

Physikalisches Praktikum Master

M15 - Viskoelastische Relaxation

1 Aufgabenstellung

1. Bestimmen Sie das zeitabhängige Drehmoment bei einer stufenförmigen Deformation für *Stahlblech*, *Honig*, *Knete*, *Oobleck* und *Zahncreme*. Messen Sie das Drehmoment sowohl beim Einschalten als auch beim Ausschalten der Deformation. Wählen Sie eine geeignete Amplitude der Deformation.
2. Bestimmen Sie den Schermodul von *Stahlblech*, *Polystyrol*, *PMMA (Plexiglas)*, *Honig*, *Knete*, *Oobleck* bei Raumtemperatur bei verschiedenen großen dynamischen Deformationen.
3. Bestimmen Sie die Viskosität von *Wasser*, *Honig*, *Knete*, *Oobleck* bei Raumtemperatur.
4. Bestimmen Sie das frequenzabhängige mechanische Verhalten eines Polymernetzwerkes rund um den Glasübergang. Benutzen Sie dafür Zeit-Temperatur-Superposition.

2 Einleitung

In der Physik sind diverse Modelle entwickelt worden, um die Eigenschaften von (makroskopischer) Materie zu beschreiben. Es wird angestrebt, all ihre unterschiedlichen Erscheinungsformen anhand dieser Modelle zu klassifizieren. So versteht man beispielsweise unter einem *Leiter* ein Material, das den elektrischen Stromfluss durch die freie Bewegung von Ladungsträgern ermöglicht, oder unter einem *Fluid* einen Materiezustand, welcher zu fließen in der Lage ist, d.h. sich unter Einwirkung von Kräften kontinuierlich zu verformen. Die Begriffe „Material“ und „Materialzustand“ sind in dieser Hinsicht Synonyme. Eine weitere Materialklasse ist die der *Materie*, die sich durch die Existenz hinreichend starker innerer Wechselwirkungen auszeichnet, sodass sich mechanische Eigenschaften wie Elastizität und Viskosität ausbilden.

In diesem Versuch sollen eben diese mechanischen Eigenschaften für verschiedene Proben vermessen und dabei die Verfahrensweisen der Rheologie erprobt werden.

3 Physikalische Grundlagen

Obwohl sich zahlreiche Eigenschaften eines Materials erst verstehen lassen, wenn ein mikroskopisches Modell unter Anwendung der (relativistischen) Quantenmechanik verwendet wird, beruhen die hier eingesetzten Methoden auf klassischer Kontinuumsmechanik. Demzufolge wird das Material als deformierbares Kontinuum begriffen, dessen elementare Bestandteile gemäß den Gesetzen der Infinitesimalrechnung schlicht infinitesimale Volumeninkremente dV sind. An einem entsprechenden Volumen können allseitig Kräfte angreifen, die ihrerseits in jede Richtung im dreidimensionalen Raum wirken können. Der auf eine Oberfläche bezogene Betrag der Kraft ist die dort anliegende Spannung

$$\sigma_{ij} := \frac{F_j}{A_i}. \quad (1)$$

Die daraus resultierenden Auslenkungen heißen Dehnungen und beschreiben in ihrer Gesamtheit die unter dem Spannungsfeld einsetzende Deformation. Wie groß diese ist, hängt im Wesentlichen von den Materialeigenschaften ab.

3.1 Elastizität

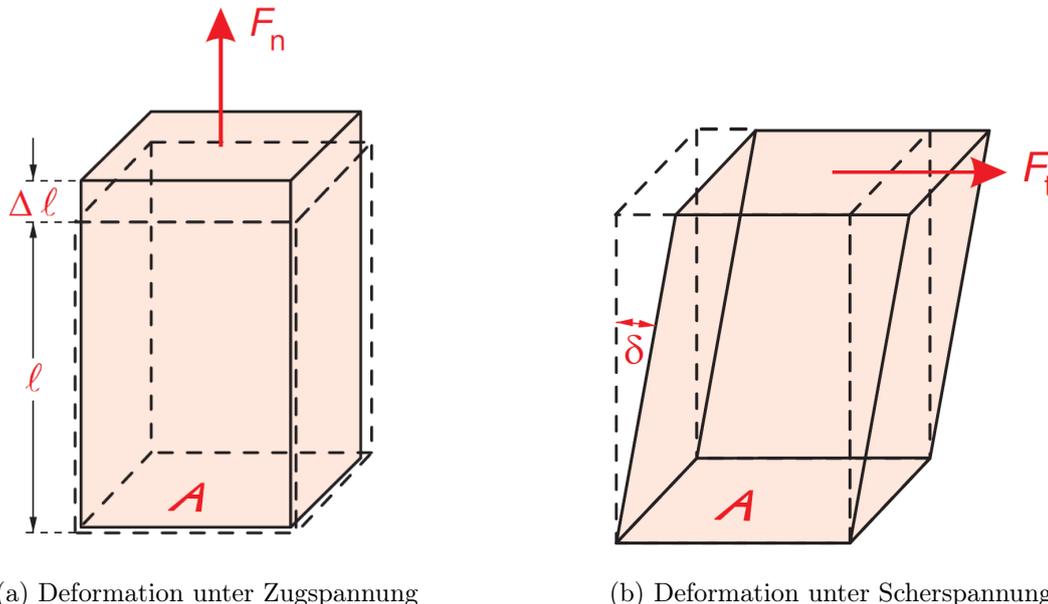


Abbildung 1: Deformation unter mechanischer Spannung aus unterschiedlichen Richtungen

Die Materialeigenschaften werden in allgemeiner Form durch den Elastizitätstensor C beschrieben. Im linearen Regime gilt für die Übersetzung zwischen Spannung und Dehnung das Hooke'sche Gesetz

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} . \quad (2)$$

Der Körper reagiert wie eine Feder auf eine wirkende mech. Spannung σ mit einer Deformation ε und kehrt wieder in den Ausgangszustand zurück, sobald die mechanische Spannung verschwindet (elastische Verformung). Aus den Komponenten des Elastizitätstensors definiert man kennzeichnende Materialgrößen. Für isotrope Medien folgt aus Symmetriebeziehungen die Reduktion auf zwei unabhängige Größen: Die Antwort des Systems auf anliegende Kräfte entlang der Flächennormalen (Normalkräfte) werden durch den Elastizitätsmodul E beschrieben, während lateral angreifende Kräfte durch den Schermodul G erfasst werden (Abb. 1):

$$\sigma_{ii} = E \cdot e_{ii} \quad \wedge \quad \sigma_{ij} = G \cdot \tan(\gamma) , \quad i, j \in \{x, y, z\} . \quad (3)$$

δ bezeichnet hier den Scherwinkel, für den im Falle kleiner Auslenkungen die Näherung $\tan(\gamma) \approx \gamma$ gilt. Die Längenänderung ist gegeben durch $e_{ii} = \Delta L_i / L_i$. Die Größen charakterisieren damit die Steifigkeit eines Körpers, und fungieren als Widerstand gegen die Deformation.

Durch Wirkung eines Drehmomentes auf einen Körper wird dieser verdrillt (Torsion). Diese kann durch infinitesimale radiale Scherungen beschrieben werden. Daraus ergibt sich der Torsionswinkel Θ mit dem von der Probengeometrie abhängigen Torsionsträgheitsmoment I zu

$$\Theta = \frac{M \cdot L}{G \cdot I} . \quad (4)$$

Darin ist L die Länge des Körpers entlang der Torsionsachse.

3.2 Viskosität

Wird eine Scherspannung auf eine Flüssigkeit angewendet, beginnt sie zu fließen. Die daraus resultierende Deformation ist irreversibel, d.h. bei nachlassender Spannung geht das Fluid nicht in seine Ausgangslage zurück. Die senkrecht zur Scherrichtung orientierten Flüssigkeitsschichten verschieben sich unter anliegender Scherspannung gemäß eines Geschwindigkeitsgradienten (Newtonsche Gesetz):

$$\sigma_{ij} = \eta \cdot \frac{d}{dt} \tan(\gamma) = \eta \cdot \frac{d}{di} v_j . \quad (5)$$

Die hierin auftretende Proportionalitätskonstante ist die Viskosität η . Sie beschreibt, wie zähflüssig das Fluid ist.

3.3 Viskoelastizität

Polymere vereinen elastische und viskose Eigenschaften, was sich in zeitabhängigen Effekten äußert und sie von Metallen (rein elastisch) und einfachen Flüssigkeiten unterscheidet. Beispielsweise benötigen elastische Effekte eine gewisse Einstellzeit („anelastische Effekte“). Um diese zu vermessen, werden Spannungsrelaxationsversuche durchgeführt, bei denen der Probe eine konstante Deformation aufgezwungen und verfolgt wird, wie sich die Spannung abbaut. Dabei existiert ein Deformationsbereich, in welchem die resultierende Spannung proportional zur angewandten Deformation ist (linear-viskoelastischer Bereich):

$$\sigma_{ii} = E(t) \cdot e_{ii}^0 . \quad (6)$$

Dabei ist $E(t)$ das zeitabhängige Elastizitätsmodul.

Für praktische Anwendungen ist es oftmals wichtig, das Verhalten bei einer zeitabhängigen Belastung zu kennen. Dazu werden dynamische Messungen durchgeführt, bei denen eine periodische Spannung

$$\sigma_{ii}(t) = \sigma_{ii}^0 \cdot e^{-i\omega t} \quad (7)$$

angelegt wird. Die sich nun periodisch ändernde Dehnung ist wegen der anelastischen Komponente gegenüber der Anregung phasenverschoben. Daher erhalten die nun frequenzabhängigen Materialgrößen einen komplexwertigen Charakter, wobei dem Real- und Imaginärteil jeweils eine eigenständige Bedeutung zukommt. So beschreibt der Realteil des Schermoduls $\Re(G) =: G'$ den Speichermodul, der angibt, welcher Anteil der Energie beim Relaxieren nach der Verformung wieder frei wird; und sein Imaginärteil $\Im(G) =: G''$ den Verlustmodul, der beschreibt, welche Anteil der Energie bei der Verformung dissipiert wird. Der Phasenwinkel ergibt sich entsprechend nach

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} , \quad (8)$$

wobei $\tan(\delta)$ auch als Verlustfaktor bezeichnet wird.

Das Dehnungsverhalten von Polymeren ist nicht nur von der Frequenz, sondern auch stark von der Temperatur abhängig. Insbesondere sind diese beiden Zusammenhänge verknüpft: Eine Änderung der Temperatur entspricht einer Verschiebung des $\log(G)$ - $\log(\omega)$ -Graphen entlang der Frequenzachse. Man kann also das Verhalten über einen großen Frequenzbereich bestimmen, indem man die Messungen in einem kleineren Frequenzbereich bei verschiedenen Temperaturen überlagert. Dieses Verfahren wird Frequenz-Temperatur-Superposition genannt.

Schwarzl[1] zeigt die zeitabhängige Schernachgiebigkeit $J = G^{-1}$ von Polystyrol für einen weiten Temperaturbereich. Daran sind einige allgemeine Eigenschaften von Polymeren zu erkennen: Bei niedrigen Temperaturen sind Polymere glasig, das heißt sie verhalten sich elastisch wie Hooke'sche Festkörper. Bei hohen Temperaturen verhalten sie sich dagegen wie viskose Flüssigkeiten. Dazwischen im Bereich von 80 °C bis 120 °C zeigt Polystyrol ein zeitabhängiges Verhalten der Scherrate, das dem eines Gummis ähnelt.

4 Technische Hinweise zum Arbeiten mit dem Rheometer

4.1 Probenvorbereitung

Ein Rheometer ist ein mechanisches Spektrometer, also eine Vorrichtung, die zum Anlegen mechanischer Spannungsfelder an die Probe und der Vermessung der deformationsbedingten Antwort dieser in Form von Drehmomenten und Kräften befähigt ist.

Das für die Rheometrie in diesem Versuch eingesetzte Modell ist ein Advanced Rheometric Expansion System (ARES) vom Hersteller *TA Instruments - Waters LLC*. Es verfügt im Wesentlichen über einen Motor zur Ausübung von Drehmomenten und damit Scherspannungen, an den mehrere Werkzeuge für verschiedene Situationen angeschlossen werden können, sowie über Drehmoment- und Normalkraftsensoren, für die bei der Datenaufnahme zwischen verschiedenen Energiewandlern (Transducern) gewählt werden kann. Außerdem lässt sich die Umgebungstemperatur für die Untersuchungen variieren, indem ein Ofen samt Temperatursensoren über die Probenregion gefahren wird. Zu seiner Steuerung ist das Gerät an einen Computer mit der Software *TA-Orchestrator* angeschlossen.

Wichtige Teile des Rheometers (Motor, Transducer) befinden sich auf Luftlagern, deshalb darf nur unter anliegender Druckluft (grüner Bereich an den Armaturen, $p \approx 0,45 \text{ MPa} - 0,55 \text{ MPa}$) an ihm gearbeitet werden. Da der Ofen ebenfalls durch Druckluft betrieben wird, ist bei dessen Einsatz der Druck zu erhöhen.

Warnung: Der Motor des Rheometers ist sehr leistungsfähig. Um Verletzungen und Schäden am Gerät zu vermeiden ist deshalb unbedingt darauf zu achten, dass dieser ausgeschaltet wird, bevor Justierungen vorgenommen werden!

Warnung: Beim Arbeiten mit dem Ofen können hohe Temperaturen erreicht werden. Deshalb ist Vorsicht beim Umgang mit diesem geboten, da sonst Verbrennungsgefahr besteht.

Für das Einspannen von Proben verschiedener Geometrien stehen unterschiedliche Werkzeuge zur Verfügung und sind unten aufgeführt. Allerdings muss nach deren Montage zunächst die folgende (automatische) Abstandskalibrierung durchgeführt werden, bevor die Proben eingesetzt und vermessen werden können:

1. Nach Einsetzen des oberen und unteren Werkzeugs werden beide manuell bis auf einen Abstand einiger Millimeter angenähert.
2. In Orchestrator wird das „Set Gap/Instrument Control Panel“ aufgerufen. Im angezeigten Dialogfenster werden mittels „Offset Torque To Zero“ das vom Motor ausgeübte Drehmoment und „Offset Force To Zero“ die anliegende Normalkraft auf null gesetzt.
3. Mit „Zero Tool“ wird das Gerät die Werkzeuge bis zum Aufeinandertreffen annähern und so den Nullpunkt ihres Abstands automatisch bestimmen. Nach Abschluss der Prozedur ist der Software jeder manuell eingestellte oder übergebene Wert des Abstands (gap) bekannt.

Nach erfolgreicher Kalibrierung verfährt man für die Montage der Proben die jeweiligen Fälle wie folgt; wobei der Transducer mit dem größten Messbereich gewählt werden muss:

- Für Flüssigkeiten werden die Probesteller in Form paralleler Platten (parallel plates) mit einem Durchmesser von $d = 25$ mm bzw. 50 mm verwendet. Nach der Platzierung der Probe auf dem Teller werden sie so nah aneinander gefahren, dass das zu vermessende Material den Spalt gänzlich ausfüllt. Überquellendes Probenmaterial ist mit einem Spatel abzustreifen.
- Die zu vermessenden Feststoffe besitzen quaderförmige Geometrie und erfordern das Werkzeug für die Verdrehung rechtwinkliger Körper (torsion rectangular). Die Länge und Breite der Querschnittfläche muss ausgemessen und der Software übergeben werden. Abhängig von der Probendicke müssen Fixierstücke ausgewählt werden, in welche die Probe möglichst mittig und ohne Spiel eingeklemmt werden kann. Über diese Fixierstücke werden dann Klemmen geschoben, die mit einem Drehmomentschlüssel handfest angezogen werden.

Eventuelle durch das Einsetzen der Probe hervorgerufene Auslenkungen müssen durch nachjustieren der Motornullstellung im Menü „Set Gap/Instrument Control Panel“ kompensiert werden.

Hinweis: Es kommt vor, dass das Rheometer nach einer Messung den letzten Messwert weiterhin anzeigt. Alle Gerätekomponenten befinden sich trotzdem in der korrekten Ausgangsstellung, das heißt es kann eine weitere Messung gestartet werden, ohne dass Justierungen wiederholt werden müssen.

4.2 Überblick über die Verschiedenen Tests

Um einen Test zu starten, wird das Menü „Edit/Start Test“ aufgerufen. Im sich öffnenden Dialogfeld ist die Probengeometrie anzugeben und eventuelle Abmessungen unter „Edit Geometry“ einzutragen. Unter „Test Setup“ ist ein Test auszuwählen, mit „Edit Test“ können jeweils geforderte Parameter übergeben werden. Im Folgenden ist eine Liste der für den Versuch relevanten Testarten aufgeführt:

- **Stress Relaxation:**

Bei diesem Test wird das Vermögen des Materials zur Relaxation nach angewandter mechanischer Deformation untersucht. Eine vorher definierte Auslenkung des Motors wird zum Zeitpunkt $t = 0$ eingestellt und anschließend konstant gehalten. Die dadurch verdrillte Probe wird nun auf einer charakteristischen Zeitskala in Abhängigkeit ihres Fließvermögens in den Grundzustand zurückkehren. Bei Feststoffen ist darauf zu achten, im Bereich linearen Verhaltens zu arbeiten, da die Probe durch zu große Auslenkungen irreparabel beschädigt wird und nicht länger elastisch reagiert.

- **Frequency Sweep:**

Bei diesem Test wird von der Anregung ein Frequenzband durchlaufen, sodass die Probe nacheinander unterschiedlich schnell, aber immer gleich weit ausgelenkt wird. Ihre Antwort lässt sich als Trägheit hinsichtlich der Anwendung von Spannung verstehen, schließlich beschreibt der Elastizitätsmodul genau diese Art von Widerstand.

- **Dynamic Strain Sweep:**

Bei diesem Test ist die Anregungsfrequenz konstant gehalten, aber die maximale Auslenkung variiert. Die Messung gibt damit Aufschluss darüber, wie die Probe auf immer extremere Deformation reagiert, da sich Materialstrukturen im Laufe des Beanspruchungsprozesses auch ändern können. Bei Feststoffen ist darauf zu achten, die Auslenkung nicht bis über den linearen Bereich zu erhöhen, da die Probe dadurch auch irreparabel beschädigt werden kann.

- **Steady Rate Sweep:**

Dieser Test ist nur bei Flüssigkeiten anzuwenden. Die Probe wird einer konstanten Scher-rate ausgesetzt, sodass sich ein konstantes Geschwindigkeitsprofil ausbildet. Das heißt, die Spannung wird hier nicht wieder abgesetzt.

Für weitere Informationen siehe die Betriebsanleitung [2].

5 Kontrollfragen

1. Erläutern Sie die Begriffe *Fluid*, *Festkörper*, *Elastizität*, *Viskosität*.
2. Erläutern Sie die Begriffe *mech. Spannung*, *mech. Deformation*.
3. Wie reagieren elastische Körper auf Deformation? Wie viskose Körper?
4. Was unterscheidet eine lineare Antwort eines Systems von einer nicht-linearen?
5. Was ist Zeit-Temperatur-Superposition? Unter welchen Voraussetzungen ist sie anwendbar?

Literatur

- [1] Friedrich Rudolf Schwarzl. *Polymermechanik*. Springer Berlin Heidelberg, 1990. Kap. 8, 9, 10, 11. DOI: 10.1007/978-3-642-61506-1.
- [2] TA Instruments - Waters LLC. *ARES Rheometer*. Rheometrics Series User Manual. Version Revision J. 2006.
- [3] Gert Strobl. *Physik kondensierter Materie - Kristalle, Flüssigkeiten, Flüssigkristalle und Polymere*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002. Kap. 2.1. DOI: 10.1007/978-3-642-55986-0.