

Die nichtlinearen rheologischen Eigenschaften von viskoelastischen Tensidlösungen und ihre quantitative Beschreibung durch das Giesekus Modell

The Nonlinear Rheological Response of Viscoelastic Surfactant Solutions and its Quantitative Description by the Giesekus Model

Peter Fischer,
Stanford,
USA



In diesem Beitrag wird eine Einführung in das nichtlineare rheologische Verhalten von viskoelastischen Tensidlösungen gegeben. Eine quantitative Beschreibung der Ergebnisse erfolgt durch die nichtlineare Zustandsgleichung vom Giesekus Typ. Zunächst jedoch wird ein Überblick über eine Reihe von nichtlinearen Materialeigenschaften vorgestellt. Im Anschluß werden kurz die fundamentalen Konzepte des Giesekus Modells und der verwendeten Tensidlösungen, welche sich als ein Modellsystem für die rheologische Forschung etabliert haben, diskutiert. Die Tensidlösungen sind für rheologische Experimente mit kleinen Scherraten oder Deformationen umfassend beschrieben, für den Bereich der nichtlinearen Eigenschaften liegt jedoch noch keine systematische Untersuchung vor. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit diese komplexen Eigenschaften näher untersucht und ferner der Versuch unternommen, die Ergebnisse mit den Voraussagen des Giesekus Modells zu vergleichen. Auf diesem Weg ist es gelungen eine komplette Beschreibung der linearen und der nichtlinearen Fließeigenschaften zu erzielen. Hinzu kommt, daß dafür der einzige freie Parameter des Modells nicht von Versuch zu Versuch geändert werden muß, sondern konstant bleibt [1-4]. Ferner ist es gelungen, einige der bekanntesten empirischen Korrelationen in das Giesekus Modell mit einzubeziehen.

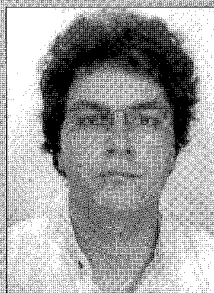
1 Rheologische Eigenschaften

Die Untersuchung von rheologischen Materialfunktionen erfolgt durch eine Reihe von mechanischen Experimenten. Einige dieser Versuche, wie Frequenzoszillationsversuche, Scherratenversuche und zeitabhängige Ver-

This paper gives an introduction to the nonlinear rheological behaviour of viscoelastic surfactant solutions and a quantitative description by a nonlinear constitutive equation, proposed by Hanswalter Giesekus. First, a brief overview of several nonlinear rheological properties of viscoelastic materials is given. The nonlinear Giesekus model and the viscoelastic surfactant solutions as a model system for rheological research are then introduced. The surfactant solutions are well understood in the regime of small deformations but the nonlinear properties of are not described systematically. Therefore, the present work seeks to investigate the nonlinear flow properties and make comparisons to the proposed material functions of the Giesekus model. Notably, a complete description of the linear and nonlinear properties is attained by keeping the model's free parameter constant [1-4]. Further several empirically relations are automatically derived from the Giesekus model.

1 Rheological Properties

The investigation of rheological material functions is performed by using different types of mechanical experiments. These experiments, such as frequency sweep, steady state sweep and transient flow experiment are summarised in Figure 1.a through 1. c. As long as the applied stresses are small the rheological response function is of a linear character. This is defined by a linear relationship between stress and strain. The proposed material response is not a function of stress or shear rate. In this regime one finds a rheological behaviour as shown Figure 1.d through 1.f. Here the response can be described as Newtonian or by the Maxwell model as shown in the next section. The linear models hold in a small regime of the applied velocity gradient. Leaving this regime one will experimentally observe various nonlinear flow properties. In Figure 1.g through 1.i some nonlinear response functions, such as stress overshoots, shear thinning and normal stresses, are compiled. These non-Newtonian behaviours are of great practical interest and are intimately connected with orientation processes or structural changes that occur during flow. The obtained material response is no longer independent of the applied flow field. Therefore the relationship between observed stress and strain has a nonlinear character. To describe the obtained results a broad spectrum of nonlinear theoretical models have been introduced in the last 50 years. In the next chapter the linear Maxwell model and the nonlinear



Dr. Peter Fischer

wurde am 1964 in Bonn geboren. Fast 27 Jahre später schloß er sein Physikstudium an der Universität Regensburg mit einer Diplomarbeit über polymere Langmuir-Blodgett Filme ab. Er promovierte 1995 über die nicht-lineare Rheologie von komplexen Flüssigkeiten an der Universität GHS Essen und ist seit 1996 am Department of Chemical Engineering der Stanford University als Postdoktorand tätig.

was born in Bonn in 1964. Almost 27 years later he completed his degree in Physics at the University of Regensburg where he completed an undergraduate thesis on polymeric Langmuir-Blodgett films. He received his doctorate in 1995 from GHS Essen for research on non-linear rheology of complex fluids. Since 1996 he has held a post-doctoral position in the Department of Chemical Engineering at Stanford University.

Abb. 7 a-c:
a.) Linearer Spannversuch für CTAB-NaSal 60-350 und die Ergebnisse für die beiden Gleißle Spiegelbeziehungen.
b.) Nichtlinearer Spannversuch und c.) nichtlinearer Relaxationsversuch aus konstanter Scherung für CPyCl-NaSal 100-250 im Vergleich zum Giesekus Modell

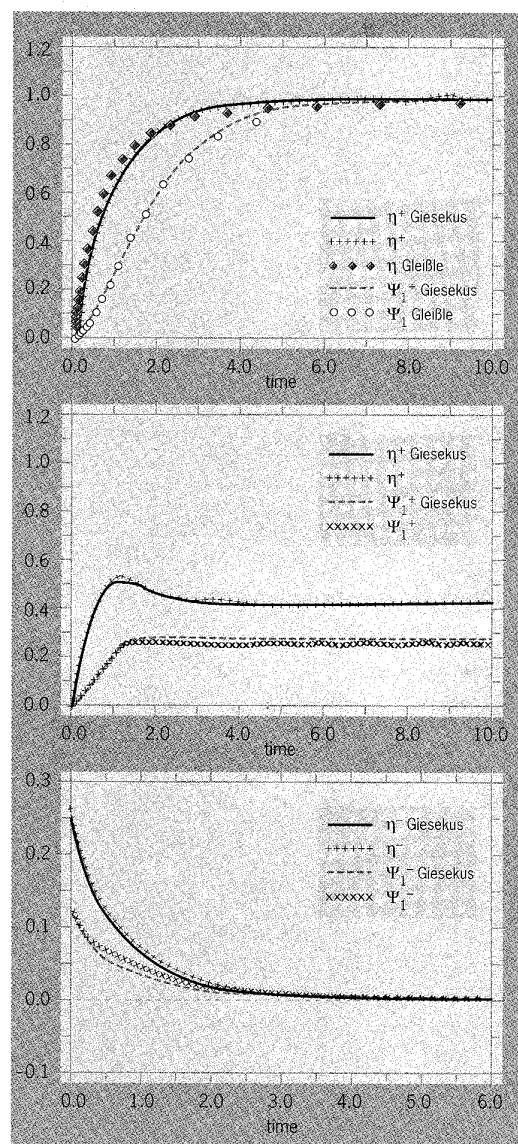
Fig. 7a-c:
a.) Linear start-up flow properties of CTAB-NaSal 60-350 and the result of both Gleißle relationships. b.) Nonlinear start-up flow properties and c.) nonlinear cessation of flow properties of CPyCl-NaSal 100-250 compared to the Giesekus model

für diesen Wert die Cox-Merz Regel in das Giesekus Modell einfließen kann. Die Cox-Merz Regel besagt, daß für gleiche Werte der Scherrate und der Oszillationsfrequenz die gleichen Werte für die Scherviskosität und die komplexe Viskosität erhalten werden. Eine Verknüpfung von linearen und nichtlinearen Eigenschaften wird somit hergestellt [16]. Die graphische Superposition zum Erhalt der Cox-Merz Regel ist in Abbildung 5.a gezeigt.

4.3 Zeitabhängige Versuche – Spann- und Relaxationsversuch

Für Spannversuche im Bereich linearer Fließeigenschaften beobachtet man einen konstanten Wert der Scherviskosität und einen verschwindend geringen ersten Normalspannungskoeffizienten, während im nichtlinearen Bereich ein weitaus komplexeres Verhalten vorliegt. So werden scherratenabhängige Schubspannungs- „Overshoots“ und ausgeprägte Normalspannungen beobachtet. Die normierten Ergebnisse eines Spannversuchs und die Voraussagen des Giesekus Modells sind in Abbildung 7.a und 7.b gezeigt. Eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten wird wiederum erzielt, wenn der Mobilitätsfaktor mit $\alpha = 0.5$ festgelegt wird. Für die untersuchten Tensidlösungen gelten ebenfalls die beiden Gleißle Spiegelrelationen wie in Abbildung 7.a dargestellt. Diese Relationen vergleichen die Spannviskosität mit der Scherviskosität sowie das Spannverhalten des ersten Normalspannungskoeffizienten mit dem ersten Normalspannungskoeffizienten aus dem Scherratenversuch [17]. In Abbildung 5.b ist die graphische Überlagerung des Scherratenversuchs mit dem Spannversuch schematisch dargestellt.

Die Schubspannungsrelaxation nach Abschalten einer konstanten Scherung ist für die untersuchten Lösungen für jede Scherrate zu beobachten. Die Relaxation beginnt mit den konstanten Werten der Schubspannung und der Normalspannung und geht nach Abschalten der Strömung auf Null zurück. Die normierten Ergebnisse eines Relaxationsversuchs aus konstanter Scherung und der Vergleich zu den Voraussagen des Giesekus Modells sind in Abbildung 7.c gezeigt. Eine sehr gute Übereinstimmung wird wiederum erzielt, wenn der einzige freie Parameter des Modells, der Mobilitätsfaktor mit $\alpha = 0.5$ festgelegt wird. Ebenfalls wird eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten des ersten Normalspannungskoeffizienten aus dem Scherratenversuch und den Normalspannungskoeffizienten, die mittels der Yamamoto Relation gewonnen wurden, erzielt. Dies ist in Abbildung 6.b gezeigt. Die Yamamoto Relation wird benutzt um die Werte des ersten Normalspannungskoeffizienten aus



obtained from rate sweep experiments and the first normal stress coefficient obtained from the Yamamoto relation together with the theoretical predictions of the Giesekus model is shown in Figure 6.b. The Yamamoto relation is used to obtain the normal stress coefficient from transient experiments after cessation of flow [9]. In Figure 5.c the integral of the shear stress decay function is transferred to the corresponding value of the normal stress coefficient at an equal amount of shear rate in the steady shear flow experiment.

According to the modified reptation model one should obtain in the regime of high shear rates a similar picture of the kinetic controlled rheological properties. But the micellar breakage is now combined to the anisotropic dumbbell model proposed by Giesekus [4]. Even through these models are simple they have been helpful in elucidating the connection between molecular dynamics and nonlinear flow properties [10], [18]. The Giesekus model introduced the anisotropic hydrodynamic drag and Brownian motion of the dumbbells. From a physical point of view the motion of the dumbbell is restricted by this anisotropy and the alignment of the individually micelles in flow direction is therefore much more controlled than without the anisotropy.



dem zeitabhängigen Relaxationsversuch aus konstanter Scherung zu bestimmen [9]. In *Abbildung 5.c* ist das Integral über den Relaxationsvorgang, welches dem Wert des ersten Normalspannungskoeffizienten entspricht, gezeigt. Für jeden Relaxationsversuch läßt sich jeweils nur ein Wert des Normalspannungskoeffizienten bestimmen.

Da die mizellare Kinetik auch unter hohen Scherraten nicht wesentlich verändert wird, ist ebenfalls zu erwarten, daß die rheologischen Eigenschaften teilweise durch diese Vorgänge gesteuert werden. Zusätzlich muß nun jedoch die Bruchkinetik mit dem anisotropen Dumbbell Modell vom Giesekus Type verknüpft werden [4]. Trotz des sehr einfachen Charakters dieser Modelle sind sie hervorragend dazu geeignet einen Zusammenhang zwischen molekularer Dynamik und nichtlinearen Fließeigenschaften herzustellen [10], [18]. Das Giesekus Modell führt als Erweiterung der Dumbbell Modelle den anisotropen hydrodynamischen Strömungswiderstand und die anisotrope Brownsche Bewegung ein. Von einem physikalischen Standpunkt aus gesehen wird somit die Beweglichkeit der Lösung durch die Anisotropie der einzelnen Mizellen beschränkt. Die Strömungsausrichtung der Mizellen ist somit wesentlich stärker vororientiert als ohne den Anisotropieaspekt. Eine umfassende Erklärung des gefundenen Mobilitätsfaktors und seine physikalische Bedeutung ist noch nicht gelungen und Gegenstand weiterer Untersuchungen. Ebenso sind die Strukturänderungen wie auch die eventuelle Änderung der Mizellkinetik unter hohen Scherraten noch nicht in das Modell eingearbeitet [19]. In einem ersten Schritt ist es jedoch gelungen, ein vertieftes Verständnis der viskoelastischen Tensidlösungen unter hohen Scherraten zu erlangen.

5 Zusammenfassung

In diesem Beitrag wurde ein experimenteller Überblick über die linearen und nichtlinearen rheologischen Eigenschaften von viskoelastischen Tensidlösungen gegeben. Die Ergebnisse stimmen mit den Voraussetzungen des ausgewählten Giesekus Modells sehr gut überein, wenn der einzige freie Parameter dieses Modells, der Mobilitätsfaktor mit $\alpha = 0,5$ konstant gehalten wird. In dieser Konfiguration ist es dann möglich die Cox-Merz Regel, die Yamamoto Relation, und die beiden Gleißle Spiegelrelationen in das Giesekus Modell einzuarbeiten. In dem vorgeschlagenen Modell kommt es somit zu einer Kombination der Mizellkinetik und der anisotropen Bewegung von fadenförmigen Aggregaten unter Scherung. In weiterführenden Arbeiten soll versucht werden ein vertieftes Verständnis über die Aussagen der Giesekus Modells und von viskoelastischen Tensidlösungen im Bereich von nichtlinearen Antwortfunktionen zu erarbeiten.

A detailed discussion about the found anisotropy factor and its meaning is still subject of further investigations. Further the actual structural changes, such as the influence of the micellar breakage in the regime of very high shear rates are not yet incorporated to the model [19]. But nevertheless, a first step to obtain a deeper insight to the actual molecular properties of viscoelastic micelles under high shear rates is already taken.

5 Conclusion

An experimental review of the linear and the nonlinear flow properties of viscoelastic surfactant solutions is given. The experimental results are in a very good agreement with the theoretical predictions of the Giesekus model especially by adjusting the only free factor with $\alpha = 0.5$. Further the Cox-Merz rule, the Yamamoto relation, and both Gleißle mirror relations are automatically derived from the Giesekus model. In the attained results a combination between the micellar breakage and the anisotropic motion of such aggregates in shear flow is given. Further investigations are under way to give a deeper comprehension of fundamental rheological properties of these solutions.

Rh



Rh

- [1] Fischer, P., Rehage, H.: Prog. Colloid Polym. Sci. 98 (1995), p. 94
- [2] Fischer, P., Rehage, H.: Rheol. Acta 1(1997), p. 13
- [3] Fischer, P.: Nicht-lineare rheologische Phänomene in viskoelastischen Tensidlösungen, Wissenschaftlicher Buchverlag Dr. Fleck, Giessen, (1995)
- [4] Giesekus, H.: J. Non-Newtonian Fluid Mech. 11 (1982), p. 69
- [5] Larson, R. G.: Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions, Butterworths, Boston, (1988)
- [6] Doi, M., Edwards, S.F.: The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, Oxford, (1986)
- [7] Tschoegl, N.W.: The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior, Springer-Verlag, Berlin, (1989)
- [8] Bird, R.B.; Armstrong, R.C.; Hassager, O.: Dynamic of Polymer Liquids Vol. 1: Fluid Mechanics, John Wiley & Sons, New York, (1987)
- [9] Giesekus, H.: Rheol. Acta 5 (1966), p. 29
- [10] Bird, R.B.; West, J.M.: J. Rheol. 29 (1985), p. 519
- [11] Giesekus, H.: Phänomenologische Rheologie, Springer-Verlag, Berlin, (1994)
- [12] Holz, T., Fischer, P., Rehage, H.: in preparation
- [13] Cates, M.E.: Macromolecules 20 (1987), p. 2289
- [14] Rehage, H.; Hoffmann, H.: Mol. Phys. 74 (1991), p. 933
- [15] Cates, M.E.; Candau, S.J.: J. Phys.: Condens. Matt. 2 (1990), p. 6869
- [16] Cox, W.P.; Merz, E.H.: J. Polym. Sci. 28 (1958), p. 619
- [17] Gleißle, W.: AIChE-Proceeding, New Orleans, Louisiana, (1981)
- [18] Bird, R.B.; Armstrong, R.C.; Hassager, O.: Dynamic of Polymer Liquids Vol. 2: Kinetic Theory, John Wiley & Sons, New York, (1987)
- [19] Kröger, M.; MakHoufi, R.: Phys. Rev. E 53 (1996), p. 2531