen des rotationsfreien **CCF** erstellt, um auch hier einen Schnitt durch das radiale Profil der Winkelgeschwindigkeit zu erhalten (Abbildung 6.34).

Im Gegensatz zu den scherverdünnenden Lösungen zeigt sich hier wieder das errechnete Strömungsprofil des rotationsfreien zirkularen Couette Flusses für Newtonsche Fluide. Aus der Tatsache, dass sich das Profil der Strömung für Boger-Fluide nicht ändert und kein rheometrischer Effekt für diese Lösungen auftritt, kann direkt der Schluss gezogen werden, dass die untersuchte rotationsfreie Strömung im Taylor-Couette System den gleichen Einfluss auf Polymere in Lösung hat wie eine einfache Scherströmung. Letztlich scheint es für Polymere in Lösung keinen Unterschied darzustellen ob sie von der Rotationskomponente einer Strömung rotiert werden oder ob sie in ihrer Orientierung festgehalten werden und die Richtung der Dehnung um die Polymere rotiert.

6.3.4 Emulsion

Eine andere Art von viskoelastischen Fluiden, die vergleichbar mit Polymerlösungen ebenfalls stark von reinen Dehnungsströmungen beeinflusst werden sollte, sind Emulsionen (vgl. Kapitel 3.6.5). Im Fall einer reinen Dehnungsströmung sollte, genau wie bei einer Scherung auch, der maximale Volumenanteil der Tröpfchenphase ϕ_m zunehmen, da die Tröpfchen immer mehr abgeflacht werden (vgl. Abbildung 6.35). Dieser Vorgang sollte für eine Dehnungsströmung sogar weitaus effektiver sein als für die einfache Scherströmung, was bedeutet, dass die Emulsion unter Dehnung noch stärker scherverdünnend wirkt, als im Scherfluss.



Abbildung 6.35: Möglicher Einfluss einer Dehnung auf eine Emulsion; schematische Darstellung

Um zu überprüfen, ob der rotationsfreie zirkulare Couette Fluss eventuell einen Effekt bei Emulsionen hervorruft, wurde eine industriell gefertigte Emulsion von Wassertröpfchen in Öl (Abbildung 6.36) den gleichen scherrheometrischen Untersuchungen unterzogen, wie die Polymerlösungen aus den Beschreibungen der Kapitel zuvor (Kapitel 6.3.2 und 6.3.3).



Abbildung 6.36: Mikroskopische Aufnahme der untersuchten Emulsion

Dazu wurde die Emulsion sowohl mit der Standardausführung des Haake MARS als auch mit der Zylindergeometrie Z15 im MARS Janus unter **CCF** Scherfluss und unter rotationsfreien **CCF** vermessen. Das Ergebnis der rheologischen Charakterisierung ist in der nachfolgenden Abbildung 6.37 festgehalten.



Abbildung 6.37: Dehnungsrheometrische Messung einer Emulsion mit power-law Fit

Ähnlich zu den Resultaten der Polymerlösungen weicht das Verhalten der Emulsion unter Einfluss des rotationsfreien **CCF** nicht vom Verhalten unter einer einfachen Scherung ab. Sowohl die scherrheometrischen Messdaten beider Geometrien als auch die Datenpunkte der Viskosität der Emulsion unter rotationsfreiem **CCF** fallen auf eine gemeinsame Kurve. Der scherverdünnende Verlauf der Viskosität kann für alle Daten sowohl in einem Fit als *power-law* Fluid als auch in einem Fit nach Gleichung (3.93) zusammengefasst werden, welche ebenfalls in Abbildung 6.37 eingezeichnet sind. Dadurch, dass die verwendete Emulsion aus einer hohen Konzentration von Wassertröpfchen in Öl besteht, ist diese nicht transparent. Demzufolge konnten keine *PIV* Messungen am **CCF** der Emulsion durchgeführt werden. Es ist aber davon auszugehen, dass der scherverdünnende Charakter der Emulsion das radiale Profil des rotationsfreien **CCF** in ähnlicher Weise abändert, wie es auch für die hochelastischen Polymerlösungen in Kapitel 6.3.2 der Fall war.

6.3.5 Zusammenfassung der Untersuchungen am rotationsfreien CCF

Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Untersuchungen und die darin enthaltenen Messergebnisse zeigen, dass die analysierte rotationsfreie Strömung im Taylor-Couette System den gleichen Einfluss auf Polymere in Lösung hat wie eine einfache Scherströmung. Für alle Fluide, die eine scherverdünnende Viskosität aufweisen zeigte sich, dass das Geschwindigkeitsprofil des **CCF** derart verändert wird, dass sich die rotationsfreie Strömung nicht ausbilden kann. Dieses Ergebnis hatte sowohl für die untersuchten hochelastischen Polymerlösungen als auch für die verwendete Emulsion bestand. Nach Ausschluss eines Scherverdünnungseffektes, durch Verwendung sogenannter Boger-Fluide, konnte ebenfalls keine Veränderung der rheometrischen Messdaten im Vergleich zum einfachen Scherfluss festgestellt werden. Gleichzeitig zeigten die *PIV* Untersuchungen an diesen Fluiden, dass das Geschwindigkeitsprofil die zu erwartende Rotationsfreiheit aufweist. Gestützt durch die Ergebnisse der beiden Messtechniken und der numerischen Untersuchungen aus Kapitel 4.2, kann die These aufgestellt werden, dass es für die Polymere in Lösung keinen Unterschied darstellt, ob sie durch die Rotationskomponente einer Scherströmung im Fluss rotiert werden oder ob diese ihre Orientierung beibehalten und die Richtung maximaler Dehnung im Bezug auf die Polymere kontinuierlich gedreht wird.

7 Abschließende Diskussion & Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine Strömungsform im Taylor-Couette System vorgestellt, deren Rotationskomponente durch geeignete Wahl der Randbedingungen komplett eliminiert wird. In einem Newtonschen Fluid führt das Festlegen der Zylinderdrehfrequenzen im Taylor-Couette System im Verhältnis von $\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \Omega_2$ zu einem Geschwindigkeitsprofil, das in radialer Richtung einen Verlauf umgekehrt proportional zur radialen Position hat: $v_{\varphi} = \Omega_1 \frac{R_1^2}{r}$. Dieser rotationsfreie zirkulare Couette Fluss wurde auf seine Eignung, als eine reine Dehnungsströmung die intrinsischen Eigenschaften von viskoelastischen Flüssigkeiten anzusprechen und diese zu bestimmen, untersucht. Zunächst wurde theoretisch hergeleitet, welche Eigenschaften die gefundene Strömungsform aufweist (Kapitel 3.7.2.2). Unter Verwendung des upper convected Maxwell Modells wurden die Spannungskomponenten parallel und senkrecht zur Strömungsrichtung bestimmt. Nach diesen Berechnungen weisen beide Terme eine Proportionalität zur Dehnungsrate im System auf, zeigen aber keine Divergenz für einen bestimmten Wert der Rate. Der Scherspannungsterm τ_{ra} ändert sich zum Beispiel gegenüber seinem Newtonschen Ausdruck nicht. Werden in den Berechnungen des Strömungsprofils für das verwendete Fluid scherverdünnende Eigenschaften angenommen, konnte gezeigt werden, dass sich das Geschwindigkeitsfeld in seiner radialen Abhängigkeit drastisch ändert. Diese Änderungen sind so tiefgreifend, dass es für eine scherverdünnende Flüssigkeit unmöglich ist, eine Strömung auszubilden, die keine Rotationskomponente enthält.

Da diese Betrachtungen nicht ausreichen, um definitiv eine Aussage treffen zu können, inwiefern die rotationsfreie zirkulare Couette Strömung Auswirkungen auf viskoelastische Fluide und insbesondere auf Polymere in Lösung hat, wurde diese Strömung zusätzlichen numerischen Analysen unterzogen. Diese Untersuchungen der Separation zweier Partikel im Fluss führten zu dem Ergebnis, dass die Richtung maximaler Elongation immer in einem Winkel von 45° zur radialen Koordinate ausgerichtet ist, und dass sie sich mit dieser Koordinate kontinuierlich dreht. Durch den Vergleich zwischen den numerischen und den analytischen Berechnungen konnte der folgende Ausdruck für den absoluten Wert der Dehnungsrate in die 45° Richtung gewonnen werden:

$$\dot{\varepsilon} = -\frac{\partial v_{\varphi}}{\partial r}.$$
(5.1)

Die Tatsache, dass die Hauptdehnungsrichtung immer den Winkel von 45° zur radialen Richtung einnimmt, ist von zentraler Bedeutung. Dadurch, dass die Rotationskomponente der Strömung vollkommen eliminiert ist, ändert ein Objekt in der Strömung seine Ausrichtung gegenüber seiner anfänglichen Orientierung nicht. Die Richtung, in die das betrachtete Objekt deformiert wird, dreht sich jedoch mit dessen fortschreitender Bewegung auf einer zirkularen Stromlinienbahn zwischen den Zylindern. Somit wird zwar das jeweilige Objekt nicht aktiv im Fluss gedreht, wird aber, verursacht durch seine Bewegung im Fluss, ständig einer umorientierten Dehnungsströmung

ausgesetzt. Nach einer Zeitspanne, die dem Kehrwert der lokalen Dehnungsrate entspricht, ist die Fehlstellung der ursprünglichen Orientierung des Objektes zur momentanen Dehnungsrichtung 26.3°. Diese Abweichung entspricht einer Verringerung der Dehnungsrate auf 65% ihres Maximalwertes.

An diesem Punkt tritt die offensichtliche Notwendigkeit von experimentellen Untersuchungen in den Vordergrund. Theoretisch stellt der rotationsfreie zirkulare Couette Fluss lokal eine reine Dehnungsströmung dar. Aufgrund der verwendeten Modelle und der durchgeführten numerischen Analysen kann nur schwer vorhergesagt werden, ob Polymere in Lösung von der Strömung beeinflusst werden oder nicht. Insbesondere gibt es kein verlässliches Maß für das Zeitintervall, über das eine reine Dehnung an ein gelöstes Polymer angreifen muss, um dieses signifikant zu strecken, und so einen messbaren Effekt gleich welcher Art zu erzeugen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Probeflüssigkeiten wurden zunächst auf ihre viskoelastischen Eigenschaften hin untersucht und charakterisiert. Zur Durchführung dieser Analysen wurden zwei rheometrische Messinstrumente, ein Kegel-Platte Rotationsviskosimeter und ein *CaBER* Experiment, verwendet. Diese beiden Experimente liefern voneinander unabhängig für die jeweilige Probensubstanz charakteristische, elastische Materialparameter. Somit konnten im *CaBER* gemessene Relaxationszeiten mit den Normalspannungskoeffizienten verglichen werden, die im scherrheometrischen Experiment gemessen wurden. Das zentrale Ergebnis dieser Probencharakterisierung ist, dass zwischen den ersten Normalspannungskoeffizienten der Polymerlösungen und der *CaBER*-Relaxationszeit ein quadratischer Zusammenhang besteht, wie er im *Oldroyd-B* Modell für Polymerlösungen vorhergesagt wird.

Weiterführende Experimente zu den elastischen Instabilitäten der untersuchten Lösungen im Taylor-Couette System ergaben einen direkten Zusammenhang zwischen den rheometrisch bestimmten ersten Normalspannungskoeffizienten, Ψ_1 , und der, zum Erreichen der Instabilität notwendigen Scherrate $\dot{\gamma}_c$. Die gemessene Abhängigkeit, $\dot{\gamma}_c \sim \Psi_1^{-0.3}$, stimmt zwar nicht exakt mit der theoretischen Vorhersage, $\dot{\gamma}_c \sim \Psi^{-0.5}$, überein, erstreckt sich aber sowohl auf der Ordinate als auch auf der Abszisse über mehrere Größenordnungen. Dieses Ergebnis und die zuvor gewonnenen Resultate der scherund dehnungsrheometrischen Messungen bestätigen auf eine bemerkenswert fundamentale Weise die Beschreibung der verwendeten Polymerlösungen als Fluide im *Oldroyd-B* Modell. Zusätzlich konnte durch eine geeignete Reskalierung des ersten Normalspannungskoeffizienten mit der Gesamtviskosität der Lösung erreicht werden, dass sich die Proportionalität der kritischen Scherrate zu $\dot{\gamma} \sim \sqrt{\eta/\Psi_1}$ ändert. Die Notwendigkeit, die scherratenabhängige Viskosität der Lösung mit in die Beschreibung der Instabilitätsgrenze einzubeziehen, zeigt, dass diese eine wichtige Rolle im Entstehungsmechanismus der elastischen Instabilitäten spielt.

Die zweite experimentelle Geometrie, die zur Erzeugung von elastischen Instabilitäten verwendet wurde, sollte dazu dienen die soeben beschriebene Charakterisierung der Probensubstanzen fortzusetzen. Die Untersuchungen an dieser Platte-Platte Vorrichtung bezogen sich auf die Abhängigkeit der kritischen Scherrate vom Abstand der Platten. Hier konnte zwar qualitativ bestätigt werden, dass sich die Grenze zur elastischen Instabilität einer gegebenen Polymerlösung zu höheren Scherraten verschiebt, je enger der Spalt zwischen den Platten gewählt wird, quantitativ wichen die gemessenen Kurven jedoch von der theoretischen Vorhersage ab. Die Verwendung der scherverdünnenden Viskosität in den Berechnungen der kritischen Deborah-Zahlen liefert zwar für alle Polymerlösungen einen einheitlichen Kurvenverlauf der Abhängigkeit vom Spaltabstand, führt aber zu einem reziproken Zusammenhang statt zur theoretischen $\frac{1}{\sqrt{d}}$ -Proportionalität. Die Frage, welche Bedeutung diese Abweichung von der theoretischen Abhängigkeit hat, sollte in einer eigenständigen Messreihe untersucht und beantwortet werden. Die Behandlung dieser Problematik in der vorliegenden Arbeit hätte einen thematisch zu weit abschweifenden Exkurs bedeutet. Genau wie im Fall der elastischen Taylor-Couette Instabilität zeigt sich auch hier, dass das für die Berechnungen verwendete *Oldroyd-B* Modell an die Grenzen seiner Gültigkeit stößt, da es nicht in der Lage ist, die Scherverdünnung der Lösungen zu beschreiben, welche offensichtlich von großer Bedeutung für das rheologische Verhalten der Lösung an der Grenze zur Instabilität ist.

Die Ergebnisse der Charakterisierungen aus Kapitel 6.1 wurden danach verwendet, um verschiedene Polymerlösungen auszuwählen, an denen die rotationsfreie zirkulare Couette Strömung getestet werden konnte. Hierbei wurden vier verschiedene Typen von Lösungen betrachtet, die konsekutiv in der Untersuchung der Strömung Verwendung fanden. Zunächst wurden sowohl scherrheometrische als auch *PIV* Messungen unter rotationsfreiem **CCF** an den Newtonschen Lösungsmitteln der verwendeten Polymerlösungen durchgeführt. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass der Spannungszustand in der Flüssigkeit zwischen den Couette-Zylindern genau dem zu erwartenden Newtonschen Verhalten entspricht, und dass das spezielle, in Kapitel 3.5.2 vorgestellte, Drehratenverhältnis tatsächlich ein Geschwindigkeitsprofil erzeugt, welches relativ zur umgebenden Flüssigkeit lokal dem einer reinen Dehnungsströmung entspricht.

Die darauf aufbauenden Messreihen bestanden aus gezielten Untersuchungen von hochelastischen Polymerlösungen unter dem Drehratenverhältnis der rotationsfreien Couette Strömung und wurden wiederum aufgeteilt in klassische scherrheometrische Messungen und Strömungsvisualisierung mittels PIV. Auf der einen Seite wiesen die rheometrischen Untersuchungen keine Abweichung von den scherverdünnenden Viskositätskurven, wie sie auch im Kegel-Platte Viskosimeter gemessen wurden, auf, auf der anderen Seite zeigte sich eine frappierende Änderung im radialen Verlauf der Geschwindigkeitskomponente. Die scherverdünnenden azimutalen Eigenschaften der hochelastischen Polymerlösungen führten genau zu dem in Kapitel 3.8 berechneten Verlauf des Geschwindigkeitsprofils. Dieses Ergebnis bedeutet, dass sich für scherverdünnende Flüssigkeiten nie ein Strömungsprofil einstellen kann, dessen Azimutalkomponente eine $\frac{1}{r}$ -Abhängigkeit hat. Somit ist es ausgeschlossen, dass für diese Lösungen der rotationsfreie zirkulare Couette Fluss existiert und dieser Einfluss auf das Verhalten der Fluide haben kann.

Die folgerichtige Konsequenz aus dem Ausschluss der hochelastischen Polymerlösungen führt zur Verwendung des dritten Lösungstyps zur Untersuchung des rotationsfreien **CCF**, den sogenannten Boger-Fluiden. Diese weisen, wie auch in rheometrischen Messungen gezeigt werden konnte, keine

oder nur eine geringfügige Scherverdünnung auf. Die Prozedur der Messverfahren orientierte sich gänzlich an den vorangegangenen Untersuchungen. Auch hier wurden wieder sowohl scherrheometrische Messdaten als auch die direkte Visualisierung der rotationsfreien Couette Strömung erfasst. Das prinzipielle Verhalten der Boger-Fluide ähnelt, zumindest unter der rotationsfreien Couette Strömung, dem einer Newtonschen Flüssigkeit. Der Vergleich scherrheometrischer Messungen zwischen Couette System und Kegel-Platte-Geometrie zeigt keinerlei Unterschiede, und auch die *PIV* Abbildung der Strömung entspricht der eines Newtonschen Fluids mit dem charakteristischen $\frac{1}{r}$ -Abfall der azimutalen Geschwindigkeitskomponente.

Der vierte und letzte Flüssigkeitstyp, der zur Untersuchung der rotationsfreien **CCF** verwendet wurde, ist eine industriell hergestellte Emulsion in Form einer Körperlotion. Im Gegensatz zu den Experimenten mit den Polymerlösungen, konnten für diese Flüssigkeit keine *PIV* Daten erzeugt werden. Die weiße Farbe der Lotion verhinderte die direkte Visualisierung der Strömung. Daher wurden für die Emulsion lediglich scherrheometrische Vergleichsmessungen durchgeführt, die zeigen konnten, dass diese ein sehr stark scherverdünnendes Verhalten besitzt. Aus dieser Tatsache konnte geschlossen werden, dass auch für die hier verwendete Lotion, genau wie für die hochelastischen Polymerlösungen, keine rotationsfreie zirkulare Couette Strömung existieren kann. Diese Schlussfolgerung gilt allgemein für alle Emulsionen, da alle bekannten Flüssigkeiten dieser Gattung scherverdünnend sind [98].

Fasst man sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Untersuchungen zusammen, lässt sich der Schluss ziehen, dass die Strömungsform des rotationsfreien CCF, trotz ihrer Besonderheit bezüglich der fehlenden rotatorischen Komponente, keinen Unterscheid im Verhalten von viskoelastischen Flüssigkeiten im Vergleich zu einfachen Scherströmungen hervorruft. Dabei ist die Veränderung des Strömungsprofils aufgrund von scherverdünnenden Eigenschaften von zweitrangiger Bedeutung. Insbesondere die Tatsache, dass auch für die Boger-Fluide mit ihrer konstanten Viskosität keine messbare Auswirkung auf die Lösungen festzustellen ist, zeigt, dass die Strömung kein echter Dehnungsfluss sein kann. An diesem Punkt stellt sich die Frage, warum dies der Fall ist, obwohl das Geschwindigkeitsfeld mathematisch rotationsfrei ist. Die Antwort auf diese Frage ist durch die Eigenschaften der Strömung selbst gegeben. Wie weiter oben in diesem Kapitel bereits erläutert wurde, orientiert sich die Richtung der Dehnung, wie in Kapitel 4.2 gezeigt, immer in einem Winkel von 45° zur radialen Richtung der aktuellen Position. Zwar wird ein infinitesimal kleines Fluidelement im rotationsfreien CCF nicht aktiv rotiert, die Hauptrichtung der wirkenden Dehnungsströmung dreht sich aber kontinuierlich mit der lateralen Bewegung des betrachteten Volumens. Für Polymere in Lösung scheint es keinen Unterschied zu darzustellen, ob die Rotation von der Bewegung der Flüssigkeit selbst herrührt, oder ob die Richtung der Dehnung gedreht wird.

Geht man davon aus, dass diese passive Rotation der Dehnungsrichtung der Grund für das Ausbleiben eines Effektes ist, könnte dieser Bewegung entgegengewirkt werden. Das bedeutet, dass das Verhältnis der Drehzahlen der beiden Zylinder des Couette Systems so neu angepasst werden muss, so dass die Rotationskomponente der Strömung gerade die Drehung der Dehnungsrichtung ausgleicht, also:

$$\Omega_z = \frac{1}{2} [\nabla \times \vec{v}]_z = \frac{!v_{\varphi}}{r}.$$
(5.2)

Setzt man an dieser Stelle das Geschwindigkeitsprofil der zirkularen Couette Strömung aus Gleichung (3.53) ein, erhält man die Bedingung, dass der Parameter *s* verschwinden muss. *s* ist genau dann gleich 0 wenn beide Zylinder mit der gleichen Rotationsfrequenz $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega$ drehen, also wenn die Flüssigkeit eine starre Körper Rotation ausführt. In dieser Strömung wird eine Flüssigkeit gleich welcher Art zwischen den Zylindern nicht geschert, weshalb sich auch keine Spannungen im Fluid ausbilden können. Demzufolge bietet der Ausgleich der Rotation der Dehnungsrichtung ebenfalls keine Möglichkeit eine reine Dehnungsströmung im zirkularen Couette Fluss zu erzeugen.

Eine wirkliche Alternative zur Untersuchung der Eigenschaften von viskoelastischen Flüssigkeiten könnten zeitabhängige Modulationen der Drehraten im Verhältnis des rotationsfreien **CCF** sein. Dabei ist es denkbar einen Zylinder auf eine feste Drehrate einzustellen und den anderen um die Drehfrequenz mit dem Verhältnis $\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2$ mit einer festgelegten Amplitude oszillieren zu lassen. Alternativ können auch die Drehzahlen beider Zylinder um festgelegte Werte oszilliert werden. Eine zweite Möglichkeit Untersuchungen durchzuführen, bestände darin, beide Zylinder gleichermaßen oszillatorisch im oben genannten Drehratenverhältnis zu bewegen. Ob diese Messmethoden geeignet sind um viskoelastische Materialparameter von Flüssigkeiten zu bestimmen, ist sowohl theoretisch als auch experimentell zu behandeln.

Eine Applikation, für die die Strömung des rotationsfreien zirkularen Couette Flusses gerade wegen ihres fehlenden Einflusses auf viskoelastische Lösungen geeignet wäre, ist die Untersuchung sogenannter aktiver Flüssigkeiten [131]. Diese Fluide, hier bestehend aus Mikroorganismen, die in einer Lösung dispergiert sind, reagieren aktiv auf die Rotationskomponente einer Strömung und versuchen dieser entgegenzuwirken. Der Vergleich der scherrheometrischen Messdaten einer solchen Lösung mit den entsprechenden Daten im rotationsfreien **CCF** sollte einen merkbaren Unterschied aufzeigen. Dadurch, dass in der zirkularen Couette Strömung die Rotationskomponente fehlt, brauchen die Mikroorganismen sich auch nicht gegen diese zur Wehr zu setzten. Somit verringern sich die in der Flüssigkeit erzeugten Spannungen und damit auch die in der Strömung dissipierte Energie.

Neben der Anwendung des HAAKE MARS Janus Rheometeraufbaus zur Erzeugung des rotationsfreien **CCF** kann das Gerät auf eine gänzlich verschiedenen Art und Weise verwendet werden. Während einer der Zylinder bei konstanter Drehfrequenz rotiert und somit eine einfache Scherströmung zwischen den Zylindern erzeugt wird, führt der andere Zylinder eine oszillatorische Bewegung aus. Die Oszillationsbewegung dient dazu, das lineare Antwortverhalten der zu untersuchenden Polymerlösung zu testen, wohingegen die Scherung der Flüssigkeit dazu führt, dass sich die Polymere in der Lösung nicht mehr in ihrer Gleichgewichtskonfiguration befinden. Somit sollte es möglich sein, die linearen viskoelastischen Eigenschaften von Polymerlösungen zu bestimmen, die sich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

8 Literaturverzeichnis

- 1. Brookes, V.L., R.J. Young, and F. Vollrath, *Deformation micromechanics of spider silk*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(10): p. 3728-3732.
- 2. Hardy, J.G. and T.R. Scheibel, *Silk-inspired polymers and proteins.* Biochemical Society Transactions, 2009. **37**: p. 677-681.
- 3. Puig-De-Morales-Marinkovic, M., et al., *Viscoelasticity of the human red blood cell*. American Journal of Physiology-Cell Physiology, 2007. **293**(2): p. C597-C605.
- 4. Chien, S., et al., *Viscoelastic Properties of Human-Blood and Red-Cell Suspensions*. Biorheology, 1975. **12**(6): p. 341-346.
- 5. K. Kajiwara, J.E.M., *Advanced fiber spinning technology*. 1994: Woodhead Publishing Ltd.
- 6. Schwippl, H., *Processing of the new polyester fiber using Rieter's spinning-wheel.* Tekstil, 2006. **55**(9): p. 478-481.
- 7. Ceci, S., et al., *The effect of shear in fiber spinning.* Zamm-Zeitschrift Fur Angewandte Mathematik Und Mechanik, 2009. **89**(5): p. 344-355.
- Hager, S., et al., New technology for viscoelastic foam. Journal of Cellular Plastics, 2001.
 37(5): p. 377-399.
- 9. Schummer, P. and K.H. Tebel, *A New Elongational Rheometer for Polymer-Solutions.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1983. **12**(3): p. 331-347.
- Plog, J.P., W.M. Kulicke, and C. Clasen, *Influence of the molar mass distribution on the elongational behaviour of polymer solutions in capillary breakup*. Applied Rheology, 2005. 15(1): p. 28-37.
- 11. Larson, R.G., E.S.G. Shaqfeh, and S.J. Muller, *A Purely Elastic Instability in Taylor-Couette Flow.* Journal of Fluid Mechanics, 1990. **218**: p. 573-600.
- 12. Muller, S.J., E.S.G. Shaqfeh, and R.G. Larson, *Experimental Studies of the Onset of Oscillatory Instability in Viscoelastic Taylor-Couette Flow.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1993. **46**(2-3): p. 315-330.
- 13. Larson, R.G., S.J. Muller, and E.S.G. Shaqfeh, *The Effect of Fluid Rheology on the Elastic Taylor-Couette Instability.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1994. **51**(2): p. 195-225.
- 14. Dris, I.M. and E.S.G. Shaqfeh, *On Purely Elastic Instabilities in Eccentric Cylinder Flows*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1995. **56**(3): p. 349-360.
- 15. Groisman, A. and V. Steinberg, *Couette-Taylor flow in a dilute polymer solution.* Physical Review Letters, 1996. **77**(8): p. 1480-1483.
- 16. McKinley, G.H., P. Pakdel, and A. Oztekin, *Rheological and geometric scaling of purely elastic flow instabilities.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1996. **67**: p. 19-47.
- 17. Pakdel, P. and G.H. McKinley, *Elastic instability and curved streamlines*. Physical Review Letters, 1996. **77**(12): p. 2459-2462.
- 18. Dris, I.M. and E.S.G. Shaqfeh, *Experimental and theoretical observations of elastic instabilities in eccentric cylinder flows: local versus global instability.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1998. **80**(1): p. 1-58.
- 19. Groisman, A. and V. Steinberg, *Mechanism of elastic instability in Couette flow of polymer solutions: Experiment.* Physics of Fluids, 1998. **10**(10): p. 2451-2463.
- 20. Groisman, A. and V. Steinberg, *Elastic vs. inertial instability in a polymer solution flow.* Europhysics Letters, 1998. **43**(2): p. 165-170.
- 21. Steinberg, V. and A. Groisman, *Elastic versus inertial instability in Couette-Taylor flow of a polymer solution: review.* Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties, 1998. **78**(2): p. 253-263.
- 22. Groisman, A. and V. Steinberg, *Elastic turbulence in a polymer solution flow.* Nature, 2000. **405**(6782): p. 53-55.

- 23. Groisman, A. and V. Steinberg, *Elastic turbulence in curvilinear flows of polymer solutions*. New Journal of Physics, 2004. **6**.
- 24. Odenbach, S. and H.W. Muller, *Stationary off-equilibrium magnetization in ferrofluids under rotational and elongational flow.* Physical Review Letters, 2002. **89**(3): p. 037202-1 037202-4.
- 25. Feldman, D., *Polymer history*. Designed Monomers and Polymers, 2008. **11**(1): p. 1-15.
- 26. d'Anghiera, P.M., *De Orbe Novo (On the New World)*. 1530, Alcalá: Universidad de Alcalá.
- 27. P. C. Painter, M.M.C., *Fundamentals of Polymer Science: An Introductory Text.* 2nd ed. 1997, Lancaster: Technomic.
- 28. Wikipedia. *Zelluloid*. 2009 [cited; Available from: <u>http://de.wikipedia.org/wiki/Zelluloid</u>.
- 29. Nicholson, J.W., Educ. Chem., 1991. **28**(70).
- 30. Staudinger, H.P., *Vinylidene Chloride, Its Polymerization and Polymer Properties.* Chemistry & Industry, 1947(45): p. 685-689.
- 31. Staudinger, H., Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1920. **53**.
- 32. Doty, P., Depolarization of Light Scattered from Dilute Macromolecular Solutions .1. *Theoretical Discussion.* Journal of Polymer Science, 1948. **3**(5): p. 750-762.
- 33. Doty, P. and J.T. Edsall, *Light Scattering in Protein Solutions*. Advances in Protein Chemistry, 1951. **6**: p. 35-121.
- 34. Doty, P. and H.S. Kaufman, *The Depolarization of Light Scattered from Polymer Solutions*. Journal of Physical Chemistry, 1945. **49**(6): p. 583-595.
- 35. Doty, P.M. and H. Mark, *Size and Shape of Macromolecules in Solution*. Industrial and Engineering Chemistry, 1946. **38**(7): p. 682-686.
- 36. Doty, P.M., B.H. Zimm, and H. Mark, *An Investigation of the Determination of Molecular Weights of High Polymers by Light Scattering.* Journal of Chemical Physics, 1945. **13**(5): p. 159-166.
- 37. Doty, P., H. Wagner, and S. Singer, *The Association of Polymer Molecules in Dilute Solution*. Journal of Physical and Colloid Chemistry, 1947. **51**(1): p. 32-57.
- Mesrobian, R. and A. Tobolsky, Simultaneous Polymerization and Degradation in Polymer Systems - Styrene in Toluene Solution. Journal of the American Chemical Society, 1945. 67(5): p. 785-787.
- 39. Mesrobian, R.B. and A.V. Tobolsky, *Some Structural and Chemical Aspects of Aging and Degradation of Vinyl and Diene Polymers.* Journal of Polymer Science, 1947. **2**(5): p. 463-487.
- 40. Dobry, A. and F. Boyerkawenoki, *Phase Separation in Polymer Solution.* Journal of Polymer Science, 1947. **2**(1): p. 90-100.
- 41. Tordella, J.P., *Capillary Flow of Molten Polyethylene a Photographic Study of Melt Fracture.* Transactions of the Society of Rheology, 1957. **1**: p. 203-212.
- 42. Thomas, R.H. and K. Walters, *On the Flow of an Elastico-Viscous Liquid in a Curved Pipe under a Pressure Gradient.* Journal of Fluid Mechanics, 1963. **16**(2): p. 228-242.
- 43. Thomas, R.H. and K. Walters, *The Stability of Elastico-Viscous Flow between Rotating Cylinders .2.* Journal of Fluid Mechanics, 1964. **19**(4): p. 557-560.
- 44. Thomas, R.H. and K. Walters, *The Stability of Elastico-Viscous Flow between Rotating Cylinders .1.* Journal of Fluid Mechanics, 1964. **18**(1): p. 33-43.
- 45. Ginn, R.F. and M.M. Denn, *Rotational Stability in Viscoelastic Liquids Theory.* Aiche Journal, 1969. **15**(3): p. 450-454.
- 46. Shaqfeh, E.S.G., *Purely elastic instabilities in viscometric flows.* Annual Review of Fluid Mechanics, 1996. **28**: p. 129-185.
- 47. Lodge, A.S., *Low-Shear-Rate Rheometry and Polymer Quality-Control.* Chemical Engineering Communications, 1985. **32**(1-5): p. 1-60.
- 48. Macosko, C.W., *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. 1994: Wiley-VCH.
- 49. Magnin, A. and J.M. Piau, *Shear Rheometry of Fluids with a Yield Stress.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1987. **23**: p. 91-106.
- 50. Gillespi.T, Analysis of Flow of Shear Thinning Colloidal and Polymeric Systems Which Exhibit Elastic Recovery or Rigidity. Journal of Colloid and Interface Science, 1966. **22**(6): p. 563.

- 51. Maestro, A., C. Gonzalez, and J.M. Gutierrez, *Shear thinning and thixotropy of HMHEC and HEC water solutions.* Journal of Rheology, 2002. **46**(6): p. 1445-1457.
- 52. Rabin, Y. and H.C. Ottinger, *Dilute Polymer-Solutions Internal Viscosity, Dynamic Scaling, Shear Thinning and Frequency-Dependent Viscosity.* Europhysics Letters, 1990. **13**(5): p. 423-428.
- 53. Rabin, Y. and H.C. Ottinger, *Shear Thinning of Polymer-Solutions*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1991. **202**: p. 159.
- 54. Reardon, P.T., et al., *Shear-thinning of polydisperse suspensions*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2008. **41**(11).
- 55. Jensen, E.A. and J.D. Christiansen, *Measurements of first and second normal stress differences in a polymer melt.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2008. **148**(1-3): p. 41-46.
- 56. Oldroyd, J.G., *On the Formulation of Rheological Equations of State.* Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1950. **200**(1063): p. 523-541.
- 57. Keunings, R., *On the Peterlin approximation for finitely extensible dumbbells.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1997. **68**(1): p. 85-100.
- 58. Zimm, B.H., *Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss.* Journal of Chemical Physics, 1956. **24**(2): p. 269-278.
- 59. McKinley, G.H. and T. Sridhar, *Filament-stretching rheometry of complex fluids*. Annual Review of Fluid Mechanics, 2002. **34**: p. 375-415.
- 60. SENTMANAT, L., Martin, Akron, US, *Ausdehnungsrheometer mit doppelter Aufwicklung*, A. The Goodyear Tire&Rubber Co., Ohio, US, Editor. 1998: US.
- 61. Meissner, J., T. Raible, and S.E. Stephenson, *The Rotary Clamp and Its Relevance in Extensional Rheometry*. Journal of Rheology, 1980. **24**(6): p. 957-957.
- 62. Meissner, J., T. Raible, and S.E. Stephenson, *Rotary Clamp in Uniaxial and Biaxial Extensional Rheometry of Polymer Melts.* Journal of Rheology, 1981. **25**(1): p. 1-28.
- 63. Milliken, W.J. and L.G. Leal, *Deformation and Breakup of Viscoelastic Drops in Planar Extensional Flows.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1991. **40**(3): p. 355-379.
- 64. Lee, J.S., et al., *Microfluidic four-roll mill for all flow types.* Applied Physics Letters, 2007. **90**(7): p. 074103-1 074103-3.
- 65. Hsu, A.S. and L.G. Leal, *Deformation of a viscoelastic drop in planar extensional flows of a Newtonian fluid.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2009. **160**(2-3): p. 176-180.
- 66. Arthur Jeffrey Odell, P.S.C., *Rheometer für Polymerlösungen*, U.o. Bristol, Editor. 2000: GB.
- 67. Hudson, S.D., et al., *Microfluidic analog of the four-roll mill*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(2): p. 335-337.
- 68. Phelan, F.R. and S.D. Hudson, *Flow simulation of a microfluidic analog of the four-roll mill.* Nsti Nanotech 2004, Vol 1, Technical Proceedings, 2004: p. 288-291, 501.
- 69. Phelan, F.R., S.D. Hudson, and M.D. Handler, *Fluid dynamics analysis of channel flow geometries for materials characterization in microfluidic devices.* Rheologica Acta, 2005. **45**(1): p. 59-71.
- 70. Dontula, P., et al., *Can extensional viscosity be measured with opposed nozzle devices?* Rheologica Acta, 1997. **36**(4): p. 429-448.
- 71. Lindner, A., J. Vermant, and D. Bonn, *How to obtain the elongational viscosity of dilute polymer solutions?* Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications, 2003. **319**: p. 125-133.
- 72. Anklam, M.R., G.G. Warr, and R.K. Prudhomme, *The Use of Opposed Nozzles Configuration in the Measurements of the Extensional Rheological Properties of Emulsions.* Journal of Rheology, 1994. **38**(4): p. 797-810.
- 73. Gauri, V. and K.W. Koelling, *Extensional rheology of concentrated poly(ethylene oxide) solutions.* Rheologica Acta, 1997. **36**(5): p. 555-567.
- 74. McKinley, G.H. and A. Tripathi, *How to extract the Newtonian viscosity from capillary breakup measurements in a filament rheometer.* Journal of Rheology, 2000. **44**(3): p. 653-670.

- 75. Papageorgiou, D.T., *On the Breakup of Viscous-Liquid Threads*. Physics of Fluids, 1995. **7**(7): p. 1529-1544.
- 76. Andreas Zell, S.G., Salima Rafai, Christian Wagner, *Is there a Relationship between the Elongational Viscosity and the First Normal Stress Difference in Polymer Solutions?*, in *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2009, Universität des Saarlandes: Saarbrücken.
- 77. Tirtaatmadja, V. and T. Sridhar, A Filament Stretching Device for Measurement of Extensional Viscosity. Journal of Rheology, 1993. **37**(6): p. 1081-1102.
- Tirtaatmadja, V., G.H. McKinley, and J.J. Cooper-White, *Drop formation and breakup of low viscosity elastic fluids: Effects of molecular weight and concentration.* Physics of Fluids, 2006.
 18(4): p. 043101-1 043101-18.
- 79. Clasen, C., et al., *How dilute are dilute solutions in extensional flows*? Journal of Rheology, 2006. **50**(6): p. 849-881.
- 80. Byars, J.A., et al., *Spiral Instabilities in the Flow of Highly Elastic Fluids between Rotating Parallel Disks.* Journal of Fluid Mechanics, 1994. **271**: p. 173-218.
- 81. Mckinley, G.H., R.C. Armstrong, and R.A. Brown, *The Wake Instability in Viscoelastic Flow Past Confined Circular-Cylinders*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 1993. **344**(1671): p. 265-304.
- 82. Mckinley, G.H., et al., *Observations on the Elastic Instability in Cone-and-Plate and Parallel-Plate Flows of a Polyisobutylene Boger Fluid.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1991. **40**(2): p. 201-229.
- 83. Taylor, G.I., *Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders.* Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1923. **Ser. A**(223).
- 84. Andereck, C.D., S.S. Liu, and H.L. Swinney, *Flow Regimes in a Circular Couette System with Independently Rotating Cylinders.* Journal of Fluid Mechanics, 1986. **164**: p. 155-183.
- 85. Boger, D.V., *Highly Elastic Constant-Viscosity Fluid.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1977. **3**(1): p. 87-91.
- 86. MacDonald, M.J. and S.J. Muller, *Shear rheology of polymer solutions near the critical condition for elastic instability.* Rheologica Acta, 1997. **36**(2): p. 97-109.
- 87. Groisman, A. and V. Steinberg, *Solitary vortex pairs in viscoelastic Couette flow.* Physical Review Letters, 1997. **78**(8): p. 1460-1463.
- 88. Meulenbroek, B., et al., *Weakly nonlinear subcritical instability of visco-elastic Poiseuille flow.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2004. **116**(2-3): p. 235-268.
- 89. Burghelea, T., E. Segre, and V. Steinberg, *Statistics of particle pair separations in the elastic turbulent flow of a dilute polymer solution*. Europhysics Letters, 2004. **68**(4): p. 529-535.
- 90. Hassell, D.G., et al., *Molecular physics of a polymer engineering instability: Experiments and computation.* Physical Review E, 2008. **77**(5): p. 050801-1 050801-4.
- 91. E. Guyon, J.-P.H., L. Petit, C. D. Mitescu, *Physical Hydrodynamics*. 2001: Oxford.
- 92. L. D. Landau, E.M.L., *Fluid Mechanics*. Course of theoretical phasics. Vol. 6. 1987: Pergamon Press.
- 93. Fischlein, M., *Riesenrad auf dem Oktoberfest*. 2003, Wikipedia: München.
- 94. Howland, D., *image of early ferris wheel*, Wikipedia.
- 95. Foresman, P.S., *Blatt*, <u>http://www.schulbilder.org</u>.
- 96. R. B. Bird, C.F.C., R. C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of polymeric liquids*. 1987: J. Wiley.
- 97. Aggarwal, N. and K. Sarkar, *Rheology of an emulsion of viscoelastic drops in steady shear.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2008. **150**(1): p. 19-31.
- 98. Larson, R.G., *The Structure and Rheology of Complex Liquids*. Topics in Chemical Engeneering, ed. K.E. Gubbins. 1999, New York: Oxford University Press.
- 99. Pal, R., Y. Yan, and J. Masliyah, *Rheology of Emulsions*. Advances in Chemistry Series, 1992(231): p. 131-170.
- 100. Akay, G., *Flow-induced phase inversion in the intensive processing of concentrated emulsions.* Chemical Engineering Science, 1998. **53**(2): p. 203-223.

- 101. Yao, M.W. and G.H. McKinely, *Numerical simulation of extensional deformations of viscoelastic liquid bridges in filament stretching devices.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1998. **74**(1-3): p. 47-88.
- 102. Trouton, F.T., *On the Coefficient of Viscous Traction and Its Relation to that of Viscosity.* Proceedings of the Royal Society of London, 1906. **Series A 77**: p. 426-440.
- 103. Smith, D.E. and S. Chu, *Response of flexible polymers to a sudden elongational flow.* Science, 1998. **281**(5381): p. 1335-1340.
- 104. Teixeira, R.E., et al., *Shear thinning and tumbling dynamics of single polymers in the flowgradient plane.* Macromolecules, 2005. **38**(2): p. 581-592.
- 105. Schroeder, C.M., et al., *Characteristic periodic motion of polymers in shear flow*. Physical Review Letters, 2005. **95**(1): p. 018301-1 018301-4.
- Rofe, C.J., R.K. Lambert, and P.T. Callaghan, *Nuclear-Magnetic-Resonance Imaging of Flow for* a Shear-Thinning Polymer in Cylindrical Couette Geometry. Journal of Rheology, 1994. 38(4): p. 875-887.
- 107. Dennin, M., *Discontinuous jamming transitions in soft materials: coexistence of flowing and jammed states.* Journal of Physics-Condensed Matter, 2008. **20**(28).
- 108. Muller, S.J., *Elastically-influenced instabilities in Taylor-Couette and other flows with curved streamlines: a review.* Korea-Australia Rheology Journal, 2008. **20**(3): p. 117-125.
- 109. Sattler, R., Untersuchungen zum kapillaren Abriss von verdünnten und halbkonzentrierten Polymerlösungen, in technische Physik. 2009, Universität des Saarlandes: Saarbrücken.
- 110. Gier, S., Untersuchung der Bildung, des Wachstums und der Bewegung von Tropfen bestehend aus komplexen Flüssigkeiten, in technische Physik. 2009, Universität des Saarlandes: Saarbrücken.
- 111. Obfusco, F., *Bust of the god Janus, Vatican museum, Rome*. 2005, Wikipedia.
- 112. Janus coin, Wikipedia.
- 113. Degre, G., et al., *Rheology of complex fluids by particle image velocimetry in microchannels.* Applied Physics Letters, 2006. **89**(2): p. 024104-1 - 024104-3.
- 114. Lindken, R., et al., *Micro-Particle Image Velocimetry* (mu PIV): Recent developments, *applications, and guidelines.* Lab on a Chip, 2009. **9**(17): p. 2551-2567.
- 115. Meinhart, C.D., S.T. Wereley, and J.G. Santiago, *PIV measurements of a microchannel flow*. Experiments in Fluids, 1999. **27**(5): p. 414-419.
- 116. Raffel, M., et al., *Feasibility Study of 3-Dimensional Piv by Correlating Images of Particles within Parallel Light Sheet Planes.* Experiments in Fluids, 1995. **19**(2): p. 69-77.
- 117. Shinohara, K., et al., *High-speed micro-PIV measurements of transient flow in microfluidic devices*. Measurement Science & Technology, 2004. **15**(10): p. 1965-1970.
- 118. Meinhart, C.D., S.T. Wereley, and M.H.B. Gray, *Volume illumination for two-dimensional particle image velocimetry.* Measurement Science & Technology, 2000. **11**(6): p. 809-814.
- 119. Baumert, B.M., D. Liepmann, and S.J. Muller, *Digital particle image velocimetry in flows with nearly closed pathlines: The viscoelastic Taylor-Couette instability.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1997. **69**(2-3): p. 221-237.
- 120. M. Raffel, C.W., J. Kompenhaus, *Particle Image Velocimetry A Practical Guide*. 1998: Springer.
- 121. Sveen, J.K., *MatPIV v. 1.6.1.* 2004, University of Cambridge, UK: Cambridge.
- 122. McNiel, C.M., et al., *Clean seeding for Particle Image Velocimetry*. 2007 22nd International Congress on Instrumentation in Aerospace Simulation Facilities, 2007: p. 62-67.
- 123. Melling, A., *Tracer particles and seeding for particle image velocimetry.* Measurement Science & Technology, 1997. **8**(12): p. 1406-1416.
- 124. Stewart, W.E. and J.P. Sorensen, *Hydrodynamic Interaction Effects in Rigid Dumbbell Suspensions .2. Computations for Steady Shear-Flow.* Transactions of the Society of Rheology, 1972. **16**(1): p. 1.
- 125. M. Rubinstein, R.H.C., *Polymer Physics*. 2003: Oxford.

- 126. Gupta, R.K., D.A. Nguyen, and T. Sridhar, *Extensional viscosity of dilute polystyrene solutions: Effect of concentration and molecular weight.* Physics of Fluids, 2000. **12**(6): p. 1296-1318.
- 127. Sridhar, T., et al., *Measurement of Extensional Viscosity of Polymer-Solutions*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1991. **40**(3): p. 271-280.
- 128. Rouse, P.E., A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(7): p. 1272-1280.
- 129. Fuller, G.G., et al., *Extensional Viscosity Measurements for Low-Viscosity Fluids*. Journal of Rheology, 1987. **31**(3): p. 235-249.
- 130. Amarouchene, Y., et al., *Inhibition of the finite-time singularity during droplet fission of a polymeric fluid*. Physical Review Letters, 2001. **86**(16): p. 3558-3561.
- 131. Peyla, P., *New results concerning confined and active suspensions*, U.d.S. Physikalisches Kolloquium, FR Physik, 2009, Université Joseph Fourier: Grenoble.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Weissenberg Effekt	7
Abbildung 1.2: Die Swell	8
Abbildung 1.3: Elastische Instabilität im Taylor-Couette System	9
Abbildung 3.1: Verformung eines Fluidelementes – reine Rotation	. 21
Abbildung 3.2: Verformung eines Fluidelementes – reine Dilatation	. 23
Abbildung 3.3: Verformung eines Fluidelementes – reine Dehnung	. 25
Abbildung 3.4: Verformung eines Fluidelementes in einer reinen Dehnungsströmung	. 27
Abbildung 3.5: Komponenten des Spannungstensors – schematische Darstellung	. 29
Abbildung 3.6: Drehmoment auf ein infinitesimales Fluidelement	. 30
Abbildung 3.7: Einfache Scherströmung	. 36
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung Taylor-Couette System	. 37
Abbildung 3.9: Kegel-Platte Geometrie	. 40
Abbildung 3.10: Schematische Darstellung einer einfachen Scherströmung	. 42
Abbildung 3.11: Rotationsanteil einer einfachen Scherströmung	. 43
Abbildung 3.12: Dehnungsanteil einer einfachen Scherströmung	. 44
Abbildung 3.13: Riesenrad auf dem Oktoberfest und schematische Darstellung[93, 94]	. 47
Abbildung 3.14: Blatt in einem Wirbel; schematische Darstellung [95]	. 47
Abbildung 3.15: Ersatzschaltbild für das Maxwell Modell	. 50
Abbildung 3.16: Typischer Verlauf von elastischem Modul und Verlustmodul [48]	. 52
Abbildung 3.17: Experimentell Bestätigung der Cox-Merz Regel [48]	. 52
Abbildung 3.18: Beitrag einer elastic Dumbbell beim Durchdringen einer beliebigen Fläche in der Flüssigkeit	. 54
Abbildung 3.19: Schematische Darstellung einer Emulsion aus zwei Phasen (blau und grün) und Emulgator (rot)	. 57
Abbildung 3.20: Mikroskopische Aufnahme von Milch (1.5% Fettgehalt)	. 57
Abbildung 3.21: Scherung einer Emulsion; schematische Darstellung	. 58
Abbildung 3.22: Schematische Darstellung eines CaBER Experimentes	. 62
Abbildung 3.23: Vergleich der Ausdehnung von DNA in Scher- und Dehnungsfluss [103]	. 63
Abbildung 3.24: Tumbling Dynamik eines Polymers im Scherfluss [105]	. 64
Abbildung 3.25: Frequenzspektrum und Peak-Frequenzen der Taumelbewegung eines Polymers im Scherfluss [105]	. 64
Abbildung 3.26: Stark scherverdünnende Polymerlösung – $2400ppm$ PAAm $M_w = 18Mio$. in H_2O	. 68
Abbildung 3.27: Verlauf der Scherspannung über der Spalt im Taylor-Couette System	. 70
Abbildung 3.28: Boger-Fluid – 1200ppm PAAm $M_w = 5 - 6Mio$. in 40/60 Glycerine/H ₂ O	. 71
Abbildung 3.29: CCF einer Newtonschen Lösung (links) und einer scherverdünnenden Lösung (rechts) bei $\Omega_1 = \left(rac{R_2}{R_1} ight)^2 \Omega_2$. 74
Abbildung 3.30: CCF einer Newtonschen Lösung (links) und einer scherverdünnenden Lösung (rechts) bei $\Omega_1 = \frac{R_2}{R_1} \Omega_2$. 75
Abbildung 3.31: Scherrate des CCF einer Newtonschen Lösung (links) und einer scherverdünnenden Lösung (rechts)	. 76
Abbildung 3.32: Schematische Darstellung einer elastischen Instabilität [19]	. 78
Abbildung 3.33: Elastische Instabilität in einer Platte-Platte Geometrie [22]	. 80
Abbildung 4.1: Separation der Fluidvolumina im Fluss – schematische Darstellung	. 83
Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Dehnungsrate vom Integrationszeitschritt und der Orientierung	. 84
Abbildung 4.3: Ausrichtung der maximalen Dehnungsrate im rotationsfreien CCF	. 84
Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Dehnungsrate vom Integrationszeitschritt bei einer Orientierung von 45°	. 85
Abbildung 4.5: Abhängigkeit der Dehnungsrate von der Anfangsseparation und der Orientierung	. 85
Abbildung 4.6: Abhängigkeit der Dehnungsrate von der Anfangsseparation bei einer Orientierung von 45°	. 86
Abbildung 4.7: relatives Geschwindigkeitsfeld des rotationsfreien CCF	. 87
Abbildung 4.8: Bewegungstrajektorien im CCF (rot) mit Dehnungsrichtung (blau) im Vergleich zum planaren Dehnungsfluss (grün)	. 88
Abbildung 4.9: Radiale Abhängigkeit der lokalen Dehnungsrate – Vergleich numerische Berechnung - $-\partial v_{arphi}/\partial r$. 89
Abbildung 4.10: Deformation eines Rechteckmusters im rotationsfreien CCF	. 90
Abbildung 4.11: Zeitlicher Verlauf der Filamentorientierung bei gegebener Dehnungsrate ($\dot{\epsilon} = 0.1/s$)	. 91
Abbildung 4.12: Vergleich: Zeitlicher Verlauf der Filamentorientierung bei verschiedenen Dehnungsraten	. 92
Abbildung 4.13: Zeitlicher Verlauf der Filamentorientierung bis $t=1/\dot{arepsilon}$. 92
Abbildung 4.14: Winkelabhängige Dehnungsrate in % des Maximalwertes im Intervall $45^\circ\pm26^\circ$. 93

Abbildung 5.1: Strukturformeln der Polymere PAAm, PEO und Xanthan	95
Abbildung 5.2: Kegel Platte Rheometergeometrie mit 2° Kegelwinkel und $60mm$ Durchmesser	97
Abbildung 5.3: CaBER Experiment mit 20x Objektiv [110]	100
Abbildung 5.4: PP25 Platte-Platte Geometrie	102
Abbildung 5.5: Taylor-Couette Zylindergeometrie Z43 im HAAKE Mars standard	103
Abbildung 5.6: Janus Münze und Kopf einer Janusstatue [111, 112]	104
Abbildung 5.7: MARS Janus (lins) mit eingebauter Messgeometrie (rechts)	105
Abbildung 5.8: Taylor-Couette Zylindergeomtrie Z15 für das MARS Janus	105
Abbildung 5.9: Relativer Anteil der Zylinder-Endplatten am Gesamtdrehmoment der Zylindergeometrie	106
Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der lateralen Verschiebung zwischen zwei sequentiellen Abfragefenstern	108
Abbildung 5.11: Kreuzkorrelation der Pixelfunktionen aus Abbildung 5.10	109
Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der PIV Beleuchtung am Taylor-Couette System	110
Abbildung 6.1: Normalspannungsdifferenzen verschiedener Polymertypen (exemplarische Auswahl) mit elastic dumbbell	
bzw. rigid dumbbell fits	114
Abbildung 6.2: Erste Normalspannungsdifferenz von $4800ppm$ PEO ($M_w = 4Mio$.) in H_2O mit FENE-P fit	115
Abbildung 6.3: Polymerviskosität von 4800ppm PEO ($M_w = 4Mio$.) in H_2O und 1200ppm PAAm $M_w = 5 - 6$ Mio.	
in 80/20 $Glycerin/H_2O$ inklusive FENE-P und rigid dumbbell fits	115
Abbildung 6.4: Erster Normalspannungskoeffizient von $PAAm$ ($M_w = 5 - 6 Mio$.) und PEO ($M_w = 4Mio$.)	
als Funktion der Lösungsmittelviskosität	118
Abbildung 6.5: Erster Normalspannungskoeffizient von PAAm ($M_w = 5 - 6 Mio$.) und PEO ($M_w = 4Mio$.)	
als Funktion der Anzahl der Polymere pro Einheitsvolumen	118
Abbildung 6.6: Oldroyd-B Relaxationszeit normiert auf die Polymerkonzentration als Funktion der Lösungsmittelviskosität für	
$PAAm (M_w = 5 - 6 Mio.)$ und $PEO (M_w = 4Mio.)$	120
Abbildung 6.7: Einschnüren der kapillaren Brücke im <i>CaBER</i> Experiment von 2400 ppm PEO $M_w = 5$ Mio.	
in 60/40 <i>Glycerin/H</i> ₂ 0 [110]	121
Abbildung 6.8: Einschnüren der kapillaren Brücke im CaBER Experiment von 1200ppm Xanthan	
in 80/20 <i>Glycerin/H</i> ₂ 0 [110]	121
Abbildung 6.9: Exemplarischer Verlauf von CaBER-Messungen am Beispiel von drei verwendeten Polymerlösungen	122
Abbildung 6.10: CaBER-Relaxationszeit von PAAm ($M_w = 5 - 6 Mio$.) und PEO ($M_w = 4 Mio$.)	
als Funktion der Lösungsmittelviskosität	123
Abbildung 6.11: CaBER-Relaxationszeit von PAAm ($M_w = 5 - 6 Mio$.) und PEO ($M_w = 4 Mio$.)	
als Funktion der Anzahl der Polymere pro Einheitsvolumen	124
Abbildung 6.12: CaBER-Relaxationszeit normiert auf die Polymerkonzentration als Funktion der Lösungsmittelviskosität für	
$PAAm (M_w = 5 - 6 Mio.)$ und $PEO (M_w = 4Mio.)$	125
Abbildung 6.13: 1. Reskalierte Oldroyd-B Relaxationszeit als Funktion der CaBER-Relaxationszeit	127
Abbildung 6.14: Erster Normalspannungskoeffizient als Funktion der <i>CaBER</i> -Relaxationszeit	128
Abbildung 6.15: Gemessene Instabilitätsgrenzen im Taylor-Couette System Z43 bei Temperaturen zwischen 5°C und 20°C	129
Abbildung 6.16: Abhängigkeit der elastischen Instabilitätsgrenzen im Taylor-Couette System vom ersten	
Normalspannungskoeffizienten	130
Abbildung 6.17: Kritische Scherrate als Funktion von η/Ψ_1	131
Abbildung 6.18: Kritische Deborah-Zahl als Funktion von n/n	131
Abbildung 6.19: Abhängigkeit der elastischen Instabilitätsgrenze vom Platte-Platte-Abstand für $2400nnm$ PAAm $M_{\rm m} = 5 - 6$ Mi	0.
in $40/60.60/40$ und $80/20$ Glycerine/H ₂ O	134
Abbildung 6.20: Abhängigkeit der elastischen Instabilitätsgrenze vom Platte-Platte-Abstand für $4800nnm$ PEO M = 4 Mio. in	
20/80 und 40/60 <i>Glycerine/H₂0</i>	134
Abbildung 6.21: Kritische Deborah-Zahl als Funktion des Plattenabstandes	135
Abbildung 6.22: Vergleich einer scherrheometrischen Messung zwischen MARS Janus und MARS standard von H ₂ O	137
Abbildung 6.23: Vergleich scherrheometrischer Messungen zwischen MARS Janus und MARS standard	138
Abbildung 6.24: PIV Aufnahme des rotationsfreien CCF mit Geschwindigkeitsfeld in Vektordarstellung	139
Abbildung 6.25: PIV Aufnahme des rotationsfreien CCF mit Strömungslinien	140
Abbildung 6.26: Vektordarstellung und Strömungslinien des relativen Geschwindigkeitsfeldes im rotationsfreien CCF	140
Abbildung 6.27: Strömungslinien des relativen Geschwindigkeitsfeldes im rotationsfreien CCF (blau) mit Dehnungsrichtung	
(schwarz) und Bewegungstrajektorien (rot)	141
Abbildung 6.28: Radiales Geschwindigkeitsprofil des rotationsfreien CCF von H20	141
Abbildung 6.29: Dehnungsrheometrische Messung von 2400ppm PAAm $M_{\rm sc} = 18Mio$. in H_2O	142

Abhildung 6.30: Badiales Geschwindigkeitsprofil von 2400mm P44m M = 18 Min in Ha0 bei $\Omega_{t} = \left(\frac{R_2}{2}\right)^2 \Omega_{t}$ und $R_{t} = 20$ 14
$\frac{1}{2} = \frac{1}{2} = \frac{1}$
Abbildung 6.31: Radiales Geschwindigkeitsprofil von 2400 $ppm PAAm M_w = 18 Mio$. in H_2O bei $\Omega_1 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \Omega_2$ und $Re = 40$ 14
Abbildung 6.32: Dehnungsrheometrische Messung eines Boger-Fluids $20 ppm PAAm M_w = 5 - 6 M io.$
in 60/40 <i>Glycerine</i> / H_20
Abbildung 6.33: Dehnungsrheometrische Messung eines Boger-Fluids $600ppm$ PAAm $M_w = 5 - 6Mio$.
in 60/40 <i>Glycerine/H</i> ₂ 0
Abbildung 6.34: Radiales Geschwindigkeitsprofil von $600ppm PAAm M_w = 5 - 6 Mio$.
in $60/40~Glycerine/H_2O~$ bei $\Omega_1=\left(rac{R_2}{R_1} ight)^2\Omega_2$ und $Re=40$
Abbildung 6.35: Möglicher Einfluss einer Dehnung auf eine Emulsion; schematische Darstellung
Abbildung 6.36: Mikroskopische Aufnahme der untersuchten Emulsion 14
Abbildung 6.37: Dehnungsrheometrische Messung einer Emulsion mit power-law Fit 14

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Löslichkeit der verschiedenen Polymere in Glycerin-Wasser Gemischen	. 96
Tabelle 2: Normalspannungskoeffizienten der verschiedenen Polymerlösungen	117
Tabelle 3: Exponentielle Abhängigkeit des ersten Normalspannungskoeffizienten von der Lösungsmittelviskosität	119
Tabelle 4: Exponentielle Abhängigkeit des ersten Normalspannungskoeffizienten von der Polymerkonzentration	119
Tabelle 5: Exponentielle Abhängigkeit der CaBER-Relaxationszeit von der Polymerkonzentration	125
Tabelle 6: Exponentielle Abhängigkeit der CaBER-Relaxationszeit von der Lösungsmittelviskosität	125
Tabelle 7: Mittelwerte der exponentiellen Abhängigkeiten von Ψ_1 und λ_c	126
Tabelle 8: In der Platte-Platte Geometrie verwendete Polymerlösungen	133
Tabelle 9: In der Platte-Platte Geometrie verwendete Polymerlösungen	135
Tabelle 10: Im rotationsfreien CCF verwendete Polymerlösungen	143

Danksagung

An dieser Stelle möchte die Gelegenheit nutzen den Personen zu danken, ohne deren Unterstützung ich diese Arbeit nicht hätte schreiben können.

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Dr. Christian Wagner danken, für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die Möglichkeit das Thema meiner Dissertation auf das breite Spektrum der viskoelastischen Polymerlösungen auszuweiten. Nicht ohne Dank sollten hier die zahllosen unterstützenden Diskussionen und Gedankenanstöße bleiben ohne die zwar so manche Sackgasse aber auch viele schöne Ergebnisse erspart geblieben wären.

Mein Dank gilt auch unserer gesamten Arbeitsgruppe, aber auch Herrn Dr. Schmitt für die regelmäßigen Kaffee-Diskussionsrunden zu fachlichen Themen aber auch für das Geplauder über alles Mögliche. Andreas Ziehl und Patrick Steffen möchte ich an dieser Stelle für die gemeinsame Erfindung des "Hast Du Dich schon mal gefragt …"-Spiels danken. Keine andere Beschäftigung verschlingt so viel an Lebenszeit.

Ein ganz spezieller Dank geht an Karin Kretsch. Ohne ihre tatkräftige Unterstützung durch das Ansetzen zahlloser Polymerlösungen oder ohne dass sie einen Großteil der rheometrischen Standardmessungen durchgeführt hätte, hätte in dieser Arbeit nie ein so großes Spektrum an Lösungen abgedeckt werden können. Danke für die viele Zeit und Mühe!

Ein weiteres Dankeschön ist an die Feinmechanische Werkstatt unseres Instituts und deren Leiter Herrn Schmidt gerichtet. Danke für das Erstellen unzähliger Rheometergeometrien.

Ein großes Stück meiner Dankbarkeit gilt den beiden Korrekturlesern Christian Altmeyer und Stephan Gier für die treue Freundschaft und das Ertragen meiner schrecklichen Rechtschreibefehler.

Danke auch an meine Eltern. Ohne sie wäre ich nicht der, der ich bin.

Stephanie; Dir möchte ich dafür danken, dass Du es auch während der Zeit meiner Promotion mit mir ausgehalten hast und dafür, dass Du Dein Leben mit mir teilst!

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder Indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher werde im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines Akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken,

(Unterschrift)