Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

Materialwissenschaften

Prof. Peter Müller-Buschbaum, TUM School of Natural Sciences

Kapitel 6: Viskoelastizität

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz: Introduction to Material Science. Elsevier, 2002. Kapitel 6.4.

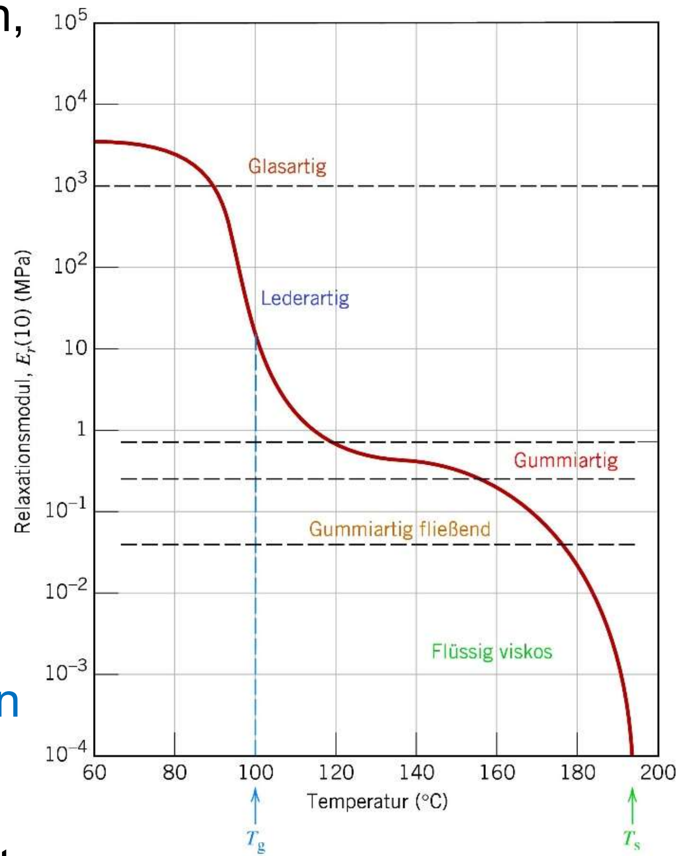
W. D. Callister, D.G. Rethwisch: Materialwissenschaften und Werkstofftechnik. Wiley-VCH. Kapitel 15.4.

6.1 Einleitung

temperaturabhängiges Verhalten vieler Materialien, z.B. von Polymeren, Biopolymeren (Sehnen), Metallen bei hohen Temperaturen:

- bei niedrigen Temperaturen glasförmig
- bei mittleren Temperaturen gummiartig
- bei hohen Temperaturen wie eine viskose Flüssigkeit

→ "viskoelastisches Verhalten"



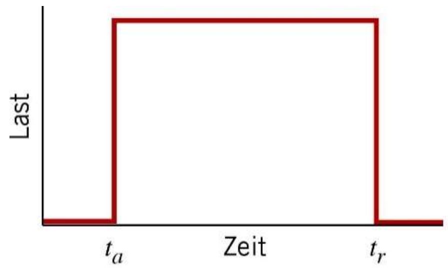
rein viskoses Verhalten: Newtonsche Flüssigkeiten

Zusammenhang zwischen Spannung σ

und Verformung ε: $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$ mit Viskosität η

W. D. Callister, D.G. Rethwisch: Materialwissenschaften und Werkstofftechnik. Wiley-VCH.

6.2 Charakterisierung

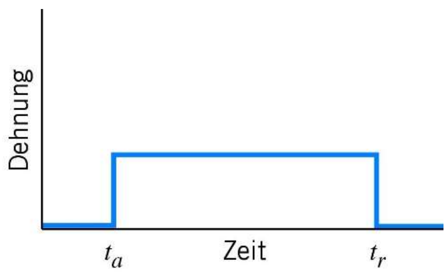


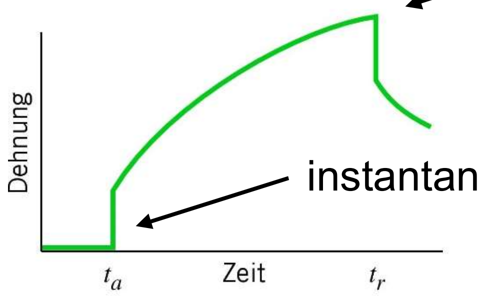
Kriechexperiment:
stufenartiges Anlegen einer Spannung σ im Zeitintervall $[t_a, t_r]$

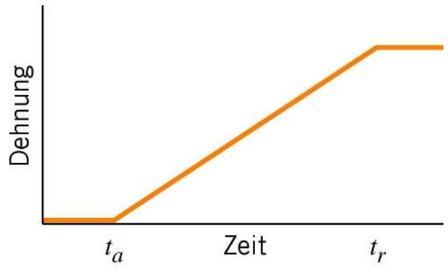
definiere zeitabhängiges Relaxationsmodul:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)}$$

resultierendes Dehnungsverhalten:







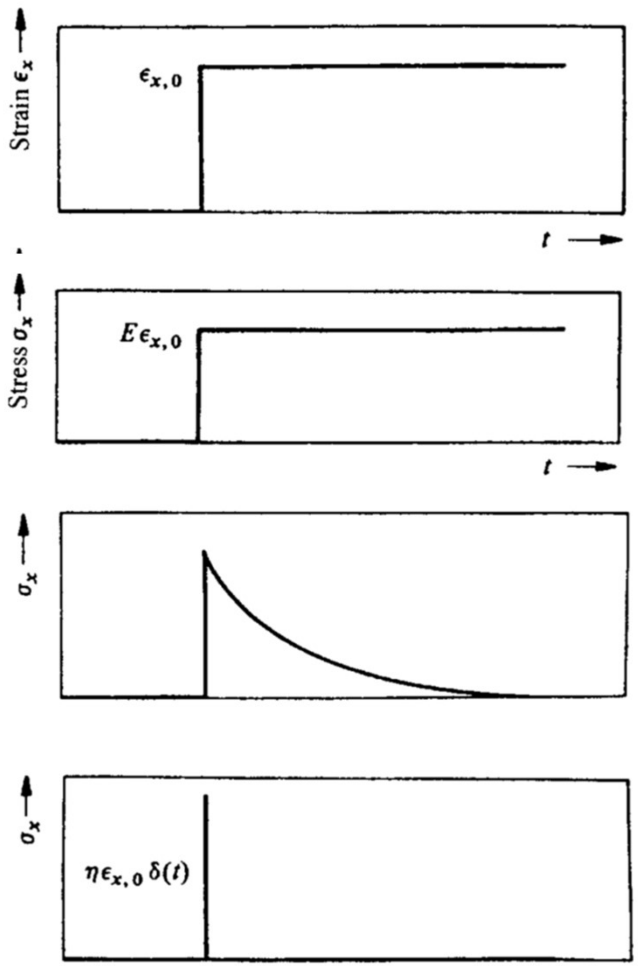
elastisch:
- instantane Dehnung
- vollständig reversibel

viskoelastisch:
- verzögerte Dehnung
- nicht vollständig reversibel

viskos:
- verzögerte Dehnung
- nicht reversibel

W. D. Callister, D.G. Rethwisch: Materialwissenschaften und Werkstofftechnik. Wiley-VCH.

Relaxationsexperiment



stufenartige Verformung $\varepsilon(t) = \varepsilon_{x,0}\, u(t)$
und Messung der Spannung, die nötig ist,
diese aufrecht zu erhalten

elastisches Material: $\sigma(t) = E\, \varepsilon_{x,0}\, u(t)$
konstante Spannung nötig

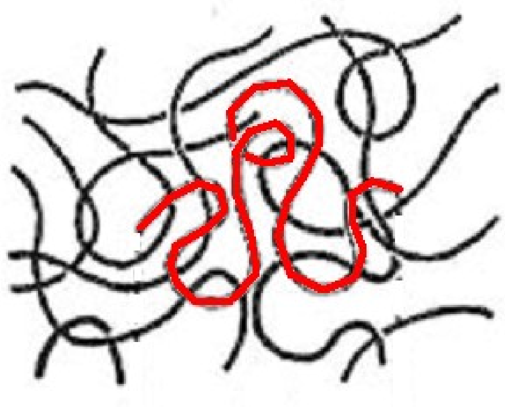
viskoelastisches Material:
plötzlich ansteigende,
dann langsam abfallende Spannung nötig

viskose Flüssigkeit: $\sigma(t) = \eta\, \varepsilon_{x,0} \frac{du}{dt} = \eta\, \varepsilon_{x,0} \delta(t)$
Fließen, d.h. Spannung sinkt instantan auf null

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz: Introduction to Material Science. Elsevier, 2002.

Gründe für viskoelastisches Verhalten

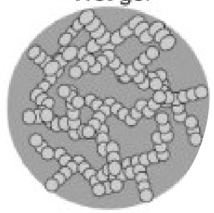
zahlreiche Relaxationsprozesse
in einem breiten Zeitbereich,
z.B. in verschlauften Polymerschmelzen



in komplexen Flüssigkeiten:
Aggregatbildung, Quellen von Partikeln,
schwache Bindungen

Handcreme

Shampoo

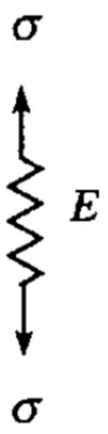


in Metallen bei $T > 0{,}5\,T_m$ und in Keramiken:
thermische Bewegung signifikant

J. W. Goodwin, R. W. Hughes, Rheology for Chemists—an Introduction. RSC Cambridge 2000.
wiki.anton-paar.com. S. Smart et al., *Handbook of Membrane Reactors* **2013**, *1*, 298-336.

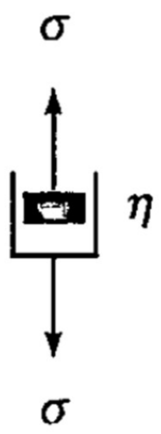
6.3 Modellierung

Verwendung mechanischer Modelle zur Beschreibung
des Verhaltens im Kriech- und im Relaxationsexperiment



Feder als Modell
für einen elastischen
Festkörper mit
Elastizitätsmodul E

$$\sigma = E\varepsilon$$



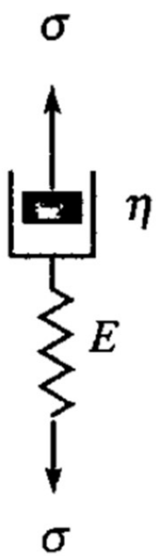
Dämpfer als Modell
für eine viskose
Flüssigkeit mit
Viskosität η

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Kombination dieser Elemente zur Beschreibung viskoelastischer Materialien

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz: Introduction to Material Science. Elsevier, 2002.

Maxwell-Modell



Feder und Dämpfer in Serienschaltung:

Spannung konstant $\sigma = \sigma_2 = \sigma_1$

Dehnung ist Summe der beiden Dehnungen $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$

- Kurzzeitverhalten: elastisch
- Langzeitverhalten: viskos

→ viskoelastische Flüssigkeit

Differentialgleichung

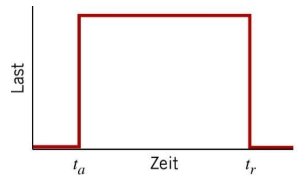
(Addition der Auslenkungen bzw. ihrer Ableitungen)

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz: Introduction to Material Science. Elsevier, 2002.
https://polymerdatabase.com

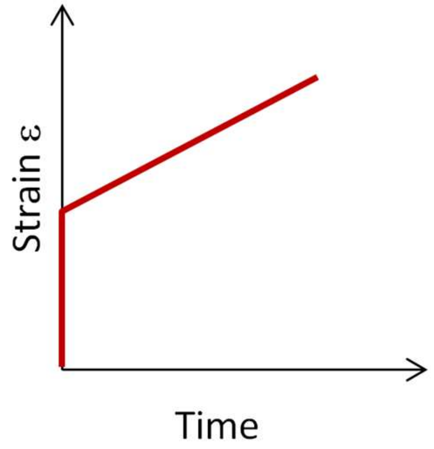
Maxwell-Modell

Beispiel: Dehnung $\varepsilon(t)$ nach Anlegen einer konstanten Spannung



Lösung der Differentialgleichung

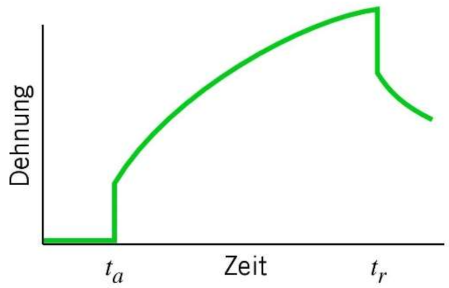
$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$



für den Fall $\frac{d\sigma}{dt} = 0$, d.h. konstante Spannung

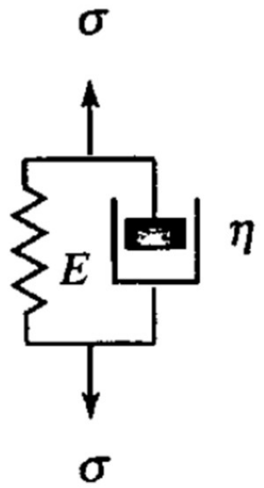
→ sprunghafter Anstieg der Dehnung,
danach dauerhaftes Fließen

→ Kurve nicht gut reproduziert:
allmählicher Anstieg fehlt



Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

Voigt-Kelvin-Modell



Feder und Dämpfer in Parallelschaltung:

Dehnung ist konstant $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$

Spannung ist Summe der beiden Spannungen $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$

- Kurzzeitverhalten: viskos
- Langzeitverhalten: elastisch

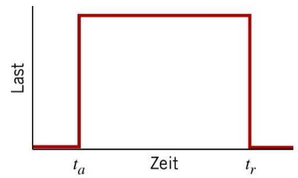
→ viskoelastischer Festkörper

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz: Introduction to Material Science. Elsevier, 2002.
https://polymerdatabase.com

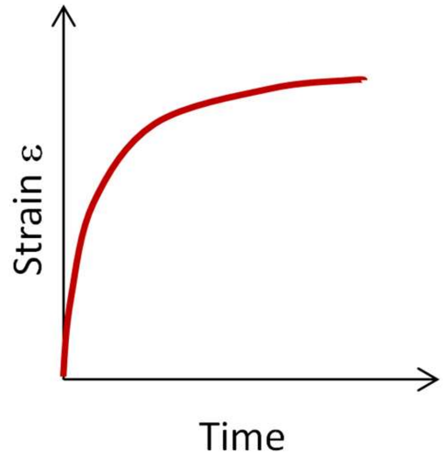
Voigt-Kelvin-Modell

Beispiel: Dehnung $\varepsilon(t)$ nach Anlegen einer konstanten Spannung



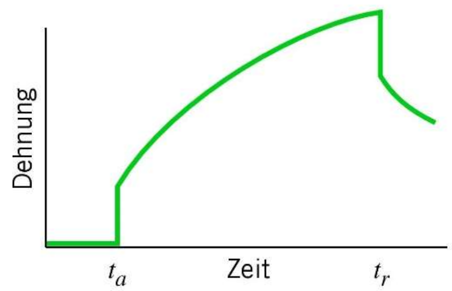
Lösung der Differentialgleichung

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$



für den Fall $\frac{d\sigma}{dt} = 0$, d.h. konstante Spannung

→ exponentieller Anstieg, bei langen Zeiten
Erreichen eines konstanten Werts
→ Kurve nicht gut reproduziert:
instantaner Anstieg fehlt

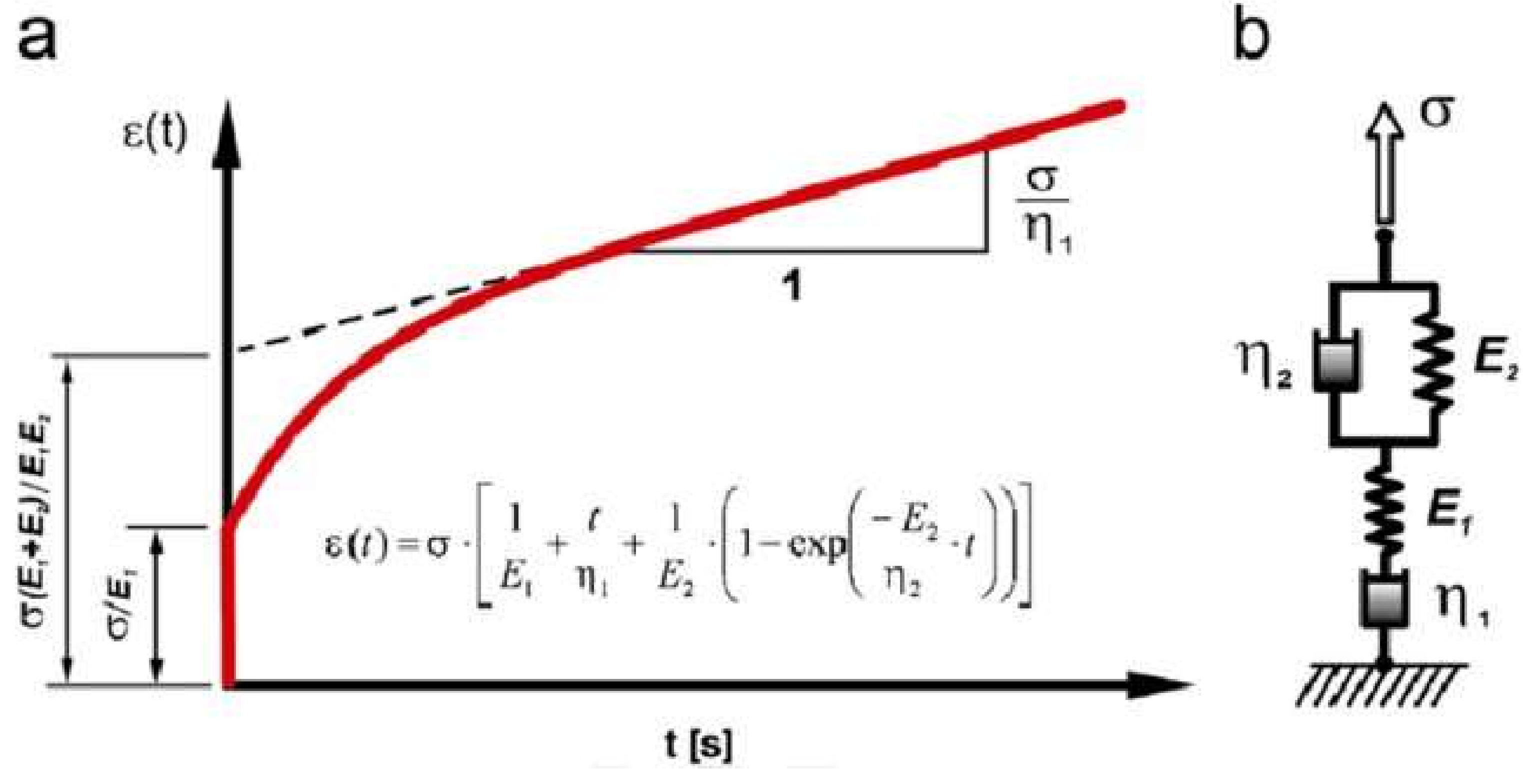


Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

Burgers Modell

Maxwell Modell und Voigt-Kelvin Modell in Serienschaltung:

→ viskoelastisches Verhalten im Kriechexperiment



P. Majda, J. Skrodzewicz, International Journal of Adhesion and Adhesives 29(4):396-404 (2009)

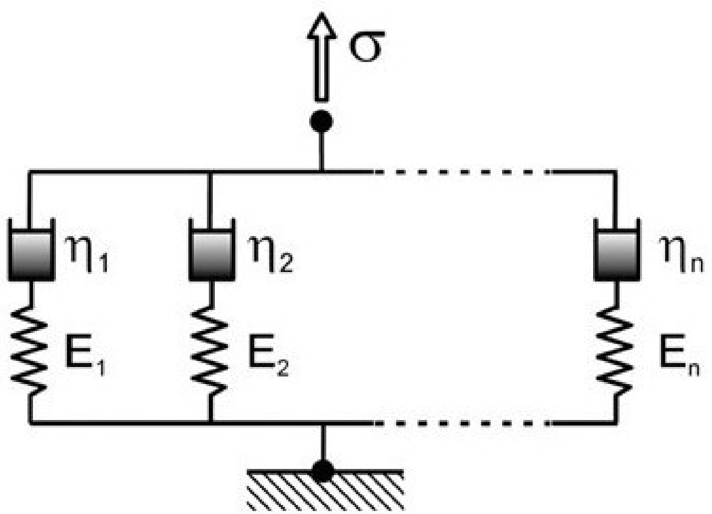
Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

Komplexere Modelle

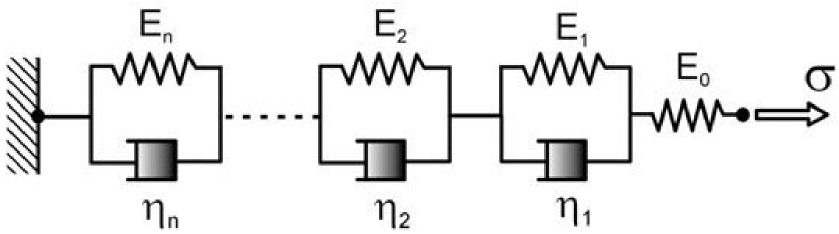
- realistischere Beschreibung durch Kombination der Elemente
- diese Modelle liefern allerdings keine molekulare Erklärung

Komplexere Modelle:

n parallel geschaltete Maxwell-Elemente



n Kelvin-Voigt-Elemente in Reihe mit einer Feder geschaltet



P. Majda, J. Skrodzewicz, International Journal of Adhesion and Adhesives 29(4):396-404 (2009)

Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

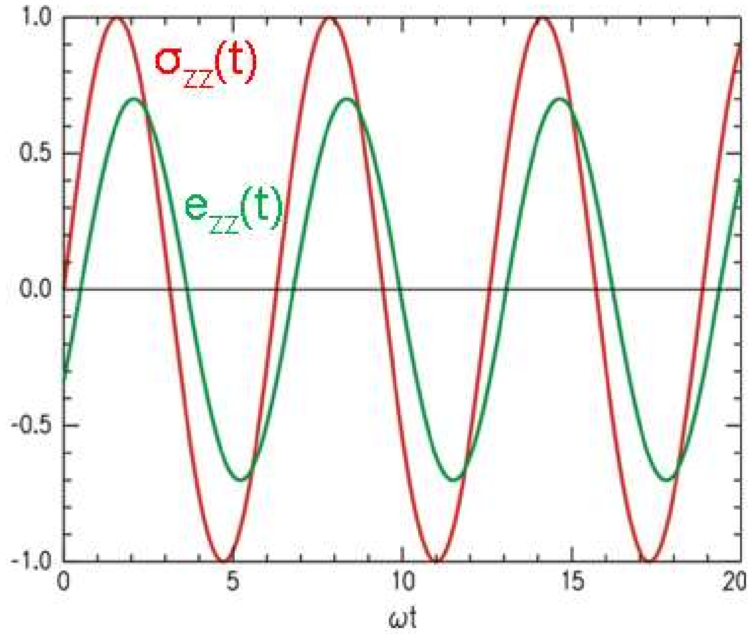
6.4 Periodische Experimente

Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Prüfkörper einer sinusförmig wechselnden mechanischen Beanspruchung mit konstanter Frequenz und konstanter Amplitude ausgesetzt

Torsionspendel $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t)$

Anton Paar



Elastischer Anteil $\sigma(t) = G\,\varepsilon(t) = G\,\varepsilon_0 \cos(\omega t)$

Viskoser Anteil $\sigma(t) = \eta\, d\varepsilon(t)/dt = -\eta\,\varepsilon_0 \sin(\omega t)$

Periodische Experimente

Viskoelastisch (Linearkombination)

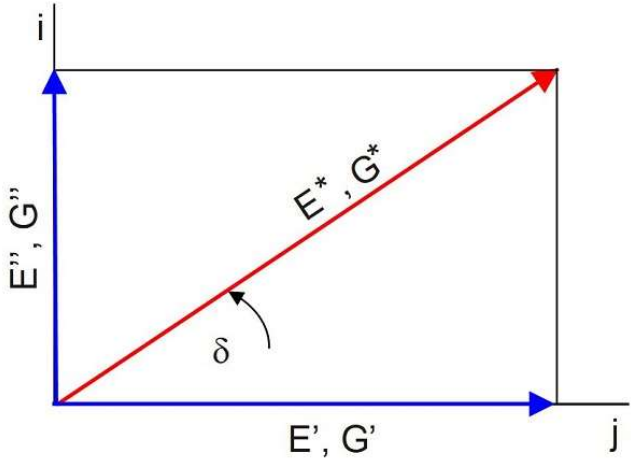
$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \left(G'(\omega) \cos(\omega t) - G''(\omega) \sin(\omega t)\right) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

mit Koeffizienten: $$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \sin(\omega t) dt$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \cos(\omega t) dt$$

Speichermodul $G'(\omega)$ liefert gespeicherte elastische Deformation

Verlustmodul $G''(\omega)$ liefert Energiedissipation



Analog zu elektrischem Widerstand:

$G^* = G' + iG''$

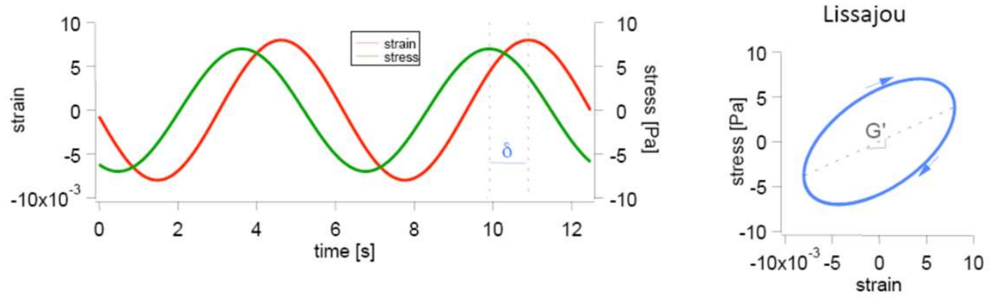
$J^* = J' + iJ''$ $\qquad G^* = J^{*-1}$

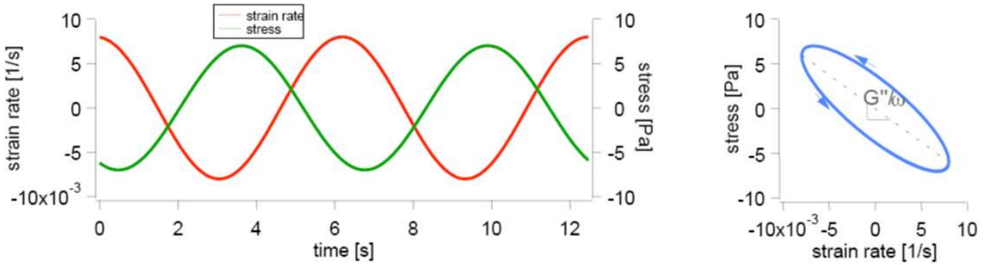
$\eta^* = \eta' + i\eta''$

Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

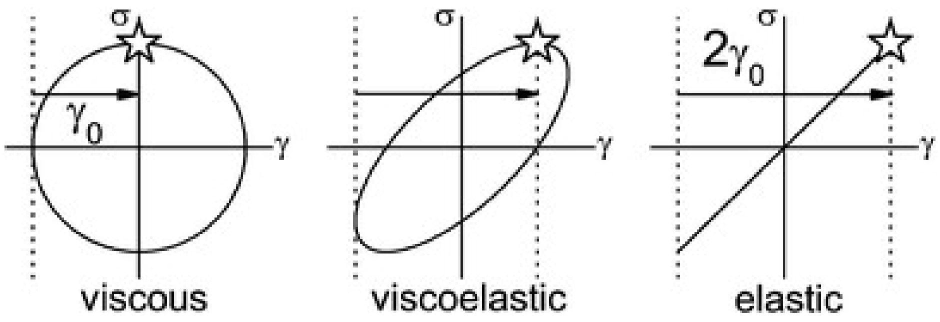
Periodische Experimente

Lissajou Plots





ideal linear
material response



Rogers et al. Soft Matter , 2012, **8**, 7831-7839

Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

Periodische Experimente

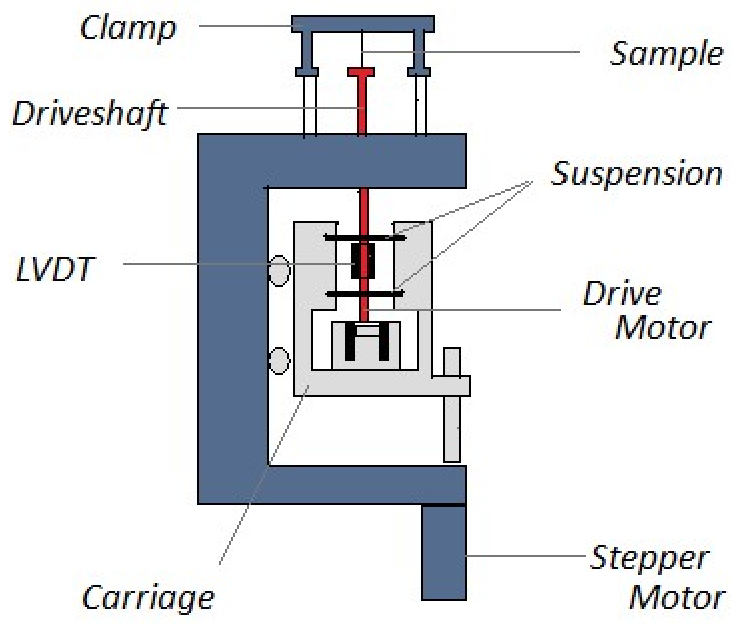
Anwendung mechanischer Modelle liefert die viskoelastischen Funktionen:

Maxwell Modell	Voigt-Kelvin Modell
$J(t) = J_0 + t/\eta_0$	$J(t) = J_1\,(1\text{-}exp(-t/\tau))$
$G(t) = G_0\, exp(-t/\tau)$	$G(t) = G_0$
$G'(\omega) = G_0\, \omega^2\tau^2\,/\,(1+\omega^2\tau^2)$	$G'(\omega) = G_0$
$G''(\omega) = G_0\, \omega\tau\,/\,(1+\omega^2\tau^2)$	$G''(\omega) = G_0\, \omega\tau = \omega\eta_0$
$\eta'(\omega) = \eta_0/\,(1+\omega^2\tau^2)$	$\eta'(\omega) = \eta_0$
$J'(\omega) = J_0$	$J'(\omega) = J_0/\,(1+\omega^2\tau^2)$
$J''(\omega) = J_0/\omega/\tau = 1/\omega/\eta_0$	$J''(\omega) = J_0\omega\tau/\,(1+\omega^2\tau^2)$
$tan(\delta) = 1/\omega/\tau$	$tan(\delta) = \omega\tau$

DMA

unterschiedliche Varianten, die sich hinsichtlich des realisierbaren Frequenzbereiches, der Art der mechanischen Beanspruchung und der ermittelten Werkstoffkenngröße unterscheiden:

- mit erzwungenen Schwingungen
- mit freien gedämpften Schwingungen
- mit Resonanzschwingungen



im Bereich sehr hoher Frequenzen:
Ausbreitung von Schall- und Ultraschallwellen oder dielektrische Spektroskopie

By Chem538w10grp1 - Own work, Public Domain, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9715576

Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

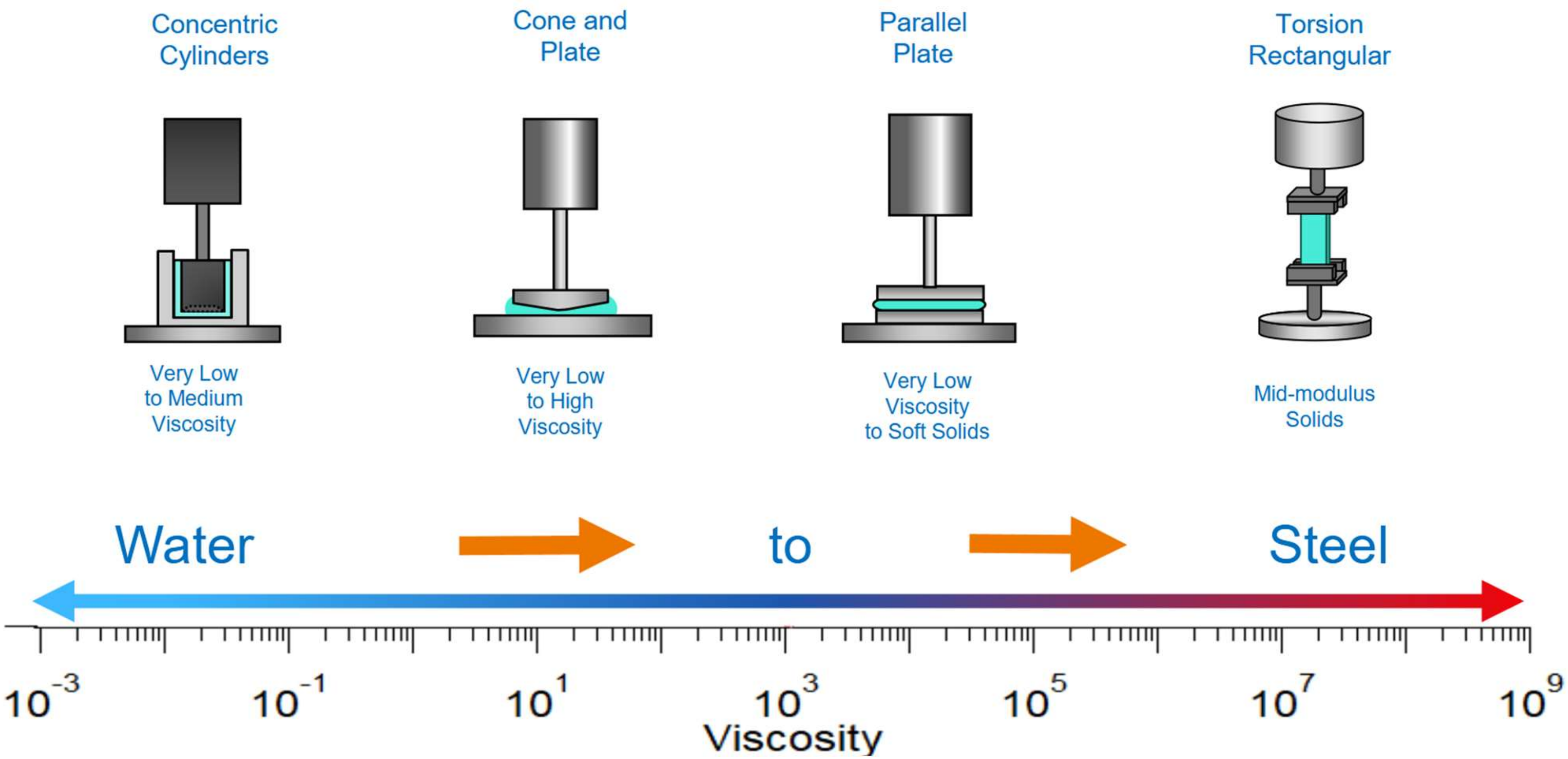
6.5 Rheometrie

Rheometrie misst das Ausmaß der Verformung eines Materials, wenn eine Kraft darauf einwirkt → sehr großer Bereich an Materialien

Paint, inks, beverages, oils, fuels, surfactants	Coatings, paints, paper coatings, resins, adhesives, polymer solutions, biopolymers, emulsions, suspensions, dispersions	Asphalt, lubricants, sealants, polymer pellets/powder/ platelets, glass powder/platelets, metal	Printing inks, slurry, pastes, building materials, food, emulsions, plastisols, slips, ERFs, MRFs, sealing mass, suspensions, dispersions	Hydrogels, biopolymers	Asphalt, sealants, elastomers, gum, rubber, food	Powder paint, resin, two-component adhesives, UV-curing materials, duroplasts	Polymer films/ rectangular rods, food (carrots, etc), coated films, duroplasts, thermoplasts, resins, asphalt, elastomers, gum
Low-viscosity liquids	**Viscoelastic liquids**	**Melts**	**Paste-like materials**	**Gel-like materials**	**Soft solids**	**Reactive systems**	**Solids**
almost 100 % liquid	←					→	almost 100 % solid
Rotation	Rotation	Rotation	Rotation				Extension
Oscillation	Oscillation	Oscillation	Oscillation	Oscillation	Oscillation	Oscillation	Torsion
DG, CC	CP & PP (50-25)	CP 25-3 & PP 25	CP & PP (25-50)	CP & PP (25-50)	PP 25	PP 15	SRF, UXF
CP & PP (60) Ti	DG or CC	CP 35-3 & PP 35	Special	DG, CC	PP 15		SER

Rheometer Geometrien

Material bestimmt Geometrie

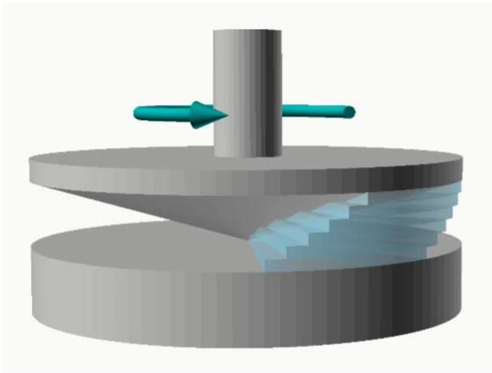


Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

Rheometer Geometrien

Kegel-Platte Geometrie

Die Kombination aus Kegel und Platte schert die Flüssigkeit gleichmäßig ab, so dass sich völlig horizontale Flüssigkeitsschichten ergeben.



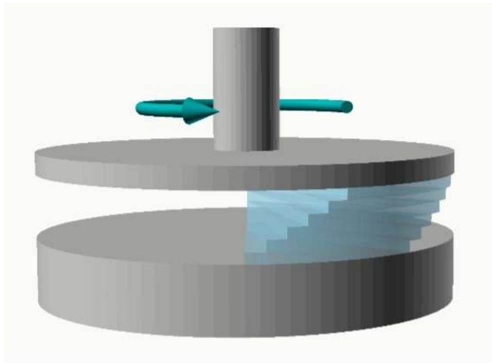
bewegter Teil

ruhender Teil

Es erfordert ein äußerst geringes Volumen der Probenflüssigkeit und misst mit einer sehr gut definierten Scherrate.

Platte-Platte Geometrie

Die Flüssigkeit wird zwischen den beiden Platten kontrolliert abgeschert, jedoch nicht gleichmäßig wie bei der Kegel-Platten-Geometrie.



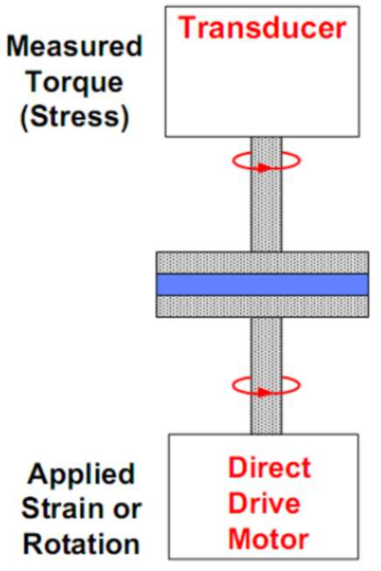
Im Vergleich zur Kegelplatte kann diese Geometrie mit partikelhaltigen Proben arbeiten.

Fluidan (2024)

Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

Rheometer Mess-Typen

Dehnungskontrolle

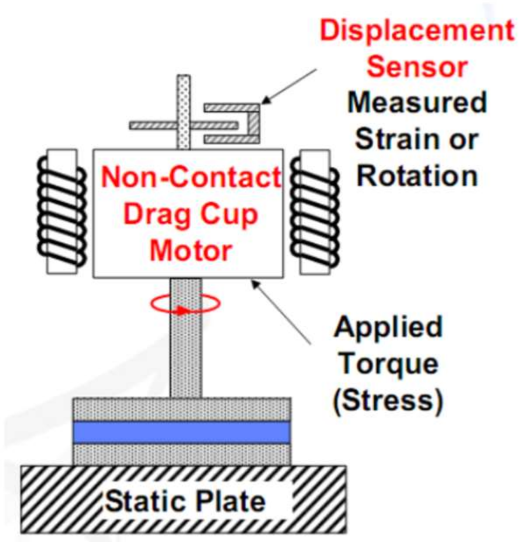


D. Vader,
H.Wyss,
Weitzlab group

ARES

- gelten in der Regel als besser definiert
- kann höhere Frequenzen sondieren

Spannungskontrolle



Bohlin, AR-G2, Anton Paar

- haben bessere Drehmoment-empfindlichkeit

Heute sind die Rückkopplungsschleifen so schnell, dass die meisten Rheometer in beiden Modi arbeiten können.

Rheologische Messung

dynamisch-mechanische Messungen mit einer Frequenz enthalten im Vergleich zu Kriech- oder Spannungsrelaxationsexperimenten weniger Informationen

→ Variation von ω über einen ausreichend großen Bereich

→ Variation in der Temperatur

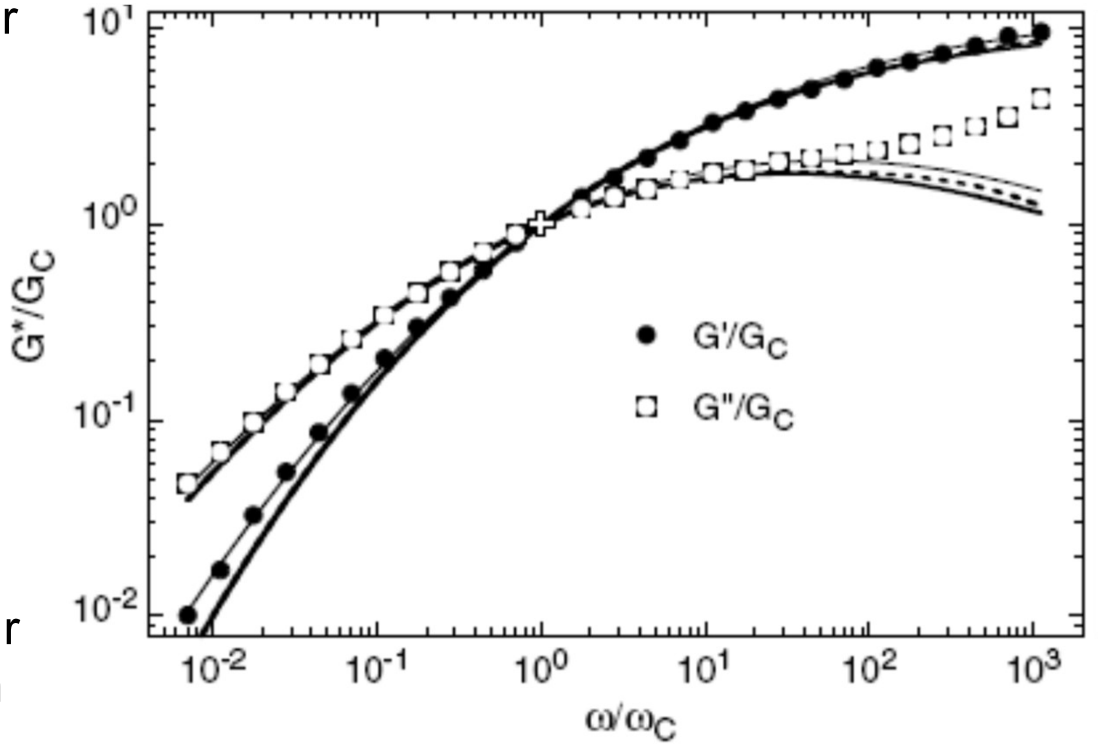
Beispiel: Polystyrol (PS)

nur einen Schnittpunkt bei

$$\omega_C = 9 \cdot 10^{-2} s^{-1}$$

$$G_C = 23.2 \cdot 10^3 \text{Pa}$$

Überschneidungsfrequenz liefert eine gute Schätzung für die längste Relaxationszeit in rad/s



Guzmán et al., Rheol. Acta (2005)

Zeit-Temperatur Superpositionsprinzip

Problem: experimentell nur 3 Dekaden zugänglich, aber zur Charakterisierung Messung über 10 Dekaden notwendig

Lösung: wenn alle Relaxationsprozesse dieselbe T-Abhängigkeit besitzen dann Äquivalenz von Temperatur und Zeit bei mechanischen Eigenschaften

$E_i(t,T_i) = E(t/a_t\ T_{ref})$ und $\eta_i(t,T_i) = \eta(t/a_t\ T_{ref})$

mit zeitunabhängiger, temperaturabhängiger Normierungsgröße a_t

Williams-Landel-Ferry (WLF) Gleichung

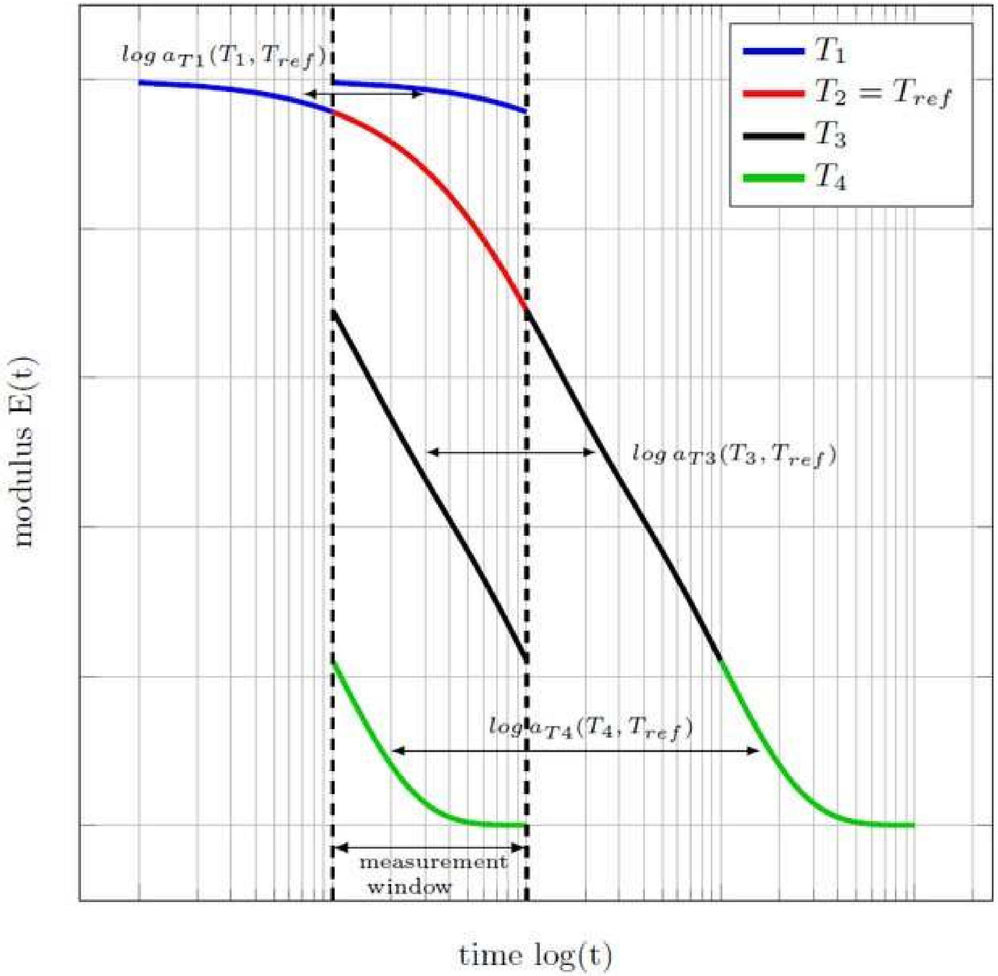
$$a_t = \exp\left(-\frac{c_1(T - T_{ref})}{T - T_{ref} + c_2}\right)$$

mit den Materialkonstanten c_1 und c_2

Beschreibung bis T_g+70K dann
Arrehniusverhalten (Aktivierungsenergie)

Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

Masterkurvenkonstruktion



Anwendung von Zeit–Temperatur Superposition (engl. TTS) Prinzip

Experiment bei verschiedenen Temperaturen $T_1<T_2<T_3<T_4$

Zeitfenster verschieben auf Referenztemperatur T_{ref}

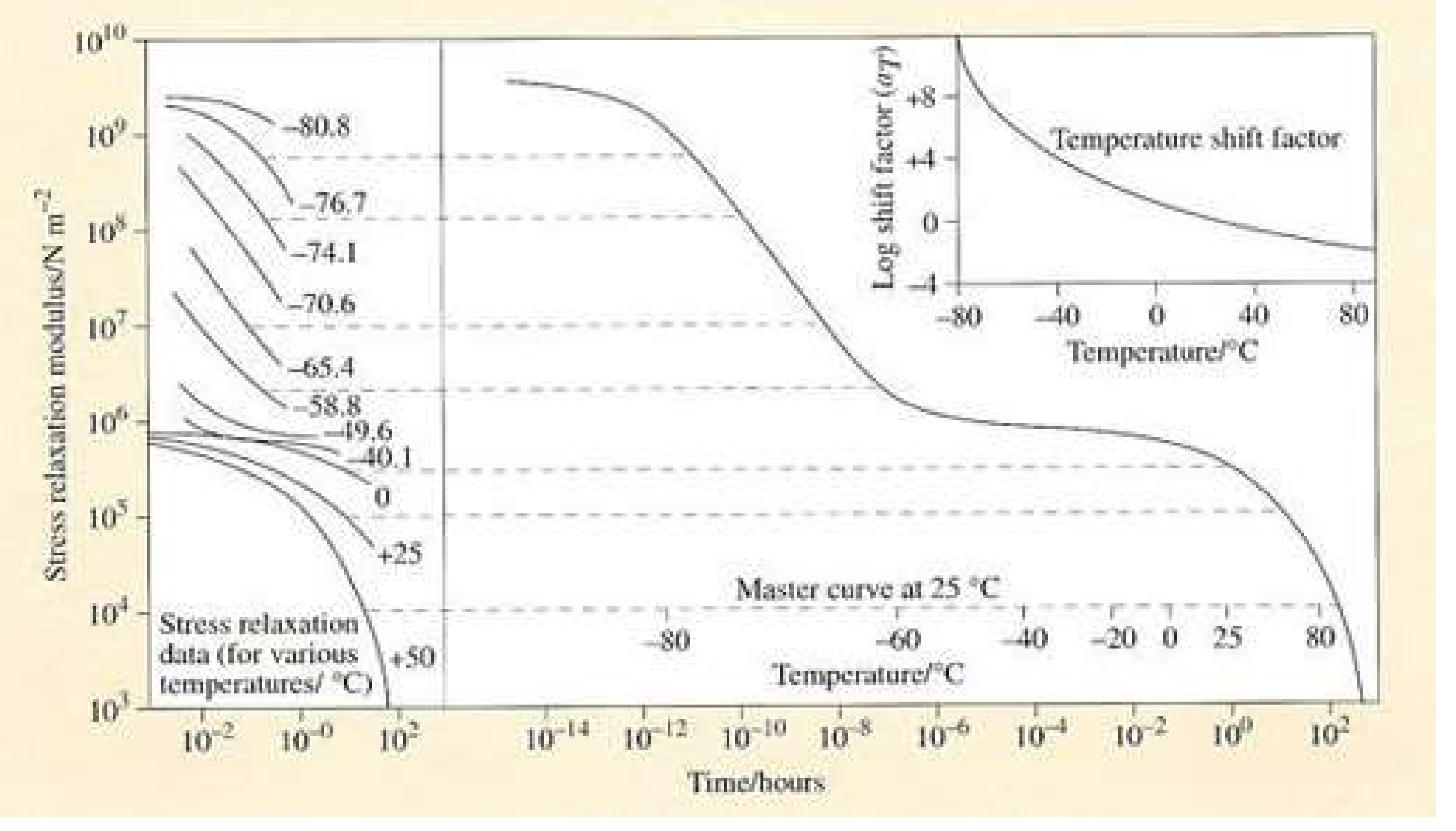
Unter Verwendung der WLF-Faktoren a_t

M.A. Kraus, Conference: Japanese German Bridge Symposium, Osaka. Volume: 11

Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

Masterkurvenkonstruktion

Beispiel: Polyisobutylen (PIB)



The Open University,

VFT: Vogel-Fulcher-Tamman

$T_{ref} \cong T_{VFT}$ VFT Vogel-Fulcher-Tamman

sehr ähnlich zu Vogel-Fulcher-Tamman (VFT)-Gesetz:

$$log(\eta) = log(\eta_{ref}) + log(a_t)$$

$$log(\eta) = log(\eta_{ref}) - \frac{c_1\left(T - (T_{ref} - c_2)\right) + c_1 c_2}{\left(T - (T_{ref} - c_2)\right)}$$

$$log(\eta) = log(\eta_{ref}) - c_1 + \frac{c_1 c_2}{\left(T - (T_{ref} - c_2)\right)}$$

mit T_{VFT}=T_{ref}-c_2 folgt $$\eta = \eta_0 exp\left(-\frac{A}{T - T_{VFT}}\right)$$

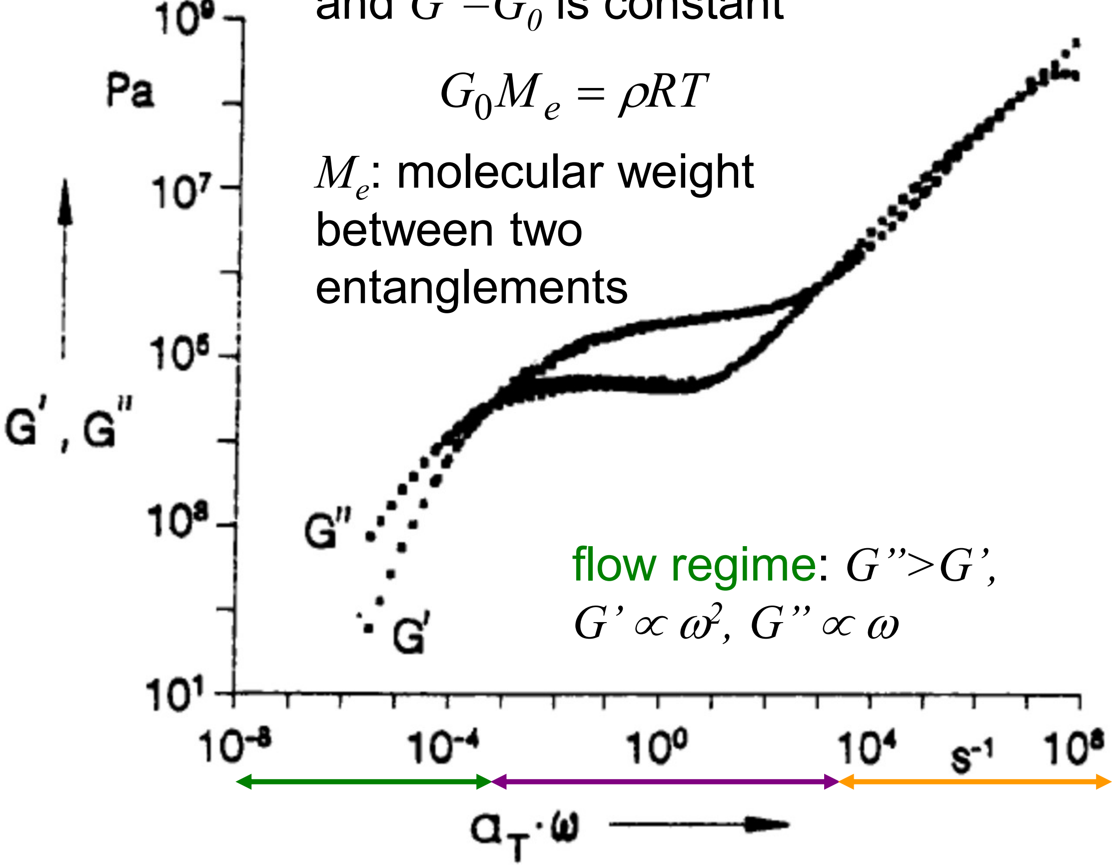
Rheologische Messung: Klebstoffe

Beispiel: frequenzabhängiger Schermodul PIB (Haftklebstoff)

rubbery regime: $G' >> G''$
and $G' = G_0$ is constant

$$G_0 M_e = \rho R T$$

M_e: molecular weight between two entanglements



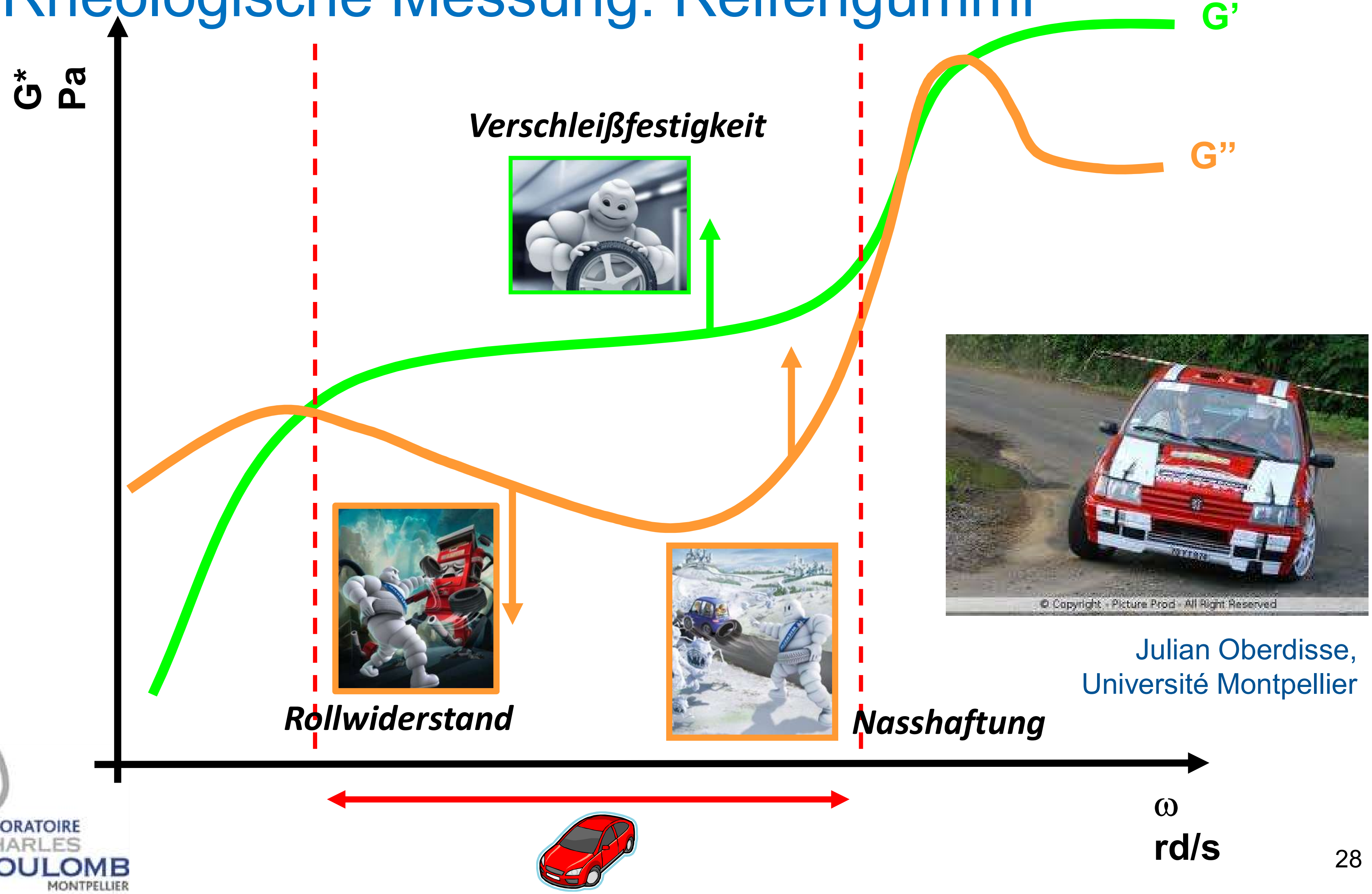
flow regime: $G'' > G'$, $G' \propto \omega^2$, $G'' \propto \omega$

glass transition zone: G' and G'' exhibit power law behavior, no molecular weight dependence

Zosel et al., J. Adhesion (1994)

Chair for Functional Materials
TUM School of Natural Sciences
Technical University of Munich

Rheologische Messung: Reifengummi



Julian Oberdisse,
Université Montpellier

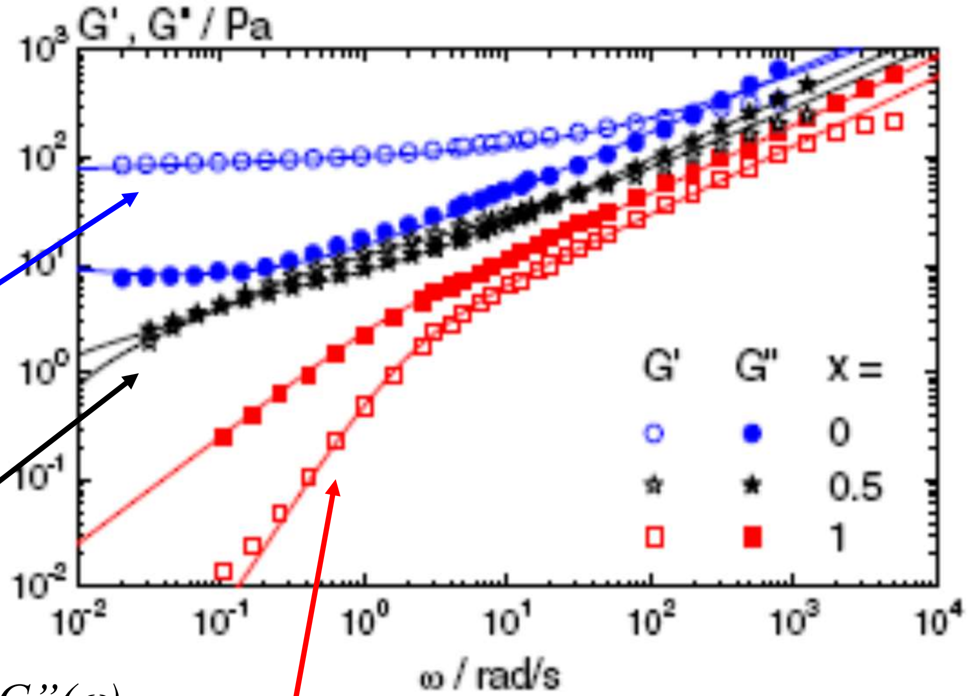
Rheologische Messung: Gele

Beispiel: Gele

x = Sterocoll D© Konzentration

(Acryl Verdicker)

hoch-elastische Probe



Kheirandish et al., Rheol. Acta (2008)

kritische Gel Konzentration: $G'(\omega)=G''(\omega)$
(Rheologie Definition)

Potenzgesetzverhalten $G', G'' \propto \omega^{\alpha}$, hier: $\alpha = 0.4$

Gel-artige Probe, kein Schnittpunkt, $G''<G'$

6.4 Zusammenfassung

viskoelastisches Verhalten: stark temperaturabhängiger Relaxationsmodul:

glasförmig bei niedrigen T, gummiartig bei mittleren T, flüssig bei hohen T

Experimente zur Charakterisierung:
Kriechexperiment, Relaxationsexperiment

Gründe für viskoelastisches Verhalten:
(i) zahlreiche Relaxationsprozesse in breitem Zeitbereich
(ii) thermische Bewegung

Modellierung durch Kombinationen aus Federn und Dämpfern

Bestimmung des Elastizitätsmoduls durch Relaxationsexperimente bei verschiedenen Dehnungen

Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Zeit-Temperatur Superposition - Masterkurvenkonstruktion