

Untersuchung der Bildung, des Wachstums und der Bewegung von Tropfen aus komplexen Flüssigkeiten

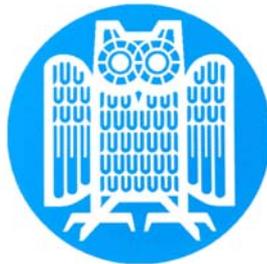
Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
-Physik und Mechatronik-
der Universität des Saarlandes

von

Stephan Erwin Gier

Saarbrücken

2010



Tag des Kolloquiums: 28.04.2010

Dekan: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. C. Becher

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. R. Pelster

Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. C. Wagner

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. R. Seemann

Akademischer Mitarbeiter: Dr. rer. nat. H. Wolf

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Polymerlösungen unter dem Einfluss von Dehnungsströmungen bei der Bildung, dem Wachstum und der Bewegung von Tropfen untersucht. Es wurde ein Zusammenhang in Form eines Skalengesetzes zwischen dem ersten Normalspannungskoeffizienten, den man aus Schermessungen (Rheometer) erhält, und der Relaxationszeit, die in Dehnungsmessungen (CaBER) bestimmt wird, gefunden; dieser Zusammenhang konnte mit einem einfachen Modell nachgewiesen werden. Für die Tropfen, die auf dem Filament einer Polymerlösung im Verlauf des Ausdünnens entstehen, konnte gezeigt werden, dass es sehr wohl Unterschiede bei deren Bildung und Wachstum gibt. Hierfür wurden verschiedene Mechanismen postuliert. Weiterhin wurde das Strömungsprofil in einem sich verjüngenden Filament visualisiert und charakterisiert. Dabei hat sich gezeigt, dass sich das Profil im Laufe der Zeit qualitativ ändert, aber am Ende der Messung dem einer Dehnungsströmung entspricht. Darüber hinaus wurde das Verhalten von kleinen Tropfen, die in Kontakt mit ruhenden und bewegten flüssigen Oberflächen gebracht werden, analysiert. Es zeigte sich ein signifikanter Unterschied zwischen Newtonschen und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten.

Abstract

In the present work, the behaviour of polymer solutions was investigated in elongational flows at the formation, the growth and the movement of drops. A relationship in terms of a scaling law between the first normal stress difference received from shear measurements (rheometer) and the relaxation time determined by elongational measurements (CaBER) was found; this relationship could be proved by a simple model. For the droplets emerging from the filament of a polymer solution during thinning differences in formation and growth could be shown. For this, different mechanisms were postulated. Moreover, the flow profile in a thinning filament was visualized and characterized. Here, it was shown that the profile qualitatively changes in the course of time but at the end of measurement, it corresponds to that of an elongational flow. Furthermore the behaviour of small droplets which are brought into contact with stationary and moving liquid surfaces was analyzed. A significant difference between Newtonian and non-Newtonian liquids was shown.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Bekannte Effekte und Phänomene komplexer Flüssigkeiten	1
1.2	Tropfen in Natur und Technik	4
1.3	Gliederung der Arbeit	6
2	Theorie	8
2.1	Newtonsche Flüssigkeiten	8
2.1.1	Die Navier-Stokes-Gleichung für Newtonsche Flüssigkeiten . .	10
2.2	Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten	13
2.2.1	Polymere	15
2.2.2	Mikroskopische und makroskopische Polymermodelle	17
2.3	Dehnungsströmung - Wirkung auf Polymere	24
2.3.1	Einschnüren einer kapillaren Brücke oder Fallen eines Tropfens	25
2.3.2	Die scheinbare Dehnungsviskosität	29
2.4	Die Rayleigh-Plateau Instabilität	31
2.4.1	Die „beads-on-a-string“-Struktur - wie Perlen auf einer Schnur	35
2.5	Visualisierung des Strömungsprofils	37
2.5.1	Fluoreszenz	38
2.5.2	Particle Imaging Velocimetry (PIV)	39
2.5.3	Particle Tracking Velocimetry (PTV)	42
3	Literaturüberblick und Stand der Forschung	44
4	Experimentelle Aufbauten und Probensubstanzen	51
4.1	Das CaBER-Experiment - Einschnüren einer kapillaren Brücke	51
4.1.1	Kamera	53
4.1.2	Optik	54
4.1.3	Laser	58
4.2	Rheometer	61
4.3	Verwendete Polymere und Polymerlösungen	63
4.3.1	Verwendete Polymere	63
4.3.2	Herstellung und Charakterisierung der Polymerlösungen . . .	64
5	Vergleich Normalspannung - Relaxationszeit	66
5.1	Dehnungsströmung im CaBER	67
5.2	Scherströmung im Rheometer	72
5.3	Vergleich der Ergebnisse	78
5.4	Zusammenfassung	81

6 Die „beads-on-a-string“-Struktur	83
6.1 Anwachsen einzelner Tropfen	86
6.1.1 Tropfen am unteren Rand oder in der Mitte des Filaments	87
6.1.2 Tropfen am oberen Rand des Filaments	90
6.2 Kollektives Anwachsen mehrerer Tropfen	92
6.3 Diskussion	97
6.4 Zusammenfassung	100
7 Das Strömungsprofil in einem sich verjüngenden Filament	102
7.1 PIV-Analyse	104
7.2 PTV-Analyse	109
7.3 Diskussion	112
7.4 Zusammenfassung	113
8 Hüpfende Tropfen und partielle Koaleszenz	115
8.1 Theoretische Einführung	115
8.1.1 Verhalten von flüssigen Tropfen auf einer festen Oberfläche	116
8.1.2 Verhalten von flüssigen Tropfen auf einer flüssigen Oberfläche	117
8.2 Stand der Forschung	123
8.3 Experimenteller Aufbau	124
8.4 Messungen und Ergebnisse	125
8.4.1 Partielle Koaleszenz	125
8.4.2 Hüpfende Tropfen	127
8.5 Erklärung der Ergebnisse	143
8.6 Diskussion	148
8.7 Zusammenfassung	151
9 Zusammenfassung und Ausblick	153
Abbildungsverzeichnis	156
Tabellenverzeichnis	163
Literaturverzeichnis	164
Danksagung	171
Eidesstattliche Versicherung	172

1 Einleitung und Motivation

Komplexe Flüssigkeiten spielen eine tragende Rolle in unserem täglichen Leben; sie treten sowohl in der Natur (z. B. Blut, Speichel, Spinnenseide,...), als auch in verschiedenen Zweigen der Industrie (z. B. Lebensmittel, Farben, Pestizide,...) auf. Sie stellen heutzutage die wichtigsten Flüssigkeiten in Grundlagenforschung sowie industrieller Anwendung und Produktion dar. Für die Forschung steht dabei das Interesse am Verständnis der verschiedenen vorkommenden Effekte und Phänomene im Vordergrund. In der Industrie sind besonders die Fertigungsprozesse, in denen komplexe Flüssigkeiten eine Rolle spielen, sowie die dabei auftretenden Probleme bzw. Schwierigkeiten von Bedeutung. Da die meisten Produktions- bzw. Fertigungsprozesse Dehnungsströmungen beinhalten, und dieser Strömungstyp bei komplexen Flüssigkeiten zahlreiche Effekte induziert, ist auch die genaue Charakterisierung des Verhaltens komplexer Flüssigkeiten unter dem Einfluss einer Dehnungsströmung für die Wissenschaft und die Industrie von besonderem Interesse.

Die Bildung und das Wachstum von Tropfen sowie deren Bewegung sind Phänomene, die sowohl im täglichen Leben als auch in Technologie und Wissenschaft regelmäßig und in großer Zahl auftreten. Das Interesse daran ist in den letzten Jahren stetig gewachsen, da Tropfenbildung und -wachstum genauso wie die Bewegung von Tropfen besonders in der Nähe von festen und flüssigen Oberflächen eine große technologische Bedeutung besitzen. Darüber hinaus konnten auch in der Grundlagenforschung bei der Erforschung dieser klassischen Probleme mit Hilfe der modernen Theorie der nichtlinearen Phänomene Erfolge erzielt werden. Eine zentrale Veröffentlichung bezüglich der Bildung von Tropfen ist der Übersichtsartikel von Eggers [1].

1.1 Bekannte Effekte und Phänomene komplexer Flüssigkeiten

Komplexe Flüssigkeiten zeigen eine Vielzahl interessanter und verglichen mit einfachen Flüssigkeiten auch außergewöhnlicher Effekte und Phänomene.

So können zum Beispiel Scherverdünnung, die Abnahme der Viskosität mit wachsender Scherrate, oder das Gegenteil, Scherverdickung, also die Zunahme der Viskosität mit wachsender Scherrate, auftreten; für einfache Flüssigkeiten ist die Viskosität eine Konstante und somit keine Funktion der Scherrate.

Scherverdünnung kann man bei Ketchup, Mayonnaise oder auch Joghurt beobachten. Je kräftiger man schüttelt bzw. rührt, desto leichter fließt das „Material“. Auch Blut ist scherverdünnend, wodurch das Fließen durch dünnste Kapillaren im Körper überhaupt erst möglich wird.

Umgekehrt zeigt eine Lösung aus Kartoffelstärke und Wasser (mit hohem Kartoffelstärke-Anteil) Scherverdickung. Je stärker man diese Lösung rührt, desto größer wird die Viskosität der Flüssigkeit. Prinzipiell ist es sogar möglich auf einer solchen

Lösung zu laufen, wenn man nur schnell genug ist.

Ein weiteres bekanntes Phänomen, das bei komplexen Flüssigkeiten vorkommt, ist der so genannte Weissenberg-Effekt (siehe Abbildung 1.1).

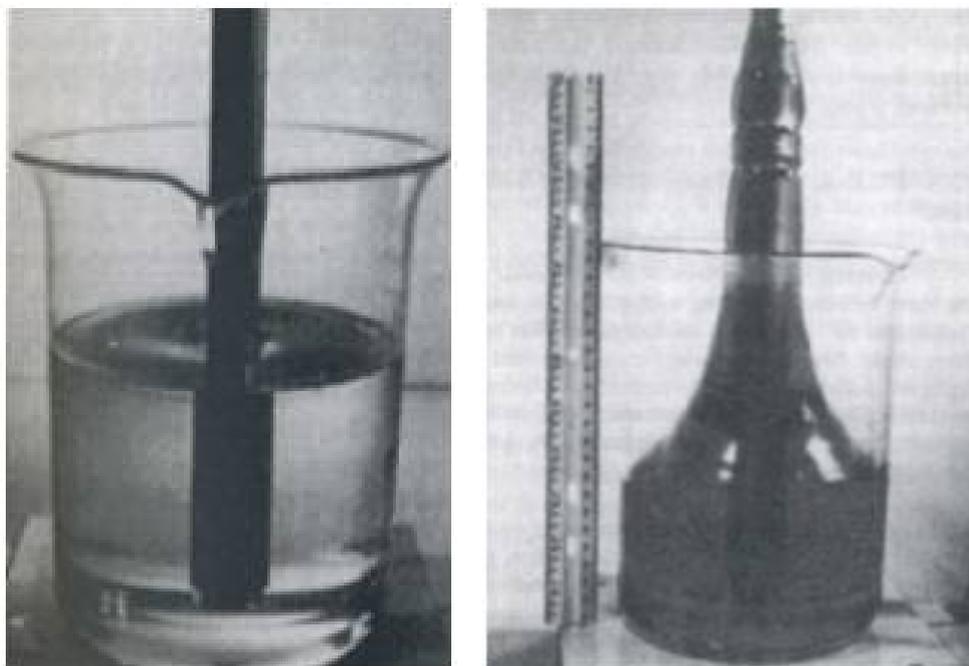


Abbildung 1.1: Rotierender Stab in einer Newtonschen Flüssigkeit (links) und in einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit (rechts). Bilder entnommen aus [2].

Er tritt unter anderem beim Teigrühren auf. Hier „klettert“ der Teig sozusagen an den Knethaken des Rührgeräts hoch (daher auch der englische Begriff „rod climbing effect“ für dieses Phänomen). Bei einer einfachen oder Newtonschen Flüssigkeit wie Wasser passiert genau das Gegenteil: die Flüssigkeit wird beim Rühren durch die Fliehkräfte nach außen (an den Gefäßrand) gedrückt.

Weiterhin zeigen Polymerlösungen, wenn sie aus einer schmalen Düse austreten, den so genannten Die-Swell-Effekt (siehe Abbildung 1.2). Der Flüssigkeitsstrahl weitet sich direkt nach dem Ausströmen auf einen Durchmesser, der den der Düse deutlich übersteigt, aus. Da das an den elastischen Eigenschaften der Polymeren in der Lösung liegt, tritt dieser Effekt für Newtonsche Flüssigkeiten ebenfalls nicht auf.

Darüber hinaus kann man bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten auch den so genannten „tubeless siphon“ beobachten (siehe Abbildung 1.3).

Dieser tritt auf, wenn man einen Becher, der mit einer komplexen Flüssigkeit gefüllt ist, durch Neigen entleert, oder aber wenn man die Flüssigkeit durch einen Schlauch aus dem Becher saugt. Im ersten Fall fließt die Flüssigkeit auch dann noch weiter, wenn der Becher schon nicht mehr geneigt ist; die bereits ausgeflossenen Flüssigkeit zieht quasi die sich noch im Becher befindende hinter sich her, bis der Becher leer ist. Versucht man dasselbe zum Beispiel mit Wasser, so endet das Ausströmen, wenn

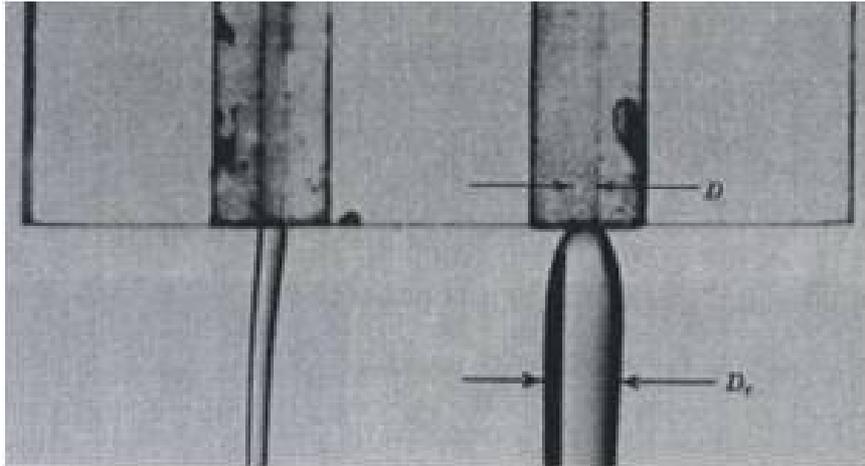


Abbildung 1.2: Verhalten einer Flüssigkeit beim Austritt aus einer schmalen Düse. Gezeigt sind eine Newtonsche Flüssigkeit (links) und eine nicht-Newtonsche Flüssigkeit (rechts). Bild entnommen aus [2].

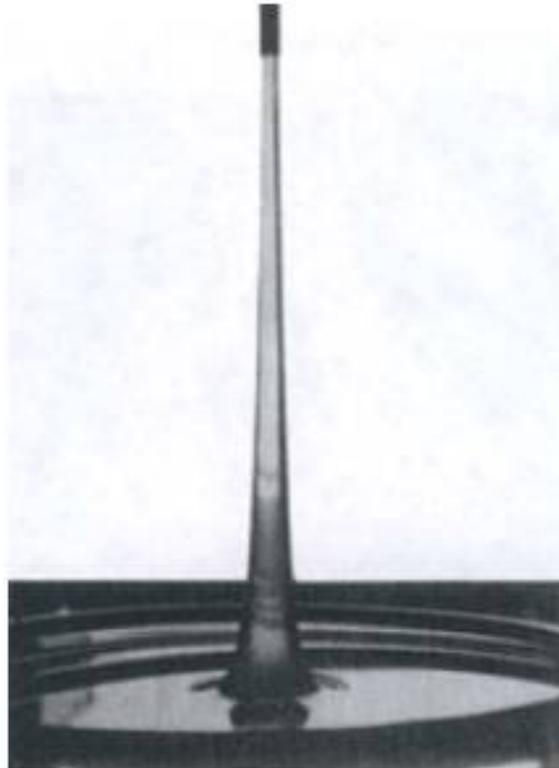


Abbildung 1.3: „Tubeless siphon“-Effekt einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit. Bild entnommen aus [2].

man den Becher wieder aufrichtet. Im zweiten Fall bildet sich nach dem Herausziehen des Schlauchs aus der Flüssigkeit ein Brücke zwischen Schlauch und Reservoir,

durch die die Flüssigkeit auch gegen die Schwerkraft weiter abgesaugt werden kann. Für Newtonsche Flüssigkeiten reißt diese Brücke direkt nach dem Anheben aus dem Flüssigkeitsreservoir ab, und die umgebende Luft strömt in den Schlauch.

All diese Effekte und Phänomene können mathematisch auf Nichtlinearitäten der zugrunde liegenden Modelle und Gleichungen, die komplexe Flüssigkeiten beschreiben, zurückgeführt werden.

1.2 Tropfen in Natur und Technik

Die wohl bekanntesten Tropfen sind Regentropfen. Ihre typische Form nehmen sie aufgrund des Zusammenspiels zwischen der Oberflächenspannung des Wassers und der Schwerkraft an (siehe dazu auch die aktuelle Veröffentlichung von Villermaux & Bossa [3]). Bleibt der Regen aus, so führt man Pflanzen in Gärten (oder auch in der Landwirtschaft) Wasser beispielsweise durch Rasensprenger zu. Hierbei imitiert man die Regentropfen dadurch, dass man Wasserfontänen in die Luft schießt, die aufgrund der Oberflächenspannung wieder in Tropfen zerfallen.

Ganz ähnlich funktioniert auch ein Zerstäuber für Parfüm. Betrachtet man die Duftwolke in starker Vergrößerung, so stellt man fest, dass auch diese aus Tausenden mikroskopisch kleiner Tröpfchen besteht.

Wenn man einen Wasserhahn so wenig aufdreht, dass sich nur ein dünner Strahl bildet, zerfällt dieser Strahl in einzelne Tropfen, bevor er den Boden des Waschbeckens erreicht hat. Dieses wohl bekannte Phänomen kommt aufgrund der Rayleigh-Plateau Instabilität zustande. Die Tropfen bilden sich, da sie im Vergleich zum zylindrischen Strahl bei konstantem Volumen die kleinere Oberfläche haben (mehr dazu in Abschnitt 2.4 und in Kapitel 6).

Aber auch in Kontakt mit Oberflächen offenbaren Tropfen interessante Phänomene. Trifft beispielsweise ein Wassertropfen auf eine Oberfläche, so können sich je nach Art dieser Oberfläche verschiedene Szenarien ergeben.

Setzt man einen Tropfen behutsam auf eine Flüssigkeit, so sinkt er in diese ein. Dies kann aber eine gewisse Zeit dauern, da sich zwischen dem Tropfen und der Oberfläche ein Luftfilm befindet, der erst entweichen muss (mehr dazu in Kapitel 8).

Was passiert, wenn ein Tropfen einer einfachen Flüssigkeit mit einer höheren Geschwindigkeit auf eine Oberfläche derselben Flüssigkeit fällt, zeigte eine Kaffeewerbung in den 1990ern sehr anschaulich. Dort traf nämlich der letzte Tropfen Kaffee auf eine bereits gefüllte Tasse. Dabei spritzte die Flüssigkeit in Form einer Krone auf. (In der Werbung wurde dies dann mit dem Markenzeichen des Herstellers, welches zufälligerweise auch eine Krone ist, überlagert.)

Die typischen „Spritzer“ bilden sich selbstverständlich auch, wenn ein festes Objekt mit der entsprechenden Geschwindigkeit auf eine flüssige Oberfläche trifft; auch hierbei entstehen Tropfen - ein Phänomen, das zum Beispiel aus dem Schwimmbad wohl bekannt ist.

Bringt man eine Flüssigkeit vorsichtig in Kontakt mit festen Oberflächen, so bildet sie aufgrund der Oberflächenspannung auch dort Tropfen, die fortan an dieser

(mehr oder weniger) haften. Ein besonders anschauliches und schönes Beispiel sind hierbei Tautropfen, die an einem Herbstmorgen auf einem Spinnennetz sitzen (siehe Abbildung 1.4).



Abbildung 1.4: Tautropfen auf einem Spinnennetz (Herbst 2009).

Fällt nun ein Tropfen aus größerer Höhe auf eine feste Oberfläche, so zerspringt der Tropfen beim Aufprall. Je nach Beschaffenheit der Oberfläche kann der Tropfen dabei auch Material abtragen.

In der Technik sind Tropfen jedoch nicht immer erwünscht. So stören sekundäre Tropfen beispielsweise ein sauberes Druckbild bei Tintenstrahldruckern. Auch wenn die Tintenmenge für den entsprechenden Druck genau bemessen ist, kann sich jedoch noch ein Tropfen an der Düse, aus der die Tinte kam, bilden und sich von ihr lösen. Dadurch erscheint das Druckergebnis „verspritzt“.

Ein anderes Beispiel hierfür tritt beim Kühlen von heißen Materialien mit Flüssigkeiten der so genannte Leidenfrost-Effekt (benannt nach seinem Entdecker Johann Gottlob Leidenfrost) auf. Die Flüssigkeit bildet an der Oberfläche wiederum aufgrund der Oberflächenspannung Tropfen. Zwischen diesen Tropfen und der heißen Oberfläche entsteht hierbei aber durch die Verdampfung der Flüssigkeit ein Dampffilm, der verhindert, dass beide in Kontakt kommen. Dadurch schweben die Tropfen sozusagen. Das führt dazu, dass die Oberfläche nicht weiter abkühlen kann.

1.3 Gliederung der Arbeit

Die hier vorliegende Arbeit besteht aus zehn Kapiteln, die sich folgendermaßen gliedern:

Das **erste Kapitel** stellt eine Einleitung für diese Arbeit dar. Es soll auch anhand bekannter Beispiele im Zusammenhang mit komplexen Flüssigkeiten und Tropfenbildungsprozessen in die Thematik einführen. Darüber hinaus enthält es diese Gliederung.

Im **zweiten Kapitel** folgen die theoretischen Grundlagen. Zunächst werden Newtonsche Flüssigkeiten behandelt, wobei auch die Navier-Stokes-Gleichung hergeleitet wird. Anschließend werden das Verhalten und die Eigenschaften nicht-Newtonscher Flüssigkeiten beschrieben. In diesem Zusammenhang werden auch mehrere Polymermodelle eingeführt und erklärt. Danach wird das Verhalten von Polymeren in Dehnungsströmungen, die für diese Arbeit von zentraler Bedeutung sind, erläutert. Daran schließt direkt die Beschreibung der Rayleigh-Plateau Instabilität an. Den Abschluss dieses Kapitels bilden die Techniken zur Visualisierung eines Strömungsprofils („Particle Imaging Velocimetry“ und „Particle Tracking Velocimetry“).

Das **dritte Kapitel** gibt einen Überblick über die wichtigsten, mit dieser Arbeit im Zusammenhang stehenden Veröffentlichungen. Es enthält neben grundlegenden Arbeiten auf den einzelnen Gebieten auch Arbeiten, die in Teilen vergleichbare Ergebnisse erzielt haben. Durch Letztere wird auch der aktuelle Stand der Forschung auf dem jeweiligen Gebiet verdeutlicht.

Der Aufbau des CaBER-Experiments („Capillary Breakup Extensional Rheometer“) mit allen seinen Komponenten wird im **vierten Kapitel** detailliert beschrieben und erklärt. Darüber hinaus findet sich hier eine kurze Beschreibung des Rheometers. Für beide Aufbauten wird auch jeweils die prinzipielle Durchführung eines Experiments dargestellt. Des Weiteren werden in diesem Kapitel die verwendeten Polymere vorgestellt, und es wird gezeigt, wie die zu untersuchenden Polymerlösungen hergestellt werden. Außerdem werden übliche Möglichkeiten der Probencharakterisierung von Polymerlösungen beschrieben. Damit liefert dieses Kapitel auch eine direkte Überleitung zum folgenden.

Das **fünfte Kapitel** beschreibt den Zusammenhang zwischen der ersten Normalspannungsdifferenz, die man aus Rheometermessungen erhält, und der Relaxationszeit der Polymerlösungen, die durch CaBER-Experimente bestimmt wird. Hier wird also eine Verbindung zwischen Messungen an Polymerlösungen in Scher- und Dehnungsströmung hergestellt. Der Zusammenhang zwischen den beiden Parametern der Polymerlösungen wird dabei zunächst experimentell bestimmt und dann anhand eines einfachen Modells erklärt.

Im **sechsten Kapitel** werden die Ergebnisse bezüglich der Untersuchung der „beads-on-a-string“-Struktur zusammengetragen. Dabei geht es sowohl um die Entwicklung einzelner Tropfen im Laufe der Zeit, also um ihr Wachstum, als auch um das Verhalten mehrerer Tropfen, die erst die eigentliche „beads-on-a-string“-Struktur bilden. Es wird gezeigt, dass verschiedene Tropfen bzw. Tropfengruppen auf unterschiedliche Weise anwachsen. Das jeweilige Verhalten wird mit Hilfe einfacher mathematischer Modelle bzw. Überlegungen erklärt.

Das **siebte Kapitel** beinhaltet die Analyse des Strömungsprofils in einem sich verjüngenden Filament. Hier werden mit Hilfe von „Particle Imaging Velocimetry“ (PIV) und „Particle Tracking Velocimetry“ (PTV) Fluoreszenzmessungen an Flüssigkeitsbrücken aus Polymerlösungen ausgewertet.

Im **achten Kapitel** werden die Messungen und Ergebnisse zur Untersuchung hüpfender Tropfen und der Koaleszenz von Tropfen mit einem flüssigen Bad dargestellt. Da sowohl die Theorie als auch der Aufbau von den vorangegangenen Experimenten abweichen, wird beides hier gesondert beschrieben.

Das **neunte Kapitel** fasst die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit noch einmal zusammen und gibt einen Ausblick auf das, was auf diesem Gebiet in Zukunft noch getan werden kann.

Im Anschluss daran folgen noch ein Abbildungs-, Tabellen- und Literaturverzeichnis, sowie die Danksagung und die eidesstattliche Versicherung.

2 Theorie

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen behandelt, die für diese Arbeit von Bedeutung sind. Zunächst wird auf Newtonsche Flüssigkeiten eingegangen (Abschnitt 2.1). Dabei wird auch die Navier-Stokes-Gleichung hergeleitet; mit ihrer Hilfe kann man (zusammen mit den entsprechenden Randbedingungen) Strömungen Newtonscher Flüssigkeiten beschreiben.

Im Anschluss daran werden nicht-Newtonsche Flüssigkeiten eingeführt und ihre Eigenschaften sowie die Unterschiede zu Newtonschen Flüssigkeiten beschrieben (Abschnitt 2.2). Da auch Polymerlösungen, die für diese Arbeit große Bedeutung haben, nicht-Newtonsche Fluide sind, wird hier auch auf die wesentlichen mikroskopischen und makroskopischen Polymermodelle eingegangen.

Danach wird der Einfluss von Dehnungsströmungen auf die Polymere näher erläutert (Abschnitt 2.3). Als Beispiel für eine Dehnungsströmung wird in dieser Arbeit das Einschnüren einer kapillaren Brücke genutzt.

Im Verlauf dieses Einschnürens tritt eine besondere Struktur („beads-on-a-string“) auf. Da die Rayleigh-Plateau Instabilität dieser Struktur zugrunde liegt, wird deren Ursprung hier erklärt und mathematisch hergeleitet (Abschnitt 2.4).

Zum Abschluss des Kapitels wird die Visualisierung des sich beim kapillaren Einschnüren ausbildenden Strömungsprofils theoretisch beschrieben (Abschnitt 2.5). Dabei werden besonders die Analysemethoden der „Particle Imaging Velocimetry“ (PIV) und der „Particle Tracking Velocimetry“ (PTV) herausgestellt.

2.1 Newtonsche Flüssigkeiten

Die Materie wird anhand ihrer Aggregatzustände in Festkörper, Flüssigkeiten und Gase unterteilt. Festkörper unterscheiden sich von den anderen beiden Aggregatzuständen dadurch, dass sie eine Formelastizität besitzen; sie haben einen nicht-verschwindenden Elastizitätsmodul. Gase sind im Gegensatz zu Flüssigkeiten kompressibel, das heißt, sie können in großem Umfang expandiert und komprimiert werden. Diese Tatsache ermöglicht es ihnen, jedes ihnen zur Verfügung gestellte Volumen auszufüllen. In Festkörpern sind die einzelnen Moleküle stark aneinander gebunden. Für Flüssigkeiten nimmt diese Bindungsstärke deutlich ab, und für Gase ist sie nur noch sehr schwach.

Übt man auf einen Festkörper eine Kraft aus, so reagiert er, wenn die Kraft nicht zu groß ist, elastisch. Das heißt, dass eine Verformung wieder komplett zurückgeht, wenn die Kraft nicht mehr wirkt. Bei größeren Kräften wird der Körper plastisch verformt; auch nach dem Ende der Krafteinwirkung bleibt zumindest ein Teil der Verformung erhalten. Im Jahre 1678 konnte Sir Robert Hooke [4] als Erster die elastische Verformung in Zusammenhang zur wirkenden Kraft setzen. Er zeigte, dass

für nicht zu große Kräfte, die tangential auf einen Festkörper wirken, die Scherung des Festkörpers linear von der Kraft abhängt. Genauer gesagt formulierte er den Zusammenhang zwischen der tangential an den Festkörper angreifenden Spannung τ , die als Quotient aus der wirkenden Kraft und der Fläche, auf die die Kraft ausgeübt wird, definiert ist, und der Scherung γ des Festkörpers:

$$\tau = G \cdot \gamma. \quad (2.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor G ist der Elastizitätsmodul des Festkörpers. Für große Kräfte wird der Festkörper wie erwähnt plastisch verformt; der Zusammenhang zwischen Spannung und Scherung ist dann nicht länger linear, sondern kann eine komplizierte mathematische Form annehmen.

Im Jahre 1687 konnte Sir Isaac Newton [5] einen ähnlichen Zusammenhang für viskose Flüssigkeiten aufstellen. Wirkt auf eine ideale, nicht-viskose Flüssigkeit eine Kraft tangential zur Oberfläche, so bewegt sich die Flüssigkeit entlang der Richtung der Kraft. Für viskose Flüssigkeiten ist diese Bewegung nicht homogen; das heißt mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche wird die Geschwindigkeit der Flüssigkeit immer kleiner. Nimmt man an, dass die Kraft und damit die Geschwindigkeit in x-Richtung wirkt, so bildet sich ein Geschwindigkeitsgradient in y-Richtung aus. Er ist definiert als:

$$\frac{dv_x}{dy}. \quad (2.2)$$

Der Geschwindigkeitsgradient entsteht aufgrund der inneren Reibung der Flüssigkeit. Man kann sich eine Flüssigkeit aus einzelnen Molekülschichten aufgebaut vorstellen. Wirkt eine tangentielle Kraft auf die Flüssigkeit, gleiten diese Schichten aneinander vorbei, wobei eine gewisse Reibung auftritt. In Anlehnung an den elastischen oder Hookeschen Festkörper kann man den Geschwindigkeitsgradienten auch schreiben als:

$$\frac{dv_x}{dy} = \frac{d}{dy} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}. \quad (2.3)$$

Dabei ist $\dot{\gamma}$ die Scherrate oder die Schergeschwindigkeit. Die auf eine Flüssigkeit einwirkende Tangentialspannung τ ist nun proportional zur Scherrate $\dot{\gamma}$:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}. \quad (2.4)$$

Dabei ist die Proportionalitätskonstante η die so genannte (Scher-)Viskosität. Sie ist ein Maß für die Zähigkeit der Flüssigkeit. Flüssigkeiten, für die diese lineare Relation gilt, und deren Viskosität konstant ist, werden auch als einfache oder Newtonsche Flüssigkeiten bezeichnet; gilt obiger Zusammenhang mit konstantem η nicht, so spricht man von komplexen oder nicht-Newtonschen Flüssigkeiten. Auf diese wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit (siehe Abschnitt 2.2) noch genauer eingegangen.

2.1.1 Die Navier-Stokes-Gleichung für Newtonsche Flüssigkeiten

Um die Strömung einer Newtonschen Flüssigkeit vollends charakterisieren zu können, muss man ihre Bewegungsgleichung aufstellen. Dies geschieht ganz analog zum mechanischen Fall mit Hilfe des 2. Newtonschen Axiom, welches die einwirkenden Kräfte in Beziehung zur zeitlichen Änderung des Impulses setzt. Für Flüssigkeiten ist dieses Problem jedoch etwas komplizierter, da es sich bei einer Flüssigkeit um ein Kontinuum, also sehr viele Massepunkte handelt, und da man bei der Kräftebilanz den Spannungstensor zu berücksichtigen hat. Explizit schreibt sich dieser Spannungstensor als:

$$\tau'_{ij} = \begin{pmatrix} \tau'_{xx} & \tau'_{xy} & \tau'_{xz} \\ \tau'_{yx} & \tau'_{yy} & \tau'_{yz} \\ \tau'_{zx} & \tau'_{zy} & \tau'_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Der erste Index gibt hierbei die Richtung der wirkenden Kraft an, während der zweite Index für die Richtung der Normalen zu der Fläche, auf die die Kraft wirkt, steht (siehe auch Abbildung 2.1). Die Diagonalelemente des Spannungstensor sind also die so genannten Normalspannungen, die parallel zur Flächennormale und somit senkrecht zur Fläche selbst wirken.

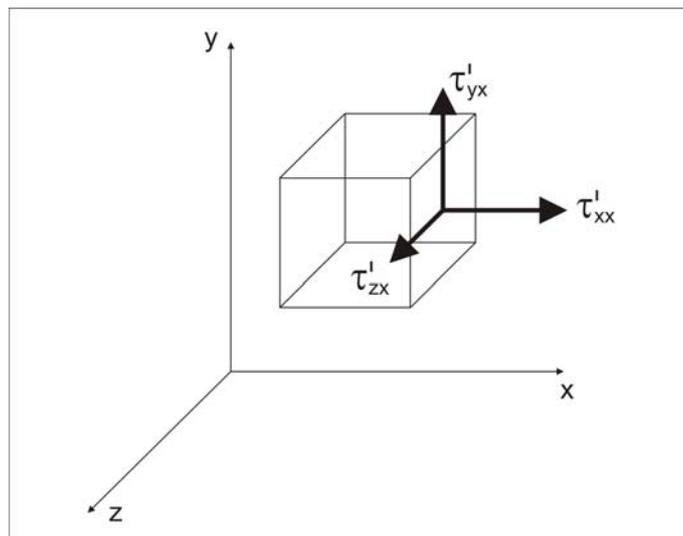


Abbildung 2.1: Skizze zum Spannungstensor: abgebildet sind die Komponenten τ'_{xx} , τ'_{yx} und τ'_{zx} , die alle auf die Fläche, deren Normale parallel zur x-Achse steht, wirken. τ'_{xx} ist eine Normalspannung; τ'_{yx} und τ'_{zx} sind Tangentialspannungen.

Man kann den Spannungstensor zerlegen, indem man den Anteil des hydrostatischen Drucks explizit herausnimmt. Dieser wirkt als einziger in einer ruhender Flüssigkeit. Da der Druck eine Normalkraft pro Fläche ist, wirkt er immer entlang der Normalen dieser Fläche, also senkrecht zur Fläche selbst. Daher stehen die Druckkomponenten nur auf der Hauptdiagonalen des Tensors. Des Weiteren sind alle drei Komponenten

gleich groß, da der Druck richtungsunabhängig ist. Somit ergibt sich die Zerlegung [6]:

$$\tau'_{ij} = \tau_{ij} - p\delta_{ij}. \quad (2.6)$$

p ist hier der Druck und δ_{ij} das so genannte Kronecker-Delta ($\delta_{ij}=1$ für $i = j$, $\delta_{ij}=0$ für $i \neq j$). Das negative Vorzeichen in Gleichung 2.6 zeigt, dass eine ruhende Flüssigkeit in der Regel komprimiert wird. Den Tensor τ_{ij} bezeichnet man als viskosen Spannungstensor; er ist symmetrisch: $\tau_{ij}=\tau_{ji}$.

Für Newtonsche Flüssigkeiten kann man den viskosen Spannungstensor schreiben als [6]:

$$\tau_{ij} = \eta \left(2e_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij}e_{uu} \right) + \zeta\delta_{ij}e_{uu} \quad (2.7)$$

mit dem symmetrischen Tensor

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

Dabei ist η wiederum die Scherviskosität. ζ wird als zweite oder auch als Bulk-Viskosität bezeichnet. Sie steht im Zusammenhang mit Veränderungen des Flüssigkeitsvolumens aufgrund von Kompressionseffekten. Für inkompressible Flüssigkeiten ist $\zeta=0$; Gleichung 2.7 reduziert sich in diesem Fall auf:

$$\tau_{ij} = 2\eta e_{ij}.$$

Um die Bewegungsgleichung für eine Flüssigkeit aufzustellen, geht man von dem 2.Newtonschen Gesetz aus; dieses gibt die Beziehung zwischen der Vektorsumme der Kräfte und der zeitlichen Änderung des Impulses in einem Flüssigkeitsvolumen V an [6]:

$$\frac{d}{dt} \iiint_V \rho \vec{v} dV = \iiint_V \rho \vec{f} dV + \iint_S \underline{\tau}' \cdot \vec{n} dS. \quad (2.8)$$

Dabei sind dV ein differentielles Volumen einer kleinen Flüssigkeitsmenge und dS ein Oberflächenelement der geschlossenen Oberfläche S , die das Volumen V berandet. \vec{f} ist eine ganz allgemeine Volumenkraft pro Einheitsmasse; dies könnte zum Beispiel die Schwerkraft oder eine elektrostatische Kraft in einer geladenen Flüssigkeit sein. $\underline{\tau}'$ ist der Tensor aller (Druck- und Viskositäts-)Kräfte, die auf dS einwirken. Da sich die Dichte ρ der Flüssigkeit im Laufe der Zeit nicht ändert, ist $d\rho/dt = 0$. Man muss in Gleichung 2.8 also nur noch die Geschwindigkeit nach der Zeit ableiten. Darüber hinaus ist auch das Volumenelement dV zeitunabhängig, so dass die Masse ρdV eines kleinen Flüssigkeitselements ebenfalls zeitlich konstant ist. Somit gilt:

$$\frac{d}{dt} \iiint_V \rho \vec{v} dV = \iiint_V \rho \frac{d\vec{v}}{dt} dV. \quad (2.9)$$

Wendet man auf den zweiten Term auf der rechten Seite von Gleichung 2.8 den

Gaußschen Integralsatz an, so wird das Oberflächenintegral zu einem Volumenintegral:

$$\iint_S \underline{\tau}' \cdot \vec{n} dS = \iiint_V \nabla \cdot \underline{\tau}' dV. \quad (2.10)$$

Wenn man die beiden letzten Gleichungen nun in Gleichung 2.8 einsetzt, erhält man:

$$\iiint_V \rho \frac{d\vec{v}}{dt} dV = \iiint_V \rho \vec{f} dV + \iiint_V \nabla \cdot \underline{\tau}' dV. \quad (2.11)$$

Offensichtlich besteht Gleichung 2.11 nunmehr nur noch aus Volumenintegralen, deren Volumen V sich mit der Flüssigkeit bewegt. Berechnet man den Grenzwert, wenn das Volumen sehr klein wird ($V \rightarrow 0$), und dividiert man Gleichung 2.11 dann durch diesen Wert, erhält man:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \rho \vec{f} + \nabla \cdot \underline{\tau}'. \quad (2.12)$$

Differenzieren von Gleichung 2.6 in Vektoren- bzw. Tensorenschreibweise liefert:

$$\nabla \cdot \underline{\tau}' = \nabla \cdot \underline{\tau} - \nabla p. \quad (2.13)$$

Damit wird Gleichung 2.12 zu:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \rho \vec{f} + \nabla \cdot \underline{\tau} - \nabla p. \quad (2.14)$$

Da für die totale Zeitableitung

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \quad (2.15)$$

gilt, ergibt sich:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = \rho \vec{f} + \nabla \cdot \underline{\tau} - \nabla p. \quad (2.16)$$

Diese Gleichung kann im Prinzip auf alle Flüssigkeiten angewendet werden, da $\underline{\tau}$ der viskose Spannungstensor in ganz allgemeiner Form ist.

Der erste Term auf der linken Seite von Gleichung 2.16 stellt die Beschleunigung eines Teilchens aufgrund der expliziten Zeitabhängigkeit seiner Geschwindigkeit in einem Eulerschen Bezugssystem dar. Er liefert einen Beschleunigungsbeitrag in einem homogenen, nicht-stationären Feld $\vec{v}(\vec{r}, t)$. Der zweite Term auf der linken Seite beschreibt die Geschwindigkeitsänderung, die durch die Konvektion entsteht. Dieser Term gibt auch in einem zeitunabhängigen Feld $\vec{v}(\vec{r})$ einen Beitrag zur Beschleunigung. Auf der rechten Seite von Gleichung 2.16 steht der Term $\rho \vec{f}$ für all die Volumenkräfte (zum Beispiel die Gravitation), die auf die Flüssigkeit einwirken. Der mittlere Term auf der rechten Seite beschreibt die viskosen Kräfte. Dabei wer-

den sowohl tangentielle Scherspannungen als auch Normalspannungen, die aus der Bewegung einer kompressiblen oder viskoelastischen Flüssigkeit resultieren können, berücksichtigt. Der letzte Term ∇p stellt die Druckeffekte dar, die den Normalspannungen entsprechen, welche auch ohne eine Bewegung der Flüssigkeit auftreten (hydrostatischer Druck). [6]

Für Newtonsche Flüssigkeiten kann man den viskosen Spannungstensor $\underline{\tau}$ umschreiben. Mit Hilfe von Gleichung 2.7 folgt für die i -te Komponente von $\nabla \cdot \underline{\tau}$:

$$\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} = \eta \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j^2} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial v_l}{\partial x_l} \right)$$

oder in Vektoren- bzw. Tensorenschreibweise:

$$\nabla \cdot \underline{\tau} = \eta \nabla^2 \vec{v} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \vec{v}). \quad (2.17)$$

Setzt man dies in Gleichung 2.16 ein, so erhält man die Bewegungsgleichung für kompressible und inkompressible Newtonsche Flüssigkeiten [6, 7]:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = \rho \vec{f} - \nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \vec{v}). \quad (2.18)$$

Wenn die Flüssigkeit inkompressibel ist, gilt $\nabla \cdot \vec{v} = 0$, und der zweite Viskositätskoeffizient ζ verschwindet. Damit vereinfacht sich diese Gleichung zur Navier-Stokes-Gleichung [6, 7]:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = \rho \vec{f} - \nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v}. \quad (2.19)$$

Diese Gleichung wurde zunächst 1823 von Navier [8] aufgrund von Modellvorstellungen aufgestellt und 1845 dann von Stokes [9] hergeleitet. Sie beschreibt die Bewegung einer viskosen, inkompressiblen Newtonschen Flüssigkeit. Zusammen mit den entsprechenden Randbedingungen ist sie exakt lösbar. Genau genommen ist die Navier-Stokes Gleichung nicht eine einzelne Gleichung, sondern ein dreidimensionales System von nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung.

2.2 Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten

Flüssigkeiten, für die der lineare Zusammenhang zwischen Spannung und Scherrate (siehe Gleichung 2.4) nicht existiert, heißen nicht-Newtonsche Flüssigkeiten. Für diese Flüssigkeiten ist also die Scherviskosität nicht länger konstant. Dabei unterscheidet man zwischen Flüssigkeiten, deren Viskosität sich mit der angelegten Spannung ändert, und Flüssigkeiten, bei denen die Viskosität zeitabhängig ist.

Zu der ersten Klasse von Flüssigkeiten gehören die so genannten „yield stress“ oder Bingham-Fluide. Solche Flüssigkeiten beginnen erst oberhalb einer kritischen Spannung zu fließen; wenn sie dann aber fließen, zeigen sie oft einen quasi-linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Scherrate. Ein Beispiel für ein Bingham-Fluid ist

Zahnpasta: sie bleibt in der Tube, selbst wenn man die Tube auf den Kopf stellt, und kommt erst aus der Tube, wenn man stark genug drückt. Ebenfalls zur ersten Klasse zählen sowohl scherverdünnende als auch scherverdickende Flüssigkeiten. Diese Flüssigkeiten fließen zwar schon bei kleinen Spannungen, aber die Viskosität nimmt mit zunehmender Spannung ab (Scherverdünnung) bzw. zu (Scherverdickung). Beispiele für Scherverdünnung sind verschiedene Farben oder auch Druckertinte; Scherverdickung beobachtet man beispielsweise bei Stärkelösungen. Im ersten Fall wird die Viskosität kleiner, da sich entweder die in der Flüssigkeit vorhandenen Makromoleküle entlang der Strömung ausrichten, oder die Strukturen von festen Objekten aufbrechen, wenn die Fließgeschwindigkeit größer wird. Somit wird also die innere Reibung niedriger, was die Viskosität herabsetzt. Im zweiten Fall gleiten die sich in der Flüssigkeiten befindenden Teilchen bei niedrigen Geschwindigkeiten aneinander vorbei, wobei das Wasser als Schmiermittel dient; bei hohen Geschwindigkeiten hingegen reiben diese aneinander, wodurch die Viskosität größer wird.

Bei der zweiten Klasse nicht-Newtonscher Fluide unterscheidet man zwischen thixotropen und viskoelastischen Flüssigkeiten. Erstere sind Flüssigkeiten, deren Viskosität bei konstanter Spannung im Laufe der Zeit abnimmt, aber bei Beendigung der Krafteinwirkung wieder auf den ursprünglichen Wert zurückgeht. Oft zeigen diese Flüssigkeiten auch ein Bingham-Verhalten, da sie erst oberhalb einer gewissen Spannung anfangen zu fließen. Typische Beispiele für Thixotropie sind Ketchup (nach starkem Schütteln fließt er einfach aus der Flasche; lässt man ihn stehen wird er wieder viskoser) und Wandfarbe (durch Rühren wird sie dünnflüssiger; an der Wand in Ruhe gelassen verhindert die ursprüngliche hohe Viskosität ein Wegfließen). Bei viskoelastischen Flüssigkeiten ändert eine Strömung die innere Energie dieser Flüssigkeiten aufgrund der Spannungen in deren Struktur. Dabei werden entweder die Tropfen in Dispersionen oder aber die Makromoleküle in Polymerlösungen verformt. Viskoelastizität tritt meistens erst bei höheren Scherraten auf, da die innere Struktur sich bei kleinen Scherraten immer wieder erneuern kann. Ein typisches Beispiel für diesen Effekt ist das so genannte „Silly Putty“: es springt wie ein Flummi, aber breitet sich wie eine viskose Flüssigkeit aus, wenn es auf einer flachen Oberfläche in Ruhe liegen gelassen wird. Daran sieht man, dass viskoelastische Flüssigkeiten sich sowohl wie elastische Festkörper als auch wie viskose Flüssigkeiten verhalten können - daher auch der Name Viskoelastizität. Welches Verhalten diese Flüssigkeiten zeigen, hängt von der Zeitskala der Deformation ab: für kurze Zeiten gleichen sie Festkörpern, für lange Zeiten Flüssigkeiten. Weitere wohl bekannte Beispiele für Viskoelastizität sind Polymerlösungen, Brotteig oder Gelee. In viskoelastischen Flüssigkeiten treten darüber hinaus große Normalspannungen auf; diese wirken senkrecht zur Richtung des Schergradienten. Sie haben ihren Ursprung in der Struktur der Materie und deren Beeinflussung durch eine Strömung. Der wohl bekannteste Effekt, der aufgrund der großen Normalspannungen viskoelastischer Flüssigkeiten auftritt, ist der Weissenberg-Effekt. Rührt man eine viskoelastische Flüssigkeit, so zieht sie sich am Rührer hoch; bei einer Newtonschen Flüssigkeit würde die Flüssigkeit aufgrund der Fliehkraft nach außen befördert. Dieser Effekt ist vom Teigrühren her wohlbekannt. Weiterhin sind die Normalspannungen für den

Die-Swell-Effekt und den „tubeless siphon“ verantwortlich. Bei Ersterem dehnt sich eine Flüssigkeit, die eine enge Düse passiert, nach der Düse lateral aus. In der engen Düse werden die Makromoleküle in der Flüssigkeit gestreckt; danach kehren sie wieder in ihre ursprüngliche Form zurück, wodurch die Flüssigkeit breiter wird. Der „tubeless siphon“ tritt auf, wenn man ein Gefäß mit einer viskoelastischen Flüssigkeit langsam entleert, indem man es neigt. Auch wenn man das Gefäß wieder in eine aufrechte Position bringt, geht das Entleeren weiter, da die Flüssigkeit nicht aufhört zu fließen. Die Flüssigkeit, die noch im Gefäß ist, fließt sozusagen der schon herausgeflossenen hinterher. Es sieht so aus, als würde die Flüssigkeit durch einen Schlauch aus dem Becher gesaugt. [6]

Da viskoelastische Flüssigkeiten eine zentrale Rolle in dieser Arbeit spielen, wird auf sie im weiteren Verlauf noch genauer eingegangen.

2.2.1 Polymere

Ganz allgemein bezeichnet man langkettige Moleküle, die aus sich wiederholenden Sequenzen aufgebaut sind, als Polymere. Die einzelnen Sequenzen, die von Polymer zu Polymer sehr unterschiedlich sein können, nennt man Monomere.

Modellhaft werden Polymere oft durch Ketten beschrieben. Die einzelnen Atome des so genannten Rückgrats der Kette werden dabei als Kugeln dargestellt, die aufgrund ihrer Bindungen miteinander verbunden sind; von diesen Atomen können natürlich auch weitere Verzweigungen ausgehen. Prinzipiell unterscheidet man zwischen idealen und realen Ketten. Bei idealen Ketten existiert keine Wechselwirkung zwischen weit voneinander entfernten Gliedern, auch wenn sie sich durch Bewegung sehr nahe kommen. Die Rückgrat-Atome beeinflussen nur ihren direkten Kettennachbar durch die Bindung. Die ideale Kette ohne Wechselwirkung zwischen den einzelnen Gliedern ist der Ausgangspunkt vieler Modelle in der Polymerphysik [10]. Im Gegensatz zu den idealen Ketten wechselwirken bei realen Ketten die Atome miteinander und mit dem umgebenden Lösungsmittel. Die einzelnen Glieder können sich hier je nach Stärke der Wechselwirkungen effektiv entweder anziehen oder abstoßen. Dieses kompliziertere Modell entspricht natürlich eher der Wirklichkeit als das einfache der idealen Kette. Das Modell der idealen Kette stimmt nur bei konzentrierten Polymerlösungen oder Polymerschmelzen, bei denen die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kettengliedern durch andere Ketten abgeschirmt wird, sowie bei einer bestimmten Temperatur, der so genannten Θ -Temperatur, bei der sich die anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen gerade aufheben [10].

Um die Länge eines linearen Polymers bzw. einer linearen Kette angeben zu können, bestimmt man den End-zu-End Vektor. Dieser ist die Summe aller n Verbindungsvektoren der Kette:

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i. \quad (2.20)$$

Im Mittel ist dieser Vektor allerdings null:

$$\langle \vec{R}_n \rangle = 0, \quad (2.21)$$

da es innerhalb der Ketten keine Vorzugsrichtung gibt, die Anordnung der einzelnen Verbindungsvektoren für jede Kette also anders ist (vergleiche Abbildung 2.2).

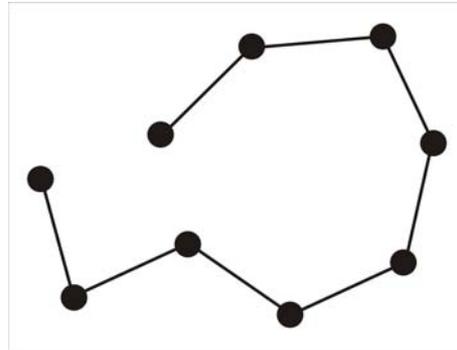


Abbildung 2.2: Modell der linearen Kette.

Daher nutzt man den Mittelwert des Quadrats dieses End-zu-End Vektors. Man kann ihn wie folgt schreiben:

$$\langle R_n^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle. \quad (2.22)$$

In diesem Fall ist $l = |\vec{r}_i|$ die Länge der Verbindungsvektoren, die alle gleich lang sind. θ_{ij} ist der Winkel zwischen dem i -ten und dem j -ten Verbindungsvektor der Kette [10]. Um eine Länge zu erhalten, muss man natürlich die Wurzel aus dem Mittelwert des Quadrats des End-zu-End Vektors ziehen.

Mit Hilfe eines so genannten „random walk“ kann man die möglichen Konformationen einer idealen Kette darstellen. Bei einem „random walk“ startet man an einem beliebigen Punkt und geht in jedem Schritt mit gleicher Wahrscheinlichkeit in irgendeine Raumrichtung. Setzt man jetzt noch voraus, dass jeder Schritt die gleiche Länge hat, ist dies mit einer idealen Kette vergleichbar. Dabei entspricht die Schrittlänge der Bindungslänge und die Wahrscheinlichkeit sich in eine Richtung zu bewegen der Wahrscheinlichkeit, dass eine Bindung einen bestimmten Winkel zur nächsten hat. Die Verteilung der End-zu-End Vektoren entspricht einer Gauß-Verteilung, vorausgesetzt die Länge des End-zu-End Vektors ist sehr viel kleiner als die Konturlänge der Kette [10]. Diese gibt den maximal möglichen Abstand der Kettenenden an, also die Länge der Kette, wenn sie quasi vollkommen gestreckt ist.

Für stark verzweigte Polymere ist der End-zu-End Vektor nicht länger wohldefiniert, da es mehr als zwei Enden gibt. Hier wählt man das Quadrat des so genannten Gyrationradius R_g . Dieses ist gegeben durch die Summe der Quadrate der Abstände zwischen einem Kettenglied \vec{R}_i und dem Massenschwerpunkt \vec{R}_M der Kette dividiert

durch die Anzahl N der Kettenglieder. Für sich bewegende Objekte, wie zum Beispiel Polymerketten, ist es auch hier wieder sinnvoll über viele Ketten zu mitteln. Somit erhält man für den mittleren quadratischen Gyrationradius [10]:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_M)^2 \rangle. \quad (2.23)$$

Auch hier muss man natürlich wieder die Wurzel ziehen, um den eigentlichen Gyrationradius zu erhalten.

2.2.2 Mikroskopische und makroskopische Polymermodelle

Die Grundlage der meisten mikroskopischen Polymermodelle bildet das so genannte Modell der elastischen Hantel („elastic dumbbell model“ [2]). Es besteht aus zwei Kugeln, die über eine elastische Feder miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 2.3).

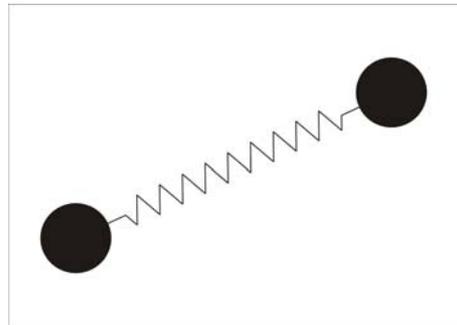


Abbildung 2.3: Elastische Hantel: zwei Kugeln, die über eine elastische Feder miteinander verbunden sind.

Die Feder gehorcht im einfachsten Fall dem Hookeschen Gesetz $\vec{F} \propto \vec{x}$ (siehe auch Gleichung 2.1); die Auslenkung der Kugeln ist also proportional zur wirkenden Kraft. In diesem Fall ist das Modell allerdings so idealisiert, dass dies nicht nur für kleine, sondern für alle Auslenkungen Gültigkeit hat. Das ist natürlich keine realistische Annahme; sie reicht aber aus, um eine Vielzahl von Effekten richtig zu beschreiben. Mit Hilfe von subtileren Annahmen, was die Feder zwischen den beiden Kugeln betrifft, nähert sich das Modell der elastischen Hantel realen Polymerlösungen noch mehr an.

Das Maxwell Modell

Polymerlösungen sind viskoelastisch; das heißt ihre Eigenschaften liegen zwischen denen eines elastischen Festkörpers und denen einer viskosen Flüssigkeit. Das einfachste Modell der Viskoelastizität ist das Maxwell Modell. Es wird durch eine Se-

rienschaltung aus einer perfekt elastischen Feder und einem rein viskosen Dämpfer dargestellt (siehe Abbildung 2.4).

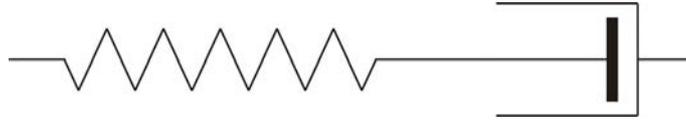


Abbildung 2.4: Maxwell Modell zur Beschreibung der linearen Viskoelastizität: Serienschaltung von linearer Feder (elastischer Festkörper) und Dämpfer (viskose Flüssigkeit).

Da die beiden Elemente in Serie sind, gilt für die auf sie einwirkende Scherspannung:

$$\tau = \tau_e = \tau_v. \quad (2.24)$$

τ_e und τ_v sind die elastische Spannung in der Feder bzw. die viskose Spannung im Dämpfer. Die totale Scherung im Maxwell Modell ist die Summe der Scherungen der einzelnen Komponenten:

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v, \quad (2.25)$$

wobei γ_e die Scherung des elastischen Elements und γ_v die des viskosen Elements ist. Leitet man Gleichung 2.25 einmal ab, so erhält man den analogen Zusammenhang für die Scherraten:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v. \quad (2.26)$$

Wenn man Gleichung 2.4 umstellt, kann man den viskosen Anteil der Scherrate schreiben als:

$$\dot{\gamma}_v = \frac{\tau}{\eta}. \quad (2.27)$$

Leitet man Gleichung 2.1 unter Berücksichtigung der Konstanz von G ab und stellt auch sie um, so ergibt sich für den elastischen Anteil der Scherrate:

$$\dot{\gamma}_e = \frac{\dot{\tau}}{G}. \quad (2.28)$$

Die beiden letzten Gleichungen setzt man nun in Gleichung 2.26 ein und multipliziert das Ergebnis mit η . Dies führt zu:

$$\eta\dot{\gamma} = \tau + \frac{\eta}{G}\dot{\tau} \quad (2.29)$$

oder tensoriell:

$$\eta\dot{\underline{\gamma}} = \underline{\tau} + \frac{\eta}{G}\dot{\underline{\tau}}, \quad (2.30)$$

wobei $\dot{\underline{\gamma}}$ der Scherratentensor ist.

Der Quotient aus der Viskosität η des viskosen Elements und aus dem Modul G des elastischen Elements definiert eine spezielle Zeitskala, die so genannte Relaxations-

zeit [10]:

$$\lambda = \frac{\eta}{G}. \quad (2.31)$$

Für Zeiten, die kleiner sind als λ reagiert das Maxwell Modell wie ein Festkörper; für Zeiten größer als λ fließt es wie eine Flüssigkeit [10].

Maxwell entwickelte dieses Modell 1867 [12]. Er wollte damit Gase beschreiben, da er fälschlicherweise annahm, dass diese viskoelastisch sind.

Das upper-convected Maxwell Modell

Wie man Gleichung 2.29 bzw. Gleichung 2.30 entnehmen kann, ist das Maxwell Modell ein lineares Modell, weswegen man in diesem Fall auch von linearer Viskoelastizität spricht. Um endliche Deformationen und nichtlineare Effekte wie zum Beispiel Scherverdünnung, Normalspannungen oder auch „extensional thickening“ beschreiben und erklären zu können, muss man dieses Modell erweitern.

Die einfachste Variante, um dies zu erreichen und die zeitabhängigen Phänomene mit rheologischen Nichtlinearitäten zu verbinden, ist einen nichtlinearen Term in Gleichung 2.30 aufzunehmen. Dabei ersetzt man die totale Zeitableitung $\dot{\underline{\tau}}$ durch eine Zeitableitung $\underline{\tau}^\nabla$, die man auch „upper-convected time derivative“ nennt. Diese Ableitung sieht ausgeschrieben folgendermaßen aus [2, 11]:

$$\underline{\tau}^\nabla = \dot{\underline{\tau}} - (\nabla \vec{v})^T \cdot \underline{\tau} - \underline{\tau} \cdot \nabla \vec{v}. \quad (2.32)$$

Mit dieser Definition von $\underline{\tau}^\nabla$ werden Spannungen in dem Material nur dann erzeugt, wenn das Material verformt wird; eine reine Rotation, die keine Formveränderung beinhaltet, erzeugt auch keine Spannungen [11]. Die totale Zeitableitung in Gleichung 2.32 kann man wieder analog zu Gleichung 2.15 schreiben als:

$$\dot{\underline{\tau}} = \frac{\partial}{\partial t} \underline{\tau} + \vec{v} \cdot \nabla \underline{\tau}. \quad (2.33)$$

Setzt man Gleichung 2.33 in Gleichung 2.32 ein und ersetzt dann damit die totale Zeitableitung in Gleichung 2.30, so erhält man:

$$\begin{aligned} \eta \dot{\underline{\gamma}} &= \underline{\tau} + \lambda \underline{\tau}^\nabla \\ &= \underline{\tau} + \lambda \frac{\partial}{\partial t} \underline{\tau} + \lambda \vec{v} \cdot \nabla \underline{\tau} - \lambda (\nabla \vec{v})^T \cdot \underline{\tau} - \lambda \underline{\tau} \cdot \nabla \vec{v}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Diese Gleichung ist nichtlinear, da sie das Produkt aus dem Geschwindigkeitsgradienten $\nabla \vec{v}$ und dem Spannungstensor $\underline{\tau}$ beinhaltet.

Das upper-convected Maxwell Modell gibt sowohl die Existenz der Normalspannungen als auch des „extensional thickening“ wieder. Man kann mit seiner Hilfe jedoch nicht den Scherverdünnungseffekt von Polymerlösungen erklären. Obwohl dieses Modell für viele Polymerlösungen schon realistischer als das gewöhnliche Maxwell Modell ist, ist es trotzdem nicht in der Lage, das Verhalten der meisten Flüssigkeiten richtig zu beschreiben.

Das Oldroyd-B Modell

Da im upper-convected Maxwell Modell nur der Polymeranteil an der Spannung Berücksichtigung findet, ist der nächste Schritt hin zu einem möglichst viele Lösungen beschreibenden Modell, auch das Lösungsmittel in die Betrachtung mit einzubeziehen. Es ist offensichtlich, dass das Lösungsmittel in verdünnten Polymerlösungen nicht vernachlässigt werden darf. Somit ist der gesamte Spannungstensor $\underline{\tau}$ in diesen Lösungen die Summe aus dem Polymeranteil $\underline{\tau}_p$ und dem Lösungsmittelanteil $\underline{\tau}_s$ [11]:

$$\underline{\tau} = \underline{\tau}_p + \underline{\tau}_s. \quad (2.35)$$

$\underline{\tau}_s$ wird hierbei durch den Newtonschen Term $\eta_s \dot{\underline{\gamma}}$ beschrieben. Da in Gleichung 2.34 nur der Polymeranteil berücksichtigt wurde, wird diese Gleichung zu:

$$\begin{aligned} \eta_p \dot{\underline{\gamma}} &= \underline{\tau}_p + \lambda \underline{\tau}_p^\nabla \\ &= \underline{\tau} - \underline{\tau}_s + \lambda \underline{\tau}^\nabla - \lambda \underline{\tau}_s^\nabla \\ &= \underline{\tau} - \eta_s \dot{\underline{\gamma}} + \lambda \underline{\tau}^\nabla - \lambda \eta_s \dot{\underline{\gamma}}^\nabla. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Durch Umsortieren der Terme ergibt sich:

$$\begin{aligned} \underline{\tau} + \lambda \underline{\tau}^\nabla &= (\eta_s + \eta_p) \dot{\underline{\gamma}} + \lambda \eta_s \dot{\underline{\gamma}}^\nabla \\ &= \eta (\dot{\underline{\gamma}} + \lambda' \dot{\underline{\gamma}}^\nabla). \end{aligned} \quad (2.37)$$

Hierin sind $\eta = \eta_s + \eta_p$ und $\lambda' = (\eta_s/\eta)\lambda$. Gleichung 2.37 beschreibt das so genannte Oldroyd-B Modell [13]. Auch mit diesem Modell kann man genau wie mit dem upper-convected Maxwell Modell nur Normalspannungen und „extensional thickening“ nicht jedoch Scherverdünnung erklären.

Man kann das Oldroyd-B Modell auch durch Integration aus dem Modell der elastischen Hantel („elastic dumbbell model“) erhalten. Wendet man Gleichung 2.37 auf einen stationären Scherfluss an, so kann man unter anderem die erste Normalspannungsdifferenz bestimmen [2]:

$$N_1 = 2nk_B T \lambda^2 \dot{\gamma}^2. \quad (2.38)$$

Man sieht, dass N_1 quadratisch von der Scherrate $\dot{\gamma}$ und von der Relaxationszeit λ sowie linear von der Polymerkonzentration n abhängt. Die vorangegangene Gleichung kann man auch schreiben als:

$$N_1 = \Psi_1 \dot{\gamma}^2, \quad (2.39)$$

wobei für den ersten Normalspannungskoeffizienten Ψ_1 dann gilt:

$$\Psi_1 = 2nk_B T \lambda^2. \quad (2.40)$$

Für einen uniaxialen Dehnungsfluss kann man mit Hilfe von Gleichung 2.37 die Deh-

nungsviskosität η_e für den Fall, dass die Dehnungsrate $\dot{\epsilon}$ in einem gewissen Bereich liegt ($-1/\lambda < \dot{\epsilon} < 1/(2\lambda)$), berechnen [2]:

$$\eta_e = 3\eta_s + \frac{2nk_B T \lambda}{1 - 2\lambda \dot{\epsilon}} (1 - e^{-(1-2\lambda \dot{\epsilon})t/\lambda}) + \frac{nk_B T \lambda}{1 + \lambda \dot{\epsilon}} (1 - e^{-(1+\lambda \dot{\epsilon})t/\lambda}).$$

Für lange Zeiten (oder einen stationären Dehnungsfluss) vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$\eta_e = 3\eta_s + \frac{3nk_B T \lambda}{(1 - 2\lambda \dot{\epsilon})(1 + \lambda \dot{\epsilon})}. \quad (2.41)$$

Anhand der letzten Gleichung sieht man, dass η_e divergiert, wenn $\lambda \dot{\epsilon} = 1/2$ gilt; für $\lambda \dot{\epsilon} > 1/2$ werden die Polymerketten in der Flüssigkeit unendlich gedehnt. Für den Fall einer Newtonschen Flüssigkeit ($\lambda = 0$) erhält man auch nach Gleichung 2.41 Troutons Ergebnis $\eta_e = 3\eta$ [14], wenn man berücksichtigt, dass die Scherviskosität η in diesem Fall der Lösungsmittelviskosität η_s entspricht.

Auf die Wirkung eines Dehnungsflusses wird in Abschnitt 2.3 genauer eingegangen. Dort werden auch Details zur Dehnungsviskosität geklärt.

Das FENE-P Modell

Da die vorhergehenden Modelle nicht in der Lage sind Scherverdünnungseffekte zu beschreiben, muss eine Erweiterung gefunden werden, damit dieses letzte nichtlineare Phänomen mathematisch erfasst werden kann. Der Ansatz hierfür bezieht sich auf die Feder zwischen den beiden Kugeln im Modell der elastischen Hantel. Im Gegensatz zu der bisherigen Annahme, dass sich die Feder für alle Auslenkungen ideal Hookesch verhält und unendlich dehnbar ist, geht man jetzt zu dem realistischeren Fall einer endlich dehnbaren Feder über, die nur für kleine Auslenkungen Hookesch ist. Dieses Modell nennt sich FENE („finitely extensible nonlinear elastic dumbbell“) bzw. FENE-P Modell.

Aufgrund der Nichtlinearität der Feder in diesem Modell wird die beschreibende Gleichung recht kompliziert, so dass in dieser Arbeit auf ihre Herleitung bzw. ihre Darstellung verzichtet wird. Wie beim Oldroyd-B Modell im vorherigen Abschnitt kann man aber auch hier wieder den vergleichsweise einfachen Fall einer stationären Scherströmung betrachten. Dafür ergibt sich die erste Normalspannungsdifferenz zu [2]:

$$N_1 = \frac{4nk_B T b(b+5)}{3(b+2)} \left(\sinh \left(\frac{1}{3} \operatorname{arsinh} \left(\frac{3\dot{\gamma}\lambda(b+2)}{2(b+5)} \sqrt{\frac{6}{b+5}} \right) \right) \right)^2. \quad (2.42)$$

Für den Polymeranteil der Viskosität erhält man [2]:

$$\eta_p = \frac{2nk_B T b}{\dot{\gamma}(b+2)} \sqrt{\frac{b+5}{6}} \sinh \left(\frac{1}{3} \operatorname{arsinh} \left(\frac{3\dot{\gamma}\lambda(b+2)}{2(b+5)} \sqrt{\frac{6}{b+5}} \right) \right). \quad (2.43)$$

Der Parameter b , der in beiden Gleichungen auftaucht, ist proportional zur Federkonstanten der nichtlinearen Feder im Hookeschen Bereich für kleine Auslenkungen, zum Quadrat der maximalen Dehnung der Feder und umgekehrt proportional zu $k_B T$. Das FENE bzw. FENE-P Modell geht für große Werte von b in das Oldroyd-B Modell über. Dies lässt sich dadurch erklären, dass hier bei gleich bleibender Federkonstanten und festem Wert für $k_B T$ die maximale Dehnung der Feder gegen unendlich geht.

Das Rouse- und das Zimm-Modell

Berücksichtigt man nun nicht nur einzelne Hanteln bestehend aus zwei Kugeln, die über eine Feder verbunden sind (siehe Abbildung 2.3), sondern ganze Polymerketten, wie in Abbildung 2.5 gezeigt, so gibt es zwei grundlegende Modelle, die die Dynamik beschreiben: das Rouse-Modell [15] und das Zimm-Modell [16]. Mit Hilfe dieser Modelle ist zum Beispiel eine realistische Abschätzung der Relaxationszeiten von Polymerlösungen möglich.

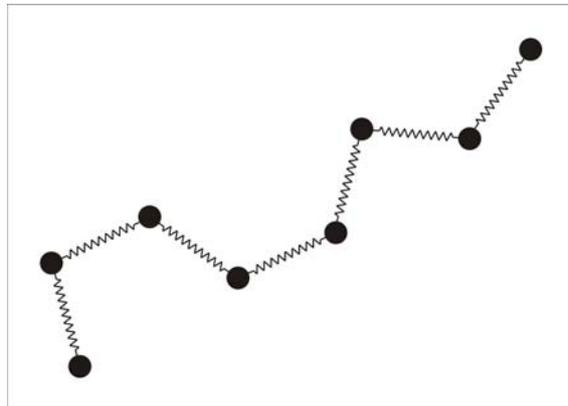


Abbildung 2.5: Beispiel einer Polymerkette aus mehreren elastischen Hanteln.

Das Rouse-Modell [15] war das erste molekulare Modell für die Beschreibung der Polymerdynamik. Es besteht aus einer Kette von N Kugeln, die durch Federn einer mittleren Länge b_k miteinander verbunden sind. Diese Kugeln wechselwirken im Rouse-Modell nur über die Federn miteinander. Das Lösungsmittel kann ohne hydrodynamische Wechselwirkungen mit der Kette durch diese hindurch fließen, wenn sie sich bewegt. Jede einzelne Kugel wird durch ihren eigenen Reibungskoeffizienten ζ charakterisiert. Damit gilt für den Reibungskoeffizienten der gesamten Kette im Rouse-Modell [10]:

$$\zeta_R = N\zeta.$$

Mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten einer Rouse-Kette $D_R = \frac{k_B T}{\zeta_R}$ folgt für die sogenannte Rouse-Zeit λ_R [10]:

$$\lambda_R \propto \frac{R^2}{D_R} = \frac{\zeta}{k_B T} N R^2,$$

wobei $R \propto b_k N^\nu$ die Länge der Kette ist. Rouse konnte 1953 λ_R für den Fall einer idealen linearen Kette ($\nu = 1/2$) genau berechnen [15]:

$$\lambda_R = \frac{1}{6\pi^2} \frac{\zeta b_k^2}{k_B T} N^2. \quad (2.44)$$

In einer Polymerlösung mit der Scherviskosität η_s ist der Reibungskoeffizient proportional zu $\eta_s b_k$ [10]. Somit folgt aus Gleichung 2.44:

$$\lambda_R \propto \frac{\eta_s b_k^3}{k_B T} N^2. \quad (2.45)$$

Für kurze Zeiten zeigt eine Polymerlösung elastisches Verhalten. Dagegen kann man sie für lange Zeiten ($t > \lambda_R$) als einfache Flüssigkeit betrachten. Dazwischen verhält sich die Polymerlösung viskoelastisch.

Wenn sich eine Polymerkette durch das Lösungsmittel bewegt, erfährt sie einen Widerstand aufgrund der Viskosität, da die Kette das umgebende Lösungsmittel mit sich zieht. Die Kraft, die auf ein solches Lösungsmittelmolekül im Abstand r von der Kette wirkt, nimmt ungefähr mit $1/r$ ab. Diese langreichweitige Kraft auf das Lösungsmittel, die von der Bewegung der Kette herrührt, heißt hydrodynamische Wechselwirkung. Bewegt sich im Fall eines Kugel-Feder-Modells (siehe Abbildung 2.5) eine Kugel der Kette, so wirkt diese Kraft auf die anderen Kugeln der Kette. Im Rouse-Modell werden die hydrodynamischen Wechselwirkungen allerdings komplett vernachlässigt, da die Kugeln nur über die Federn mit ihrem Nachbarn interagieren. Diese Annahme ist für Polymerschmelzen gerechtfertigt, jedoch nicht für verdünnte Polymerlösungen. In diesen sind die hydrodynamischen Wechselwirkungen auch zwischen den Monomeren und dem Lösungsmitteln stark. Das beste Modell für die Polymerdynamik in verdünnten Lösungen ist das Zimm-Modell [16], welches das umgebende Lösungsmittel und die hydrodynamischen Wechselwirkungen berücksichtigt. [10]

Auch für das Zimm-Modell kann man den Reibungskoeffizienten der Polymerkette bestimmen. Hat die Kette wieder die Länge R und wird durch ein Lösungsmittel der Viskosität η_s bewegt, so gilt nach dem Stokeschen Gesetz [10]:

$$\zeta_Z \propto \eta_s R.$$

Die Länge der Kette ist wiederum $R \propto b_k N^\nu$. Da für den Diffusionskoeffizienten der Zimm-Kette ganz analog zum Rouse-Modell $D_Z = \frac{k_B T}{\zeta_Z}$ gilt, kann man auch hier eine so genannte Zimm-Zeit λ_Z bestimmen [10]:

$$\lambda_Z \propto \frac{R^2}{D_Z} \propto \frac{\eta_s}{k_B T} R^3 \propto \frac{\eta_s b_k^3}{k_B T} N^{3\nu}.$$

Zimm konnte λ_Z im Jahr 1956 genau berechnen [16]:

$$\lambda_Z = \frac{1}{2\sqrt{3\pi}} \frac{\eta_s}{k_B T} R^3. \quad (2.46)$$

Vergleicht man dies mit dem Ergebnis, das Rouse wenige Jahre zuvor fand, sieht man anhand der Exponenten von N , dass λ_Z eine geringere Abhängigkeit von der Kettenlänge hat als λ_R :

$$3\nu < 2\nu + 1 \quad \text{für} \quad \nu < 1$$

In verdünnten Lösungen ist λ_Z kleiner als λ_R . Das liegt daran, dass die Zimm-Kette bei ihrer Bewegung durch das Lösungsmittel einen geringeren Reibungswiderstand als die Rouse-Kette erfährt; dadurch kann sie sich schneller bewegen [10].

Die Tatsache, dass im Rouse-Modell die hydrodynamischen Wechselwirkungen vernachlässigt werden, macht es besonders geeignet zur Beschreibung von Polymer-schmelzen. Darin werden diese Wechselwirkungen durch andere Ketten in der Nähe abgeschirmt; die Ketten sind jedoch weit genug voneinander entfernt, dass sie sich nicht gegenseitig beeinflussen. In verdünnten und halbverdünnten Polymerlösungen, in denen sich die einzelnen Polymerketten nicht ineinander verhaken, spielen die hydrodynamischen Wechselwirkungen hingegen eine wichtige Rolle. Diese Lösungen können also am besten durch das Zimm-Modell beschrieben werden.

2.3 Dehnungsströmung - Wirkung auf Polymere

Es ist seit langem bekannt, dass Lösungen aus flexiblen Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht bemerkenswerte nicht-Newtonsche Eigenschaften aufweisen, die auch kommerziell von weitreichender Bedeutung und damit auch von großem Interesse sind. Da diese Effekte zum Großteil auf die Dehnbarkeit der Polymerketten zurückzuführen sind, wird ihr Auftreten durch Strömungstypen, die eine große Dehnung der Polymere hervorrufen, eher begünstigt.

In Ruhe liegt ein Polymer zumeist in einem geknäulten Zustand vor. Eine flexible Kette reagiert jedoch sehr empfindlich auf Bewegungen des umgebenden Lösungsmittels. In einer starken Strömung kann die Kette unter Umständen extrem verformt werden [17].

Jede einfache Scherströmung setzt sich aus einem Dehnungs- und einem Rotationsanteil zusammen. Daher wird eine Polymerkette darin entlang der Strömungslinien gedehnt; dabei wird sie aber auch gedreht und zieht sich aufgrund dessen wieder zusammen. Dies wiederholt sich ständig, was maximal zu einem Taumeln der Polymere führt [18]. Deswegen haben selbst starke Scherströmungen keinen so großen Einfluss auf Polymerketten wie eine Dehnungsströmung.

In Dehnungsströmungen sind die Effekte viel größer. Hierbei wird die Flüssigkeit in eine Richtung gestreckt und senkrecht dazu in eine oder zwei Richtungen eingeschnürt. Darum wird auch die Polymerkette in der Flüssigkeit gedehnt (siehe Ab-

bildung 2.6), wobei sie den hydrodynamischen Kräften mehr Angriffsfläche bietet bzw. der an ihr anliegende Gradient größer wird, was dazu führt, dass das Polymer noch weiter gedehnt wird. Aufgrund dieser Polymerstreckung erwartet man auch eine erhöhte Dehnungviskosität. Der Übergang vom geknäulten in den gestreckten Zustand wird als „coil-stretch transition“ bezeichnet [19].

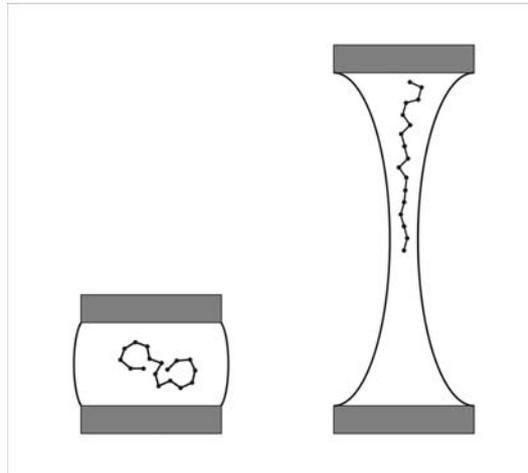


Abbildung 2.6: Polymerkette im ruhenden Tropfen (links) und in der Dehnungsströmung eines ausdünnenden Filaments im CaBER (rechts).

2.3.1 Einschnüren einer kapillaren Brücke oder Fallen eines Tropfens

Damit eine lange flexible Polymerkette in einer Lösung wirklich durch die Strömung gedehnt werden kann, muss der Dehnungsanteil der Strömung den Rotationsanteil deutlich überwiegen. Am besten geeignet sind hierfür also reine Dehnungsströmungen, in denen der Rotationsanteil verschwindet. Dies wird zum Beispiel beim Einschnüren einer kapillaren Brücke oder beim Fallen eines Tropfens erreicht. Beides sind Beispiele für eine Strömung mit einer freien Oberfläche. Die Luft, die das sich bildende Filament umgibt, kann hier aufgrund ihrer verschwindend geringen Dichte (im Vergleich zu einer Flüssigkeit) als vernachlässigbar angesehen werden. Abbildung 2.7 zeigt beispielhaft das kapillare Einschnüren einer Lösung von 2000ppm Polyethylenoxid (PEO) in Wasser.

Da das Einschnüren einer kapillaren Brücke das wichtigste Experiment für diese Arbeit ist, wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts nur noch davon gesprochen, wenn es um eine der beiden vorgenannten Möglichkeiten zur Erzeugung einer reinen Dehnungsströmung geht; für das Fallen eines Tropfens gilt aber (wenn nicht explizit anders erwähnt) prinzipiell dasselbe. Rainer Sattler hat in seiner Dissertation [20] gezeigt, dass die zugrunde liegende Dynamik der beiden Prozesse gleich ist, obwohl die Experimente doch recht unterschiedlich sind.

Prinzipiell muss man hier zwischen Newtonschen und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten unterscheiden. Darüber hinaus treten bei den Newtonschen zwei unterschied-

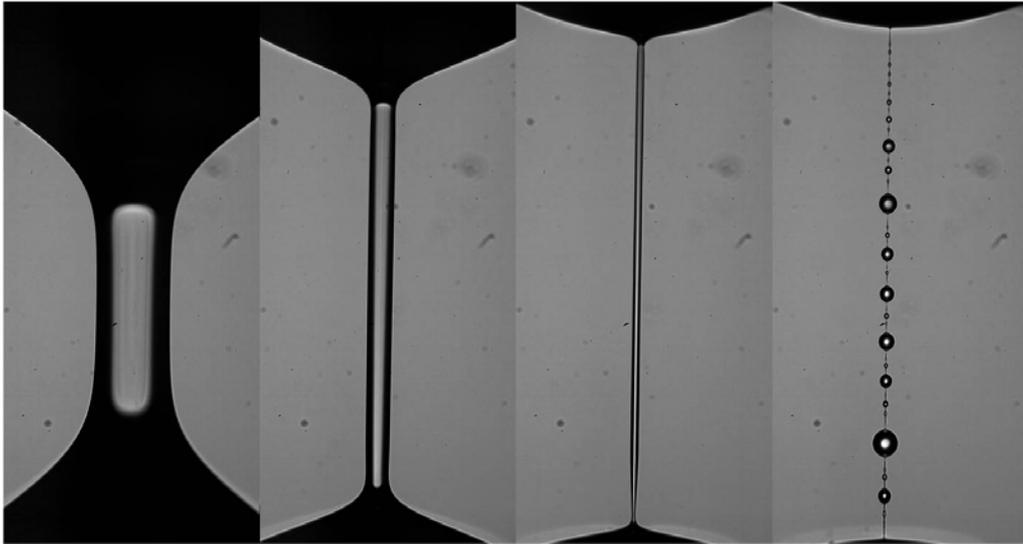


Abbildung 2.7: Kapillares Einschnüren von 2000ppm Polyethylenoxid (PEO) in Wasser.

liche Strömungsbereiche auf: zum einen ein inertial-kapillarer und zum anderen ein viskos-kapillarer. Der Erste liegt immer dann vor, wenn die Viskosität der untersuchten Flüssigkeit klein ist, man also von einer nicht- bzw. nieder-viskosen Flüssigkeit sprechen kann. Dementsprechend tritt der zweite Bereich auf, wenn die Viskosität der Flüssigkeit nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Beim kapillaren Einschnüren ist man an der Entwicklung des minimalen Durchmessers der Brücke interessiert. Der Durchmesser nimmt naturgemäß mit der Zeit ab. Dafür verantwortlich ist die Oberflächenspannung. Die Schwerkraft triggert beim Fallen des Tropfens zwar dessen Bildung, da der Tropfen wegen des Zusammenspiels zwischen Oberflächenspannung und Schwerkraft wächst, bis er sich von der Düse ablöst; sie spielt aber beim Ausdünnen der Brücke bzw. des Filaments keine Rolle mehr. Das Abschnüren des Tropfens passiert aufgrund der Rayleigh-Plateau Instabilität (mehr dazu siehe Abschnitt 2.4). Dabei ist es egal, ob es sich um Newtonsche oder nicht-Newtonsche Flüssigkeiten handelt. Das anfängliche Einschnüren läuft für beide (mehr oder weniger) gleich ab. Der finale Abriss hingegen läuft für Newtonsche und nicht-Newtonsche Flüssigkeiten sehr unterschiedlich ab. Da man wie bereits oben erwähnt auch bei Newtonschen Fluiden zwei Fälle abhängig von der Viskosität unterscheidet, werden im Folgenden alle drei Möglichkeiten der zeitlichen Entwicklung des Durchmessers der Flüssigkeitsbrücke getrennt voneinander behandelt.

Für nicht- bzw. nieder-viskose Newtonsche Flüssigkeiten spielt die Viskosität beim Ausdünnen keine Rolle. Hier treibt die Oberflächenspannung σ den Prozess an, wobei ihr die Trägheit der Flüssigkeit (hier durch die Dichte ρ dargestellt) entgegenwirkt - daher die Bezeichnung inertial-kapillar. Da der Durchmesser mit der Zeit abnimmt

und zu einer endlichen Zeit t_0 null wird, kann man ihn schreiben als:

$$h(t) \propto \sigma^x \rho^y (t_0 - t)^z. \quad (2.47)$$

Um die Exponenten in dieser Gleichung zu bestimmen, führt man eine Dimensionsanalyse durch. Dazu betrachtet man die zugrunde liegenden SI-Einheiten der vorkommenden Größen:

$$m = \left(\frac{kg}{s^2}\right)^x \left(\frac{kg}{m^3}\right)^y s^z. \quad (2.48)$$

Stellt man für jede Einheit eine Gleichung der Exponenten auf, erhält man ein einfaches System aus drei Gleichungen, welches durch $x = 1/3$, $y = -1/3$ und $z = 2/3$ gelöst wird. Damit ergibt sich für den minimalen Durchmesser einer nicht-viskosen Newtonschen Flüssigkeit [21]:

$$h(t) = a \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{1/3} (t_0 - t)^{2/3}. \quad (2.49)$$

Der Vorfaktor a , der dem asymmetrischen Abrissverhalten Rechnung trägt, wurde theoretisch zu 0,7 [22] und experimentell zu 0,8 [23] bestimmt.

Für viskose Newtonsche Flüssigkeiten kann man ganz analog die zeitliche Entwicklung des Brückendurchmessers herleiten. Das Ausdünnen wird wieder durch die Oberflächenspannung angetrieben, jedoch wirkt ihr in diesem Fall die Viskosität entgegen, was zu der Bezeichnung viskos-kapillar führt. Auch hier nimmt der Durchmesser mit der Zeit ab und wird in einer endlichen Zeit t_0 null. Daher ergibt sich für den minimalen Durchmesser:

$$h(t) \propto \sigma^{x'} \eta^{y'} (t_0 - t)^{z'}. \quad (2.50)$$

Mit Hilfe der Dimensionsanalyse kann man auch hier die Exponenten x' , y' und z' bestimmen. Für die SI-Einheiten der einzelnen Größen gilt:

$$m = \left(\frac{kg}{s^2}\right)^{x'} \left(\frac{kg}{s \cdot m}\right)^{y'} s^{z'}. \quad (2.51)$$

Auch dies führt wieder auf ein lineares Gleichungssystem aus drei Gleichungen. Als Lösung erhält man: $x' = 1$, $y' = -1$ und $z' = 1$. Damit wird die Gleichung für viskose Newtonsche Flüssigkeiten zu:

$$h(t) = \alpha \frac{2\sigma}{\eta} (t_0 - t). \quad (2.52)$$

Wenn inertielle Effekte komplett vernachlässigt werden können, gilt für den Vorfaktor $\alpha = 0,0709$ [24]. Dieser Wert wurde auch von McKinley et al. [25] experimentell für hochviskose Flüssigkeiten bestätigt. Wenn das Einschnüren der Brücke sich jedoch dem Abriss nähert, kann man inertielle Effekte nicht mehr ignorieren; dann ist

der Vorfaktor $2\alpha = 0,0304$ [26]. Rothert et al. [27] konnten zeigen, dass es für viskose Newtonsche Flüssigkeiten kurz vor dem Abriss einen Übergang von dem ersten zum zweiten Wert gibt.

Heutzutage sind besonders nicht-Newtonsche Flüssigkeiten wegen ihrer technologischen Anwendungen von großem Interesse. Da bei industriellen Prozessen hauptsächlich Strömungen mit einem hohen Dehnungsanteil Verwendung finden, welche einen großen Einfluss auf die Polymere in der Lösung haben, spielt auch die dehnungsrheometrische Untersuchung nicht-Newtonscher Flüssigkeiten eine wichtige Rolle. Durch das Hinzufügen geringer Mengen von Polymeren zu einer Newtonschen Flüssigkeit ändert sich das hydrodynamische Verhalten in einer Dehnungsströmung vollständig. So wird der kapillare Abriss, den Newtonsche Flüssigkeiten zu einem endlichen Zeitpunkt t_0 zeigen, unterdrückt. Stattdessen bildet sich ein Filament zwischen den beiden Flüssigkeitsreservoirs. Dieses Filament dünnt im Laufe der Zeit exponentiell aus (siehe auch Abbildung 2.8).

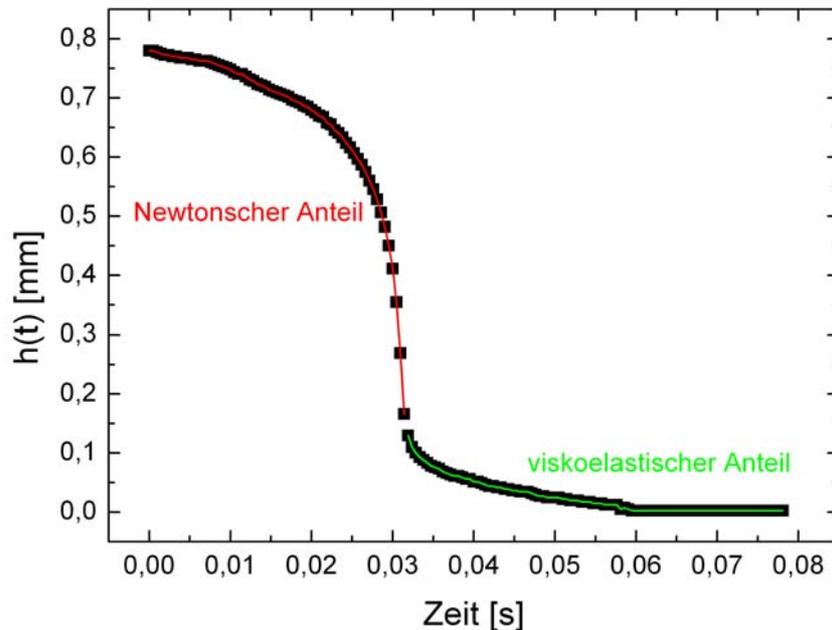


Abbildung 2.8: Zeitliche Entwicklung des Filamentdurchmessers einer Polymerlösung beim kapillaren Einschnüren am Beispiel von 1200ppm Polyacrylamid (PAAm) in Wasser.

Dafür verantwortlich ist das Zusammenspiel zwischen der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, die das Ausdünnen vorantreibt, und den elastischen Spannungen der Polymere, die dem Prozess entgegenwirken und ihn verlangsamen. Die zeitliche Entwicklung des minimalen Filamentdurchmessers ist somit gegeben durch:

$$h(t) = h_0 e^{-t/\lambda_c}. \quad (2.53)$$

Hierbei sind h_0 der Durchmesser des Fadens, wenn das exponentielle Einschnüren

beginnt, und λ_C die makroskopische Relaxationszeit der Polymerlösung.

In dem Filament bildet sich wie bereits erwähnt eine reine Dehnungsströmung aus. Stellt man den Deformationstensor für diesen Fall auf, so gilt für die Geschwindigkeit in axialer Richtung:

$$v_z = \dot{\epsilon}z \quad (2.54)$$

und für die Geschwindigkeit in radialer Richtung:

$$v_r = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}r. \quad (2.55)$$

Dabei sind $\dot{\epsilon}$ die Dehnungsrate, z die axiale und r die radiale Position auf dem Filament. Ersetzt man in Gleichung 2.55 r durch $h(t)$ und stellt diese dann um, so ergibt sich für die Dehnungsrate:

$$\dot{\epsilon}(t) = -2\frac{\partial_t h(t)}{h(t)}. \quad (2.56)$$

Setzt man nun noch Gleichung 2.53 in Gleichung 2.56 ein, so sieht man, dass die Dehnungsrate in einem mit der Zeit exponentiell ausdünnenden Filament konstant ist:

$$\dot{\epsilon}(t) = \frac{2}{\lambda_C} = \dot{\epsilon}. \quad (2.57)$$

Die Dehnungsrate hängt von der untersuchten Flüssigkeit ab; das System wählt also seine Dynamik selbst. Damit ein Polymermolekül im Dehnungsfluss gestreckt werden kann, muss es über eine entsprechend lange Zeit einer genügend großen Dehnungsrate ausgesetzt werden, um die benötigte Spannung aufnehmen zu können.

Der exponentielle Bereich dauert so lange an, bis die Polymere ihre volle Streckung erreicht haben. Wenn die Polymere im Filament komplett gestreckt sind, verhält sich die Flüssigkeit wieder Newtonsch, allerdings mit einer stark erhöhten Viskosität. In diesem Bereich nimmt der Durchmesser des Fadens erneut gemäß Gleichung 2.52 linear mit der Zeit ab.

2.3.2 Die scheinbare Dehnungsviskosität

In Scherströmungen wird die Viskosität η gemäß Gleichung 2.4 definiert. Dabei hängt die (viskose) Spannung, die in der Flüssigkeit beim Scheren erzeugt wird, linear von der angelegten Scherrate ab. Diese Viskosität bezeichnet man auch als Scherviskosität. Ganz analog dazu kann man im Fall einer Dehnungsströmung eine Dehnungsviskosität η_e als Proportionalitätskonstante des linearen Zusammenhangs zwischen der wirkenden (elastischen) Spannung und der Dehnungsrate definieren:

$$\tau_e = \eta_e \dot{\epsilon}. \quad (2.58)$$

Für Newtonsche Flüssigkeiten ist der Wert der Dehnungsviskosität dreimal so groß wie der der Scherviskosität: $\eta_e = 3\eta$; dieser Zusammenhang wird auch als Troutons

Gesetz bezeichnet [14].

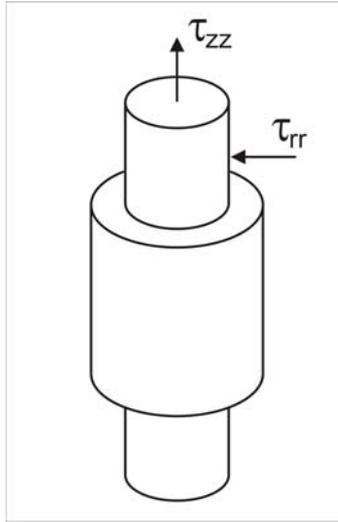


Abbildung 2.9: Dehnung eines zylindrischen Flüssigkeitselements mit Spannungen; eingezeichnet sind auch die Normalspannungen in axialer Richtung (τ_{zz}) und in radialer Richtung (τ_{rr}).

In nicht-Newtonschen Flüssigkeiten kann man die elastischen Spannungen durch die erste Normalspannungsdifferenz darstellen. Für ein zylindrisches Filament lässt sich diese (in Zylinderkoordinaten) als $\tau_{zz} - \tau_{rr}$ schreiben, wobei τ_{zz} die Spannung in axialer und τ_{rr} die Spannung in radialer Richtung ist (siehe Abbildung 2.9). Wenn man Gleichung 2.58 nun entsprechend umstellt, ergibt sich somit für die Dehnungsviskosität [28]:

$$\eta_e(t) = \frac{\tau_{zz} - \tau_{rr}}{\dot{\epsilon}(t)}. \quad (2.59)$$

Zerlegt man die erste Normalspannungsdifferenz explizit in einen Lösungsmittel- und einen Polymeranteil, wobei man von einem Newtonschen Lösungsmittel ausgeht, so folgt:

$$\eta_e(t) = \frac{\tau_{s,zz} - \tau_{s,rr}}{\dot{\epsilon}(t)} + \frac{\tau_{p,zz} - \tau_{p,rr}}{\dot{\epsilon}(t)} = \eta_{e,s} + \frac{\tau_{p,zz} - \tau_{p,rr}}{\dot{\epsilon}(t)}.$$

Dabei ist $\eta_{e,s}$ die Dehnungsviskosität des Lösungsmittels. Da es sich hier um ein Newtonsches Lösungsmittel handelt, kann man Troutons Gesetz anwenden und erhält:

$$\eta_e(t) = 3\eta_s + \frac{\tau_{p,zz} - \tau_{p,rr}}{\dot{\epsilon}(t)}. \quad (2.60)$$

Für Newtonsche Flüssigkeiten sind die durch die Polymere erzeugten Spannungen $\tau_{p,zz}$ und $\tau_{p,rr}$ null. Gleichung 2.60 führt in diesem Fall direkt auf Troutons Ergebnis $\eta_e = 3\eta$ [14] (unter der Berücksichtigung, dass für das Lösungsmittel $\eta_s = \eta$ gilt). Da die elastischen Spannungen, die aufgrund der Polymere im Filament auftreten, durch die Oberflächenspannung kompensiert werden, kann man die erste Normal-

spannungsdifferenz $\tau_{zz} - \tau_{rr}$ durch den Laplace-Druck $2\sigma/h(t)$ ersetzen. Gleichung 2.59 wird damit zu:

$$\eta_e(t) = \frac{2\sigma}{h(t)\dot{\varepsilon}(t)}. \quad (2.61)$$

Setzt man nun noch Gleichung 2.57 hier ein, so erhält man:

$$\eta_e(t) = \frac{\sigma\lambda_C}{h(t)} = \frac{\sigma\lambda_C}{h_0} e^{t/\lambda_C}. \quad (2.62)$$

Das zweite Gleichheitszeichen ergibt sich, wenn man $h(t)$ aus Gleichung 2.53 benutzt. Wie man sieht, divergiert $\eta_e(t)$ für lange Zeiten. Auch im Oldroyd-B Modell zeigt die Dehnungsviskosität eine Divergenz (siehe Gleichung 2.41). Jedoch hängt diese nicht von der Zeit, aber dafür von der Dehnungsrate ab. Da die Dehnungsrate hier konstant ist und nicht dem Wert von $\dot{\varepsilon} = 1/2\lambda$ entspricht, für den die Dehnungsviskosität nach Gleichung 2.41 unendlich groß wird, kann man beide Divergenzen sowie auch die beiden Gleichungen nicht miteinander vergleichen.

Mit Gleichung 2.62 hat man eine Messmethode für die Dehnungsviskosität, die auch hier angewandt wird. Die Oberflächenspannung σ kann man mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens bestimmen; $h(t)$ und λ_C erhält man direkt aus den Messungen des Filamentdurchmessers im Laufe der Zeit bzw. durch einen exponentiellen Fit an diese Daten.

2.4 Die Rayleigh-Plateau Instabilität

Dreht man einen Wasserhahn so weit auf, dass ein dünner Strahl herauskommt, so kann man beobachten, dass der zunächst zylindrische Strahl schnell seine Form verliert und einzelne Wassertropfen entstehen. Dieser wohlbekannte Effekt hat seinen Ursprung in der so genannten Rayleigh-Plateau Instabilität (vor allem im französischen Sprachraum auch: Plateau-Rayleigh Instabilität). 1849 beschrieb Joseph Antoine Ferdinand Plateau [29] dieses Phänomen und gab eine einfache Erklärung für das Zustandekommen der Instabilität an: Der Flüssigkeitszylinder verformt sich, um seine Oberflächenenergie zu minimieren. Dies geschieht aber erst, wenn die Wellenlänge Λ der sinusartigen Verformung größer ist als der Umfang des Zylinders: $\Lambda > 2\pi R$ (R : Radius des Flüssigkeitszylinders). Unter dieser Bedingung verstärkt sich die Verformung, und der Flüssigkeitszylinder zerfällt in Tropfen. John William Strutt, 3. Baron Rayleigh lieferte im Jahre 1878 eine ausführliche mathematische Herleitung, mit der er die optimale Wellenlänge der Störung genau berechnen konnte: $\Lambda \approx 9R$. [30]

Aus einer einfachen geometrischen Betrachtung heraus kann man die minimale Größe der Tropfen, die aufgrund der Rayleigh-Plateau Instabilität entstehen, berechnen (siehe auch [31]). Dabei zerfällt der zylindrische Strahl (Radius R , Länge L) in n

kleine Tropfen (Radius r). Aufgrund der Volumenerhaltung

$$\pi R^2 L = n \frac{4}{3} \pi r^3$$

findet man für n :

$$n = \frac{3R^2 L}{4r^3}.$$

Berechnet man nun das Verhältnis zwischen der Oberfläche des Zylinders und der Oberfläche aller n Tropfen, so erhält man:

$$\frac{A_{\text{Tropfen}}}{A_{\text{Zylinder}}} = \frac{n \cdot 4\pi r^2}{2\pi R L} = \frac{3R}{2r}. \quad (2.63)$$

Im letzten Schritt wurde die obige Beziehung für n eingesetzt. Gleichung 2.63 zeigt, dass für $r > \frac{3}{2}R$ die n Tropfen zusammen eine kleinere Oberfläche haben als der Flüssigkeitszylinder, so dass es energetisch günstiger ist, wenn der zylindrische Strahl in Tropfen zerfällt.

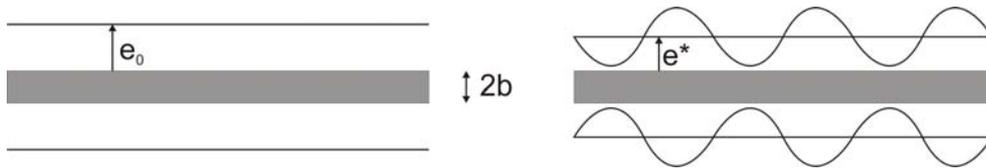


Abbildung 2.10: Skizze zur Rayleigh-Plateau Instabilität. Links: Ungestörter, gerader Flüssigkeitszylinder. Rechts: Flüssigkeitszylinder mit wellenförmiger Störung.

Um die Abschätzung Plateaus nachzuvollziehen (siehe auch [31]), betrachtet man einen Faden, auf dem sich zu Beginn ein dünner, gleichmäßiger Flüssigkeitsfilm befindet (siehe linke Seite in Abbildung 2.10). Im Laufe der Zeit wird der Film aus oben genannten Gründen instabil; seine Dicke fängt an zu ondulieren (siehe rechte Seite in Abbildung 2.10). Da sich aus Symmetriegründen an einer bestimmten Stelle in jeder Richtung um den Faden herum gleich viel Flüssigkeit ansammelt, entsteht dort ein nahezu sphärischer Tropfen. Dieses Phänomen kennt man zum Beispiel von einem Spinnennetz, auf dem Tautropfen sitzen (siehe Abbildung 1.4).

Der Druck im Film hat nun eine hydrostatische Komponente $\propto \rho g R$ und eine Laplace-Komponente $\propto \frac{\sigma}{R}$, wobei $R = b + e_0$ (b : Radius des Fadens, e_0 : anfängliche Filmdicke) gilt. Daraus folgt für die Bond-Zahl, die das Verhältnis von Oberflächenspannung zu Schwerkraft darstellt:

$$Bo = \frac{\rho g R}{\frac{\sigma}{R}} = \kappa^2 R^2 \quad (2.64)$$

mit $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$ als Kapillarlänge. Für einen Faden der Dicke $100\mu\text{m}$ ist Bo kleiner

als 0,01. Das heißt, dass die Schwerkraft hierbei vernachlässigbar ist. Die Instabilität wird also nur durch die Oberflächenspannung angetrieben. Dieser Effekt, der im Gegensatz zu anderen Instabilitäten steht, bei denen die Oberflächenspannung das System wieder stabilisiert (z.B. Rayleigh-Taylor Instabilität), ist eng mit der Zylindergeometrie des vorliegenden Problems verknüpft. Die gewellte Oberfläche ist nämlich unter bestimmten Umständen kleiner als die normale Zylinderoberfläche. Dies ist genau dann der Fall, wenn die Wellenlänge Λ der Störung nur groß genug ist. Diese Grenzwellenlänge, oberhalb der das System instabil wird, wird im Folgenden berechnet.

Dazu setzt man für die Modulation der Filmdicke

$$e = e^* + \delta e \cos(kx) \quad (2.65)$$

an, wobei $k = \frac{2\pi}{\Lambda}$ die Wellenzahl ist, und die x-Richtung parallel zum Faden verläuft. Aufgrund der Volumenerhaltung ergibt sich ein Zusammenhang zwischen e_0 und e^* , bei dem man direkt erkennt, dass $e_0 > e^*$ gilt:

$$e^* = e_0 - \frac{\delta e^2}{4R}. \quad (2.66)$$

Als nächstes berechnet man die Energiedifferenz ΔE zwischen der gewellten Oberfläche und dem ungestörten Zylinder. Dabei genügt es nur die Oberflächenenergie zu berücksichtigen, da Beiträge durch die Schwerkraft wie oben gesehen vernachlässigbar sind. Somit ergibt sich für die Energiedifferenz:

$$\Delta E = \int_0^\Lambda 2\pi\sigma(b+e)ds - 2\pi\sigma\Lambda(b+e_0). \quad (2.67)$$

Das infinitesimale Wegstück ds entlang der Kurve kann man durch de und dx darstellen:

$$ds^2 = dx^2 + de^2.$$

Dies lässt sich umformen zu:

$$ds = dx \sqrt{1 + \left(\frac{de}{dx}\right)^2}.$$

Unter der Annahme, dass die Oberfläche nur leicht gewellt ist ($\frac{de}{dx} < 1$), ergibt sich:

$$ds \approx dx \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{de}{dx}\right)^2\right). \quad (2.68)$$

Setzt man e in Gleichung 2.68 ein, kann man dort die Ableitung $\frac{de}{dx}$ berechnen. Mit dem Ergebnis ersetzt man nun ds in Gleichung 2.67 und erhält so schließlich für die

Energiedifferenz:

$$\Delta E = 2\pi\sigma \left(\int_0^\Lambda (b + e^* + \delta e \cos(kx)) \cdot \left(1 + \frac{2\pi^2\delta e^2}{\Lambda^2} \sin^2(kx) \right) dx - (b + e_0)\Lambda \right).$$

Multipliziert man diesen Term aus und integriert dann über x , erhält man:

$$\Delta E = \frac{\pi^2\delta e^2}{kR} \sigma (k^2 R^2 - 1). \quad (2.69)$$

Die Rayleigh-Plateau Instabilität bildet sich nur, wenn die Oberflächenenergie des gewellten Zustands kleiner ist als die des ungestörten Zylinders. Das heißt die Omdulationen des Films auf dem dünnen Faden wachsen nur unter der Bedingung zu Tropfen an, dass $\Delta E < 0$ ist. Die Energiedifferenz ΔE ist genau dann negativ, wenn $k^2 R^2 < 1$ gilt. Ersetzt man nun die Wellenzahl k durch den Ausdruck $2\pi/\Lambda$, folgt direkt:

$$\Lambda > 2\pi R. \quad (2.70)$$

Dies ist die Abschätzung, die auch Plateau 1849 fand: ein ursprünglich gerader Flüssigkeitszylinder zerfällt in mehrere kleine Tropfen, wenn die Wellenlänge der auftretenden Störung, die zur Bildung der Tropfen führt, größer als der Umfang des Zylinders ist [29].

Rayleigh [30] lieferte 1878 eine vollständige mathematische Analyse des Problems. Da er die Arbeit Plateaus kannte, griff er seinen Ansatz, die Differenz der Oberflächenenergie zwischen dem ungestörten und dem gewellten Zustand zu berechnen, auf. Auch er konnte daraus folgern, dass die Wellenlänge Λ , oberhalb der die Störung anwächst, größer sein muss als der Umfang des ungestörten Flüssigkeitszylinders. Er stellte aber fest, dass die Oberflächenspannung in diesem Fall gegen die Trägheit der Flüssigkeit arbeiten muss. Darüber hinaus konnte er für sinusförmige Störungen, deren Amplituden zu Beginn nur beliebig klein sein können, zeigen, dass für das Produkt aus Wellenzahl und Radius des ungestörten Flüssigkeitszylinders gilt:

$$k^2 R^2 \approx 0,5. \quad (2.71)$$

Mit $k = \frac{2\pi}{\Lambda}$ folgt daraus direkt für die Wellenlänge Λ :

$$\Lambda \approx 2\sqrt{2}\pi R \approx 4,443 \cdot 2R. \quad (2.72)$$

Dies ist die Wellenlänge, bei der die Störungen am schnellsten anwachsen. Durch diese Wellenlänge wird auch die Größe der entstehenden Tropfen vorgegeben.

Eine genaue Berechnung der rechten Seite in Gleichung 2.71 führt auf Rayleighs exaktes Ergebnis [30]:

$$\Lambda = 4,508 \cdot 2R \approx 9R. \quad (2.73)$$

Diese Herleitung beruht auf rein statischen Annahmen und Gesichtspunkten; die Phänomene, die dadurch beschrieben werden, sind völlig unabhängig von der Bewe-

gung des Flüssigkeitszylinders.

Auch wenn hier das Zustandekommen der Rayleigh-Plateau Instabilität nur für flüssige Tropfen auf einem festen Faden explizit hergeleitet wurde, gilt das gleiche zum Beispiel für einen dünnen Flüssigkeitsstreifen auf einer festen Oberfläche: auch er zerfällt aufgrund der Rayleigh-Plateau Instabilität in einzelne Tropfen. Der Vorgang wird durch die Eigenschaften der Oberfläche, wie ihre Benetzbarkeit oder ihre Rauigkeit, beeinflusst, was die Berechnung komplizierter macht, jedoch bleibt der prinzipielle Instabilitätsmechanismus derselbe.

2.4.1 Die „beads-on-a-string“-Struktur - wie Perlen auf einer Schnur

Sitzen nun die flüssigen Tropfen nicht auf einem festen Faden, sondern besteht der Faden selbst auch aus einer Flüssigkeit, so spricht man von der „beads-on-a-string“-Struktur (siehe auch letztes Bild in Abbildung 2.7). Diese tritt beim Tropfenabriss von Polymerlösungen oder beim kapillaren Einschnüren einer komplexen Flüssigkeit auf. Die englische Bezeichnung spiegelt genau das Beobachtete wider, denn es sieht aus, als säßen Perlen auf einer Schnur. Dieses Phänomen mag vielleicht etwas überraschend erscheinen, da sowohl die Fadenphase als auch die Tropfenphase aus der gleichen Flüssigkeit bestehen; es handelt sich hierbei also (zumindest zunächst) nicht etwa um Benetzungs- oder Phasenseparationseffekte. Rein physikalisch ist auch dies eine einfache Rayleigh-Plateau Instabilität.

Im Gegensatz zur klassischen Rayleigh-Plateau Instabilität, die für Newtonsche Flüssigkeiten hergeleitet wurde, tritt die „beads-on-a-string“-Struktur nur bei nicht-Newtonschen Fluiden auf. Auch die Tatsache, dass der ablaufende Prozess der Filamentverjüngung dynamisch ist, wurde bei den ursprünglichen Berechnungen von Plateau und Rayleigh nicht berücksichtigt. Die Dynamik kommt in diesem Fall durch die Strömung im Filament zustande, was letztlich dazu führt, dass die Flüssigkeit während der gesamten Zeit in Bewegung ist. Aufgrund anderer Instabilitäten am Rand [32] ist diese Bewegung nicht homogen. Dadurch wird die Bildung von Tropfen gefördert bzw. verstärkt, und es kommt auch zu Verschiebungen der Tropfen auf dem Filament, was die Wellenlänge der Struktur ändert. Unter Umständen können Tropfen sogar miteinander koaleszieren.

Die Bildung der „beads-on-a-string“-Struktur ist ein nichtlinearer, dynamischer Prozess [33]. Eine lineare Stabilitätsanalyse zeigt, dass der Strahl einer viskoelastischen Flüssigkeit weniger stabil ist als der einer Newtonschen mit der gleichen Nullscher-viskosität. Erst durch die Bildung der „beads-on-a-string“-Struktur wird die Konfiguration sehr robust.

Mit Hilfe eines eindimensionalen Oldroyd-B Modells lassen sich nicht nur das Entstehen der Tropfen, sondern auch ihre Bewegung auf dem Filament samt der Koaleszenz beschreiben [34, 35]. Dieses Modell stellt eine Analyse aufgrund der linearen Definition des Spannungstensors dar. Es beschreibt die Rayleigh-Plateau Instabilität eines Fadens in Ruhe; das Filament wurde bis zu diesem Zeitpunkt auch noch nicht sehr

stark gestreckt. Das Modell umfasst neben der Massenerhaltung

$$\frac{\partial h^2}{\partial t} + \frac{\partial(h^2 v)}{\partial z} = 0 \quad (2.74)$$

auch die Impulserhaltung

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\partial \kappa}{\partial z} + \frac{1}{h^2} \frac{\partial}{\partial z} [h^2(\tau_{zz} - \tau_{rr})]. \quad (2.75)$$

Hierbei sind $h(z, t)$ der Filamentradius und $v(z, t)$ die axiale Geschwindigkeit in der Mitte des Filaments. κ ist die Krümmung der Oberfläche und wird beschrieben durch

$$\kappa = \frac{1}{h(1 + (\partial h / \partial z)^2)^{1/2}} - \frac{\partial^2 h / \partial z^2}{(1 + (\partial h / \partial z)^2)^{3/2}}.$$

Darüber hinaus benötigt man noch zwei partiell Differentialgleichungen für die elastischen Spannungen τ_{zz} und τ_{rr} . Diese lauten

$$\tau_{zz} + De \left(\frac{\partial \tau_{zz}}{\partial t} + v \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} - 2 \frac{\partial v}{\partial z} \tau_{zz} \right) = 2\eta_p \frac{\partial v}{\partial z} \quad (2.76)$$

bzw.

$$\tau_{rr} + De \left(\frac{\partial \tau_{rr}}{\partial t} + v \frac{\partial \tau_{rr}}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial z} \tau_{rr} \right) = -\eta_p \frac{\partial v}{\partial z}. \quad (2.77)$$

Hierin ist η_p der Polymeranteil der Viskosität und De ist die Deborahzahl. Mit Hilfe dieser Gleichungen und einer sinusförmigen Störung der Form

$$h(z, 0) = R + \epsilon \cos(2\pi\alpha z/L),$$

die man ein zylindrisches Filament anlegt, lassen sich durch Variation der Flüssigkeits- und Störungsparameter numerische Simulationen durchführen, die alle wesentlichen Effekte der Tropfenbildung und -bewegung auf einem viskoelastischen Filament beschreiben.

Da der Laplace-Druck im Filament größer ist als im Tropfen, strömt die Flüssigkeit, sobald sich eine Störung ausgebildet hat, vom Filament in den Tropfen. Dadurch dünnt das Filament zwischen den Tropfen immer weiter aus, während die Tropfen anwachsen. Auch ist bei der „beads-on-a-string“-Struktur nicht nur die Oberflächenspannung allein bzw. in Kombination mit der Trägheit von Bedeutung. Aufgrund des Vorhandenseins von Polymeren im Filament kommt es zu einem komplexen Zusammenspiel zwischen der Oberflächenspannung und elastischen Spannungen, die von den Polymeren erzeugt werden. Darüber hinaus kann die Instabilität erst auftreten, wenn die Polymere im Filament komplett gestreckt sind, da das Ausdünnen jede Störung durch die weiter wachsende Spannung wegdämpfen bzw. unterdrücken würde. Zwischen zwei schon gebildeten Tropfen befindet sich immer noch ein Filament, welches weiter ausdünt. Da für dieses Filament prinzipiell die gleichen Aus-

sagen zutreffen wie für das ursprüngliche, bilden sich auch hierauf wieder Tropfen. Dieser Prozess kann sich mehrfach wiederholen, so dass es zu mehreren, aufgrund ihrer Größe voneinander unterscheidbaren Tropfengenerationen auf dem Filament kommt. Die zeitliche Entwicklung einer „beads-on-a-string“-Struktur ist in Abbildung 2.11 beispielhaft für eine PEO-Lösung gezeigt.

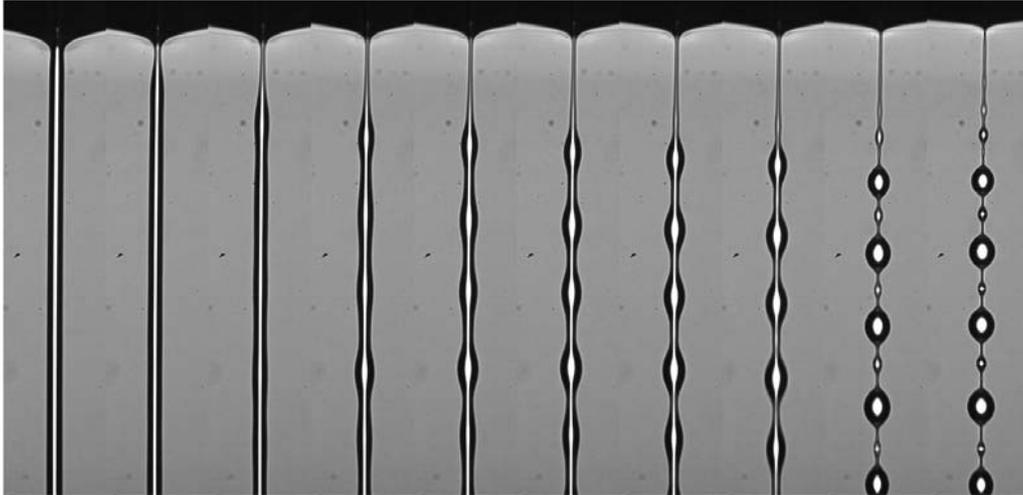


Abbildung 2.11: Beispiel einer „beads-on-a-string“-Struktur beim kapillaren Einschnüren einer Polymerlösung (2000ppm PEO in Wasser).

2.5 Visualisierung des Strömungsprofils

Um eine Strömung, oder genauer gesagt ihr Profil, sichtbar zu machen, muss man der Strömung etwas zusetzen, dessen Bewegung man beobachten kann. Dies gilt sowohl für Gase als auch für Flüssigkeiten und sowohl für mikroskopische als auch für makroskopische Strömungen. Die Hilfsmittel, die man zur Strömung gibt, um sie visualisieren zu können, nennt man Tracerpartikel. So kann man beispielsweise entweder kleine Holzstücke oder Blätter in einen Bach bzw. Fluss werfen und zusehen, wie sie der Strömung folgen. Mit Hilfe dieser einfachen, beobachtbaren Teilchen kann man zum einen die Fließgeschwindigkeit des Wassers abschätzen und zum anderen Strukturen in der Strömung erkennen. Natürlich benötigt man für mikroskopische Strömungen auch mikroskopische Teilchen. Im Allgemeinen müssen die Teilchen natürlich möglichst direkt und gleichmäßig der Strömung folgen. Dafür ist es wichtig, dass sie von ihrer Dichte her zum umgebenden Fluid passen. Jeder weiß, dass man den obigen Versuch nicht mit Steinen machen kann, da diese nicht mit der Strömung schwimmen, sondern direkt untergehen. Darüber hinaus würde ein Stein auch lokal das Strömungsprofil des Wassers beeinflussen, so dass man dieses nicht mehr zuverlässig bestimmen könnte.

Ludwig Prandtl [36] konnte schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts mit recht einfachen Mitteln die Strukturen einer Wasserströmung sichtbar machen, indem er der

Strömung Glimmerteilchen zusetzte, und er konnte qualitative Aussagen über stationäre und nicht stationäre Strömungen treffen. Damit war er ein Pionier auf dem Gebiet der Strömungsvisualisierung, auch wenn es ihm damals noch nicht möglich war quantitative Messungen durchzuführen.

In mikroskopischen Strömungen verwendet man oft fluoreszierende Teilchen. Regt man sie mit Licht entsprechender Wellenlänge an, so emittieren sie Licht einer anderen Wellenlänge, welches man detektieren kann. Der Vorteil der Fluoreszenz besteht nun darin, dass man ein leuchtendes, mikroskopischen Teilchen besser verfolgen kann als ein nicht leuchtendes. Das liegt daran, dass man das Leuchten auf einem Kamerateil erkennen kann, auch wenn das Teilchen an sich zu klein ist, um mit Hilfe der Kamera gesehen zu werden.

In den folgenden Abschnitten wird nun zunächst der Effekt der Fluoreszenz beschrieben und ihr Ursprung erklärt. Danach werden mit der „Particle Imaging Velocimetry“ (PIV) und der „Particle Tracking Velocimetry“ (PTV) auch zwei bekannte Techniken zur Charakterisierung eines Strömungsprofils vorgestellt und erläutert.

2.5.1 Fluoreszenz

Fluoreszenz ist ein lichtemittierender Vorgang, der aufgrund der Bestrahlung mit Licht entsprechender Wellenlänge zustandekommt; dieser Prozess läuft spontan ab. Dabei wird ein einfallendes Photon $h\nu_1$ absorbiert, wodurch ein Elektron aus dem Grundzustand Z0 in einen angeregten Zustand Z2 angehoben wird. Dieses Elektron kann nun wieder in einen Zustand Z1 niedrigerer Energie fallen (siehe Abbildung 2.12). Die dabei frei werdende Energie wird in Form eines Lichtquants $h\nu_2$ (Fluoreszenzphoton) emittiert. Das emittierte Licht ist also energieärmer und seine Wellenlänge ist daher größer als die des anregenden Lichts (Stokessche Regel).

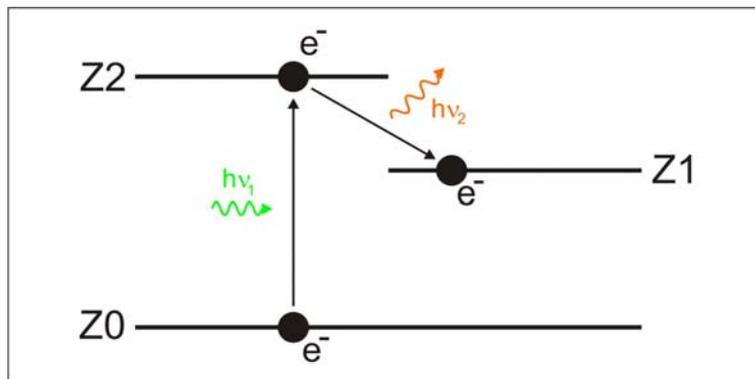


Abbildung 2.12: Skizze zur Fluoreszenz. Ein Photon wird absorbiert, wodurch ein Elektron vom Grundzustand Z0 in einen angeregten Zustand Z2 angehoben wird. Danach fällt es in einen energieärmeren angeregten Zustand Z1. Dabei wird ein Photon emittiert, das eine größere Wellenlänge als das Ausgangsphoton hat.

Dies ist eine direkte Folge des Energieerhaltungssatzes: die Energie des einfallenden

den Photons ist gleich der Energie des emittierten Photons plus der Energie, die noch frei wird, wenn das Elektron von dem angeregten Zustand niedrigerer Energie in den Grundzustand zurückfällt. Würde das Elektron also direkt wieder in den Grundzustand übergehen, wäre die Energie der Absorption gleich der der Emission, die Wellenlängen also ebenfalls gleich. Da ansonsten die Absorptionsenergie stets größer ist als die Emissionsenergie, ist die absorbierte Wellenlänge immer kleiner als die emittierte Wellenlänge (Stokesverschiebung). Die Verweildauer des Elektrons im angeregten Zustands ist sehr kurz (Nanosekunden), da hier keine Spinänderung erfolgt. Die Intensität der Fluoreszenz ist von der Leistung der einfallenden Strahlung abhängig: je mehr Strahlung absorbiert werden kann, desto mehr Elektronen können angeregt werden und desto mehr Strahlung kann anschließend auch emittiert werden. Dies funktioniert natürlich nur bis zu einer bestimmten Grenze.

Um das von der untersuchten Probe ausgesandte Fluoreszenzlicht zu detektieren, benutzt man ein Fluoreszenzmikroskop. Der genaue Aufbau unserer Apparatur wird in Kapitel 4 beschrieben. Prinzipiell hat jedes Fluoreszenzmikroskop die gleiche Funktionsweise. Die Probe, die mit einem Fluoreszenzfarbstoff angereichert ist (oftmals auch fluoreszierende Teilchen, die der Flüssigkeit zugesetzt werden), wird mit Licht einer geeigneten Wellenlänge beleuchtet, so dass der Farbstoff zur Fluoreszenz angeregt wird. Heutzutage benutzt man zumeist einen Laser als Lichtquelle; dieser ist monochromatisch, wodurch man sich also einen Farbfilter spart, und er liefert die erforderliche Leistung. Das vom Farbstoff infolge der Anregung emittierte Licht wird mit Hilfe eines Objektivs gesammelt. Da dieses Licht in der Regel langwelliger ist, kann man es im selben Strahlengang mit optischen Filtern von der Laserstrahlung trennen. Danach wird das Fluoreszenzlicht in das Okular des Mikroskops oder auf den Kamera-Chip weitergeleitet.

2.5.2 Particle Imaging Velocimetry (PIV)

Der typische PIV-Aufbau besteht aus der Probenkammer, in der sich das zu untersuchende Strömungsprofil ausbildet. Der Strömung werden Teilchen zugesetzt, die auch durch das umgebende Medium sichtbar sind. Das heißt, dass sich entweder die Brechungsindizes der Teilchen und des Fluids deutlich unterscheiden oder aber die Teilchen fluoreszierend sein müssen. Diese Teilchen müssen der Strömung direkt folgen, ohne die Flüssigkeit und ihr Strömungsprofil zu verändern. Daher muss, wie bereits weiter oben erwähnt, die Dichte der Teilchen ähnlich der des Mediums sein. Für die meisten gasförmigen Strömungen ist die erste Forderung fast immer direkt erfüllt. Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten ist die Kombination beider Bedingungen sehr restriktiv, was die Wahl der Teilchen betrifft. Die zweite Forderung, die an die Teilchen gestellt wird, wird durch Latex-Kugeln, deren Durchmesser im Mikrometer-Bereich liegt, recht gut erfüllt. Da aber Teilchen mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern nur schwierig zu detektieren sind, und um auch den unterschiedlichen Brechungsindizes Rechnung tragen zu können, nutzt man fluoreszierende Teilchen. Diese kann man auch bei kleinem Durchmesser wie bereits erwähnt leichter optisch auflösen als nicht leuchtende Teilchen. Um die Teilchen zur

Fluoreszenz anzuregen, beleuchtet man den Aufbau üblicherweise mit Hilfe eines Laservorhangs. Dieser Vorhang wird dadurch erzeugt, dass man den Laserstrahl mit einem Linsensystem (Zylinderlinse) in einer Richtung aufweitet, während die andere Richtung ihre geringe räumliche Ausdehnung behält. Man benötigt diesen Laservorhang jedoch nur für makroskopische Strömungen. Zur Visualisierung mikroskopischer Strömungen nutzt man die so genannte „Micro Particle Imaging Velocimetry“ (μ PIV). Bei dieser wird nicht nur eine dünne Schicht, sondern das gesamte Volumen beleuchtet. Die Ebene wird durch die begrenzte Schärfentiefe des Objektivs hoher numerischer Apertur festgelegt (siehe Tabelle 4.1). Da sich bei dieser Technik oft nur vergleichsweise wenige Teilchen im untersuchten Strömungsabschnitt befinden, muss hier auch viel gemittelt werden.

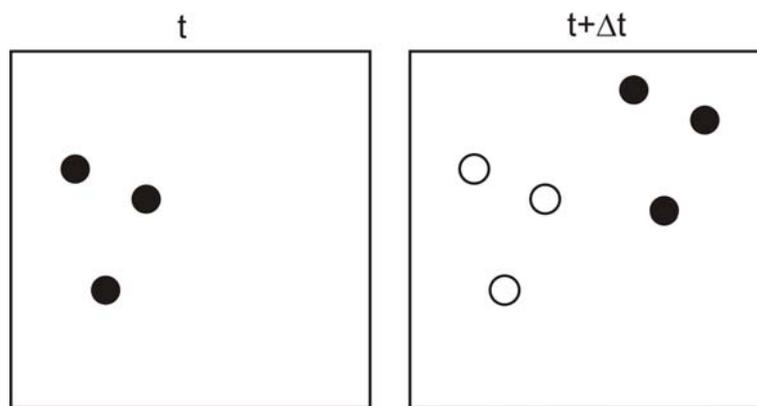


Abbildung 2.13: Zwei einzeln belichtete Aufnahmen eines Drei-Teilchen-Systems. Die Zeit zwischen den beiden Aufnahmen beträgt Δt . Nimmt man eine gleichmäßige Bewegung zwischen den beiden Belichtungen an, so kann man die Geschwindigkeit des Systems nach Betrag und Richtung bestimmen.

Um das Strömungsprofil bestimmen zu können, muss man den Betrag und die Richtung der Geschwindigkeit der Teilchen in der Strömung ermitteln. Dazu werden die Teilchen mehrfach (meistens zweimal) innerhalb kurzer Zeit belichtet und ihre jeweiligen Positionen bzw. die Verschiebung ihrer Position bestimmt. Ein Beispiel für zwei einzeln belichtete Aufnahmen eines Drei-Teilchen-Systems zeigt Abbildung 2.13.

Daraus kann ihre Bewegung zwischen den Lichtpulsen unter der Annahme, dass sie sich gleichmäßig bewegen, berechnet werden. Da sich in einem größeren Volumen nicht alle Teilchen immer gleich verhalten, unterteilt man das gesamte Probenvolumen in so genannte Abfragefenster. Diese sind so klein, dass sich alle Teilchen darin gleich bewegen. Somit bestimmt man für jedes einzelne Abfragefenster eine „wahrscheinlichste“ Geschwindigkeit; in Abbildung 2.13 wäre diese von links unten nach rechts oben gerichtet, wie man leicht erkennen kann.

Die mathematische Grundlage jeder PIV-Technik bilden Korrelationen. Dabei handelt es sich um Beziehungen zwischen bestimmten Variablen oder Parametern. Dazu

betrachtet man das Intensitätsfeld bei einer einfachen Belichtung [37]:

$$I(\vec{x}) = \tau(\vec{x}) \cdot \sum_{i=1}^N V_0(\vec{X}_i) \delta(\vec{x} - \vec{x}_i). \quad (2.78)$$

Die Funktion $\tau(\vec{x})$ beschreibt die Abbildung der Teilchen. \vec{X}_i ist hier definiert durch $\vec{X}_i = \frac{\vec{x}_i}{M}$, wobei \vec{x}_i die Position des i -ten Teilchens und M der Vergrößerungsfaktor des Objektivs sind. $V_0(\vec{X}_i)$ ist eine Transferfunktion, die die Intensität der Teilchen angibt. Die Summation läuft über alle N Teilchen innerhalb des Abfragefensters. Mit der Definition der Diracschen Deltafunktion wird Gleichung 2.78 zu:

$$I(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N V_0(\vec{X}_i) \tau(\vec{x} - \vec{x}_i). \quad (2.79)$$

$\tau(\vec{x} - \vec{x}_i)$ ist nun die Abbildungsfunktion, die die Position der einzelnen Teilchen angibt. Bildet man den räumlichen Mittelwert dieses Intensitätsfeldes, so erhält man [37]:

$$\begin{aligned} \langle I \rangle &= \frac{1}{a_I} \int_{a_I} I d\vec{x} \\ &= \frac{1}{a_I} \int_{a_I} \sum_{i=1}^N V_0(\vec{X}_i) \tau(\vec{x} - \vec{x}_i) d\vec{x} \\ &= \frac{1}{a_I} \sum_{i=1}^N V_0(\vec{X}_i) \int_{a_I} \tau(\vec{x} - \vec{x}_i) d\vec{x}, \end{aligned} \quad (2.80)$$

wobei a_I die Fläche des Abfragefensters ist. Daraus lässt sich direkt die Autokorrelation des Intensitätsfeldes bei einer einzelnen Belichtung berechnen:

$$\begin{aligned} R_I(\vec{s}) &= \langle I(\vec{x}) I(\vec{x} + \vec{s}) \rangle \\ &= \frac{1}{a_I} \int_{a_I} \sum_{i=1}^N V_0(\vec{X}_i) \tau(\vec{x} - \vec{x}_i) \sum_{j=1}^N V_0(\vec{X}_j) \tau(\vec{x} - \vec{x}_j + \vec{s}) d\vec{x}. \end{aligned} \quad (2.81)$$

\vec{s} ist hierbei der Abstandsvektor in der Korrelationsebene. Ist in Gleichung 2.81 $i = j$, so erhält man die Korrelation jedes Teilchenbildes mit sich selbst. Das heißt diese Terme tragen zum eigentlichen Signal bei. Die Terme in Gleichung 2.81, in denen $i \neq j$ gilt, liefern nur das zufällig verteilte Rauschen [37].

Belichtet man jetzt nicht nur ein Bild einmal, sondern macht dies mit zwei Bildern,

so gilt für das Intensitätsfeld der zweiten Belichtung analog zu Gleichung 2.79:

$$I'(\vec{x}) = \sum_{j=1}^N V_0(\vec{X}_j + \vec{D}) \tau(\vec{x} - \vec{x}_j - \vec{d}) \quad (2.82)$$

mit $\vec{d} = M\vec{D}$, wobei \vec{D} die konstante Verschiebung aller Teilchen im Abfragefenster ist. Ist der zeitliche Abstand zwischen den beiden Belichtungen Δt (wie in Abbildung 2.13), so bedeutet dies, dass sich die Teilchen im Abfragefenster in dieser Zeit um \vec{d} gegenüber ihrer anfänglichen Position bewegt haben. Bildet man nun die Kreuzkorrelation zweier einzeln belichteter Aufnahmen, so ergibt sich [37]:

$$\begin{aligned} R_{II}(\vec{s}, \vec{D}) &= \langle I(\vec{x}) I'(\vec{x} + \vec{s}) \rangle \\ &= \frac{1}{a_I} \sum_{i,j} V_0(\vec{X}_i) V_0(\vec{X}_j + \vec{D}) \int_{a_I} \tau(\vec{x} - \vec{x}_i) \tau(\vec{x} - \vec{x}_j + \vec{s} - \vec{d}) d\vec{x}. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Auch in Gleichung 2.83 tragen nur die Terme, in denen $i = j$ ist, zum Korrelationssignal bei, da sie die Korrelation jedes Teilchen mit sich selbst darstellen. Terme mit $i \neq j$ ergeben wiederum das Rauschen.

Für $\vec{s} = \vec{d}$ liefert Gleichung 2.83 gerade die maximale Korrelation. Die Geschwindigkeit der einzelnen Teilchen und somit auch das gesamte Geschwindigkeitsfeld lässt sich dann durch

$$\vec{v} = \frac{\vec{d}}{\Delta t} \quad (2.84)$$

bestimmen, wobei Δt wiederum der Zeitschritt zwischen zwei Bildern ist.

2.5.3 Particle Tracking Velocimetry (PTV)

Da bei der Particle Imaging Velocimetry die Zahl der Teilchen im Probenvolumen relativ hoch ist, kann man nur mit Hilfe von Korrelationen deren Bewegung verfolgen. Ist die Teilchenzahldichte nun sehr gering, so kann man stattdessen auch Particle Tracking Velocimetry (PTV) anwenden. Dabei werden die Positionen der wenigen Teilchen einzeln verfolgt.

Der Aufbau ist bei beiden Techniken der gleiche. Auch hier werden die Teilchen, die der Flüssigkeit zugesetzt wurden, mit Hilfe eines Lasers zur Fluoreszenz angeregt und die Bilder mit einer Kamera aufgenommen.

Bei der PTV werden auf jedem Bild die genauen Positionen der Teilchen bestimmt. Da ein Teilchen auf dem Kamerachip nicht nur einen Pixel umfasst, ist man genauer gesagt an der Position seines Mittelpunktes interessiert. Dies kann entweder mit Hilfe eines einfachen Schwellwertalgorithmus („edge detection“) und anschließender Mittelpunktsbestimmung oder aber mittels eines Algorithmus, der die (zumeist) Gaußsche Form der Intensität des Teilchens berücksichtigt und darüber den Mittelpunkt berechnet, erfolgen. Dann werden die Positionen von Bild zu Bild miteinander

verglichen, indem man jeweils den Verschiebungsvektor ermittelt. Somit erhält man am Ende die genaue Trajektorie eines jeden Teilchens im Laufe der Beobachtungszeit.

3 Literaturüberblick und Stand der Forschung

In diesem Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit wichtigsten Veröffentlichungen zusammengetragen. Dabei werden sowohl die wesentlichen Ergebnisse der einzelnen Publikationen als auch die verwendeten Methoden der Untersuchungen dargestellt.

Die hier zitierte Literatur wird in vier Themengebiete unterteilt. Zunächst finden die Veröffentlichungen Erwähnung, die ganz allgemein das Verhalten von Polymeren im Dehnungsfluss beschreiben. Danach folgen Publikationen, in denen Scher- und Dehnungsexperimente durchgeführt und deren Ergebnisse miteinander verglichen werden. Im Anschluss daran werden Arbeiten vorgestellt, in denen die „beads-on-a-string“-Struktur auf viskoelastischen Filamenten untersucht wird. Am Ende dieses Kapitels wird auf Veröffentlichungen eingegangen, die sich mit PIV und PTV beschäftigen.

Polymere im Dehnungsfluss

De Gennes [19] konnte bereits 1974 anhand seiner Berechnungen vorhersagen, dass ein Polymer von einem geknäulten in den gestreckten Zustand übergehen kann. Die Bedingung dafür ist, dass es einem genügend starken Geschwindigkeitsgradienten ausgesetzt wird.

Im Jahr 1983 veröffentlichten Schümmer und Tebel [28] den Entwurf eines neuartigen Dehnungsrheometers („free jet elongational rheometer“) für elastische Polymerlösungen. Sie konnten zeigen, dass es damit möglich ist, einen Dehnungsfluss mit nahezu konstanter Dehnungsrate zu erzeugen. Zur Überprüfung des Geräts nutzten sie Polyvinylalkohol-Lösungen, die in Scherexperimenten keine elastischen Eigenschaften offenbarten, und deren Viskosität unabhängig von der Scherrate war. Mit Hilfe eines modifizierten upper-convected Jeffreys Modell konnten sie die Dehnungsviskosität ihrer Lösungen bestimmen.

Entov und Hinch [38] präsentierten 1997 Simulationen zum kapillaren Einschnüren einer viskoelastischen Flüssigkeit. Sie benutzten dafür ein FENE Modell mit mehreren Moden, also einem Spektrum von Relaxationszeiten. Damit konnten sie drei verschiedene Strömungsbereiche identifizieren: einen viskosen zu Beginn, einen elastischen für mittlere Zeiten und zum Schluss einen, der von der endlichen Dehnbarkeit der Polymere bestimmt wird. Darüber hinaus verglichen sie ihre so gewonnenen Daten mit denen von Liang und Mackley [39], die wenige Jahre zuvor Experimente an Polyisobutylene durchgeführt hatten, und kamen zu guten Übereinstimmungen. Stelter et al. [40] entwickelten im Jahr 2000 ein neues Dehnungsrheometer, das ihnen die Untersuchung des kapillaren Einschnürens von verdünnten und halbverdünnten wässrigen Polymerlösungen ermöglichte. Der Aufbau dieses Rheometers ent-

spricht weitestgehend dem unseres CaBER (siehe Kapitel 4). Sie konnten damit zwei Strömungsbereiche charakterisieren: zunächst einen viskoelastischen, in dem die Polymere gestreckt werden, und der durch eine exponentielle Abnahme des Filamentdurchmessers mit der Zeit gekennzeichnet ist; diesem folgt ein Newtonscher Bereich mit einer sehr hohen, aber konstanten Dehnungsviskosität, der beginnt, wenn die Polymere ihre maximale Streckung erreicht haben.

Anna et al. [41] führten in Kooperation mit mehreren Laboratorien Messungen an Polystyrol-Lösungen durch. Damit wollten sie die verschiedenen Fadendehnrheometer („filament-stretching rheometer“) der beteiligten Arbeitsgruppen miteinander vergleichen. Zudem charakterisierten sie die Proben in scherrheometrischen Messungen. Sie fanden heraus, dass die Relaxationszeit und der Polymeranteil der Viskosität mit dem Zimm-Modell vorhergesagt werden können, wohingegen das FENE-P und das FENE-PM Modell nur qualitative Übereinstimmungen mit den Daten aus den Scherexperimenten liefern.

Darüber hinaus untersuchten Anna und McKinley [42] das kapillare Ausdünnen von Polystyrol-Lösungen. Für die zeitliche Entwicklung des Filamentdurchmessers fanden sie sehr gute Übereinstimmungen mit Simulationen, die sie mit Hilfe eines FENE-P Modells durchführten. Aus den experimentellen Daten konnten sie die scheinbare Dehnungsviskosität bestimmen und zeigen, dass diese wie im Rouse- und im Zimm-Modell vorhergesagt vom Molekulargewicht der Polymere abhängt.

Amarouchene et al. [43] veröffentlichten 2001 Messungen zum Tropfenabriss von Polymerlösungen. Sie fanden heraus, dass die Singularität, die beim Abriss von Newtonschen Flüssigkeiten auftritt, schon durch Zugabe von sehr geringen Mengen an Polymeren unterdrückt wird; stattdessen bildet sich ein Filament, welches exponentiell mit der Zeit ausdünn. Dabei gelang es ihnen auch die Dehnungsviskosität für sehr verdünnte Polymerlösungen zu bestimmen. Sie konnten darüber hinaus zeigen, dass die Dehnungsrate über ein Potenzgesetz von der Polymerkonzentration abhängt.

Auch Cooper-White et al. [44] untersuchten den Unterschied zwischen Newtonschen und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten beim Tropfenabriss. Sie benutzten Polyethylenoxid (PEO) in verschiedenen Konzentrationen und in unterschiedlichen Glycerin/Wasser-Mischungen. Ein besonderes Augenmerk legten sie auf die Bildung der Tropfen, bei der sie für Newtonsche und nicht-Newtonsche Fluide große Unterschiede feststellten. Außerdem konnten sie für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten während des Ausdünnens des Filaments drei verschiedene Strömungsbereiche beobachten: einen inertial-kapillaren, einen viskoelastischen und einen viskos-kapillaren. 2002 veröffentlichten Stelter et al. [45] ihre Messungen zum kapillaren Einschnüren von nicht-Newtonschen Lösungen mit ionischen und nicht-ionischen Polymeren. Sie fanden heraus, dass sich das Dehnungsverhalten der beiden Polymerarten deutlich voneinander unterscheidet: die ionischen Polymere sind flexibel, während die nicht-ionischen eher steif sind. Indem sie die Dehnungsviskosität gegen die Relaxationszeit antrugen, konnten sie zeigen, dass alle Daten für die ionischen Polymere auf eine Kurve fallen und die für die nicht-ionischen auf eine andere.

McKinley und Sridhar [46] stellten im Jahr 2002 einen Übersichtsartikel zusammen,

in dem sie auf die zentralen experimentellen und theoretischen Arbeiten zur dehnungsreometrischen Untersuchung von Polymerlösungen eingingen. Dieser Artikel liefert sowohl die wesentlichen theoretischen Grundlagen auf diesem Gebiet als auch die wichtigsten Ergebnisse aus Computersimulationen und experimentellen Messungen, die bis dahin erzielt wurden.

Rodd et al. [47] veröffentlichten 2005 ihre CaBER-Messungen an nieder-viskosen elastischen Flüssigkeiten, in diesem Falle halbverdünnte Lösungen von Polyethylenoxid in Glycerin/Wasser-Mischungen. Sie konnten Grenzen bestimmen, unterhalb derer keine Messungen möglich sind, da sich dort kein einheitlich zylindrisches Filament ausbildet. Sie trugen die Relaxationszeiten der Lösungen gegen ihre Scherviskositäten auf. Daraus konnten sie schließen, dass die Durchführbarkeit der CaBER-Messungen von beiden Größen abhängt; nur wenn das Wertepaar aus Relaxationszeit und Viskosität außerhalb eines gewissen Bereiches liegt, liefern diese Experimente vernünftige Ergebnisse.

Wagner et al. [23] untersuchten den Tropfenabriss von PEO-Lösungen. Die experimentellen Messungen wurden dabei von Simulationen mit Hilfe eines FENE-P Modells begleitet. Ihr besonderes Interesse galt dabei den verschiedenen Strömungsbereichen während des Tropfenabrisses (inertial-*kapillar* und viskoelastisch) und der Entstehung von Satellitentropfen. Für Letzteres konnten sie ein Phasendiagramm (Düsendurchmesser gegen Polymerkonzentration) erstellen, welches Auskunft darüber gibt, ob Tropfen gebildet werden oder nicht.

Tirtaatmadja et al. [48] zeigten 2006, dass die Relaxationszeiten von Polymerlösungen vom Molekulargewicht und von der Konzentration abhängen. Auch sie untersuchten den Tropfenabriss von PEO-Lösungen. Ihre Ergebnisse zeigen, dass die Relaxationszeiten für diese Flüssigkeiten größer sind als die anhand des Rouse- oder Zimm-Modells vorhergesagten Werte. Auch die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Polymerkonzentration kann für die verwendeten verdünnten Lösungen nicht mit diesen zwei Modellen in Einklang gebracht werden; beide lassen nur eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht erwarten.

Prabhakar et al. [49] erstellten 2006 ein neues Modell, um Vorhersagen zum kapillaren Einschnüren von Polymerlösungen in Dehnungsexperimenten treffen zu können. Dieses Modell beinhaltet sowohl die endliche Dehnbarkeit der Polymere als auch die hydrodynamischen Wechselwirkungen. Im Gegensatz zu Entov und Hinch [38], die von der gleichen Spannungsbilanz ausgingen, sahen Prabhakar et al. eine Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Polymerkonzentration, was auch in Experimenten zuvor gefunden wurde.

Sattler et al. [50] untersuchten die Polymerkonformation von Xanthan beim Tropfenabriss mit Hilfe von Doppelbrechungsmessungen. Damit konnten sie zeigen, dass das relativ steife Polymermolekül schon einen Großteil seiner Streckung erreicht hat, wenn das Filament sich gerade erst bildet. Darüber hinaus fanden sie heraus, dass sich während des Ausdünnens die Polymerkonzentration im Filament erhöht.

Vergleich von scher- und dehnungsrheometrischen Untersuchungen an Polymerlösungen

Gupta et al. [51] verglichen scher- und dehnungsrheometrische Messungen miteinander, indem sie sowohl oszillatorische als auch stationäre Scherexperimente in einem üblichen Rheometer durchführten. Für die Dehnungsmessungen nutzten sie ein so genanntes „filament-stretching“ Rheometer, das von Sridhar et al. [52] erfunden und von Tirtaatmadja et al. [53] weiterentwickelt wurde. Gupta et al. untersuchten das Verhalten von mehreren Polystyrol-Lösungen in beiden Strömungstypen. Dabei fanden sie heraus, dass die Ergebnisse in der Scherströmung sehr gut durch das Zimm-Modell beschrieben werden können. Dagegen zeigen die Daten der Dehnungsexperimente eine bessere Übereinstimmung mit dem Rouse-Modell, was die Abhängigkeit von der Konzentration und dem Molekulargewicht der Polymere angeht. Selbst mit Hilfe des FENE-P Modells, in das sie Zimm-Parameter einsetzten, konnten sie die Ergebnisse nicht vorhersagen oder die Daten anfitten.

2003 verglichen Lindner et al. [54] elastische Eigenschaften aus Scher- und Dehnungsexperimenten miteinander. Dabei benutzten sie neben einem normalen Rotationsrheometer ein so genanntes „opposed nozzle“ Rheometer, das von Fuller et al. [55] entwickelt wurde. Sie versuchten ihre rheometrischen Messungen mit dem FENE-P Modell anzufitten. Dies gelang jedoch nur für die Normalspannungsdaten; mit den FENE Parametern, die sie daraus erhielten, konnten die Scherverdünnungseffekte ihrer hochelastischen Lösungen nicht beschrieben werden. Sie konnten die Dehnungsviskosität mit Hilfe der FENE Parameter aus den Scherexperimenten berechnen und diese Daten mit den aus Dehnungsmessungen ermittelten Werten vergleichen, indem sie den Parameter für die endliche Dehnbarkeit anpassten.

Plog et al. [56] nutzten das kapillare Ausdünnen einer nicht-Newtonschen Flüssigkeitsbrücke, um die Abhängigkeit der CaBER Relaxationszeit von der molaren Massenverteilung der verwendeten Polymere in der Lösung zu charakterisieren. Sie fanden dafür eine gute Übereinstimmung zwischen CaBER-Messungen auf der einen Seite und Chromatographie, Lichtstreuung und differentieller Refraktometrie auf der anderen Seite. Sie konnten jedoch die Ergebnisse nicht mit scherrheometrischen Messungen korrelieren.

2006 veröffentlichten Clasen et al. [57] ihre Arbeit über die Verdünnung von Polymerlösungen in CaBER-Experimenten. Sie verglichen CaBER-Messungen mit oszillatorischen Schermessungen mit kleiner Amplitude. Dafür benutzten sie Polystyrol-Lösungen unterhalb der Konzentration, bei der Polymere sich gegenseitig beeinflussen (Überlappungskonzentration, englisch: overlap concentration). In ihren Schermessungen fanden sie heraus, dass die Relaxationszeiten ihrer Lösungen sehr gut mit denjenigen aus dem Zimm-Modell übereinstimmen und nur bei der Annäherung an die Überlappungskonzentration langsam ansteigen, wie es auch gemäß der Theorie sein soll. Die CaBER-Messungen jedoch zeigten ein ganz anderes Verhalten: bei niedrigen Konzentrationen liegen die Relaxationszeiten unterhalb der Zimm-Werte, steigen aber mit wachsender Konzentration stetig an ($\lambda \propto c^m$), so dass die Werte in der Nähe der Überlappungskonzentration sehr viel größer sind. Daher folgerten

Clasen et al., dass es in Dehnungsmessungen eine so genannte kritische Polymerkonzentration geben muss, die sehr viel kleiner ist als die Überlappungskonzentration. Das Ansteigen der Relaxationszeit mit wachsender Konzentration (auch unterhalb der Überlappungskonzentration) in einem Dehnungsexperiment wurde auch von Tirtaatmadja et al. [48] und Amarouchene et al. [43] beobachtet; beide untersuchten den Tropfenabriss von PEO in Glycerin/Wasser-Mischungen bzw. PEO in Wasser.

„Beads-on-a-string“

Die ersten Arbeiten zur Bildung von einzelnen Tropfen aus einem Flüssigkeitszylinder, die den Grundstein für die weitere Forschung auf diesem Gebiet legten, stammen von Plateau (1849) und Rayleigh (1878).

Plateau [29] beobachtete, dass ein Flüssigkeitszylinder unter bestimmten Umständen in viele kleine Tropfen zerfällt. Anhand geometrischer Abschätzungen und der Betrachtung der Oberflächenenergie fand er heraus, dass dies nur möglich ist, wenn die Wellenlänge der zugrunde liegenden Störung größer als der Umfang des ungestörten Flüssigkeitszylinders ist.

Rayleigh [30] lieferte wenige Jahre später eine ausführliche mathematische Beschreibung für dieses Problem. Er erkannte, dass die Trägheit der Flüssigkeit der Oberflächenspannung, die die Instabilität antreibt, entgegenwirkt. Anhand kleiner sinusförmiger Störungen auf einem Flüssigkeitszylinder konnte er zeigen, dass die Störung am schnellsten anwächst, wenn ihre Wellenlänge ungefähr dem Neunfachen des Radius des ungestörten Zylinders entspricht.

Smolka et al. [58] untersuchten die Bildung von Tropfen auf einem sich verzüngenden viskoelastischen Filament. Dabei verglichen sie PEO- und Xanthan-Lösungen miteinander. Sie fanden für beide, dass die Tropfengröße logarithmisch anwächst, und dass sich das Tropfenprofil mit der Funktion $h(z) = A_1 \operatorname{sech}^2(A_2 z - A_3) + A_4$ beschreiben lässt. Darüber hinaus konnten sie beobachten, dass sich die Tropfen auf dem Filament bewegen und unter Umständen miteinander verschmelzen.

Li et al. [34] führten numerischen Simulationen zur Charakterisierung der Dynamik der Tropfen auf dem Filament bei einer „beads-on-a-string“-Struktur durch. Dazu benutzten sie ein eindimensionales Oldroyd-B Modells. Sie konnten zeigen, dass es je nach Parameterwahl nicht nur möglich ist die Entstehung von primären und sekundären Tropfen zu simulieren, sondern dass diese Tropfen auch auf dem Filament wandern (sowohl in einer linearen Bewegung als auch oszillierend) und miteinander koaleszieren können. Darüber hinaus beobachteten sie als erste den Effekt, dass bereits entstandene sekundäre Tropfen zu Gunsten des Filaments und der primären Tropfen wieder verschwinden können.

Oliveira et al. [33] veröffentlichten 2005 ihre Untersuchung zum kapillaren Einschnüren von PEO-Lösungen. Sie beobachteten, dass sich die Dynamik kurz vor dem finalen Abriss von einem exponentiellen hin zu einem linearen Verhalten ändert. In diesem Bereich entstanden Tropfen auf dem Filament, die so genannte „beads-on-a-string“-Struktur. Oliveira et al. konnten zeigen, dass dieser Prozess iterativ ist, was zu mehreren Generationen von Tropfen führt. Dabei entsteht die neue Gene-

ration auf dem Filament, welches zwischen den Tropfen der älteren Generationen ausdünt.

Clasen et al. [35] stellten 2006 ihre theoretischen Analysen zur „beads-on-a-string“-Struktur vor, die sie mit experimentellen Messungen vergleichen konnten. Sie benutzten das Oldroyd-B Modell im Grenzfall großer Relaxationszeiten und hoher Polymerdehnbarkeiten. Sie fanden damit in ihren Simulationen, dass sich auf dem ursprünglichen Filament Tropfen bilden. Diese sind durch wiederum exponentiell ausdünnende Filamente miteinander verbunden.

Im Jahr 2008 zeigten Sattler et al. [32], dass sich bei der „beads-on-a-string“-Struktur die Polymere im Filament aufkonzentrieren, während das Lösungsmittel in die Tropfen fließt. Sie untersuchten das kapillare Einschnüren vieler verschiedener Polymersysteme. Auch sie fanden, dass das zunächst exponentielle Ausdünnen in ein lineares übergeht; in diesem Bereich bilden sich dann die Tropfen auf dem Filament. Sie konnten die Wachstumsrate dieser Tropfen bestimmen, indem sie das radiale Profil der „beads-on-a-string“-Struktur mit Hilfe einer Sinuswelle fitteten, wodurch sie auch in der Lage waren, die Wellenlänge dieser Struktur zu bestimmen. Darüber hinaus beobachteten sie eine neue Instabilität am oberen Rand der Flüssigkeitsbrücke, die dazu führt, dass die Flüssigkeit im Filament nicht kontinuierlich fließt, sondern immer wieder zum Stillstand kommt. Diese Ergebnisse sind auch in der Dissertationsschrift von Rainer Sattler [20] zu finden.

PIV und PTV

Meinhart et al. [59] entwickelten 1999 ein PIV-System, das es ihnen ermöglichte, Geschwindigkeitsfelder mit einer räumliche Auflösung in der Größenordnung von $1\mu\text{m}$ zu messen. Sie untersuchten damit das Strömungsprofil in einer rechteckigen Mikrofluidik. Dabei nutzten sie zwei Nd:YAG Laser, um die 200nm großen Teilchen, die sie der Flüssigkeit hinzufügten, zur Fluoreszenz anzuregen. Mit dieser Anordnung und einem Überlapp von 50% der Abfragefenster konnten sie Geschwindigkeitsvektoren im Abstand von 450nm erzeugen. Ihr mit PIV-Messungen ermitteltes Geschwindigkeitsprofil stimmte bis auf 2% mit der analytischen Lösung für rechteckige Kanäle überein.

Im Jahr 2000 führten Meinhart et al. [60] Berechnungen zur Bestimmung der Messtiefe bei μPIV -Experimenten durch. Diese zeigten, dass es wichtig ist die Teilchenkonzentration in diesen Experimenten richtig zu wählen, um ein möglichst hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aber auch gleichzeitig die nötige räumliche Auflösung zu bekommen. Darüber hinaus fanden sie heraus, dass die Messtiefe von der fokalen Tiefe des verwendeten Objektivs sowie Effekten aufgrund der Brechung, der geometrischen Optik und der Teilchengröße abhängt.

Devasenathipathy et al. [61] verwendeten sowohl μPIV als auch PTV, um das Strömungsprofil an der Kreuzungsstelle einer Mikrofluidik zu charakterisieren. Sie benutzten 500nm große Polystyrolteilchen als Tracerpartikel, die sie mit zwei Nd:YAG Lasern zur Fluoreszenz anregten. Ihre Messungen zeigen, dass beide Techniken zum selben Ergebnis führten, welches auch durch Simulationen bestätigt wurde.

Mielnik et al. [62] präsentierten 2003 ihr μ PIV-System und erklärten ausführlich, worauf bei dem Entwurf eines solchen Systems zu achten ist. Mit ihrer Technik analysierten sie das Strömungsprofil in einem sinusförmigen, mikrofluidischen Kanal. Sie konnten zeigen, dass die Scherspannungen an der Wand ungefähr 50% höher sind als in einem geraden Kanal, was dazu führt, dass Teilchen sich stärker zur Kanalmitte bewegen. Darüber hinaus fanden sie, dass das Strömungsprofil bei einer kleinen Reynoldszahl ($Re=2$) zwei Wendepunkte besitzt, während bei $Re=10$ mehrere auftauchen.

Im Jahr 2004 stellten Mielnik et al. [63] einen kurzen Übersichtsartikel zum Thema μ PIV zusammen. Darin beschrieben sie sowohl die wesentlichen experimentellen als auch die grundlegenden theoretischen Aspekte der Technik und lieferten einen Literaturüberblick über die wichtigsten Veröffentlichung zu dem Thema bis zu diesem Zeitpunkt.

Shinohara et al. [64] untersuchten zwei unterschiedliche, aneinander vorbei strömende Flüssigkeiten in einer Mikrofluidik. Mit Hilfe von Hochgeschwindigkeits- μ PIV konnten sie den stattfindenden Übergang im Strömungsprofil an dieser Stelle sichtbar machen. Dabei erreichten sie eine zeitliche Auflösung von $500\mu s$ und eine räumliche von $2,2 \times 2,2 \mu m^2$. Diese ermöglichte ihnen die Beobachtung von Mikrowirbeln an der Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten.

4 Experimentelle Aufbauten und Probensubstanzen

Um die Proben sowohl in einer Scher- als auch in einer Dehnungsströmung untersuchen zu können, benötigt man selbstverständlich verschiedene Aufbauten. Die Scherströmung wird mit Hilfe einer Kegel-Platte-Geometrie in einem üblichen Rheometer erzeugt (siehe 4.2); als Dehnungsströmung wird das kapillare Einschnüren eines Filaments in einem Capillary Breakup Extensional Rheometer (CaBER, siehe 4.1) genutzt.

4.1 Das CaBER-Experiment - Einschnüren einer kapillaren Brücke

Das CaBER-Experiment ist der zentrale Aufbau für diese Arbeit. Sowohl die Messungen zur Probencharakterisierung in einer Dehnungsströmung als auch die Beobachtung der beads-on-a-string Struktur sowie die PIV-Untersuchung der Dehnungsströmung wurden damit durchgeführt. Daher wird der gesamte Aufbau hier ausführlich beschrieben. Eine weitere Beschreibung findet sich auch in der Dissertationsschrift von Rainer Sattler [20]. Das hier verwendete CaBER-Experiment ist selbst gebaut; eine kommerzielle Version wird von Thermo Haake vertrieben.

Das Herzstück des Experiments ist das eigentliche CaBER (**C**apillary **B**reakup **E**xtensional **R**heometer, siehe Abbildung 4.1).

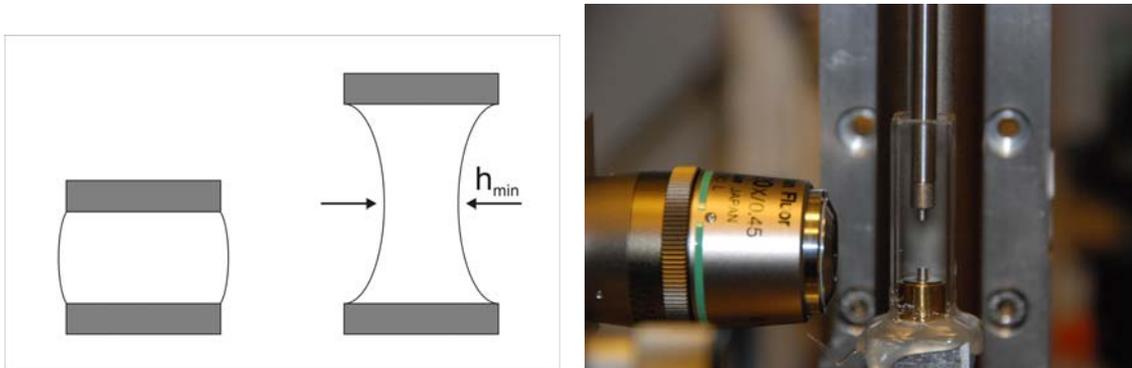


Abbildung 4.1: CaBER (**C**apillary **B**reakup **E**xtensional **R**heometer). Links: Skizze mit Tropfen bzw. Flüssigkeitsbrücke zwischen den Platten. Rechts: Foto des Aufbaus (mit 20-fach Objektiv auf der linken Seite).

Es besteht aus zwei zylindrischen Platten, deren Durchmesser im Millimeterbereich liegt (für diese Arbeit wurden ausschließlich Platten mit einem Durchmesser von 2mm verwendet). Die obere Platte kann mittels eines Linearmotors und der dazu

gehörenden Steuerungssoftware nach oben gezogen und wieder nach unten zurück geschoben werden. Mit Hilfe der Software kann man sowohl den Abstand, bis zu dem die obere Platte weggezogen wird, einstellen, als auch die Art und Weise steuern, auf die dies geschieht. Dabei ist es beispielsweise möglich, die obere Platte direkt, das heißt innerhalb weniger Millisekunden, bis zum endgültigen Abstand zu ziehen. Dadurch bildet sich das Filament zwischen beiden Platten sehr schnell schon beim Auseinanderziehen, was für die Polymere in der Lösung zur Folge hat, dass sie stark gestreckt werden, bevor die Platten anhalten und der eigentliche exponentielle Einschnürvorgang beginnt. Auch eine langsame Bewegung der oberen Platte hin zum endgültigen Abstand ist denkbar. So ist das Vorstrecken der Polymere nicht so extrem. Es ist auch möglich, die obere Platte in zwei Schritten in den endgültigen Abstand zu bringen. Dabei zieht man sie im ersten Schritt langsam auf einen Abstand, der möglichst dicht an dem endgültigen liegt, bei dem jedoch noch kein Einschnüren und damit auch kein Abriss der kapillaren nicht-Newtonschen Brücke erfolgt. Im zweiten Schritt wird dann das kleine Reststück wieder sehr schnell überbrückt. Damit ist die Vorstreckung der Polymere kürzer als im ersten Fall und damit vernachlässigbar.

Zwischen die beiden zylindrischen Platten wird mit Hilfe einer Pipette ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit platziert. Fährt man nun die obere Platte nach oben, so bildet sich wie schon erwähnt ein Filament zwischen den beiden Platten aus. Genauer gesagt bildet sich das Filament zwischen den beiden halbkugelförmigen Flüssigkeitsreservoirs, die sich direkt an den Platten befinden. Das Filament wird im Laufe der Zeit immer dünner. Im Fall einer Newtonschen Flüssigkeit verjüngt sich das Filament gemäß Gleichung 2.49. Für Polymerlösungen dünnt das Filament exponentiell mit der Zeit (siehe Gleichung 2.53 und Abbildung 2.8). Beim exponentiellen Verjüngen des Filaments kann man die Relaxationszeit λ_C der Polymerlösung unter der Annahme des Oldroyd-B Modells durch einen einfachen Fit bestimmen. Dass das sinnvoll ist, wird in Kapitel 5 ausführlich diskutiert.

Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit die Dehnungsströmung in einem Tropfenexperiment zu erzeugen. Dabei fällt ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit aus einer Düse. Sowohl für Newtonsche als auch für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten ergeben sich, obwohl beide Experimente sehr unterschiedlich sind, die selben zeitlichen Verläufe für den minimalen Durchmesser wie im CaBER-Experiment. Für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten, bei denen der fallende Tropfen durch ein sich exponentiell verjüngendes Filament mit der Düse in Verbindung bleibt, heißt das, dass die Relaxationszeiten der Polymerlösung, die man mit beiden Experimenten misst, übereinstimmen. Dieses Ergebnis ist auch in der Dissertationsschrift von Rainer Sattler [20] zu finden.

Das zeitliche Verhalten des Filaments wird mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera, die mit Mikroskop-Objektiven verschiedener Vergrößerungen bestückt werden kann, aufgenommen. Des Weiteren stehen für die Fluoreszenzmessungen ein Laser sowie ein entsprechender Filtersatz, der den Kamerachip vor der Laserstrahlung schützt, zur Verfügung. All diese Komponenten werden in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben.

4.1.1 Kamera

Um die Bildung eines Filaments, seine Entwicklung im Laufe der Zeit und den kapillaren Abriss beobachten zu können, wird eine Hochgeschwindigkeitskamera (IDT X-Stream XS-5) benutzt. Bei maximaler Auflösung (1280x1024 Pixel) können 1040 Bilder pro Sekunde aufgenommen werden; 1 Pixel auf dem Chip hat dabei eine Größe von $12\mu\text{m}$ auf $12\mu\text{m}$. Je nach Bildgröße kann die Kamera bis zu 10000 Bilder pro Sekunde aufnehmen. Entscheidend für die Bildwiederholrate ist dabei die Höhe der Bilder: je höher man den Bildausschnitt wählt, desto geringer wird die Aufnahme-rate. Das liegt daran, dass der CCD-Chip zeilenweise ausgelesen wird. Dabei ist die Länge der Zeile im Vergleich zur Anzahl der Zeilen vernachlässigbar. Das heißt also, dass es für die Geschwindigkeit am günstigsten ist, möglichst wenige Zeilen auslesen zu müssen, so dass die Bildwiederholrate steigt, wenn man die Bildhöhe und somit die Zeilenzahl senkt. Da in diesem Experiment aber aufgrund der Form des kapillaren Abrisses ein schmaler, hoher Bildausschnitt benötigt wird, ist die Kamera um 90° gedreht auf dem Stativ befestigt. Das Stativ erlaubt es mit Hilfe von Gewindestangen, die Kamera in alle drei Raumrichtungen linear zu verfahren. Der minimale Verfahrweg ist dabei durch die Steigung des Gewindes gegeben. Entlang der beiden zur optischen Achse senkrechten Richtungen liegt diese im Bereich von $1\mu\text{m}$; entlang der optischen Achse kann die Kamera mit Hilfe einer feineren Gewindestange noch genauer positioniert werden, was auch aufgrund der geringen Schärfentiefe der Mikroskopobjektive hoher Vergrößerung notwendig ist. Außerdem kann die Kamera samt Stativ auf einer X-Profil-Schiene entlang der optischen Achse von Hand grob verfahren werden.

Die Kamera nimmt die Bilder auf und schreibt sie in ihren internen, 4GB großen Arbeitsspeicher. Dies kann entweder einmal geschehen, bis der Speicher voll ist (Modus: normal), oder aber fortwährend, wobei die Bilder im Speicher immer wieder überschrieben werden (Modus: circular). In dem ersten Modus steht der Kameraspeicher nur einmalig zur Verfügung. Wenn er voll ist, muss er geleert werden, was entweder ein Löschen der Bilder (durch Überschreiben) oder aber ein Speichern auf der Festplatte des Computers erfordert. Im zweiten Modus kann man mit Hilfe eines Triggers (Software) entscheiden, welche Bilder aufgenommen werden. Danach wird der Kameraspeicher genauso wie im ersten Modus vollgeschrieben und muss auch auf eine der beiden Arten (Löschen oder Speichern) wieder geleert werden. Auch beim Trigger gibt es mehrere Einstellmöglichkeiten: man kann damit entweder den Startpunkt bestimmen (reiner „post-trigger“), von dem ab dann die Aufnahme erfolgt, oder den Endpunkt setzen (reiner „pre-trigger“), bis zu dem Bilder aufgenommen werden, oder jeden beliebigen Punkt, um den dann auf die entsprechende Art und Weise die jeweilige Anzahl von Bildern in den Kameraspeicher geschrieben wird.

Da der Kameraspeicher nicht unbegrenzt ist, kann nur eine gewisse Anzahl von Bildern gespeichert werden. Diese ist von der Größe der einzelnen Bilder abhängig. Somit ist auch die Aufnahmedauer beschränkt. Sie ist durch die Bildwiederholrate vorgegeben.

Eine ganz wichtige Einstellmöglichkeit der Kamera ist die Belichtungszeit. Sie gibt

an, wie lange der Kamerachip einfallendem Licht zur Aufnahme eines Bildes ausgesetzt wird. Je länger Licht auf den Chip fällt, desto heller wird das Bild im Allgemeinen und umgekehrt. Jedoch kann man mit einer langen Belichtungszeit keine schnellen Bewegungen festhalten, da das Bild unscharf („verwackelt“) wird. Da die hier untersuchten Prozesse auf sehr kurzen Zeitskalen ablaufen, ist man immer bestrebt, eine möglichst optimale Belichtungszeit zu finden, damit das Bild hell genug, aber nicht unscharf wird. Auch die Belichtungszeit hängt selbstverständlich von der gewählten Bildwiederholrate ab. Durch die Bildwiederholrate wird die Zeit zwischen zwei Bildern festgelegt. Die Belichtungszeit muss etwas kleiner sein als dieser Wert. So ist zum Beispiel die Belichtungszeit bei 1000 Bildern pro Sekunde kleiner als 1ms. Dies gilt allerdings nur, wenn das aufgenommene Bild lediglich einmal belichtet wird. Die Kamera bietet aber auch die Möglichkeit einer zweifachen Belichtung. Diese Variante wird häufig auch für PIV-Messungen benutzt, da man dabei ein Bild nutzen kann um die Bewegung sichtbar zu machen. In diesem Fall müssen beide Belichtungszeiten zusammen natürlich kleiner sein, als die Zeit zwischen zwei Bildern. Zwischen den beiden Belichtungen liegen mindestens 100ns. Diese Zeit benötigt die Kamera zum Auslesen der Daten vom Chip in ihren internen Speicher.

4.1.2 Optik

Um auf dem Kamera-Chip ein scharfes Bild der zu untersuchende Probe zu erhalten, werden ein Mikroskop-Objektiv sowie eine Tubuslinse benutzt, die vor der Kamera in den Strahlengang eingebracht werden. Für die Fluoreszenzmessungen werden weiterhin Filter benötigt, die die Kamera vor der Laserstrahlung schützen, das Fluoreszenzlicht jedoch durchlassen. Diese Komponenten sowie ihre Funktionsweise bzw. ihr Aufbau und ihre Vor- und eventuelle Nachteile werden nun in den nächsten drei Unterabschnitten zusammen mit der Abbildungstechnik und der Auswertesoftware dargestellt und näher erklärt.

Abbildung - Einsatz von Mikroskopobjektiven

Die Mikroskop-Objektive unterschiedlicher Vergrößerung sind auf unendlich korrigiert, d.h. die Strahlen verlassen das Objektiv annähernd parallel; mit Hilfe der Tubuslinse („infinite tube“) werden diese auf den Chip der CCD-Kamera abgebildet (siehe auch Abbildung 4.2).

Hier zeigt sich ein großer Vorteil der auf unendlich korrigierten Mikroskop-Objektive: Das Einbringen anderer optischer Komponenten (z.B. Filter, wie in Abbildung 4.2 gezeigt) zwischen Objektiv und Tubuslinse ist ohne weitere Korrekturen (in Form weiterer Linsen(systeme)) möglich, da die Strahlen dort parallel sind. Das heißt sie treffen senkrecht auf den Filter, wodurch sie nicht gebrochen werden. Bei anderen Objektiven benötigt man zwar keine Tubuslinse, da diese direkt ein Bild auf dem Schirm (Kamera-Chip) erzeugen. Aufgrund der Tatsache, dass die Strahlen nach dem Objektiv aber nicht parallel verlaufen, werden sie beim Durchlaufen eines Filters gebrochen. Dadurch würde ein scharfes Bild hinter dem Schirm entstehen; das

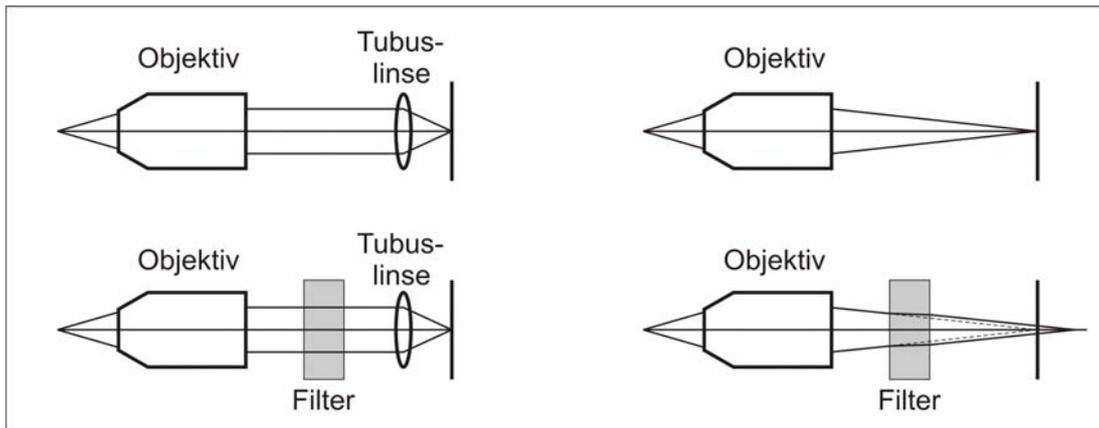


Abbildung 4.2: Funktionsweise unterschiedlicher Typen von Mikroskop-Objektiven. Links: Strahlengang der auf unendlich korrigierten Mikroskop-Objektive mit (unten) und ohne (oben) Filter. Rechts: Strahlengang nicht korrigierter Objektive mit (unten) und ohne (oben) Filter. Der Nachteil der nicht korrigierten Objektive ist rechts unten deutlich zu erkennen.

Bild auf dem Schirm ist also unscharf.

Ein weiterer Vorteil der auf unendlich korrigierten Objektive ist, dass man den Abstand zwischen Objektiv und Tubuslinse frei wählen kann, ohne dabei die Vergrößerung des Objektivs zu verändern. Ist es zum Beispiel notwendig mehrere Filter (oder ganz allgemein: optische Komponenten, außer Linsen) in den Strahlengang zu bringen, kann man dies tun, indem man Objektiv und Tubuslinse „weit“ voneinander entfernt aufstellt. Muss man umgekehrt Platz sparen, kann man beide mit geringem Abstand voneinander in der Strahlengang integrieren. Dies kann ebenfalls durch die Parallelität der Strahlen zwischen Objektiv und Tubuslinse begründet werden.

Die Vorteile dieser auf unendlich korrigierten Mikroskop-Objektive wiegen den einzigen Nachteil, nämlich den Zwang eine Tubuslinse benutzen zu müssen, die wie jede optische Komponente für einen zusätzlichen Intensitätsverlust verantwortlich ist, jedoch auf. Das Experiment ist dadurch viel flexibler, was seinen Aufbau und damit seine Einsatzgebiete angeht.

Mit steigender Vergrößerung nimmt die Schärfentiefe der Mikroskopobjektive ab. Die Schärfentiefe eines Objektivs ist die Strecke entlang der optischen Achse, innerhalb der das Bild scharf erscheint. Diese beträgt für die hier verwendeten Objektive nur wenige Mikrometer.

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die fünf zur Verfügung stehenden Mikroskop-Objektive verschiedener Vergrößerung (2x-50x). Hier sind nur die wichtigsten Parameter der Objektive - die Vergrößerung V , der Arbeitsabstand d_A , die numerische Apertur NA , der experimentelle und der theoretische Maßstab M_{exp} und M_{theo} sowie die Schärfentiefe S - angegeben. Der experimentelle Maßstab wurde durch Kalibrierungsmessungen mit Hilfe einer Mikrometerskala bestimmt; der theoretische aus

der Größe eines Pixels auf dem Kamerachip und der Vergrößerung berechnet. Die Schärfentiefe erhält man mit Hilfe der Formel:

$$S = \frac{n\lambda}{2NA^2},$$

wobei λ die Wellenlänge des verwendeten Lichts und n der Brechungsindex des umgebenden Mediums ist. Im hier vorliegenden Fall ist $n=1$ (Luft). Da die Beleuchtung mit Hilfe einer Halogenlampe erfolgt, die annähernd weißes Licht aussendet, wurde für λ ein Wert von $0,55\mu\text{m}$ gewählt.

V	d_A [mm]	NA	M_{exp} [$\mu\text{m}/\text{Pixel}$]	M_{theo} [$\mu\text{m}/\text{Pixel}$]	S [μm]
2x	7,5	0,06	6,3434	6	76,39
4x	30	0,1	2,4450	3	27,50
10x	16	0,3	1,0781	1,2	3,06
20x	7,4	0,45	0,5902	0,6	1,36
50x	10,1	0,55	0,2100	0,24	0,91

Tabelle 4.1: Überblick über alle zur Verfügung stehenden Mikroskop-Objektive. Angegeben sind die Vergrößerung V des jeweiligen Objektivs, sein Arbeitsabstand d_A , seine numerische Apertur NA , der experimentelle und der theoretische Maßstab M_{exp} und M_{theo} sowie die Schärfentiefe S

Abbildungstechnik und Auswertesoftware

Die „normale“ Abbildung eines ausdünnenden Filaments im CaBER-Experiment erfolgt mit Hilfe einer Schattenbildtechnik. Der Aufbau hierfür ist in Abbildung 4.3 gezeigt.



Abbildung 4.3: Skizze des Aufbaus zur „normalen“ Abbildung eines ausdünnenden Filaments im CaBER-Experiment.

Das Licht, das von der Halogenlampe ausgesandt wird, trifft auf das Filament, das sich beim Dehnen einer Polymerlösung bildet, und dessen Radius im Laufe der Zeit abnimmt. Danach fällt das Licht in das Mikroskopobjektiv, welches ein Bild auf dem Kamerachip erzeugt. Das Filament ist auf dem Chip als Schatten zu erkennen, während der Bereich darum hell erscheint. Der Faden ist zylindrisch; sein Schatten

ist nur eine Projektion, die eine rechteckige Form hat.

Um eine möglichst homogene Ausleuchtung der Probe und deren Umgebung zu gewährleisten, wird die Lampe mittig davor platziert, so dass Lampe, Probe und Objektiv bzw. Kamera eine Linie bilden. Damit die Probe sich während der Messungen nicht durch das Licht des Halogenspots erwärmt, befindet sich dieser in einem möglichst großen Abstand von der Probe. Dieser Abstand darf allerdings auch nicht zu groß gewählt werden, da sonst zu viel Intensität verloren geht. Aufgrund der Tatsache, dass eine zu starke Beleuchtung bei der Auswertung zu Problemen in Form einer Überstrahlung der Kanten des Filaments und somit zu einem Filamentdurchmesser, der unterhalb des wirklichen Wertes liegt, führt, ist es zweckmäßig nur mittlere Lichtintensitäten zu verwenden. In den Experimenten hat sich hierfür eine Distanz von ca. 20-30cm zwischen Lampe und Probe bewährt.

Der Faden stellt ein rechteckiges Hindernis für das Licht dar. Nach dem Babinetschen Theorem gelten hierfür dieselben Gesetzmäßigkeiten wie für Licht, das auf einen rechteckigen Spalt der gleichen Ausdehnungen fällt. Das heißt man beobachtet auf dem Kamerachip auch die typischen Beugungs- und Interferenzerscheinungen. Diese zeigen sich hier nur minimal bei den Bildern durch abwechselnd helle und dunkle Streifen, die parallel zum Faden an dessen Rand liegen. Mit Hilfe dieses Interferenzmusters ist eine genaue Bestimmung des Filamentdurchmessers bis zu 80nm möglich [20]. Dadurch ergibt sich eine subpixel-genaue Auflösung (siehe Tabelle 4.1).

Die Auswertesoftware, die auf einem C-Programm beruht, wurde von Prof. Dr. Christian Wagner im Rahmen früherer Untersuchungen entwickelt. Die aufgenommenen Bilder werden als 8bit bitmap-Dateien abgespeichert. Damit besitzen die einzelnen Pixel Werte zwischen 0 und 255. Das Programm besteht im Prinzip aus einem Schwellwertalgorithmus und einer Kantensuche („edge detection“), was eine pixelgenaue Detektion des Übergang zwischen Filament und Umgebung ermöglicht. Dazu kann ein Schwellwert vorgegeben werden. Jeder Pixelwert, der darüber liegt, wird auf 255 gesetzt; darunter liegende auf 0. Somit wird das Bild binarisiert. Diese Version des Bildes kann man in einem umschaltbaren Fenster mit der normalen Videoaufnahme vergleichen, bis die Ränder des Filaments auf beiden Bildern übereinstimmen. In dem binarisierten Bild werden dann zeilenweise die Filamentränder, also die Sprünge in den Pixelwerten von 255 auf 0, gesucht. Der Abstand zwischen dem linken und dem rechten Rand des Fadens wird für jede Zeile bestimmt, und der minimale Abstand für ein Bild wird in einer Datei gespeichert. Um diese Suche zu vereinfachen und zu beschleunigen, bietet die Software die Möglichkeit, den Suchbereich einzuschränken. Darüber hinaus zeigt eine rote Linie den unter den entsprechenden Parametern gefundenen minimalen Durchmesser an, was sehr hilfreich ist, um zu überprüfen, ob die eingestellten Parameter und die resultierenden Daten sinnvoll sind. Da man zumeist nicht nur ein einzelnes Bild mit der Software analysieren will, kann auch eine definierbare Anzahl von Bildern verarbeitet werden. Außerdem erstellt das Programm für jedes Bild eine Datei, die das komplette Profil des Filaments enthält. Dafür summiert es die schwarzen Pixel des binarisierten Bildes für jede Zeile und schreibt diesen Wert in die Datei. Dies wird für jede Zeile eines Bildes ausgeführt.

Filter

Der Filterblock, der zwischen dem Objektiv und der Tubuslinse in den Strahlengang eingebracht wird, besteht aus drei Filtern, die die Kamera bzw. den Kamerachip vor der Laserstrahlung schützen. Zunächst filtert ein Notch-Filter, der genau auf die Wellenlänge des Lasers abgestimmt ist, die direkte und gestreute Laserstrahlung heraus. Notch-Filter sind in der Regel Interferenzfilter, die aus mehreren Filmlagen mit jeweils abwechselnd hohen und niedrigen Brechungsindizes bestehen. Diese Schichten reflektieren die Wellenlängen in einem scharfen, schmalen Band, während der Rest des Spektrums zu einem hohen Grad transmittiert wird. Prinzipiell würde statt der Reflexion auch die Möglichkeit der Absorption der unerwünschten Wellenlängen bestehen; der Nachteil dabei wäre allerdings, dass das Filtermaterial sich bei höheren Laserleistungen erhitzen würde, was zu einer Zerstörung des Filters führen würde.

Hinter dem Notch-Filter befindet sich ein um 45° zur Strahlachse gedrehter dichroischer Spiegel. Dieser streut gewisse Wellenlängen von der Kamera weg, während er andere quasi ungehindert durchlässt. Auch dieser Spiegel funktioniert nach dem Prinzip eines Interferenzfilters. Mit Hilfe dieses um 45° gedrehten Spiegels kann man auch den Laser in den Strahlengang einkoppeln (mehr dazu im nächsten Abschnitt „Laser“). In diesem Zusammenhang nutzen wir die Vorteile des dichroischen Spiegels bei der Strahlentrennung aus: man kann damit sowohl das reflektierte als auch das transmittierte Licht weiterhin verwenden. Diese Tatsache macht den dichroischen Spiegel für einen Aufbau, der zur Fluoreszenz-Mikroskopie genutzt wird, zu einem wichtigen Bestandteil.

Als letzter Filter folgt noch ein Bandpassfilter. Dieser lässt nur Licht oberhalb einer bestimmten Wellenlänge durch; er kann also nur von dem langwelligeren Fluoreszenzlicht passiert werden, wohingegen eventuell verbliebene Anteile der kurzwelligeren Laserstrahlung eliminiert werden. Auch er ist wie die beiden vorangegangenen Filter ein Interferenzfilter.

4.1.3 Laser

Für die Fluoreszenzmessungen stehen zwei grüne Laser zur Verfügung: ein CW-Laser und ein gepulster Laser. Der CW-Laser ist ein Nd:YAG Laser, der eine maximale Leistung von ca. 250mW hat. Der gepulste Laser ist ein Nd:YLF Laser. Da er speziell auf PIV-Anwendungen ausgelegt ist, verfügt er über zwei Laser-Module, die in einem Kopf sitzen. Beide Module haben eine Frequenz von 1kHz. Jedes Modul besitzt eine maximale Leistung von ca. 15W. Die Wellenlängen beider Laser liegen prinzipiell im infraroten Bereich ($\lambda = 1064nm$ für den Nd:YAG Laser; $\lambda = 1054nm$ für den Nd:YLF Laser), jedoch werden beide mittels eines Kristalls frequenzverdoppelt, so dass sie grünes Licht aussenden ($\lambda = 532nm$ für den Nd:YAG Laser; $\lambda = 527nm$ für den Nd:YLF Laser).

Je nach den experimentellen Anforderungen wird einer der beiden Laser benutzt. Es gibt zwei Möglichkeiten den Laser einzukoppeln und damit auch zwei prinzipiell

unterschiedliche Messmethoden (Auflicht und Durchlicht):

Zum einen kann man den Laser senkrecht zur eigentlichen Messachse (Verbindungsgerade zwischen Probe und Kamera bzw. Objektiv) aufstellen (siehe Abbildung 4.4).

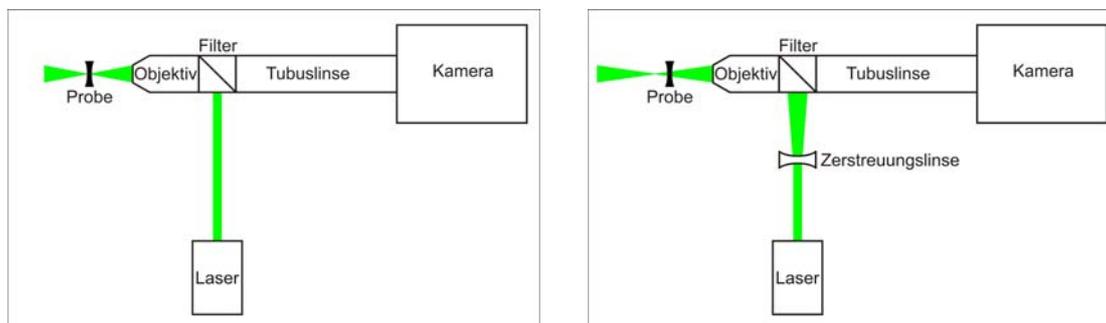


Abbildung 4.4: Skizze des Aufbaus für Auflichtmessungen. Links: „normaler“ Aufbau. Rechts: Aufbau mit Zerstreulinse.

Bei dieser Art des Aufbaus wird der Laser über den Filterwürfel eingekoppelt. Der um 45° zur Messachse geneigte dichroische Spiegel dient dabei als reiner Umlenkspiegel, da er die Laserwellenlänge komplett streut. Danach fällt der Laser durch das Objektiv auf die Probe. Beim Durchlaufen des Objektivs wird der Laserstrahl in den Brennpunkt des Objektivs fokussiert. Das heißt, der Laserstrahl, der ursprünglich eine endliche Ausdehnung hatte, ist nun in der fokalen Ebene nur noch ein Punkt. Dadurch wird nur ein sehr kleiner Bereich der Probe wirklich ausgeleuchtet. Da man sich jedoch einen größeren, beleuchteten Bereich wünschen würde, muss man dem fokussierenden Einfluss des Objektivs entgegenwirken. Dies wird dadurch erreicht, dass man zwischen den Laser und den dichroischen Spiegel eine Zerstreulinse mit einer Brennweite von einigen Millimetern einbringt. Somit liegt der Punkt auf den der Laser fokussiert wird nicht mehr in der Beobachtungsebene des Objektivs, sondern etwas dahinter. In der fokalen Ebene des Objektivs hat man also einen beleuchteten „Fleck“, einen Punkt mit einer (endlichen) räumlichen Ausdehnung. Die Probe wird nun großflächiger ausgeleuchtet, so dass die Messung nicht nur lokal an einem Punkt, sondern über die gesamte Probe bzw. den gesamten Bildausschnitt des Objektivs möglich ist. Natürlich geht durch das Einsetzen der Linse (Licht wird reflektiert und absorbiert, sowie am Objektiv vorbei gestreut) und die Defokussierung des Laserstrahls die Intensität zurück. Bei den Messungen trifft der Laserstrahl auf die Probe, wodurch die Teilchen, die der Flüssigkeit zu diesem Zweck zugesetzt wurden, zu fluoreszieren beginnen. Das Fluoreszenzlicht fällt zusammen mit gestreutem und reflektiertem Laserlicht durch das Objektiv auf den Notch-Filter, der die Laserstrahlung quasi vollständig herausfiltert, wohingegen er das Fluoreszenzlicht komplett durchlässt. Eventuelle Reste der Laserstrahlung werden auf dem Weg zur Kamera durch die beiden zusätzlichen Filter (dichroischer Spiegel und Bandpassfilter) eliminiert; das Fluoreszenzlicht bleibt abgesehen von den normalen Intensitätsverlusten an optischen Komponenten unbeeinflusst.

Zum anderen kann man den Laser mit Probe und Kamera in einer Linie positionieren; die Probe steht dabei zwischen dem Laser und der Kamera (siehe Abbildung 4.5).

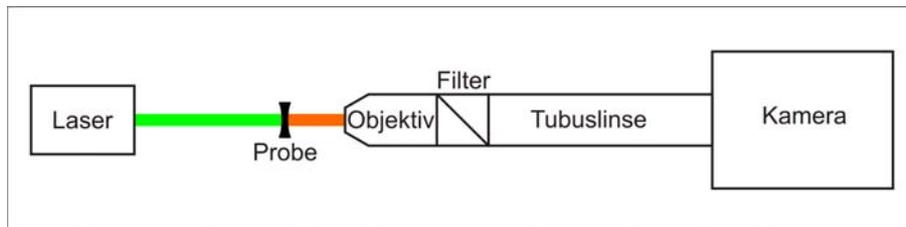


Abbildung 4.5: Skizze des Aufbaus für Durchlichtmessungen.

Der Laserstrahl trifft hier also zuerst auf die Probe, wo die Partikel zur Fluoreszenz angeregt werden. Da das Filament mit der Zeit immer dünner wird, steigt der Anteil der Laserstrahlung im Vergleich zum Fluoreszenzlicht an. Beide Lichtanteile fallen durch das Objektiv auf den Filterwürfel mit den drei Filtern, die auf die gleiche Art und Weise wie schon oben beschrieben praktisch die gesamte Laserstrahlung herausfiltern, so dass nur noch das Fluoreszenzsignal auf dem Kamerachip ankommt. Der Laserstrahl trifft mit seiner kompletten räumlichen Ausdehnung auf die Probe, da er vorher nicht durch das Objektiv fällt, das ihn auf einen Punkt fokussieren würde. Dadurch erübrigt sich hier der Einsatz einer Zerstreuungslinse. Da der Laserstrahl im Gegensatz zur obigen Messmethode auch nur einmal durch die Linsen des Objektivs muss, ist hierbei die Intensität des Lasers, wenn er auf die Probe trifft, etwas höher.

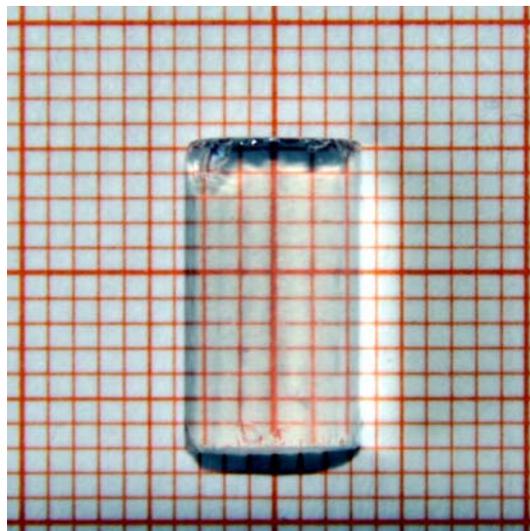


Abbildung 4.6: Foto einer Zylinderlinse auf Millimeterpapier. Die Aufweitung der Linien ist sehr gut erkennbar.

Aufgrund der zylindrischen Form des Filaments, in dem sich die Tracerpartikel be-

finden, welche durch den Laser zur Fluoreszenz angeregt werden, kommt es zu einer Verbreiterung der Abbildung. Dieser Effekt ist in Abbildung 4.6 für eine Zylinderlinse auf Millimeterpapier gezeigt.

Man sieht hier deutlich, dass Linien des Papiers durch die Linse betrachtet weiter auseinander liegend erscheinen. Trägt man die radiale Position der Linien mit der Linse gegen die ohne Linse auf, so erhält man eine Gerade mit einer Steigung von ungefähr 1,4 (siehe Abbildung 4.7).

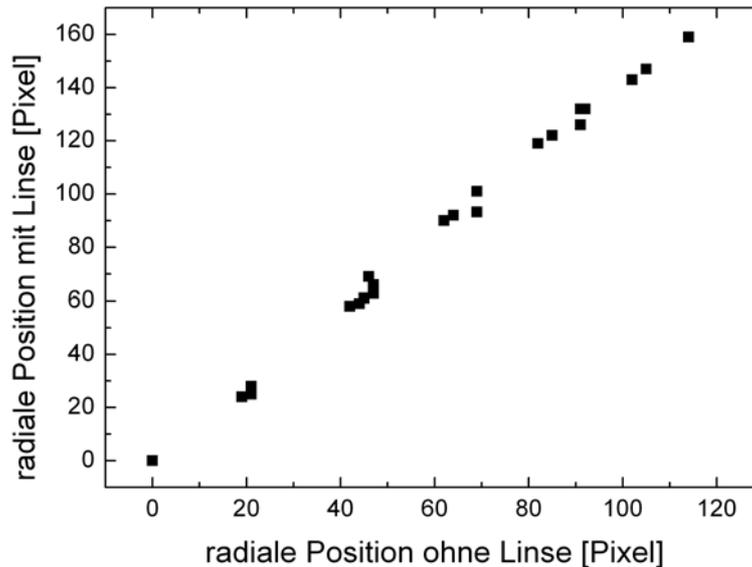


Abbildung 4.7: Auftrag der radiale Position der Linien des Millimeterpapiers mit Linse gegen die ohne Linse.

Für die Tracerpartikel bedeutet dies, dass man die radiale Position, die man im Experiment ermittelt, durch 1,4 dividieren muss, um den realen Wert zu erhalten. Da es sich hierbei aber um einen konstanten Faktor handelt, ändern sich dadurch zwar Vorfaktoren, die allgemeine Form von Gesetzmäßigkeiten (z.B. Potenzen) bleibt jedoch erhalten.

Die hier vorliegenden Messungen wurden in der Regel mit dem CW-Laser und der Durchlichtmethode gemacht.

4.2 Rheometer

Die scherrheometrischen Messungen wurden in einem kommerziellen Rheometer (Haake MARS) durchgeführt. Dazu wurde eine Kegel-Platte-Geometrie mit einem Durchmesser von 60mm und einem Neigungswinkel des Kegels von 2° benutzt (siehe Abbildung 4.8).

Für diese Geometrie ergibt sich ein Spaltabstand zwischen der Platte und dem Kegelstumpf von 0,105mm. Das daraus resultierende Probenvolumen für eine Messung von 2ml wird mit einer Pipette auf die Platte gegeben. Die Temperatur wird mittels

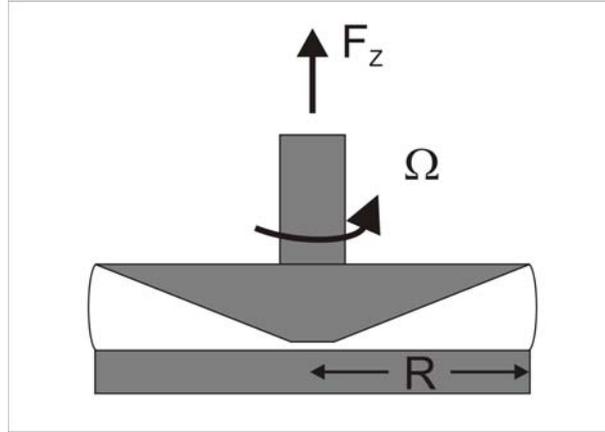


Abbildung 4.8: Kegel-Platte-Geometrie in einem Rheometer.

eines Thermostaten (Haake Phoenix) auf einen festen Wert ($\pm 0,01^\circ\text{C}$) eingestellt. Prinzipiell bietet das Rheometer zwei mögliche Messmethoden. Bei der Ersten stellt man die gewünschte Scherrate ein und regelt die Spannung solange nach, bis die vorgegebene Scherrate erreicht wird. Diese Methode bezeichnet man als scherratenkontrolliert, im Gegensatz zu der zweiten Methode, die man spannungskontrolliert nennt. Bei dieser zweiten Methode wird umgekehrt die Spannung vorgegeben und die Scherrate nachgeregelt, bis der entsprechende Spannungswert erreicht ist. Aus diesen beiden Größen (Scherrate und Spannung) kann man die Viskosität der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmen. Für Newtonsche Flüssigkeiten geschieht dies gemäß Gleichung 2.4. Für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten ist diese Viskosität nur eine scheinbare Viskosität, da sie sowohl die Anteile der Polymere als auch des Lösungsmittels enthält. Um die reine Polymerviskosität η_p zu bestimmen, muss man gesondert die Viskosität des Lösungsmittels η_s messen und von der scheinbaren Viskosität subtrahieren:

$$\eta_p = \eta - \eta_s. \quad (4.1)$$

Darüber hinaus verfügt das Rheometer über einen „Force Transducer“, der die Bestimmung von Normalkräften ermöglicht. Da man die Fläche der oberen Geometrie (in diesem Fall des Kegels) kennt, kann man daraus die Normalspannung berechnen [11]:

$$N_1 = \frac{2F_N}{\pi R^2}. \quad (4.2)$$

Diese wirkt senkrecht zum Schergradienten. Auch hierbei handelt es sich nur um eine scheinbare Größe, da die so gemessene Normalkraft F_N noch um einen inertialen Term, der den Druck verschiebt, vermindert werden muss: $F_N = F_Z - F_{inertial}$. Somit ergibt sich für die Normalspannung [11]:

$$N_1 = \frac{2F_Z}{\pi R^2} - 0,15\rho\Omega^2 R^2. \quad (4.3)$$

Hierin sind ρ die Dichte der Flüssigkeit, Ω die Rotationsfrequenz und R der Radius der Geometrie. Der Korrekturterm muss berücksichtigt werden, da inertielle Kräfte wirken.

Mehr zum scherrheometrischen Aufbau findet sich auch in der Dissertation von Andreas Zell [65].

4.3 Verwendete Polymere und Polymerlösungen

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Polymere, die in den hier durchgeführten Experimenten benutzt wurden. Darüber hinaus wird die Herstellung der Polymerlösungen, die aus Gründen der Reproduzierbarkeit immer auf die gleiche Art und Weise durchgeführt wurde, dargelegt. Zum Schluss wird kurz erklärt, wie die Proben in Scher- und Dehnungsexperimenten charakterisiert werden.

4.3.1 Verwendete Polymere

Das in dieser Arbeit meist benutzte Polymer ist Polyethylenoxid (PEO) mit einem Molekulargewicht von $4 \cdot 10^6$ g/mol. PEO ist im von Sigma Aldrich gelieferten Zustand ein weißes Pulver, welches wasserlöslich ist; trotzdem ist es nicht ionisch. Darüber hinaus nimmt die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit etwas ab, wenn man PEO zugibt. Dieser Effekt ist jedoch sehr gering und beeinflusst die Experimente, bei denen das Filament aufgrund der Oberflächenspannung einschnürt und ausdünn, nicht. Polyethylenoxid wird sowohl für Scher- als auch für Dehnungsexperimente sehr oft benutzt. Das liegt zum einen an der Wasserlöslichkeit und zum anderen an der Tatsache, dass es aus einer sehr langen und flexiblen Kette besteht. Dadurch zeigt es große nicht-Newtonsche Effekte und eignet sich besonders um die Eigenschaften von Polymeren mit Hilfe der üblichen Modelle (Oldroyd-B, FENE-P) zu identifizieren und zu charakterisieren. PEO-Lösungen sind in der Grundlagenforschung daher Modellsysteme für Lösungen flexibler Polymere. Heutzutage wird Polyethylenoxid zum Beispiel in Lithium-Polymer-Akkumulatoren benutzt.

Ein weiteres langes, flexibles Polymer ist Polyacrylamid (PAAm). Hier wird es mit einem Molekulargewicht von $5 - 6 \cdot 10^6$ g/mol verwendet. Auch PAAm wird als weißes Pulver geliefert (Fluka) und ist ebenfalls wasserlöslich sowie nicht ionisch. Im Gegensatz zu PEO ist Polyacrylamid nicht oberflächenaktiv. Der Vorteil von PAAm besteht darin, dass in Lösungen mit diesem Polymer ein höherer Glycerinanteil im Vergleich zu PEO-Lösungen möglich ist. Dadurch eignet es sich für oszillatorische Schermessungen, da diese für höhere Viskositäten bessere und stabilere Ergebnisse zulassen. Außerdem ist ein viskoseres Lösungsmittel auch in CaBER- oder Tropfenexperimenten von Vorteil, da das kapillare Einschnüren langsamer abläuft und der Abriss stark verzögert wird, was die Beobachtung des Prozesses und die Auswertung der Daten vereinfacht. Damit ist PAAm ebenfalls ein viel benutztes Modellsystem. Polyacrylamid wird heutzutage sowohl in der Erdölförderung als auch als Superabsorber in Windeln verwendet, wo seine Eigenschaft bei entsprechender Konzentration

mit Wasser ein Gel zu bilden zum Tragen kommt.

Im Gegensatz zu den beiden vorgenannten ist Xanthan ein steifes Polymer, das im geordneten Zustand als Helix vorliegt und erst oberhalb von ca. 50°C zu einer flexiblen Kette übergeht. Es zeigt dadurch sowohl in Scher- als auch in Dehnungsexperimenten ein anderes Verhalten, welches durch das Modell einer starren Hantel beschrieben werden kann. Xanthan wird von Fluka als gelbliches Pulver geliefert. Es ist wasserlöslich und bildet trübe Lösungen. Dieses Polymer wird häufig für Doppelbrechungsmessungen an Polymeren als Modellsystem untersucht, da es ein sehr viel größeres Signal liefert als die meisten anderen Polymere. Xanthan ist ein Zuckerderivat (Monomer: $M_W = 933,75\text{g/mol}$) und wird in der Lebensmittelindustrie als Verdickungs- und Geliermittel eingesetzt, wo es als Lebensmittelzusatzstoff auch den Namen E 415 trägt.

Polyacrylamidcoacrylsäure (PAAA) ist ein wasserlösliches Copolymer, welches durch Copolymerisation von nicht ionischem Acrylamid und anionischer Acrylsäure entsteht. Aufgrund dieses ionischen Anteils ist PAAA ein Polyelektrolyt, ähnlich wie die Desoxyribonukleinsäure (DNS). Daher kann man die Flexibilität der Polymerkette durch Zugabe von Salz beeinflussen. Da die Salzionen die Ladungen neutralisieren, die entlang der Kette verteilt sind und sie daran hindern in einen geknäulten Zustand überzugehen, wird das Polymer nun flexibler. Das hier benutzte PAAA hat ein Molekulargewicht von $5 \cdot 10^6\text{g/mol}$ und wird von Sigma Aldrich als weißes Pulver geliefert.

In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Polymere mit den hier verwendeten Molekulargewichten und ihren wichtigsten Eigenschaften zusammengetragen.

Polymer	M_W [g/mol]	Eigenschaften
PEO	$4 \cdot 10^6$	flexibel; nicht ionisch; leicht oberflächenaktiv
PAAm	$5 - 6 \cdot 10^6$	flexibel; nicht ionisch
Xanthan	933,75 (Monomer)	steif; nicht ionisch
PAAA	$5 \cdot 10^6$	flexibel; ionisch

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der verwendeten Polymere.

4.3.2 Herstellung und Charakterisierung der Polymerlösungen

Prinzipiell muss man bei der Herstellung der Polymerlösungen zwischen wässrigen Lösungen und Lösungen mit Glycerinanteil unterscheiden. Für die wässrigen Lösungen wird die entsprechende Menge an Wasser und an Polymeren abgewogen. Letzteres geschieht mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\text{mg}$, was je nach Polymerkonzentration und Lösungsmittelmenge einem Fehler von weniger als 10% entspricht (für 2000ppm PEO in Wasser bei 100ml Lösungsmittelmenge beträgt der Fehler 0,25%). Danach wird das Polymer in das Wasser eingerührt. Die so entstandene Lösung wird nun einen Tag vorsichtig gerührt bzw. geschüttelt. Im Anschluss daran wird die Polymerlösung noch ungefähr zwei Stunden lang in Ruhe stehen gelassen; damit wird

den Polymeren genügend Zeit zum Relaxieren gegeben.

Für die Lösungen mit Glycerinanteil ist das Prozedere sehr ähnlich. Auch hier wird zunächst die wässrige Lösung angesetzt, die dann einen Tag lang vorsichtig gerührt bzw. geschüttelt wird. Danach wird die entsprechende Menge Glycerin zugegeben, und die Lösung wieder einen Tag lang gerührt bzw. geschüttelt. Auch die Lösungen mit Glycerin werden zum Schluss noch ca. zwei Stunden stehen gelassen, so dass die Polymere darin relaxieren können.

Zur vollständigen Charakterisierung der Polymerlösungen werden die entsprechenden Messungen sowohl in Scher- als auch in Dehnungsströmungen durchgeführt. Diese beiden Strömungstypen beeinflussen die Polymere in der Lösung auf sehr unterschiedliche Art und Weise. Daher werden in den Scherexperimenten andere Parameter bestimmt als in den Dehnungsexperimenten. Diese kann man dann jedoch in Beziehung zueinander setzen (siehe Kapitel 5). In dem hier vorliegenden Fall wird die Dehnungsströmung in einem CaBER-Experiment erzeugt; die Scherströmung entsteht in der Kegel-Platte-Geometrie eines üblichen Rheometers.

Im CaBER-Experiment wird das Einschnüren einer kapillaren Brücke und deren Abriss untersucht. Solange der Radius des sich bei Polymerlösungen bildenden Filaments exponentiell abnimmt, ist die Dehnungsrate $\dot{\epsilon}$ konstant (siehe Gleichung 2.57). Darüber hinaus kann man in diesem Bereich mit Hilfe eines Fits gemäß Gleichung 2.53 die Relaxationszeit λ_C aus den experimentellen Daten bestimmen. Kennt man zusätzlich noch die Oberflächenspannung σ (zum Beispiel durch eine Messung mit der Methode des hängenden Tropfens), so ergibt sich direkt die Dehnungviskosität η_e nach Gleichung 2.62.

Mit Hilfe des Rheometers werden hier die Viskosität η und die Normalspannung N_1 bestimmt. Um die Viskosität zu erhalten, ermittelt das Rheometer die Scherspannung τ , die nötig ist, um eine gewisse Scherrate $\dot{\gamma}$ aufrechtzuerhalten. Daraus kann man dann gemäß Gleichung 2.4 die Viskosität der Lösung berechnen. Ist man nur an dem Anteil der Viskosität interessiert, den die Polymere beitragen, so subtrahiert man von der erhaltenen Viskosität einfach den getrennt gemessenen Anteil des Lösungsmittels (siehe Gleichung 4.1). Die Normalspannung einer Lösung bestimmt man, indem man die Kraft, die normal zum oberen, beweglich gelagerten Teil der Geometrie wirkt, misst und durch die Fläche der Geometrie dividiert. Von dem so erhaltenen Wert muss man im Anschluss noch einen inertialen Beitrag subtrahieren (siehe Gleichung 4.3), um den eigentlichen Wert für N_1 zu erhalten.

Durch die vier Parameter Relaxationszeit λ_C , Dehnungviskosität η_e , Scherviskosität η (bzw. deren Polymeranteil η_p) und Normalspannung (oder genauer: erste Normalspannungsdifferenz) N_1 lässt sich eine Polymerlösung charakterisieren. Da je zwei der Größen in Scher- bzw. Dehnungsexperimenten gemessen wurden, kann man beide sehr gut miteinander vergleichen, was der Inhalt des nächsten Kapitels sein wird.

5 Vergleich Normalspannung - Relaxationszeit

In diesem Kapitel werden verschiedene Polymerlösungen dehnungs- und scherrheometrisch charakterisiert und verglichen. Zur Charakterisierung werden sowohl die Relaxationszeit λ_C , die mit Hilfe des CaBER-Experiments ermittelt wird, als auch der erste Normalspannungskoeffizient Ψ_1 , den man aus Rheometermessungen erhält, bestimmt. Wie hier gezeigt wird, können diese beiden Größen in Beziehung zueinander gesetzt werden. Damit ist es prinzipiell möglich, die eine Größe zu bestimmen, wenn man die andere gemessen hat.

Da die Dehnungsviskosität gemäß Gleichung 2.59 aus dem Verhältnis zwischen der ersten Normalspannungsdifferenz in dem gedehnten System ($\tau_{zz} - \tau_{rr}$) und der Dehnungsrate $\dot{\epsilon}$ bestimmt werden kann, sollte es möglich sein, diese Größe mit der ersten Normalspannungsdifferenz N_1 , die die erste nichtlineare Größe des Oldroyd-B Modells ist, und die man nach Gleichung 4.3 aus scherrheometrischen Messungen erhält, zu vergleichen. Aufgrund der Tatsache, dass die Dehnungsviskosität jedoch im Laufe der Zeit nicht konstant ist, ist sie nicht geeignet, um eine Lösung dehnungsrheometrisch zu charakterisieren. Hierfür wird die Relaxationszeit λ_C benutzt, die für jede Polymerlösung eine Konstante ist. Da auch die erste Normalspannungsdifferenz in Schermessungen von der Scherrate abhängt, eignet sich diese ebenfalls nicht, um eine Lösung scherrheometrisch eindeutig zu beschreiben. Dafür verwendet man den ersten Normalspannungskoeffizienten Ψ_1 , der scherratenunabhängig ist.

Die für diese Untersuchung verwendeten Polymerlösungen sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Polymer	Lösungsmittel	Konzentration c [ppm]
PAAm (5-6Mio)	40/60 Glyzerin/Wasser	600, 1200, 2400
	60/40 Glyzerin/Wasser	300, 600, 1200, 2400
	80/20 Glyzerin/Wasser	150, 300, 600, 1200, 2400
PEO (4Mio)	Wasser	1200, 2400, 4800
	20/80 Glyzerin/Wasser	1200, 2400, 4800
	40/60 Glyzerin/Wasser	150, 300, 600, 1200, 2400, 4800
	60/40 Glyzerin/Wasser	150, 300, 600, 1200, 2400
Xanthan	Wasser	2400, 4800, 9600
	20/80 Glyzerin/Wasser	600, 1200, 2400, 4800
	40/60 Glyzerin/Wasser	150, 300, 600, 1200, 2400, 4800
	60/40 Glyzerin/Wasser	150, 300, 600, 1200, 2400, 4800
	80/20 Glyzerin/Wasser	150, 300, 600, 1200, 2400

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der charakterisierten Polymerlösungen.

Die hier charakterisierten Polymerlösungen stellen natürlich nur eine Auswahl dar.

Diese wurde aber absichtlich so gewählt, um ein möglichst breites Spektrum an unterschiedlichen Polymeren, Lösungsmitteln und Polymerkonzentrationen abzudecken. Prinzipiell wurden für alle drei Polymere die Lösungsmittel so variiert, dass man beginnend bei reinem Wasser den Glyzerinanteil in Schritten von 20% bis zu einer Glyzerin/Wasser-Mischung mit 80% Glyzerin steigert. Darüber hinaus wurden auch die Polymerkonzentrationen zwischen 150ppm und 9600ppm schrittweise verdoppelt. Wie man in Tabelle 5.1 sieht, sind nicht alle möglichen Lösungen aufgeführt, was daran liegt, dass nur die hier gezeigten Lösungen ansetzbar und auch sinnvoll charakterisierbar waren.

Die in diesem Kapitel dargestellten Messungen und Ergebnisse bezüglich PEO und PAAm sind auch in [66] zu finden.

5.1 Dehnungsströmung im CaBER

Für die CaBER-Messungen wurde ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf die untere Platte gesetzt, und die obere Platte wurde durch Herabfahren mit dem Tropfen in Kontakt gebracht. Danach wurde die obere Platte wieder nach oben gezogen, so dass sich eine flüssige Brücke zwischen den beiden Platten ausbildet, die im Laufe der Zeit immer dünner wird. Abbildung 5.1 zeigt dieses Ausdünnen für verschiedene Glyzerin/Wasser-Mischungen.

Wie man sieht, sind die Profile zu Beginn für alle drei Lösungen annähernd gleich. Erst auf den dritten und vierten Bildern jeder Reihe werden die Unterschiede deutlich. Letztere zeigen die Flüssigkeitsbrücke direkt vor bzw. direkt nach dem Abriss. Im Vergleich hierzu ist das Einschnüren der kapillaren Brücke in Abbildung 5.2 für eine PEO-Lösung und in Abbildung 5.3 für eine Xanthan-Lösung dargestellt.

Auf den jeweils ersten beiden Bildern in Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 erkennt man das zylindrische Filament, dessen Durchmesser exponentiell mit der Zeit abnimmt. Das dritte Bild in Abbildung 5.2 wurde, direkt bevor sich die „beads-on-a-string“-Struktur ausbildet, aufgenommen; diese wird in Kapitel 6 genauer untersucht. Für die Xanthan-Lösung tritt eine solche Struktur nicht auf. Die letzten Bilder der jeweiligen Sequenzen zeigen den Zeitpunkt unmittelbar vor dem endgültigen Abriss des Filaments. Anhand der Zeitskala, die am unteren Rand der Abbildung zu sehen ist, kann man bereits deutlich einen ersten großen Unterschied zwischen diesen beiden Polymeren erkennen. Obwohl die Lösungsmittelviskosität der Xanthan-Lösung um fast das Sechsfache größer ist als die der PEO-Lösung, geht der Abriss des Filaments für die Xanthan-Lösung sehr viel schneller vonstatten. Das sieht man auch in Abbildung 5.4.

Hier ist der minimale Durchmesser $h(t)$ des Filaments gegen die Zeit t für die drei unterschiedlichen Polymere angetragen; die Auswahl der hier gezeigten Lösungen ist rein exemplarisch. Aufgrund der halblogarithmischen Skalierung ist der Bereich des exponentiellen Einschnürens linear dargestellt. Fittet man die Daten linear an, so kann man die Relaxationszeit der einzelnen Polymerlösungen mit Hilfe von Gleichung 2.53 aus dem reziproken Wert der Steigung des Fits bestimmen. In Abbil-

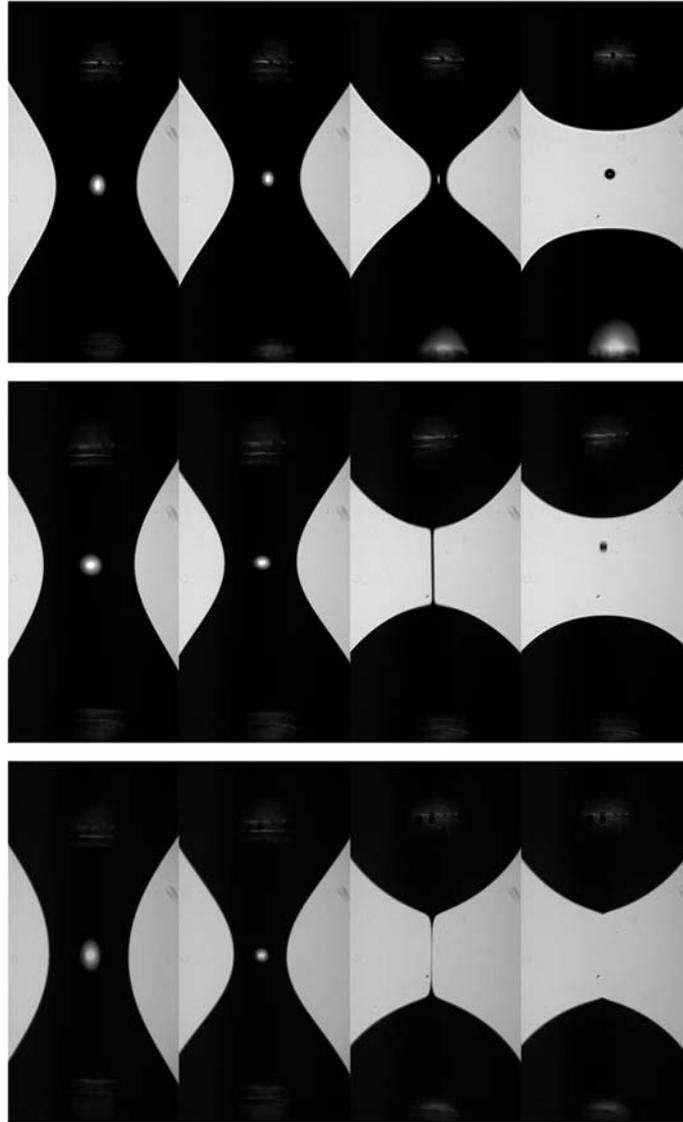


Abbildung 5.1: Ausdünnen einer Flüssigkeitsbrücke für 60/40 Glyzerin/Wasser (oben), 80/20 Glyzerin/Wasser (Mitte) und 95/5 Glyzerin/Wasser (unten).

dung 5.4 sind sowohl die Fits als auch die Relaxationszeiten der drei Lösungen zu sehen. Diese Relaxationszeiten belegen ebenfalls das, was schon anhand des Vergleichs der reinen Abrisszeiten in Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 deutlich wurde: die Xanthan-Lösung zeigt die schnellste Abrissdynamik. Dies ist besonders offensichtlich, wenn man berücksichtigt, dass für die in Abbildung 5.4 gezeigten PAAm- und Xanthan-Lösungen sowohl die Polymerkonzentration als auch das Lösungsmittel übereinstimmen, die Relaxationszeit der PAAm-Lösung jedoch fast dreimal so groß ist. Der Grund dafür liegt in der Struktur der Polymere. PEO und PAAm sind langkettige, flexible Polymer, wohingegen Xanthan kurz und eher steif ist.

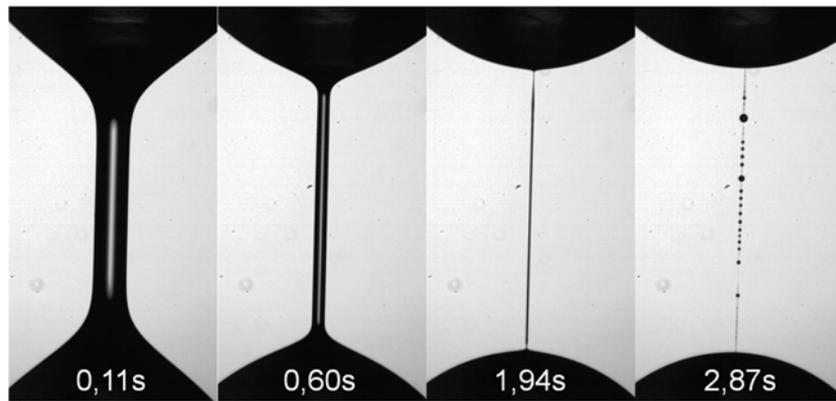


Abbildung 5.2: Einschnüren und Abriss einer kapillaren Brücke für 2400ppm PEO in 60/40 Glyzerin/Wasser.

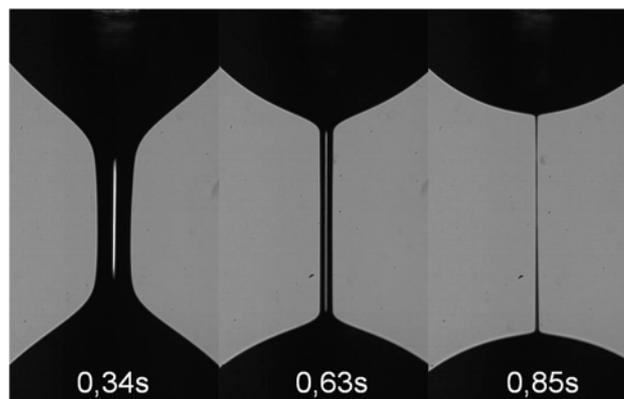


Abbildung 5.3: Einschnüren und Abriss einer kapillaren Brücke für 1200ppm Xanthan in 80/20 Glyzerin/Wasser.

Darüber hinaus sieht man in Abbildung 5.4, dass es während des kapillaren Einschnürens zwei unterschiedliche Bereiche gibt. Im ersten nimmt der Filamentdurchmesser exponentiell mit der Zeit ab (siehe auch Gleichung 2.53). Im Anschluss daran beobachtet man einen zweiten Bereich, der beginnt, wenn die Polymere vollständig gestreckt sind. In diesem Bereich kann die Flüssigkeit wieder als Newtonsch angesehen werden, allerdings mit einer erhöhten Dehnungviskosität aufgrund der gestreckten Polymere. Der Filamentdurchmesser schnürt hier also gemäß Gleichung 2.52 linear mit der Zeit ein. Da in diesem Zusammenhang nur die Relaxationszeiten von Interesse sind, liegt der Fokus auf dem exponentiellen Bereich.

Um die Flüssigkeit dehnrheometrisch vollständig zu charakterisieren, trägt man die aus den CaBER-Messungen bestimmten Relaxationszeiten sowohl gegen die Lösungsmittelviskosität η_s als auch gegen die Polymerkonzentration n an; n ist hierbei die Anzahl der Polymerketten pro Einheitsvolumen. Diese Auftragung ist in Abbildung 5.5 für alle Lösungen gezeigt.

Der Übersichtlichkeit halber sind hier die Ergebnisse für PEO und PAAm getrennt

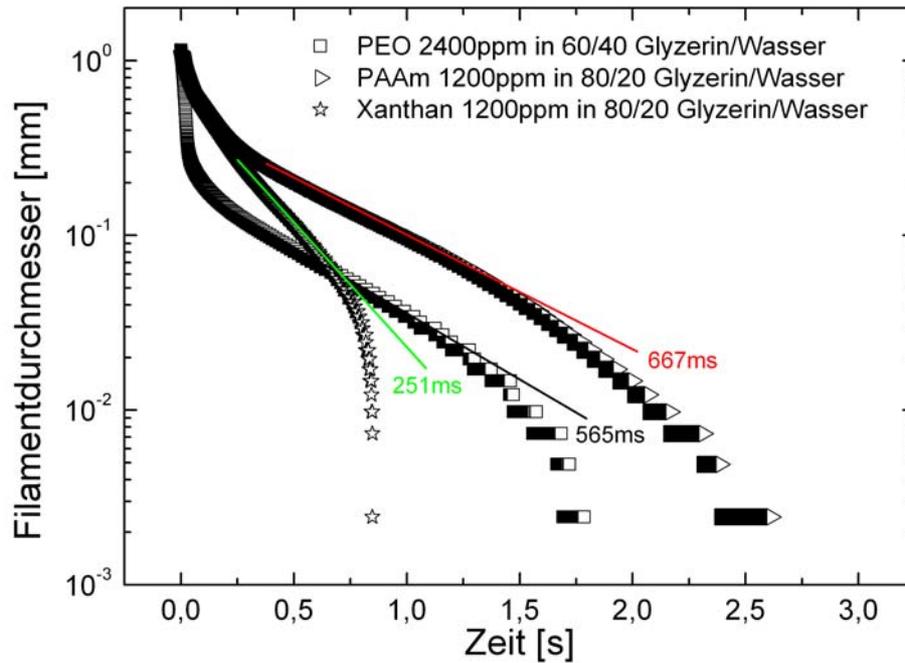


Abbildung 5.4: CaBER-Messungen: Filamentdurchmesser $h(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t . Die geraden Linien symbolisieren die exponentiellen Fits der Daten.

voneinander dargestellt. Darüber hinaus wurden nur die Messungen angefitet, zu denen genug Messwerte vorhanden waren, so dass ein Fit überhaupt Sinn macht. Man erkennt deutlich, dass λ_C sowohl von n als auch von η_s in Form eines Potenzgesetzes abhängt. Darum kann man schreiben:

$$\lambda_C \propto n^{a_C} \eta_s^{b_C}. \quad (5.1)$$

Diese Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Lösungsmittelviskosität und der Polymerkonzentration in Dehnungsexperimenten ist wohlbekannt und wurde auch schon mehrfach untersucht [57, 48, 43, 47]. Wie man Abbildung 5.5 entnehmen kann, liegt der Exponent a_C bei einem Wert von ungefähr 0,8. Es fällt auf, dass nicht nur die Werte für verschiedene Lösungsmittelviskositäten η_s bei einem Polymer fast identisch sind, sondern auch die Werte für die beiden Polymere recht gut miteinander übereinstimmen. Allein für die wässrige PEO-Lösung ist a_C deutlich größer und liegt bei 1,1. Dieser Exponent hängt von der Qualität des Lösungsmittels ab und kann von 0,31 für ein gutes Lösungsmittel bis 1 für ein so genanntes Θ -Lösungsmittel variieren [10]. Clasen et al. [57] und Tirtaatmadja et al. [48] fanden in ähnlichen Messungen an PEO in Glyzerin/Wasser-Mischungen heraus, dass die Relaxationszeit proportional zu $n^{0,65}$ ist. Amarouchene et al. [43] bestimmten in Messungen zum Tropfenabriss von PEO in Wasser einen Wert von 0,82 für diesen Exponenten. Man sieht, dass diese Werte jeweils nur leicht unter den hier ermittelten liegen. Der

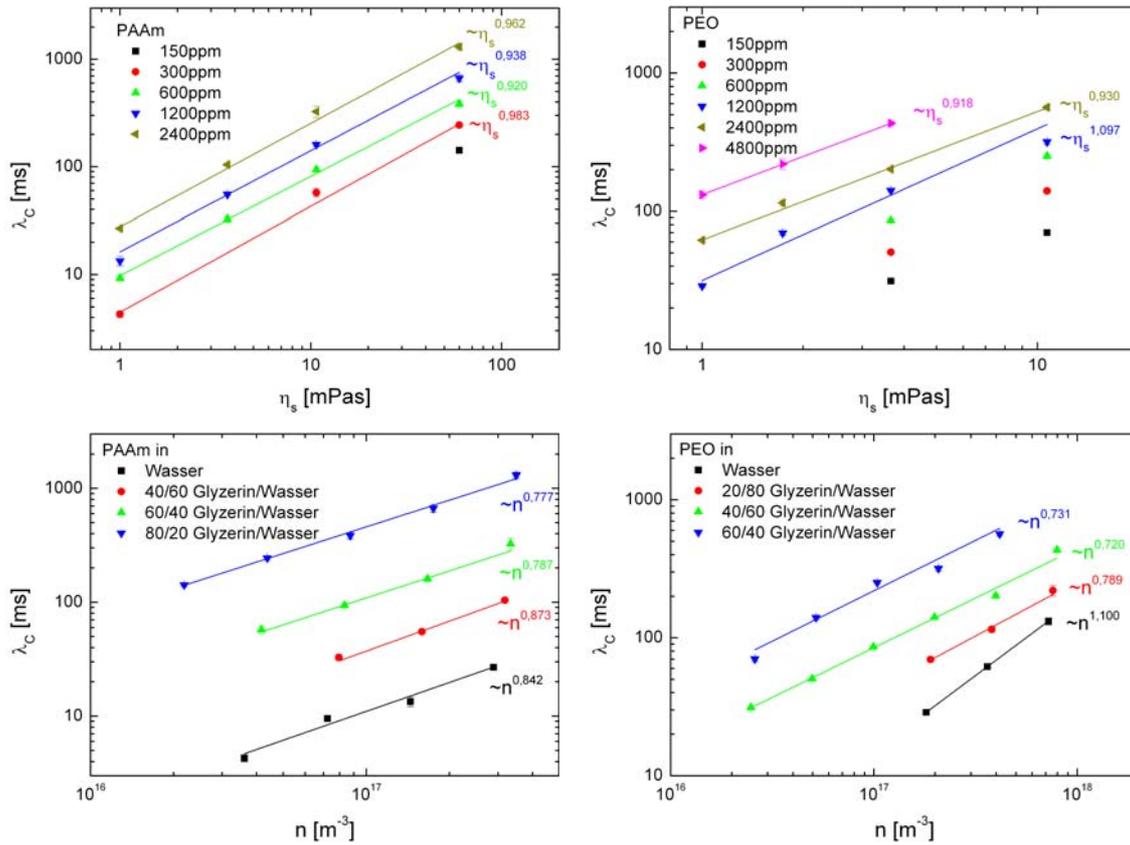


Abbildung 5.5: CaBER Relaxationszeit λ_C in Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität η_s (obere Reihe) und von der Polymerkonzentration n (untere Reihe) jeweils für PAAm (links) und PEO (rechts).

Exponent b_C hat in allen Messungen einen Wert von ungefähr 1. Das heißt, dass die Relaxationszeit λ_C linear von der Lösungsmittelviskosität η_s abhängt. Die einzelnen Werte der beiden Exponenten für alle Lösungen sind in Tabelle 5.2 und in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Polymer	Lösungsmittel	a_C
PAAm	Wasser	0,842
	40/60 Glyzerin/Wasser	0,873
	60/40 Glyzerin/Wasser	0,787
	80/20 Glyzerin/Wasser	0,777
PEO	Wasser	1,100
	20/80 Glyzerin/Wasser	0,789
	40/60 Glyzerin/Wasser	0,720
	60/40 Glyzerin/Wasser	0,731

Tabelle 5.2: Zusammenstellung der Werte für a_C .

Polymer	Konzentration c	b_C
PAAm	300ppm	0,983
	600ppm	0,920
	1200ppm	0,938
	2400ppm	0,962
PEO	1200ppm	1,097
	2400ppm	0,930
	4800ppm	0,918

Tabelle 5.3: Zusammenstellung der Werte für b_C . Es sind nur die Polymerkonzentrationen tabelliert, für die der Exponent bestimmt werden konnte.

Da der Exponent a_C für alle Lösungen den nahezu gleichen Wert hat, kann man die Relaxationszeit mit n^{a_C} normieren. Für die Normierung nutzt man den Mittelwert von a_C ; dieser wird für die beiden Polymere getrennt aus den jeweiligen Werten für die unterschiedlichen Lösungsmittel bestimmt. Trägt man diese normierte Relaxationszeit dann gegen η_s an, so fallen alle Punkte auf eine Kurve (siehe Abbildung 5.6).

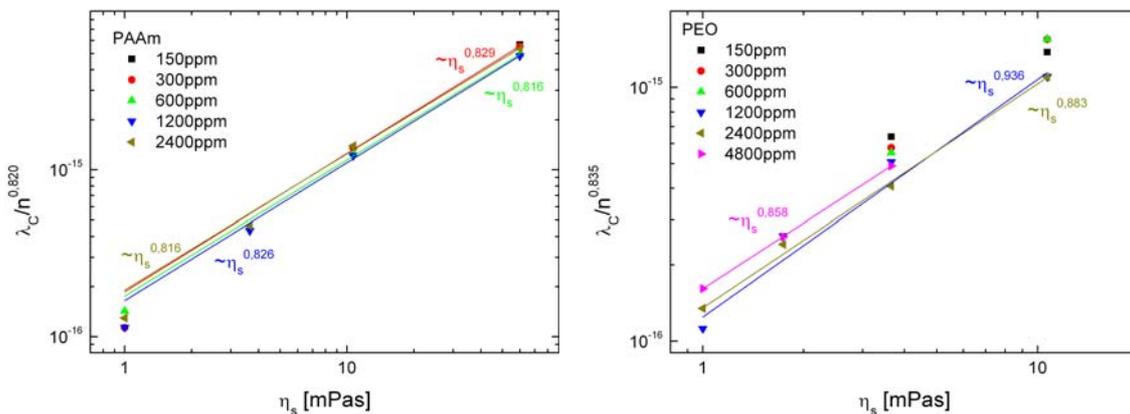


Abbildung 5.6: λ_C normiert in Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität η_s .

Man sieht wiederum, dass die verbleibende Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität für alle Lösungen nahezu den selben Exponenten hat.

5.2 Scherströmung im Rheometer

Um die Charakterisierung der Proben zu vervollständigen, wurden neben den CaBER-Experimenten auch scherrheometrische Messungen durchgeführt. Dazu wurden 2ml der zu untersuchenden Flüssigkeit in die in Kapitel 4.2 beschriebene Kegel-Platte-Geometrie des Rheometers pipettiert. Die untere Platte wird konstant auf einer Temperatur von 20°C ($\pm 0,01^\circ\text{C}$) gehalten.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können, wurde die Messprozedur standardisiert. Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht ist, wird der Kegel langsam (10rpm) in eine feste Winkelposition gebracht. Danach wird die Geometrie für 60s angehalten. Damit wird den Polymeren in der Lösung genügend Zeit gegeben nach der vorangegangenen Bewegung wieder zu relaxieren. Im Anschluss daran wird die angezeigte Normalkraft auf Null gesetzt, und die eigentliche Messung wird gestartet.

Die Datenpunkte wurden bei Scherraten von 1s^{-1} bis 2000s^{-1} aufgenommen. Um möglichst sinnvoll verteilte Werte für die Scherrate zu erhalten, wurden die Scherraten zwischen 1s^{-1} und 250s^{-1} logarithmisch skaliert, während die Werte oberhalb davon linear in Schritten von 25s^{-1} variiert wurden. Diese Verteilung wurde auch gewählt, da sich die Viskosität η bei kleinen Scherraten $\dot{\gamma}$ mehr ändert als bei großen. Für jeden einzelnen Datenpunkt wurde die jeweilige Scherrate eingestellt und für kurze Zeit konstant gehalten, wobei die Spannung und die Normalkraft gemessen wurde. Aus der Normalkraft kann man mit Hilfe von Gleichung 4.3 die erste Normalspannungsdifferenz N_1 bestimmen. Diese ist in Abbildung 5.7 für die gleichen drei Lösungen, für die auch die CaBER-Messungen exemplarisch gezeigt wurden, in Abhängigkeit von der Scherrate dargestellt.

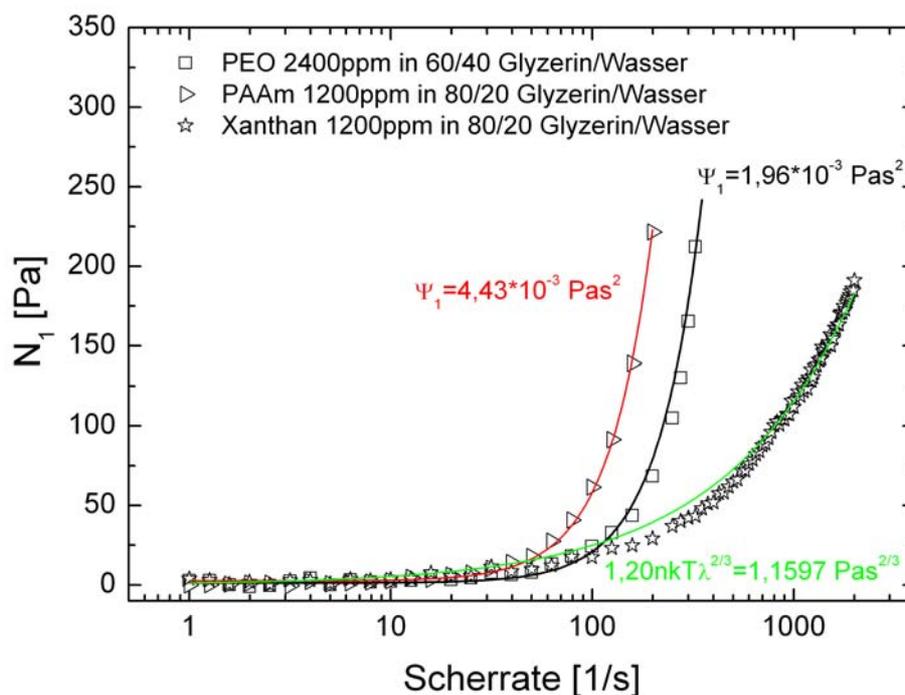


Abbildung 5.7: Rheometer-Messungen: erste Normalspannungsdifferenz N_1 in Abhängigkeit von der Scherrate $\dot{\gamma}$.

Wie man sieht, wurden die Daten der beiden flexiblen Polymere quadratisch angefitet. Dieser quadratische Zusammenhang zwischen der ersten Normalspannungsdifferenz N_1 und der Scherrate $\dot{\gamma}$ gilt für eine Flüssigkeit im Oldroyd-B-Modell. Der

Vorfaktor dieser Fits liefert nach Gleichung 2.39 direkt den ersten Normalspannungskoeffizienten Ψ_1 .

Im Gegensatz dazu zeigt die erste Normalspannungsdifferenz der Xanthan-Lösung keine quadratische Abhängigkeit von der Scherrate. Das liegt daran, dass Xanthan ein relativ kurzes und steifes Molekül ist. Diese Art von Polymeren werden mit Hilfe des „rigid dumbbell“ Modells (siehe [2]) beschrieben. In diesem Modell gilt $N_1 \propto \dot{\gamma}^{2/3}$. Der Vorfaktor ist hier jedoch nicht der erste Normalspannungskoeffizient Ψ_1 , sondern ein Term, der wiederum die Polymerkonzentration und die Relaxationszeit enthält [2]. Diese Relaxationszeit spiegelt nicht das elastische Verhalten wider; sie ist die Zeitkonstante der Rotationsfreiheitsgrade der starren Hantel, die die Grundlage des „rigid dumbbell“ Modells ist.

Berechnet man aus der in Abbildung 5.7 gezeigten Gleichung für den Fit der Xanthan-Daten die Relaxationszeit, so ergibt sich $\lambda=0,129\text{s}$. Ebenso kann man die Relaxationszeit aus dem Carreau-Modell [67] bestimmen. Dazu fittet man die Viskositätsdaten mit der folgenden Gleichung an:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{\frac{k-1}{2}}. \quad (5.2)$$

Abbildung 5.8 zeigt, dass der Fit gut zu den gemessenen Daten passt, und dass man für λ einen Wert von 0,123s erhält.

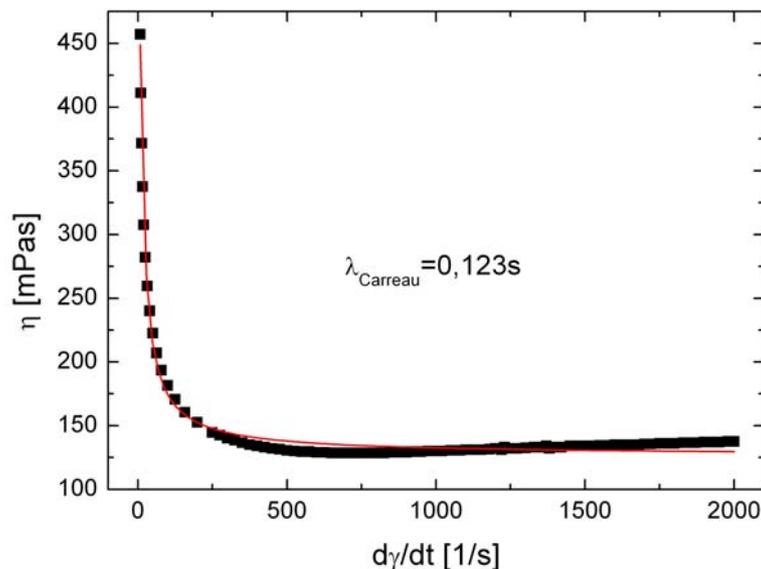


Abbildung 5.8: Viskosität gegen Scherrate für 1200ppm Xanthan in 80/20 Glycerin/Wasser. Der Fit mit Hilfe des Carreau-Modells (siehe Gleichung 5.2) liefert für λ einen Wert von 0,123s.

Wie schon bei den CaBER-Messungen anhand der kurzen Abrisszeit des Filaments gezeigt wurde, und wie auch hier aufgrund der Tatsache, dass die Daten für Xanthan nur mit dem „rigid dumbbell“ Modell angefitet werden können, zu sehen ist, sind

die elastischen Eigenschaften dieses Polymers vernachlässigbar. Darum werden im weiteren Verlauf nur noch die beiden flexiblen Polymere berücksichtigt.

Um sicher zu stellen, dass das Oldroyd-B Modell wirklich das angemessene für PEO und PAAm ist, werden die Daten für die erste Normalspannungsdifferenz N_1 und die Polymerviskosität η_p mit Hilfe des FENE-P Modells angefitet (siehe Gleichung 2.42 und Gleichung 2.43). Dies ist in Abbildung 5.9 exemplarisch für eine PEO-Lösung gezeigt; die Ergebnisse für alle anderen Lösungen sind ähnlich.

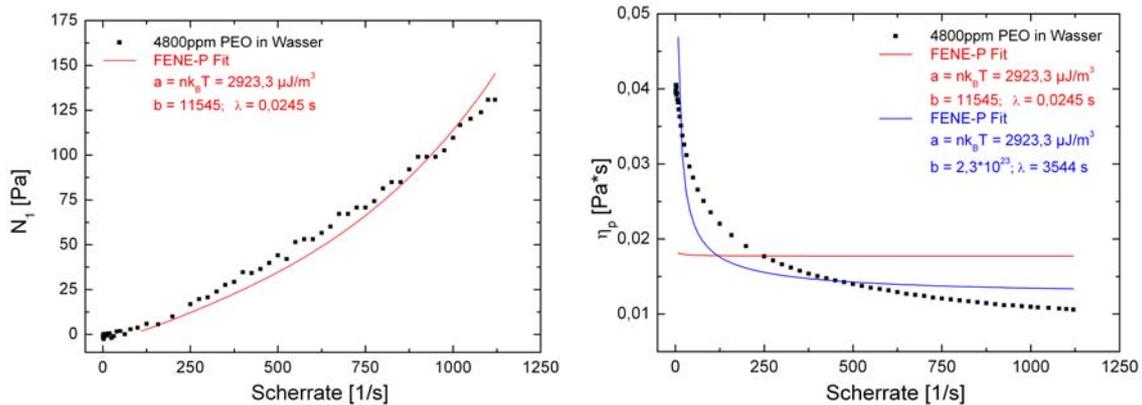


Abbildung 5.9: FENE-P Fits für die erste Normalspannungsdifferenz N_1 (links) und die Polymerviskosität η_p (rechts).

Für die erste Normalspannungsdifferenz liefert das FENE-P Modell einen passenden Fit (siehe linker Graph in Abbildung 5.9). Die Relaxationszeit, die man daraus bestimmen kann, stimmt recht gut mit den Werten aus dem Oldroyd-B Modell überein. Die Werte des Parameters b sind jedoch relativ groß. Das bedeutet, dass die Polymere in der Lösung sehr flexibel sind. Damit wird auch die Annahme, dass PEO und PAAm hochelastische Polymere sind, bestätigt.

Fittet man andererseits mit denselben Parametern, die man beim Fit von N_1 gewonnen hat, auch die Polymerviskosität η_p an, so zeigt sich keine Übereinstimmung mit den Daten (siehe roter Fit im linken Graphen von Abbildung 5.9); das scherverdünnende Verhalten der Lösung wird nicht wiedergegeben. Die Parameter, die der Scherverdünnung der Polymerlösung am besten Rechnung tragen, sind völlig unphysikalisch (siehe blauer Fit im rechten Graphen von Abbildung 5.9). Auch wenn man beide Kurven simultan mit den gleichen Parametern anfitet, ändert sich das Ergebnis nicht. Die Fits passen gut zu den Normalspannungsdaten; das scherverdünnende Verhalten, das sich in der Polymerviskosität zeigt, wird jedoch nicht berücksichtigt. Da für hohe Werte von b das FENE-P Modell in das Oldroyd-B Modell übergeht, liefert letzteres die angemessene Beschreibung für die Daten, auch wenn die Scherverdünnung mit Hilfe dieses Modells nicht erfasst werden kann.

Den aus den quadratischen Fits der $N_1(\dot{\gamma})$ -Kurven erhaltenen ersten Normalspannungskoeffizienten Ψ_1 kann man, ähnlich wie die CaBER-Relaxationszeiten im vorigen Abschnitt, gegen die Lösungsmittelviskosität η_s und die Polymerkonzentration n

antragen. Dies ist in Abbildung 5.10 wieder für beide Polymere getrennt voneinander dargestellt.

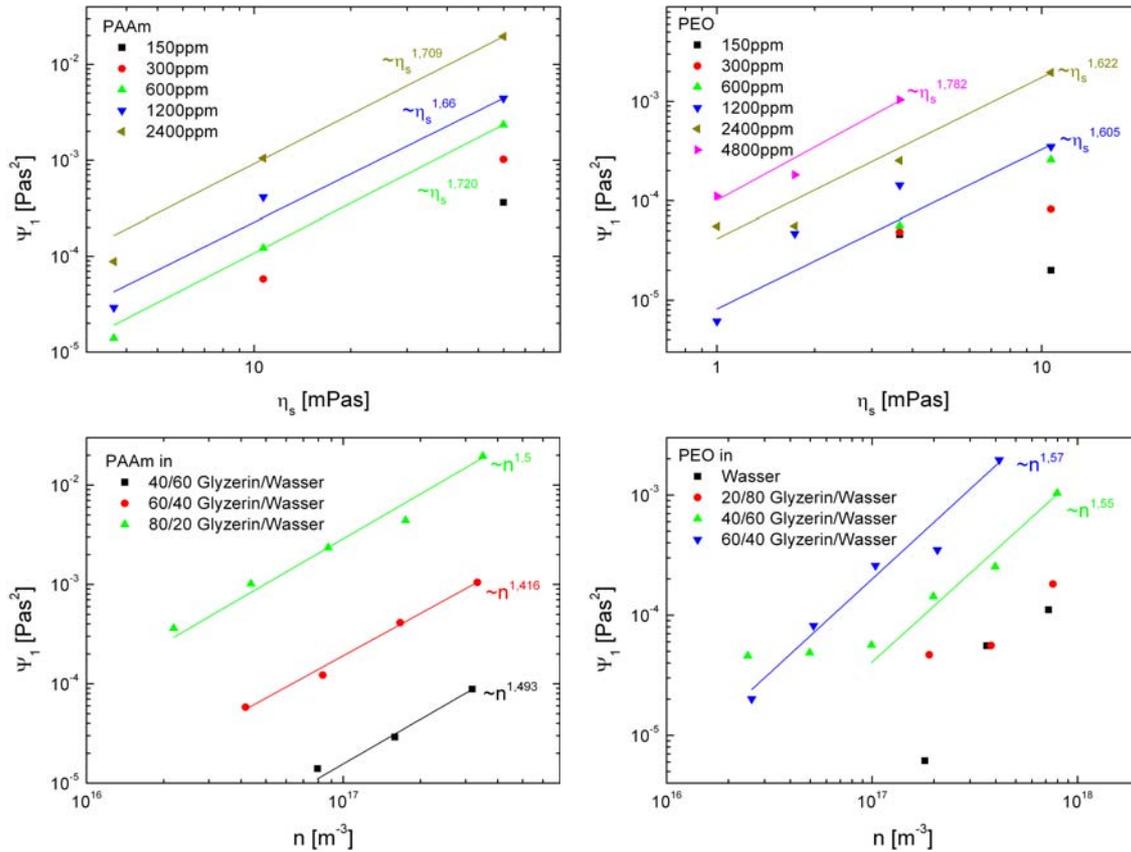


Abbildung 5.10: erster Normalspannungskoeffizient Ψ_1 in Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität η_s (obere Reihe) und von der Polymerkonzentration n (untere Reihe) jeweils für PAAm (links) und PEO (rechts).

Auch hier erkennt man anhand der Fits, dass Ψ_1 von beiden Flüssigkeitsparametern in Form eines Potenzgesetzes abhängt:

$$\Psi_1 \propto n^{2a_N+1} \eta_s^{2b_N}. \quad (5.3)$$

Die spezielle Form der Exponenten wird in den weiteren Ausführungen geklärt. Der Exponent $2a_N + 1$ hat für alle Lösungsmittelviskositäten η_s und für beide Polymere nahezu den gleichen Wert. Dieser liegt bei ca. 1,5. Wie man Abbildung 5.10 entnehmen kann, konnten alle Datenpunkte der PAAm-Lösung angefitet werden, wohingegen dies bei PEO für die niedrigeren Lösungsmittelviskositäten nicht möglich ist. Darüber hinaus sieht man für PEO in 40/60 Glyzerin/Wasser einen Übergang von einem Potenzgesetz bei niedrigen Konzentrationen zu einem anderen bei hohen Konzentrationen. Unterhalb einer bestimmten Konzentration ist Ψ_1 hierbei annähernd konstant, zeigt aber oberhalb davon den gleichen Exponenten wie die

anderen Lösungsmittel.

Auch für den Exponenten $2b_N$ erhält man sowohl für alle Konzentrationen n eines Polymers als auch für die beiden Polymere den gleichen Wert von ungefähr 1,7. Hier wurden nur die hohen Konzentrationen angefüttet, da für die niedrigen nicht genügend Datenpunkte für einen sinnvollen Fit zur Verfügung stehen. Die einzelnen Werte für die Exponenten sind in Tabelle 5.4 und in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Polymer	Lösungsmittel	$2a_N + 1$
PAAm	40/60 Glyzerin/Wasser	1,493
	60/40 Glyzerin/Wasser	1,416
	80/20 Glyzerin/Wasser	1,5
PEO	40/60 Glyzerin/Wasser	1,55
	60/40 Glyzerin/Wasser	1,57

Tabelle 5.4: Zusammenstellung der Werte für $2a_N + 1$. Es sind nur die Lösungsmittelviskositäten tabelliert, für die der Exponent bestimmt werden konnte.

Polymer	Konzentration c	$2b_N$
PAAm	600ppm	1,720
	1200ppm	1,66
	2400ppm	1,709
PEO	1200ppm	1,605
	2400ppm	1,622
	4800ppm	1,782

Tabelle 5.5: Zusammenstellung der Werte für $2b_N$. Es sind nur die Polymerkonzentrationen tabelliert, für die der Exponent bestimmt werden konnte.

Stellt man Gleichung 2.40 nach der Relaxationszeit um und setzt dann Gleichung 5.3 ein, so bekommt man:

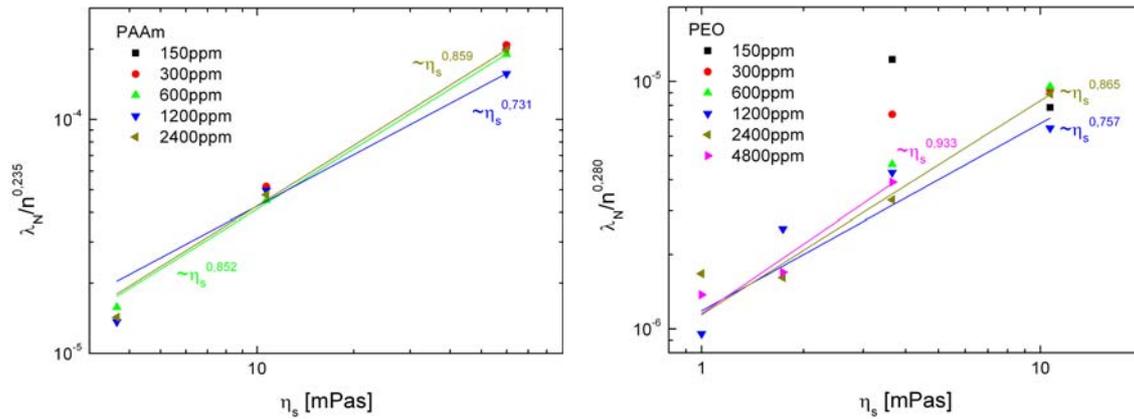
$$\lambda_N \propto \sqrt{\frac{n^{2a_N+1} \eta_s^{2b_N}}{2nk_B T}}. \quad (5.4)$$

Das führt direkt zu:

$$\lambda_N \propto n^{a_N} \eta_s^{b_N}. \quad (5.5)$$

An dieser Stelle wird die spezielle Wahl der Exponenten in Gleichung 5.5 offensichtlich.

Auch die Relaxationszeit λ_N kann man normieren, indem man sie durch n^{a_N} dividiert. Trägt man das gegen die Lösungsmittelviskosität η_s an, so fallen wie schon in den CaBER-Messungen alle Kurven zusammen (siehe Abbildung 5.11). Die verbleibende Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität ist für alle Lösungen wieder annähernd gleich.


 Abbildung 5.11: λ_N normiert in Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität η_s .

5.3 Vergleich der Ergebnisse

Die bisher erzielten Ergebnisse für die dehnungs- und die scherrheometrische Charakterisierung werden nun zusammengeführt. Zunächst werden die Mittelwerte der vier Exponenten a_C , b_C , a_N und b_N nochmal alle in Tabelle 5.6 gesammelt dargestellt.

	PAAm	PEO
$2a_N + 1$ (Ψ_1 vs. n)	$1,470 \pm 0,038$	$1,560 \pm 0,010$
$2b_N$ (Ψ_1 vs. η_s)	$1,696 \pm 0,026$	$1,670 \pm 0,080$
a_C (λ_C vs. n)	$0,820 \pm 0,039$	$0,835 \pm 0,155$
b_C (λ_C vs. η_s)	$0,951 \pm 0,024$	$0,982 \pm 0,082$

Tabelle 5.6: Zusammenstellung der Mittelwerte aller Exponenten.

Hier sind wieder die Werte für $2a_N + 1$ und $2b_N$ angegeben, die direkt aus den Fits der Ψ_1 -Daten bestimmt wurden.

Laut der Zimm-Theorie (siehe Gleichung 2.46) hängt die Relaxationszeit einer Polymerlösung unter anderem linear von der Lösungsmittelviskosität η_s ab. Vergleicht man dies mit den Potenzgesetzen für die beiden Relaxationszeiten λ_C (Gleichung 5.1) und λ_N (Gleichung 5.5), so findet man für die Exponenten eine recht gute Übereinstimmung. Die Exponenten b_C liegen sowohl für PEO als auch für PAAm ungefähr bei einem Wert von 1. Für b_N ergibt sich für beide Polymere ein Wert von ungefähr 0,85. Dieser liegt etwas unterhalb des nach der Zimm-Theorie erwarteten Wertes.

Die Abhängigkeit der Relaxationszeit λ_C von der Polymerkonzentration für verdünnte und halbverdünnte Lösungen gemäß $\lambda_C \propto n^{a_C}$ wurde schon früher gefunden [57, 48, 43]. Für beide untersuchten Polymere liegt der Exponent a_C etwas oberhalb von 0,8. Sowohl Clasen et al. [57] als auch Tirtaatmadja et al. [48] fanden in Dehnungsexperimenten an PEO in Glycerin/Wasser-Mischungen einen Wert für den Exponenten a_C von 0,65; Amarouchene et al. [43] erhielten in Tropfenabrissexperimenten von PEO in Wasser einen Wert von 0,82. Dieser Exponent ist abhängig von der Lösungsmittelqualität. Nach [10] gilt für halbverdünnte Lösungen:

$$a_C = \frac{2 - 3\nu}{3\nu - 1}, \quad (5.6)$$

wobei ν ein so genannter Skalenexponent ist, der das Verhalten von Polymerketten in verschiedenen Lösungsmitteln beschreibt. Für ein gutes Lösungsmittel ist $a_C \approx 0,31$ ($\nu = 0,588$), und für ein so genanntes Θ -Lösungsmittel ist $a_C = 1$ ($\nu = 0,5$). Die hier bestimmten Werte von a_C für PEO und PAAM, die 0,835 bzw. 0,82 betragen, führen zu $\nu = 0,515$ bzw. $\nu = 0,516$. Das heißt, dass die Glycerin/Wasser-Mischungen für beide Polymere im CaBER-Experiment nahezu ein perfektes Θ -Lösungsmittel darstellen. Am Ende der Messung, wenn sich die „beads-on-a-string“-Struktur bildet (siehe Kapitel 6), findet hier eine Phasenseparation im Filament statt. Die Polymerkonzentration in den Fäden, die die zuvor entstandenen Tropfen miteinander verbinden, nimmt zu: die Polymere verschlaufen sich ineinander, während das Lösungsmittel weiter abfließt (mehr dazu in [32]).

Ersetzt man in Gleichung 5.6 a_C durch a_N , erhält man mit den beiden Werten für PEO und PAAM, die in Tabelle 5.6 zu finden sind, für ν 0,59 bzw. 0,6. Die gleichen Glycerin/Wasser-Mischungen sind also in den Rheometer-Messungen ein gutes Lösungsmittel für die beiden Polymere. Auch hieran sieht man den großen Unterschied zwischen den zwei physikalisch sehr verschiedenen Experimenten.

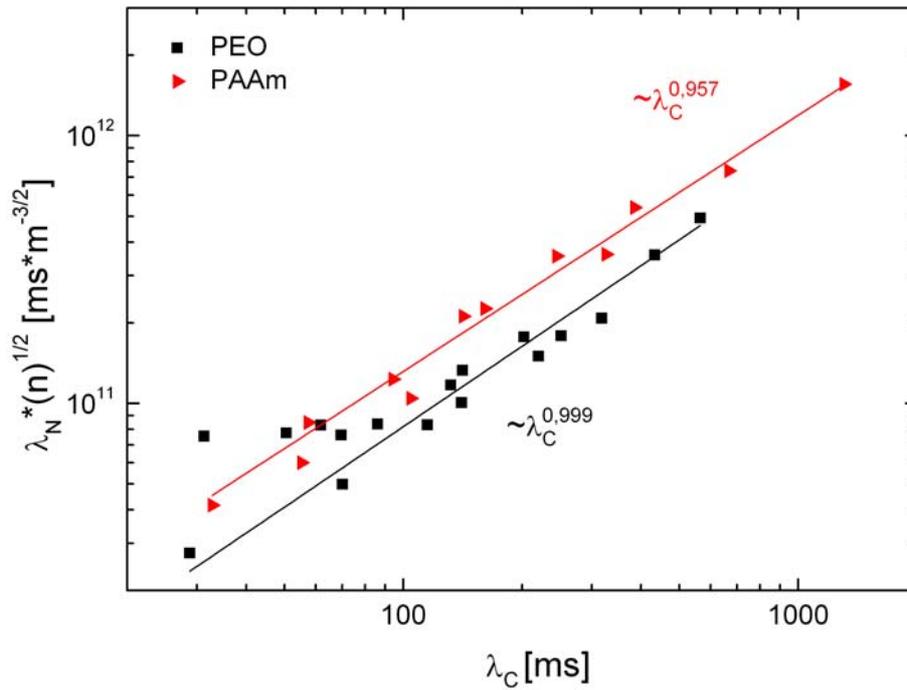
Man kann die beiden Relaxationszeiten, die man in CaBER- bzw. Rheometer-Messungen erhalten hat, miteinander vergleichen. Dazu dividiert man λ_C durch λ_N . Mit Hilfe der Darstellung als Potenzgesetze bezüglich n und η_s (siehe Gleichung 5.1 und Gleichung 5.5) kann man dafür schreiben:

$$\frac{\lambda_C}{\lambda_N} \propto n^{a_C - a_N} \eta_s^{b_C - b_N}. \quad (5.7)$$

Setzt man die Werte der jeweiligen Exponenten ein, so erhält man für beide Polymere das gleiche Ergebnis: die Differenz $a_C - a_N$ nimmt einen Wert von ungefähr 0,5 an, wohingegen der Wert für die Differenz $b_C - b_N$ sehr klein wird. Das bedeutet, dass sich die beiden Relaxationszeiten nur um den Faktor $n^{0,5}$ unterscheiden:

$$\lambda_C \propto \sqrt{n} \lambda_N. \quad (5.8)$$

Wenn man also die Daten für λ_N mit \sqrt{n} reskaliert, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von λ_C . Dies ist in Abbildung 5.12 gezeigt.


 Abbildung 5.12: $\sqrt{n} \cdot \lambda_N$ in Abhängigkeit von λ_C .

Stellt man nun Gleichung 5.8 nach λ_N um und setzt das Ergebnis in Gleichung 2.40 ein, so führt das zu:

$$\Psi_1 \propto 2nk_B T \left(\frac{\lambda_C}{\sqrt{n}} \right)^2.$$

Wie man deutlich sieht, hebt sich in dieser Gleichung die Konzentrationsabhängigkeit gerade weg. Man erhält also letztendlich für den Zusammenhang zwischen dem ersten Normalspannungskoeffizienten und der im CaBER bestimmten Relaxationszeit:

$$\Psi_1 \propto \lambda_C^2. \quad (5.9)$$

Die Proportionalitätskonstante in dieser Gleichung enthält weder die Lösungsmittelviskosität η_s noch die Polymerkonzentration n . Daher bekommt man, wenn man Ψ_1 logarithmisch gegen λ_C anträgt, für jedes Polymer eine einzelne Gerade mit einer Steigung von 2. Dies ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Wenn einer der beiden Flüssigkeitsparameter noch in der Proportionalitätskonstanten enthalten wäre, wären für jedes Polymer eine Schar aus mehreren Kurven, eine für jede Polymerkonzentration bzw. Lösungsmittelviskosität, in Abbildung 5.13 zu sehen. Da sich die Proportionalitätskonstanten für beide Polymere unterscheiden, sind die zwei Geraden zueinander parallel verschoben. Das Wesentliche an Abbildung 5.13 ist, dass hier zwei Größen dargestellt sind, die direkt in Scher- bzw. Dehnungsexperimenten gemessen werden können.

Der Zusammenhang in Gleichung 5.9 zeigt, dass es für eine viskoelastische Flüssig-

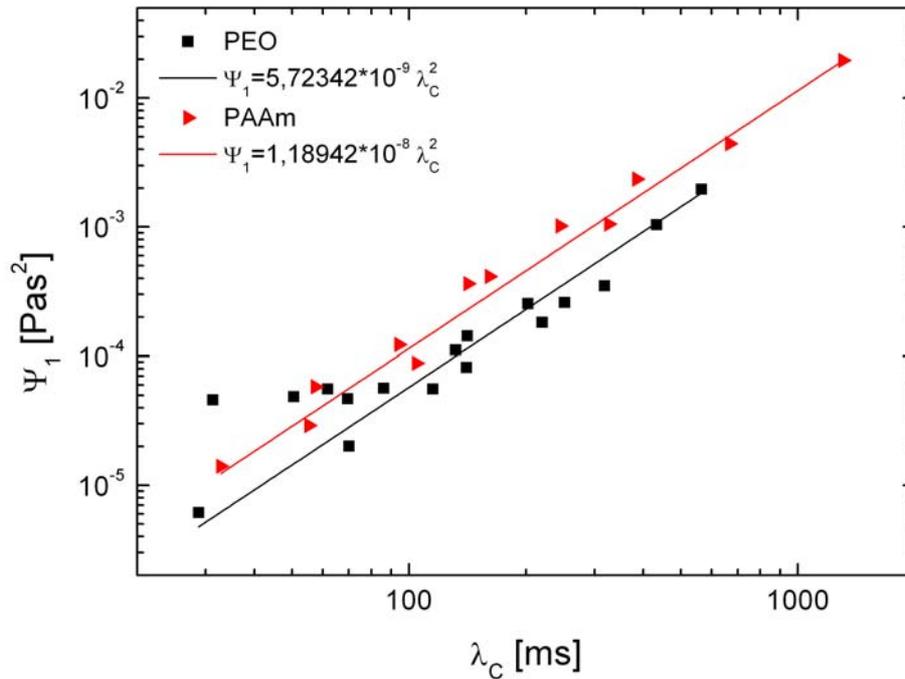


Abbildung 5.13: erster Normalspannungskoeffizient Ψ_1 in Abhängigkeit von der CaBER Relaxationszeit λ_C .

keit eine direkte Verbindung zwischen den in einem stationären Scherfluss ermittelten Parametern und denjenigen, die man in einem nicht-stationären Dehnungsfluss bestimmt, gibt. Damit ist es prinzipiell möglich bei Kenntnis einer der beiden Größen die andere zu berechnen. Somit kann man zum Beispiel aus scherrheometrischen Messungen auf dehnungsrheometrische Parameter schließen. Dies hat zur Folge, dass es genügt eine Polymerlösung in einem üblichen Rheometer zu charakterisieren, auch wenn man Informationen über ihre Eigenschaften in einer Dehnungsströmung benötigt. Das ist besonders für industrielle Prozesse von Vorteil, da hier oft physikalisch komplizierte Strömungen mit einem hohen Dehnungsanteil auftreten. Man muss die Polymerlösung hier also nicht in der unter Umständen komplexen Strömung analysieren, sondern kann dies mit Hilfe eines einfachen Rheometers erledigen.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Verhalten von Polymerlösungen in Scher- und Dehnungsexperimenten miteinander verglichen. Dazu wurden verschiedene Lösungen von PEO und PAAm in Glycerin/Wasser-Mischungen untersucht. Als Dehnungsströmung wurde das kapillare Einschnüren der Flüssigkeitsbrücke dieser nicht-Newtonschen Lösungen im CaBER-Experiment genutzt; die Scherströmung wurde in der Kegel-Platte-Geometrie eines herkömmlichen Rheometers erzeugt.

Die Polymerlösungen lassen sich in beiden Experimenten durch das Oldroyd-B Modell beschreiben. Hiernach nimmt der Filamentdurchmesser $h(t)$ im CaBER-Experiment exponentiell mit der Zeit ab, wobei die Zeitkonstante dieses exponentiellen Ausdünnens die Relaxationszeit λ_C der Polymerlösung ist. Für die erste Normalspannungsdifferenz N_1 im Rheometer ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit von der Scherrate $\dot{\gamma}$. Der Vorfaktor in dieser Beziehung ist der erste Normalspannungskoeffizient Ψ_1 , der wiederum proportional zur Polymerkonzentration n und zum Quadrat der Relaxationszeit λ_N ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Relaxationszeit λ_C als auch der erste Normalspannungskoeffizient Ψ_1 über Potenzgesetze von der Polymerkonzentration n und von der Lösungsmittelviskosität η_s abhängen. Damit können beide Experimente direkt in Beziehung zueinander gesetzt werden. Der erste Normalspannungskoeffizient Ψ_1 , der aus Rheometermessungen ermittelt wurde, ist proportional zum Quadrat der Relaxationszeit λ_C , die im CaBER-Experiment bestimmt wurde. Jedoch fehlt hierbei die Konzentrationsabhängigkeit, die bei der Proportionalität zu λ_N^2 noch vorhanden war. Dies liegt daran, dass sich die beiden Relaxationszeiten λ_N und λ_C , die man aus den Scher- und Dehnungsexperimenten erhält, um einen Faktor $n^{1/2}$ voneinander unterscheiden.

6 Die „beads-on-a-string“-Struktur

In diesem Kapitel wird nun der lineare Bereich des kapillaren Einschnürens einer Polymerlösung genauer untersucht. Dieser schließt direkt an den Exponentiellen an, der im vorangegangenen Kapitel charakterisiert wurde (siehe Abbildung 6.1).

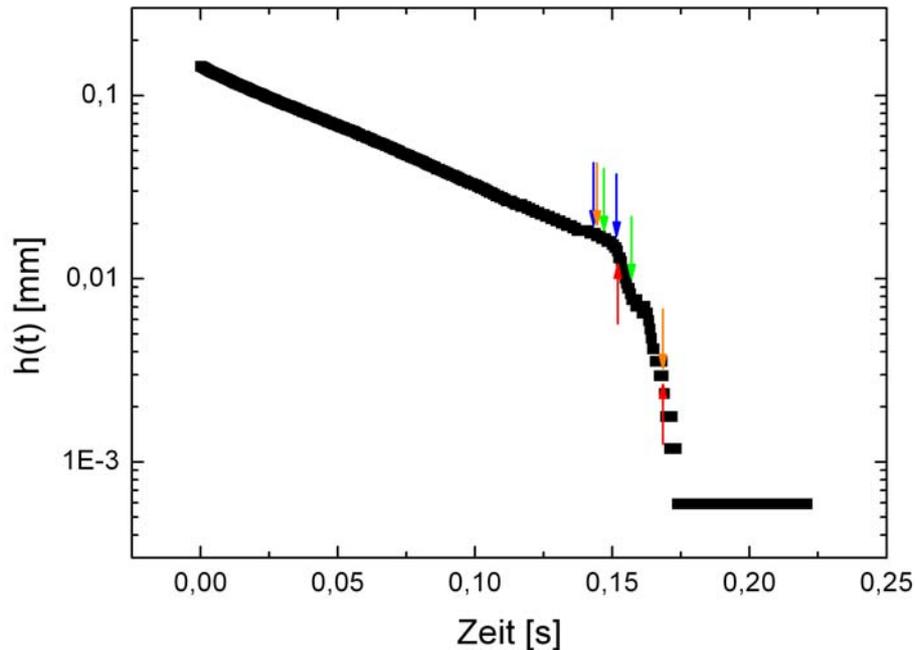


Abbildung 6.1: Zeitliche Entwicklung des Filamentdurchmessers $h(t)$ für 2000ppm PEO in Wasser. Die roten Pfeile markieren den Bereich, in dem die „beads-on-a-string“-Struktur untersucht werden kann (siehe Abschnitt 6.2). Die anderen Pfeile kennzeichnen die Grenzen, innerhalb derer das Verhalten der einzelnen Tropfen am oberen Ende (orange), in der Mitte (grün) und am unteren Ende (blau) des Filaments analysiert werden kann (siehe Abschnitt 6.1).

Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der sich ausbildenden „beads-on-a-string“-Struktur. Es wird der Frage auf den Grund gegangen, ob dieser der Mechanismus einer Rayleigh-Plateau Instabilität zugrunde liegt. Das kann anhand des Wachstums der Tropfen auf dem Filament herausgefunden werden. Da es sich bei der Rayleigh-Plateau Instabilität um eine lineare Instabilität handelt, sollten die Tropfen exponentiell anwachsen. Dies wird im Folgenden zunächst für einzelne Tropfen untersucht. Dazu unterscheidet man zwischen drei verschiedenen Positionen auf dem Filament - unten, in der Mitte und oben - je nachdem, wo der Tropfen entsteht (siehe auch Abbildung 6.3). Danach wird das kollektive Anwachsen mehrerer Tropfen

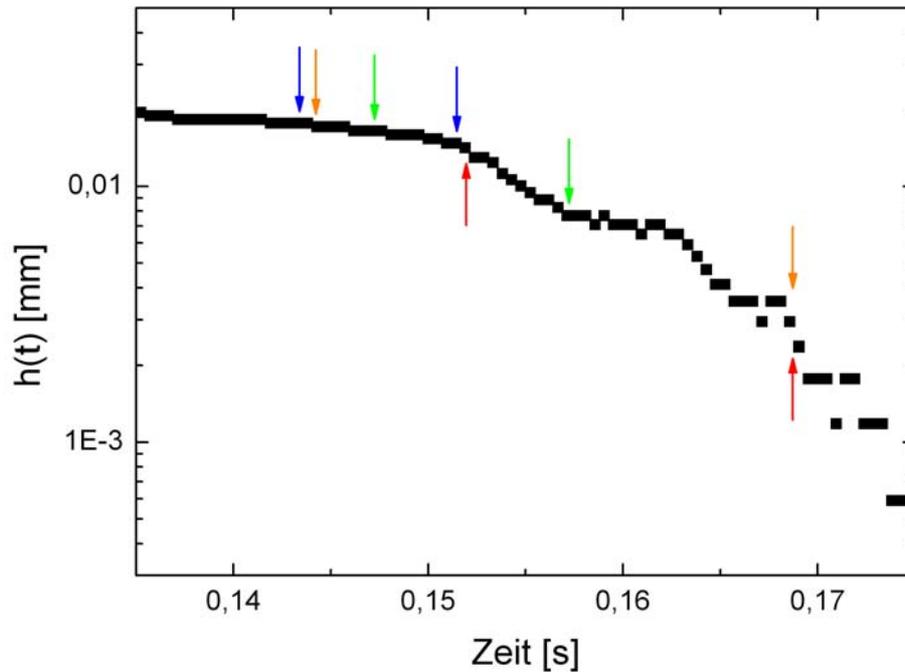


Abbildung 6.2: Ausschnitt aus obiger Abbildung 6.1, um die Lage der einzelnen Bereiche, in denen Tropfen wachsen, genauer zu kennzeichnen.

(die eigentliche „beads-on-a-string“-Struktur, siehe Abbildung 6.3) genauer analysiert. Für die exponentiell anwachsenden Tropfen kann auch die Wachstumsrate bestimmt werden, die ebenfalls einen Hinweis darauf liefern kann, ob es sich um eine Rayleigh-Plateau Instabilität handelt. Bei der „beads-on-a-string“-Struktur kann man darüber hinaus überprüfen, ob Rayleighs Wellenlängenkriterium (siehe Gleichung 2.73) zutrifft.

Zur Untersuchung des Wachstums der Tropfen wird zu jedem Zeitpunkt der Radius der Tropfen bestimmt. Um dies möglichst genau machen zu können, wird aus den Bildern, die mit der in Kapitel 4 beschriebenen Hochgeschwindigkeitskamera bei einer hohen Bildwiederholrate aufgenommen wurden, das komplette Profil des Filaments ermittelt. Daraufhin werden die Tropfen mit Hilfe einfacher funktionaler Zusammenhänge angefitet. Für die einzelnen Tropfen hat sich der Fit mit einer Gauß-Kurve am besten bewährt; die eigentliche „beads-on-a-string“-Struktur kann sehr gut mit einer Sinuswelle beschrieben werden.

Die Reihenfolge der analysierten Tropfen entspricht der Reihenfolge, in der sie (in nahezu allen Messungen) auf dem Filament anwachsen: Zunächst bilden sich einzelne Tropfen am unteren Ende, dann in der Mitte und danach am oberen Rand; erst zum Schluss entsteht die „beads-on-a-string“-Struktur.

Die hier vorliegenden Experimente wurden allesamt an 2000ppm PEO in Wasser durchgeführt. Dieses System wurde aufgrund der Tatsache gewählt, dass es zuvor schon eingehend analysiert wurde (u.a. [32]). Abbildung 6.4 zeigt die Scherviskosität dieser Lösung in Abhängigkeit von der Scherrate. Die Viskosität liegt hier oberhalb

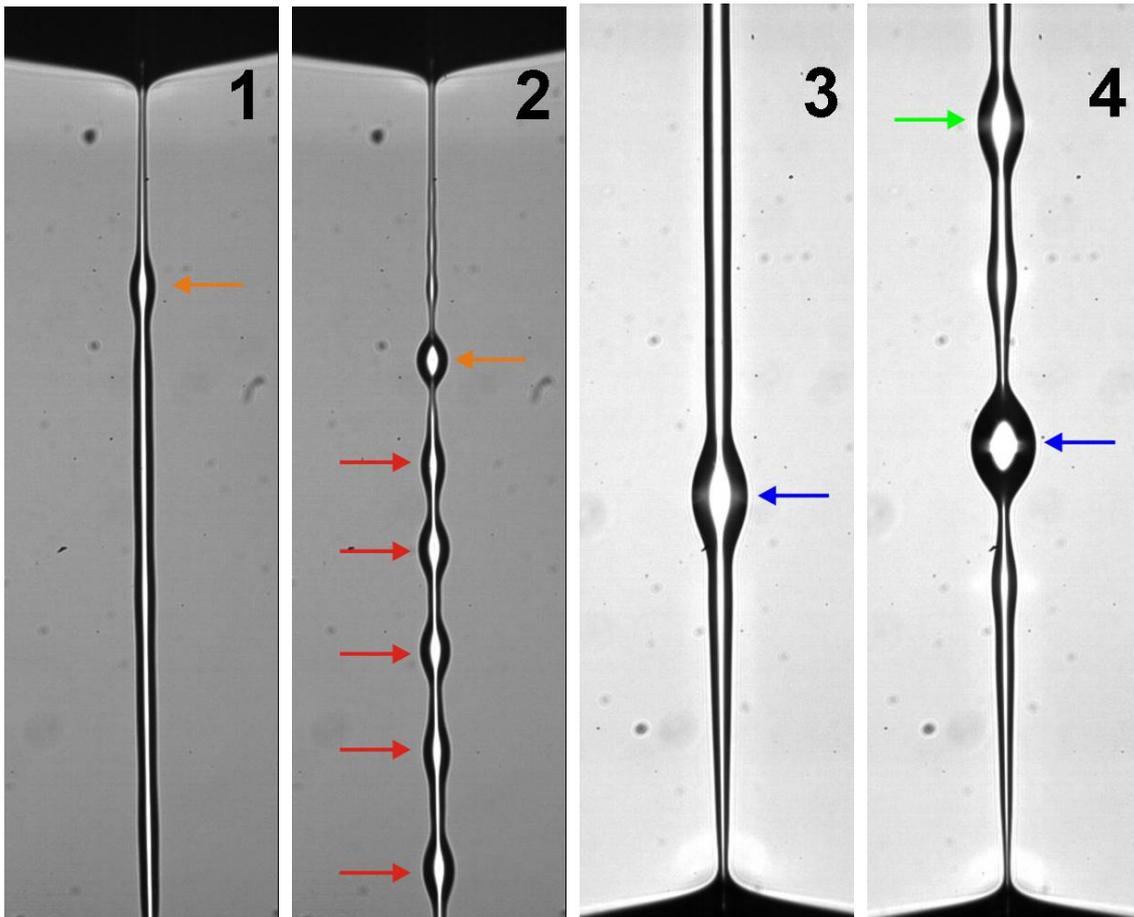


Abbildung 6.3: Verschiedene Arten von Tropfen, die auf einem ausdünnenden Filament entstehen. Einzeln anwachsende Tropfen werden nach ihrer axialen Position auf dem Filament unterschieden: oben (Bild 1), Mitte (Bild 4) und unten (Bild 3). Die eigentliche „beads-on-a-string“-Struktur (Bild 2) zeichnet sich durch das kollektive Anwachsen mehrerer Tropfen aus. Die Farbkodierung der Pfeile ist die gleiche wie in Abbildung 6.1 bzw. Abbildung 6.2.

von 5mPas; für das reine Lösungsmittel (Wasser) hat η lediglich einen Wert von ca. 1mPas. Durch die Zugabe der Polymere wird die Scherviskosität also leicht erhöht. Da die „beads-on-a-string“-Struktur sowie auch einzelne Tropfen auf den in Dehnungsexperimenten auftretenden Filamenten vieler verschiedener Polymerlösungen entstehen, können die folgenden Experimente und Analysen als Modell für diese dienen.

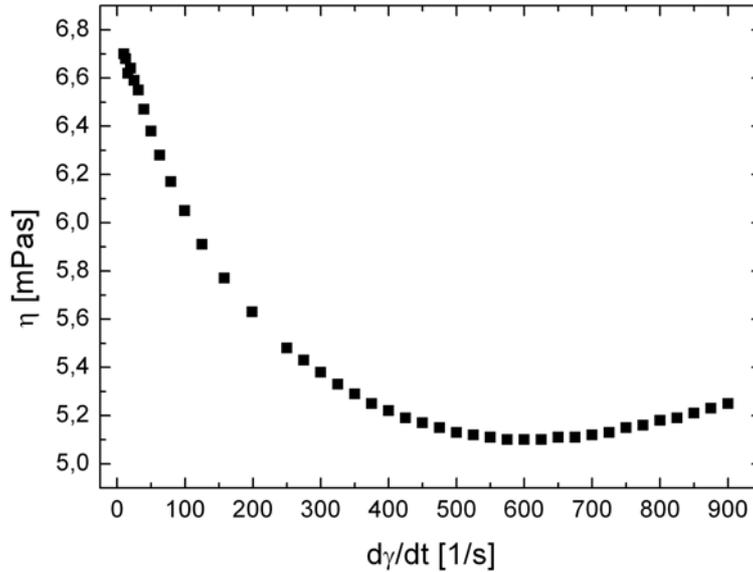


Abbildung 6.4: Scherviskosität von 2000ppm PEO in Wasser in Abhängigkeit von der Scherrate.

6.1 Anwachsen einzelner Tropfen

Beim Ausdünnen des Filaments bilden sich ab einem bestimmten Durchmesser einzelne Tropfen auf dem Filament. Das liegt daran, dass das zunächst zylindrische Filament instabil gegenüber sinusförmigen Störungen wird. Diese Störungen wachsen an, da es für den Faden unterhalb eines gewissen Durchmessers energetisch günstiger ist, in Tropfen zu zerfallen (vergleiche dazu Abschnitt 2.4).

Im Fall der Polymerlösungen tritt diese Instabilität erst dann auf, wenn die Polymere komplett gestreckt sind. Dieser Zeitpunkt ist auch durch einen Wechsel der Dynamik vom exponentiellen Ausdünnen des Filaments (siehe Gleichung 2.53) hin zu einem linearen gemäß Gleichung 2.52 gekennzeichnet.

Smolka et al. [58] zeigten, dass man die Tropfen mit Hilfe einer Gaußfunktion anfitzen kann. Sie fanden für ihr Profil jedoch eine bessere Übereinstimmung mit einer anderen Funktion ($h(z) = A_1 \operatorname{sech}^2(A_2 z - A_3) + A_4$). Im hier vorliegenden Fall lassen sich die Tropfen auf dem Filament sehr gut durch ein Gaußförmiges Profil beschreiben, wie Abbildung 6.5 zeigt.

Für den Radius des Filaments $r(z, t)$ gilt also in der Umgebung eines einzeln anwachsenden Tropfens:

$$r(z, t) = r_0(t) + \frac{a(t)}{w(t)\sqrt{\pi/2}} e^{-2\left(\frac{z-z_c(t)}{w(t)}\right)^2}. \quad (6.1)$$

$r_0(t)$ ist der Radius des eigentlichen Fadens an den Stellen, an denen kein Tropfen entsteht. Die Amplitude der Gaußförmigen Störung auf dem Filament ist gegeben

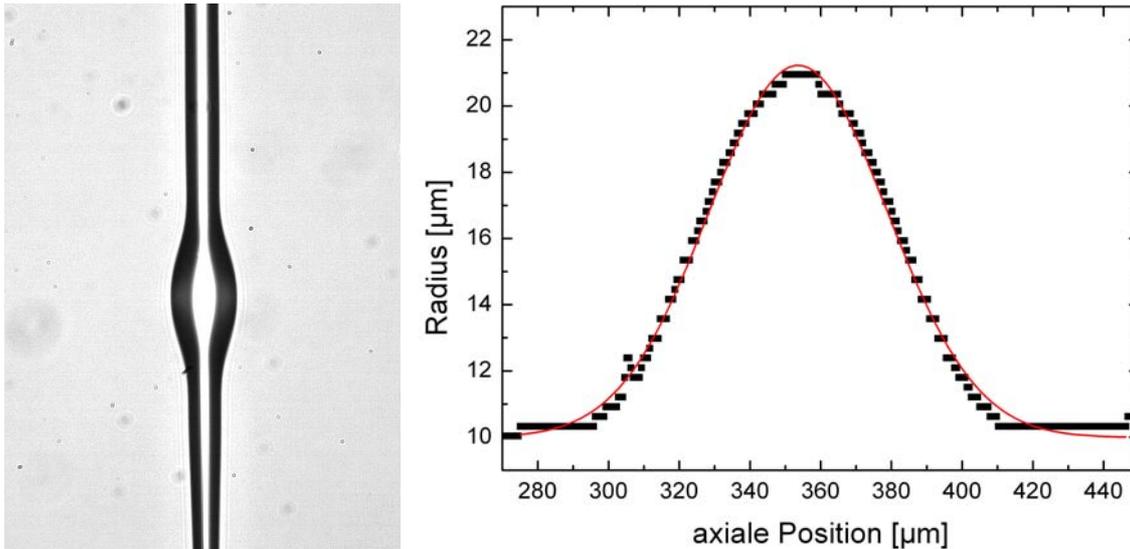


Abbildung 6.5: Links: Einzelner Tropfen auf dem Filament einer sich verjüngenden kapillaren Brücke. Rechts: Radiales Profil des einzelnen Tropfens mit einem Gaußschen Fit gemäß Gleichung 6.1.

durch:

$$\frac{a(t)}{w(t)\sqrt{\pi/2}} = A(t).$$

Um das Wachstum der Tropfen auf dem Filament charakterisieren zu können, muss man die zeitliche Entwicklung der Amplitude $A(t)$ analysieren. Dies folgt in den nächsten beiden Abschnitten. Es zeigt sich, dass man aufgrund der axialen Position der Tropfen zwei verschiedene Dynamiken voneinander unterscheiden kann.

6.1.1 Tropfen am unteren Rand oder in der Mitte des Filaments

In fast allen Messungen entsteht der erste Tropfen am unteren Ende des Filaments. Dabei bildet sich eine leichte Auswölbung auf dem zylindrischen Faden. Diese wird zunächst sehr langsam größer; ihre Amplitude ändert sich über ungefähr 4-5ms nur wenig. Dann aber wächst der Tropfen innerhalb des gleichen Zeitraums um mehr als $10\mu\text{m}$ (siehe Abbildung 6.6 und Abbildung 6.7).

Wie man Abbildung 6.6 entnehmen kann, scheint im ersten Bereich ein exponentieller Fit trotz des begrenzten Datenbereichs sinnvoll. Hier nimmt also die Amplitude exponentiell mit der Zeit zu. Dieses Wachstum kann durch

$$A(t) = A_0 + A_1 \exp(\omega t) \quad (6.2)$$

beschrieben werden, wobei ω die Wachstumsrate der Tropfen ist. Abbildung 6.6 zeigt, dass ω^{-1} bei 1-2ms liegt. Damit nimmt die Wachstumsrate Werte zwischen $0,5\text{ms}^{-1}$ und 1ms^{-1} an.

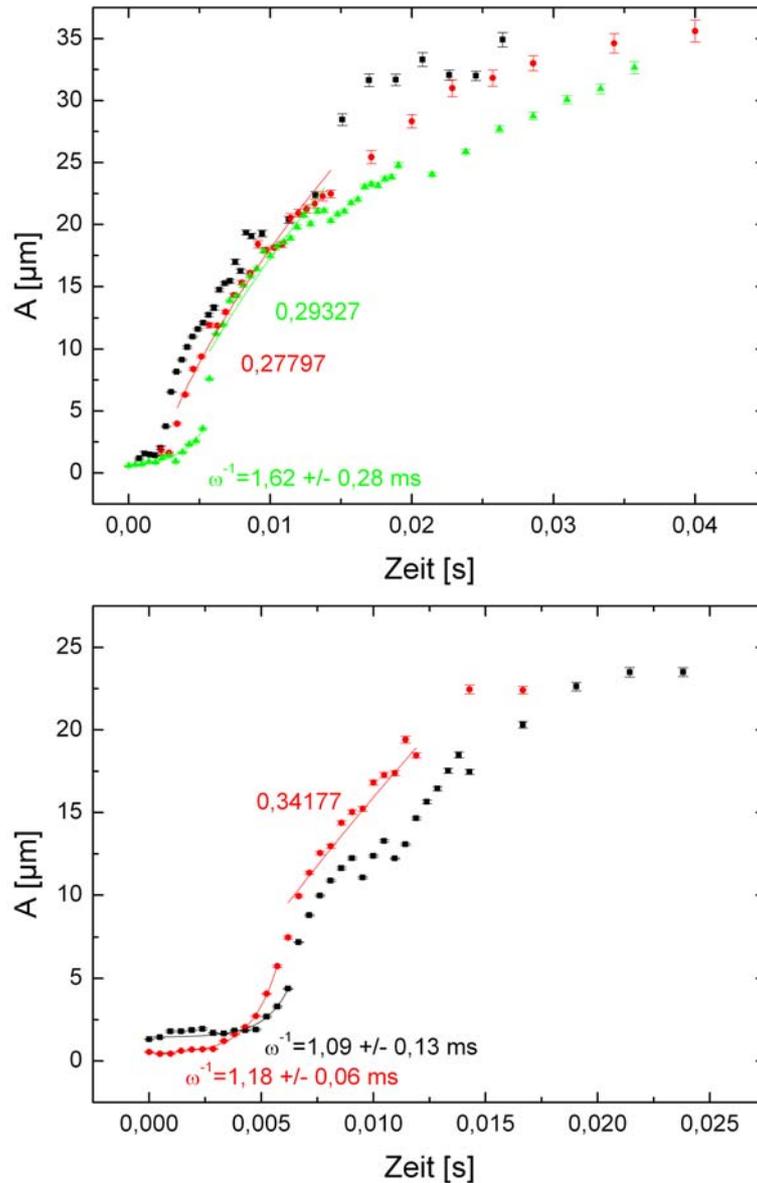


Abbildung 6.6: Zeitliche Entwicklung der Amplitude für Tropfen am unteren Rand (oben) und in der Mitte des Filaments (unten).

Der zweite Bereich ist durch einen schnellen Anstieg der Amplitude mit der Zeit gekennzeichnet. Dadurch, dass sich im ersten Bereich eine kleine Auswölbung auf dem Filament gebildet hat, ist nun der Laplace-Druck im Filament größer als im sich bildenden Tropfen. Aus diesem Grund fließt die Flüssigkeit aus dem Faden in den Tropfen; dieser wird quasi durch die aus dem Filament einströmende Flüssigkeit aufgepumpt. Er wächst im gleichen Maße, wie der Faden schrumpft; das heißt die

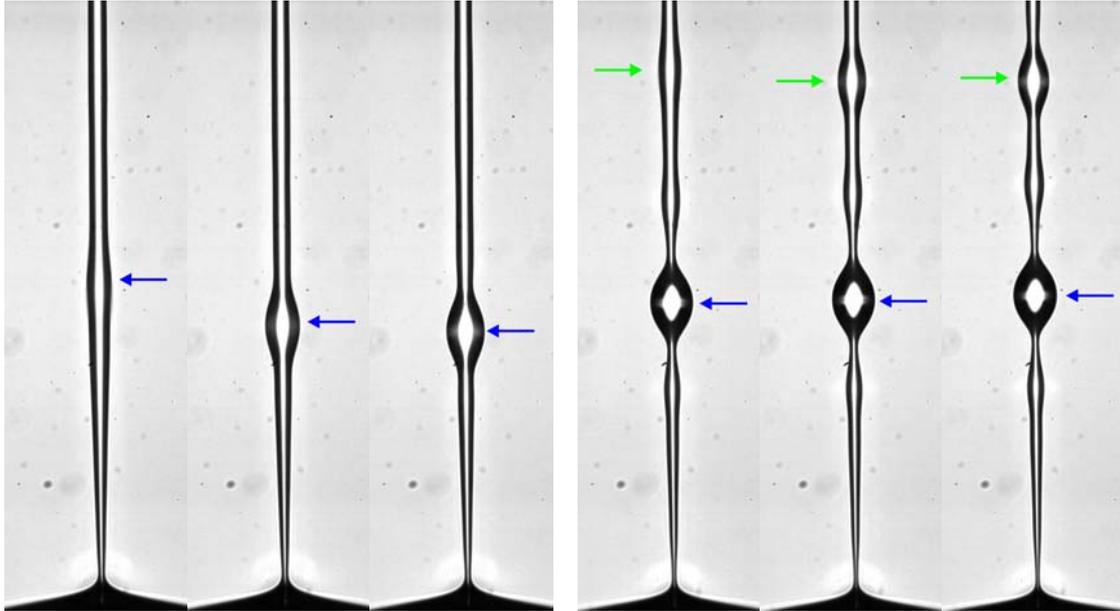


Abbildung 6.7: Bildreihe zur zeitlichen Entwicklung der einzelnen anwachsenden Tropfen am unteren Rand (Bild 1 bis 3) und in der Mitte (Bild 4 bis 6) des Filaments. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Bildern einer Teilsreihe (1-3 bzw. 4-6) beträgt ca. 1,43ms. Die Farbkodierung der Pfeile ist die gleiche wie in Abbildung 6.1.

zeitliche Volumenänderung beider Bereiche ist also betragsmäßig gleich:

$$\frac{dV_K}{dt} = -\frac{dV_Z}{dt}. \quad (6.3)$$

Das negative Vorzeichen berücksichtigt die Tatsache, dass das Kugelvolumen $V_K = \frac{4}{3}\pi r_K^3$ (r_K : Kugelradius) zunimmt, während das Zylindervolumen $V_Z = \pi r_Z^2 l$ (r_Z : Zylinderradius; l : Zylinderlänge) abnimmt. Da man sich im Bereich des linearen Einschnürens befindet, kann man für den Zylinderradius Gleichung 2.52 benutzen. Setzt man dies in Gleichung 6.3 ein und berechnet die zeitliche Ableitung, so ergibt sich:

$$\frac{dV_K}{dt} = 2\pi l B^2 (t_0 - t), \quad (6.4)$$

wobei $B = \frac{2\alpha\sigma}{\eta}$ ist. Integriert man diese Gleichung und löst das so erhaltene Kugelvolumen dann nach dem Kugelradius auf, erhält man:

$$r_K(t) = \left[\frac{3}{2} l B^2 \left(t_0 t - \frac{1}{2} t^2 \right) + r_Z^3 \right]^{1/3}. \quad (6.5)$$

Berücksichtigt man noch, dass die Amplitude der Störung die Differenz zwischen

dem Radius der Kugel und dem des Zylinders ist ($A(t) = r_K(t) - r_Z$), führt dies zu:

$$A(t) = \left[\frac{3}{2} l B^2 \left(t_0 t - \frac{1}{2} t^2 \right) + r_Z^3 \right]^{1/3} - r_Z. \quad (6.6)$$

Abbildung 6.6 zeigt, dass dieses Potenzgesetz die Daten im zweiten, schnell anwachsenden Bereich sehr gut beschreibt. Dabei sind die einzigen beiden freien Fitparameter der Term $\frac{3}{2} l B^2$ und der Exponent des Terms in eckigen Klammern, der in Gleichung 6.6 mit einem Wert von $1/3$ angegeben ist. Für den Exponenten sind die jeweiligen Werte in Abbildung 6.6 dargestellt. Man sieht eine sehr gute Übereinstimmung. Aus dem anderen freien Parameter kann man, da in $B = \frac{2\alpha\sigma}{\eta}$ nur bekannte Größen eingehen, die Länge des Zylinders l ausrechnen. Diese Länge gibt den Bereich an, aus dem die Flüssigkeit in den sich bildenden Tropfen einströmt; die Werte hierfür liegen zwischen $500\mu\text{m}$ und 1mm , was von der Größenordnung her durchaus sinnvoll erscheint.

Auch der danach in der Mitte des Filaments anwachsende Tropfen zeigt das gleiche Verhalten, wie man dem unteren Graphen von Abbildung 6.6 entnehmen kann. Seine Amplitude nimmt ebenfalls zunächst exponentiell zu und geht dann in das durch Gleichung 6.6 beschriebene Potenzgesetz über.

6.1.2 Tropfen am oberen Rand des Filaments

Im Gegensatz zu den Tropfen am unteren Rand und in der Mitte des Filaments entsteht der Tropfen am oberen Rand nicht auf dem zylindrischen Filament. Er bildet sich so weit oben, dass das Filament hier aufgrund der Nähe zum Flüssigkeitsreservoir schon sehr stark konisch ist. Dieser Tropfen wächst aus der Rand-Instabilität, die schon von Sattler et al. [32] beschrieben wurde. Bei dieser Instabilität pulsiert das Filament am Übergang zur oberen Endkappe, was eine Folge des dynamischen Zusammenspiels zwischen elastischer Spannung und Laplace-Druck ist [32]. Der Tropfen am oberen Ende entsteht aufgrund des starken Einschnürens der dortigen Engstelle, aus der er nach unten herausgeschoben wird.

Auch sein Wachstum unterscheidet sich deutlich von den anderen einzeln anwachsenden Tropfen.

Wie man in Abbildung 6.8 sieht, nimmt seine Amplitude über 15-20ms exponentiell gemäß

$$A(t) = A_0 + A_1 \exp(\omega t) \quad (6.7)$$

zu. Hier ist ω wieder die Wachstumsrate des Tropfens. Da hier ω^{-1} zwischen 6 und 10ms liegt, gilt für die Wachstumsrate: $0,1\text{ms}^{-1} < \omega < 0,16\text{ms}^{-1}$. Im Vergleich hierzu läuft das exponentielle Anwachsen der Tropfen am unteren Ende und in der Mitte des Filaments also deutlich schneller ab. Da darüber hinaus der exponentielle Anstieg langsamer ist als der durch das Potenzgesetz (Gleichung 6.6) beschriebene, dauert das Wachstum des Tropfens am oberen Ende am längsten. Das sieht man auch, wenn man die Zeiten vergleicht, die die jeweiligen Tropfen in Abbildung 6.6 und in Abbildung 6.8 benötigen, um auf eine Größe von zum Beispiel $15\mu\text{m}$ anzu-

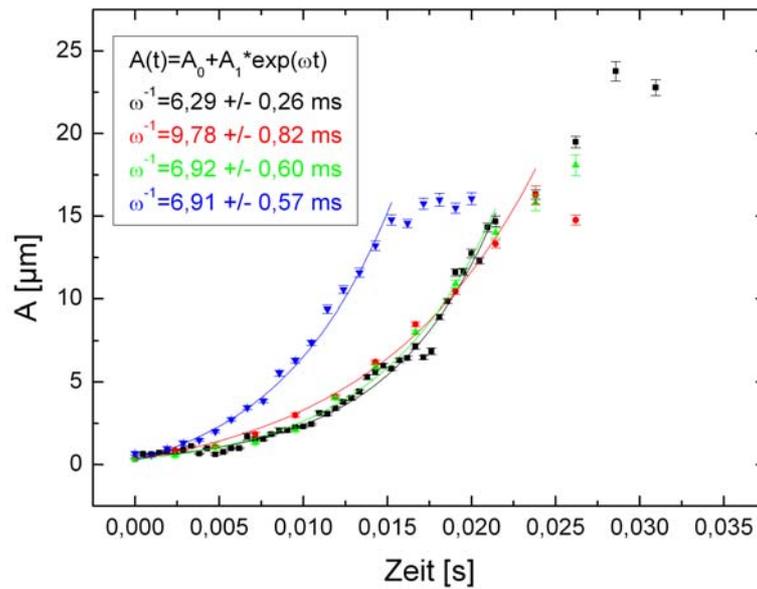


Abbildung 6.8: Zeitliche Entwicklung der Amplitude für Tropfen am oberen Rand des Filaments.



Abbildung 6.9: Bildreihe zur zeitlichen Entwicklung der einzeln anwachsenden Tropfen am oberen Rand des Filaments. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Bildern der Serie beträgt ca. 2,86ms. Die Farbkodierung der Pfeile ist die gleiche wie in Abbildung 6.1.

wachsen.

Im Anschluss an die exponentiellen Zunahme der Amplitude ändert sich der Tropfenradius im Rahmen der Messgenauigkeit nicht mehr. Der Tropfen hat seine maximale Größe erreicht.

6.2 Kollektives Anwachsen mehrerer Tropfen

So wie man die einzelnen Tropfen mit einer Gaußfunktion anfitten konnte (siehe Abbildung 6.5), ist dies auch für jeden Tropfen der „beads-on-a-string“-Struktur möglich. Damit erhält man dann zu jedem Zeitpunkt mehrere Amplituden (nämlich für jeden Tropfen eine), aus denen man dann einen Mittelwert bilden muss. Hier wäre die Amplitude die einzige Information, die man gewinnen kann. Fittet man jedoch alle Tropfen zusammen mit einer einzigen Funktion an, kann man unter Umständen auch die Abstände der Tropfen zueinander bestimmen. Da sowohl Plateau als auch Rayleigh bei ihren Berechnungen zur Rayleigh-Plateau Instabilität von sinusförmigen Störungen der Oberfläche ausgingen, ist auch ein Fit in Form einer leicht modifizierten Sinuswelle nahe liegend. Abbildung 6.10 zeigt, dass eine solche Funktion die Daten gut beschreibt. Eine detaillierte Diskussion der räumlichen Auflösung findet sich in [20].

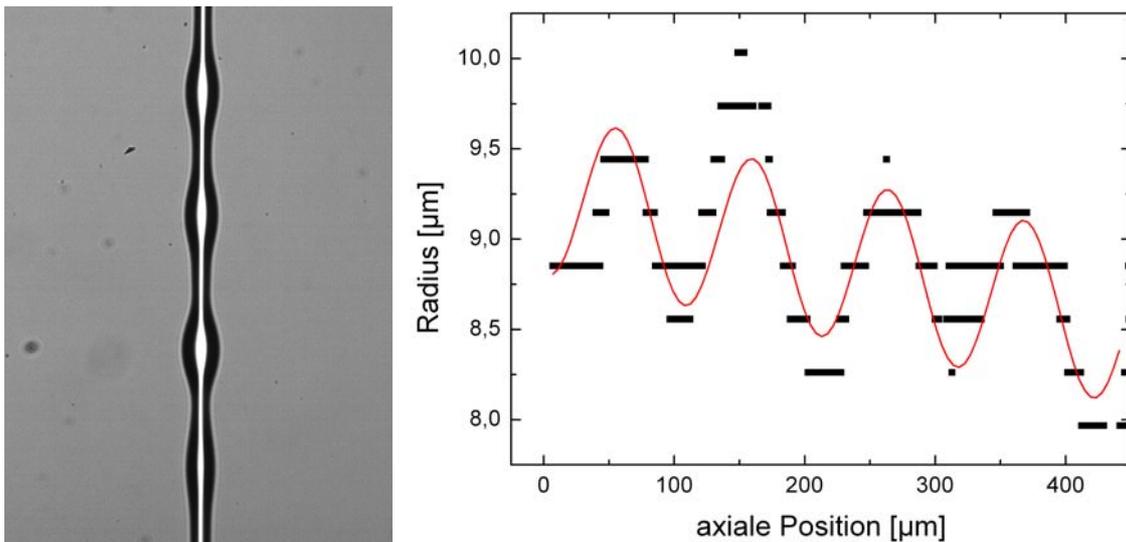


Abbildung 6.10: Links: Kollektiv anwachsende Tropfen auf dem Filament einer sich verjüngenden kapillaren Brücke. Rechts: Radiales Profil mehrerer kollektiv anwachsender Tropfen mit einem sinusförmigen Fit gemäß Gleichung 6.8.

Man sieht zwar, dass nicht alle Tropfen im Einzelnen perfekt angefittet werden, jedoch liefert ein solcher Fit direkt einen Mittelwert für die Amplitude. Außerdem kann man daraus die Wellenlänge der Störung bestimmen; auch diese repräsentiert

den Mittelwert der einzelnen Abstände zwischen je zwei benachbarten Tropfen. Die in Abbildung 6.10 dargestellte Kurve hat die Form:

$$r(z, t) = r_0(t) + s(t)z + A(t) \sin \left(2\pi \frac{z - z_0(t)}{\Lambda(t)} \right). \quad (6.8)$$

Dabei sind $r(z, t)$ der Radius des Filaments in der Umgebung der „beads-on-a-string“-Struktur abhängig von der axialen Position z und der Zeit t und $r_0(t)$ der Radius des ungestörten, zylindrischen Filaments zur gleichen Zeit. Mit dem Term $s(t)z$ wird der leicht konischen Form des Filaments Rechnung getragen. Man erkennt dies in Abbildung 6.10 daran, dass die Kurve leicht geneigt ist. Der Sinusterm zum Abschluss von Gleichung 6.8 beschreibt die einzelnen Tropfen. Darin ist $\Lambda(t)$ die Wellenlänge der Struktur, also der Abstand von Tropfen zu Tropfen (beispielsweise von einem Maximum zum nächsten in Abbildung 6.10). $A(t)$ ist auch hier wiederum die Amplitude der Tropfen.

Wenn man herausfinden will, ob es sich bei der „beads-on-a-string“-Struktur um eine Rayleigh-Plateau Instabilität handelt, benötigt man neben der zeitlichen Entwicklung der Amplitude auch das Verhältnis zwischen der Wellenlänge der Störung und dem Radius des ungestörten Filaments. Letzteres sollte laut Rayleigh für Newtonsche Flüssigkeiten einen Wert von $\Lambda/R \approx 9$ annehmen. Für die zeitliche Entwicklung der Amplitude erwartet man einen exponentiellen Anstieg, da die Rayleigh-Plateau Instabilität eine lineare Instabilität ist.

Abbildung 6.11 zeigt die experimentellen Daten für die Amplitude der „beads-on-a-string“-Struktur im Laufe der Zeit.

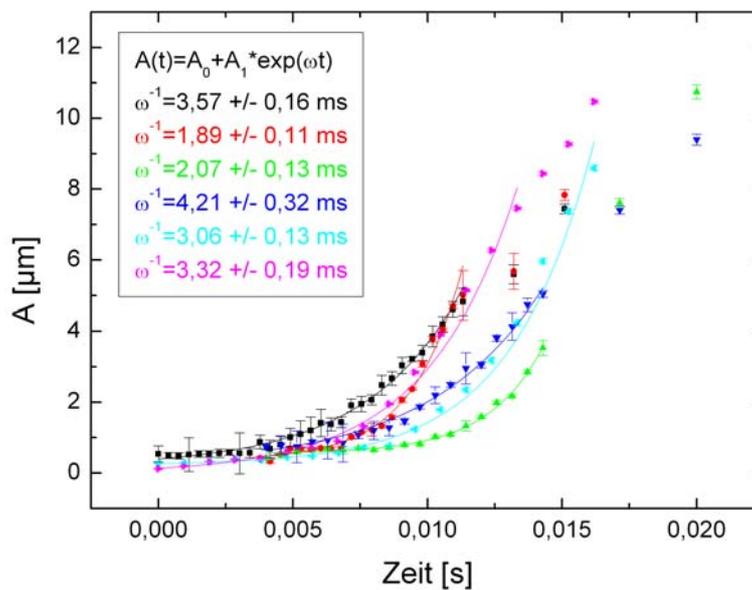


Abbildung 6.11: Zeitliche Entwicklung der Amplitude für „beads-on-a-string“-Strukturen.

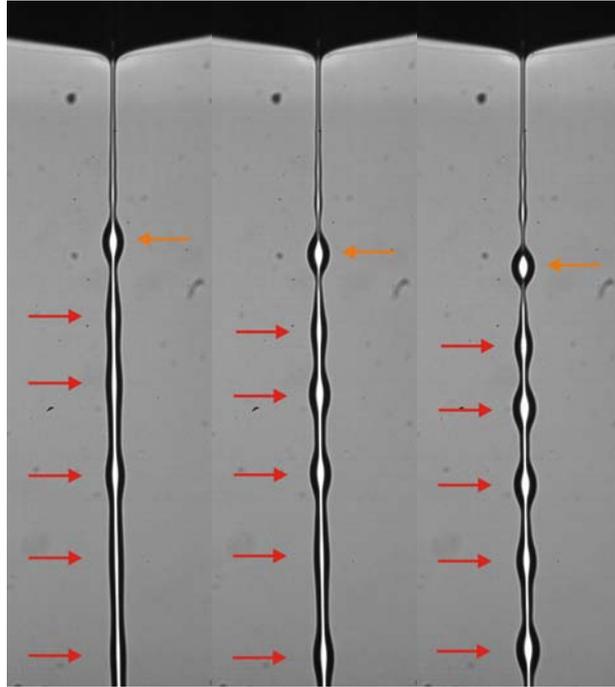


Abbildung 6.12: Bildreihe zur zeitlichen Entwicklung der „beads-on-a-string“-Struktur. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Bildern der Serie beträgt ca. 1,90ms. Die Farbkodierung der Pfeile ist die gleiche wie in Abbildung 6.1.

Man erkennt deutlich, dass alle Datensätze den erwarteten exponentiellen Anstieg zeigen und sich mit einer Gleichung der Form

$$A(t) = A_0 + A_1 \exp(\omega t) \quad (6.9)$$

anfitten lassen, worin ω erneut die Wachstumsrate ist. Aus den in Abbildung 6.11 angegebenen Werten für ω^{-1} kann man die Wachstumsrate der „beads-on-a-string“-Struktur berechnen; sie liegt in einem Bereich zwischen ca. $0,25\text{ms}^{-1}$ und ca. $0,5\text{ms}^{-1}$. Die Analyse der Amplitude endet zu dem Zeitpunkt, von dem an zwischen den einzelnen Tropfen auf dem Filament neue, kleinere Tropfen entstehen (siehe auch Abbildung 2.11 und Abbildung 6.13). Diese Konfiguration ist nicht länger mit einer einfachen Sinuswelle, wie sie durch Gleichung 6.8 gegeben wird, beschreibbar.

Der zeitliche Verlauf der Wellenlänge $\Lambda(t)$ der „beads-on-a-string“-Struktur ist im oberen Graphen in Abbildung 6.14 dargestellt.

Anhand von Rayleighs Analysen sollte sich die Wellenlänge im Laufe der Zeit nicht ändern. Wie man in Abbildung 6.14 sieht, trifft dies hier nicht zu. Alle Kurven zeigen relativ große Schwankungen in den Werten für Λ . Diese liegen in einem Bereich von ca. $5\mu\text{m}$ bis ca. $10\mu\text{m}$. Darüber hinaus werden die Wellenlängen der einzelnen Strukturen im Laufe der Zeit deutlich kleiner; die Abnahme der Werte kann bis zu $20\mu\text{m}$ betragen.

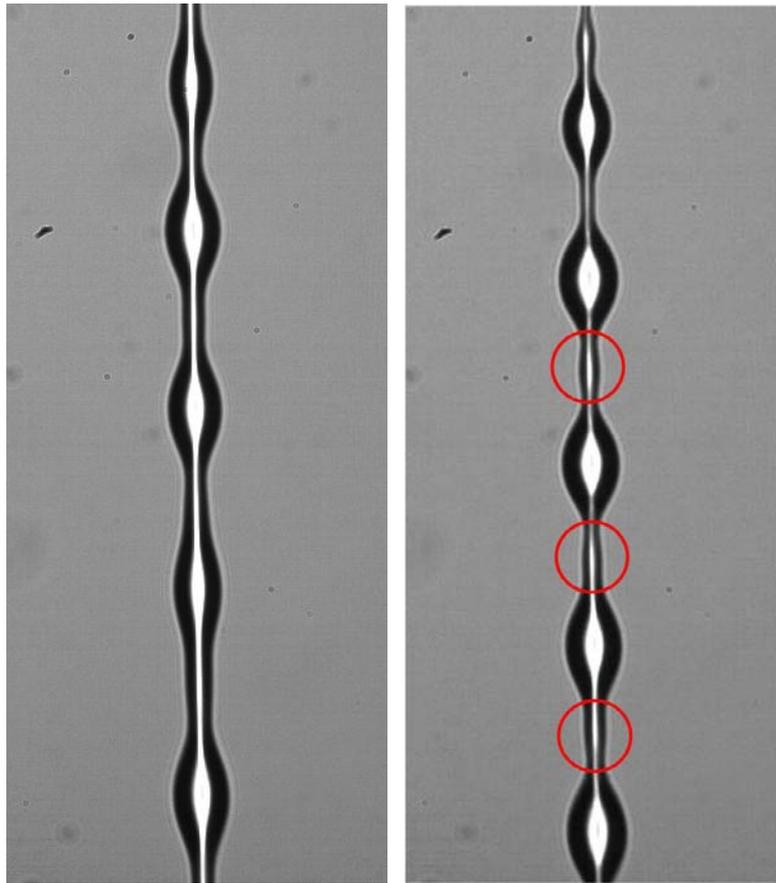


Abbildung 6.13: Grenze der Auswertbarkeit mit Hilfe eines sinusförmigen Fits. Im linken Bild ist ein solcher Fit noch möglich, im rechten jedoch aufgrund der zwischen den ursprünglichen Tropfen auftauchenden sekundären Tropfen (rote Kreise) nicht mehr.

Die Diskrepanz zwischen Rayleighs theoretischer Vorhersage einer konstanten Wellenlänge und den sich im Laufe der Zeit ändernden Messwerten kann man damit erklären, dass es sich hier um einen dynamischen Prozess handelt. Rayleighs Berechnung ist nur für lineare, das heißt beliebig kleine Auslenkungen durchgeführt worden. Außerdem lag ein statisches System zugrunde, in dem es keinerlei Bewegung gab. Hier hingegen bewegt sich die Flüssigkeit im Innern des Filaments sehr wohl (siehe dazu auch Kapitel 7 oder Referenz [32]). Dies führt dazu, dass auch die Tropfen „wandern“, wodurch sich natürlich die Wellenlänge ändert. Diese Bewegung der Flüssigkeit bzw. der Tropfen kann sogar dazu führen, dass zwei Tropfen, wenn sie sich zu nahe kommen, zu einem verschmelzen (Koaleszenz; siehe zu diesem Thema auch Kapitel 8). Die relativ große Abnahme der Wellenlänge zum Ende der Messung hin rührt von der Tatsache her, dass sich die Tropfen gegenseitig annähern, wenn sich neue, kleinere Tropfen auf dem Filament zwischen zwei großen Tropfen bilden. Skaliert man die Wellenlänge der „beads-on-a-string“-Struktur mit dem Radius des

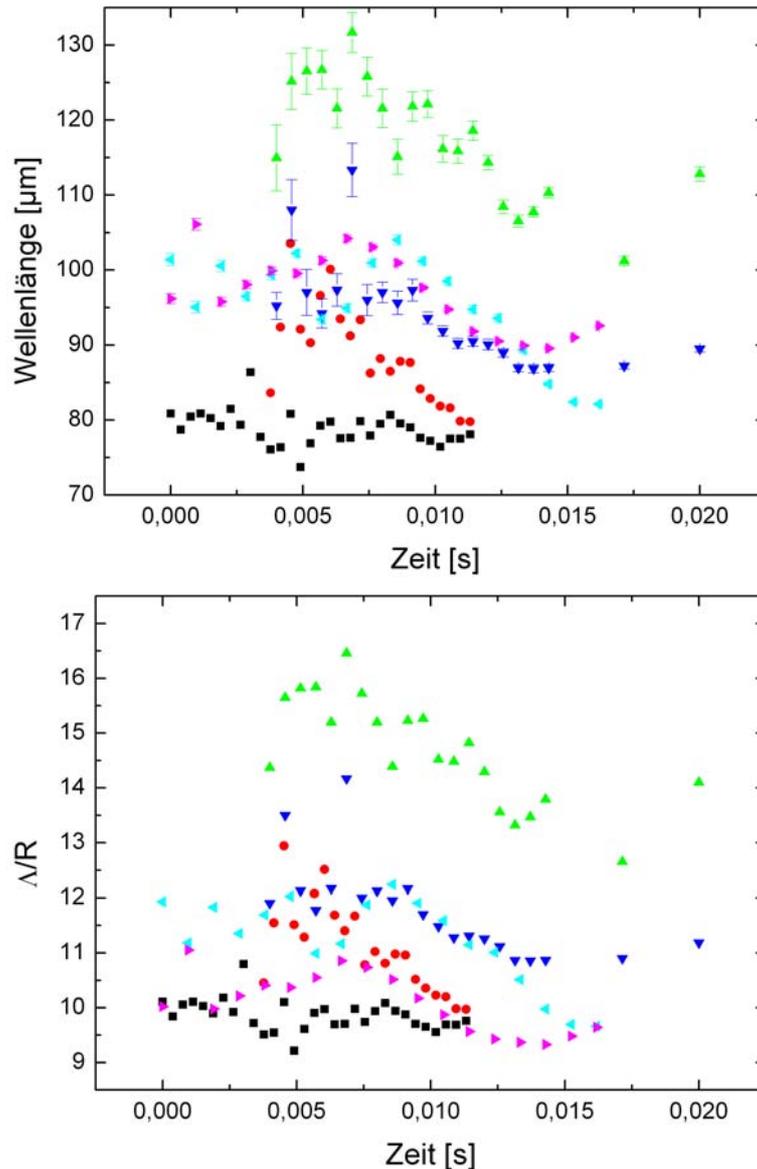


Abbildung 6.14: Zeitliche Entwicklung der Wellenlänge (oben) und des Quotienten Λ/R (unten) für „beads-on-a-string“-Strukturen.

Filaments im ungestörten Zustand, erhält man den im unteren Graphen von Abbildung 6.14 gezeigten Verlauf. Qualitativ sind die Kurven deckungsgleich mit denjenigen der Wellenlänge. Abgesehen von der grünen Kurve liegen quasi alle Datenpunkte bei Werten zwischen 9 und 12 für den Quotienten Λ/R . Damit sind sie etwas höher als von Rayleigh vorhergesagt ($\Lambda \approx 9R$, siehe auch Gleichung 2.73). Dies hängt zum einen erneut damit zusammen, dass die ursprüngliche Berechnung jegliche Bewegung der Flüssigkeit im Innern des Filaments ignorierte. Zum anderen ging Rayleigh auch von Newtonschen Flüssigkeiten aus; in dem hier untersuchten Fall handelt es sich allerdings um Polymerlösungen, bei denen neben der Oberflächenspannung und der

Trägheit (Rayleighs Ansatz) auch elastische Spannungen auftreten. Dadurch sind Abweichungen von Rayleighs Vorhersage erklärbar.

6.3 Diskussion

Beim kapillaren Einschnüren von Polymerlösungen bilden sich, wenn die Polymere in der Lösung vollständig gestreckt sind, Tropfen auf dem Filament, die im Laufe der Zeit größer werden. Prinzipiell muss man zwischen einzeln anwachsenden Tropfen, die man je nach ihrer axialen Position auf dem Filament in drei Kategorien unterteilen kann, und der eigentlichen „beads-on-a-string“-Struktur (mehrere kollektive anwachsende Tropfen) unterscheiden. Wie man den Abbildungen 6.6, 6.8 und 6.11 entnehmen kann, wachsen zu Beginn alle Tropfen exponentiell an.

Bei den einzeln auftretenden Tropfen am unteren Ende und in der Mitte des Filaments endet das exponentielle Wachstum mit einer inversen Wachstumsrate von $1\text{ms} < \omega^{-1} < 2\text{ms}$ frühzeitig (siehe Abbildung 6.6). Nach dieser Entstehungsphase wachsen die einzelnen Tropfen am unteren Ende und in der Mitte des Filaments sehr schnell. Dies wird durch das Potenzgesetz in Gleichung 6.6 beschrieben. Man erhält dieses Gesetz aufgrund der Annahme, dass der entstehende Tropfen durch die Flüssigkeit im umgebenden Filament gepumpt wird, während das Filament ausdünn. Das Wachstum geht mit zunehmender Tropfengröße in eine Sättigung über, wenn der entsprechende Tropfen seine maximale Größe erreicht hat.

Die einzelnen Tropfen, die sich aus der Instabilität am oberen Ende des Filaments entwickeln, wachsen bis zu einem gewissen Punkt exponentiell an; die inverse Wachstumsrate ω^{-1} liegt zwischen 6 und 10ms. Diesen Tropfen liegt also ein linearer Instabilitätsmechanismus zugrunde. Das exponentielle Wachstum endet hier erst, wenn die Tropfen ihre maximale Größe erreicht haben. Dies ist auch in Abbildung 6.8 daran zu erkennen, dass der Radius nicht mehr weiter wächst, die Kurve also in eine Sättigung übergeht. Diese maximale Tropfengröße wird durch den Laplace-Druck innerhalb der Flüssigkeit und somit durch ihre Oberflächenspannung bestimmt.

Die zuletzt kollektiv anwachsende „beads-on-a-string“-Struktur zeigt genau wie der Tropfen am oberen Ende ein exponentielles Wachstum. Auch hier liegt also ein linearer Instabilitätsmechanismus vor. Die inverse Wachstumsrate ω^{-1} dieser Struktur beträgt ungefähr 3ms. Die Untersuchung dieser Struktur endet, wenn sich zwischen den Tropfen der ersten Generation kleinere Tropfen ausbilden. Spätestens ab diesem Zeitpunkt kann man auch keine eindeutige Wellenlänge mehr definieren. Diese Wellenlänge der Struktur ändert sich entgegen Rayleighs Vorhersagen mit der Zeit. Für den Quotienten Λ/R erhält man hier Werte zwischen 9 und 12, die etwas oberhalb von Rayleighs Abschätzung ($\Lambda \approx 9R$) für Newtonsche Flüssigkeiten liegen. Diese beiden Abweichungen von Rayleighs Vorhersagen lassen sich durch die Dynamik des vorliegenden Prozesses der Filamentverjüngung, die eine Bewegung der Flüssigkeit im Faden impliziert, und durch das Vorhandensein von elastischen Spannungen aufgrund der Polymere in der Lösung erklären.

Anhand der Wachstumsraten bzw. der Geschwindigkeiten, mit der die unterschied-

lichen Arten von Tropfen wachsen, erkennt man, dass die einzelnen Tropfen am unteren Ende und in der Mitte des Filaments am schnellsten anwachsen. Zum einen haben sie die größte Wachstumsrate während des exponentiellen Wachstums ($0,5\text{ms}^{-1} < \omega < 1\text{ms}^{-1}$), und zum anderen setzt bei ihnen sehr frühzeitig ein schnelles Wachstum ein, das durch das Potenzgesetz in Gleichung 6.6 beschrieben wird. Der Tropfen am oberen Filamentrand wächst am langsamsten; hier liegt die Wachstumsrate zwischen $0,1\text{ms}^{-1}$ und $0,16\text{ms}^{-1}$. Für die „beads-on-a-string“-Struktur werden Wachstumsraten in einem Bereich von $0,25\text{ms}^{-1}$ bis $0,5\text{ms}^{-1}$ erreicht.

Aus der Wachstumsrate der Tropfen kann man auch die effektive Dehnungviskosität η_{eff} der Lösung bestimmen [1]:

$$\omega = \frac{\sigma}{6R_0\eta_{eff}}. \quad (6.10)$$

R_0 ist der Filamentradius zu dem Zeitpunkt, zu dem die jeweiligen Tropfen zu wachsen beginnen; σ ist die Oberflächenspannung, die für 2000ppm PEO in Wasser 62mN/m beträgt. Die Werte für η_{eff} sind in Tabelle 6.1 für alle hier untersuchten Tropfen zusammengestellt. Man sieht, dass die Werte zwischen 1Pas und ca. 12Pas variieren, für jede Tropfenart aber annähernd konstant sind. Der Grund hierfür ist die Tatsache, dass sowohl die Wachstumsraten ω als auch der Filamentradius R_0 für die einzelnen Tropfenarten nahezu konstant sind.

Tropfenart	ω^{-1} [ms]	R_0 [μm]	η_{eff} [Pas]
einzel, unten	1,62	11,51	1,45
einzel, Mitte	1,09	10,33	1,09
einzel, Mitte	1,18	9,15	1,33
einzel, oben	6,29	8,56	7,59
einzel, oben	9,78	8,56	11,81
einzel, oben	6,92	8,56	8,35
einzel, oben	6,91	7,97	8,96
beads-on-a-string	3,57	7,01	5,26
beads-on-a-string	1,89	7,01	2,79
beads-on-a-string	2,07	8,62	2,48
beads-on-a-string	4,21	8,62	5,05
beads-on-a-string	3,06	7,97	3,97
beads-on-a-string	3,32	8,56	4,01

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der inversen Wachstumsraten ω^{-1} , der Filamentradien R_0 zu Beginn des jeweiligen Tropfenwachstums und der effektiven Dehnungviskosität η_{eff} .

Die Unterschiede in den Werten für η_{eff} kommen aufgrund der sehr verschiedenen Strömungshistorien zustande. Die einzelnen Tropfen am unteren Ende und in der Mitte des Filaments wachsen zuerst auf dem zylindrischen Filament an. Zu diesem Zeitpunkt ist der Radius noch größer, wodurch die Dehnungviskosität kleiner ist.

Darüber hinaus weisen diese Tropfen die höchsten Wachstumsraten auf. Dies alles führt zu relativ geringen Werten für η_{eff} . Da sowohl der einzelne Tropfen am oberen Rand des Filaments als auch die „beads-on-a-string“-Struktur zu einem Zeitpunkt zu wachsen beginnen, an dem der Faden schon etwas dünner ist, ist auch hier die Dehnungviskosität höher. Da die Wachstumsrate des Tropfens am oberen Ende kleiner ist als die der kollektiv anwachsenden Tropfen, ist η_{eff} für die „beads-on-a-string“-Struktur größer als für den Tropfen am oberen Rand. Allerdings liegt die effektive Dehnungviskosität für alle Tropfenarten ungefähr drei Größenordnungen oberhalb der Lösungsmittelviskosität. Damit ist der relative Unterschied der einzelnen Werte von η_{eff} nicht ganz so groß.

Im Prinzip entstehen alle drei Arten einzeln anwachsender Tropfen dadurch, dass sich aufgrund einer Rayleigh-Plateau Instabilität eine Auswölbung auf dem Filament bildet. In dieser Auswölbung ist der Laplace-Druck kleiner als im umgebenden Filament, so dass die Flüssigkeit vom Filament in den Tropfen strömt. Damit beruht die Bildung der Tropfen auf der Rayleigh-Plateau Instabilität, das Wachstum jedoch unterliegt einem Pumpmechanismus. Das heißt, dass beide in gewisser Weise miteinander konkurrieren. Wie man Abbildung 6.6 entnehmen kann, zeigt sich genau dies bei den Tropfen in der Mitte und am unteren Rand. Jedoch erkennt man in Abbildung 6.8, dass der Tropfen am oberen Ende bis zum Erreichen seiner maximalen Größe exponentiell anwächst, was auf eine Rayleigh-Plateau Instabilität schließen lässt. Hier muss die Rand-Instabilität [32], die für die Entstehung des Tropfens mitverantwortlich ist, eine wichtige Rolle spielen. Die „beads-on-a-string“-Struktur bildet sich erwartungsgemäß aufgrund der Rayleigh-Plateau Instabilität und zeigt auch das für diese Instabilität typische exponentielle Wachstum.

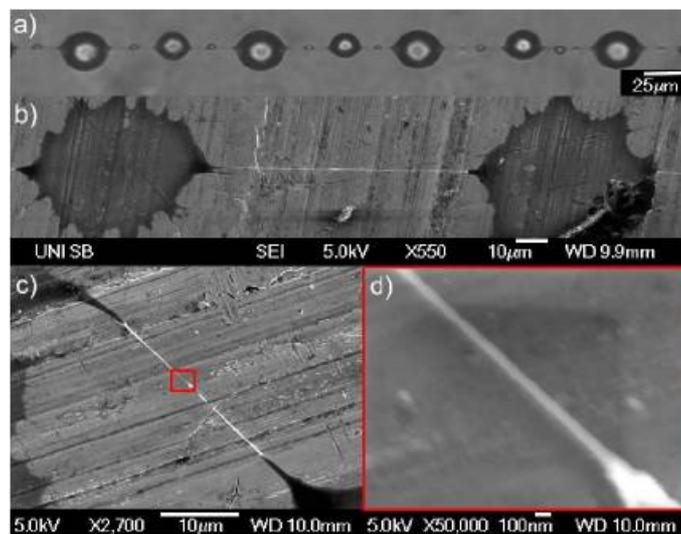


Abbildung 6.15: TEM-Aufnahme eines Filaments im Endstadium des Abrissprozesses. Zu sehen ist die komplette „beads-on-a-string“-Struktur (a) und das Filament zwischen zwei Tropfen in verschiedenen Vergrößerungen (b, c, d). Abbildung entnommen aus [32].

Im weiteren Verlauf des Ausdünnens entstehen sekundäre Tropfen auf dem Filament zwischen je zwei ursprünglichen Tropfen (siehe Abbildung 6.13 und [32]). Der Mechanismus hierfür ist der gleiche wie bei der ersten Tropfengeneration. Oberhalb einer bestimmten Polymerkonzentration reißt das die Tropfen verbindende Filament in einer endlichen Zeit nicht mehr ab (siehe Abbildung 6.15).

Der Grund hierfür ist die stattfindende, strömungsinduzierte Phasenseparation im Filament [32]. Die Polymere verheddern sich ineinander, während die Flüssigkeit abfließt, was zu einer höheren Polymerkonzentration im Faden führt; dadurch wird das Verschlaufen der Polymere noch verstärkt. Am Ende bleibt ein fester Faden übrig (siehe Abbildung 6.15).

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Wachstum von Tropfen auf dem Filament einer Polymerlösung während des kapillaren Einschnürens im CaBER-Experiment analysiert. Dabei wurden insgesamt vier Tropfenarten untersucht: Neben der eigentlichen „beads-on-a-string“-Struktur, die durch das kollektive Anwachsen mehrerer Tropfen entsteht, treten drei Arten von einzeln anwachsenden Tropfen auf, die nach ihren axialen Positionen auf dem Filament (oben, Mitte, unten) voneinander unterschieden werden.

Um das Wachstum der Tropfen zu charakterisieren, wird die zeitliche Entwicklung des Filamentradius in der Umgebung der Tropfen untersucht. Die einzeln anwachsenden Tropfen können mit Hilfe einer Gaußkurve angefittet werden; daraus erhält man den Tropfenradius. Für die „beads-on-a-string“-Struktur liefert eine Sinuswelle den besten Fit. Aus diesem kann man neben der Amplitude $A(t)$ der Störung auch ihre Wellenlänge Λ bestimmen.

Alle Tropfen entstehen aufgrund der Rayleigh-Plateau Instabilität. Da diese eine lineare Instabilität ist, zeichnet sie sich durch ein exponentielles Wachstum der Tropfen aus. Sowohl der Radius des einzelnen Tropfens am oberen Ende des Filaments als auch die Amplitude der kollektiv anwachsenden Tropfen nehmen über einen langen Bereich exponentiell zu. Dies endet erst, wenn die maximale Tropfengröße erreicht ist, oder aber wenn sich im Fall der „beads-on-a-string“-Struktur sekundäre Tropfen zwischen den ursprünglichen bilden. Für die einzelnen Tropfen am unteren Ende und in der Mitte des Filaments wächst der Radius zu Beginn kurzzeitig ebenfalls exponentiell an, was verdeutlicht, dass auch hier eine Rayleigh-Plateau Instabilität zugrunde liegt. Jedoch geht das exponentielle nach wenigen Millisekunden in ein viel schnelleres, durch ein Potenzgesetz beschreibbares Wachstum über (siehe Abbildung 6.6 und Gleichung 6.6).

Die Wachstumsraten der vier Tropfenarten, die man aus dem exponentiellen Anwachsen bestimmen kann, reichen von $0,1\text{ms}^{-1}$ bis 1ms^{-1} . Eine genauere Betrachtung der Werte von ω zeigt, dass sie für jede Tropfenart annähernd konstant sind. Die einzelnen Tropfen am unteren Rand und in der Mitte des Filaments haben die größte Wachstumsrate; diese variiert zwischen $0,5\text{ms}^{-1}$ und 1ms^{-1} . Für die „beads-

on-a-string“-Struktur erhält man Wachstumsraten von $0,25\text{ms}^{-1}$ bis $0,5\text{ms}^{-1}$. Der Tropfen am oberen Rand des Filaments verfügt über die langsamste Dynamik. Seine Wachstumsrate nimmt Werte zwischen $0,1\text{ms}^{-1}$ und $0,16\text{ms}^{-1}$ an.

Aus diesen Wachstumsraten und dem Filamentradius zu Beginn der Entstehung der Tropfen kann man die effektive Dehnungsviskosität η_{eff} der Lösung gemäß Gleichung 6.10 berechnen. Die Werte hierfür liegen in einem Bereich von 1Pas bis 12Pas, wobei sie für jede Tropfenart aber annähernd konstant sind. Das liegt daran, dass mit den Wachstumsraten ω und den Filamentradien R_0 die beiden veränderlichen Größen in Gleichung 6.10 für jede Tropfenart nahezu die gleichen Werte annehmen. Die Wellenlänge Λ der „beads-on-a-string“-Struktur spiegelt den dynamischen Charakter des Experimentes wider. Sie ändert sich im Laufe der Zeit, da die Tropfen auf dem Filament wandern. Dies steht im Widerspruch zu Rayleighs Annahme einer konstanten Wellenlänge, die er für ein statisches System errechnete. Darüber hinaus stimmen auch die Werte der Wellenlänge nicht exakt mit Rayleighs theoretischen Werten von $\Lambda \approx 9R$ überein. Dies lässt sich mit der Verwendung einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit erklären, da Rayleigh seine Berechnungen nur für Newtonsche Flüssigkeiten durchgeführt hat. In dem hier vorliegenden Fall nimmt der Quotient Λ/R zumeist Werte von 9 bis 12 an.

7 Das Strömungsprofil in einem sich verjüngenden Filament

In diesem Kapitel wird mit Hilfe von Particle Imaging Velocimetry (PIV) und Particle Tracking Velocimetry (PTV) das Strömungsprofil in einem Filament, das sich beim kapillaren Einschnüren einer Polymerlösung bildet, untersucht und charakterisiert. Beide Techniken werden schon seit einiger Zeit benutzt, um sowohl makroskopische als auch mikroskopische Strömungen sichtbar zu machen. Jedoch hat bisher noch niemand das Strömungsprofil in einem sich verjüngenden Filament visualisiert. Bis jetzt ging man davon aus, dass es sich um eine perfekte Dehnungsströmung mit einem Stagnationspunkt handelt (siehe Abbildung 7.1).

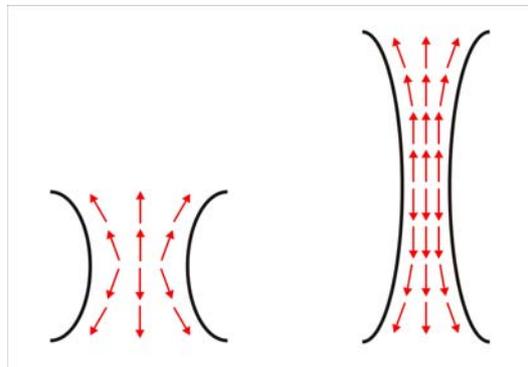


Abbildung 7.1: Erwartete Strömungsprofile in einem ausdünnenden Filament zu Beginn der Messung, wenn das Filament noch nicht zylinderförmig ist (links), und zu einem späteren Zeitpunkt, an dem das Filament seine zylindrische Form erreicht hat (rechts).

Um PIV bzw. PTV machen zu können, muss man der zu untersuchenden Flüssigkeit so genannte Tracerpartikel zugeben. In diesem Fall sind dies Kügelchen mit einem Durchmesser von $3\mu\text{m}$, die mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert sind. Diese werden mit Hilfe des Lasers zur Fluoreszenz angeregt; das Fluoreszenzsignal wird mit der Hochgeschwindigkeitskamera detektiert. Für viele Anwendungen (Strömungen in makroskopischen und mikroskopischen Kanälen) bleibt die Zahl der Teilchen über den kompletten Beobachtungszeitraum konstant, was daran liegt, dass sich auch das Messvolumen nicht ändert. Beim kapillaren Einschnüren einer Polymerlösung jedoch wird das Volumen im Laufe der Zeit kleiner, da sich das Filament verjüngt und die Flüssigkeit abfließt. Dadurch nimmt auch die Zahl der Tracerpartikel ab; je dünner das Filament wird, desto weniger Teilchen befinden sich darin. Will man also den kompletten Prozess beobachten und charakterisieren, muss man die Teilchenkonzentration so wählen, dass auch kurz vor dem Abriss noch genügend Partikel in

der Flüssigkeit sind. Um dies zu gewährleisten, wurden der Polymerlösung so viele Teilchen zugegeben, dass deren Konzentration in der Lösung 0,6% beträgt. Daher sind zu Beginn des Einschnürens so viele Tracerpartikel in dem Filament, dass das Profil nur mit PIV untersucht werden kann. Im Verlauf des Ausdünnens wird die Teilchenkonzentration im Faden so niedrig, dass man einzelne Teilchen voneinander unterscheiden kann; ab diesem Punkt kann man das Profil mit Hilfe von PTV charakterisieren. Hier wäre eine Analyse mittels PIV sehr schwierig, da in einem Abfragefenster zu wenige Tracerpartikel wären, um noch verlässliche Ergebnisse zu erhalten.

Die hier untersuchte Lösung ist 2000ppm PEO in 60/40 Glycerin/Wasser (siehe Abbildung 7.2). Durch den hohen Glycerinanteil wird die Viskosität des Lösungsmittels und damit der Lösung erhöht, was dazu führt, dass das Einschnüren des Filaments verlangsamt und der Abriss noch stärker verzögert wird. Dies vereinfacht die Visualisierung des Strömungsprofils, ändert aber nichts an der prinzipiellen Dynamik des Prozesses.

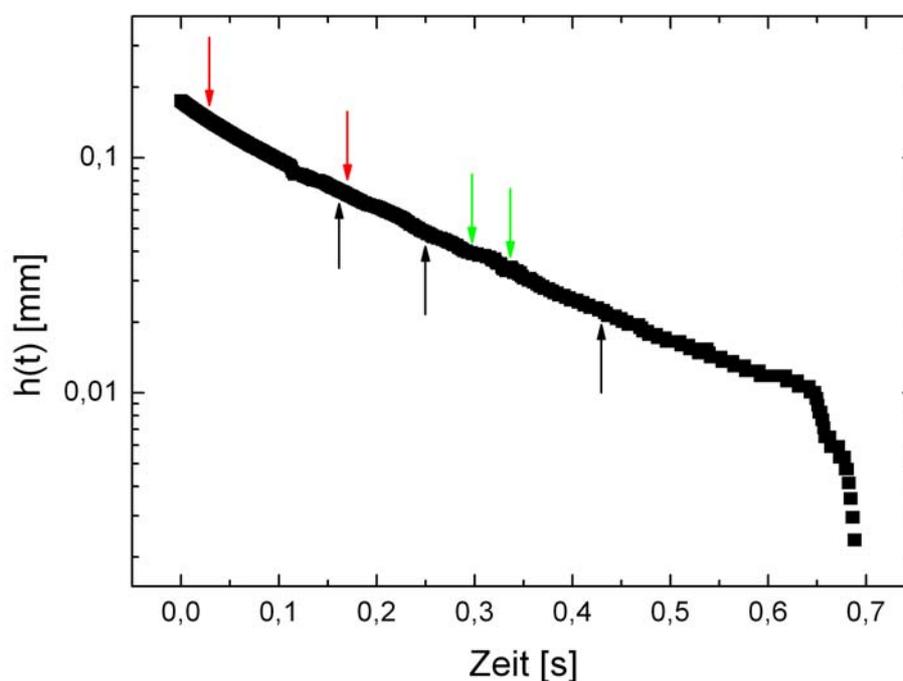


Abbildung 7.2: Zeitliche Entwicklung des Filamentdurchmessers $h(t)$ für 2000ppm PEO in 60/40 Glycerin/Wasser. Die schwarzen Pfeile kennzeichnen die Zeitpunkte, zu denen die Bilder in Abbildung 7.3 aufgenommen wurden. Die roten Pfeile markieren die Übergänge, die in Abbildung 7.4 und in Abbildung 7.6 dargestellt sind. Die grünen Pfeile begrenzen den zeitlichen Bereich, in dem die PTV-Analyse (siehe Abschnitt 7.2) durchgeführt wurde.

7.1 PIV-Analyse

Die aufgenommenen Bilder werden mit Hilfe von Matlab und dem darin implementierten MatPIV-Algorithmus [68] ausgewertet. Dabei erlaubt der Algorithmus dem Benutzer die zu korrelierenden Bilder auszuwählen, wodurch nicht nur die Möglichkeit besteht zwei aufeinander folgende Bilder zu benutzen, sondern auch Bilder zu ignorieren bzw. jedes Bild zum Beispiel mit dem übernächsten (oder noch später folgenden) zu vergleichen. Des Weiteren kann man auch die Größe der Abfragefenster sowie deren Überlapp bestimmen. Dies ist besonders wichtig für die Festlegung der maximalen Geschwindigkeit, die noch ermittelt werden kann, und für die Auflösung, mit der die Daten erfasst werden. Je größer ein Abfragefenster ist, desto größer kann auch die maximale Geschwindigkeit sein, da das Teilchen dann zwischen zwei Bildern nicht aus dem Fenster verschwindet, und desto mehr Teilchen sind in diesem Fenster, wodurch die Korrelation genauer wird. Allerdings muss das Fenster klein genug bleiben, damit keine Geschwindigkeitsgradienten in seinem Innern auftreten. Außerdem verbessert sich die räumliche Auflösung, wenn man mehr Abfragefenster auf der gleichen Fläche hat, da man hier mehr unabhängige Geschwindigkeitsvektoren erhält. Durch den Überlapp der Fenster wird dies auch noch künstlich erzeugt bzw. erhöht.

Da in dem hier vorliegenden Fall ein langes und gleichzeitig dünnes Filament untersucht wird, empfiehlt es sich auch die Abfragefenster an diese Form anzupassen. So wurde deren Größe für diese Untersuchung auf 16 Pixel in radialer Richtung und 64 Pixel in axialer Richtung festgelegt. Darüber hinaus wurde ein Überlapp der Fenster von 50% für beide Raumrichtungen eingestellt; das heißt auf einer eindimensionalen Strecke, auf der normalerweise zwei Fenster liegen, befinden sich nun drei (fünf statt drei, sieben statt vier,..., $2n-1$ statt n).

Durch das dünner werdende Filament bewegt sich die Grenze zwischen dem Bereich, in dem sich Teilchen befinden, und dem, der frei von Teilchen ist, in radialer Richtung. Dies führt zu Problemen bei der Auswertung mit PIV am Rand des Fadens. Im teilchenfreien Außenbereich kann es zu „zufälligen“ Korrelationen kommen, so dass auch hier von null verschiedene Geschwindigkeitskomponenten auftreten können. Beide Probleme können durch im MatPIV-Algorithmus angelegte Filter behoben werden. Allerdings muss man dabei auch darauf achten, dass die Geschwindigkeiten besonders im Randbereich nicht verfälscht werden.

Abbildung 7.3 zeigt beispielhaft drei PIV-Bilder zu unterschiedlichen Zeiten während des kapillaren Einschnürens von 2000ppm PEO in 60/40 Glycerin/Wasser. Man erkennt deutlich, dass die Zahl der Teilchen stark abnimmt, wenn das Filament ausdünnert. Auf dem ersten Bild erscheint die Lösung noch sehr trüb, weil sich so viele Teilchen darin befinden. Man sieht nicht nur das Fluoreszenzlicht der Teilchen im Fokus, sondern auch das der sich vor und hinter der fokalen Ebene bewegenden Partikel. Auf dem zweiten Bild sind schon viel weniger Teilchen zu sehen. Da man aber die einzelnen Teilchen immer noch nicht voneinander unterscheiden kann, ist eine Auswertung mit PIV sinnvoll. Das dritte Bild hingegen kann mit PTV ausgewertet werden. Hier sind die einzelnen Teilchen im Filament deutlich voneinander

getrennt.

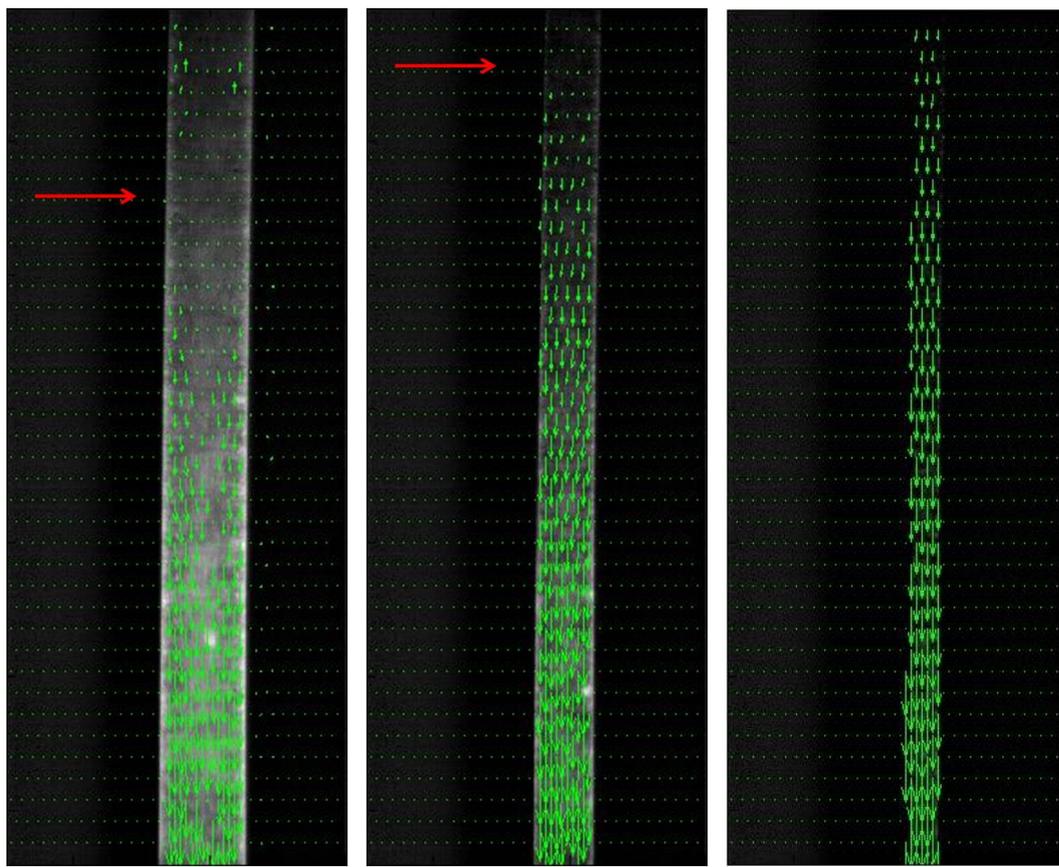


Abbildung 7.3: PIV-Bilder zu drei verschiedenen Zeiten während des kapillaren Einschnürens. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Pfeile in axialer Richtung (um einen Faktor 2) verlängert, und die außerhalb des Filaments auftretenden Ausreißer wurden weggelassen. Die roten Pfeile in den beiden linken Bildern geben die Position des Stagnationspunktes an.

Die Pfeile in Abbildung 7.3 wurden um den Faktor 2 gestreckt, damit man sie besser erkennt; Pfeile außerhalb des Filaments wurden hier ganz weggelassen.

Die roten Pfeile in Abbildung 7.3 kennzeichnen die axiale Position des Stagnationspunktes der Dehnungsströmung. Man sieht, dass seine genaue Lage nur sehr schwer zu bestimmen ist. Was man jedoch erkennt, ist, dass er sich im Laufe der Zeit nach oben bewegt und zur Zeit des dritten Bildes in Abbildung 7.3 aus dem vorliegenden Bildausschnitt verschwunden ist.

Gemäß Gleichung 2.54 sollte die Geschwindigkeit v_z an einer festen axialen Position für alle Zeiten konstant sein, da auch die Dehnungsrate konstant ist. Abbildung 7.3 zeigt jedoch, dass sich v_z im Laufe der Zeit ändert. Das liegt zum einen daran, dass sich das Profil auf dem ersten Bild noch nicht vollständig ausgebildet hat. Zum anderen ist der obere Rand der Bilder, wo v_z am stärksten variiert, nicht kom-

plett ausgeleuchtet, so dass die PIV-Daten dort ungenauer sind. Aus diesem Grund werden im weiteren Verlauf die Daten nur im unteren Bildbereich ausgewertet und untersucht. Darüber hinaus bewegt sich wie bereits erwähnt der Stagnationspunkt, der Punkt im Filament, an dem die Flüssigkeit ruht, im Laufe der Messung entlang der z -Achse.

Dazu wird eine feste axiale Position z gewählt und die axiale Geschwindigkeit v_z in Abhängigkeit von der radialen Position r auf dem Filament aufgetragen. Abbildung 7.4 zeigt drei dieser Profile zu Beginn des Einschnürens.

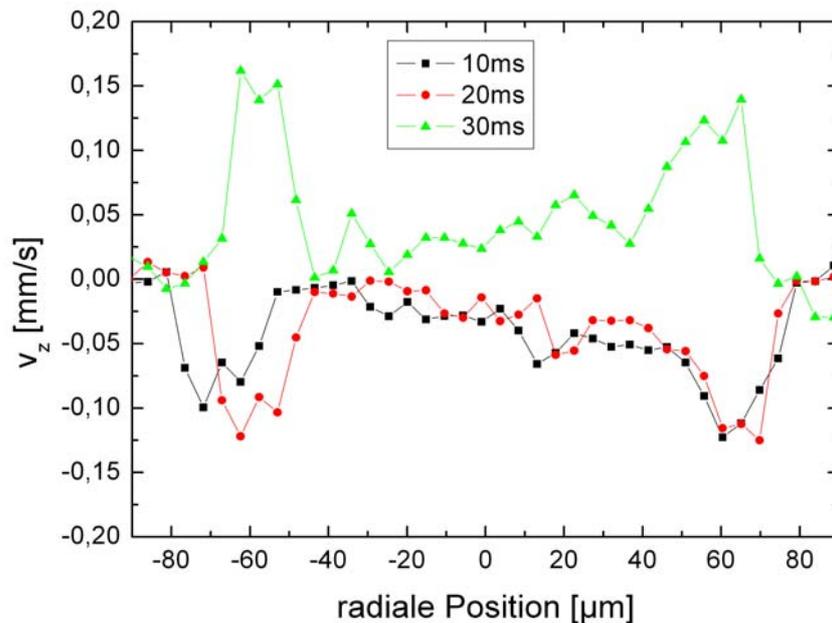


Abbildung 7.4: PIV-Profil der axialen Geschwindigkeit v_z zu Beginn der Messung (zwischen 10ms und 30ms im Abstand von 10ms). Gezeigt ist nur der Bereich des Filaments.

Man sieht, dass die Geschwindigkeiten in axialer Richtung am Anfang sehr gering sind. Positive Werte spiegeln hierbei eine Bewegung der Flüssigkeit bzw. der Tracerpartikel nach unten wider; negative Werte bedeuten eine Strömung nach oben. Alle drei Profile zeigen, dass nur am Rand ein Fluss auftritt, wohingegen in der Mitte des Filaments quasi keine Bewegung stattfindet. Dabei strömt die Flüssigkeit zu den ersten beiden Zeitpunkten (10ms und 20ms) noch nach oben. Bei $t=30\text{ms}$ fließt sie allerdings nach unten; dazwischen hat sich also die Strömungsrichtung umgekehrt. Da jedoch auch außerhalb des Filaments „Geschwindigkeiten“ von $\pm 0,1\text{mm/s}$ auftreten, gehen besonders die Werte zu den ersten beiden Zeiten im Rauschen unter; sie sind also nicht unbedingt sehr aussagekräftig. Interessant ist aber das qualitative Profil, das hier entsteht. Prinzipiell würde man in dem zylindrischen Filament zwar kein Poiseuille-Profil wie in einem Rohr erwarten, da es sich hier um eine Strömung an einer freien Oberfläche handelt. Somit ist die Reibung an der Luft vernachlässigbar, was dazu führt, dass die Geschwindigkeit zum Rand hin nicht oder nur wenig

abnimmt. Man würde aber ein Profil erwarten, bei dem die Geschwindigkeit an einer festen axialen Position über das ganze Filament einen festen Wert hat („Plug Flow“).

Untersucht man nun die Strömungsprofile an der gleichen axialen Position im Laufe der Zeit, stellt man fest, dass diese sich quantitativ aber vor allem auch qualitativ deutlich ändern. Die zeitliche Entwicklung der axialen Geschwindigkeiten v_z ist in Abbildung 7.5 wiederum in Abhängigkeit von der radialen Position auf dem Filament dargestellt.

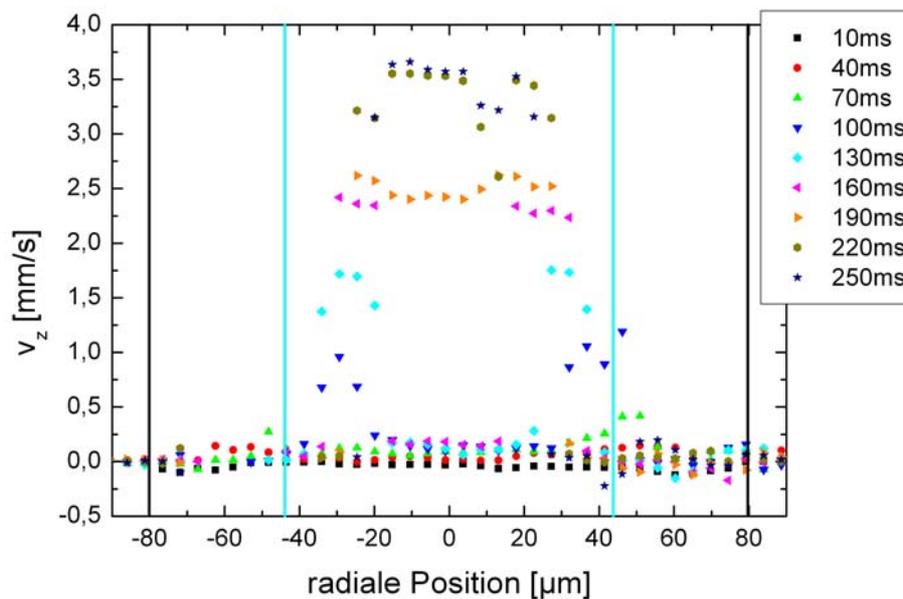


Abbildung 7.5: PIV-Profil der axialen Geschwindigkeit v_z zwischen 10ms und 250ms im Abstand von 10ms. Gezeigt ist nur der Bereich des Filaments. Die schwarzen und türkisfarbenen Linien kennzeichnen die Grenzen des Filaments bei 10ms und bei 130ms.

Man sieht, dass die Geschwindigkeiten zu Beginn der Messung klein sind. Wie schon Abbildung 7.4 gezeigt hat, gehen sie nahezu komplett im Rauschen unter. Im Laufe der Zeit wächst das Maximum der axialen Geschwindigkeit bis auf ca. 3,5mm/s und bleibt dann bei diesem Wert. Darüber hinaus erkennt man, dass das Profil mit einem Fluss am Rand und keiner Bewegung in der Mitte des Filaments, das sich ganz zu Beginn (siehe Abbildung 7.4) ausgebildet hat, eine Zeit lang erhalten bleibt. Zunächst wächst dieses Profil an, bis die Geschwindigkeit am Rand einen Wert von knapp 2,5mm/s erreicht hat. Dann entsteht daraus die erwartete Strömung mit einer annähernd konstanten Geschwindigkeit über den kompletten Filamentradius. Der Übergang von dem einen zum anderen Profil ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass sich das anfängliche Profil einer reinen Randströmung nach und nach in ein Profil mit überall konstanter Geschwindigkeit entwickelt. Diese Entwicklung geht vom Rand nach innen. Unterteilt man den Faden in lange dünne Schichten, die parallel der z-Achse (von unten nach oben) verlaufen, so wird im

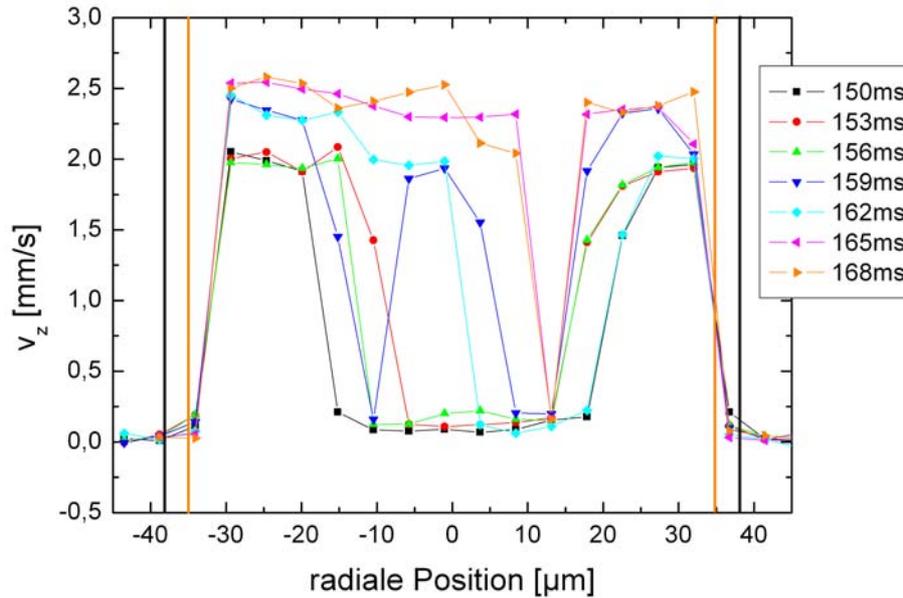


Abbildung 7.6: PIV-Profil der axialen Geschwindigkeit v_z zwischen 150ms und 168ms im Abstand von 3ms. Gezeigt ist nur der Bereich des Filaments. Die schwarzen und orangefarbenen Linien kennzeichnen die Grenzen des Filaments bei 150ms und bei 168ms.

Laufe der Zeit also quasi jede Flüssigkeitsschicht in der Mitte von der angrenzenden, weiter außen liegenden aufgrund der Reibung zur Bewegung veranlasst. Von Bild zu Bild wird somit der Bereich am Rand, in dem sich die Flüssigkeit bewegt, breiter, wie man in Abbildung 7.6 sieht. Dabei wächst die Geschwindigkeit zumeist in weniger als 1ms auf den Maximalwert an. Insgesamt dauert es eine gewisse Zeit (ca. 20ms, nachdem die Randgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht hat; ca. 170ms seit Beginn der Messung), bis die Flüssigkeit in der Mitte des Filaments die gleiche Geschwindigkeit erreicht hat wie in den Randbereichen. Dies hängt wahrscheinlich mit der Dehnungsviskosität der Lösung zusammen. Wenn das Filament noch nicht zylindrisch ausgebildet ist, ist die Dehnung in der Mitte des Fadens größer als an seinem Rand. Damit herrscht in der Mitte auch eine höhere Dehnungsviskosität, was dazu führt, dass die Bewegung der Flüssigkeit dort stärker gebremst wird. Dies erklärt das anfängliche Strömungsprofil, bei dem die Flüssigkeit nur am Rand fließt, während sie in der Mitte quasi ruht. Erreicht das Filament seine zylindrische Form, so ist die Dehnung überall gleich und die Flüssigkeit strömt am Rand und in der Mitte des Filaments mit der gleichen Geschwindigkeit.

Da es sich hier um eine Dehnungsströmung handelt, besitzt das Geschwindigkeitsprofil jedoch nicht nur eine axiale, sondern auch eine radiale Komponente. Letztere wird nun an der gleichen axialen Position wie v_z betrachtet und ebenfalls gegen die radiale Position auf dem Filament angetragen. In Abbildung 7.7 ist dies für fünf Zeiten, zu denen das Profil in axialer Richtung schon voll ausgeprägt ist, gezeigt.

Man erkennt deutlich, dass die Werte für v_r sehr viel kleiner sind als die für v_z

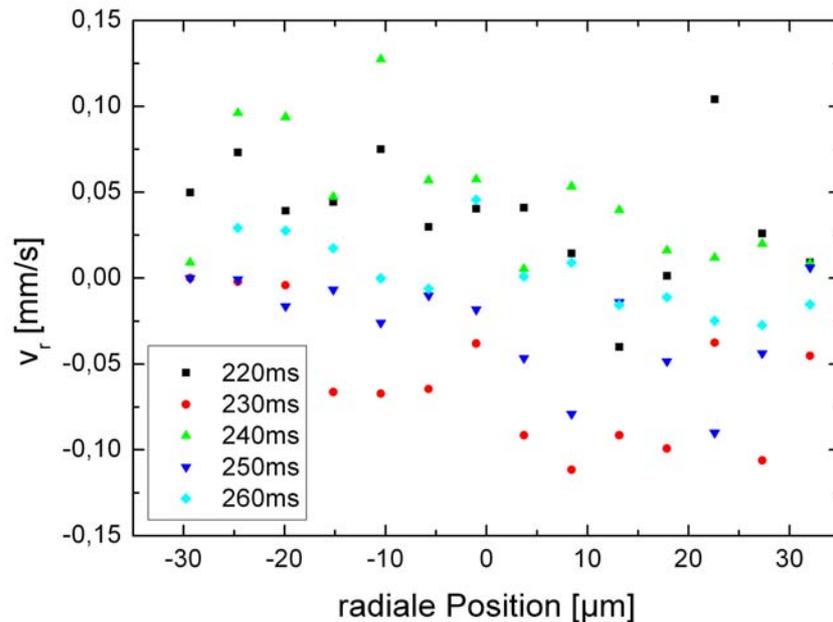


Abbildung 7.7: PIV-Profile der radialen Geschwindigkeit v_r zwischen 220ms und 260ms im Abstand von 10ms. Gezeigt ist nur der Bereich des Filaments.

(vergleiche Abbildung 7.5). Das sieht man auch, wenn man die Pfeile in Abbildung 7.3 betrachtet; sie verlaufen fast ausschließlich senkrecht zur Horizontalen von oben nach unten, ohne eine signifikante Komponente in radialer Richtung wiederzugeben. Die Werte für v_r sind sogar so klein, dass sie mit Hilfe der PIV nicht mehr aufgelöst werden können. Sie liegen in einem Bereich von $-0,1\text{mm/s}$ bis $0,1\text{mm/s}$ (siehe Abbildung 7.7). Damit gehen diese Werte im Rauschen unter, da auch außerhalb des Filaments solche „Geschwindigkeiten“ auftreten. Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt PTV benutzt, um das komplette Strömungsprofil anhand der einzelnen Partikeltrajektorien zu visualisieren.

7.2 PTV-Analyse

Zu Beginn der Messung befinden sich so viele Tracerpartikel im Filament, dass es zu diesem Zeitpunkt nicht möglich ist PTV zu machen, da man die einzelnen Teilchen nicht voneinander unterscheiden und somit auch ihre Trajektorien nicht verfolgen und darstellen kann. Während das Filament ausdünnt, verringert sich die Teilchenzahl, da die Partikel mit der Flüssigkeit abfließt, so dass eine Visualisierung der Strömung mit Hilfe von PTV sinnvoll wird. Zu diesem späten Zeitpunkt der Messung ist das im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Strömungsprofil, welches an einer festen axialen Position betrachtet eine über den gesamten Filamentradius konstante axiale Geschwindigkeit v_z und eine sehr geringe radiale Geschwindigkeit v_r besitzt, voll ausgebildet. Es ist zu erwarten, dass dieses Profil einer typischen Deh-

nungsströmung entspricht, die durch Gleichung 2.54 und Gleichung 2.55 beschrieben wird. Löst man diese beiden Gleichungen nach der Dehnungsrate $\dot{\epsilon}$ auf und setzt sie gleich, erhält man:

$$\frac{v_z}{z} = -\frac{2v_r}{r}.$$

Berücksichtigt man nun, dass $v_z = \dot{z} = dz/dt$ und $v_r = \dot{r} = dr/dt$ gilt, folgt nach Integration obiger Gleichung:

$$z = \frac{z_0 r_0^2}{r^2}, \quad (7.1)$$

wobei z_0 und r_0 die jeweiligen Startwerte in axialer bzw. radialer Richtung sind. Das heißt in einer Dehnungsströmung hängen die axiale und die radiale Komponente der Geschwindigkeit über obige Relation zusammen. Dies ist in Abbildung 7.8 gezeigt.

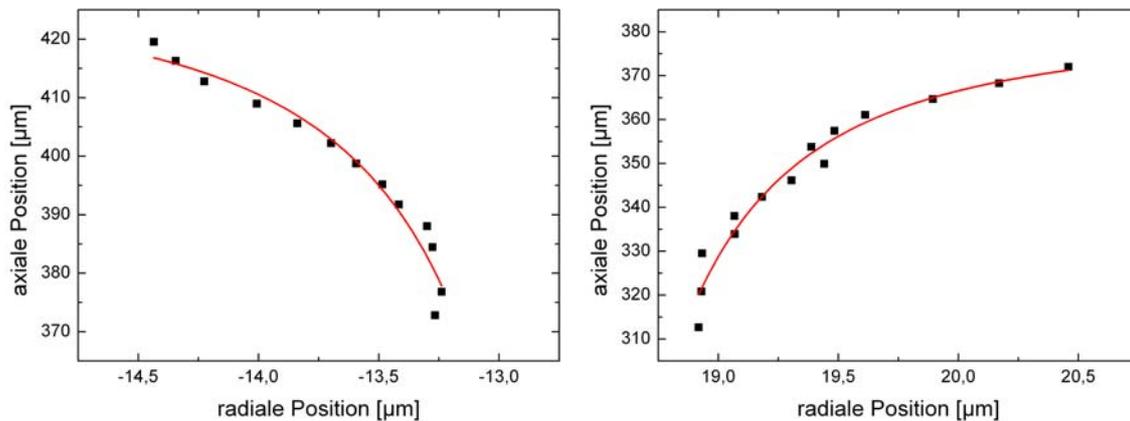


Abbildung 7.8: Trajektorien je eines Teilchens auf der linken und der rechten Seite des Filaments bestimmt mit Hilfe von PTV - samt Fit gemäß Gleichung 7.2.

Hier sieht man die Trajektorie jeweils eines Teilchens auf der linken und auf der rechten Seite des ausdünnenden Filaments. Wie man deutlich erkennt, stimmt der Fit mit einer leicht abgewandelten Form von Gleichung 7.1 sehr gut mit den experimentellen Daten für beide Seiten überein. Die Abwandlung ist nötig, da die Trajektorien nicht alle bei $(r \rightarrow \pm\infty, z \rightarrow 0)$ anfangen und bei $(r \rightarrow 0, z \rightarrow \pm\infty)$ enden. Der Fit wurde mit der Gleichung

$$z = z_0 + \frac{a}{(r - r_\infty)^2} \quad (7.2)$$

durchgeführt. Die allgemeine Form der Gleichung $z \propto r^{-2}$, die die Trajektorie eines Teilchens in einer Dehnungsströmung beschreibt, bleibt dabei erhalten. z_0 ist hier wiederum der Startwert in axialer Richtung (für $r \rightarrow \pm\infty$). r_∞ gibt den Endwert in radialer Richtung (für $z \rightarrow \pm\infty$) an; dieser ist für Teilchen auf der linken Seiten des Filaments natürlich negativ, für die auf der rechten Seite positiv. Der Faktor a ist ein freier Fitparameter, der aufgrund der Tatsache, dass z_0 der maximale Wert in axialer Richtung ist und $(r - r_\infty)^2 > 0$ gilt, immer negativ ist.

Prinzipiell müsste man die radiale Position der Teilchen aufgrund der Aufweitung der Abbildung in r -Richtung durch das Filament, das wie eine Zylinderlinse wirkt, noch durch 1,4 dividieren (siehe Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7). Da sich dadurch aber nur a und r_∞ ändern würden, nicht jedoch die allgemeine Form der zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeit ($z \propto r^{-2}$), wird an dieser Stelle darauf verzichtet.

Man sieht in Abbildung 7.8 deutlich, dass die Tracerpartikel in einer bestimmten Zeit eine deutlich größere Strecke in z - als in r -Richtung zurücklegen. Dies deckt sich mit dem Ergebnis aus den PIV-Daten im vorangegangenen Abschnitt, dass die axiale Geschwindigkeit sehr viel größer ist als die radiale. Mit Hilfe der Wegstrecken in axialer und radialer Richtung aus obiger Abbildung kann man den Verkippungswinkel β der Geschwindigkeit zur Vertikalen (z -Richtung) durch

$$\beta = \arctan\left(\frac{\Delta r}{\Delta z}\right) \quad (7.3)$$

berechnen. Δr und Δz sind hierbei die Beträge der Differenzen zwischen dem Start- und Endwert der radialen bzw. axialen Koordinaten der einzelnen Trajektorien. Für die beiden Bahnkurven in Abbildung 7.8 ergibt sich ein Verkippungswinkel von lediglich $1,4^\circ$ zur z -Achse.

Wertet man nun die Trajektorien von vielen verschiedenen Tracerpartikeln aus, so erhält man das Strömungsprofil, das in Abbildung 7.9 gezeigt ist.

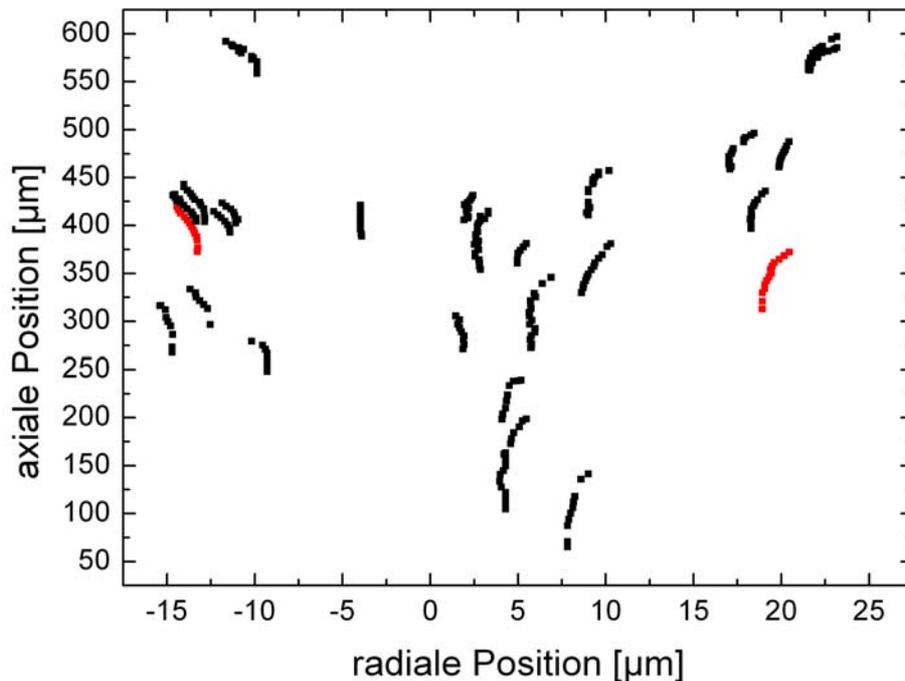


Abbildung 7.9: Trajektorien einzelner Teilchen bestimmt mit Hilfe von PTV.

Die beiden schon in Abbildung 7.8 dargestellten Trajektorien sind hier in rot eingezeichnet. Man sieht, dass diese relativ weit außen auf dem Filament starten, und

dass ihre radiale Komponente größer ist als die der weiter innen liegenden. Für diese ist der Verkippungswinkel also noch kleiner als der oben bestimmte Wert von $\beta = 1,4^\circ$. Bei weiter außen beginnenden Trajektorien ist das Verhältnis von radialer zu axialer Komponente noch etwas größer, was für die hier dargestellten Teilchen zu einem maximalen Verkippungswinkel von $3,6^\circ$ zur z-Achse führt. Damit ist auch klar, warum die Pfeile in Abbildung 7.3 quasi alle entlang der z-Achse verlaufen.

7.3 Diskussion

Mit Hilfe von Particle Imaging Velocimetry (PIV) und Particle Tracking Velocimetry (PTV) ist es möglich das Strömungsprofil eines sich verjüngenden Filaments beim kapillaren Einschnüren einer Polymerlösung sichtbar zu machen. Im Gegensatz zu den üblichen Anwendungen der beiden Techniken in makroskopischen und mikroskopischen Kanälen bzw. bei volumenerhaltenden Strömungen ändert sich in dem hier untersuchten Fall die Zahl der Tracerpartikel. Sie fließen mit der Flüssigkeit aus dem ausdünnenden Filament ab. Aufgrund der Tatsache, dass man bei einer relativ hohen Teilchenkonzentration PIV anwendet, während sich bei wenigen Tracerpartikeln PTV empfiehlt, ergänzen sich die beiden Techniken in diesem Fall sehr gut.

Die Messungen zu Beginn des Einschnürens, die mit PIV ausgewertet werden, zeigen, dass die axiale Geschwindigkeit v_z zunächst noch stark variiert; erst im Laufe der Zeit stellt sich dann das endgültige Geschwindigkeitsfeld ein. Anfänglich fließt die Flüssigkeit nur am Rand des Filaments mit einer endlichen Geschwindigkeit, während sie in der Mitte ruht. Das könnte daran liegen, dass das Filament zu diesem Zeitpunkt noch nicht zylindrisch ist, wodurch die Dehnung und damit auch die Dehnungsviskosität in der Mitte am größten ist. Dort wird die Bewegung der Flüssigkeit also am stärksten gebremst. Wenn dann das Filament seine zylindrische Form angenommen hat, sind die Dehnung und die Dehnungsrate an einer festen axialen Position über den gesamten Radius gleich, was sich in einer konstanten axialen Geschwindigkeit v_z äußert (siehe Abbildung 7.5).

Die radiale Geschwindigkeit v_r ist wie bei einem reinen Dehnungsfluss zu erwarten sehr viel kleiner als v_z . Abbildung 7.7 zeigt, dass v_r selbst bei schon vollständig ausgebildeter axialer Geschwindigkeit mit PIV hier nicht auswertbar ist, da sich Werte von $\pm 0,1 \text{ mm/s}$ ergeben, die auch außerhalb des Filaments auftreten, wo keine Bewegung vorliegt. Somit geht die radiale Geschwindigkeit im Rauschen unter. Dies sieht man auch an den Geschwindigkeitsvektoren in Abbildung 7.3, die alle annähernd parallel zur z-Achse verlaufen, also auf keine oder aber eine sehr geringe radiale Geschwindigkeit schließen lassen.

Im Gegensatz zur PIV-Analyse kann man in dem vorliegenden Fall mit Hilfe von PTV das komplette Strömungsprofil visualisieren. Dies ist allerdings erst zu einem relativ späten Zeitpunkt möglich, da erst hier die einzelnen Teilchen voneinander unterscheidbar sind, was für die Bestimmung der Trajektorien unabdingbar ist. Abbildung 7.8 zeigt, dass die Tracerpartikel perfekt die Stromlinie einer Dehnungsströmung beschreiben, welche durch Gleichung 7.1, die aus einer Kombination von

Gleichung 2.54 und Gleichung 2.55 mit anschließender Integration entstanden ist, dargestellt werden kann.

Aus den Start- und Endpunkten der Trajektorien kann man einen Verkippungswinkel $\beta = \arctan(\Delta r / \Delta z)$ der Geschwindigkeitsvektoren zur z-Achse bestimmen. Die Werte für β liegen zwischen $0,1^\circ$ und $3,6^\circ$. Dadurch lässt sich auch die scheinbare Parallelität zwischen den Geschwindigkeitsvektoren und der z-Achse in Abbildung 7.3 erklären.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Strömungsprofil in einem sich verjüngenden Filament, das sich beim kapillaren Einschnüren einer Polymerlösung im CaBER-Experiment ausbildet, analysiert. Dafür wurden der untersuchten Lösung $3\mu\text{m}$ große Polystyrolkugeln, die mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert sind, als so genannte Tracerpartikel zugesetzt. Diese wurden mit Hilfe eines Lasers zur Fluoreszenz angeregt. Das Fluoreszenzsignal wurde, nachdem die Laserstrahlung herausgefiltert wurde, mit der Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen.

Um das Strömungsprofil darstellen zu können, wurden Analysen mit Particle Imaging Velocimetry (PIV) und Particle Tracking Velocimetry (PTV) durchgeführt. Die Teilchenzahl in dem sich verjüngenden Filament ist (im Gegensatz zu üblichen Anwendungsgebieten von PIV oder PTV) im Laufe der Zeit nicht konstant, da die Tracerpartikel mit der Flüssigkeit aus dem Filament strömen. Um das Profil über die gesamte Zeit charakterisieren zu können, benötigt man zum Ende der Messung hin noch ein bestimmte Zahl an Teilchen. Daher muss man der Lösung genügend Teilchen zugeben, was dazu führt, dass eine Unterscheidung einzelner Partikel zu Beginn der Messung nicht möglich ist. Aus diesem Grund kann man anfänglich nur eine PIV-Analyse durchführen. Erst ab dem Zeitpunkt, ab dem einzelne Teilchen unterscheidbar werden, macht eine Charakterisierung mit PTV Sinn. Wenn am Ende der Messung nur noch wenige Tracerpartikel in dem Filament sind, liefert eine PIV-Analyse keine verlässlichen Ergebnisse mehr. Beide Techniken ergänzen sich in dem hier vorliegenden Fall also sehr gut.

Die Ergebnisse zeigen, dass man die axiale Geschwindigkeit v_z mit Hilfe von PIV bestimmen kann, während die Werte der radialen Geschwindigkeit v_r so klein sind, dass sie im Rauschen untergehen. Zu Beginn der Messung stellt sich ein Geschwindigkeitsprofil im Filament ein, bei dem die Flüssigkeit nur am Rand fließt und in der Mitte ruht. Betrachtet man die Form des Filaments zu diesem Zeitpunkt, so sieht man, dass sie noch nicht zylindrisch ist, was dazu führt, dass die Dehnung und damit die Dehnungviskosität in der Mitte am größten ist. Wenn das Filament dann zylindrisch ist, ist v_z an einer festen axialen Position über den gesamten Radius konstant.

Mit Hilfe der PTV-Analyse kann man zu einem relativ späten Zeitpunkt der Messung das gesamte Strömungsprofil visualisieren, da diese Technik die kompletten Trajektorien einzelner Teilchen liefert. Die Ergebnisse zeigen, dass es sich hier um

eine perfekte Dehnungsströmung handelt (siehe Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9). Mit Hilfe der Strecken in axialen und radialer Richtung lässt sich der Verkippungswinkel β zur z-Achse bestimmen, der für die Trajektorien im vorliegenden Fall Werte zwischen $0,1^\circ$ und $3,6^\circ$ annimmt. Das spiegelt auch die vergleichsweise kleine radiale Geschwindigkeit v_r wider und erklärt die scheinbare Parallelität zwischen den Geschwindigkeitsvektoren und der z-Achse in der PIV-Analyse (siehe Abbildung 7.3).

8 Hüpfende Tropfen und partielle Koaleszenz

8.1 Theoretische Einführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde weiterhin das Verhalten von kleinen Tropfen untersucht, die in Kontakt mit einer flüssigen Oberfläche gebracht werden. Die Oberfläche bestand entweder aus der gleichen Flüssigkeit wie der Tropfen oder aber aus einem hochviskosen Silikonöl. Im ersten Fall war das Flüssigkeitsreservoir, auf das die Tropfen gesetzt wurden, in Ruhe. Damit wurde das Koaleszenzverhalten nicht-Newtonscher Flüssigkeiten untersucht. Dagegen wurde im zweiten Fall das Bad aus hochviskosem Silikonöl sinusförmig vertikal bewegt. So wird die Koaleszenz unterdrückt; stattdessen hüpfen die Tropfen auf der Oberfläche. Auch hier liegt das Hauptaugenmerk auf nicht-Newtonschen Flüssigkeiten. Die dieser Untersuchung zugrunde liegenden Messungen wurden während eines sechswöchigen Forschungsaufenthalts an der Universität Lüttich/Belgien in der Arbeitsgruppe von Prof. Vandewalle durchgeführt.

Bei der Untersuchung des Hüpfens („bouncing“) macht es prinzipiell einen Unterschied, ob ein Tropfen auf einer stationären Oberfläche auftrifft, oder ob die Oberfläche einen ruhenden Tropfen trifft [69]. Im ersten Fall kann es zu Oszillationen auf dem Tropfen und zu einer Strömung der Flüssigkeit in seinem Inneren kommen. Außerdem wird der Tropfen leicht elliptisch verformt. Wenn sich die Oberfläche auf den ruhenden Tropfen zu bewegt, kann die Bewegung der Luft, die die Oberfläche vor sich her schiebt, den Tropfen stark deformieren oder sogar verdrehen. Des Weiteren spielt bei niedrigen Auftreffgeschwindigkeiten die Art der Bewegung eine wichtige Rolle: handelt es sich um eine gleichförmige oder eine beschleunigte Bewegung. Letzteres ist normalerweise der Fall, wenn die Fallhöhe des Tropfens so niedrig ist, dass der Tropfen vor dem Auftreffen auf die Oberfläche seine Endgeschwindigkeit noch nicht erreicht hat. Sowohl das Hüpfen als auch die partielle Koaleszenz sind Phänomene, die nur bei niedrigen Weber-Zahlen, dem Verhältnis von kinetischer Energie zu Oberflächenenergie, auftreten [69].

In den folgenden beiden Abschnitten wird das Verhalten von Tropfen auf festen und flüssigen Oberflächen beschrieben, da beide Fälle interessante physikalische Effekte zeigen, vor allem wenn die Tropfenphase ein nicht-Newtonsches Fluid ist. Ein weiterer Punkt, warum beiden Szenarien von Bedeutung sind, ist die Tatsache, dass sie bei manchen technologischen Anwendungen zusammen auftreten. So treffen zum Beispiel bei der Verbreitung von Pestiziden die ersten Tropfen auf dem Blatt (festes Substrat) auf, während die letzten auf den sich auf dem Blatt gebildeten Flüssigkeitsfilm fallen.

8.1.1 Verhalten von flüssigen Tropfen auf einer festen Oberfläche

Das kontrollierte Platzieren von Tropfen auf einer festen Oberfläche ist in vielen industriellen Prozessen (z.B. Spritzlackieren, Verbreitung von Pestiziden und Drucken mit Tintenstrahldruckern) von größter Bedeutung. Bei all diesen Anwendungen will man Flüssigkeiten möglichst effizient auf feste Substrate aufbringen. Zwei Phänomene beschränken diese Effizienz: Spritzen und Hüpfen.

Ein Flüssigkeitstropfen kann nach dem Auftreffen auf ein festes Substrat wieder hochspringen, als wäre er ein Tennisball, der den Boden trifft; dies wird bei flüssigen Tropfen für mittlere Auftreffgeschwindigkeiten beobachtet. Ist die Geschwindigkeit hingegen zu groß, so wird der Tropfen stark deformiert und zerspringt schließlich in viele kleine; bei niedrigen Geschwindigkeiten bleibt der Tropfen am Substrat hängen [70].

Wenn ein Tropfen auf eine feste Oberfläche auftrifft, verformt er sich. Der anfänglich kugelförmige Tropfen wird breiter und flacher; er nimmt eine Pfannkuchenform an. Ein Tropfen einer Newtonschen Flüssigkeit zieht sich danach wieder sehr schnell zusammen, was dazu führt, dass ein Teil des Tropfens von der Oberfläche weg nach oben geschleudert wird; der Tropfen springt wieder hoch. Durch die Zugabe einer geringen Menge flexibler Polymere kann das Hochspringen des Tropfens nach dem Auftreffen auf ein festes Substrat verhindert werden. Dadurch ist die Platzierung eines Tropfens auf der Oberfläche auch bei mittleren Geschwindigkeiten möglich. Die Polymere ändern die Scherviskosität der Lösung quasi nicht, jedoch wird die Dehnungsviskosität η_e deutlich erhöht, und es treten auch Normalspannungen in dem Tropfen auf. Da die Strömung im sich zusammenziehenden Tropfen einen hohen Dehnungsanteil hat, werden diese nicht-Newtonschen Effekte zum dominierenden Faktor. Sie verlangsamen das Zusammenziehen des Tropfens nach dem Auftreffen und verhindern somit den Absprung vom Substrat [71].

Entscheidend für die Frage, ob der Tropfen wieder von der Oberfläche hoch springt, ist also die Bewegung der Kontaktlinie des Tropfens beim Zusammenziehen. Genauer gesagt wird die Dynamik der Kontaktlinie durch den Wettbewerb zwischen der Oberflächenspannung, die das Zusammenziehen begünstigt, und den elastischen Normalspannungen, die dem entgegenwirken, bestimmt [72]. Damit sind die durch die Polymere erzeugten Normalspannungen der bedeutendere nicht-Newtonsche Effekt verglichen mit der erhöhten Dehnungsviskosität. η_e hängt von der totalen Verformung des Tropfens ab und sollte daher beim Ausdehnen und Zusammenziehen gleich sein. Außerdem ist die Dehnungsrate während der Ausdehnungsphase sehr viel größer. Wenn also die Dehnungsviskosität für das Verlangsamen des Zusammenziehens der Flüssigkeit verantwortlich wären, würde sich auch der maximale Radius stark verringern. Jedoch beobachteten Bartolo et al. [72] in ihren Experimenten, dass es quasi keinen Unterschied zwischen dem Tropfenradius bei Newtonschen und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten gibt. Somit kann man ausschließen, dass die erhöhte Dehnungsviskosität der Polymerlösungen für die Verlangsamung des Zusammenziehens, was das erneute Hochspringen des Tropfens von der Oberfläche verhindert, entscheidend ist. Vielmehr sind die Normalspannungen aufgrund

der Polymere in der Lösung verantwortlich dafür.

8.1.2 Verhalten von flüssigen Tropfen auf einer flüssigen Oberfläche

Beim Auftreffen von Tropfen auf eine Flüssigkeitsoberfläche gibt es ähnlich wie beim Auftreffen auf ein festes Substrat verschiedene Szenarien. Auch hier können die Tropfen an der Oberfläche sitzen bleiben oder erneut hochspringen, was unter Umständen mehr als einmal passieren kann. Darüber hinaus besteht aber auch die Möglichkeit der Koaleszenz, bei der der Tropfen in die Flüssigkeit einsinkt. Im Folgenden werden die einzelnen Szenarien analysiert, wobei vor allem auf das Hüpfen und auf die Koaleszenz eingegangen wird.

Von Newtonschen Flüssigkeiten ist seit einiger Zeit bekannt, dass sie, wenn man sie als kleine Tropfen auf eine Flüssigkeit setzt, partiell koaleszieren. Das heißt, sie versinken nicht direkt bei Kontakt mit der Oberfläche in der Flüssigkeit, sondern „sitzen“ zunächst eine kurze Zeit darauf; danach versinkt nur ungefähr die Hälfte des Tropfens, während die andere Hälfte von der Oberfläche hochspringt (siehe Abbildung 8.1). Bei der Landung wiederholt sich der Prozess.

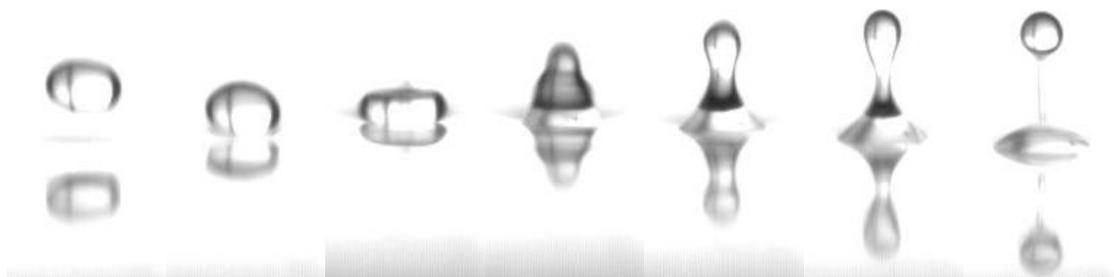


Abbildung 8.1: Bildreihe zur partiellen Koaleszenz eines Tropfens aus einer Newtonschen Flüssigkeit. Der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Bildern beträgt 2ms.

Bewegt man nun die flüssige Oberfläche vertikal auf und ab, bevor man den Tropfen darauf setzt, wird die Koaleszenz des Tropfens mit der Oberfläche unter gewissen Umständen ganz verhindert (siehe Abbildung 8.2).

Das liegt daran, dass sich zwischen Oberfläche und Tropfen ein Luftfilm befindet, der nur sehr langsam entweicht, so dass der Tropfen auch nur sehr verzögert in Berührung mit der Oberfläche kommt. Durch das „Schütteln“ des Flüssigkeitsreservoirs hüpfet der Tropfen. Dadurch kann sich der Luftfilm bei jedem Sprung des Tropfens erneuern. Somit tritt eine Koaleszenz zwischen Tropfen und Reservoir nicht auf. Dies funktioniert allerdings nur, wenn man bei einer bestimmten Anregungsfrequenz des Schüttlers oberhalb einer so genannten kritischen Beschleunigung a_c ist. Diese kritische Beschleunigung liegt aber unterhalb der Faraday-Instabilität [73].

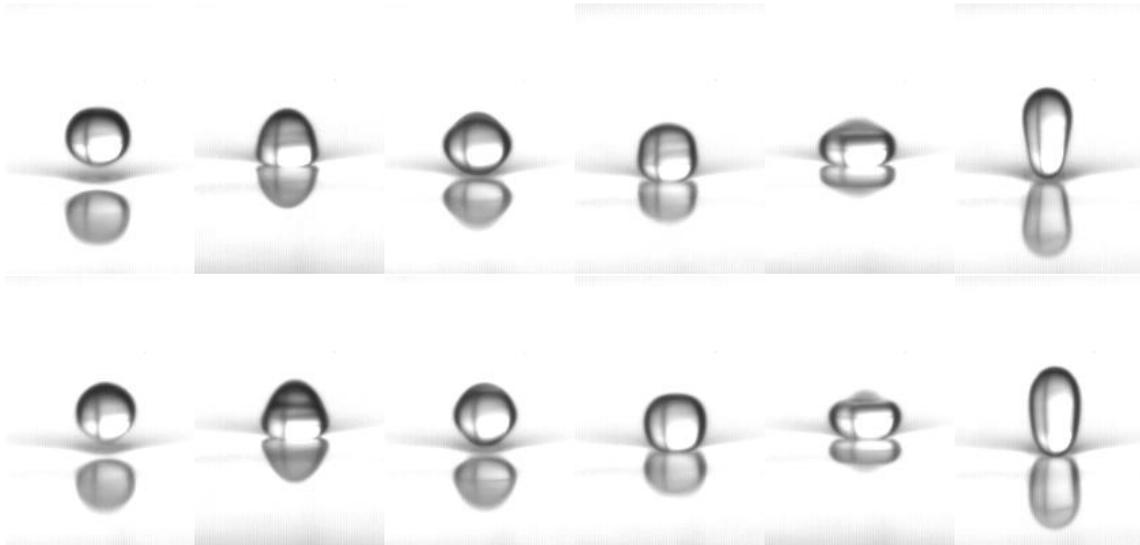


Abbildung 8.2: Zwei Bildreihen zum Hüpfen eines Tropfens aus einer Newtonschen Flüssigkeit auf dem Bad einer anderen, hochviskosen Newtonschen Flüssigkeit. Beide Reihen zeigen den gleichen Tropfen. Die Bilder der unteren Reihe sind ca. 5s nach denen der oberen aufgenommen. Zwischen zwei aufeinander folgenden Bildern innerhalb einer Serie liegen 5ms.

Partielle Koaleszenz

Bringt man ganz allgemein zwei Massen derselben Flüssigkeit in Kontakt, so sollten sie sich im Bestreben ihre Oberflächenenergie zu minimieren zu einer größeren Masse vereinigen. Wenn jedoch ein Flüssigkeitstropfen behutsam auf ein Reservoir der gleichen Flüssigkeit gesetzt wird, findet nicht immer eine vollständige Verschmelzung der beiden statt; es bildet sich ein kleinerer, so genannter Tochtertropfen (siehe Abbildung 8.1). Dieser Prozess kann auch mehrmals auftreten, was zu einer Kaskade von partiellen Koaleszenzen führt.

Wird ein Tropfen vorsichtig auf der Oberfläche einer Flüssigkeit platziert, bleibt er zunächst eine Zeit lang an der Oberfläche. Das liegt daran, dass sich zwischen dem Tropfen und der Oberfläche ein Luftfilm befindet, der erst entweichen muss. Das Abfließen wird durch die Schwerkraft, die einen Druck auf den Film ausübt, vorangetrieben und durch die viskosen Kräfte (Viskosität der Luft), die dieser Strömung entgegenwirken, gebremst [74]. Die Tropfenphase beeinflusst das Abfließen des Films nicht. Die Verweildauer t_R wird jedoch kürzer, wenn der Tropfendurchmesser D schrumpft; diese Beziehung gehorcht für viele Flüssigkeiten einem Potenzgesetz: $t_R \propto D^{2,18}$, wobei der Vorfaktor noch von den Flüssigkeitsparametern des umgebenden Fluids abhängt [74]. Wäre der Tropfen also statt von Luft von einer zweiten Flüssigkeit umgeben, könnte er sich aufgrund der höheren Viskosität des Films länger auf dem Flüssigkeitsreservoir halten [75]. Auch in der Gegenwart von Luft verlangsamt sich das Abfließen aufgrund der größer werdenden Viskosität, wenn der

Film dünner wird, so dass die Filmdicke zumindest theoretisch in endlicher Zeit nicht auf Null schrumpft. In Experimenten beobachtet man jedoch keine unendlich lang bestehenden Filme. Das liegt daran, dass kurzreichweitige Kräfte wie die van der Waals-Anziehung zwischen der Tropfenoberfläche und der darunter liegenden Grenzfläche wirken, wenn der Film dünn genug wird. Dadurch wird der Film instabil und reißt; dies geschieht normalerweise an der dünnsten Stelle [75]. Aufgrund dessen berührt der Tropfen dann die Flüssigkeitsoberfläche, und es bildet sich eine dünne Flüssigkeitsbrücke zwischen beiden, die sich schnell ausdehnt [76]. Die Flüssigkeit kann nun aus dem Tropfen in das Reservoir abfließen. Diese Entleerung des Tropfens wird durch die Oberflächenspannung und die Schwerkraft angetrieben [74]. Während die Flüssigkeit abfließt, nimmt der Tropfen die Form einer zylindrischen Säule an, die höher ist als der ursprüngliche Tropfen [76]. Am unteren Rand verjüngt sich der „Hals“ des Tropfens und reißt unter den entsprechenden Bedingungen ab, was zu der Bildung eines Tochtertropfens führt, dessen Radius ungefähr halb so groß ist wie der des Ausgangstropfens. Nach dem Abriss kann der neue, kleinere Tropfen noch einige Male hüpfen, bevor er mit der Flüssigkeit koalesziert. Der gesamte Prozess der partiellen Koaleszenz kann sich für jeden Tropfen mehrere Male wiederholen [74, 76, 77]; man nennt eine solche Aufeinanderfolge dieser Ereignisse Koaleszenzkaskade. Der Prozess wiederholt sich so lange, bis der Tropfen klein genug ist, um vollständig zu koaleszieren [78]. Vandewalle et al. [77] beobachteten sechs partielle Koaleszenzen beginnend mit einem einen Millimeter großen Tropfen bis zu einem Tropfen mit einem Radius von ungefähr $30\mu\text{m}$.

Nur wenn die Flüssigkeit nicht aus der Säule abfließen kann, bevor sich ein Hals am unteren Ende bildet, kommt es zur partiellen Koaleszenz. Es tritt also ein Wettbewerb zwischen dem horizontalen Einschnüren und dem vertikalen Abfließen der Flüssigkeit auf. Da das Einschnüren nur durch die Oberflächenspannung angetrieben wird, wohingegen für das Abfließen sowohl Oberflächenspannung als auch Schwerkraft verantwortlich sind, läuft das Abfließen schneller ab. Besonders für große Tropfen ist die Schwerkraft von Bedeutung, weshalb es bei ihnen immer zu vollständigen Koaleszenzen kommt. Damit partielle Koaleszenz auftritt, muss also das Abfließen verzögert werden. Diese Verzögerung wird dadurch bewirkt, dass Kapillarwellen, die beim Reißen des Luftfilms entstehen, sich seitlich am Tropfen nach oben ausbreiten und an seinem höchsten Punkt zusammenlaufen. Durch das Zusammenlaufen der Kapillarwellen kann der Tropfen um mehr als 30% seines ursprünglichen Radius' nach oben gedehnt werden [76]. Wenn dieser Effekt stark genug ist, um das Abfließen zu verlangsamen, kann das Einschnüren komplettiert werden, was dazu führt, dass sich ein Tochtertropfen bildet. Ist jedoch die Viskosität der Tropfenflüssigkeit zu hoch, so werden die Kapillarwellen stark gedämpft (siehe auch [7]). Dadurch koaleszieren auch kleine Tropfen vollständig mit der Oberfläche, wenn die Flüssigkeit sehr viskos ist. Die Hauptbedingung für eine partielle Koaleszenz ist also, dass Kapillarkräfte die einzigen dominanten Kräfte sein müssen [77]. Um genaue Grenzen für den Einfluss der Schwerkraft und der Viskosität abschätzen zu können, haben Gilet et al. [75] kritische Werte für die Bond-Zahl und die Ohnesorge-Zahlen postuliert, unterhalb derer die Koaleszenz partiell ist. Diese dimensionslosen Zahlen charakte-

risieren das Verhältnis von Schwerkraft bzw. Viskosität zur Oberflächenspannung und sind definiert durch

$$Bo = \frac{(\rho_1 - \rho_2)gR^2}{\sigma}$$

bzw.

$$Oh_{1,2} = \nu_{1,2} \sqrt{\frac{\rho_1 + \rho_2}{2\sigma R}}.$$

Dabei sind $\rho_{1,2}$ und $\nu_{1,2}$ die Dichten bzw. die kinematischen Viskositäten der Tropfenflüssigkeit sowie des umgebenden Fluids, σ die Ober- bzw. Grenzflächenspannung zwischen beiden Fluiden, g die Erdbeschleunigung und R der Tropfenradius.

Verwendet man statt einer Newtonschen eine nicht-Newtonsche Flüssigkeit für den Tropfen und das Reservoir, so unterdrückt die Viskoelastizität dieser Lösung die partielle Koaleszenz. Das ist offensichtlich, da der kapillare Abriss der Flüssigkeitsbrücke durch die hohe Dehnungsviskosität aufgrund der Polymere genau wie in CaBER-Experimenten stark verzögert wird. Das darauffolgende Verschmelzen des Tropfens mit dem unteren Reservoir ist kein direkter Prozess. Zuerst fällt der Tropfen unter der Wirkung der Schwerkraft und trifft auf der Grenzfläche auf, auch wenn das Filament beide noch verbindet. Eine neue Kapillarwelle wandert los und das Filament schnürt ein, was dazu führt, dass ein dünneres Filament gebildet wird. Im nächsten Zyklus ist die Verschmelzung schließlich vollständig. Daher führt der viskoelastische Tropfen einen Zyklus aus, der der Kaskade einer partiellen Koaleszenz sehr ähnlich ist, auch wenn das Filament zwischen Tropfen und Flüssigkeitsreservoir niemals abreißt [74]. Interessanterweise ist das nicht die einzige Möglichkeit um die partielle Koaleszenz eines Tropfens auf einer ruhenden Oberfläche mit Hilfe von Polymeren zu unterdrücken. Eine partielle Koaleszenz wird ebenfalls verhindert, wenn das umgebende Fluid eine Polymerlösung ist [74].

Auf die Verweildauer des Tropfens an der Oberfläche haben Polymere in der Tropfen- und Badflüssigkeit keinen Einfluss. Polymere beeinflussen die Verweildauer nur dann, wenn man sie dem Fluid, das den Tropfen umgibt, zugibt. Hierbei spielt aber die Konzentration eine wichtige Rolle. Da die Polymere an der Grenzfläche adsorbieren, sind für kleine Konzentrationen keine Polymere mehr im entweichenden Film, so dass das Abfließen nur durch die Lösungsmittelviskosität beeinflusst wird. Nur für große Polymerkonzentrationen verlängert sich die Verweildauer, da die Strömung in dem abfließenden Film einen nicht komplett vernachlässigbaren Dehnungsanteil hat; die noch im Film vorhandenen Polymere setzen dieser Strömung eine erhöhte Dehnungsviskosität entgegen [74].

Ein nicht ganz offensichtliches Phänomen bezüglich der Koaleszenz, ist die Tatsache, dass sie dann auftritt, wenn sich die beiden Flüssigkeitsmassen (egal ob Newtonsch oder nicht-Newtonsch) wieder voneinander trennen, und nicht, wenn sie aufeinander treffen. Die Trennung führt zur Bildung von zwei gegenüberliegenden Auswölbungen im Kontaktbereich, durch die die Koaleszenz beschleunigt wird [79].

Hüpfende Tropfen

Gibt man einen Tropfen einer Newtonschen Flüssigkeit auf die Oberfläche eines hochviskosen Flüssigkeitsreservoirs, so kann seine Koaleszenz mit dem Substrat unterdrückt oder zumindest deutlich verzögert werden, wenn man das System vertikal oszilliert [80, 81, 82]. Ist der Antrieb stark genug, so kann ein kleiner Tropfen in jeder Periode von der Oberfläche abheben (siehe Abbildung 8.2). In diesem Hüpfbereich wird der Luftfilm, der den Tropfen und das Bad voneinander trennt, ständig erneuert. Dadurch erscheint die Lebensdauer dieser Tropfen unbegrenzt. Hüpfen tritt auf, wenn die Beschleunigung Γ der Oberfläche größer ist als die Grenzbeschleunigung Γ_C . Eine einfache Grenze wird für kleine Tropfen einer viskosen Flüssigkeit bei niedrigen Frequenzen beobachtet: $\Gamma_C = g$. Der Tropfen hebt in jeder Periode ab, wenn das Substrat sich mit einer Beschleunigung größer als g nach unten bewegt [80]. Wenn die Amplitude der Oszillation den Wert unterschreitet, der zum Hüpfen nötig ist, koaleszieren die kleinen Tropfen nahezu direkt.

Die zentrale Rolle des Luftfilms zwischen Tropfen und Flüssigkeitsreservoir bleibt also auch hier erhalten. Oberhalb der Grenzbeschleunigung übersteht der Film die Kompression während der Aufwärtsbewegung; während der Abwärtsbewegung kann die Luft in den Zwischenraum strömen, wodurch der Tropfen von der Oberfläche abhebt. Die Dynamik des Luftfilms muss daher berücksichtigt werden, wenn man das Hüpfen von Tropfen auf einer vertikal oszillierten Oberfläche untersucht. Es macht jedoch einen Unterschied, ob es sich um ein homogenes System, bei dem der Tropfen aus der gleichen viskosen Flüssigkeit wie das Bad besteht, oder um ein heterogenes System, in dem ein niederviskoser Tropfen auf dem Bad einer anderen (viskosen) Flüssigkeit hüpfet, handelt. Für viskose Tropfen beeinflusst der Luftfluss den Tropfen nicht; die Verformung des Tropfens kann hier vernachlässigt werden. Für die kritische Beschleunigung Γ_C , die zum Hüpfen benötigt wird, gilt [80]:

$$\Gamma_C = g + \frac{1}{Re_c} \frac{\rho_a}{\rho} \frac{r_F^4}{R^3} \omega^2. \quad (8.1)$$

Dabei sind ω die Anregungsfrequenz, ρ_a und ρ die Dichte der Luft bzw. der Tropfenflüssigkeit, Re_c die kritische Reynoldszahl des Luftfilms, R der Tropfenradius und r_F der Radius des Luftfilms. Qualitativ bedeutet Gleichung 8.1, dass eine höhere Beschleunigung vonnöten ist, um den Film bei einer höheren Frequenz zu komprimieren und zu erneuern.

Im Gegensatz dazu muss man in heterogenen Systemen die Deformation des Tropfens sehr wohl berücksichtigen, da diese Verformungen aufgrund der niedrigen Viskosität der Tropfenflüssigkeit vergleichsweise groß sein können (bis zu 10% des anfänglichen Radius' [83]). Die Verformungen werden von der Oberflächenspannung angetrieben und durch Viskositätseffekte gedämpft. Für große Viskositäten ($Oh > 1$) kann man die Verformungen also vernachlässigen; für $Oh < 1$, was umgekehrt kleinen Viskositäten entspricht, gilt das nicht [83]. Hier kann der Tropfen Grenzflächenenergie aufnehmen und wieder abgeben, um das Hüpfen zu gewährleisten, ähnlich wie bei ei-

nem elastischen Ball, der auf einer festen Platte springt [78]. Das zuvor in Gleichung 8.1 beschriebene Gesetz verliert hier natürlich seine Gültigkeit. Die Grenzbeschleunigung kann für niederviskose Tropfen auf einem hochviskosen Bad niedriger als g sein, und es tritt ein Minimum in der $\Gamma_C(f)$ -Kurve auf, wenn die Bewegung des Tropfen mit der des Bades in Phase ist [83]. Bei hohen Frequenzen wächst diese Kurve aber weiterhin stark mit f an.

Gilet et al. [83] entwickelten anhand experimenteller Beobachtungen ein Modell, um dieses Verhalten zu charakterisieren. Es berücksichtigt neben der Verformung κ des Tropfens noch die Filmdicke $h(t)$, die ebenfalls zeitlich variiert. Sie konnten zwei gekoppelte Differentialgleichungen herleiten, um das Problem vollständig zu beschreiben:

$$\ddot{h} + \ddot{\kappa} = Bo(\Gamma \cos(\omega t) - 1) + c_1 \frac{3\eta_a}{4\pi\eta} Oh \left(c_2 \frac{\dot{\kappa}}{h^2} - \frac{\dot{h}}{h^3} \right) \quad (8.2)$$

und

$$(c_3 + c_6)\ddot{\kappa} + c_5 Oh \dot{\kappa} + c_4 \kappa = c_6 Bo(\Gamma \cos(\omega t) - 1) - c_6 \ddot{h}. \quad (8.3)$$

Die c_i 's hierin sind noch zu bestimmende Konstanten, die man beispielsweise aus den experimentellen Messungen erhält. Es zeigt sich, dass die Verformung des Tropfens phasenverschoben zur Oszillation des Bades ist, aber die gleiche Frequenz hat. Für die Dicke des Luftfilms zwischen dem Tropfen und dem Flüssigkeitsreservoir ergab die Analyse, dass diese im Laufe der Zeit abnimmt, wenn Γ unterhalb der Grenzbeschleunigung liegt. Das führt dazu, dass Tropfen bei zu niedrigen Beschleunigungen nur eine endliche Zeit auf der oszillierten Oberfläche hüpfen.

Auf der anderen Seite nimmt die Lebensdauer der Tropfen aber auch oberhalb der Grenzbeschleunigung mit zunehmender Frequenz ω und zunehmender Beschleunigung Γ ab [84]:

$$\tau \propto \frac{1}{(\Gamma - 1)^{0,7}}. \quad (8.4)$$

Die minimale Dicke des Luftfilms ist bei hohen Frequenzen kleiner als bei niedrigen. Daher ist der Film hier instabiler und die Wahrscheinlichkeit, dass er reißt, folglich größer. Außerdem wird der Luftfilm bei jedem Sprung verformt. Da er auch oberhalb der Grenzbeschleunigung immer nur teilweise erneuert wird, fließt er im Mittel langsam ab [85]. Darüber hinaus kann der Tropfen der Bewegung des Bades nicht mehr folgen, wenn die Rate der Deformation zu groß ist, was ebenfalls bei hohen Frequenzen der Fall ist. Somit entsteht eine Verzögerung zwischen der Bewegung des Bades und der Verformung des Tropfens, die durch Trägheit und Viskosität verlangsamt wird [84]. Weiterhin verschiebt sich die $\tau(\Gamma)$ -Kurve, wenn man die Viskosität η des Tropfens ändert [85].

Wenn die Beschleunigung oberhalb der Faraday Instabilität liegt, können Tropfen mit konstanter horizontaler Geschwindigkeit auf der Flüssigkeitsoberfläche „wandern“ [81]. Lässt man mehrere Tropfen gleichzeitig auf einem geschüttelten Ölbad hüpfen, so neigen sie dazu, sich zu gruppieren und stabile, selbstorganisierte Strukturen zu

bilden [86].

8.2 Stand der Forschung

Couder et al. [80] untersuchten 2005 das Koaleszenzverhalten von Tropfen einer viskosen Newtonschen Flüssigkeit mit einem Bad der selben Flüssigkeit. Sie fanden heraus, dass man die Koaleszenz der beiden komplett unterdrücken kann, wenn man das Bad senkrecht oszilliert. Weiterhin konnten sie zeigen, dass kleine Tropfen (unendlich lange) hüpfen, wenn die Beschleunigung der Oberfläche nur größer ist als die Erdbeschleunigung. Dabei ist die Grenzbeschleunigung, ab der ein Tropfen zu hüpfen beginnt, laut Couder et al. proportional zum Quadrat der Anregungsfrequenz. Sie beobachteten außerdem, dass Tropfen mit einem Durchmesser von mehreren Zentimetern auch ohne Bewegung der Oberfläche auf dieser bis zu 30 Minuten sitzen bleiben, ohne dass es zu einer Koaleszenz kommt. Sie erklärten beide Phänomene mit dem Luftfilm, der sich zwischen Tropfen und Flüssigkeitsbad bildet. Im ersten Fall wird dieser bei jedem Sprung erneuert, so dass der Tropfen prinzipiell unendlich lange hüpfen kann, während die Luft im zweiten Fall nur sehr langsam aus dem Bereich zwischen dem Tropfen und der Oberfläche ausströmen kann.

Im gleichen Jahr zeigten Couder et al. [81], dass hüpfende Tropfen an der Oberfläche einer Flüssigkeit Kapillarwellen erzeugen können, wenn die Beschleunigung des Bades nur groß genug ist (etwas unterhalb der Faraday Instabilität). Diese Wellen beeinflussen natürlich wiederum die Bewegung der Tropfen, so dass die Tropfen an der Oberflächen umherwandern.

2006 veröffentlichten Blanchette et al. [76] ihre Untersuchung zur partiellen Koaleszenz von Tropfen mit einer Flüssigkeitsoberfläche. Mit Hilfe von numerischen Simulationen konnten sie zeigen, dass die partielle Koaleszenz ein dynamischer Prozess ist, der dadurch zustande kommt, dass das Einschnüren des Tropfens am unteren Ende schneller abläuft, als das Ausströmen der Flüssigkeit aus dem Tropfen, das durch das Zusammenlaufen von Kapillarwellen auf der Tropfenoberfläche verlangsamt wird.

Vandewalle et al. [77] beobachteten, dass ein Tropfen nicht nur eine, sondern gleich mehrere partielle Koaleszenzen ausführen kann. Darüber hinaus sahen sie, dass sich mehrere Tropfen beim Hüpfen selbständig in regelmäßigen Mustern anordnen.

Auch Chen et al. [74] untersuchten das Koaleszenzverhalten von Tropfen mit der Oberfläche einer Flüssigkeit. Sie verwendeten sowohl Newtonsche als auch nicht-Newtonsche Flüssigkeiten. Dabei legten sie ihr Hauptaugenmerk auf die Verweildauer der Tropfen an der Flüssigkeitsoberfläche sowie auf die Frage, ob bzw. unter welchen Umständen es zu einer partiellen Koaleszenz kommt. Sie konnten zeigen, dass sich die Verweildauer bei hohen Polymerkonzentrationen in der Badphase verlängert. Im Hinblick auf die partielle Koaleszenz fanden sie heraus, dass sich die Koaleszenzzeit erhöht, wenn sich Polymere entweder in der Tropfen- oder aber in der Badphase befinden.

Im Jahr 2007 zeigten Gilet et al. [75] anhand von ausgedehnten experimentellen

Studien, dass die partielle Koaleszenz nur von vier dimensionslosen Parametern (Bond-Zahl, Ohnesorge-Zahlen beider Flüssigkeiten und relativer Dichteunterschied) abhängt. Sie folgerten, dass eine Koaleszenz nur dann partiell ist, wenn die Bond-Zahl und die beiden Ohnesorge-Zahlen unterhalb von kritischen Werten liegen; ansonsten tritt eine vollständige Koaleszenz auf.

Gilet et al. [78] stellten im gleichen Jahr eine Methode vor, mit der es möglich ist, Tropfen einer bestimmten Größe zu erzeugen. Sie fanden heraus, dass der kritische Radius, oberhalb dem Tropfen nicht hüpfen, sondern trotz einer vertikalen Oszillation des Bades mit dem selben (partiell) koaleszieren, von der Anregungsfrequenz und der Beschleunigung des Bades abhängen. Tropfen, die in ihren Experimenten zu groß waren, führten so lange partielle Koaleszenzen aus, bis sie klein genug waren, um auf der Oberfläche hüpfen zu können.

Terwagne et al. [84] konnten zeigen, dass Tropfen nur dann hüpfen können, wenn die Beschleunigung den kritischen Wert übersteigt, aber gleichzeitig unterhalb der Faraday-Schwelle bleibt. In diesem Bereich nimmt die Lebensdauer der Tropfen mit der Beschleunigung ab und divergiert bei $\Gamma = 1$ und $f = 25\text{Hz}$. Sie fanden heraus, dass der Luftfilm zwischen Tropfen und Bad für hohe Frequenzen instabiler ist.

Gilet et al. [83] untersuchten die Dynamik eines hüpfenden Tropfens auf einer Oberfläche, die senkrecht geschüttelt wird. Sie benutzten ein theoretisches Modell, das im Gegensatz zu allen vorherigen die Verformung des Tropfens berücksichtigte. Die Deformation des Bades konnte aufgrund seiner hohen Viskosität im Vergleich zu der des Tropfens vernachlässigt werden. Mit Hilfe dieses Modells war es ihnen möglich ihre experimentellen Daten samt des Minimums der $\Gamma(f)$ -Kurve anzufitten.

Terwagne et al. [85] fanden bei der Analyse der Filmdicke zwischen Tropfen und Flüssigkeitsoberfläche heraus, dass die Lebensdauer der hüpfenden Tropfen unterhalb der kritischen Beschleunigung endlich ist, da der Luftfilm langsam entweicht. Die Untersuchung der Interferenzringe der Tropfen zeigte, dass der Film bei jedem Sprung etwas dünner wird und schließlich ganz verschwindet. Die Lebensdauer hängt dabei sowohl von der Viskosität der Flüssigkeit in der Tropfenphase als auch von der Anregung (Frequenz und Beschleunigung) ab.

8.3 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 8.3 skizziert.

Ein flacher, runder Behälter wird bis zu einer Höhe von wenigen Zentimetern mit der Badflüssigkeit gefüllt. Darüber wird eine Spritze, in der sich wenige Milliliter der zu untersuchenden Flüssigkeit befinden, samt Kanüle so befestigt, dass sich die Spitze der Kanüle einige Millimeter über der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Mit Hilfe dieser Anordnung werden die Tropfen auf die Oberfläche gebracht. Damit die einzelnen Tropfen bei jeder Messung aus derselben Höhe auf die Badoberfläche gesetzt werden, ist die Spritze dort befestigt. Benutzt man immer Kanülen des gleichen Durchmessers, so sind auch alle Tropfen nahezu gleich groß.

Um das Flüssigkeitsbad mit einer festen Frequenz auf und ab bewegen zu können,

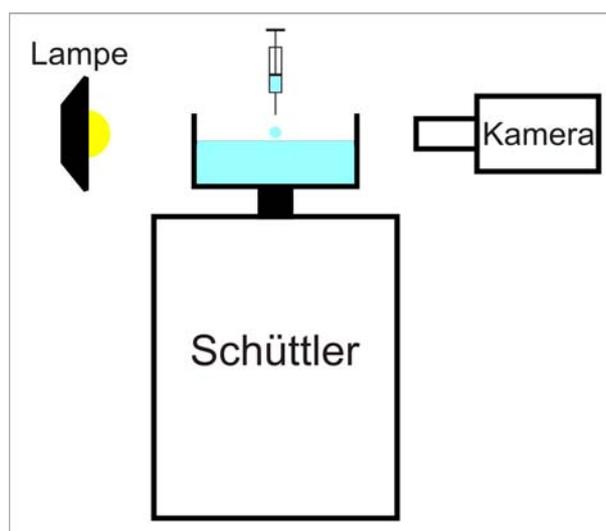


Abbildung 8.3: Experimenteller Aufbau zur Untersuchungen der Koaleszenz und der hüpfenden Tropfen.

wird der Behälter, in dem sich das hochviskose Bad befindet, auf einen Schüttler montiert. Damit die Verbindung zwischen dem Schüttler und dem Behälter möglichst starr ist, so dass keine Störungen durch zusätzliche Schwingungen des Behälters relativ zum Schüttler auftreten, wird der Behälter am Schüttler befestigt. Eine Hochgeschwindigkeitskamera (Bildwiederholrate: 1000fps; Auflösung: 640x480; Shutter: 1/1000s) ermöglicht die Aufnahme von Bildern dieses sehr schnellen Vorgangs. Da diese Kamera neigbar und lateral beweglich befestigt ist, ist es möglich, die Badoberfläche und die sich darauf befindlichen Tropfen aus verschiedenen Richtungen und Perspektiven zu beobachten und Bilder davon aufzunehmen. Die Beleuchtung erfolgt mit Hilfe einer einfachen Lampe.

8.4 Messungen und Ergebnisse

8.4.1 Partielle Koaleszenz

Zur Untersuchung des Koaleszenz-Prozesses nicht-Newtonscher Tropfen werden sowohl der Behälter als auch die darüber hängende Spritze mit derselben nicht-Newtonschen Flüssigkeit gefüllt. Dann wird ein Tropfen aus der Spritze auf die Oberfläche fallen gelassen. Der gesamte Vorgang wird mit der Hochgeschwindigkeitskamera beobachtet und aufgenommen. Abbildung 8.4 zeigt die typische Koaleszenz eines nicht-Newtonschen Tropfens mit dem Bad derselben Flüssigkeit - in diesem Fall 300ppm PEO in Wasser.

Die ersten sieben Bilder der Sequenz in Abbildung 8.4 zeigen ein typisches Koaleszenz-Szenario, bei dem man fast nicht zwischen totaler oder partieller Koaleszenz unterscheiden kann, da sie sich in diesem Stadium sehr ähnlich sehen. Aber im achten und neunten Bild erkennt man eine kleine Flüssigkeitsbrücke zwischen dem

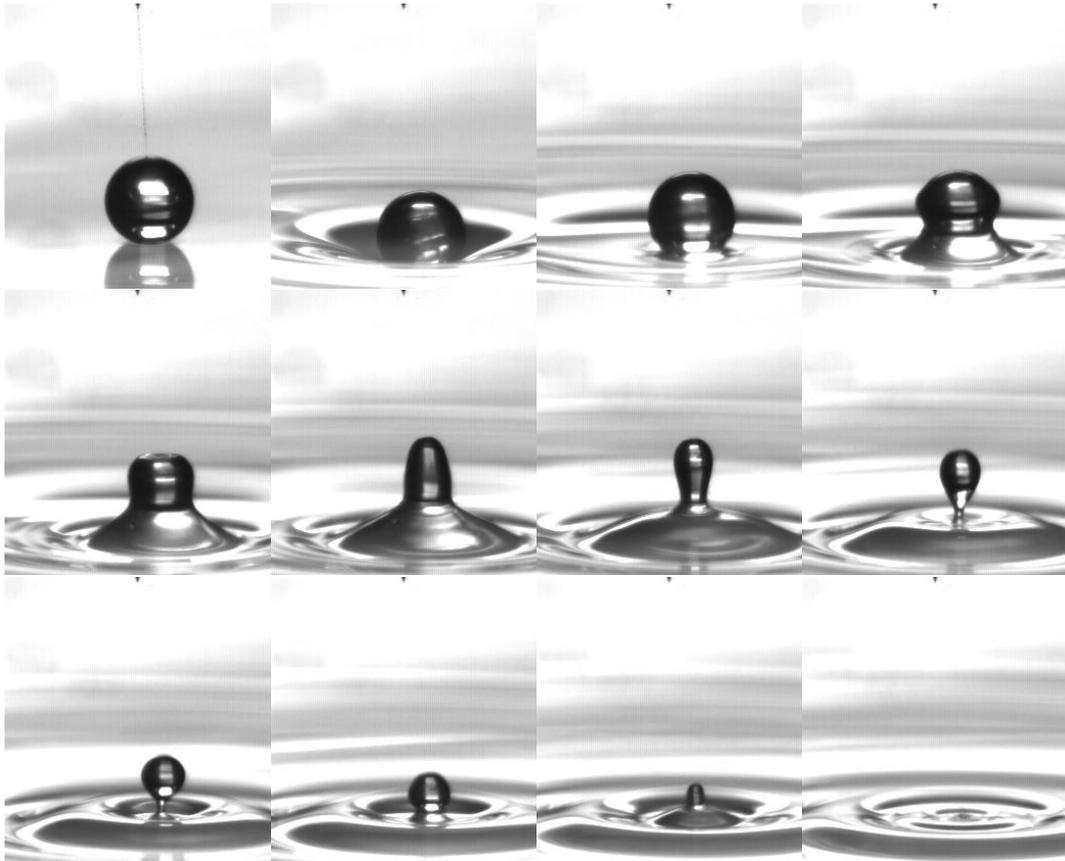


Abbildung 8.4: Koaleszenz von 300ppm PEO in Wasser - fast partiell. Sequenz von Bildern.

Tropfen und dem Bad. Um eine partielle Koaleszenz beobachten zu können, müsste die Brücke abreißen. Diese hat denselben Ursprung wie die bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten im CaBER-Experiment: die aufgrund der Polymere in der Lösung erhöhte Dehnungsviskosität. Durch das Auseinanderziehen der beiden Platten bildet sich bei nicht-Newtonscher Flüssigkeiten ein Filament zwischen dem unteren und dem oberen Flüssigkeitsreservoir; es verjüngt sich exponentiell mit der Zeit und reißt sehr viel später ab als bei Newtonschen Flüssigkeiten, bei denen der Abriss direkt erfolgt und sich kein Filament bildet. Auf dem ersten Bild der Sequenz in Abbildung 8.4 sieht man auch den typischen Faden, den nicht-Newtonsche Flüssigkeiten bei Tropfenabriss-Experimenten zeigen. Die Flüssigkeitsbrücke zwischen Tropfen und Bad verbindet beide „für immer“; deshalb findet keine partielle Koaleszenz statt. In diesem Zusammenhang bedeutet „für immer“, dass die Verbindung länger besteht, als der Koaleszenz-Prozess normalerweise dauern würde. Durch diese Brücke wird der Tropfen daran gehindert sich während der Koaleszenz zumindest zum Teil vom Bad zu lösen und wieder hoch zu springen. Abbildung 8.5 zeigt eine Großaufnahme des Filaments, das den Tropfen mit dem Bad verbindet - hervorgehoben durch einen roten Kreis. Ein anderes, deutlich erkennbares Phänomen ist die Oberflächenwelle

auf dem Bad, die aufgrund der Koaleszenz des Tropfens entsteht.

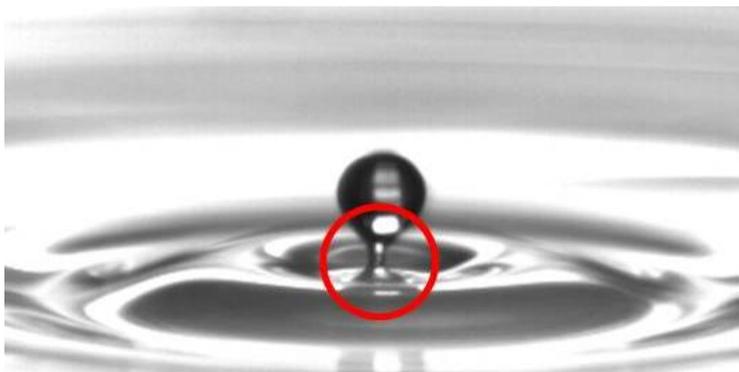


Abbildung 8.5: Koaleszenz von 300ppm PEO in Wasser - Filament zwischen Tropfen und Bad.

Wie man anhand der Bilder sehen kann, handelt es sich hierbei um eine totale Koaleszenz des Tropfens mit dem Bad. Man kann aber auch sagen, dass die Koaleszenz beinahe partiell ist, da ein Teil des Tropfens versucht wieder von der Oberfläche weg zu springen, was jedoch von dem durch die Polymere in der Lösung hervorgerufenen Filament verhindert wird. Ein sehr ähnliches Ergebnis wurde im Jahr 2006 sowohl theoretisch [87] als auch experimentell [74] für Tropfen einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit an einer Grenzfläche zwischen einem Öl und der nicht-Newtonschen Flüssigkeit gefunden.

8.4.2 Hüpfende Tropfen

Der auf dem Schüttler montierte Behälter wird mit einer hochviskosen Flüssigkeit (Dow Corning Fluid 200, $\nu=1000\text{cSt}$) gefüllt; dies ist das so genannte Bad. Dieses Bad wird mit dem Schüttler in vertikale Oszillationen versetzt. Man stellt eine feste Frequenz und eine hohe Beschleunigung, die allerdings noch unterhalb der Faraday-Instabilitätsschwelle liegt, ein. Dann wird ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf die Badoberfläche gesetzt. Dabei muss die Viskosität der Tropfenflüssigkeit kleiner sein als die der Badflüssigkeit. Erst wenn der Tropfen länger als eine Minute auf dem Bad hüpfet, wird definiert: er hüpfet wirklich bei dieser Beschleunigung. Danach verringert man die Beschleunigung und versucht es wieder. Die Beschleunigung, bei der der Tropfen im Bad versinkt, ist die so genannte kritische Beschleunigung oder auch Grenzbeschleunigung. Da man das Einsinken des Tropfens mit bloßem Auge sehen kann, benötigt man bei dieser Art von Messungen keine Kamera. Wenn der Tropfen im ersten Schritt der Prozedur nicht länger als eine Minute auf dem Bad hüpfet, muss man eine höhere Beschleunigung als Startpunkt nutzen. Um eine bessere Statistik zu erhalten, führt man die Messung an zehn bis zwanzig Tropfen parallel durch. Die kritische Beschleunigung ist die Beschleunigung, bei der die meisten Tropfen einsinken. Nachdem man die kritische Beschleunigung bei dieser Frequenz als Datenpunkt aufgenommen hat, stellt man eine neue Frequenz ein und

wiederholt die gesamte Prozedur.

Eine andere Möglichkeit die kritische Beschleunigung zu ermitteln besteht darin, bei fester Frequenz mit einer relativ niedrigen Beschleunigung zu beginnen, bei der der Tropfen noch nicht hüpf. Nachdem der Tropfen nun im Flüssigkeitsbad versunken ist, erhöht man die Beschleunigung etwas und setzt einen neuen Tropfen auf die Badoberfläche. Dies wiederholt man so lange, bis man die kritische Beschleunigung erreicht hat. Diese zweite Möglichkeit ist allerdings komplizierter und kostet sowohl mehr Zeit als auch mehr Lösung, da in jedem Schritt ein neuer Tropfen auf das Bad gesetzt werden muss. Im Folgenden wird die erste Art der Messung „abwärts“ genannt, die zweite „aufwärts“.

Neben der Grenzbeschleunigung sind auch die Form des Tropfens während des Hüpfens und seine Sprunghöhe von Interesse. Um das gesamte Sprungverhalten des Tropfens beobachten und untersuchen zu können, benötigt man die Hochgeschwindigkeitskamera mit den oben beschriebenen Konfigurationen.

Die Messungen wurden an mehreren Newtonschen und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten in einem Frequenzbereich von 25Hz bis 100Hz und etwas darüber durchgeführt. Wasser wurde mit beiden oben erklärten Verfahren auch von Stéphane Dorbolo bis ungefähr 300Hz gemessen.

Substanzen	ρ	σ	η	ν	η/σ
300ppm PEO in H ₂ O	1000	60,96	1,3	1,30	0,021
100ppm PEO in H ₂ O	1000	61,54	1,1	1,10	0,018
20ppm PEO in H ₂ O	1000	62,7	1	1,00	0,016
H ₂ O	1000	72,7	1	1,00	0,014
300ppm PEO in 60/40 Glyzerin/H ₂ O	1153,7	53,74	13	11,27	0,242
300ppm PAAA in 80/20 Glyzerin/H ₂ O	1210,9	65,24	68	56,16	1,042
60/40 Glyzerin/H ₂ O	1153	65,29	10,681	9,26	0,164
80/20 Glyzerin/H ₂ O	1208,5	62,88	59,9	49,64	0,954
0,4mM Triton X-100 in H ₂ O	1000	26,83	1	1,00	0,037
300ppm PAAA in H ₂ O	1000	69,95	1,4	1,40	0,020
300ppm PAAA in 60/40 Glyzerin/H ₂ O	1158,2	65,45	14	12,09	0,214
1500ppm PAAA in 60/40 Glyzerin/H ₂ O	1154,4	65,91	25	21,66	0,379
3000ppm PAAA in 60/40 Glyzerin/H ₂ O	1157,8	67,32	43	37,14	0,639

Tabelle 8.1: Zusammenstellung der intrinsischen Parameter der untersuchten Flüssigkeiten.

Tabelle 8.1 zeigt die untersuchten Flüssigkeiten sowie einige wichtige, charakteristische Flüssigkeitsparameter. Dabei sind ρ die Dichte (in kg/m^3), σ die Oberflächenspannung (in mN/m), η die dynamische Viskosität (in $mPas$), $\nu = \eta/\rho$ die kinematische Viskosität (in mm^2/s) und η/σ das Verhältnis von dynamischer Viskosität zu Oberflächenspannung (in s/m).

Aus diesen Messungen und den daraus resultierenden Plots (Abbildung 8.6) kann man neben der kritischen Beschleunigung bei einer bestimmten Frequenz auch die

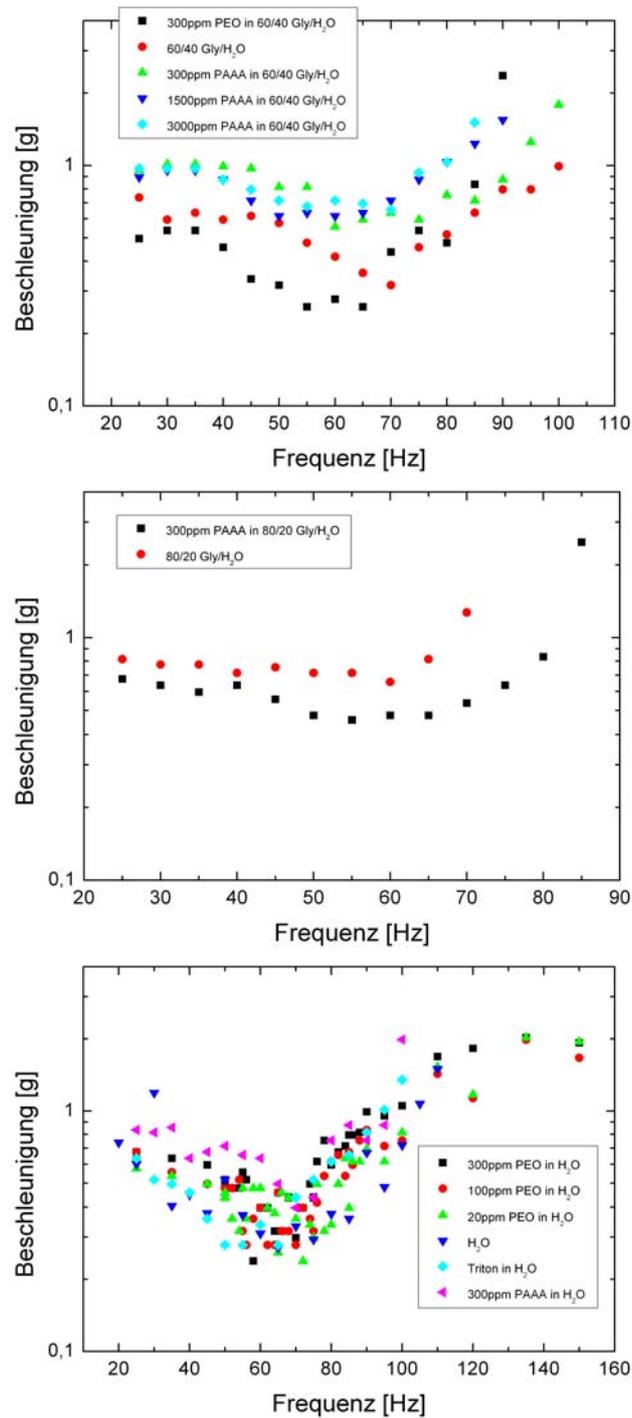


Abbildung 8.6: Grenzbeschleunigung gegen Frequenz - gezeigt sind die verschiedenen Kurven getrennt nach den unterschiedlichen Lösungsmitteln: 60/40 Glycerin/Wasser (oben), 80/20 Glycerin/Wasser (Mitte) und Wasser (unten).

Frequenz bestimmen, bei der die $\Gamma(f)$ -Kurve ihr Minimum hat. In Tabelle 8.2 ist dieses so genannte f_{min} (in Hz) zusammen mit der kritischen Beschleunigung Γ (in Einheiten der Erdbeschleunigung g) bei vier verschiedenen Frequenzen (25Hz, 50Hz, 75Hz, 100Hz) dargestellt.

Substanzen	f_{min}	Γ_{25Hz}	Γ_{50Hz}	Γ_{75Hz}	Γ_{100Hz}
300ppm PEO in H ₂ O	65	0,675	0,506	0,437	1,053
100ppm PEO in H ₂ O	67	0,675	0,477	0,318	0,755
20ppm PEO in H ₂ O	70	0,576	0,447	0,298	0,814
H ₂ O	72	0,602	0,516	0,293	0,720
300ppm PEO in 60/40 Glycerin/H ₂ O	60	0,497	0,318	0,536	—
300ppm PAAA in 80/20 Glycerin/H ₂ O	60	0,675	0,477	0,636	—
60/40 Glycerin/H ₂ O	70	0,735	0,576	0,457	0,993
80/20 Glycerin/H ₂ O	60	0,814	0,715	—	—
0,4mM Triton X-100 in H ₂ O	55	0,636	0,278	0,516	1,351
300ppm PAAA in H ₂ O	70	0,834	0,715	0,437	1,987
300ppm PAAA in 60/40 Glycerin/H ₂ O	65	0,953	0,814	0,596	1,787
1500ppm PAAA in 60/40 Glycerin/H ₂ O	62	0,894	0,616	0,874	—
3000ppm PAAA in 60/40 Glycerin/H ₂ O	57	0,973	0,715	0,933	—

Tabelle 8.2: Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve und kritische Beschleunigungen für die untersuchten Flüssigkeiten.

Vergleicht man die intrinsischen Flüssigkeitsparameter in Tabelle 8.1 mit den aus den Plots abgelesenen Größen in Tabelle 8.2, sieht man, dass f_{min} für Newtonsche Flüssigkeiten mit zunehmender Oberflächenspannung σ anwächst. Dies ist auch in Abbildung 8.7 dargestellt.

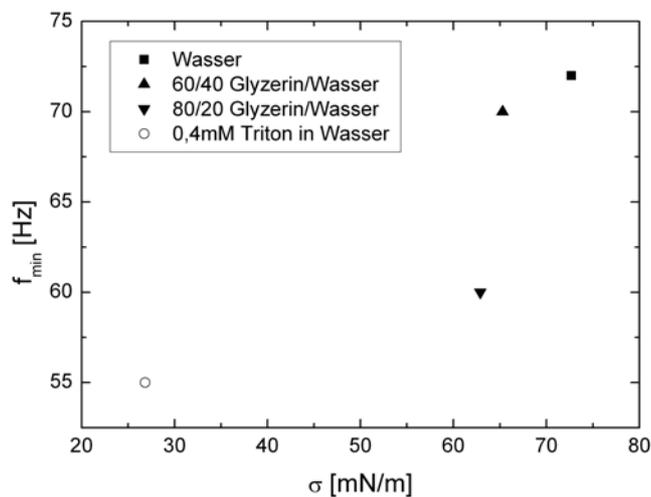


Abbildung 8.7: Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve f_{min} in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung σ für die untersuchten Newtonschen Flüssigkeiten.

Das heißt, dass das Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve nach links verschoben ist, wenn man für die Tropfen eine Flüssigkeit mit einer niedrigeren Oberflächenspannung nutzt. Ein anderer Effekt, den man bei Newtonschen Flüssigkeiten beobachten kann, ist, dass die kritische Beschleunigung Γ mit wachsender Viskosität zunimmt. Dabei spielt es keine Rolle, ob man die dynamische Viskosität η oder die kinematische Viskosität $\nu = \eta/\rho$ betrachtet, wie man Abbildung 8.8 entnehmen kann.

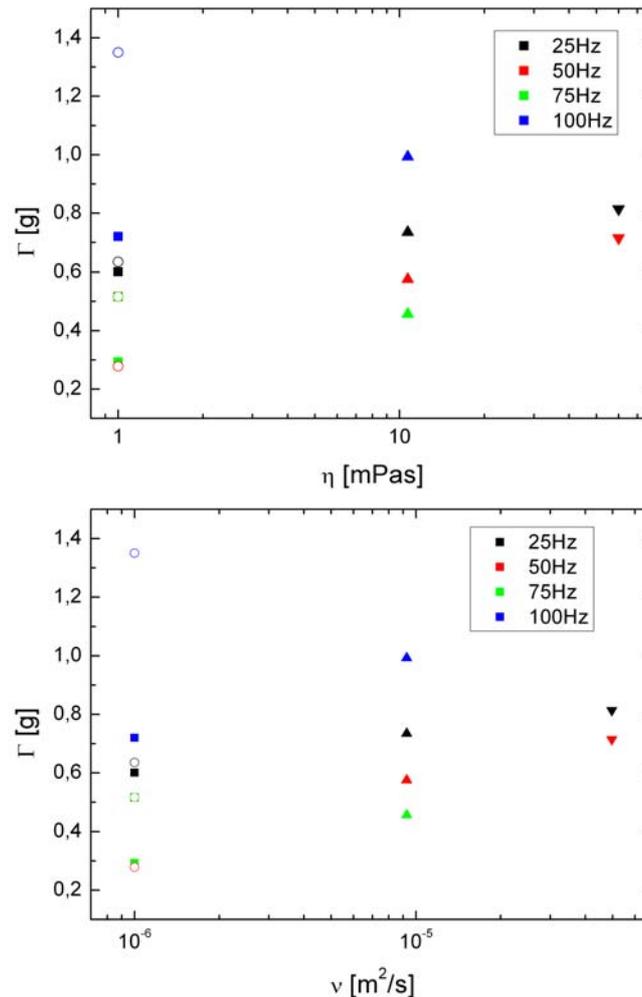


Abbildung 8.8: Kritische Beschleunigung Γ für vier verschiedene Frequenzen (25Hz, 50Hz, 75Hz, 100Hz) in Abhängigkeit von der dynamischen Viskosität (oben) und von der kinematischen Viskosität (unten). Die Kodierung der Symbolformen ist die gleiche wie in Abbildung 8.7.

Um zu zeigen, dass dies für die gesamte $\Gamma(f)$ -Kurve, also für alle Frequenzen, gilt, wurde Γ für vier verschiedene Frequenzen gegen die Viskositäten angetragen. Für die 75Hz- und die 100Hz-Kurve tritt eine Diskrepanz bei $\eta = 1 \text{ mPas}$ bzw. $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ auf (siehe Abbildung 8.8).

Wie man weiterhin in Abbildung 8.8 erkennen kann, weisen reines Wasser und die

Wasser-Triton-Mischung keine Viskositätsunterschiede auf, weder was die dynamische noch die kinematische Viskosität angeht. Um beide Flüssigkeiten voneinander unterscheiden zu können, wurde die kritische Beschleunigung Γ auch gegen das Verhältnis aus dynamischer Viskosität und Oberflächenspannung η/σ , aufgetragen (siehe Abbildung 8.9). Der Grund dafür ist, dass die Oberflächenspannung eine wichtige Größe bei dieser Untersuchung ist, wie man auch schon in Abbildung 8.7 sehen konnte, und dass sie der einzige Flüssigkeitsparameter ist, in dem sich Wasser und die Wasser-Triton-Mischung voneinander unterscheiden.

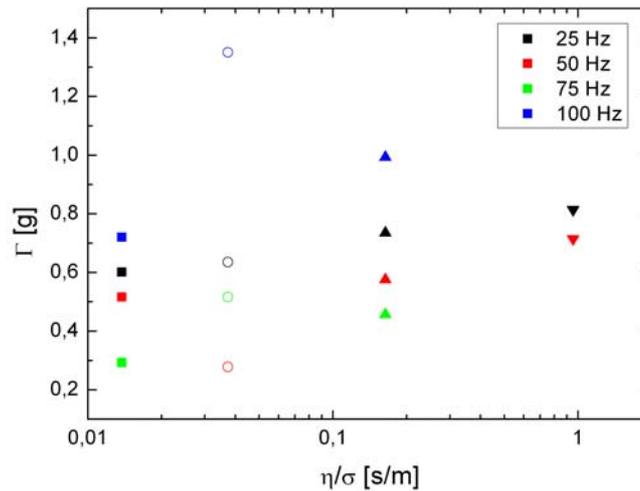


Abbildung 8.9: Kritische Beschleunigung Γ für vier verschiedene Frequenzen (25Hz, 50Hz, 75Hz, 100Hz) in Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen der Viskosität und der Oberflächenspannung der untersuchten Newtonschen Flüssigkeiten. Die Kodierung der Symbolformen ist die gleiche wie in Abbildung 8.7.

Hier sieht man, dass die oben beschriebene Diskrepanz (siehe Abbildung 8.8) von den Werten der Wasser-Triton-Mischung herrührt. Vernachlässigt man diese Werte (den Datenpunkt bei $\eta/\sigma = 0,037\text{s/m}$ in jeder Frequenzreihe), wächst Γ bei jeder einzelnen Frequenz, wenn η/σ zunimmt. Die „Triton-Diskrepanz“ ist ein Ergebnis der Tatsache, dass die $\Gamma(f)$ -Kurve der Wasser-Triton-Mischung ein anderes Verhalten zeigt: Das Minimum der Kurve liegt bei einer Frequenz von ungefähr 55Hz, wohingegen das Minimum der übrigen Kurven bei etwa 60 oder 70Hz liegt (vergleiche dazu Abbildung 8.7). Dies kann man auch in Abbildung 8.9 sehen; für die Wasser-Triton-Mischung nehmen die Werte für die kritische Beschleunigung Γ in der Reihenfolge 100Hz, 25Hz, 75Hz, 50Hz ab, wohingegen die Werte für 50Hz und 75Hz bei den anderen Lösungen genau vertauscht sind, was eine direkte Folge des Minimums der jeweiligen Kurven ist. Eine weitere Konsequenz dieses niedrigeren Wertes für f_{min} ist, dass Γ bei 100Hz im Vergleich zu den anderen Lösungen einen höheren Wert annimmt, da der Anstieg der $\Gamma(f)$ -Kurve bei einer niedrigeren Frequenz beginnt, was bei einer ähnlichen Steigung der Kurven höhere Beschleunigungswerte bei hohen Frequenzen zur Folge hat. Die Werte der kritischen Beschleunigung Γ

bei 25Hz zeigen ein streng monotonen Wachstum, weil diese Werte unabhängig vom weiteren Kurvenverlauf sind.

Bei den nicht-Newtonschen Flüssigkeiten muss man in diesem Zusammenhang die beiden benutzten Polymere voneinander unterscheiden, da Polyethylenoxid (PEO) und Polyacrylamidcoacrylsäure (PAAA) sehr verschieden sind. Wirft man auch hier einen näheren Blick auf das Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve, so stellt man fest, dass f_{min} für beide Polymere abnimmt (oder zumindest gleich bleibt), wenn die Konzentration c der Polymere erhöht wird (siehe Abbildung 8.10).

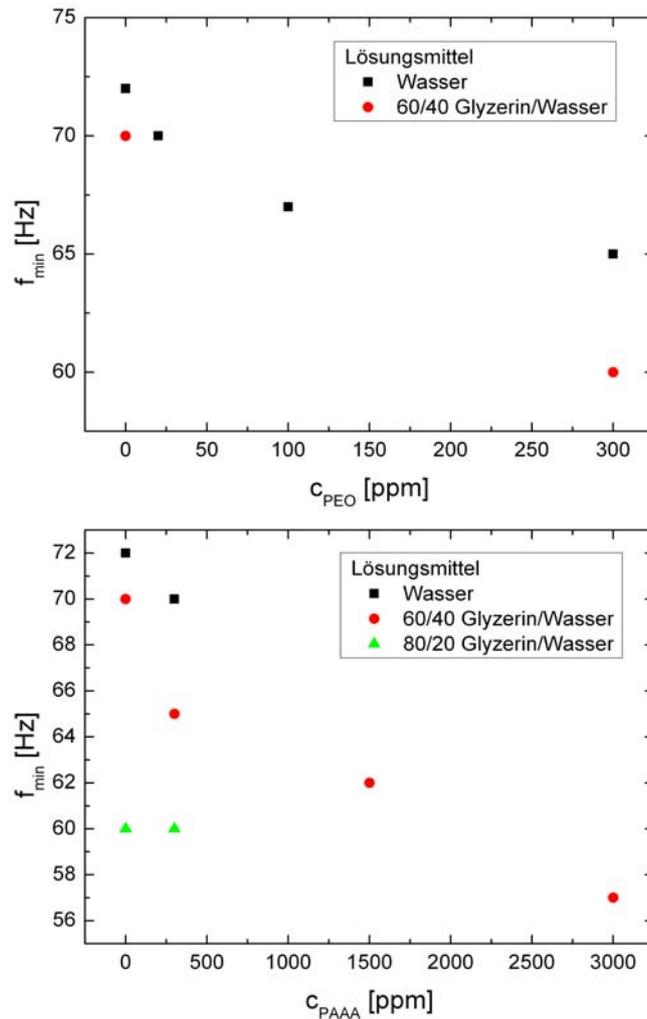


Abbildung 8.10: Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve f_{min} in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration c für PEO (oben) und PAAA (unten) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Genauer gesagt kann man natürlich nur diejenigen Daten vergleichen, bei denen die Polymerkonzentration sich ändert, während das Lösungsmittel gleich bleibt. Aber Abbildung 8.10 zeigt auch, dass f_{min} für eine bestimmte Polymerkonzentration c abnimmt, wenn man den Glycerinanteil der Glycerin/Wasser-Mischungen erhöht.

Eine Erhöhung des Glycerinanteils bedeutet, dass die Viskosität dieser Lösungen zu- und ihre Oberflächenspannung abnimmt. Senkt man also die Oberflächenspannung einer Lösung bei fester Polymerkonzentration, wird auch f_{min} kleiner, genauso wie bei den Newtonschen Flüssigkeiten. Variiert man nun die Polymerkonzentration c bei gleichbleibendem Lösungsmittel, sieht man, wie bereits erwähnt, dass f_{min} mit zunehmender Konzentration abnimmt (vergleiche Abbildung 8.10).

Vergleicht man diesen Effekt mit demjenigen, den man bei den Newtonschen Flüssigkeiten beobachtet hat, findet man für PEO eine gute Übereinstimmung, nicht jedoch für PAAA (siehe Abbildung 8.11).

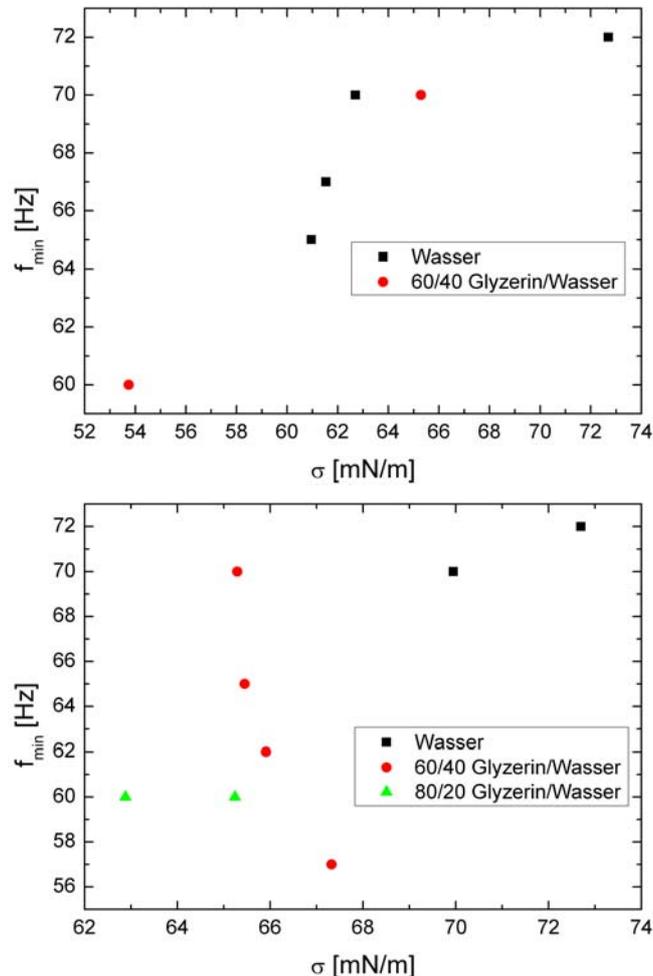


Abbildung 8.11: Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve f_{min} in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung σ für PEO (oben) und PAAA (unten) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Da PEO ein leicht oberflächenaktiver Stoff ist, wird die Oberflächenspannung einer PEO-Lösung gesenkt, wenn man die Konzentration dieses Polymers erhöht. Das heißt durch die Zugabe einer geringen Menge PEO werden die Oberflächenspannung σ und das Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve f_{min} kleiner. Für PAAA ist dies etwas anders:

Erhöht man die Konzentration dieses Polymers, führt dies zu einem leichten Anwachsen der Oberflächenspannung σ , aber dennoch zumeist zu einer Abnahme von f_{min} (siehe Abbildung 8.11).

Des Weiteren hängt das Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve auch von der Viskosität der Tropfenflüssigkeit ab, wie Abbildung 8.12 zeigt.

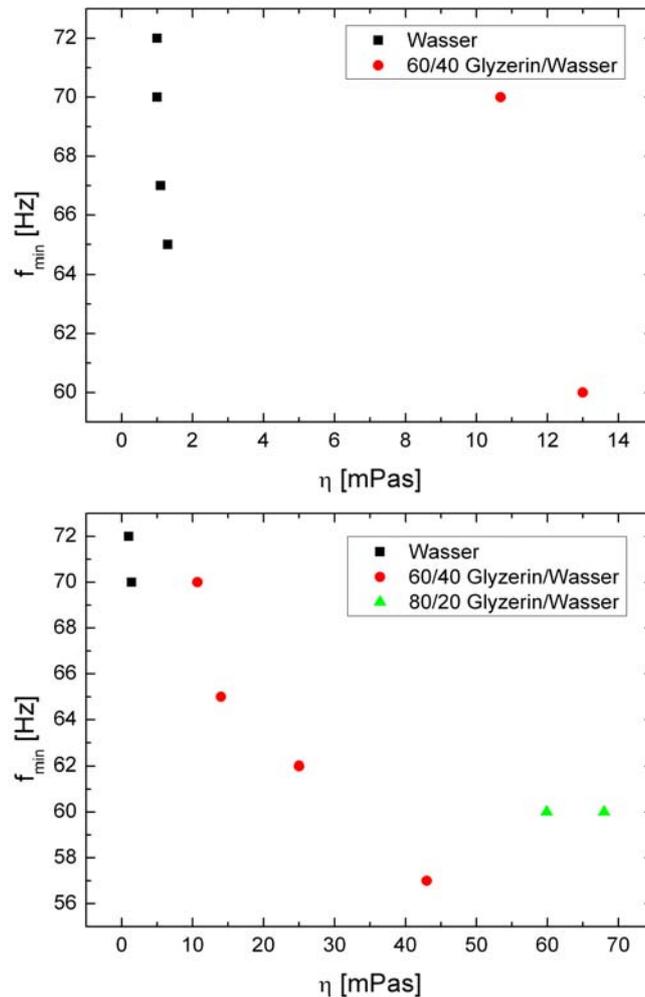


Abbildung 8.12: Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve f_{min} in Abhängigkeit von der Viskosität η für PEO (oben) und PAAA (unten) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Hier sieht man, dass f_{min} für beide untersuchten Polymere mit zunehmender Viskosität ebenfalls kleiner wird. Das heißt, dass sich das Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve für viskosere Flüssigkeiten nach links verschiebt.

Trägt man nun noch f_{min} gegen das Verhältnis aus der Viskosität und der Oberflächenspannung an, so sieht man, dass auch hierfür die Werte von f_{min} mit wachsendem η/σ abnehmen (siehe Abbildung 8.13). Dies trifft erneut sowohl für PEO als auch für PAAA zu. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den beiden vorangehenden,

stellt man fest, dass das für PEO zu erwarten war: Wenn die Viskosität ab- und die Oberflächenspannung zunimmt, dann wird auch das Verhältnis η/σ kleiner. Für PAAA ist dies nicht so offensichtlich; hier nehmen beide Flüssigkeitsparameter ab, und auch das Verhältnis wird kleiner. Der Viskositätseffekt ist also der dominierende.

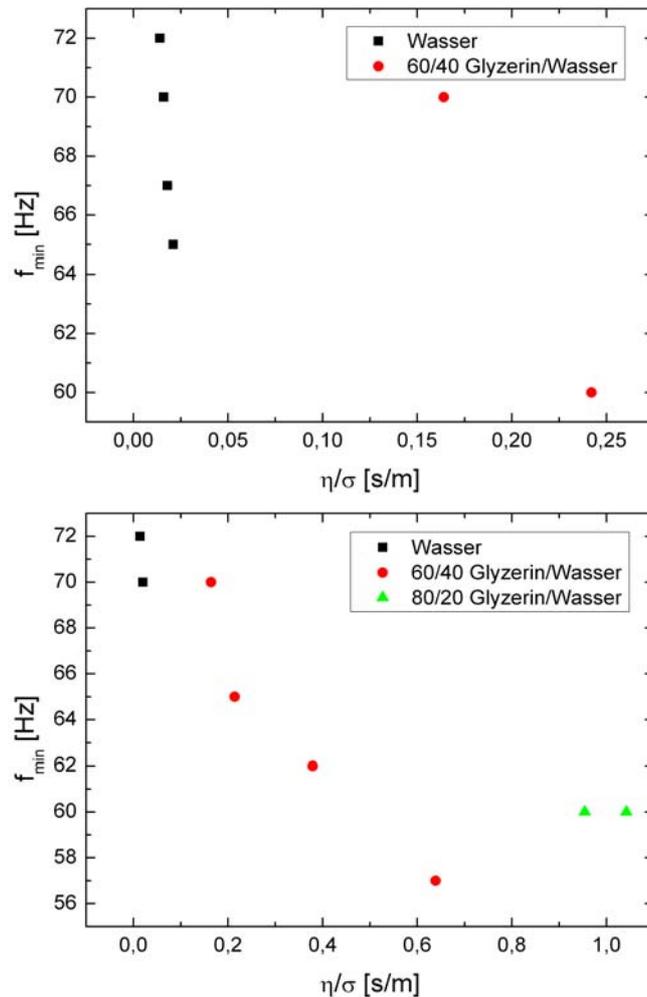


Abbildung 8.13: Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve f_{\min} in Abhängigkeit vom Verhältnis η/σ für PEO (oben) und PAAA (unten) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Darüber hinaus ist das Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve weniger stark ausgeprägt, wenn die Viskosität zunimmt. Für eine Glycerin-Wasser-Mischung mit 80% Glycerin verschwindet es fast ganz. Nachdem man 300ppm PAAA hinzufügt, taucht das Minimum aber wieder in der Messung auf (vergleiche Abbildung 8.6). Auch daran sieht man, wie groß der Einfluss der Polymere in Tropfen auf deren Verhalten während des Hüpfens ist.

Untersuchung der Sprunghöhe

Nicht nur die $\Gamma(f)$ -Kurven sind in diesem Zusammenhang von Interesse, sondern das komplette Verhalten der Tropfen während des gesamten Hüpfprozesses. Eines der Kriterien ist dabei die Sprunghöhe s der Tropfen. Daher wurden mehrere Newtonsche und nicht-Newtonsche Flüssigkeiten bei hohen Beschleunigungen gemessen. Um die Sprunghöhe der Tropfen bestimmen zu können, wurde zunächst eine hohe Beschleunigung (zwischen 2,5g und 5g) eingestellt, die zwar weit oberhalb der kritischen Beschleunigung Γ , jedoch noch deutlich unterhalb der Faraday Instabilität liegt. Dies ist nötig, um das Hüpfen der Tropfen genau beobachten zu können. Die Bilder wurden mit Hilfe der Hochgeschwindigkeitskamera mit 1000 Bildern pro Sekunde aufgenommen. Aus den Bildern kann man die Sprunghöhe der einzelnen Tropfen sehr leicht mittels eines selbst geschriebenen Algorithmus ermitteln. Die Sprunghöhe s ist dabei der Abstand zwischen dem (Massen-)Mittelpunkt des jeweiligen Tropfens und der Oberfläche des Bades (siehe Abbildung 8.14).

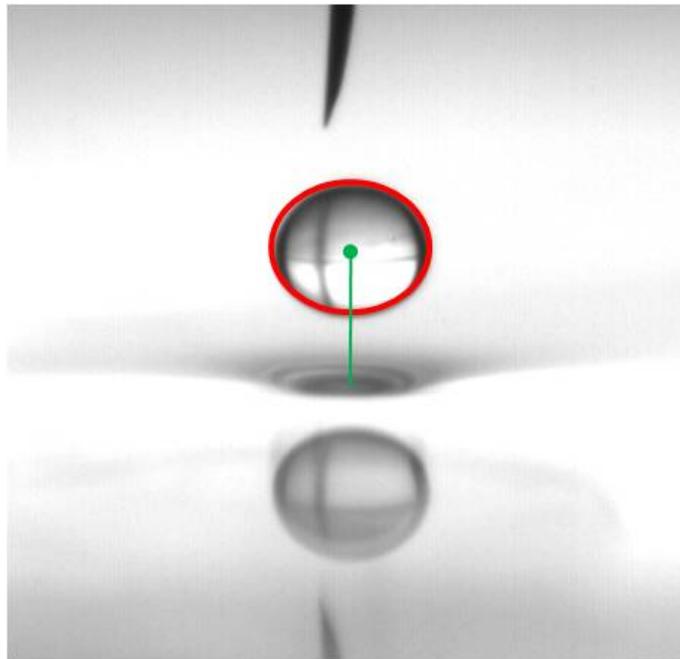


Abbildung 8.14: Bestimmung der Sprunghöhe s der Tropfen. Die rote Ellipse beschreibt die Projektion des Tropfens in die Bildebene. Der grüne Punkt kennzeichnet den (Massen-)Mittelpunkt der Ellipse. Die grüne Linie gibt den Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Ellipse und der Oberfläche des Bades an.

In Abbildung 8.15 sind exemplarisch die Ergebnisse für drei sehr unterschiedliche Flüssigkeiten (zwei Newtonsche, eine nicht-Newtonsche) bei drei unterschiedlichen Frequenzen zu sehen.

Abbildung 8.16 zeigt das zweite zentrale Moment ($\langle (s - \langle s \rangle)^2 \rangle$) der Sprunghöhen. Man erkennt hieran, dass die mittlere Abweichung vom Mittelwert bei 50Hz

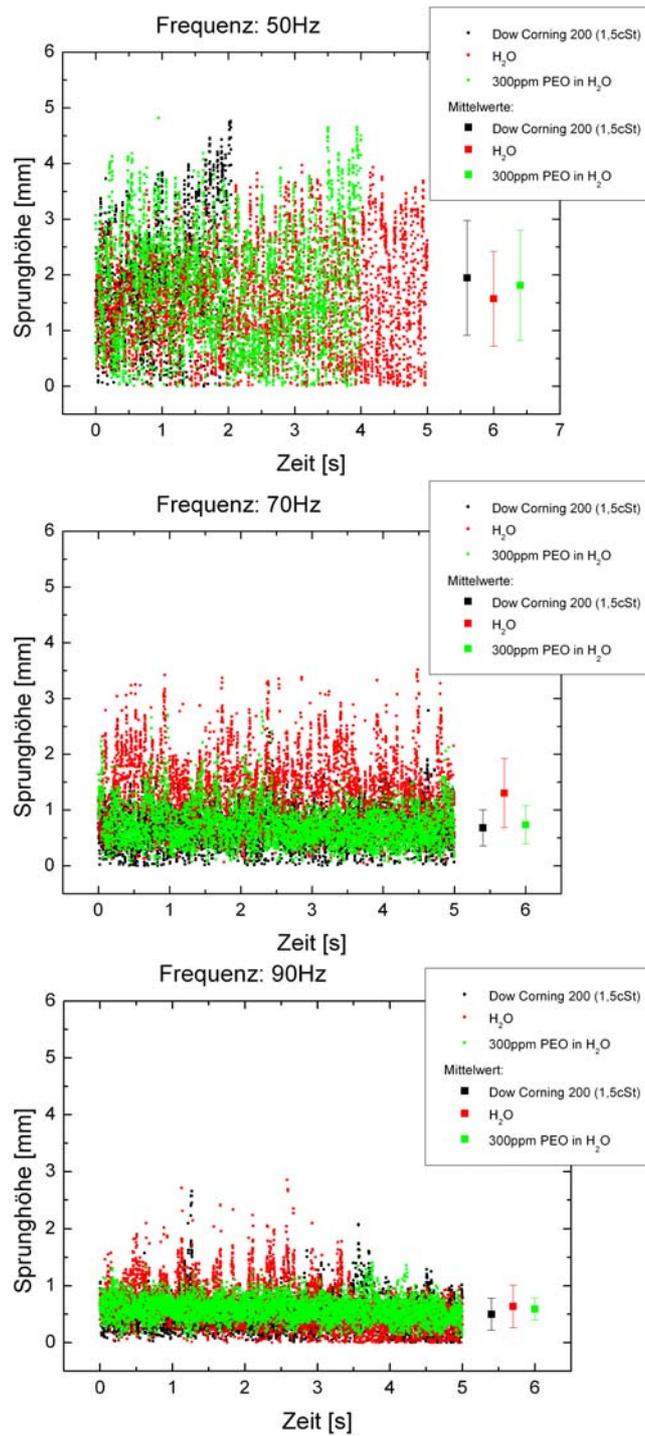


Abbildung 8.15: Sprunghöhe s der Tropfen, exemplarisch für drei verschiedene Flüssigkeiten (zwei Newtonsche, eine nicht-Newtonsche) bei drei unterschiedlichen Frequenzen: 50Hz (oben), 70Hz (Mitte), 90Hz (unten).

für alle drei Flüssigkeiten am größten ist und mit der Frequenz abfällt, und dass die Abweichungen für die PEO-Lösung am geringsten sind.

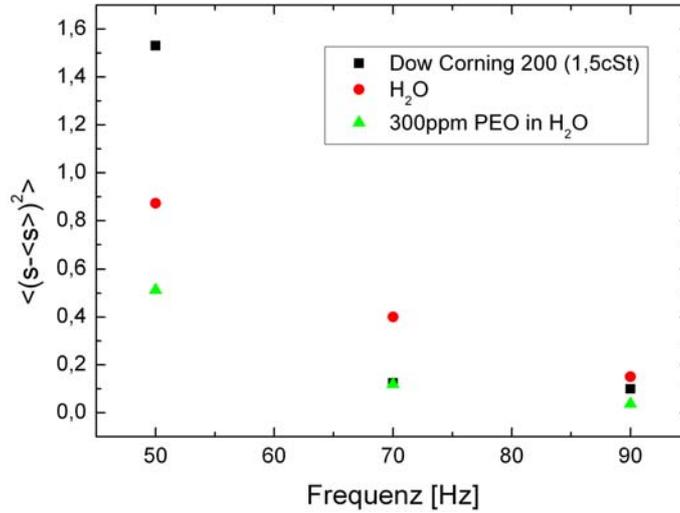


Abbildung 8.16: Zweites Moment der Sprunghöhe s für die drei Flüssigkeiten aus Abbildung 8.15 in Abhängigkeit von der Frequenz.

In Tabelle 8.3 sind die Ergebnisse der Messungen der Tropfensprunghöhe gezeigt. Wie schon in Abbildung 8.15 zu sehen, wurden auch hier die Daten bei diesen hohen Beschleunigungen gemittelt, um eine durchschnittliche Sprunghöhe zu erhalten. In Abbildung 8.17 sind alle diese durchschnittlichen Sprunghöhen gegen die Frequenz aufgetragen.

Offensichtlich nimmt die durchschnittliche Sprunghöhe mit steigender Frequenz ab. Dieses Verhalten ist ein Ergebnis des sinusförmigen Schüttelns des Bades. Die Bewegung des Bades kann durch

$$x(t) = x_0 \sin(\omega t) \quad (8.5)$$

beschrieben werden, wobei x_0 die Amplitude der Schwingung ist. Daraus folgt für die Beschleunigung:

$$\ddot{x}(t) = -x_0 \omega^2 \sin(\omega t) = -\ddot{x}_0 \sin(\omega t). \quad (8.6)$$

Die Amplitude der Schwingung ist also gegeben durch:

$$x_0 = \frac{\ddot{x}_0}{\omega^2}. \quad (8.7)$$

Das heißt, dass, wenn man die Frequenz erhöht, während man die Beschleunigung (mehr oder weniger) konstant hält, die Amplitude der Schwingung abnimmt. Dieses Verhalten kann auch für die hüpfenden Tropfen beobachtet werden. Das ist zwar eine sehr einfache Beschreibung, erklärt aber das Ergebnis sehr gut. Wie man

Substanz	f [Hz]	Γ [g]	$\langle s \rangle$ [mm]
Dow Corning 200 ($\nu = 1,5cSt$)	50	3,972	$1,947 \pm 1,029$
	70	4,965	$0,681 \pm 0,324$
	90	4,965	$0,500 \pm 0,283$
H ₂ O	50	3,972	$1,573 \pm 0,852$
	70	4,965	$1,305 \pm 0,620$
	90	4,965	$0,638 \pm 0,376$
300ppm PEO in H ₂ O	50	3,972	$1,813 \pm 0,988$
	70	4,965	$0,736 \pm 0,342$
	90	4,965	$0,592 \pm 0,191$
300ppm PAAA in 80/20 Glyzerin/H ₂ O	45	2,483	$0,545 \pm 0,216$
	60	2,483	$0,595 \pm 0,221$
300ppm PEO in 60/40 Glyzerin/H ₂ O	45	2,483	$1,510 \pm 0,661$
	60	2,483	$0,649 \pm 0,199$
0,4mM Triton X-100 in H ₂ O	40	3,972	$2,281 \pm 1,311$
	55	3,972	$1,173 \pm 0,605$
	70	3,972	$1,021 \pm 0,526$
3000ppm PAAA in 60/40 Glyzerin/H ₂ O	60	3,972	$0,904 \pm 0,475$
	70	3,972	$0,699 \pm 0,261$
1500ppm PAAA in 60/40 Glyzerin/H ₂ O	60	3,972	$0,979 \pm 0,401$
	70	3,972	$0,743 \pm 0,257$
300ppm PAAA in 60/40 Glyzerin/H ₂ O	60	3,972	$0,995 \pm 0,512$
	70	3,972	$0,764 \pm 0,375$
300ppm PAAA in H ₂ O	60	2,483	$0,746 \pm 0,365$
	70	2,483	$0,638 \pm 0,162$

Tabelle 8.3: Zusammenstellung der durchschnittlichen Sprunghöhen $\langle s \rangle$ der Tropfen.

in Abbildung 8.17 erkennen kann, sind die Fehlerbalken sehr groß, so dass es nur schwer möglich ist, etwas genaueres über das Verhalten der Flüssigkeiten bei einer bestimmten Frequenz zu sagen. Man kann jedoch wie schon weiter oben angedeutet größere Unterschiede zwischen Newtonschen und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten ausmachen. Wie man aber Abbildung 8.15 entnehmen kann, springen die Tropfen aus 300ppm PEO in Wasser für hohe Frequenzen (70Hz und 90Hz) nicht so hoch wie die Wassertropfen. Des Weiteren zeigen die PEO-Tropfen nicht so viele Ausreißer in der Sprunghöhe; das heißt die Tropfen springen viel gleichmäßiger als die Wassertropfen. Das wird auch durch Abbildung 8.16 verdeutlicht. Tauchen doch mal Ausreißer auf, werden diese bei hohen Frequenzen durch die Polymere sofort (innerhalb weniger Millisekunden) wieder weggedämpft. Bei niedrigen Frequenzen sieht man keinen Unterschied zwischen den PEO- und den Wassertropfen. Hier sind die Polymere noch nicht in der Lage den Tropfen zu stabilisieren. Dieser Effekt der Polymere liegt, wie gezeigt werden soll, an der erhöhten Dehnungsviskosität der

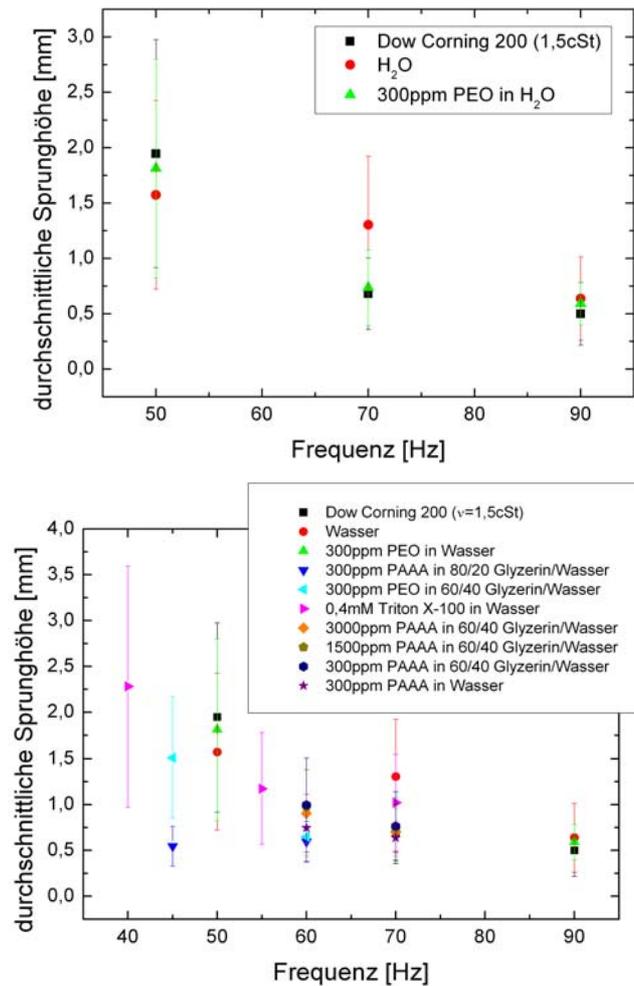


Abbildung 8.17: Vergleich der Sprunghöhen für die drei zuvor behandelten Flüssigkeiten (oben) und für alle benutzten Flüssigkeiten (unten).

Polymerlösungen.

Untersuchung der Tropfenform während des Hüpfens

Ein weiteres Kriterium, um den gesamten Hüpfprozess der Tropfen zu beschreiben, ist die Form der einzelnen Tropfen während des Hüpfens. Hierzu wird ein springender Wassertropfen mit einem Tropfen, der aus 300ppm PEO in Wasser besteht, verglichen. Beide wurden wieder einer hohen Beschleunigung ausgesetzt, um den Einfluss der Polymere auf die Tropfenform untersuchen zu können. Wie bereits im Zusammenhang mit der Sprunghöhe erwähnt, haben die Polymere eine stabilisierende Wirkung auf das Verhalten der Tropfen während des Hüpfens. Abbildung 8.15 zeigt, dass bei höheren Frequenzen zum einen die Sprunghöhe durch die Zugabe von Polymeren abnimmt und zum anderen die bei Wasser immer wieder in unregelmäßigen Abständen auftretenden höheren Sprünge unterdrückt werden. Ein genauerer

Blick auf die Bilder der Tropfen während des Hüpfens zeigt einen dritten Effekt: die Form der Tropfen bleibt stabil, wenn man Polymere zugibt. Wie man Abbildung 8.18 entnehmen kann, wird der Tropfen bei höheren Frequenzen (70Hz und 90Hz) nur gestreckt und gestaucht; zwischen diesen Zuständen nimmt er natürlich immer wieder eine Kugelform an.

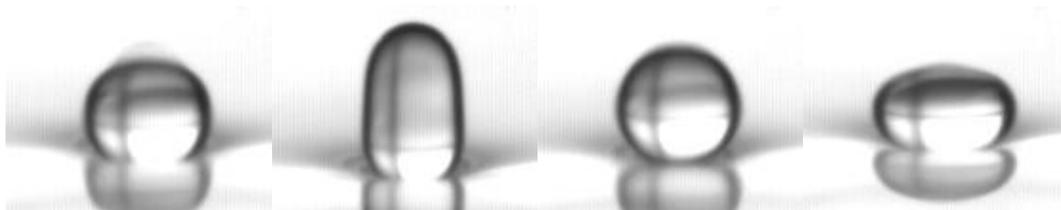


Abbildung 8.18: Bildserie, die die typische Entwicklung der Form eines Tropfens bestehend aus 300ppm PEO in Wasser während des Hüpfens bei einer Anregungsfrequenz von 90Hz zeigt - Kugel, gestreckter Ellipsoid, Kugel, gestauchter Ellipsoid (Zeit zwischen zwei Bildern: 3ms).

Diese Regelmäßigkeit wird während des Hüpfens sporadisch gestört, jedoch wirken die Polymere derart stabilisierend, dass der Tropfen innerhalb kürzester Zeit wieder zu dieser zurückkehrt. Man sieht also bei Tropfen aus Polymerlösungen nur eine leichte Formveränderung von der Kugel über einen gestreckten Ellipsoid wieder zu einer Kugel weiter zu einem gestauchten Ellipsoid und dann zurück zu einer Kugel (vergleiche Abbildung 8.18). Auch hier kann man wieder den stabilisierenden Effekt der Polymere beobachten, der ebenfalls von der erhöhten Dehnungviskosität der Polymerlösungen kommt.

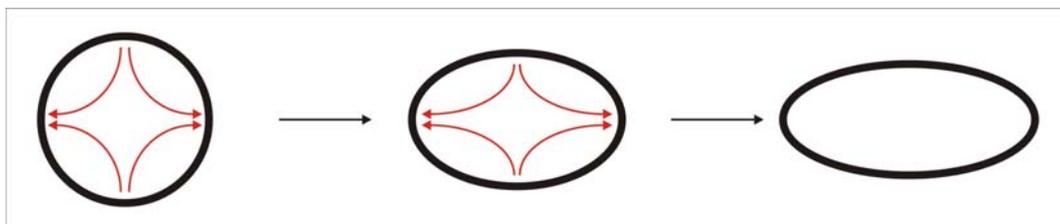


Abbildung 8.19: Skizze der Dehnungsströmung in einem hüpfenden Tropfen aufgrund seiner Formänderung.

In Abbildung 8.19 ist die Dehnungsströmung in einem hüpfenden Tropfen, die aufgrund seiner Formänderung entsteht, skizziert. Hier ist die Strömung nur für den Fall, dass die Form des Tropfens von einer Kugel zu einem gestauchten Ellipsoid übergeht, dargestellt (vergleiche den Übergang vom dritten zum vierten Bild in Abbildung 8.18). Da es sich hier um eine sehr einfache Strömung handelt, kann man sich leicht klar machen, wie sie für die anderen Formänderungen aussieht.

Im Gegensatz dazu zeigen Wassertropfen bei den gleichen Frequenzen (70Hz und

90Hz) Unregelmäßigkeiten während des Hüpfens. Auch bei diesen Tropfen sieht man kurzzeitig den Übergang zwischen den Grenzzuständen Kugel und gestrecktem bzw. gestauchtem Ellipsoid. Sobald diese Regelmäßigkeit aber gestört wird, kehrt der Tropfen entweder nicht wieder in diese zurück oder aber nur sehr viel später und auch nur kurzfristig, bevor sein Sprungverhalten erneut sehr unregelmäßig wird. In Abbildung 8.20 sind einige dieser Verformungen des Tropfens bei einer Frequenz von 90Hz zu sehen.

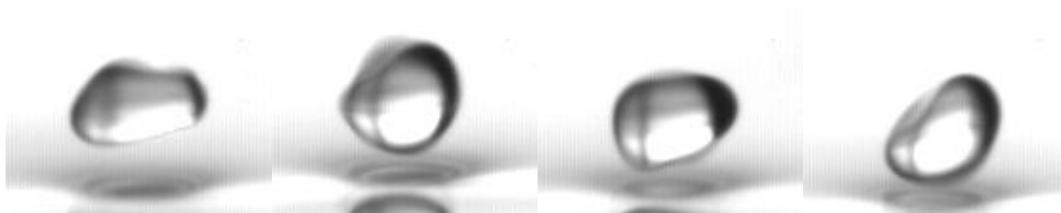


Abbildung 8.20: Zusammenstellung einiger Verformungen eines hüpfenden Wassertropfens bei 90Hz.

Diese Verformungen sorgen auch dafür, dass der Tropfen sich während des Hüpfens etwas zur Seite bewegt. Zumeist heben sich die Bewegungen nach rechts und nach links über die gesamte Zeitspanne des Hüpfens gegenseitig auf. Diese seitliche Bewegung kommt daher, dass der Tropfen aufgrund der Verformungen nicht einheitlich auf die Oberfläche trifft, was dazu führt, dass der Tropfen nicht senkrecht wieder hochspringt und nach dem Absprung weiterhin verformt ist.

Neben diesen Verformungen sieht man bei den Wassertropfen auch, dass sie um ihre eigene Achse rotieren. Manchmal geraten die Tropfen durch eine Überlagerung der beiden Bewegungen ins Taumeln („tumbling“-Bewegung). Ein Beispiel dafür ist in den Bildern von Abbildung 8.21 zu sehen.



Abbildung 8.21: Taumeln („tumbling“-Bewegung) eines hüpfenden Wassertropfens bei einer Anregungsfrequenz von 90Hz (Zeit zwischen zwei Bildern: 1ms).

Die Rotation erkennt man deutlich, wenn man den etwas dunkleren Rand (auf dem ersten Bild links oben) bei seiner Bewegung auf der Tropfenoberfläche im Laufe der Zeit beobachtet. Durch die ebenfalls klar zu sehende Verformung taumelt der Tropfen während des Hüpfens.

8.5 Erklärung der Ergebnisse

Um die Annahme zu unterstreichen, dass die Polymere für das im Vergleich zu Newtonschen Flüssigkeiten abweichende Verhalten nicht-Newtonscher Tropfen während

des Hüpfens verantwortlich sind, wird hier die Scherviskosität aller Lösungen (außer der Wasser-Triton-Mischung, die jedoch sehr ähnlich zu reinem Wasser sein sollte) mit der Dehnungsviskosität von 300ppm PEO in Wasser verglichen. Die Wahl dieser Lösung ist willkürlich und steht exemplarisch für die nicht-Newtonschen Flüssigkeiten. Die Daten der anderen Lösungen sind sehr ähnlich.

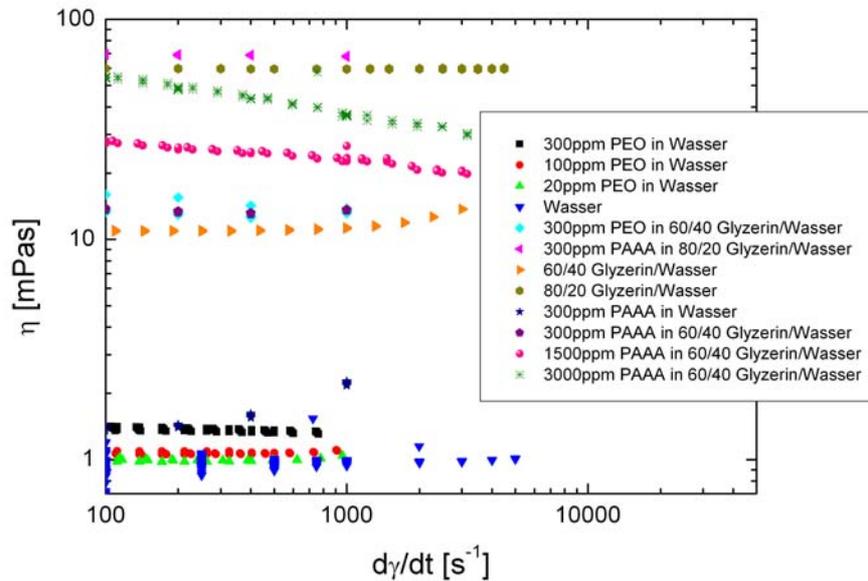


Abbildung 8.22: Scherviskosität der untersuchten Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Scherrate.

Abbildung 8.22 zeigt die Scherviskosität der untersuchten Lösungen in Abhängigkeit von der Scherrate. Die Viskositätsdaten wurden mit Hilfe einer Kegel-Platte-Geometrie in einem üblichen Rheometer (Haake MARS) gemessen. Aufbau und Funktionsweise dieses Rheometers sowie die Messmethode wurden ausführlich im Kapitel 4 beschrieben. Trägt man nun die Viskosität gegen die Scherrate an, sieht man, dass die Werte aller Lösungen bei hohen Scherraten konstant sind. Bei Newtonschen Flüssigkeiten wird dieser Wert in der Literatur oft einfach als die Viskosität der Flüssigkeit angegeben. Abbildung 8.22 zeigt weiterhin, dass die Viskositätswerte für die Polymerlösungen immer nur etwas oberhalb der des entsprechenden Newtonschen Lösungsmittels liegen. Allein die beiden Lösungen mit den höchsten Polymerkonzentrationen (1500ppm PAA in 60/40 Glycerin/Wasser und 3000ppm PAA in 60/40 Glycerin/Wasser) stellen hier eine Ausnahme dar, denn ihre Werte sind gegenüber denen des Lösungsmittels deutlich erhöht. Die Werte bei sehr niedrigen Scherraten muss man ignorieren, da das Rheometer hier nicht in der Lage ist, die Spannungen aufzulösen und somit die „richtigen“ Viskositätswerte zu liefern. Mit dieser Einschränkung sieht man, dass die Viskositäten aller Substanzen zwischen 1mPas und 70mPas (für 300ppm PEO in Wasser: $\eta \approx 1,3\text{mPas}$) liegt.

Vergleicht man nun diese Werte mit jenen der Dehnungsviskosität, die mit Hilfe von CaBER-Messungen oder in Tropfenabriss-Experimenten bestimmt werden, kann

man feststellen, dass die Dehnungsviskositäten ungefähr um einen Faktor tausend größer sind als die Scherviskositäten (siehe Abbildung 8.23).

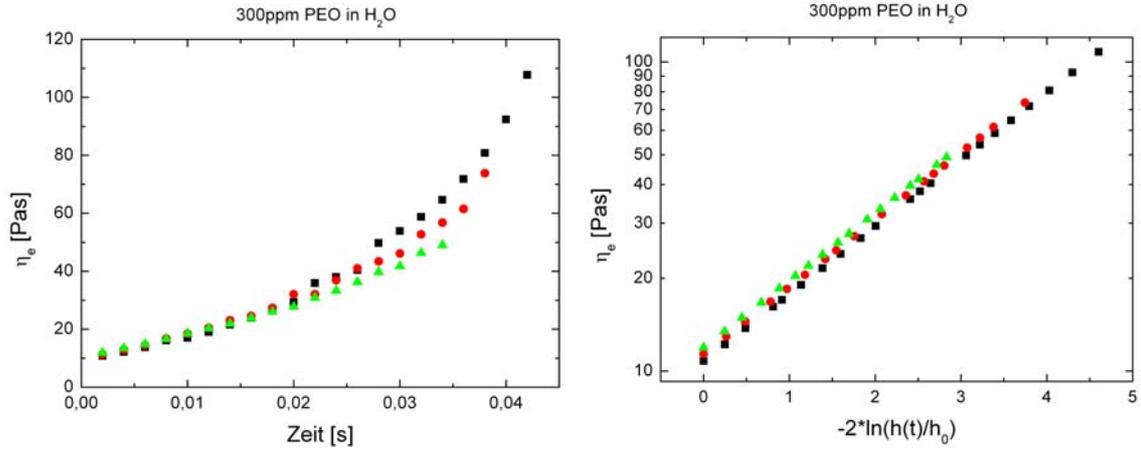


Abbildung 8.23: Dehnungsviskosität von 300ppm PEO in Wasser gemessen im CaBER in Abhängigkeit von der Zeit (links) bzw. vom „Hencky-Strain“ (rechts).

Die Dehnungsviskosität ist also aufgrund dieses Größenunterschieds die dominierende Viskosität in Experimenten, die einen hohen Dehnungsanteil besitzen. Beim Hüpfen werden die Tropfen regelmäßig gestreckt und gestaucht, was man an der Formänderung in Abbildung 8.18 deutlich sieht. Daraus resultiert eine Dehnungsströmung in dem Tropfen, der die Polymere in der Lösung beeinflusst. Dieser Einfluss auf die Polymere ist so groß, dass die Polymere stark gedehnt werden, wodurch sie der Strömung einen erhöhten Widerstand entgegensetzen, was wiederum eine hohe Dehnungsviskosität zur Folge hat. Die beeinflussende Wirkung der Formänderung auf die Polymere wird deutlich, wenn man Abbildung 8.24 betrachtet.

Hier ist die Dehnungsrate $d\varepsilon/dt$ in Abhängigkeit von der Zeit angetragen.

Die Dehnungsrate in einem Tropfen berechnet sich aus seiner Formänderung (zwischen zwei Bildern) während des Hüpfens:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -2 \frac{\partial_t H(t)}{H(t)}, \quad (8.8)$$

wobei $H(t)$ die Höhe des Tropfens ist (siehe Abbildung 8.25). Betrachtet man nur immer die Höhe zwischen zwei Bildern, reduziert sich dieser Ausdruck zu:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -2 \frac{H(t_1) - H(t_2)}{(t_1 - t_2)H(t_2)}; \quad (8.9)$$

dabei sind t_1 und t_2 die beiden Zeitpunkte der aufeinander folgenden Bilder.

Man sieht in Abbildung 8.24 und in Abbildung 8.26, dass die Dehnungsrate während des Hüpfens stark variiert, je nach der Änderung der Form des Tropfens zwischen

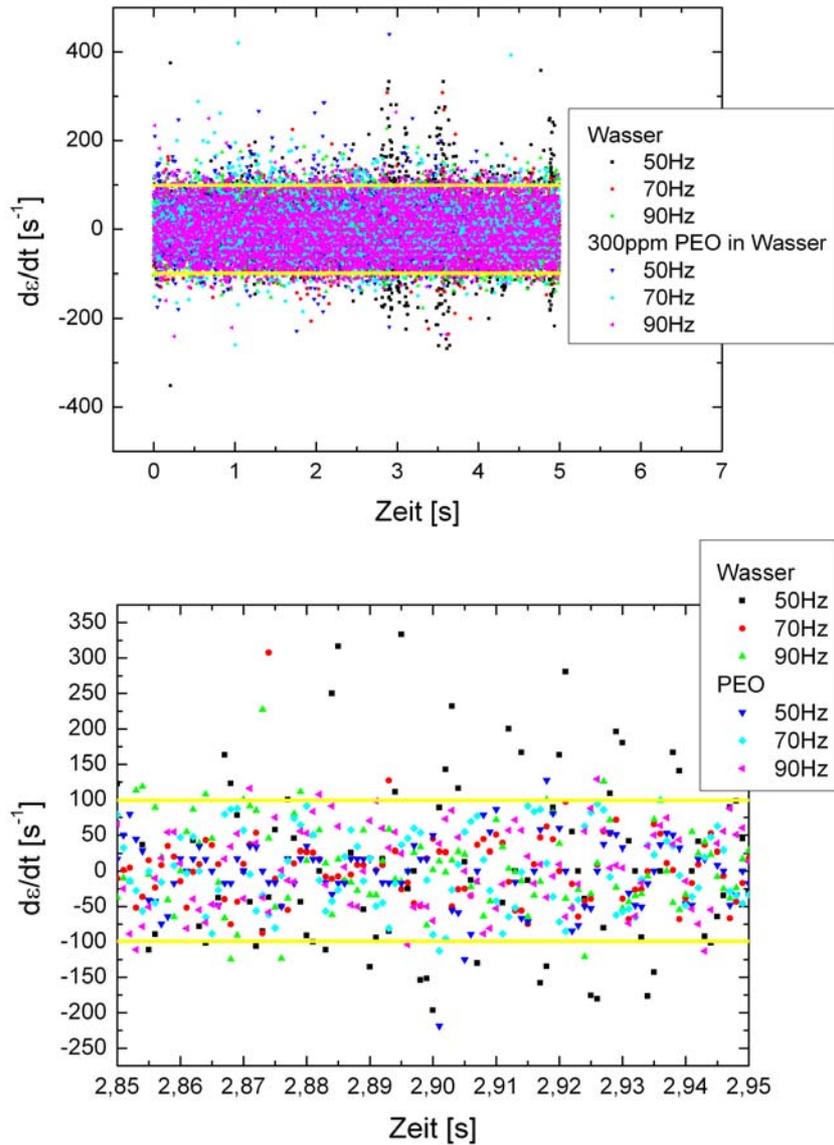


Abbildung 8.24: Oben: Berechnete Dehnungsrate für Wasser und 300ppm PEO in Wasser aus den Untersuchungen zur Tropfenform während des Hüpfens bei drei unterschiedlichen Frequenzen (50Hz, 70Hz und 90Hz). Die gelbe Linie kennzeichnet die Dehnungsrate aus einer CaBER-Messung an 300ppm PEO in Wasser. Unten: Ausschnitt für $2,85s \leq t \leq 2,95s$.

zwei Bildern. Die maximale Dehnungsrate in den Tropfen ist annähernd genauso groß wie in einem typischen Dehnungsexperiment. Dies zeigt die gelbe Linie, die die Dehnungsrate $\dot{\epsilon}_C$ einer CaBER-Messung an 300ppm PEO in Wasser kennzeichnet.

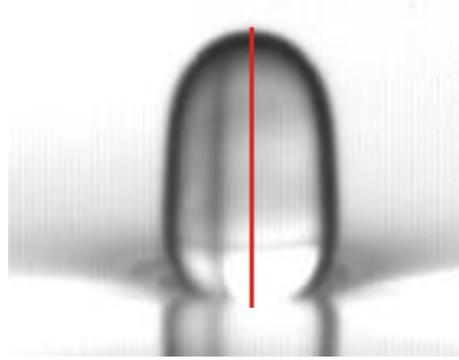


Abbildung 8.25: Definition der Tropfenhöhe $H(t)$ (rote Linie) am Beispiel eines gestreckten Tropfens.

Mit diesem Wert ist auch die Dehnungsrate in Abbildung 8.26 normiert:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{norm} = \frac{d\varepsilon(t)}{dt} / \dot{\varepsilon}_C. \quad (8.10)$$

Abbildung 8.26 verdeutlicht, dass für Wasser die relative Häufigkeit zu hohen Dehnungsraten hin abnimmt. Für die PEO-Lösung hingegen lässt sich diese Aussage nicht pauschalisieren. Hier verhält sich die Flüssigkeit für niedrige Frequenzen annähernd wie Wasser, jedoch verbreitert sich das Maximum der relativen Häufigkeit mit der Frequenz so weit, dass es bei 90Hz den gesamten Dehnungsratenbereich von 0s^{-1} bis $\dot{\varepsilon}_C$ abdeckt. Darüber hinaus sieht man in Abbildung 8.26, dass man für Wasser bei 50Hz oberhalb von $1,5 \cdot \dot{\varepsilon}_C$ noch eine nicht zu vernachlässigende Anzahl an Werten hat, die bei höheren Frequenzen sowie bei der PEO-Lösung nahezu komplett fehlen. Das sind größtenteils die Ausreißer, die man in Abbildung 8.24 vor allem zwischen ca. 3s und 4s sowie bei ca. 5s erkennen kann. Diese Unregelmäßigkeiten in der Dehnungsrate für Wasser resultieren aus den außergewöhnlichen Formveränderungen, die zuvor gezeigt wurden.

Dass man in Abbildung 8.26 unterhalb von $\dot{\varepsilon}_C$ bei niedrigen Frequenzen fast keinen Unterschied zwischen Newtonscher (Wasser) und nicht-Newtonscher (300ppm PEO in Wasser) Flüssigkeit sieht, liegt daran, dass die Polymere hier noch nicht in der Lage sind die Tropfen zu stabilisieren. Der Grund dafür ist, dass die Tropfen bei niedrigen Frequenzen nicht so stark gedehnt bzw. gestaucht werden wie bei höheren Frequenzen. Dadurch ist der Dehnungsanteil der Strömung kleiner, so dass der Einfluss der Polymere nicht groß genug ist, um die Tropfen zu stabilisieren. Außerdem werden die Tropfen aufgrund der größeren Sprunghöhe eher destabilisiert, vor allem was die Form angeht.

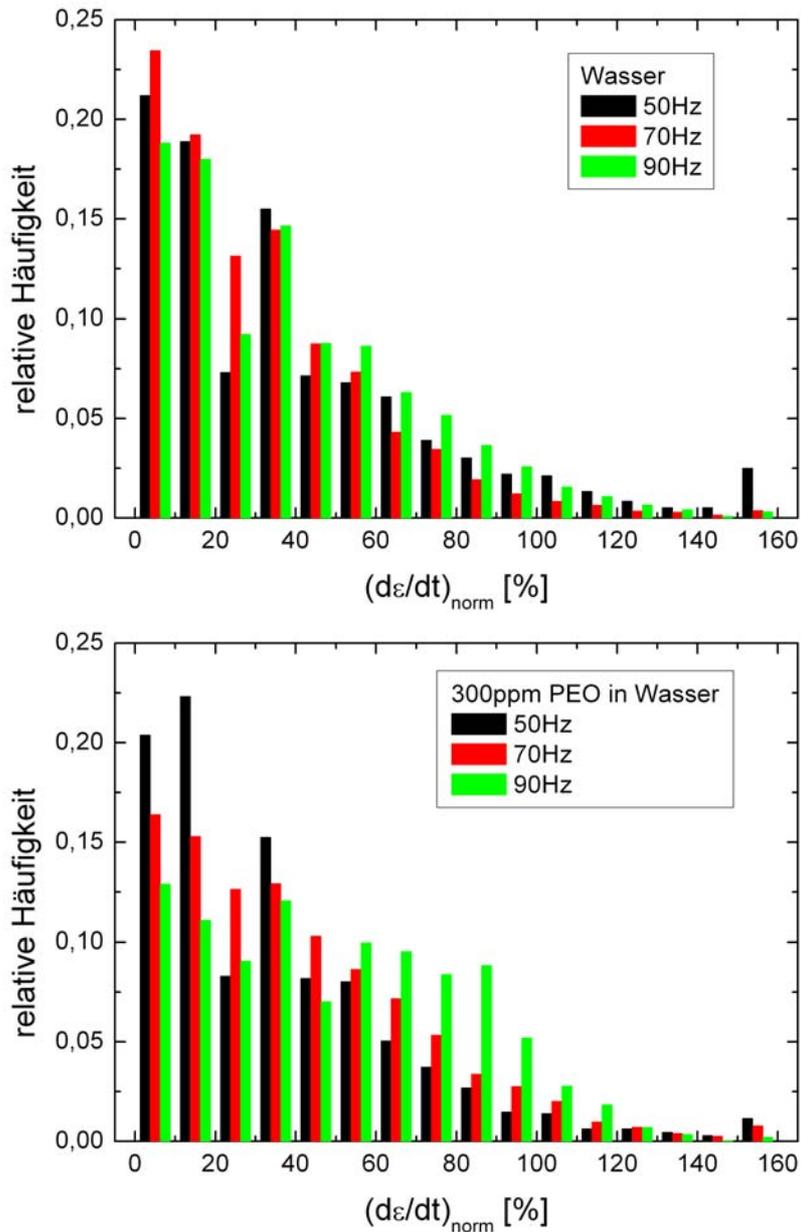


Abbildung 8.26: Statistik der Dehnungsraten für Wasser (oben) und 300ppm PEO in Wasser (unten). Aufgetragen ist die relative Häufigkeit der vorkommenden Dehnungsraten gegen die normierte Dehnungsrate $(d\varepsilon/dt)_{norm}$ (siehe Text). Alle Werte, die oberhalb von 150% liegen, sind in der letzten Säule zusammengefasst.

8.6 Diskussion

Bringt man Tropfen mit flüssigen Oberflächen in Kontakt, so können, je nachdem um welche Flüssigkeiten es sich handelt, und ob die Oberfläche bewegt oder in Ru-

he ist, verschiedene Effekte auftreten. Betrachtet man eine Newtonsche Flüssigkeit, deren Oberfläche ruht, und setzt man einen Tropfen der gleichen Flüssigkeit darauf, so stellt man fest, dass der Tropfen nach einem kurzen Moment an der Oberfläche einsinkt - er koalesziert mit der Badflüssigkeit. Der Grund für die minimale Zeitverzögerung bei der Koaleszenz ist der Luftfilm, der sich zwischen Tropfen und Bad befindet, und der eine endliche Zeit zum Entweichen benötigt. Die Koaleszenz kann bei Newtonschen Flüssigkeiten partiell sein (siehe Abbildung 8.1). Das heißt, dass nur ungefähr die Hälfte des Tropfens sich mit dem Bad verbindet, während der Rest sich von der Oberfläche löst und wieder hochspringt. Dies kann sich mehrere Male wiederholen und zu einer ganzen Koaleszenzkaskade führen [77].

Für Polymerlösungen lässt sich keine partielle Koaleszenz beobachten (siehe Abbildung 8.4 und Abbildung 8.5). Der Tropfen schnürt zwar ähnlich ein wie bei einer Newtonschen Flüssigkeit und versucht auch von der Oberfläche weg zu springen, bleibt aber durch eine Flüssigkeitsbrücke, die sich wie in den vorangegangenen Experimenten bei der Dehnung von Polymerlösungen aufgrund der erhöhten Dehnungviskosität bildet, mit dem Bad verbunden. Durch diese Brücke kann die Flüssigkeit aus dem Tropfen ausströmen, und der Tropfen wird auch wieder zurück zur Oberfläche gezogen. Was folgt, ist eine totale Koaleszenz. Den gesamten Prozess kann man entweder als verzögerte oder aber als fast partielle Koaleszenz bezeichnen.

Man kann die Koaleszenz eines Tropfens mit dem Bad auch komplett unterdrücken oder zumindest stark verzögern, indem man die Oberfläche vertikal oszilliert [80]. Wenn die Beschleunigung der Oszillation groß genug ist, hüpft der Tropfen auf dem Bad, wodurch der Luftfilm zwischen dem Tropfen und der Oberfläche ständig erneuert wird. Untersucht man die Frequenzabhängigkeit der Grenzbeschleunigung, so sieht man, dass die Kurven für Newtonsche und nicht-Newtonsche Flüssigkeiten qualitativ sehr ähnlich sind. Sie haben ein Minimum bei mittleren Frequenzen und wachsen für höhere Frequenz quadratisch an. Die genaue Position dieses Minimums hängt für Newtonsche Flüssigkeiten von der Oberflächenspannung ab. Je höher die Oberflächenspannung ist, desto weiter nach rechts, also hin zu größeren Frequenzen, verschiebt sich das Minimum. Für Polymerlösungen zeigt sich, dass f_{min} sowohl von der Oberflächenspannung als auch von der Viskosität abhängt. Hier verschiebt sich die Position des Minimums mit wachsender Polymerkonzentration nach links, also zu niedrigeren Frequenzen. Da PEO leicht oberflächenaktiv ist, heißt das aber, dass sich die PEO-Lösungen wie die Newtonschen Fluide verhalten, also dass f_{min} mit wachsender Oberflächenspannung zunimmt, während für die PAAA-Lösungen genau das Gegenteil gilt (siehe Abbildung 8.11). Trägt man f_{min} gegen die Viskosität der Flüssigkeit auf, so erhält man für die Polymerlösungen abfallende Kurven (siehe Abbildung 8.12). Das heißt, dass sich das Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve mit wachsender Viskosität nach links verschiebt. Dieser Viskositätseffekt ist verglichen mit dem, der durch die Oberflächenspannung hervorgerufen wird, größer, was man deutlich in Abbildung 8.13 sieht. Hier ist f_{min} gegen das Verhältnis aus Viskosität und Oberfläche aufgetragen. Die Kurvenverläufe sind qualitativ beinahe identisch zu denen im Plot davor; sowohl für PEO als auch für PAAA nimmt f_{min} ab, wenn das Verhältnis η/σ größer wird.

Für Newtonsche Flüssigkeiten findet man auch einen Zusammenhang zwischen der Grenzbeschleunigung und dem Verhältnis aus Viskosität und Oberflächenspannung. Mit zunehmender Werten für η/σ wächst auch im Allgemeinen die Beschleunigung (siehe Abbildung 8.9). Nur für die Wasser/Triton-Mischung tritt hier eine Diskrepanz auf, die mit der etwas anderen Form der $\Gamma(f)$ -Kurve dieser Flüssigkeit erklärt werden kann. Da das Minimum hier bei kleineren Frequenzwerten liegt, setzt das quadratische Wachstum bei einer kleineren Frequenz ein, was bei höheren Frequenzen auch zu höheren Beschleunigungswerten führt.

Darüber hinaus wird das Minimum bei Newtonschen Flüssigkeiten immer breiter und flacher, wenn man die Viskosität erhöht. Bei 80/20 Glycerin/Wasser ist es fast verschwunden. Setzt man dieser Lösung Polymere zu (zum Beispiel 300ppm PAAA), so taucht das Minimum wieder auf (siehe Abbildung 8.6).

Um den gesamten Prozess des Hüpfens charakterisieren zu können, analysiert man auch die Sprunghöhe sowie die Form der Tropfen. Bei beiden zeigen sich große Unterschiede zwischen Newtonschen Flüssigkeiten und Polymerlösungen.

Die Sprunghöhe nimmt für alle Flüssigkeiten mit wachsender Frequenz ab (siehe Abbildung 8.15 und Abbildung 8.17), was mit einem Blick auf Gleichung 8.7 klar ist, da die Amplitude der Schwingung bei einer Zunahme der Frequenz kleiner wird. Das überträgt sich direkt auf die Tropfen. Darüber hinaus zeigen die Tropfen aus Polymerlösungen eine vergleichsweise konstante, maximale Sprunghöhe, während für Newtonsche Flüssigkeiten immer wieder große Ausreißer auftreten. Vergleicht man zum Beispiel das zweite zentrale Moment der Sprunghöhe für Wasser und 300ppm PEO in Wasser, so sieht man, dass auch diese Werte mit zunehmender Frequenz abfallen, und dass die Werte für die Polymerlösung immer unter denen des Lösungsmittels liegen. Der Grund für die Konstanz des Maximums ist die hohe Dehnungsviskosität der Polymerlösungen, die die Tropfen stabilisiert. Diese spielt hier eine nicht zu vernachlässigende Rolle, da die Strömung in den Tropfen einen hohen Dehnungsanteil hat (siehe Abbildung 8.19). Die Dehnungsrate ist zum Teil sogar vergleichbar mit der, die sich in einem CaBER-Experiment an 300ppm PEO in Wasser einstellt (siehe Abbildung 8.24).

Die stabilisierende Wirkung der Polymere aufgrund der erhöhten Dehnungsviskosität der Lösung kann man auch bei der Tropfenform während des Hüpfens beobachten. Hier zeigt sich, dass die Tropfen, die aus Polymerlösungen bestehen, nur zwischen den beiden Extremen des gestauchten und gestreckten Ellipsoids über die Zwischenform der Kugel hin und her oszillieren (siehe Abbildung 8.18). Dagegen treten für die Newtonschen Flüssigkeiten sehr unregelmäßige Formen auf (siehe Abbildung 8.20 und Abbildung 8.21). Auch bei den Polymerlösungen können diese Unregelmäßigkeiten vorkommen; sie werden jedoch innerhalb kurzer Zeit durch die erhöhte Dehnungsviskosität weggedämpft.

8.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Verhalten von Tropfen, die man mit der ruhenden Oberfläche derselben Flüssigkeit oder aber mit der bewegten Oberfläche einer anderen Flüssigkeit in Kontakt bringt, untersucht. Dazu wurden sowohl Tropfen aus Newtonschen Flüssigkeiten als auch aus Polymerlösungen vorsichtig auf die entsprechende Flüssigkeitsoberfläche gesetzt.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, was bei dem Kontakt zwischen Tropfen und Bad passieren kann. Wenn ein Tropfen vorsichtig auf die ruhende Oberfläche derselben Flüssigkeit gesetzt wird, so koalesziert er mit dem Bad, nachdem eine kurze Zeit vergangen ist, in der der Luftfilm zwischen dem Tropfen und dem Bad entweicht. Dabei kann es bei Newtonschen Flüssigkeiten zu einer partiellen Koaleszenz kommen, nach der ungefähr die Hälfte des Tropfen wieder von der Oberfläche hochspringt, bevor er erneut mit dem Bad in Kontakt kommt; dies kann sich unter Umständen sogar mehrfach wiederholen. Hier wurde gezeigt, dass diese partielle Koaleszenz eines Tropfens mit einem Bad der gleichen Flüssigkeit für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten nicht möglich ist. Der Grund hierfür ist die stark erhöhte Dehnungsviskosität der verwendeten Polymerlösung. Diese führt dazu, dass sich wie in den Experimenten der vorangehenden Kapitel ein Faden zwischen dem Tropfen und dem Bad bildet, der beide miteinander verbindet. Dadurch kann sich der Tropfen zum einen nicht von der Oberfläche lösen, und zum anderen fließt die Flüssigkeit darüber in das Bad ab.

Man kann die Koaleszenz von Tropfen mit der Flüssigkeitsoberfläche verzögern oder sogar ganz unterdrücken, indem man das Bad vertikal oszilliert. Dadurch wird der Luftfilm, der sich zwischen Tropfen und Oberfläche befindet, ständig erneuert. Dies ist erst oberhalb einer bestimmten, von der Frequenz abhängigen Grenzbeschleunigung möglich. Die genaue Analyse dieser Frequenzabhängigkeit zeigt, dass sich die verwendeten Polymerlösungen qualitativ hierbei nur wenig von ihren Lösungsmitteln unterscheiden. Die Form der $\Gamma(f)$ -Kurve bleibt für alle untersuchten Flüssigkeiten annähernd die gleiche: sie hat ein Minimum bei mittleren Frequenzen (50-70Hz) und steigt danach bei höheren Frequenzen quadratisch an. Eine genauere Analyse der Newtonschen Flüssigkeiten zeigt, dass das Minimum der Kurve sich mit zunehmender Oberflächenspannung des Fluids nach rechts zu höheren Frequenzen verschiebt. Außerdem nimmt die kritische Beschleunigung mit wachsendem Verhältnis von Viskosität zu Oberflächenspannung im Allgemeinen zu. Für die Polymerlösungen ergibt sich hier ein anderes Bild: das Minimum der Kurve verschiebt sich mit zunehmender Polymerkonzentration nach links. Das bedeutet, dass sich die PEO-Lösungen hier prinzipiell wie das Lösungsmittel verhalten, nämlich dass f_{min} mit der Oberflächenspannung wächst, wohingegen für die PAAA-Lösungen genau der umgekehrte Effekt beobachtet werden kann. Trägt man f_{min} nun gegen die Viskosität auf, so sieht man für beide Polymere das gleiche Verhalten: das Kurvenminimum verschiebt sich mit wachsender Viskosität nach links. Den gleichen Kurvenverlauf erhält man, wenn man nun f_{min} gegen η/σ plottet. Auch hier verhalten sich beide Polymere identisch. Das heißt, dass der Effekt, der von der Viskosität herrührt, größer ist als der durch die

Oberflächenspannung erzeugte.

Um das Verhalten der hüpfenden Tropfen komplett zu analysieren und zu charakterisieren, wurde darüber hinaus die Sprunghöhe der Tropfen untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Sprunghöhe mit zunehmender Frequenz abnimmt. Außerdem stabilisiert die Zugabe von Polymeren zu einer Newtonschen Flüssigkeit die Tropfen dahingehend, dass ihre Sprunghöhe im Laufe der Zeit mehr oder weniger konstant bleibt, während es bei den Newtonschen Flüssigkeiten immer wieder zu höheren Sprüngen kommt. Einen ähnlichen Effekt kann man auch bei der Tropfenform beobachten: Hier zeigt zum Beispiel Wasser sehr unregelmäßige Formen, während ein Tropfen aus einer wässrigen PEO-Lösung sehr regelmäßig zwischen Kugel und gestrecktem bzw. gestauchtem Ellipsoid hin und her oszilliert. Die Polymere stabilisieren dabei die Form. Der Grund für beide Effekte ist, dass in dem Tropfen eine Dehnungsströmung auftritt, die dafür sorgt, dass die Dehnungviskosität der Polymerlösung stark erhöht wird. Somit beobachtet man hier (zumindest bei höheren Frequenzen) keine Ausreißer in der Sprunghöhe und auch eine stabile Form des Tropfens während des Hüpfens.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit wurden verdünnte oder halbverdünnte Polymerlösungen mit Wasser oder Glycerin-Wasser-Mischungen als Lösungsmittel untersucht. Diese wurden in einem Capillary Breakup Extensional Rheometer (CaBER) einer Dehnungsströmung ausgesetzt. Das CaBER-Experiment besteht aus zwei zylindrischen Edelstahl-Platten mit einem Durchmesser von 2mm. Zwischen die beiden Platten wird ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit gegeben. Danach wird die obere Platte mittels eines Linearmotors nach oben gezogen. Dadurch bildet sich eine Flüssigkeitsbrücke zwischen den beiden Platten aus, die im Laufe der Zeit exponentiell ausdünnt. In diesem exponentiellen Bereich werden die Polymere, die zu Beginn der Dehnung bereits orientiert und vorgestreckt wurden, weiter gestreckt („Coil-Stretch-Transition“); hier kann man die Dehnungviskosität η_e gemäß Gleichung 2.62 berechnen.

Alle Messungen werden mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen.

Üblicherweise wird zur Charakterisierung von flüssigen Proben ein Rheometer benutzt. Mit diesem kann man allerdings in aller Regel nur die Schereigenschaften einer Flüssigkeit messen. Aufgrund der Wichtigkeit der Dehnungsströmung bei der wissenschaftlichen Erforschung und industriellen Verarbeitung von Polymerlösungen wurden diese in der hier vorliegenden Arbeit in Scher- und Dehnungsströmungen untersucht, um die unterschiedlichen Eigenschaften vergleichen zu können. Die Scherströmung wird in einer Kegel-Platte-Geometrie eines Rheometers erzeugt; als Dehnungsströmung wird, wie oben erwähnt, das kapillare Einschnüren eines Filaments, das von den Polymerlösungen im CaBER-Experiment gebildet wird, benutzt. Dabei werden die Relaxationszeit und die Dehnungviskosität, die mit Hilfe des CaBER-Experiments bestimmt werden, mit der ersten Normalspannungsdifferenz und der Relaxationszeit, die mit Hilfe des Rheometer gemessen werden, verglichen. All diese vier Kenngrößen hängen von den verschiedenen Flüssigkeitsparametern - der Viskosität der Polymerlösung, der Polymerkonzentration in der Lösung und dem Molekulargewicht der Polymere - sowie der Scherrate (in den Scherströmungsmessungen) ab. Der erste Normalspannungskoeffizient hängt dabei quadratisch von der im CaBER gemessenen Relaxationszeit ab, was anhand eines einfachen Modells erklärt wurde.

Wenn die Polymere in der Dehnungsströmung vollkommen gestreckt sind, geht das exponentielle Einschnüren des Filaments in ein lineares Einschnüren über; das Verhalten ist jetzt das einer Newtonschen Flüssigkeit, jedoch mit einer stark erhöhten

Viskosität im Vergleich zur ursprünglichen Viskosität der Lösung. Erst jetzt können Instabilitäten auftreten: die Rayleigh-Plateau Instabilität, die zu Ondulationen auf dem zylinderförmigen Filament und schließlich zu einer „beads-on-a-string“-Struktur führt, und eine pulsierende Instabilität an den Endkappen des Filaments, die mit Instabilitäten im Strömungsprofil einhergeht.

Auf dem Filament bilden sich sowohl einzelne Tropfen als auch ein Kollektiv mehrerer Tropfen; die einzelnen kann man anhand ihrer Position auf dem Filament wiederum voneinander unterscheiden. Während man das Profil der einzelnen Tropfen durch eine Gaußfunktion beschreiben kann, aus der man die Amplitude erhält, ist es für die „beads-on-a-string“-Struktur sinnvoller, sie mit einer Sinuswelle anzufitten, die neben der Amplitude auch direkt die Wellenlänge liefert. Es zeigt sich, dass das Wachstum der Tropfen am unteren Rand und in der Mitte des Filaments hauptsächlich durch einen Pumpmechanismus, der durch das Ausdünnen der Flüssigkeitsbrücke entsteht, gesteuert wird. Nur ganz zu Beginn nimmt der Radius der Tropfen exponentiell zu. Die einzelnen Tropfen am oberen Rand sowie die eigentliche „beads-on-a-string“-Struktur hingegen wachsen über einen langen Zeitraum exponentiell an. Diese Differenzen im Wachstum führen auch dazu, dass die Geschwindigkeiten, mit der die verschiedenen Tropfen an Größe gewinnen, sehr unterschiedlich sind. Darüber hinaus liegt das Verhältnis zwischen der Wellenlänge der Struktur und dem Filamentradius über dem von Rayleigh vorhergesagten Wert von 9.

Um nun das Strömungsprofil des sich verjüngenden Filaments charakterisieren zu können, wurde es mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen untersucht. Dazu wurde der Polymerlösung fluoreszierende Teilchen, deren Größe im μm -Bereich liegt, hinzugefügt; diese werden mit einem grünen Laser zur Fluoreszenz angeregt. Um nur das Fluoreszenzsignal zu detektieren, wird vor die Kamera ein Filter gesetzt, der das Laserlicht herausfiltert. Die Auswertung der Daten erfolgt mit „Particle Image Velocimetry“ (PIV) oder „Particle Tracking Velocimetry“ (PTV). Dabei werden entweder aufeinander folgende Bilder miteinander korreliert, um die Bewegung der Teilchen im Laufe der Zeit nachvollziehen zu können (PIV), oder die Teilchen werden direkt von Bild zu Bild verfolgt und ihre Trajektorie bestimmt (PTV).

Da die Teilchenzahl in einem ausdünnenden Filament im Laufe der Zeit geringer wird, müssen zu Beginn der Messung sehr viele Teilchen darin sein, damit auch noch kurz vor dem Abriss des Fadens genügend Tracerpartikel vorhanden sind. Daher analysiert man das anfängliche Strömungsprofil mit PIV. Sobald man einzelne Teilchen voneinander unterscheiden kann, wodurch man deren Trajektorien bestimmen kann, ist eine Charakterisierung mit PTV möglich.

Mit Hilfe der PIV-Analyse erhält man für die axiale Geschwindigkeit v_z zu Beginn der Messung nur endliche Werte am Rand des Filaments, während die Flüssigkeit in der Mitte ruht. Das liegt daran, dass das Filament zu diesem Zeitpunkt noch nicht zylindrisch ist, was dazu führt, dass die Dehnung in der Mitte des Filaments größer ist als am Rand. Daher ist auch die Dehnungsviskosität in der Mitte am größten, wodurch die Flüssigkeit dort gebremst wird. Ist das Filament zylindrisch bildet sich

über den gesamten Filamentradius eine einheitliche axiale Geschwindigkeit aus. Die PIV-Analyse zeigt weiterhin, dass die radiale Geschwindigkeit v_r viel kleiner ist als die axiale. Die Werte sind so niedrig, dass sie im Rauschen untergehen. Deshalb empfiehlt sich hierfür eine Untersuchung mit PTV. Diese liefert einzelne Trajektorien, die allesamt das typische Profil einer Dehnungsströmung ($z \propto r^{-2}$) bestätigen.

Des Weiteren wird das „Hüpfverhalten“ von Tropfen aus Polymerlösungen untersucht, wenn man sie auf ein senkrecht geschütteltes Bad einer hochviskosen Flüssigkeit setzt. Die Messungen zeigen, dass sich durch das Hinzufügen von Polymeren zu Newtonschen Flüssigkeiten das Hüpfverhalten, das schon früher untersucht wurde, ändert. Dies gilt sowohl für die Form des Tropfens während des Hüpfens als auch für die Grenzbeschleunigung des geschüttelten Bades, oberhalb der die Tropfen hüpfen. Ein zweiter Gesichtspunkt dieser Untersuchung zielt auf das Koaleszenzverhalten der Tropfen mit dem Bad ab. Bei Newtonschen Flüssigkeiten kann entweder partielle oder vollständige Koaleszenz auftreten; dies hängt nur von vier dimensionslosen Parametern (Bond-Zahl, Ohnesorge-Zahlen für die Flüssigkeit und Luft, relativer Dichteunterschied zwischen der Flüssigkeit und Luft) ab. Für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten ist die Koaleszenz nur beinahe partiell, da die Elastizität der Polymerlösungen die Bildung eines so genannten Tochtertropfens verhindert; stattdessen entsteht wie in den Dehnungsexperimenten ein Filament zwischen Tropfen und Flüssigkeitsreservoir, welches beide „für immer“ miteinander verbindet.

Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur die flexiblen Polymere PEO und PAAm sowohl scher- als auch dehnungsrheometrisch charakterisiert. Die Abbildungen 5.3, 5.4 und 5.7 zeigen jedoch, dass auch bereits Messungen zu dem steifen Polymer Xanthan existieren. Da dieses Polymer jedoch nicht dem Oldroyd-B Modell sondern dem Modell der starren Hantel („rigid dumbbell“) gehorcht, war es bisher nicht möglich einen einfachen Zusammenhang zwischen den Ergebnissen aus Scher- und Dehnungsmessungen herzustellen.

Beim Wachstum der Tropfen auf dem Filament bleibt die Frage nach dem genauen Einfluss der Randinstabilität [32] auf die Bildung und das Wachstum des Tropfen am oberen Rand. Darüber hinaus sollte auch in weiteren Messungen geklärt werden, unter welchen Bedingungen der hier postulierte Pumpmechanismus stärker ist als die lineare Rayleigh-Plateau Instabilität oder umgekehrt. Dies könnte mit weiteren Messungen zur Untersuchung des Strömungsprofils in einem ausdünnenden Filament geklärt werden. Wenn man weiß, wie genau die Strömung aussieht, wenn sich die Tropfen bilden, kann man genauere Aussagen zu dem Bildungs- und Wachstumsmechanismus treffen.

Weiterhin kann man mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen auch einzelne Polymermoleküle in einem Dehnungsfluss untersuchen, indem man die fluoreszierenden Teilchen direkt an den Molekülen befestigt. Dadurch erhält man Angaben über die genaue Struktur der Polymere in der Strömung.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Rotierender Stab in einer Newtonschen Flüssigkeit (links) und in einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit (rechts). Bilder entnommen aus [2].	2
1.2	Verhalten einer Flüssigkeit beim Austritt aus einer schmalen Düse. Gezeigt sind eine Newtonsche Flüssigkeit (links) und eine nicht-Newtonsche Flüssigkeit (rechts). Bild entnommen aus [2].	3
1.3	„Tubeless siphon“-Effekt einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit. Bild entnommen aus [2].	3
1.4	Tautropfen auf einem Spinnennetz (Herbst 2009).	5
2.1	Skizze zum Spannungstensor: abgebildet sind die Komponenten τ'_{xx} , τ'_{yx} und τ'_{zx} , die alle auf die Fläche, deren Normale parallel zur x-Achse steht, wirken. τ'_{xx} ist eine Normalspannung; τ'_{yx} und τ'_{zx} sind Tangentialspannungen.	10
2.2	Modell der linearen Kette.	16
2.3	Elastische Hantel: zwei Kugeln, die über eine elastische Feder miteinander verbunden sind.	17
2.4	Maxwell Modell zur Beschreibung der linearen Viskoelastizität: Serienschaltung von linearer Feder (elastischer Festkörper) und Dämpfer (viskose Flüssigkeit).	18
2.5	Beispiel einer Polymerkette aus mehreren elastischen Hanteln.	22
2.6	Polymerkette im ruhenden Tropfen (links) und in der Dehnungsströmung eines ausdünnenden Filaments im CaBER (rechts).	25
2.7	Kapillares Einschnüren von 2000ppm Polyethylenoxid (PEO) in Wasser.	26
2.8	Zeitliche Entwicklung des Filamentdurchmessers einer Polymerlösung beim kapillaren Einschnüren am Beispiel von 1200ppm Polyacrylamid (PAAm) in Wasser.	28
2.9	Dehnung eines zylindrischen Flüssigkeitselements mit Spannungen; eingezeichnet sind auch die Normalspannungen in axialer Richtung (τ_{zz}) und in radialer Richtung (τ_{rr}).	30
2.10	Skizze zur Rayleigh-Plateau Instabilität. Links: Ungestörter, gerader Flüssigkeitszylinder. Rechts: Flüssigkeitszylinder mit wellenförmiger Störung.	32
2.11	Beispiel einer „beads-on-a-string“-Struktur beim kapillaren Einschnüren einer Polymerlösung (2000ppm PEO in Wasser).	37

2.12	Skizze zur Fluoreszenz. Ein Photon wird absorbiert, wodurch ein Elektron vom Grundzustand Z_0 in einen angeregten Zustand Z_2 angehoben wird. Danach fällt es in einen energieärmeren angeregten Zustand Z_1 . Dabei wird ein Photon emittiert, das eine größere Wellenlänge als das Ausgangsphoton hat.	38
2.13	Zwei einzeln belichtete Aufnahmen eines Drei-Teilchen-Systems. Die Zeit zwischen den beiden Aufnahmen beträgt Δt . Nimmt man eine gleichmäßige Bewegung zwischen den beiden Belichtungen an, so kann man die Geschwindigkeit des Systems nach Betrag und Richtung bestimmen.	40
4.1	CaBER (C apillary B reakup E xtensional R heometer). Links: Skizze mit Tropfen bzw. Flüssigkeitsbrücke zwischen den Platten. Rechts: Foto des Aufbaus (mit 20-fach Objektiv auf der linken Seite).	51
4.2	Funktionsweise unterschiedlicher Typen von Mikroskop-Objektiven. Links: Strahlengang der auf unendlich korrigierten Mikroskop-Objektive mit (unten) und ohne (oben) Filter. Rechts: Strahlengang nicht korrigierter Objektive mit (unten) und ohne (oben) Filter. Der Nachteil der nicht korrigierten Objektive ist rechts unten deutlich zu erkennen.	55
4.3	Skizze des Aufbaus zur „normalen“ Abbildung eines ausdünnenden Filaments im CaBER-Experiment.	56
4.4	Skizze des Aufbaus für Auflichtmessungen. Links: „normaler“ Aufbau. Rechts: Aufbau mit Zerstreulinse.	59
4.5	Skizze des Aufbaus für Durchlichtmessungen.	60
4.6	Foto einer Zylinderlinse auf Millimeterpapier. Die Aufweitung der Linien ist sehr gut erkennbar.	60
4.7	Auftrag der radiale Position der Linien des Millimeterpapiers mit Linse gegen die ohne Linse.	61
4.8	Kegel-Platte-Geometrie in einem Rheometer.	62
5.1	Ausdünnen einer Flüssigkeitsbrücke für 60/40 Glycerin/Wasser (oben), 80/20 Glycerin/Wasser (Mitte) und 95/5 Glycerin/Wasser (unten).	68
5.2	Einschnüren und Abriss einer kapillaren Brücke für 2400ppm PEO in 60/40 Glycerin/Wasser.	69
5.3	Einschnüren und Abriss einer kapillaren Brücke für 1200ppm Xanthan in 80/20 Glycerin/Wasser.	69
5.4	CaBER-Messungen: Filamentdurchmesser $h(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t . Die geraden Linien symbolisieren die exponentiellen Fits der Daten.	70
5.5	CaBER Relaxationszeit λ_C in Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität η_s (obere Reihe) und von der Polymerkonzentration n (untere Reihe) jeweils für PAAM (links) und PEO (rechts).	71
5.6	λ_C normiert in Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität η_s	72

5.7	Rheometer-Messungen: erste Normalspannungsdifferenz N_1 in Abhängigkeit von der Scherrate $\dot{\gamma}$	73
5.8	Viskosität gegen Scherrate für 1200ppm Xanthan in 80/20 Glycerin/Wasser. Der Fit mit Hilfe des Carreau-Modells (siehe Gleichung 5.2) liefert für λ einen Wert von 0,123s.	74
5.9	FENE-P Fits für die erste Normalspannungsdifferenz N_1 (links) und die Polymerviskosität η_p (rechts).	75
5.10	erster Normalspannungskoeffizient Ψ_1 in Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität η_s (obere Reihe) und von der Polymerkonzentration n (untere Reihe) jeweils für PAAm (links) und PEO (rechts).	76
5.11	λ_N normiert in Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität η_s	78
5.12	$\sqrt{n} \cdot \lambda_N$ in Abhängigkeit von λ_C	80
5.13	erster Normalspannungskoeffizient Ψ_1 in Abhängigkeit von der CarBER Relaxationszeit λ_C	81
6.1	Zeitliche Entwicklung des Filamentdurchmessers $h(t)$ für 2000ppm PEO in Wasser. Die roten Pfeile markieren den Bereich, in dem die „beads-on-a-string“-Struktur untersucht werden kann (siehe Abschnitt 6.2). Die anderen Pfeile kennzeichnen die Grenzen, innerhalb derer das Verhalten der einzelnen Tropfen am oberen Ende (orange), in der Mitte (grün) und am unteren Ende (blau) des Filaments analysiert werden kann (siehe Abschnitt 6.1).	83
6.2	Ausschnitt aus obiger Abbildung 6.1, um die Lage der einzelnen Bereiche, in denen Tropfen wachsen, genauer zu kennzeichnen.	84
6.3	Verschiedene Arten von Tropfen, die auf einem ausdünnenden Filament entstehen. Einzeln anwachsende Tropfen werden nach ihrer axialen Position auf dem Filament unterschieden: oben (Bild 1), Mitte (Bild 4) und unten (Bild 3). Die eigentliche „beads-on-a-string“-Struktur (Bild 2) zeichnet sich durch das kollektive Anwachsen mehrerer Tropfen aus. Die Farbkodierung der Pfeile ist die gleiche wie in Abbildung 6.1 bzw. Abbildung 6.2.	85
6.4	Scherviskosität von 2000ppm PEO in Wasser in Abhängigkeit von der Scherrate.	86
6.5	Links: Einzelner Tropfen auf dem Filament einer sich verjüngenden kapillaren Brücke. Rechts: Radiales Profil des einzelnen Tropfens mit einem Gaußschen Fit gemäß Gleichung 6.1.	87
6.6	Zeitliche Entwicklung der Amplitude für Tropfen am unteren Rand (oben) und in der Mitte des Filaments (unten).	88
6.7	Bildreihe zur zeitlichen Entwicklung der einzeln anwachsenden Tropfen am unteren Rand (Bild 1 bis 3) und in der Mitte (Bild 4 bis 6) des Filaments. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Bildern einer Teilsreihe (1-3 bzw. 4-6) beträgt ca. 1,43ms. Die Farbkodierung der Pfeile ist die gleiche wie in Abbildung 6.1.	89

6.8	Zeitliche Entwicklung der Amplitude für Tropfen am oberen Rand des Filaments.	91
6.9	Bildreihe zur zeitlichen Entwicklung der einzeln anwachsenden Tropfen am oberen Rand des Filaments. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Bildern der Serie beträgt ca. 2,86ms. Die Farbkodierung der Pfeile ist die gleiche wie in Abbildung 6.1.	91
6.10	Links: Kollektiv anwachsende Tropfen auf dem Filament einer sich verjüngenden kapillaren Brücke. Rechts: Radiales Profil mehrerer kollektiv anwachsender Tropfen mit einem sinusförmigen Fit gemäß Gleichung 6.8.	92
6.11	Zeitliche Entwicklung der Amplitude für „beads-on-a-string“-Strukturen.	93
6.12	Bildreihe zur zeitlichen Entwicklung der „beads-on-a-string“-Struktur. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Bildern der Serie beträgt ca. 1,90ms. Die Farbkodierung der Pfeile ist die gleiche wie in Abbildung 6.1.	94
6.13	Grenze der Auswertbarkeit mit Hilfe eines sinusförmigen Fits. Im linken Bild ist ein solcher Fit noch möglich, im rechten jedoch aufgrund der zwischen den ursprünglichen Tropfen auftauchenden sekundären Tropfen (rote Kreise) nicht mehr.	95
6.14	Zeitliche Entwicklung der Wellenlänge (oben) und des Quotienten Λ/R (unten) für „beads-on-a-string“-Strukturen.	96
6.15	TEM-Aufnahme eines Filaments im Endstadium des Abrissprozesses. Zu sehen ist die komplette „beads-on-a-string“-Struktur (a) und das Filament zwischen zwei Tropfen in verschiedenen Vergrößerungen (b, c, d). Abbildung entnommen aus [32].	99
7.1	Erwartete Strömungsprofile in einem ausdünnenden Filament zu Beginn der Messung, wenn das Filament noch nicht zylinderförmig ist (links), und zu einem späteren Zeitpunkt, an dem das Filament seine zylindrische Form erreicht hat (rechts).	102
7.2	Zeitliche Entwicklung des Filamentdurchmessers $h(t)$ für 2000ppm PEO in 60/40 Glyzerin/Wasser. Die schwarzen Pfeile kennzeichnen die Zeitpunkte, zu denen die Bilder in Abbildung 7.3 aufgenommen wurden. Die roten Pfeilen markieren die Übergänge, die in Abbildung 7.4 und in Abbildung 7.6 dargestellt sind. Die grünen Pfeile begrenzen den zeitlichen Bereich, in dem die PTV-Analyse (siehe Abschnitt 7.2) durchgeführt wurde.	103
7.3	PIV-Bilder zu drei verschiedenen Zeiten während des kapillaren Einschnürens. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Pfeile in axialer Richtung (um einen Faktor 2) verlängert, und die außerhalb des Filaments auftretenden Ausreißer wurden weggelassen. Die roten Pfeile in den beiden linken Bildern geben die Position des Stagnationspunktes an.	105

7.4	PIV-Profile der axialen Geschwindigkeit v_z zu Beginn der Messung (zwischen 10ms und 30ms im Abstand von 10ms). Gezeigt ist nur der Bereich des Filaments.	106
7.5	PIV-Profile der axialen Geschwindigkeit v_z zwischen 10ms und 250ms im Abstand von 10ms. Gezeigt ist nur der Bereich des Filaments. Die schwarzen und türkisfarbenen Linien kennzeichnen die Grenzen des Filaments bei 10ms und bei 130ms.	107
7.6	PIV-Profile der axialen Geschwindigkeit v_z zwischen 150ms und 168ms im Abstand von 3ms. Gezeigt ist nur der Bereich des Filaments. Die schwarzen und orangefarbenen Linien kennzeichnen die Grenzen des Filaments bei 150ms und bei 168ms.	108
7.7	PIV-Profile der radialen Geschwindigkeit v_r zwischen 220ms und 260ms im Abstand von 10ms. Gezeigt ist nur der Bereich des Filaments. . .	109
7.8	Trajektorien je eines Teilchens auf der linken und der rechten Seite des Filaments bestimmt mit Hilfe von PTV - samt Fit gemäß Gleichung 7.2.	110
7.9	Trajektorien einzelner Teilchen bestimmt mit Hilfe von PTV.	111
8.1	Bildreihe zur partiellen Koaleszenz eines Tropfens aus einer Newtonschen Flüssigkeit. Der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Bildern beträgt 2ms.	117
8.2	Zwei Bildreihen zum Hüpfen eines Tropfens aus einer Newtonschen Flüssigkeit auf dem Bad einer anderen, hochviskosen Newtonschen Flüssigkeit. Beide Reihen zeigen den gleichen Tropfen. Die Bilder der untere Reihe sind ca. 5s nach denen der oberen aufgenommen. Zwischen zwei aufeinander folgenden Bildern innerhalb einer Serie liegen 5ms.	118
8.3	Experimenteller Aufbau zur Untersuchungen der Koaleszenz und der hüpfenden Tropfen.	125
8.4	Koaleszenz von 300ppm PEO in Wasser - fast partiell. Sequenz von Bildern.	126
8.5	Koaleszenz von 300ppm PEO in Wasser - Filament zwischen Tropfen und Bad.	127
8.6	Grenzbeschleunigung gegen Frequenz - gezeigt sind die verschiedenen Kurven getrennt nach den unterschiedlichen Lösungsmitteln: 60/40 Glycerin/Wasser (oben), 80/20 Glycerin/Wasser (Mitte) und Wasser (unten).	129
8.7	Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve f_{min} in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung σ für die untersuchten Newtonschen Flüssigkeiten.	130
8.8	Kritische Beschleunigung Γ für vier verschiedene Frequenzen (25Hz, 50Hz, 75Hz, 100Hz) in Abhängigkeit von der dynamischen Viskosität (oben) und von der kinematischen Viskosität (unten). Die Kodierung der Symbolformen ist die gleiche wie in Abbildung 8.7.	131

8.9	Kritische Beschleunigung Γ für vier verschiedene Frequenzen (25Hz, 50Hz, 75Hz, 100Hz) in Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen der Viskosität und der Oberflächenspannung der untersuchten Newtonschen Flüssigkeiten. Die Kodierung der Symbolformen ist die gleiche wie in Abbildung 8.7.	132
8.10	Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve f_{min} in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration c für PEO (oben) und PAAA (unten) in verschiedenen Lösungsmitteln.	133
8.11	Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve f_{min} in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung σ für PEO (oben) und PAAA (unten) in verschiedenen Lösungsmitteln.	134
8.12	Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve f_{min} in Abhängigkeit von der Viskosität η für PEO (oben) und PAAA (unten) in verschiedenen Lösungsmitteln.	135
8.13	Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve f_{min} in Abhängigkeit vom Verhältnis η/σ für PEO (oben) und PAAA (unten) in verschiedenen Lösungsmitteln.	136
8.14	Bestimmung der Sprunghöhe s der Tropfen. Die rote Ellipse beschreibt die Projektion des Tropfens in die Bildebene. Der grüne Punkt kennzeichnet den (Massen-)Mittelpunkt der Ellipse. Die grüne Linie gibt den Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Ellipse und der Oberfläche des Bades an.	137
8.15	Sprunghöhe s der Tropfen, exemplarisch für drei verschiedene Flüssigkeiten (zwei Newtonsche, eine nicht-Newtonsche) bei drei unterschiedlichen Frequenzen: 50Hz (oben), 70Hz (Mitte), 90Hz (unten).	138
8.16	Zweites Moment der Sprunghöhe s für die drei Flüssigkeiten aus Abbildung 8.15 in Abhängigkeit von der Frequenz.	139
8.17	Vergleich der Sprunghöhen für die drei zuvor behandelten Flüssigkeiten (oben) und für alle benutzten Flüssigkeiten (unten).	141
8.18	Bildserie, die die typische Entwicklung der Form eines Tropfens bestehend aus 300ppm PEO in Wasser während des Hüpfens bei einer Anregungsfrequenz von 90Hz zeigt - Kugel, gestreckter Ellipsoid, Kugel, gestauchter Ellipsoid (Zeit zwischen zwei Bildern: 3ms).	142
8.19	Skizze der Dehnungsströmung in einem hüpfenden Tropfen aufgrund seiner Formänderung.	142
8.20	Zusammenstellung einiger Verformungen eines hüpfenden Wassertropfens bei 90Hz.	143
8.21	Taumeln („tumbling“-Bewegung) eines hüpfenden Wassertropfens bei einer Anregungsfrequenz von 90Hz (Zeit zwischen zwei Bildern: 1ms).	143
8.22	Scherviskosität der untersuchten Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Scherrate.	144
8.23	Dehnungsviskosität von 300ppm PEO in Wasser gemessen im CaBER in Abhängigkeit von der Zeit (links) bzw. vom „Hencky-Strain“ (rechts).	145

8.24	Oben: Berechnete Dehnungsrate für Wasser und 300ppm PEO in Wasser aus den Untersuchungen zur Tropfenform während des Hüpfens bei drei unterschiedlichen Frequenzen (50Hz, 70Hz und 90Hz). Die gelbe Linie kennzeichnet die Dehnungsrate aus einer CaBER-Messung an 300ppm PEO in Wasser. Unten: Ausschnitt für $2,85s \leq t \leq 2,95s$.	146
8.25	Definition der Tropfenhöhe $H(t)$ (rote Linie) am Beispiel eines gestreckten Tropfens.	147
8.26	Statistik der Dehnungsraten für Wasser (oben) und 300ppm PEO in Wasser (unten). Aufgetragen ist die relative Häufigkeit der vorkommenden Dehnungsraten gegen die normierten Dehnungsrate $(d\varepsilon/dt)_{norm}$ (siehe Text). Alle Werte, die oberhalb von 150% liegen, sind in der letzten Säule zusammengefasst.	148

Tabellenverzeichnis

4.1	Überblick über alle zur Verfügung stehenden Mikroskop-Objektive. Angegeben sind die Vergrößerung V des jeweiligen Objektivs, sein Arbeitsabstand d_A , seine numerische Apertur NA , der experimentelle und der theoretische Maßstab M_{exp} und M_{theo} sowie die Schärfentiefe S	56
4.2	Zusammenstellung der verwendeten Polymere.	64
5.1	Zusammenstellung der charakterisierten Polymerlösungen.	66
5.2	Zusammenstellung der Werte für a_C	71
5.3	Zusammenstellung der Werte für b_C . Es sind nur die Polymerkonzentrationen tabelliert, für die der Exponent bestimmt werden konnte. .	72
5.4	Zusammenstellung der Werte für $2a_N + 1$. Es sind nur die Lösungsmittelviskositäten tabelliert, für die der Exponent bestimmt werden konnte.	77
5.5	Zusammenstellung der Werte für $2b_N$. Es sind nur die Polymerkonzentrationen tabelliert, für die der Exponent bestimmt werden konnte.	77
5.6	Zusammenstellung der Mittelwerte aller Exponenten.	78
6.1	Zusammenstellung der inversen Wachstumsraten ω^{-1} , der Filamentradien R_0 zu Beginn des jeweiligen Tropfenwachstums und der effektiven Dehnungsviskosität η_{eff}	98
8.1	Zusammenstellung der intrinsischen Parameter der untersuchten Flüssigkeiten.	128
8.2	Minimum der $\Gamma(f)$ -Kurve und kritische Beschleunigungen für die untersuchten Flüssigkeiten.	130
8.3	Zusammenstellung der durchschnittlichen Sprunghöhen $\langle s \rangle$ der Tropfen.	140

Literaturverzeichnis

- [1] J. Eggers, „Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows“, *Reviews of Modern Physics* **69**, 865-929 (1997).
- [2] R. B. Bird, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong, O. Hassager, „Dynamics of polymeric liquids“, J. Wiley (1987).
- [3] E. Villermaux, B. Bossa, „Single-drop fragmentation determines size distribution of raindrops“, *Nature Physics* **5**, 697-702 (2009).
- [4] R. Hooke, „Lectures de Potentia Restitutiva“, London (1678).
- [5] I. Newton, „Philosophiae Naturalis Principia Mathematica“, Cambridge (1687).
- [6] E. Guyon, J.-P. Hulin, L. Petit, C. D. Mitescu, „Physical Hydrodynamics“, Oxford (2001).
- [7] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, „Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band VI Hydrodynamik“, 5. Auflage, Akademie Verlag (1991).
- [8] C. L. M. H. Navier, „Mémoire sur les lois du mouvement des fluides“, *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences Paris* **6**, 389-416 (1823).
- [9] G. G. Stokes „On the theories of the internal friction of fluids in motion“, *Transactions of the Cambridge Philosophical Society* **8**, 287-305 (1845).
- [10] M. Rubinstein, R. H. Colby, „Polymer Physics“, Oxford (2003).
- [11] C. W. Macosko, „Rheology: Principles, Measurements and Applications“, Wiley-VCH (1994).
- [12] J. C. Maxwell, „On the Dynamical Theory of Gases“, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **157**, 49-88 (1867).
- [13] J. G. Oldroyd, „On the Formulation of Rheological Equations of State“, *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **200**, 523-541 (1950).
- [14] F. T. Trouton, „On the Coefficient of Viscous Traction and Its Relation to that of Viscosity“, *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **77**, 426-440 (1906).
- [15] P. E. Rouse, „A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers“, *Journal of Chemical Physics* **21**, 1272-1280 (1953).

-
- [16] B. H. Zimm, „Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity Flow Birefringence and Dielectric Loss“, *Journal of Chemical Physics* **24**, 269-278 (1956).
- [17] T. Q. Nguyen, H.-H. Kausch, „Flexible Polymer Chain Dynamics in Elongational Flow“, Springer (1999).
- [18] C. M. Schroeder, R. E. Teixeira, E. S. G. Shaqfeh, S. Chu, „Characteristic Periodic Motion of Polymers in Shear Flow“, *Physical Review Letters* **95**, 018301 (2005).
- [19] P. G. de Gennes, „Coil-stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients“, *Journal of Chemical Physics* **60**, 5030-5042 (1974).
- [20] R. Sattler, „Untersuchungen zum kapillaren Abriss von verdünnten und halbkonzentrierten Polymerlösungen“, Dissertation, Universität des Saarlandes (2009).
- [21] M. P. Brenner, J. Eggers, K. Joseph, S. R. Nagel, X. D. Shi, „Breakdown of scaling in droplet fission at high Reynolds number“, *Physics of Fluids* **9**, 1573-1590 (1997).
- [22] R. F. Day, E. J. Hinch, J. R. Lister, „Self-Similar Capillary Pinch-off of an Inviscid Fluid“, *Physical Review Letters* **80**, 704 (1998).
- [23] C. Wagner, Y. Amarouchene, D. Bonn, J. Eggers, „Droplet Detachment and Satellite Bead Formation in Viscoelastic Fluids“, *Physical Review Letters* **95**, 164504 (2005).
- [24] D. T. Papageorgiou, „On the breakup of viscous liquid threads“, *Physics of Fluids* **7**, 1529-1544 (1995).
- [25] G. H. McKinley, A. Tripathi, „How to extract the Newtonian viscosity from capillary break-up measurements in a filament rheometer“, *Journal of Rheology* **44**, 653-670 (2000).
- [26] J. Eggers, „Universal Pinching of 3D Asymmetric Free-Surface Flow“, *Physical Review Letters* **71**, 3458-3460 (1993).
- [27] A. Rothert, R. Richter, I. Rehberg, „Transition from Symmetric to Asymmetric Scaling Function before Drop Pinch-Off“, *Physical Review Letters* **87**, 084501 (2001).
- [28] P. Schümmer, K. H. Tebel, „A New Elongational Rheometer for Polymer Solutions“, *Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics* **12**, 331-347 (1983).
- [29] J. A. F. Plateau, „Sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur“, *Mem. Acad. R. Belgique Nonv. Ser.* **23**, 5 (1849).

- [30] J. W. S. Rayleigh, „On the Instability of Jets“, *Proceedings of the London Mathematical Society* **10**, 4-13 (1878).
- [31] P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, „Gouttes, bulles, perles et ondes“, Belin (2002).
- [32] R. Sattler, C. Wagner, J. Eggers, „Blistering Pattern and Formation of Nanofibers in Capillary Thinning of Polymer Solutions“, *Physical Review Letters* **100**, 164502 (2008).
- [33] M. S. N. Oliveira, G. H. McKinley, „Iterated stretching and multiple beads-on-a-string phenomena in dilute solutions of highly extensible flexible polymers“ *Physics of Fluids* **17**, 071704 (2005).
- [34] J. Lie, M. A. Fontelos, „Drop dynamics on the beads-on-string structure for viscoelastic jets: A numerical study“, *Physics of Fluids* **15**, 922-937 (2003).
- [35] C. Clasen, J. Eggers, M. A. Fontelos, J. Li, G. H. McKinley, „The beads-on-string structure of viscoelastic threads“, *Journal of Fluid Mechanics* **556**, 283-308 (2006).
- [36] L. Prandtl, „Über Flüssigkeitsbewegung bei sehr kleiner Reibung“, *Verhandlungen des III. Internationalen Mathematiker-Kongresses, Heidelberg, 1904*, Teubner, 484-491 (1905).
- [37] M. Raffel, C. Willert, J. Kompenhans, „Particle Image Velocimetry - A Practicle Guide“, Springer (1998).
- [38] V. M. Entov, E. J. Hinch, „Effect of a spectrum of relaxation times on the capillary thinning of a filament of elastic liquid“, *Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics* **72**, 31-53 (1997).
- [39] R. F. Liang, M. R. Mackley, „Rheological characterisation of the time and strain dependence of polyisobutylene solutions“, *Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics* **52**, 387-405 (1994).
- [40] M. Stelter, G. Brenn, A. L. Yarin, R. P. Singh, F. Durst, „Validation and application of a novel elongational device for polymer solutions“, *Journal of Rheology* **44**, 595-616 (2000).
- [41] S. L. Anna, G. H. McKinley, D. A. Nguyen, T. Sridhar, S. J. Muller, J. Huang, D. F. James, „An interlaboratory comparison of measurements from filament-stretching rheometers using common test fluids“, *Journal of Rheology* **45**, 83-114 (2001).
- [42] S. L. Anna, G. H. McKinley, „Elasto-capillary thinning and breakup of model elastic liquids“, *Journal of Rheology* **45**, 115-138 (2001).

-
- [43] Y. Amarouchene, D. Bonn, J. Meunier, H. Kellay, „Inhibition of the Finite-Time Singularity during Droplet Fission of a Polymeric Fluid“, *Physical Review Letters* **86**, 3558-3561 (2001).
- [44] J. J. Cooper-White, J. E. Fagan, V. Tirtaatmadja, D. R. Lester, D. V. Boger, „Drop formation dynamics of constant low-viscosity, elastic fluids“, *Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics* **106**, 29-59 (2002).
- [45] M. Stelter, G. Brenn, A. L. Yarin, R. P. Singh, F. Durst, „Investigation of the elongational behavior of polymer solutions by means of an elongational rheometer“, *Journal of Rheology* **46**, 507-527 (2002).
- [46] G. H. McKinley, T. Sridhar, „Filament-Stretching Rheometry of Complex Fluids“, *Annual Review of Fluid Mechanics* **34**, 375-415 (2002).
- [47] L. E. Rodd, T. P. Scott, J. J. Cooper-White, G. H. McKinley, „Capillary Break-up Rheometry of Low-Viscosity Elastic Fluids“, *Applied Rheology* **15**, 12-27 (2005).
- [48] V. Tirtaatmadja, G. H. McKinley, J. J. Cooper-White, „Drop formation and breakup of low viscosity elastic fluids: Effects of molecular weight and concentration“, *Physics of Fluids* **18**, 043101 (2006).
- [49] R. Prabhakar, J. R. Prakash, T. Sridhar, „Effect of configuration-dependent intramolecular hydrodynamic interaction on elastocapillary thinning and breakup of filaments of dilute polymer solutions“, *Journal of Rheology* **50**, 925-947 (2006).
- [50] R. Sattler, A. Kityk, C. Wagner, „Molecular configurations in the droplet detachment process of a complex liquid“, *Physical Review E* **75**, 051805 (2007).
- [51] R. K. Gupta, D. A. Nguyen, T. Sridhar, „Extensional viscosity of dilute polystyrene solutions: Effect of concentration and molecular weight“, *Physics of Fluids* **12**, 1296-1318 (2000).
- [52] T. Sridhar, V. Tirtaatmadja, D. A. Nguyen, R. K. Gupta, „Measurement of extensional viscosity of polymer solutions“, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **40**, 271-280 (1991).
- [53] V. Tirtaatmadja, T. Sridhar, „A filament stretching device for measurement of extensional viscosity“, *Journal of Rheology* **37**, 1081-1102 (1993).
- [54] A. Lindner, J. Vermant, D. Bonn, „How to obtain the elongational viscosity of dilute polymer solutions?“, *Physica A* **319**, 125-133 (2003).
- [55] G. G. Fuller, C. A. Cathey, B. Hubbard, B. E. Zebrowski, „Extensional Viscosity Measurements for Low-Viscosity Fluids“, *Journal of Rheology* **31**, 235-249 (1987).

- [56] J. P. Plog, W.-M. Kulicke, C. Clasen, „Influence of the molar mass distribution on the elongational behaviour of polymer solutions in capillary breakup“, *Applied Rheology* **15**, 28-37 (2005).
- [57] C. Clasen, J. P. Plog, W.-M. Kulicke, M. Owens, C. Macosko, L. E. Scriven, M. Verani, G. H. McKinley, „How dilute are dilute solutions in extensional flows?“, *Journal of Rheology* **50**, 849-881 (2006).
- [58] L. B. Smolka, A. Belmonte, „Bead Formation Along a Thinning Viscoelastic Filament“, unpublished (2002).
- [59] C. D. Meinhart, S. T. Wereley, J. G. Santiago, „PIV measurements of a micro-channel flow“, *Experiments in Fluids* **27**, 414-419 (1999).
- [60] C. D. Meinhart, S. T. Wereley, M. H. B. Gray, „Volume illumination for two-dimensional particle image velocimetry“, *Measurement Science and Technology* **11**, 809-814 (2000).
- [61] S. Devasenathipathy, J. G. Santiago, S. T. Wereley, C. D. Meinhart, K. Takahara, „Particle imaging techniques for microfabricated fluidic systems“, *Experiments in Fluids* **34**, 504-514 (2003).
- [62] M. M. Mielnik, L. R. Sætran, „Micro-PIV investigation of a sinusoidal crossflow microfiltration module“, *Proceedings of the First International Conference on Microchannels and Minichannels*, ed: S.G. Kandlikar, 887-894, Rochester, USA, April 24-25, 2003.
- [63] M. M. Mielnik, L. R. Sætran, „Micro Particle Image velocimetry - an overview“, *Turbulence* **10**, 83-90 (2004); presented at the *International Workshop on Size Effects in Microfluidics and Heat Transfer. Fundamental and practical aspects*, Kielce, Poland, September 16, 2004.
- [64] K. Shinohara, Y. Sugii, A. Aota, A. Hibara, M. Tokeshi, T. Kitamori, K. Okamoto, „High-speed micro-PIV measurements of transient flow in microfluidic devices“, *Measurement Science and Technology* **15**, 1965-1970 (2004).
- [65] A. Zell, „Einfluss einer rotationsfreien Strömung im Taylor-Couette System auf viskoelastische Polymerlösungen“, Dissertation, Universität des Saarlandes (2009).
- [66] A. Zell, S. Gier, S. Rafai, C. Wagner, „Is there a Relationship between the Elongational Viscosity and the First Normal Stress Difference in Polymer Solutions?“, submitted to *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* (2009).
- [67] P. J. Carreau, „Rheological Equations from Molecular Network Theories,,“, PhD Thesis, University of Wisconsin (1968).
- [68] J. K. Sveen, „An introduction to MatPIV v. 1.6.1“ (2004).

- [69] M. Rein, „Phenomena of liquid drop impact on solid and liquid surfaces“, *Fluid Dynamics Research* **12**, 61-93 (1993).
- [70] K. Okumura, F. Chevy, D. Richard, D. Quéré, C. Clanet, „Water spring: A model for bouncing drops“, *Europhysics Letters* **62**, 237-243 (2003).
- [71] V. Bergeron, D. Bonn, J. Y. Martin, L. Vovelle, „Controlling droplet deposition with polymer additives“, *Nature* **405**, 772-775 (2000).
- [72] D. Bartolo, A. Boudaoud, G. Narcy, D. Bonn, „Dynamics of Non-Newtonian Droplets“, *Physical Review Letters* **99**, 174502 (2007).
- [73] M. Faraday, „On a Peculiar Class of Acoustical Figures; and on Certain Forms Assumed by Groups of Particles upon Vibrating Elastic Surfaces“, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **121**, 299-340 (1831).
- [74] X. Chen, S. Mandre, J. J. Feng, „An experimental study of the coalescence between a drop and an interface in Newtonian and polymeric liquids“, *Physics of Fluids* **18**, 092103 (2006).
- [75] T. Gilet, K. Mulleners, J. P. Lecomte, N. Vandewalle, S. Dorbolo, „Critical parameters for the partial coalescence of a droplet“, *Physical Review E* **75**, 036303 (2007).
- [76] F. Blanchette, T. P. Bigioni, „Partial coalescence of drops at liquid interfaces“, *Nature Physics* **2**, 254-257 (2006).
- [77] N. Vandewalle, D. Terwagne, K. Mulleners, T. Gilet, S. Dorbolo, „Dancing droplets onto liquid surfaces“, *Physics of Fluids* **18**, 091106 (2006).
- [78] T. Gilet, N. Vandewalle, S. Dorbolo, „Controlling the partial coalescence of a droplet on a vertically vibrated bath“, *Physical Review E* **76**, 035302(R) (2007).
- [79] N. Bremond, A. R. Thiam, J. Bibette, „Decompressing Emulsion Droplets Favor Coalescence“, *Physical Review Letters* **100**, 024501 (2008).
- [80] Y. Couder, E. Fort, C.-H. Gautier, A. Boudaoud, „From Bouncing to Floating: Noncoalescence of Drops on a Fluid Bath“, *Physical Review Letters* **94**, 177801 (2005).
- [81] Y. Couder, S. Protière, E. Fort, A. Boudaoud, „DYNAMICAL PHENOMENA: Walking and orbiting droplets“, *Nature* **437**, 208 (2005).
- [82] S. Protière, Y. Couder, „Orbital motion of bouncing drops“, *Physics of Fluids* **18**, 091114 (2006).
- [83] T. Gilet, D. Terwagne, N. Vandewalle, S. Dorbolo, „Dynamics of a Bouncing Droplet onto a Vertically Vibrated Interface“, *Physical Review Letters* **100**, 167802 (2008).

- [84] D. Terwagne, N. Vandewalle, S. Dorbolo, „Lifetime of a bouncing droplet“, *Physical Review E* **76**, 056311 (2007).
- [85] D. Terwagne, T. Gilet, N. Vandewalle, S. Dorbolo, „Metastable bouncing droplets“, *Physics of Fluids* **21**, 054103 (2009).
- [86] S. I. Lieber, M. C. Hendershott, A. Pattanaporkratana, J. E. MacLennan, „Self-organization of bouncing oil drops: Two-dimensional lattices and spinning clusters“, *Physical Review E* **75**, 056308 (2007).
- [87] P. Yue, C. Zhou, J. J. Feng, „A computational study of the coalescence between a drop and an interface in Newtonian and viscoelastic fluids“, *Physics of Fluids* **18**, 102102 (2006).

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. Christian Wagner dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren und ein so interessantes Thema zu bearbeiten. Ich bin ihm außerdem für die stets fruchtbaren, wissenschaftlichen Gespräche dankbar. Darüber hinaus möchte ich ihm danken, dass er mir einen sechswöchigen Forschungsaufenthalt in Lüttich ermöglicht hat, dessen wissenschaftliche Ergebnisse ein Teil dieser Arbeit sind. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Nicolas Vandewalle und bei Dr. Stéphane Dorbolo bedanken, die mich in Lüttich sehr nett aufgenommen und mich bei meinen dortigen Experimenten unterstützt haben.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ein hervorragendes Arbeitsklima, wodurch das Forschen hier noch mehr Spaß gemacht hat. Jedem, der sich dadurch angesprochen fühlt, soll ein Lob dafür gezollt sein. Es wird schwer sein, so etwas wieder zu finden.

Ein besonderer Dank geht an Karin Kretsch, die über die Jahre eine Unmenge an Lösungen für mich (und viele andere) angesetzt hat, sowie an Michael Schmidt, der mir bei Modifikationen oder Erweiterungen des Aufbaus stets mit guten Ratschlägen weiterhelfen konnte, und seine Werkstatt, die diese Arbeiten dann zügig und qualitativ hochwertig ausgeführt hat.

Ich danke allen meinen Freunden, mit denen ich in den letzten Jahren viel Schönes erlebt habe.

Ich möchte mich auch explizit und ganz herzlich bei Nina Michaltzik bedanken, zum einen dafür, dass sie diese (recht umfangreiche) Arbeit Korrektur gelesen hat, und zum anderen, weil sie mir seit vielen Jahren eine ganz liebe Freundin ist.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern, die mich in jeder Lebenslage unterstützen. Es gibt keine angemessenen Worte um meine Dankbarkeit ihnen gegenüber zum Ausdruck zu bringen.

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 weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, 15.01.2010

Stephan Gier