



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

Protokoll

Rheologie

Autor: Luca Proschwitz, Philip Schöne & Paul Feiler
Studiengang: Master Angewandte Naturwissenschaft
Praktikumsgruppe: 4
Modul: Grenzflächen und Kolloide
Praktikumsbetreuer: XXX
Abgabedatum: 7. Juli 2023

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen	1
3	Versuchsdurchführung	3
4	Auswertung	3
5	Fazit	8

1 Aufgabenstellung

Ziel des Versuches ist die Charakterisierung des viskoelastischen Verhaltens einer wässrigen Tensidlösung wurmartiger Mizellen mittels Rheologie. Dazu werden dynamische Oszillationsexperimente durchgeführt. Desweiteren werden Fließkurven gemessen, um die Fließeigenschaften und die Viskosität der Lösung zu ermitteln. Aus den ermittelten Daten soll dann der Einfluss von Salz auf die Mizellen bestimmt werden.

2 Grundlagen

Rheologie ist ein Teilgebiet der Physik und beschäftigt sich mit dem Fließverhalten und der Verformung von Materialien, insbesondere von Flüssigkeiten, Gelen und weichen Feststoffen. Es betrachtet, wie sich Materialien unter dem Einfluss von Kräften verhalten, wie zum Beispiel unter Scherung oder Druck. Rheologie ist wichtig, um zu verstehen, wie sich Materialien bei verschiedenen Bedingungen und in verschiedenen Anwendungen verhalten. Mizellen spielen eine zentrale Rolle bei der Modifikation und Kontrolle der Fließeigenschaften von Flüssigkeiten und Gelen. In Lebensmitteln und Kosmetika helfen Mizellen, Öl-Wasser-Emulsionen zu stabilisieren. Dies ist wichtig für die Herstellung von stabilen Produkten wie Mayonnaise, Cremes, Lotionen... Auch Shampoos und Reinigungsmittel können durch richtige Wahl der Viskosität verbessert werden. Mizellen haben allgemein einen großen Einfluss auf die Viskosität einer Lösung. Da sie größere Strukturen in der Flüssigkeit bilden, kann die Viskosität einer Flüssigkeit durch die Bildung von Mizellen um ein Vielfaches erhöht werden. Dies ist besonders gut am Kraffttempunkt zu beobachten. Der Kraffttempunkt ist die Temperatur, ab welcher die Mizellenbildung stark begünstigt ist. Bei dieser Temperatur ist die Löslichkeit des Tensids nahe der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) [englisches Wikipedia]. Da die Löslichkeit des Tensids unterhalb der Kraffttemperatur unterhalb der cmc liegt, kommt es nicht zur Mizellbildung und die Viskosität der Lösung wird nur schwach von der Temperatur beeinflusst. Durch das Steigen der Tensidlöslichkeit oberhalb der Kraffttemperatur erhöht sich die Viskosität der Lösung sehr stark, bis sie ein Maximum erreicht und aufgrund der Schwächung der Van-der-Waals-Wechselwirkung bei weiterer Temperaturerhöhung zu sinken beginnt. Bei Tensidkonzentrationen welche weit oberhalb der cmc liegen, die Lösung jedoch auf Temperaturen unterhalb des Kraffttempunkts abgekühlt wird, kann es zum Ausfallen des Tensids kommen und es bildet sich ein Zweiphasensystem. Dadurch wird die Viskosität der Flüssigkeit durch den phasengetrennten Stoff nicht mehr beeinflusst und es kommt zu starkem Absinken der Viskosität.

Ein weiterer Einfluss auf die Mizellbildung und damit auf die Viskosität einer Lösung kommt durch die Zugabe von Salzen. Bei ionischen Tensiden stoßen sich die geladenen Köpfe aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung ab, wodurch die Mizellbildung etwas geschwächt wird. Durch die Zugabe von Salzen können die jeweiligen abstoßenden Wechselwirkungen durch die Gegenionen (Kationen des Salzes bei anionischen Tensiden bzw. Anionen des Salzes bei kationischen Tensiden) abgeschwächt werden, wodurch die Mizellen stabilisiert werden und die Viskosität steigt.

Für viskoelastische Stoffe ist jedoch nicht nur die Viskosität entscheidend, sondern auch die

elastischen Eigenschaften. Letztere entsprechend dabei einem Verhalten, welches eher Feststoffen zugeordnet werden kann, während die Viskosität typisch für Flüssigkeiten ist. Die Viskosität ist von verschiedenen Parametern abhängig. Die Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration von Tensiden (bzw. zusätzlichen Salzen) wurde bereits besprochen. Viele viskoelastische Materialien zeigen jedoch auch eine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate. Die Scherrate ist dabei definiert als die zeitliche Ableitung der Deformation/Scherung. Bei newtonschen Flüssigkeiten, wie zum Beispiel Wasser, ist letztere Abhängigkeit jedoch nicht gegeben, sondern tritt nur bei komplexeren Flüssigkeiten auf. Der typische Verlauf der Viskosität für newtonsche und komplexere Flüssigkeiten ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Für newtonsche Flüssigkeiten gilt allgemein

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} . \quad (2.1)$$

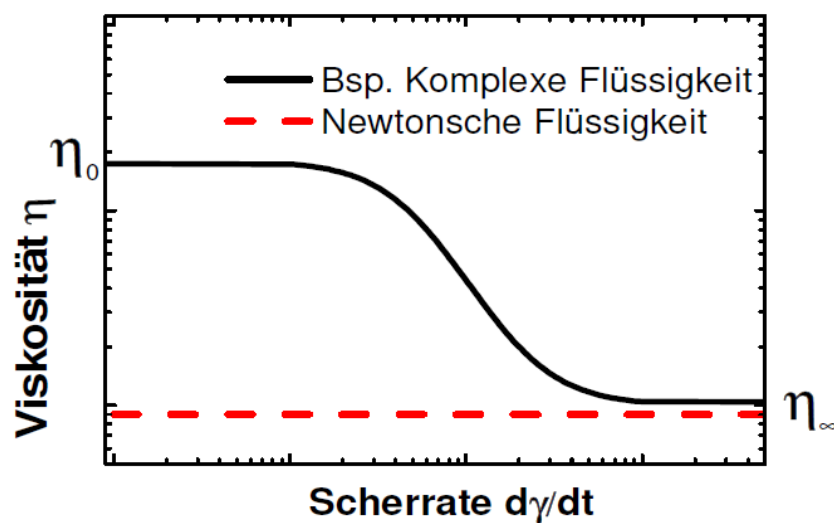


Abb. 2.1. Fließkurven einer newtonschen und einer komplexen Flüssigkeit. Entnommen aus [1].

Dabei ist neben der erwähnten Unabhängigkeit der Viskosität von der Scherrate bei newtonschen Flüssigkeiten auch das Verhalten von komplexeren Flüssigkeiten zu erkennen. So liegt bei geringen Scherraten die sogenannte Nullscherviskosität η_0 (ungestörtes System) vor, welche bei Steigerung der Scherrate erst relativ konstant bleibt, bis sie schließlich über einen kleinen Bereich stark sinkt um ein Plateau bei der Hochscherviskosität η_∞ (stark gestörtes System) zu erreichen. Um die Scherverdünnung eines komplexen Flüssigkeitssystems zu beschreiben gibt es verschiedene empirische Gleichungen. Nach Cross gilt:

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\kappa \dot{\gamma})^n}$$

während nach Carreau gilt:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{[1 + (\kappa\dot{\gamma})^2]^{n/2}}$$

κ , n , η_0 und η_{∞} können dabei aus dem Fit gewonnen werden. Es ist klar, dass es sich hierbei um nicht-newtonsche Flüssigkeiten handelt wie eben auch bei den Lösungen von Mizellen, welche komplexes Verhalten zeigen.

3 Versuchsdurchführung

Zuerst wurden Natriumdodecylsulfat (SDS) und Wasser so eingewogen, dass eine Lösung mit einem Gewichtsprozent an SDS von etwa 8 % hergestellt werden konnte. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die Einwaagen wurden in ein Probenfläschchen gegeben und anschließend auf 50 °C temperiert. Dann wurden 4.5 mL der Lösung in das Rheometer mithilfe einer Eppendorf Pipette gegeben. Mit dieser Lösung wurde eine Temperaturkurve von 15 °C bis 50 °C aufgenommen, die jedoch bei 45 °C abgebrochen wurde. Im Anschluss wurde so viel NaBr eingewogen, sodass eine 1 molare Lösung hergestellt werden konnte. Das NaBr wurde dann direkt in das Rheometer gegeben. Es folgten eine zeitabhängige Viskositätsmessung bei 45 °C, eine Fließkurve mit logarithmischer Scherratenrampe bei 55 °C, eine Temperaturkurve von 50 °C bis 20 °C und direkt anschließend eine Temperaturkurve von 20 °C bis 15 °C, eine weitere zeitaufgelöste Viskositätsmessung bei 15 °C, eine Fließkurve bei 15 °C, eine weitere Temperaturkurve von 15 °C bis 45 °C und eine letzte Fließkurve bei 35 °C.

Tab. 3.1. Einwaagen für die Herstellung der SDS-Lösung.

m_{Wasser} [g]	m_{SDS} [g]	m_{NaBr} [g]	ω_{SDS} [%]
5.0163	0.4597	0.4643	8.39

4 Auswertung

Aus Gründen der Übersicht wurden die unterschiedlichen Temperaturkurven in Abbildung 4.1, die Fließkurven in Abbildung 4.3 und die Zeitreihen in Abbildung 4.4 zusammengefasst.

Die untersuchte erste Temperaturkurve (T von 15 °C bis 45 °C) zeigt sich die Viskosität in der Größenordnung von Wasser ($T = 20$ °C, $\eta = 0.001$ Pa s) [1]. Betrachtet man die Messdaten fällt auf, dass die Viskosität mit steigender Temperatur sinkt. Dies kann mit der thermischen Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen in dem Gemisch angesehen begründet werden.

Da die Zugabe von NaBr zu Bodensatzbildung führte, wurde versucht diesen bei einer Zeitreihenmessung (vgl. Abbildung 4.1) und darauf folgend bei einer höheren Temperatur von 55 °C mit einer Fließkurvenmessung (vgl. Abbildung 4.3a) zu entfernen. Letzteres führte zum gewünschten Ergebnis, welches in Abbildung 4.3a bei hohen Scherraten auch durch schwan-

kende Viskositätswerte zu erahnen ist. Eine Besichtigung der Probe barg ein optisch trübes Gemisch, welches ebenfalls auf die Bildung von Mizellen hindeutet.

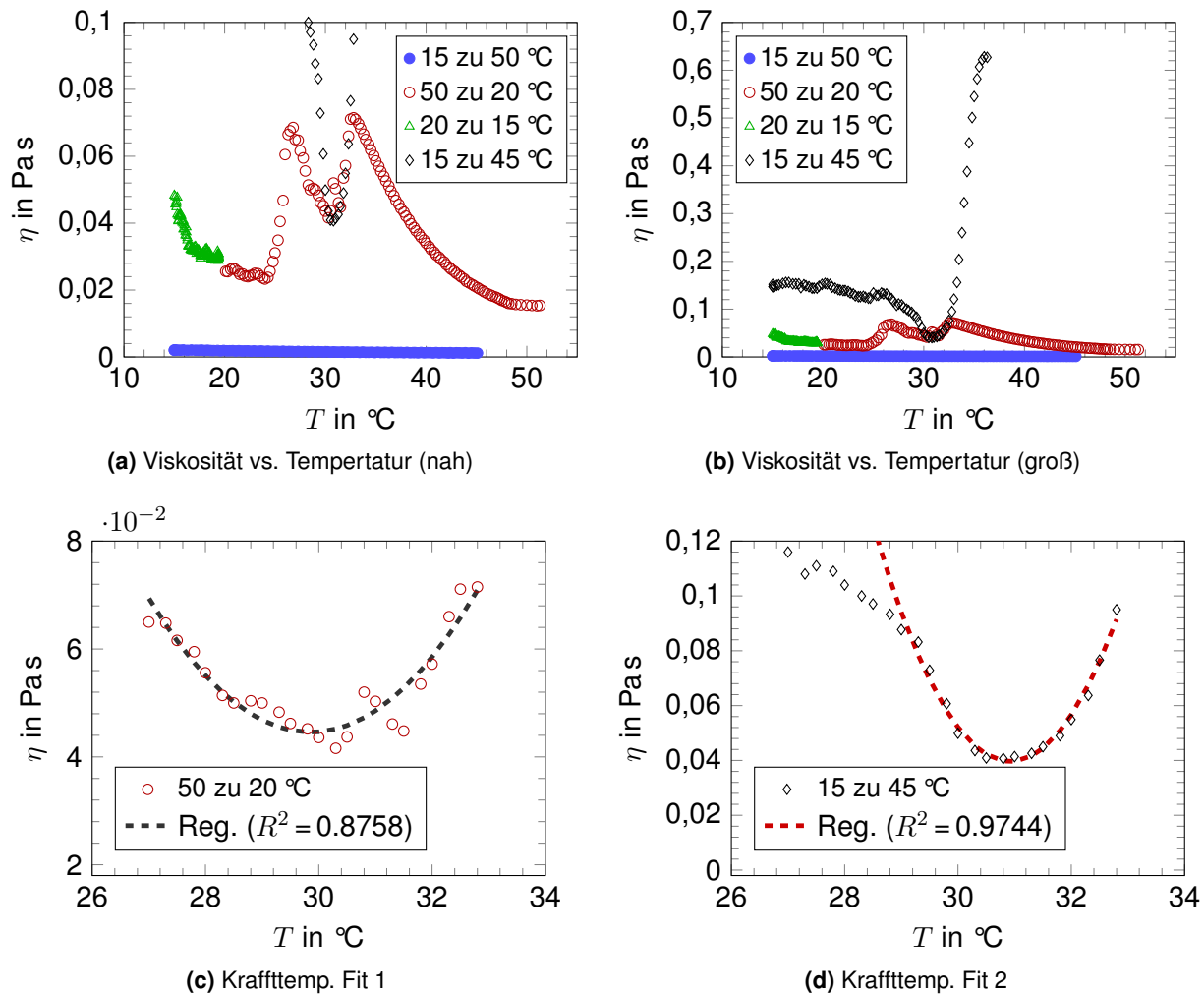


Abb. 4.1. Es wurden unterschiedliche Temperaturprofile aufgenommen.

Bei der anschließenden Abkühlung der Probe (T von 50 °C zu 15 °C) zeigten sich um 30 °C zwei Peaks der Viskosität, die ein lokales Minimum zwischen sich bilden. Dieses könnte auf die Auflösung der Mizellen hindeuten und damit die Krafttemperatur T_K anzeigen, da jene den Beginn der temperaturabhängigen Mizellenbildung anzeigt. Um diese Hypothese zu bestätigen wurde im weiteren Verlauf eine zusätzliche Temperaturkurve von 15 °C bis 45 °C aufgenommen. Diese zeigte ebenfalls einen lokalen Tiefpunkt bei ca. 30 °C (vgl. Abbildung 4.1a und 4.1b). Unabhängig von der Richtung der Annäherung lag also ein Minimum der Viskosität vor. Um für die Kurven eine genauere Position des Minima zu erhalten wurden die Daten im Bereich von 27 °C bis 32.8 °C mit einer quadratischen Funktion der Form

$$\eta = m \cdot T^2 + b \cdot T + c \quad (4.1)$$

in Python und Excel gefittet. Diese sind in der Abbildung 4.1c und 4.1d graphisch dargestellt. Mittels der *curve_fit*-Funktion aus dem Python Modul *scipy.optimize* konnten die Fitparameter gefunden werden, die in der Tabelle 4.1 aufgeführt sind, während mit Excel das Bestimmtheits-

maß der Fits analysiert wurde. Um nun die Position der Minima zu ermitteln, wurde die erste Ableitung der Gleichung 4.1 gebildet und für $\eta' = 0$ die Kraffttemperatur mit den gefundenen Fitparametern bestimmt. Hier eine Beispielrechnung:

$$\eta' = 2 \cdot m \cdot T_K + b \stackrel{!}{=} 0$$

$$T_K = \frac{-b}{2 \cdot m} = \frac{0.00304109 \text{ Pa s } ^\circ\text{C}^{-1}}{2 \cdot (0.18160909 \text{ Pa s } ^\circ\text{C}^{-2})}$$

$$T_K = \underline{\underline{29.86 \text{ } ^\circ\text{C}}}.$$

Die ermittelten Kraffttemperaturen T_K sind ebenfalls in der Tabelle 4.1 aufgeführt. Es zeigt sich eine Differenz zwischen den ausgeloteten Temperaturen von 1.06 °C. Dies kann in einer gewissen Trägheit des Systems begründet sein, da die Temperaturkurven einmal abkühlend und einmal aufheizend aufgenommen wurde, die jeweilige gefundene Kraffttemperatur jedoch stets zu einem nach dem Mittelwert von \bar{T}_K von 30.39 °C aufträgt. Aus diesem Grund kann der Mittelwert als eigentliche Kraffttemperatur des Systems angesehen werden.

Die Beobachtung, dass die Richtung der Annäherung eine Rolle spielt, ob nun von höherer oder niedriger Temperatur deutet darauf hin, dass das auftreten von Phänomenen in diesem System auch vom Ausgangszustand abhängt. Es gilt also zu vermuten, dass auch bei weiteren Betrachtungen Hysterese auftreten kann.

Tab. 4.1. Fitparameter für die Analyse der Kraffttemperatur. Dies sind der Übersichtlichkeit auf die vierte Nachkommastelle gerundet worden.

Fitdaten	m in Pa s °C ⁻²	b in Pa s °C ⁻¹	c in Pa s	R^2	T_K in °C
50 zu 20 °C	0.0030	-0.1816	2.7559	0.8758	29.86
15 zu 45 °C	0.0147	-0.9109	14.1238	0.9744	30.92

Das System wurde von 50 °C auf 15 °C abgekühlt. Wie bereits besprochen tritt sinkt nahe der Kraffttemperatur die Viskosität und erhöht sich dann wieder, die Kurve weist eine Senke, ein lokales Minimum vor. Dies zeigt also, dass auch anhand der Viskosität der Phasenübergang bei der Kraffttemperatur sichtbar ist. Ebenfalls wäre auch zu erwarten gewesen, dass die Kurve der beiden Wege von Aufheizen und Abkühlen bei den extremalen Temperaturen 50 °C und 15 °C ähnliche Werte erreicht. Dies ist jedoch nicht der Fall und zeigt auch, dass das System ständig in seiner Zusammensetzung verändert wurde, das gelöste bzw. nichtgelöste Salz ein entscheidender Faktor ist. Wie in der Versuchsdurchführung beschrieben wurde auch eine Fließkurve bei 15 °C aufgenommen. Die Kurve zeigt einen sehr starken Abfall der Viskosität, jedoch waren die gemessenen Werte auch um vier Größenordnung größer, als die der vorherigen Fließkurve bei 55 °C. Für den extrem Anstieg könnten Fällungsprodukte bzw. nicht gelöster Stoff im Spalt zwischen Zylinder und Kolben verantwortlich sein, die dort für eine höhere Reibung bzw. Spannung sorgen. Dies würde die gemessene Viskosität künstlich in die Höhe treiben. Am plausibelsten ist, dass mit dem gelösten Salz endlich auch die Mizellbildung am stärksten ist, also die Kurve von 15 °C auf 45 °C jene darstellt bei der sich das Salz komplett gelöst hat, eine starke Mizellbildung begünstigt wird und resultierend daraus die Viskosität oberhalb der Kraffttemperatur stark ansteigt. Es kann daraus noch ein Schluss gezogen werden: Wenn das gelöste Salz die Zahl der gebildeten Mizellen so stark erhöht, die Kraffttemperatur dennoch

bei nahezu bei der gleichen Temperatur bleibt, dann wird die Kraffttemperatur nicht von der Anzahl der potentiell bildbaren Mizellen abhängen. Die Kraffttemperatur hängt zwar von der Konzentration der Tenside, jedoch ist die Gesamtzahl der Tenside im Versuch konstant. Die Freisetzung des Salzes bedeutet auch keine Änderung dahingehend, sondern sie ändert die Polarisierbarkeit des Mediums (wässrige Lösung), und senkt die Abstoßung der hydrophilen Köpfe. Dies erklärt auch warum bei der ersten Kurve (der blauen Geraden in Abbildung Abbildung 4.1a und 4.1b) keine Änderung der Viskosität auftritt und auch keine Wölbung bei der Kraffttemperatur zu sehen sind, da sich nahezu keine Mizellen bilden. Es liegt also über den gesamten betrachteten Bereich eine sichtbare Konstanz der Viskosität vor.

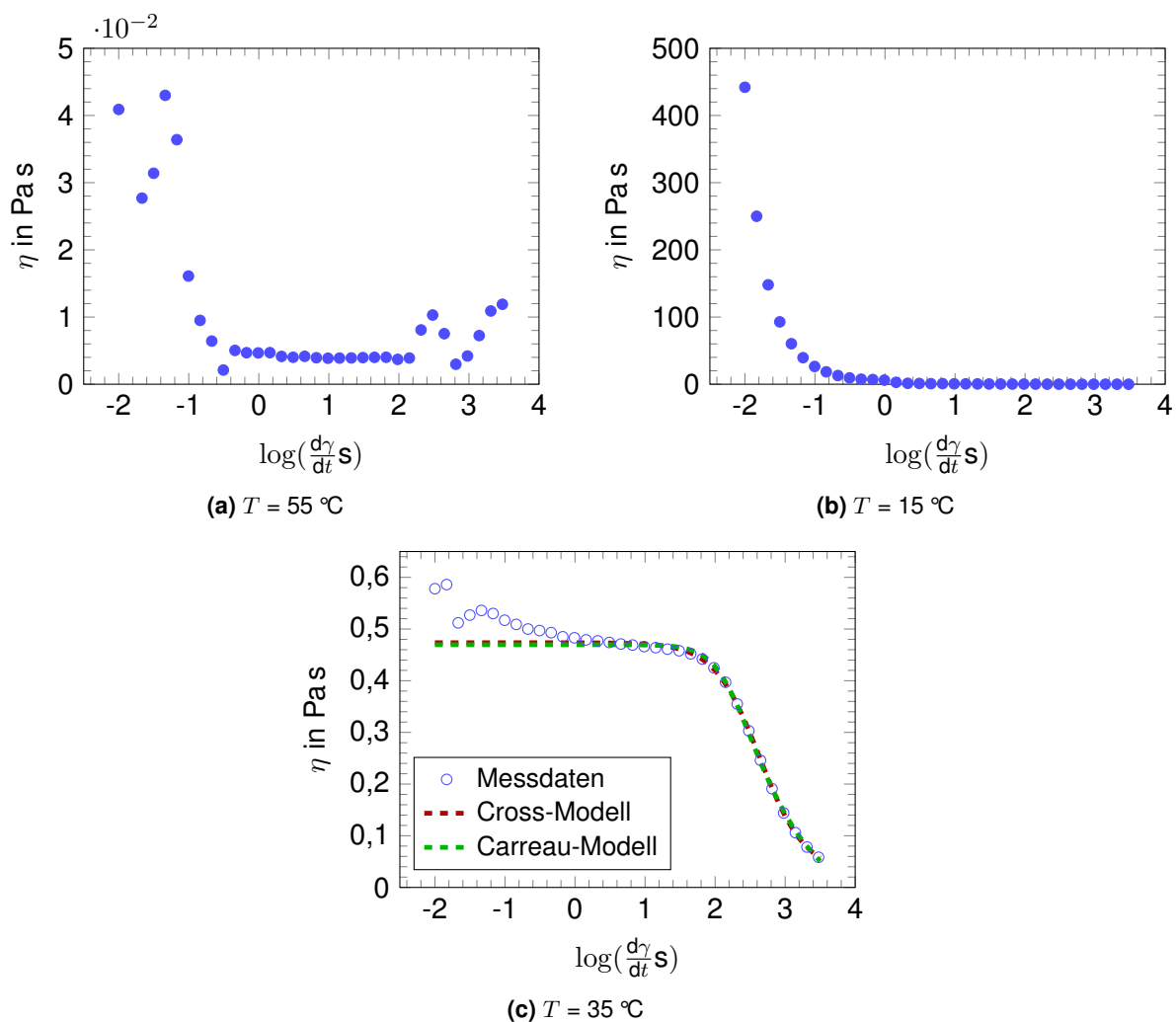


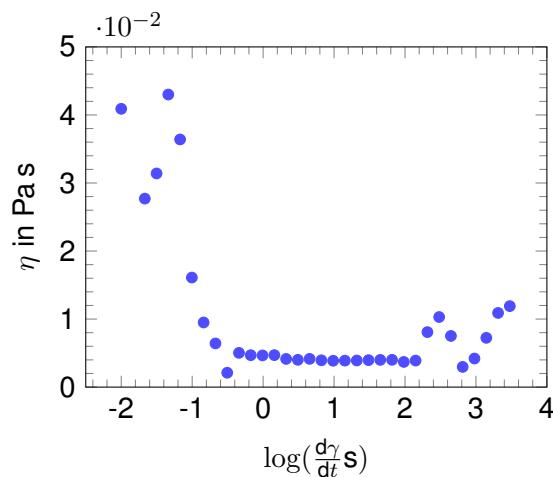
Abb. 4.2. Die Fließkurven wurden bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen.

Aus den Abbildungen 4.3a und 4.3b ist ablesbar, dass in gewissen Regionen des Diagramms $\eta(\log \dot{\gamma}) = c$ gilt, wobei c eine Konstante ist. Das bedeutet wiederum, dass $\eta(\dot{\gamma}) = \exp(c)$ ist, also in diesem Bereich η konstant ist unabhängig von der Scherrate $\dot{\gamma}$. Es liegt in diesen Bereichen also newtonsches Verhalten vor. Eine andere wichtige Betrachtung ist, wie der Zusammenhang der Viskosität η und der Scherrate $\dot{\gamma}$ nahe der Kraffttemperatur beschrieben werden kann. Hierzu werden einerseits das Carreau- und das Cross-Modell ver-

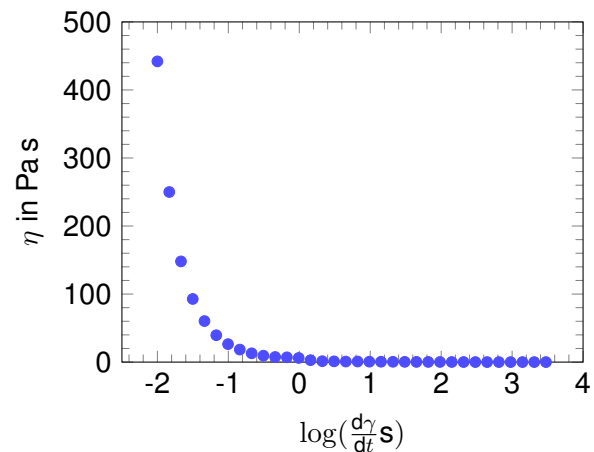
wendet Die Standardabweichung für den Fit nach dem Carreau-Modell ist für alle Parameter kleiner. Die Fließkurve bei 35 °C wurde nahe und oberhalb der Kraffttemperatur durchgeführt. Da diese Fließkurve das Profil einer komplexen Flüssigkeit aufwies, wurde diese im Scher-ratenbereich von 0.981 s^{-1} bis 3000 s^{-1} ($\log(\dot{\gamma} \cdot \text{s}) = -0.0083$ bis 3.4771) durch das Cross- und Carreau-Modell gefittet. Der Fitprozess wurde erneut mit der Pythonfunktion *curve_fit* aus dem *scipy.optimize* Modul durch geführt. Die sondierten Funktionen sind in Abbildung 4.3c mit dargestellt. Die ermittelten Parameter zeigt die Tabelle 4.2. Neben den Fitparametern findet sich auch die Varianzen der Fitparameter mit aufgeführt.

Tab. 4.2. Angepasste Fitparameter die mit der Python-Funktion *curve_fit* aus dem *scipy.optimize* Modul gefunden wurden. Die Standardabweichung der gefundenen Parameter ist ebenfalls angegeben.

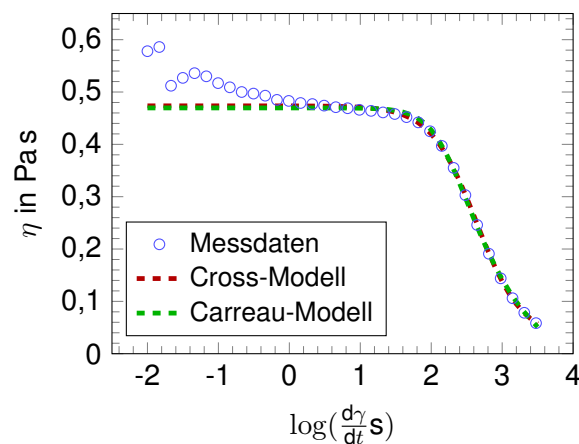
	η_0 in Pa s	η_∞ in Pa s	κ in s	n
Cross-Modell	0.4736	0.0289	0.0023	1.3497
Stdabw.	$\pm 1.34 \cdot 10^{-3}$	$\pm 5.56 \cdot 10^{-5}$	$\pm 6.1968 \cdot 10^{-5}$	$\pm 3.63 \cdot 10^{-2}$
Carreau-Modell	0.4696	-0.0577	0.0060	0.5347
Stdabw.	$\pm 1.88 \cdot 10^{-3}$	$\pm 3.58 \cdot 10^{-2}$	$\pm 5.69 \cdot 10^{-4}$	$\pm 9.13 \cdot 10^{-2}$



(a) $T = 55 \text{ °C}$



(b) $T = 15 \text{ °C}$



(c) $T = 35 \text{ °C}$

Abb. 4.3. Die Fließkurven wurden bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen.

Aus den Abbildungen ist ablesbar, dass in gewissen Regionen des Diagramms $\eta(\log \dot{\gamma}) = c$ gilt, wobei c eine Konstante ist. Das bedeutet wiederum $\eta(\dot{\gamma}) = \exp(c)$ ist, also in diesem Bereich η konstant ist unabhängig von der Scherrate $\dot{\gamma}$. Es liegt in diesen Bereichen also newtonsches Verhalten vor. Eine andere wichtige Betrachtung ist, wie der Zusammenhang der Viskosität η und der Scherrate $\dot{\gamma}$ nahe der Kraffttemperatur beschrieben werden kann. Die Standardabweichung für den Fit nach dem Carreau-Modell ist für alle Parameter kleiner.

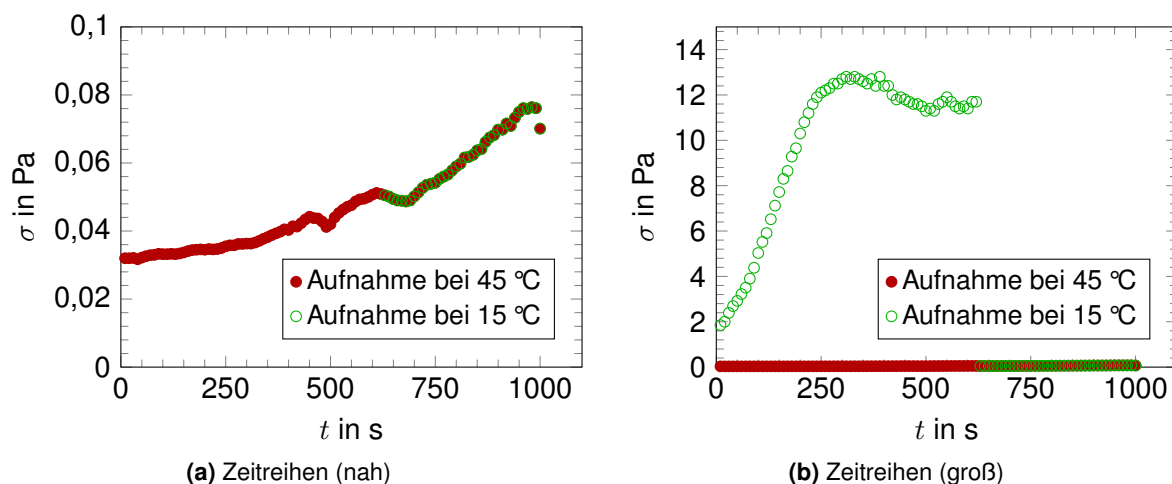


Abb. 4.4. Es wurden verschiedene Zeitreihen der Schubspannungen angenommen.

Aus den Abbildungen 4.4 ist das Verhalten der Schubspannung mit der Zeit dargestellt. Es zeigt sich, dass Rheopexie vorliegt. Hierbei handelt es sich um ein zeitabhängiges, scherverdickendes Verhalten, bei dem die Viskosität mit der Zeit unter konstanter Scherung zunimmt. Wenn die Scherung entfernt wird, nimmt die Viskosität mit der Zeit wieder ab. Rheopexie kann in bestimmten Polymerlösungen oder Suspensionen beobachtet werden, so auch im vorliegenden Fall. Bei konstanter Scherung, nimmt der Schubmodul mit der Zeit konstant zu, sodass eine Verdickung der Lösung vorliegt. Jedoch liegt in Abbildung b) nur für eine Aufnahme bei 15 °C ein solches Verhalten vor. Wieder wird das nur mangelhafte Lösen des Salzes einen Einfluss darauf gehabt haben. Als Ursache für die Verdickung der Lösung kann das Bilden von mizellartigen Netzwerken gesehen werden. Leider verhindert die nur mangelhafte Lösung des Salzes eine vergleichende Diskussion.

5 Fazit

Literatur

- [1] Institut für Physikalische Chemie. *Praktikum Grenzflächen und Kolloide - Eigenschaften von Tensidlösungen - kritische Mizellbildungskonzentration*. Freiberg: TU Freiberg, SS 23.