

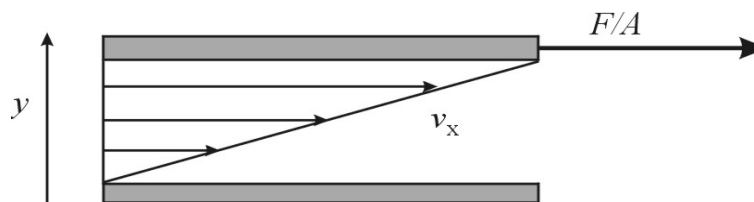
## Einführung in die Polymer- und Kolloidwissenschaften

### 6. Hydrodynamik von Kolloidlösungen (Rheologie)

Zur Messung von Molekulargewichten, Formen und Größen der unterschiedlichen Arten von Kolloiden (Moleküllkolloide, Assoziationskolloide und Dispersionskolloide) werden die gleichen physikalischen Untersuchungsmethoden angewendet. Von den verschiedenen Methoden (Osmometrie, Lichtstreuung, Rheologie, Ultrazentrifugation usw.) greifen wir zwei heraus: Rheologie und Lichtstreuung. Sie basieren auf den speziellen hydrodynamischen und optischen Eigenschaften, die Zweikomponentensysteme mit charakteristischen Partikelgrößen im Nanometerbereich besitzen.

#### Grundlagen der Rheologie

Die zentrale Größe der Rheologie ist die Viskosität. Sie wird üblicherweise als **Scherviskosität** definiert: Befindet sich eine viskosen Flüssigkeit zwischen einer ruhenden und einer mit der Geschwindigkeit  $v_x$  bewegten Platte, so ist die Kraft pro Fläche, die man zum Ziehen der bewegten Platte benötigt, proportional zum Geschwindigkeitsgradienten (der Scherrate).



$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv_x}{dy} = \eta \dot{\gamma}$$

Einheit der Viskosität ist  $1 \text{ Pa s} = 10 \text{ Poise}$ .

Für Lösungen in einem Lösungsmittel mit der Viskosität  $\eta_0$  sind folgende Definitionen gebräuchlich:

**relative Viskosität**  $\eta_{rel} = \eta / \eta_0$

**spezifische Viskosität**  $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_{rel} - 1$

**reduzierte Viskosität** (pro Konzentration  $c$ )  $\eta_r = \eta_{sp} / c$

**Grenzviskosität** (Extrapolation auf kleine Konzentrationen, geringe Scherraten)  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0, \dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta_r$

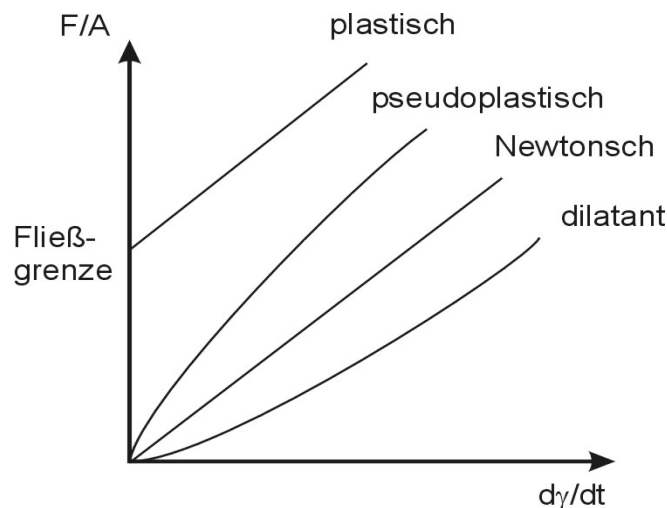
Einfache Flüssigkeiten, bei denen die Viskosität unabhängig von der Scherrate ist, nennt man **Newtonsche Flüssigkeiten**.

#### Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten

Polymer- und Kolloidlösungen sind im allgemeinen nicht-newtonsch, d.h. die Viskosität hängt von der Schergeschwindigkeit ab. Die Begründung liegt in der komplexen Struktur der Materialien, woraus sich auch die Bezeichnung "Strukturviskosität" für Nicht-Newton'sches Verhalten ableitet. Man unterscheidet:

- Flüssigkeiten, deren Viskosität *mit zunehmender Scherrate abnimmt*: **Scherverdünnung, Pseudoplastizität, eigentliche Strukturviskosität**
- Flüssigkeiten, deren Viskosität *mit zunehmender Scherrate zunimmt*: **Scherverdickung, Dilatanz**

Ein besonderer Fall ist die **Bingham-Plastizität**: Hier fängt das Material erst ab einer gewissen Mindestscherspannung an zu fließen.



Zusätzlich kann die Viskosität auch noch von der Zeit abhängen. Hier unterscheidet man:

- Die Viskosität *nimmt bei konstanter Scherrate mit der Zeit ab*: **Thixotropie**
- Die Viskosität *nimmt bei konstanter Scherrate mit der Zeit zu*: **Rheopexie**

Ein Beispiel für eine dilatante Flüssigkeit ist eine Stärkesuspension in Wasser. Bei langsamem Rühren wirkt die Mischung flüssig. Bei schneller Bewegung wird sie fest. Stärke besteht aus dem linearen Polymer Amylose und dem Netzwerk Amylopektin. Bei starken Kräften werden Wassermoleküle zwischen den Polymersträngen verdrängt, und es bilden sich mehr Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten aus. Dadurch steigt die Viskosität.

Dilatant ist auch "Silly Putty", der hüpfende Kitt.

Ein Beispiel für eine thixotrope Flüssigkeit ist Ketchup. Erst durch anhaltendes Schütteln wird Ketchup flüssig. Auch bei Anstrichfarben findet man Strukturviskosität und Thixotropie: Durch Rühren werden sie flüssig, an der Wand verfestigen sie sich, ohne zu tropfen.

Vielleicht ist einigen das "Wunder von Neapel" bekannt. Zweimal im Jahr wird das in einer Phiole aufbewahrte Blut des Stadtpatrons San Gennaro wieder flüssig. Handelt es sich um einen thixotropen oder einen rheopexen Prozess? Zum Nachmachen: 25 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , dazu 10 g  $\text{CaCO}_3$  und 1.7 g  $\text{NaCl}$  ([http://www.cicap.org/en\\_artic/at101014a.htm](http://www.cicap.org/en_artic/at101014a.htm)).

## Viskosimetertypen

Gemessen werden kann die Viskosität in verschiedenen Viskosimetertypen:

### Kapillarviskosimeter (nach Ostwald bzw. nach Ubbelohde)

Kapillarviskosimeter sind nur für Messungen an Newtonschen Flüssigkeiten geeignet. Gemessen wird die Zeit  $t$ , die ein definiertes Flüssigkeitsvolumen  $V$  braucht, um durch eine Kapillare (Radius

$r$ , Länge  $l$ ) mit der Druckdifferenz  $\Delta p$  zu fließen. Sie ist gegeben durch das Hagen-Poiseuille-Gesetz

$$t = \frac{8 \eta l V}{\pi \Delta p r^4} .$$

Das Kapillarviskosimeter wird mit dem reinen Lösungsmittel (Viskosität  $\eta_0$ , Dichte  $\rho_0$ , Durchlaufzeit  $t_0$ ) kalibriert, dann ergibt sich

$$\eta_{rel} = \frac{\rho}{\rho_0} \frac{t}{t_0} .$$

### Kugelfallviskosimeter (nach Höppler)

Beim Kugelfallviskosimeter wird die Fallzeit einer Kugel (Radius  $R$ ) durch das Medium gemessen. Die Kugel bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit  $v$ , wenn die Gravitationskraft

$$G = \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho - \rho_0) g$$

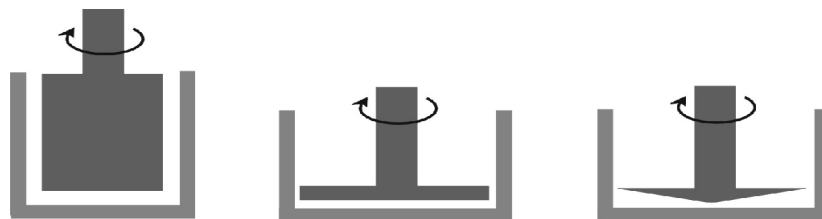
gleich der Stokeschen Reibungskraft

$$F_R = 6 \pi \eta R v$$

ist, woraus sich die Viskosität berechnen läßt.

### Rotationsviskosimeter

Rotationsviskosimeter besitzen im Unterschied zu den bisher genannten Viskosimetertypen den Vorteil, daß auch nicht-newtonsche Flüssigkeiten vermessen werden können. Die Flüssigkeit befindet sich zwischen einer rotierenden und einer festen Platte in zylindersymmetrischer Anordnung. Je nach Ausführung unterscheidet man Zylinder-Zylinder (links), Platte-Platte (Mitte) oder Kegel-Platte-Rotationsviskosimeter (rechts). Gemessen wird das übertragene Drehmoment zwischen beiden Platten in Abhängigkeit von der Drehgeschwindigkeit. Die Kegel-Platte-Anordnung bietet den Vorteil, daß die Schergeschwindigkeit in der Probe konstant, also unabhängig vom Radius ist.



### **Mikroskopische Hydrodynamik**

Die mikroskopische Hydrodynamik betrachtet die Störung der hydrodynamischen Strömung durch den Strömungswiderstand kolloidaler Teilchen. Zusätzlich zur Umleitung von Strömungslinien können Kolloidteilchen rotieren bzw. im Fall von knäueiförmigen Polymeren teilweise durchspült werden. Grundlage ist das bereits oben erwähnte Gesetz von Stokes, daß die Reibungskraft einer Kugel in einer Flüssigkeit beschreibt. Eine wichtige Arbeit war die Dissertation von A. Einstein im Jahre 1905, in der er (nach einigen nachträglichen Korrekturen) für die relative Viskosität in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi_2$  eines gelösten Teilchens folgende Formel herleitete:

$$\eta_{rel} = 1 + 2.5 \phi_2 + \dots ,$$

und zwar unabhängig von der Größe der Teilchen (!). Mit Hilfe eines Ausdrucks für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}$$

gelang es Einstein dabei, den hydrodynamischen Radius von Molekülen zu berechnen und damit eine Aussage über die Größenordnung von Molekülen zu erhalten (Titel der Dissertation: "Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen").

In der modernen Rheologie an Polymeren kann man jedoch die Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften vom Molekulargewicht in ein Skalengesetz fassen, wozu man die Grenzviskosität, heranzieht, also die Extrapolation zu kleinen Molenbrüchen. Die bekannte Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung lautet

$$[\eta] = K M^\alpha,$$

wobei der Exponent abhängig von der Teilchengestalt ist:

$\alpha=0$  : Kugel

$\alpha=0.5$  : Gauß-Knäuel, nicht frei durchspült

$\alpha=1$  : Gauß-Knäuel, frei durchspült

$\alpha=2$  : Stäbchen

Für Kugeln ergibt sich immer noch die Unabhängigkeit vom Molekulargewicht.

Auf diese Weise läßt sich nun experimentell durch Auftragung der Grenzviskosität gegen das Molekulargewicht die Gestalt von Kolloidpartikeln bestimmen. Andererseits ist die Viskosimetrie auch eine praktische Methode, um Molekulargewichte im Vergleich zu Kalibrierstandards zu bestimmen.