

Zur Ermittlung der mechanischen Hysterese rheologischer Körper

J. BETTEN

Institut für Werkstoffkunde an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 27 a, 718—719 [1972]; eingegangen am 5. Februar 1972)

In der vorliegenden Untersuchung werden die Grundgleichungen zur analytischen Bestimmung der mechanischen Hysterese rheologischer Körper zusammengestellt. Dabei wird das Boltzmannsche Superpositionsprinzip vorausgesetzt. Als Beispiel wird die mechanische Hysterese für den Kelvin-Körper hergeleitet, die sich mit der Ersatzhysterese eines linearisierten Werkstoffschwingers deckt. Aus der Gleichung der Hysterese erhält man durch Hauptachsentransformation schließlich einen Wert für die Werkstoffdämpfung.

Einleitung

Zur Beurteilung des dynamischen Verhaltens rheologischer Körper ist es zweckmäßig, ihre charakteristischen Hystereseschleifen im σ - ε -Koordinatensystem experimentell aufzunehmen oder analytisch zu bestimmen. Insbesondere gibt der Inhalt der Hystereseschleife die je Belastungszyklus zerstreute Energie wieder. Über einen Bezugswert erhält man daraus die spezifische Dämpfung, die man auch mit Werkstoffdämpfung bezeichnet. Im folgenden soll gezeigt werden, wie man unmittelbar die mechanische Hysterese rheologischer Körper analytisch bestimmen kann.

Grundgleichungen

Als Kriechfunktion \varkappa im einachsigen Vergleichszustand wird definiert:

$$E \varepsilon(t) / \sigma_0 = \varkappa(t; \sigma_0, \text{Stoffwerte}). \quad (1)$$

Darin ist $\varepsilon(t)$ der zeitliche Dehnungsverlauf bei konstanter Belastung durch σ_0 . Entsprechend läßt sich die Relaxation durch die Definition einer Relaxationsfunktion ϱ charakterisieren:

$$\sigma(t) / E \varepsilon_0 = \varrho(t; \varepsilon_0, \text{Stoffwerte}) \quad (2)$$

(E Elastizitätsmodul).

In Tab. 1 sind Beispiele für Kriech- und Relaxationsfunktionen angegeben.

Tab. 1. Kriech- und Relaxationsfunktionen.
 G Gleitmodul; η dynamische Viskosität.

Körper	Kriechfunktion $\varkappa = \varkappa(t)$	Relaxationsfunktion $\varrho = \varrho(t)$
Kelvin	$1 - \exp\{-G/\eta\} t\}$	$1 - (G/\eta) t$
Maxwell	$1 + (G/\eta) t$	$\exp\{-G/\eta\} t\}$

Ist die Spannung im Gegensatz zu Gl. (1) bzw. die Verzerrung im Gegensatz zu Gl. (2) eine kontinuierliche Funktion der Zeit, so erhält man aus dem Boltzmannschen Superpositionsprinzip die allgemeinen Be-

ziehungen:

$$E \varepsilon(t) = \sigma(t) \varkappa(0) - \int_{-\infty}^t \sigma(t^*) \frac{\partial \varkappa(t-t^*)}{\partial t^*} dt^* \quad (3)$$

bzw.

$$\frac{\sigma(t)}{E} = \varepsilon(t) \varrho(0) - \int_{-\infty}^t \varepsilon(t^*) \frac{\partial \varrho(t-t^*)}{\partial t^*} dt^*. \quad (4)$$

Mechanische Hysterese des Kelvin-Körpers als Beispiel

Aus Tab. 1 entnimmt man die Kriechfunktion des Kelvin-Körpers:

$$\varkappa = \varkappa(t; \tau) = 1 - e^{-t/\tau}; \quad \tau = \eta/G. \quad (5)$$

Der Kelvin-Körper unterliege einer Belastung infolge periodischer Erregung mit der Erregerfrequenz Ω :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos \Omega t \quad (6a)$$

bzw. in komplexer Darstellung:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{Re}(e^{i\Omega t}). \quad (6b)$$

Mit Gl. (5) und (6b) erhält man aus der allgemeinen Form (3):

$$E \varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\tau} e^{-t/\tau} \cdot \text{Re} \left\{ \int_{-\infty}^t e^{i\Omega t^*} e^{t^*/\tau} dt^* \right\} \quad (7a)$$

oder nach Integration und Trennung von Real- und Imaginärteil:

$$E \varepsilon(t) = \frac{1}{1 + \Omega^2 \tau^2} (\sigma_0 \cos \Omega t + \Omega \tau \sigma_0 \sin \Omega t). \quad (7b)$$

Entsprechend der Störfunktion gemäß Gl. (6a) kann als Lösung angesetzt werden:

$$E \varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{1 + \Omega^2 \tau^2} \cos(\Omega t - \alpha) \quad (8)$$

mit α als Phasenwinkel zwischen Erregerspannung σ und Verzerrungsform ε . Wendet man auf Gl. (8) das Additionstheorem an, so erhält man durch Koeffizientenvergleich mit Gl. (7b) unmittelbar den Phasenwinkel α zu

$$\alpha = \arctan \Omega \tau = \arctan \Omega (\eta/G). \quad (9)$$

Der Phasenwinkel α wird häufig auch mit „Verlustwinkel“ bezeichnet¹. Die Amplitude der Schwingungsform ergibt sich durch Extremwertbildung ($\dot{\varepsilon} = 0$) aus Gl. (7b) zu:

$$E \varepsilon_a = \sigma_0 / \sqrt{1 + \Omega^2 \tau^2}. \quad (10)$$

Um die Gleichung der Hysterese in σ - ε -Koordinaten zu erhalten, ersetzt man in Gl. (7b) die trigonometrischen Ausdrücke durch σ gemäß Gleichung (6a). Unter Berücksichtigung von Gl. (10) findet man schließlich als Ergebnis die quadratische Form:

$$(1 + \Omega^2 \tau^2) \varepsilon^2 - 2 \varepsilon (\sigma/E) + (\sigma/E)^2 - \Omega^2 \tau^2 \varepsilon_a^2 = 0. \quad (11)$$

Gleichung (11) stellt eine Ellipse dar. Je nach Werkstoff können experimentell aufgenommene Hystereseschleifen mehr oder weniger stark von der Idealf orm der Ellipse (11) abweichen.

Beziehungen zur Werkstoffdämpfung

Der Kelvin-Körper genügt der Gleichung

$$\sigma'_{ij} = 2 G \varepsilon'_{ij} + 2 \eta \dot{\varepsilon}'_{ij} \quad (12)$$

(σ'_{ij} Spannungsdeviator; ε'_{ij} Verformungsdeviator).

Der zweite Term in Gl. (12) ist der „dissipative“ Anteil des Spannungsdeviators:

$$(\sigma'_{ij})_d = 2 \eta \dot{\varepsilon}'_{ij}. \quad (13 a)$$

Für den einachsigen Vergleichsspannungszustand folgt aus Gl. (13 a)

$$\sigma_d = 2 \eta (1 + \nu) \dot{\varepsilon} = E (\eta/G) \dot{\varepsilon} \quad (13 b)$$

(ν Querkontraktionszahl).

Dem Kelvin-Körper liegt die lineare Differentialgleichung

$$m \ddot{x} + k \dot{x} + c x = P(t) \quad (14)$$

zugrunde. Darin stellt der zweite Term die dissipative Kraft dar, so daß man als dissipative Spannung den Ausdruck

$$\sigma_d = k x / F = k (l/F) \dot{\varepsilon} \quad (15)$$

erhält. Der Vergleich mit Gl. (13 b) führt auf:

$$\tau = \eta/G = k/c. \quad (16)$$

Der Dämpfungsfaktor k ist ausdrückbar durch das natürliche Dämpfungsmaß D :

$$k = 2(c/\omega) D \quad (17)$$

(ω Eigenfrequenz des ungedämpften Systems), so daß

¹ H. A. STUART, Die Physik der Hochpolymeren, 4. Band, Springer-Verlag, Berlin 1956.

Gl. (16) übergeht in

$$\tau = 2 D / \omega. \quad (18)$$

Mit dem Ausdruck (18) erhält man aus Gl. (11) die „Ersatzellipse“ des linearisierten Werkstoffschwingers²: (1):

$$(1 + 4 D^2 \lambda^2) \varepsilon^2 - 2 \varepsilon (\sigma/E) + (\sigma/E)^2 - 4 D^2 \lambda^2 \varepsilon_a^2 = 0. \quad (19)$$

In Gl. (19) bedeutet $\lambda = \Omega/\omega$ die Abstimmung des Systems.

Als Werkstoffdämpfung wird definiert²:

$$\vartheta = A_d / A \quad (20)$$

mit A_d als dissipative Energie je Belastungszyklus, d. h. Flächeninhalt der Hysteresisschleife, und A als Bezugsarbeit:

$$A_d = \pi / \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \quad (21)$$

und $A = \frac{1}{2} \frac{\sigma}{E} \varepsilon_a = \frac{1}{2} \varepsilon_a^2. \quad (22)$

In Gl. (21) bedeuten γ_1 und γ_2 die charakteristischen Zahlen der quadratischen Form (19). Das Ergebnis einer Hauptachsentransformation ist:

$$\gamma_1 \gamma_2 = 1/4 D^2 \lambda^2 \varepsilon_a^4, \quad (23)$$

so daß mit Gl. (21) und (22) die Werkstoffdämpfung gemäß Definition (20) zu

$$\vartheta = 4 \pi D \lambda \quad (24)$$

folgt. Dieser Wert stimmt mit dem in² entwickelten Ausdruck überein.

² A. TROOST u. J. BETTEN, Z. Naturforsch. 25 a, 1994 [1970].

Fließverhalten kompensierter cholesterischer Mischungen

Flow Behaviour of Compensated Cholesteric Liquid-Crystal Mixtures

P. POLLMANN

Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 27 a, 719—720 [1972]; eingegangen am 27. Januar 1972)

Cholesterische Flüssigkeiten besitzen eine Schraubenstruktur, deren Drehsinn durch die Molekülstruktur des zugrunde liegenden Cholesterinesters bestimmt wird. Wie verschiedene Untersuchungen¹⁻³ zeigen, kann durch Mischen zweier cholesterischer Komponenten entgegengesetzten Drehsinns eine Kompensation erreicht, d. h. die Verschraubung aufgehoben und somit eine nematische Struktur erzeugt werden.

Sonderdruckanforderungen an Dr. P. POLLMANN, Lehrstuhl II für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

Die reziproke Ganghöhe der Strukturschraube ist ein Maß für das sogen. „Verdrillungsvermögen“ („twisting power“) des die cholesterische Phase aufbauenden Moleküls¹. Die Größe sowie die Temperaturabhängigkeit dieses Verdrillungsvermögens ist im allgemeinen bei den einzelnen Cholesterinestern unterschiedlich. Die Nematisierung einer Mischung tritt somit nur bei einer bestimmten Temperatur auf, der sogen. nematischen Temperatur T_n . T_n ist durch das Zusammensetzungsverhältnis der Mischung festgelegt. Ober- und unterhalb der nematischen Temperatur überwiegt jeweils das Verdrillungsvermögen einer der beiden Komponenten, so daß sich cholesterische Schraubenstrukturen entgegengesetzten Drehsinns ausbilden.

Cholesterische und nematische Phasen weisen in ihrem Fließverhalten charakteristische Unterschiede auf⁴. Beim Fließen durch eine Kapillare z. B. stellen sich bei nematischen Flüssigkeiten die Moleküllängsachsen in Strömungsrichtung^{1a}, bei den cholesterischen senkrecht dazu ein.

Es war deshalb von Interesse, ob die oben erwähnten kompensierten cholesterischen Mischungen bei der nematischen Temperatur eine Änderung ihres Fließverhaltens zeigen würden.

Es stand uns ein serienmäßiges Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeter (Kapillarendurchmesser ca. 1,8 mm) zur Verfügung. Da sich das Fließverhalten cholesterischer Flüssigkeiten nicht mit dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz beschreiben läßt⁴, sind die für den kristallin-flüssigen Temperaturbereich angegebenen Viskositätswerte nur scheinbare. Diesen Nachteil konnten wir in Kauf nehmen, weil uns lediglich der relative Temperaturverlauf des Fließverhaltens interessierte.

Die Abb. 1 zeigt die Meßergebnisse an zwei Cholesterylchlorid-Cholesterylmyristat-Mischungen, deren nematische Temperaturen $T_{n,1}$ und $T_{n,2}$ von BAESSLER und LABES zu 40 bzw. 50 °C bestimmt worden waren¹.

Im Bereich der nematischen Temperatur wird der gerade Verlauf der Viskositätstemperaturkurven gestört. Die Viskosität liegt bei niedrigeren Werten als es dem ungestörten Verlauf entsprechen würde.

Den geringsten viskosen Widerstand werden die Moleküle zweifellos dann bieten, wenn sie sich mit ihren Längsachsen in Strömungsrichtung bewegen können, wie es bei nematischen Phasen gegeben ist. Messungen von MIESOWICZ⁶ ergaben für den dynamischen Viskositätskoeffizienten des p-Azoxyanisols bei 122 °C im Fall Längsachse parallel zur Strömungsrichtung 2,4; senkrecht dazu 9,2 cP.

Wahrscheinlich verursacht die Nematisierung einer kompensierten cholesterischen Mischung ein Umklappen der Moleküllängsachsen aus der Senkrecht- in die Parallelstellung zur Strömungsrichtung. Dann entfällt auch die in der Vorstellung von HELFRICH⁴ enthaltene viskositäts erhöhende Rotation um eine Querachse. Es finden lediglich noch Torsionsschwingungen um die Querachsen statt. Eine Viskositätserniedrigung bei der nematischen Temperatur erscheint somit verständlich. Der Einfluß eines Dichtesprungs auf Grund der Nematisierung kann vernachlässigt werden. Der relative Dichtesprung z. B. beim Übergang nematisch-isotrop beträgt in der Regel nur 0,2–0,4%⁷. Die in dieser Arbeit gefundene Verringerung der kinematischen „Viskosität“ (Verhältnis der dynamischen Viskosität zur Dichte bei derselben Temperatur) liegt jedoch um 15%. Wie schon erwähnt, tritt die Störung nicht nur bei T_n , sondern in einem gewissen Temperaturbereich um T_n auf. Bei Annäherung an die nematische Temperatur geht die Ganghöhe der Strukturschraube gegen Unendlich, d. h. der Verdrehungswinkel zwischen den Vorzugsrichtungen zweier benachbarter cholesterischer „Schichten“ gegen Null. Vorher erreicht jedoch der Wert des Verdrehungswinkels denjenigen der mittleren Abweichung der Moleküllängsachsen von der Vorzugsrichtung innerhalb einer Schicht. Vermutlich beginnt schon dann in den cholesterischen Bezirken ein Umklappen der Moleküllängsachsen in Strömungsrichtung. Die Nematisierung der cholesterischen Bezirke in der strömenden Flüssigkeit verstärkt sich bis zu derjenigen Tempera-

tur, bei der die Viskositäts-Temperaturkurve einen Wendepunkt durchläuft. Diese „Wendepunkttemperatur“ entspricht T_n . In einem gewissen Temperaturabstand ober- bzw. unterhalb T_n stellt sich dann wieder das den cholesterischen Bezirken entsprechende Fließverhalten ein.

Das aus dem Wendepunkt resultierende $T_{n,1}$ von 42 °C (s. Abb. 1) stimmt mit dem von SACKMANN³ aus Lichtbeugungsmessungen an dieser Mischung erhaltenen Wert überein (42 °C). Der von Baessler und Labes angegebene Wert liegt um 2 °C tiefer, ebenso wie derjenige für $T_{n,2}$ (50 °C). Aus der Durchflußzeitmessung ergibt sich 52 °C.

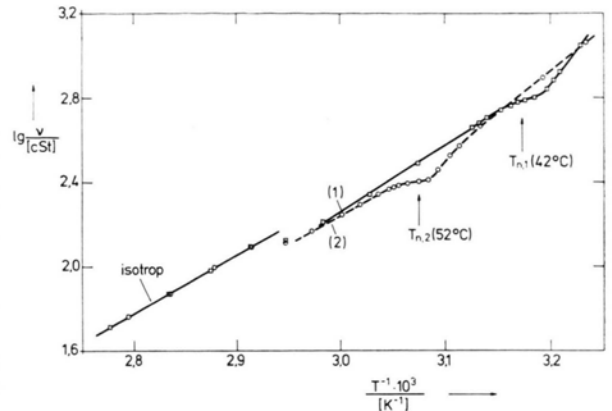


Abb. 1. Kinematische Viskosität ν zweier kompensierter Mischungen von Cholesterylchlorid (CC) und Cholesterylmyristat (CM) in Abhängigkeit von der Temperatur. Gewichtsverhältnis CC : CM der Mischungen: (1) 1,750 : 1; (2) 1,566 : 1.

Das unterschiedliche Zusammensetzungsverhältnis der beiden Mischungen macht sich im Fließverhalten der isotrop-flüssigen Phase im Gegensatz zur cholesterisch-flüssigen nicht meßbar bemerkbar.

Entsprechende Messungen an kompensierten Cholesterylchlorid-Cholesterylpelargonat-Mischungen, deren nematische Temperaturen von MÜLLER und STEGEMEYER² ermittelt worden sind, brachten nur geringfügige meßbare Störungen des cholesterischen Viskositäts-Temperaturverhaltens bei der nematischen Temperatur. Wahrscheinlich ist die um 5 C-Atome größere Länge der Paraffinkette im Cholesterylmyristat im Vergleich zu derjenigen im Cholesterylpelargonat der Grund dafür, daß sich die Nematisierung der entsprechenden cholesterischen Mischung auch in ihrem Fließverhalten unter den gegebenen Versuchsbedingungen deutlich ausdrückt.

Den Herren Prof. Dr. H. STEGEMEYER, Dipl.-Ing. K.-J. MAINUSCH und Dipl.-Ing. U. MÜLLER danke ich für viele Diskussionen.

^{1a} In einer Kapillaren mit rechteckigem Querschnitt wird für p'-Methoxybenzyliden-p-n-butylanilin (MBBA) ein Winkel von 7,1° zwischen der Moleküllängsachse und der Strömungsrichtung ermittelt⁵.

¹ H. BAESSLER u. M. M. LABES, J. Chem. Phys. **52**, 632 [1970].

² U. MÜLLER u. H. STEGEMEYER, noch nicht veröffentlichte Ergebnisse.

³ E. SACKMANN, S. MEIBOOM, L. C. SNYDER, A. E. MEIXNER u. R. E. DIETZ, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3567 [1968].

⁴ W. HELFRICH, Phys. Rev. Letters **23**, 372 [1969].

⁵ CH. GÄHWILLER, Phys. Letters **36 A**, 311 [1971].

⁶ M. MIESOWICZ, Nature London **158**, 27 [1946].

⁷ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforsch. **15 a**, 291 [1960].