

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand im Zusammenhang mit meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation der Technischen Universität München. Für die finanzielle Förderung möchte ich dem Bund der Freunde der Technischen Universität München sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Antonio Delgado, der mir dieses interessante Thema anvertraut hat und mir mit seinem Fachwissen stets zur Seite stand.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Leder und Herrn Prof. Dr. rer. nat. J. Friedrich für die Übernahme der Korreferate sowie Herrn Prof. Dr. agr. K. Guthy für die Tätigkeit als Vorsitzender der Prüfungskommission danken.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Franz Werner für die fachliche Unterstützung und die anregenden, oftmals nächtlichen Diskussionen bedanken.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Fluidmechanik und Prozessautomation danke ich für die freundschaftliche und kollegiale Zusammenarbeit. Insbesondere bedanke ich mich bei den Damen vom Sekretariat, Frau H. Gerzer und Frau K. Fraunhofer, sowie bei den hilfsbereiten und zuverlässigen Mitarbeitern der Werkstatt, Herrn W. Seidl und Herrn J. Rohrer.

Darüber hinaus gilt mein Dank den ehemaligen Studenten Herrn Thomas Völker, Frau Katrin Schreier und Herrn Oliver Steiner, die durch ihre tatkräftige Unterstützung und Durchführung der Experimente und Messungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Dazu zählen auch alle nicht genannten studentischen Hilfskräfte und Praktikanten, die an diesem Hochdruck-Projekt mitwirkten.

Schließlich bedanke ich mich herzlich bei meiner Mutter und meiner Großmutter für die Geduld und das entgegengebrachte Interesse an dieser Arbeit.

**Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation der  
Technischen Universität München**

**In-situ Diagnose thermofluidodynamischer Vorgänge in  
komprimierten Flüssigkeiten**

**Michael Pehl**

**Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum  
Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der  
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen  
Grades eines**

**Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. agr., Dr. agr. habil., Dr. h.c. Klaus Guthy

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Antonio Delgado
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. rer. nat. habil. Josef Friedrich
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Alfred Leder (Universität Rostock)

Die Dissertation wurde am 25.02.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 17.06.2004 angenommen.

<b>PUBLIKATIONEN</b> .....	<b>IV</b>
<b>SYMBOLVERZEICHNIS</b> .....	<b>V</b>
<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
1.1 Zur Bedeutung hoher Drücke .....	1
1.2 Thermofluiddynamische Prozesse unter hohen Drücken.....	3
<b>2 GRUNDLAGEN</b> .....	<b>7</b>
2.1 Hochdrucksysteme .....	7
2.2 Thermodynamische Betrachtungen.....	9
2.2.1 Zusammenhang zwischen Druck- und Temperaturänderung.....	9
2.2.2 Phasenumwandlung unter Druck.....	12
2.3 Charakteristische Zeiten thermofluiddynamischer Prozesse.....	13
2.4 Stoffeigenschaften von Wasser unter Druck.....	15
2.5 Grundlegende Aspekte der verwendeten Flüssigkristalle .....	22
2.5.1 Thermochrome Flüssigkristalle .....	23
2.5.1.1 Physikalische Grundlagen .....	23
2.5.1.2 Einflussgrößen auf die Struktur thermochromer Flüssigkristalle.....	27
<b>3 VERSUCHSBESCHREIBUNG UND -DURCHFÜHRUNG</b> .....	<b>33</b>
3.1 Hochdruckanlage.....	33
3.2 Flüssigkristalle zur Visualisierung von Temperatur- und Strömungsfeldern.....	36
3.2.1 Auswertung der Temperaturfelder .....	41
3.2.2 Auswertung der Konvektionsfelder.....	45
3.3 Optische Einrichtung .....	46
3.4 Versuchsflüssigkeiten.....	48
3.5 Durchführung der Versuche .....	49

<b>4</b>	<b>VORSTELLUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>Ein neues in-situ Messverfahren zur Aufnahme der Temperaturverteilung unter hohen Drücken (HP-PIT).....</b>	<b>50</b>
4.1.1	Einfluss von Druck auf die selektive Reflexion.....	50
4.1.2	Einfluss des pH-Wertes auf die selektive Reflexion.....	56
4.1.3	Kalibrierung des Messverfahrens.....	57
4.1.4	Diskussion des neuen Messverfahrens der HP-PIT.....	59
<b>4.2</b>	<b>In-situ-Beobachtungen thermofluidodynamischer Hochdruckprozesse – Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>61</b>
4.2.1	Strömungs- und Temperaturfelder .....	61
4.2.1.1	Theoretische Überlegungen.....	61
4.2.1.2	Experimentelle Ergebnisse .....	65
4.2.2	Phasenübergänge in Ölen .....	79
<b>5.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>83</b>
<b>6.</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>87</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>88</b>

## Publikationen

Pehl, M.; Delgado, A. (1999): An in-situ technique to visualize temperature and velocity fields in liquid biotechnical substances at high pressure. In: *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*, Ludwig, H. (ed), Springer-Verlag, Heidelberg, 519-522.

Pehl, M.; Werner, F.; Delgado, A. (1999): Using liquid crystals for analyzing thermofluid-dynamical processes in liquids during pressurization. *Book of Abstracts; Image Processing Methods in Applied Mechanics*, May 6-8, 1999, Warsaw, Poland, 171-174.

Pehl, M.; Werner, F.; Delgado, A. (1999): Untersuchung thermofluidodynamischer Prozesse in Flüssigkeiten unter Hochdruck mittels thermotroper Flüssigkristalle. *Proc of Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik*, 7. Fachtagung, 27.-29. 09.1999, Saint-Louis, France, 86-90.

Pehl, M.; Werner, F.; Delgado, A. (2000): First visualization of temperature fields in liquids at high pressure. *Experiments in Fluids*, 29, 302-304.

Pehl, M.; Werner, F.; Delgado, A. (2000): Digital Particle Image Thermography & Velocimetry in kompressiblen Flüssigkeiten. *Proc of Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik*, 8. Fachtagung, 12.-14. 09.2000, TU München, 38.1-38.6.

Pehl, M.; Werner, F.; Delgado, A. (2001): Visualisierung von Phasenumwandlungsphänomenen mittels High Pressure PIV & PIT. *Proc of Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik*, 9. Fachtagung, Winterthur, Schweiz, 46.1-46.6.

Rademacher, B.; Werner, F.; Pehl, M. (2001): Effect of the pressurizing ramp on the inactivation of *Listeria innocua* considering thermofluidodynamical processes. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 19-24.

Pehl, M.; Werner, F.; Delgado, A. (2002): Experimental Investigation on Thermofluid-dynamical Processes in Pressurized Substances. In: *Trends in High Pressure Bioscience and Biotechnology*, Hayashi, R. (ed), Elsevier Science B.V., 429-435.

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Symbole

a	Temperaturleitfähigkeit	$\text{m}^2/\text{s}$
b	normierter Blauwert	-
$c_p$	spezifische isobare thermische Kapazität	$\text{J}/(\text{kg K})$
$c_v$	spezifische isochore thermische Kapazität	$\text{J}/(\text{kg K})$
F	Kraft	N
g	normierter Grünwert	-
h	spezifische Enthalpie	$\text{J}/\text{kg}$
H	Hue-Wert	-
I	Intensität	-
L	charakteristische Länge	m
p	Druck	Pa
r	normierter Rotwert	-
s	spezifische Entropie	$\text{J}/(\text{kg K})$
S	Saturation	-
$\tau$	Zeit	s
t	Temperatur in Celsius	$^{\circ}\text{C}$
T	Absoluttemperatur	K
u	Geschwindigkeit	$\text{m}/\text{s}$
V	Volumen	$\text{m}^3$
v	spezifisches Volumen	$\text{m}^3/\text{kg}$

### Griechische Symbole

$\alpha$	Volumenausdehnungskoeffizient	$1/\text{K}$
$\beta$	isotherme Kompressibilität	$1/\text{MPa}$
$\eta$	dynamische Viskosität	$\text{Pa s}$

$\kappa_S$	adiabate Kompressibilität	1/Pa
$\kappa_T$	isotherme Kompressibilität	1/Pa
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
$\lambda$	Licht- Wellenlänge	nm
$\lambda_R$	selektiv reflektierte Licht- Wellenlänge	nm
$\nu$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>

### **Kennzahlen**

Fo	Fourier-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Ra	Rayleigh-Zahl
Re	Reynolds-Zahl

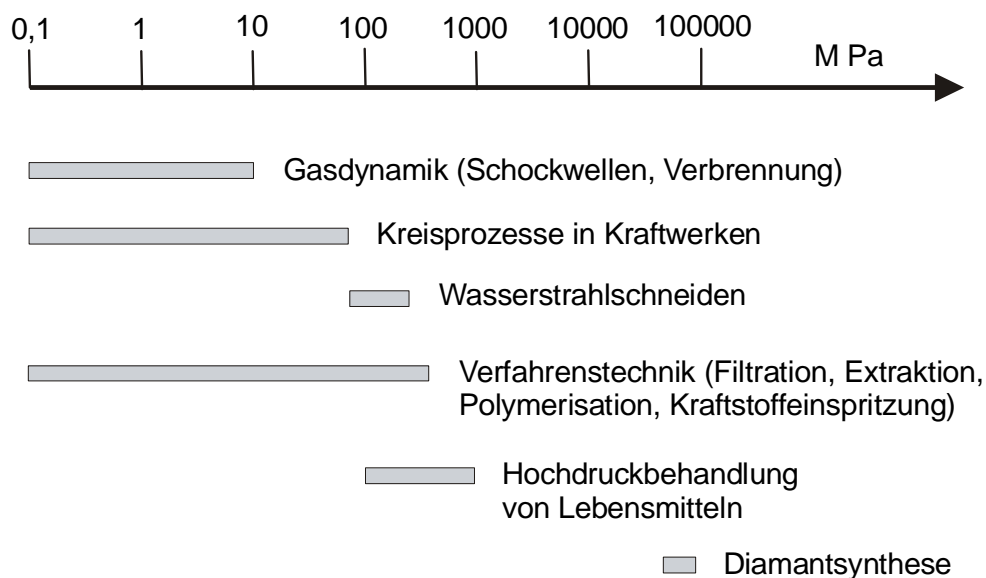
### **Indizes**

c	charakteristisch
fd	fluiddynamisch
R	Rot
SR	Start Rot
th	thermisch

# 1 Einleitung

## 1.1 Zur Bedeutung hoher Drücke

Der Einsatz komprimierter Fluide ermöglicht den Ablauf mannigfaltiger Prozesse in der Technik. Bild 1.1 stellt diesbezüglich die wichtigsten Anwendungsgebiete dar. Während sich der Einsatz hoher Drücke in der Gasdynamik und in Kraftwerksprozessen seit mehreren Jahrzehnten etabliert hat, ermöglicht die Verbesserung der Hochdrucktechnik seit einigen Jahren auch den sicheren Umgang mit komprimierten Flüssigkeiten unter noch höheren Drücken. Dies wird bei der Kraftstoffeinspritzung (bis etwa 200 MPa) und bei dem Wasserstrahlschneiden (bis etwa 250 MPa) genutzt. Im Rahmen der industriellen Synthese von Diamanten kommen Drücke von 50.000 bis 70.000 MPa zur Anwendung.



**Bild 1.1** Technische Anwendung komprimierter Fluide

Ein vergleichsweise neues Einsatzgebiet hoher Drücke stellt die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln dar. Die keiminaktivierende Wirkung hoher hydrostatischer Drücke in der Größenordnung einiger hundert Mega-Pascal (MPa) auf Mikroorganismen wurde bereits vor über hundert Jahren entdeckt [Hite 1899]. Ein Interesse an der kommerziellen Nutzbarmachung der Hochdruckbehandlung entstand aber erst 1989 mit der Gründung eines Forschungskonsortiums aus 21 japanischen Firmen.

Gegenüber der konventionellen thermischen Behandlung von Lebensmitteln bietet die Applikation hoher Drücke eine Reihe von Vorteilen. So bleiben ernährungsphysiologisch wertvolle Lebensmittelinhaltsstoffe weitgehend erhalten, wie z. B. Vitamine, Aromastoffe und



essentielle Aminosäuren. Dieser Aspekt ist für die Vermarktung hochdruckbehandelter Produkte besonders wichtig, weil für den Verbraucher die Lebensmittelqualität eine zunehmend bedeutende Rolle einnimmt.

Mittels des Prozessparameters Druck lassen sich aber nicht nur gesundheitsschädliche Mikroorganismen abtöten oder inaktivieren, sondern auch vollkommen neuartige Strukturen und somit neuartige Lebensmittel herstellen (Food-Design). Pasteurisierte Vollmilch lässt sich beispielsweise durch eine 30-minütige Hochdruckbehandlung bei 600 MPa zu einem Weichkäse verarbeiten [Hinrichs 2000]. Ein weiterer Interessenschwerpunkt liegt in der druckinduzierten Phasenumwandlung von flüssigen oder festen Lebensmittelinhaltsstoffen. Die Anwendung hoher Drücke ermöglicht ein schonendes Einfrieren und Auftauen wasserhaltiger Lebensmittel, weil dabei die Phasenumwandlung instantan und homogen erfolgt. Die Anwendung hoher Drücke von bis zu etwa 600 MPa führt zu einer Abnahme der Gefrierpunkttemperatur von Wasser. Somit können Lebensmittel mit einem hohen Wassergehalt, wie z. B. Obst, bei Temperaturen bis zu etwa  $-22\text{ °C}$  im flüssigen und damit im lebensmittelschonenden Zustand gelagert werden.

Obwohl sich derzeit der Anteil kommerziell erhältlicher hochdruckbehandelter Lebensmittel noch als sehr gering erweist, so belegt die Vielfältigkeit der Wirkung hoher Drücke dessen Potenzial. Die Hersteller geben beispielsweise folgende Gründe für die Wahl der Hochdruckbehandlung an: verbesserte Gelbildung und schnellere Zuckerdurchdringung bei Marmeladen und Früchtepürees, verringerte Bitterkeit von Grapefruitsaft, reduzierter Geruch nach Dimethylsulfid bei Mandarinsaft, schnellere Reifung von rohem Schinken und Verringerung der allergenen Wirkung von Reisprodukten [Cheftel 1998].

Die intensive Erforschung der durch hohe Drücke verursachten Veränderung von Biomaterie hat erst mit Beginn der neunziger Jahre eingesetzt. Die Gründe liegen einerseits in dem zunehmenden Interesse der Industrie nach neuen Verfahren zur Herstellung von Lebensmitteln mit hohem Nährwert, gutem Geschmack und ansprechendem Aussehen. Andererseits ermöglichte aber auch erst die ausreichende Verfügbarkeit und Zuverlässigkeit geeigneter Hochdruckapparaturen die Einführung dieses innovativen Verfahrens, bei dem Drücke zwischen 100 und 1000 MPa angewendet werden.

Seitens der Hersteller von Hochdruckanlagen wurden in den vergangenen Jahren die Probleme, die mit der Bereitstellung geeigneter Produktionsanlagen verbunden sind, gelöst. Demgegenüber fehlen gesicherte Kenntnisse der in-situ unter hohen Drücken ablaufenden reversiblen Prozesse und Mechanismen. Bisherige Untersuchungen beschränken sich ganz überwiegend auf die phänomenologische Beschreibung irreversibler Veränderungen von Biomaterie. Jedoch laufen auch reversible Prozesse ab, so treten beispielsweise druckinduzierte Phasenübergänge von biologischen Membranen im thermodynamischen

Gleichgewicht mit dem Druck auf [Erbes et al. 1996]. Weiterhin zeigen Proteine unter Druck reversible Strukturänderungen, die mit spektroskopischen und thermodynamischen Verfahren sowie mit Streumethoden untersucht werden [Friedrich 1995, Doster et al. 1989].

Untersuchungen der druckinduzierten Phänomene in lebensmittelrelevanten Systemen erfordern die Berücksichtigung der diese umgebenden Matrix. Denn als entscheidend erweisen sich mitunter die vorherrschenden Milieubedingungen, wie beispielsweise Wassergehalt, pH-Wert und Viskosität der Matrix. Geeignete in-situ Messinstrumente zur Erfassung der physiko-chemischen Stoffgrößen flüssiger biologischer Materie unter Druck sind nur unzureichend oder überhaupt nicht verfügbar. Diese wurden erst in jüngster Zeit entwickelt, erprobt und angewandt [Först et al. 2000, Stippl et al. 2001, Eder et al. 2002, Kapranov 2003].

Die instantane und isotrope Wirkung des Druckes wird gegenüber der konventionellen thermischen Behandlung als ein großer Vorteil herausgestellt. Eine Druckänderung verursacht unter realen Bedingungen jedoch stets eine Temperaturänderung. Bei der Hochdruckapplikation muss zwangsläufig eine instationäre Temperaturverteilung in dem komprimierten Medium entstehen, da sich dieses nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet. Biochemische, mikrobiologische und physikalische Prozesse können durch die thermischen Rand-Bedingungen entscheidend verändert werden. Gesicherte Kenntnisse der grundlegenden Prozesse und Mechanismen bei der Hochdruckbehandlung können deshalb nur unter Berücksichtigung der thermischen Vorgänge gewonnen werden. Darüber hinaus spielt dieser Aspekt bei der Frage nach der Prozesshomogenität und Prozessführung sowie der Wahl der Druckübertragungsmedien und der Gestaltung von Hochdruckbehältern eine wichtige Rolle.

## ***1.2 Thermofluiddynamische Prozesse unter hohen Drücken***

### **Motivation**

Die druckinduzierte Temperaturänderung kann bei Kenntnis der relevanten Stoffgrößen, Dichte, thermische Kapazität und thermischer Ausdehnungskoeffizient, für den adiabaten Grenzfall berechnet werden. Für reine einphasige Fluide, wie Wasser und Alkohole, geben Saul & Wagner [1989] sowie Bridgman [1931] die entsprechenden Stoffdaten an.

In Zusammenhang mit der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln finden instationäre thermische Prozesse in komprimierten Substanzen erst in jüngster Zeit Berücksichtigung. Denys et al. [1999] untersuchten den zeitlichen Temperaturverlauf in Agar-Gel mit 97 Massen-% Wasser nach einer Druckbeaufschlagung. Diese Autoren fanden eine gute Übereinstimmung zwischen den an drei Stellen in einem Behälter mit 42 mm

Innendurchmesser gemessenen zeitlichen Temperaturprofilen und den numerisch ermittelten Ergebnissen für eine eindimensionale Betrachtung. Bei der Berechnung der Wärmeübertragung infolge Wärmeleitung fanden die in der Literatur verfügbaren Stoffwerte von Wasser Anwendung. In dieser Studie konnten nach erfolgter Druckbeaufschlagung ortsabhängig Temperaturunterschiede von bis zu 6 K in der thermischen Ausgleichsphase festgestellt werden. Die thermische Ausgleichszeit, nach welcher zwischen Behältermitte und -rand keine Temperaturdifferenz mehr besteht, betrug etwa 40 Minuten. Thermische Ausgleichsprozesse infolge Bewegung blieben bei dieser Untersuchung jedoch unberücksichtigt. Auf Grundlage der ermittelten Temperaturverteilung zogen die Autoren Rückschlüsse auf die Inaktivierung des Modell-Enzyms BSA (Bacillus subtilis  $\alpha$ -amylase). Danach variierte nach einer 15-minütigen Druckbeaufschlagung die Enzymaktivität noch zwischen 50 % in der Behältermitte und 85 % am Behälterrang. Denys et al. [2000] erweiterten ihre Untersuchungen durch die Annahme einer globalen Wärmeübergangszahl für den Wärmeübergang zum Behälter. Auch in diesem Fall liegen unter bestimmten Parameterkonstellationen signifikante Heterogenitäten in der Verteilung der verbleibenden Enzymaktivität am Ende des Hochdruckprozesses vor.

Untersuchungen zu thermischen Inhomogenitäten von fetthaltigen Lebensmitteln führten Otero et al. [2000] durch. Dort kommen Finite-Elemente-Methoden zur Lösung der Fourier-Wärmeleitungsgleichung zum Einsatz. Jedoch blieben auch in dieser Untersuchung fluiddynamische Vorgänge unberücksichtigt.

Erstmalig betrachteten Hartmann & Delgado [2002 a] sowie Hartmann [2002 b] solche Vorgänge bei numerischen Berechnungen von Temperaturfeldern in flüssiger Matrix. Dabei wurde insbesondere der Einfluss des Transportparameters Viskosität auf die Prozesshomogenität aufgezeigt. Für einen Autoklaven mit 0,8 l Volumen konnte bei einer 20 Minuten dauernden Hochdruckbehandlung einer wässrigen Lösung von BSA (Bacillus subtilis  $\alpha$ -amylase) bei 500 MPa und 40 °C eine nahezu gleichverteilte Enzymaktivität beobachtet werden. Dagegen stellte sich bei einer höherviskosen Matrixflüssigkeit für sonst unveränderte Prozessparameter eine signifikante Heterogenität in der verbleibenden Enzymaktivität ein. Diese Untersuchung zeigt die Bedeutung der fluiddynamischen Prozesse bei der Hochdruckbehandlung auf.

### **Zielsetzung und Lösungsansatz**

Mit der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag zum Verständnis der in-situ ablaufenden Vorgänge bei der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln geleistet werden. Die folgende Hypothese wird dabei verfolgt: die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln lässt sich nicht hinreichend durch die in der Literatur angeführten Angaben hinsichtlich des Druckes  $p$ , der

Temperatur  $t$  und der Zeit  $\tau$  beschreiben. Zusätzlich zur rein thermischen Diffusion müssen der gekoppelte konvektive Impuls- und Energietransport Berücksichtigung finden. Dazu werden die über den zeitlichen Verlauf einer Druckapplikation auftretenden Prozesse erstmalig experimentell untersucht.

Das erste Teilziel besteht in der Entwicklung und Erprobung einer geeigneten in-situ Messtechnik zur Erfassung der Temperatur- und Konvektionsfelder in bewegungsfähiger Matrix. Hierzu wird ein völlig neuartiger Ansatz verfolgt [Pehl et al. 2000 a]. Als Temperatursensoren kommen thermochrome Flüssigkristalle zum Einsatz. Ihre besondere Eigenschaft der temperaturabhängigen selektiven Reflexion von Licht wird in der Thermografie unter Normaldruckbedingungen bereits seit einigen Jahrzehnten genutzt, siehe z.B. Koch [1992]. Als ein Beispiel der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit belegt Bild 1.2 die grundsätzliche Eignung dieses Messverfahrens für Anwendungen auch unter hohen Drücken. Dargestellt ist ein zweidimensionales Farbfeld in einer wässrigen Zuckerlösung bei etwa 230 MPa, welches über die Reflexionsfarben Rückschlüsse auf die vorliegende Temperaturverteilung zulässt.



**Bild 1.2** Inhomogene Temperaturverteilung unter Hochdruck

Den Schwerpunkt des messtechnischen Teils bildet die experimentelle Untersuchung des Einflusses von Drücken bis zu 700 MPa in einem Temperaturbereich zwischen  $-5$  und  $+80$  °C auf die Farbe des selektiv reflektierten Lichtes von Flüssigkristallen. Zwecks einer objektiven Auswertung der Farb- bzw. Temperaturfelder wird das auf digitaler Bildverarbeitung basierende Verfahren der HP-PIT (High Pressure- Particle Image Thermography) entwickelt.

Der vorgesehene Einsatz dieser Messtechnik auf flüssige Lebensmittelinhaltsstoffe erfordert die Berücksichtigung einer dabei möglichen Variation des pH-Wertes zwischen 2 und 8. Diesbezügliche Untersuchungen sollen zeigen, inwieweit sich die Flüssigkristallmesstechnik bei Veränderung dieser Stoffgröße anwenden lässt.

Das zweite Teilziel dieser Arbeit besteht in der Analyse der unter Hochdruckeinfluss ablaufenden thermofluidodynamischen Vorgänge. Simultan zur Temperaturindikation finden die eingesetzten Flüssigkristallpartikel als Tracer zur Strömungsvisualisierung Anwendung. Die Auswertung der Konvektionsfelder erfolgt mittels des in der Strömungsmesstechnik etablierten Verfahrens der Particle Image Velocimetry (PIV). Mit der Verwendung von Wasser steht eine hinsichtlich ihrer Stoffeigenschaften gut charakterisierte Untersuchungsflüssigkeit zur Verfügung. Zur Studie des Einflusses der Viskosität auf die hydrodynamischen Abläufe kommt weiterhin 50%-ige Zuckerlösung zum Einsatz.

Für die Darstellung der Messergebnisse erweisen sich die aus Ähnlichkeitsbetrachtungen gewonnenen charakteristischen Zeiten als vorteilhaft. Anhand dieser lassen sich qualitative Aussagen zur Veränderung thermischer und hydrodynamischer Vorgänge unter verschiedenen Rand-Bedingungen, wie z. B. der Druckaufbaurrate, treffen. Die ermittelten charakteristischen Zeiten dienen darüber hinaus einem Vergleich mit künftigen Untersuchungen unter Berücksichtigung der physikalischen Ähnlichkeit.

Bei der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln können reversible Phasenänderungen auftreten. Infolge der Phasenumwandlungen ändern sich die Eigenschaften von Stoffen und demzufolge die hydrodynamischen Abläufe. Anhand einer Betrachtung der Bewegungsfelder bei Druckänderungen wird das entwickelte Messverfahren als Instrument zur Indikation von Phasenumwandlungen untersucht. Als Messsubstanzen dienen dabei verschiedene Speiseöle mit bekannten Phasengrenzen bezüglich Normaldruck.

## 2 Grundlagen

Zum Verständnis der thermofluidodynamischen Vorgänge in komprimierten Flüssigkeiten werden in diesem Kapitel die grundlegenden physikalischen Aspekte behandelt. Diese beziehen sich sowohl auf den Zusammenhang zwischen Druck- und Temperaturänderung, als auch auf die Verschiebung von Phasengrenzen infolge einer Druckänderung. Die Darlegung dieser Zusammenhänge erfolgt in diesem Kapitel mit den Mitteln der Thermodynamik und der Ähnlichkeitsbetrachtung.

Wasser nimmt unter den biologischen Flüssigkeiten die wichtigste Rolle ein und findet deshalb auch in der vorliegenden Arbeit als Untersuchungsmedium Verwendung. Die zur Ermittlung der adiabaten druckinduzierten Temperaturerhöhung sowie zur Berechnung der charakteristischen Zeiten und Kennzahlen notwendigen Stoffdaten von Wasser werden vorgestellt.

Mit der Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise von Hochdruckbehältern soll zunächst eine Einführung in die Hochdrucktechnik gegeben werden.

### 2.1 Hochdrucksysteme

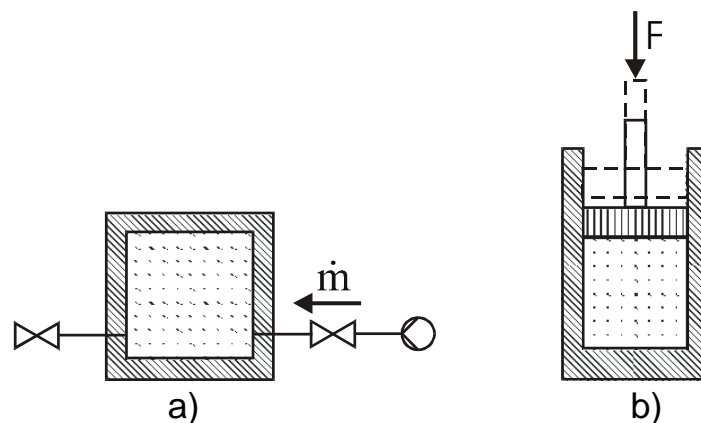
Die zu Forschungszwecken oder industriell eingesetzten Behälter zur Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln sind zylindrische dickwandige Autoklaven. Der maximal zulässige Betriebsdruck limitiert dabei den Innendurchmesser. Weitere Auslegungskriterien stellen die Betriebstemperatur und die Art des Herstellungsverfahrens dar, beispielsweise Schrumpf- oder Wickelkonstruktionen. Als Materialien kommen überwiegend hochlegierte dehnfeste Stähle zum Einsatz. Nach Angaben der National Forge Europe [1996] sind bis 1996 Autoklaven mit Innenvolumina von 9000 l (bei bis zu 100 MPa), 700 l (bei bis zu 550 MPa) und 3,5 l (bei bis zu 1380 MPa) konstruiert worden. Die kommerziell erhältlichen Hochdruckanlagen unterscheiden sich zum Teil deutlich in ihrem Aufbau. Die Druckerzeugung erfolgt jedoch stets durch die Verdrängung von Flüssigkeit mittels eines verschiebbaren Kolbens.

Bei der Druckbeaufschlagung flüssiger Lebensmittel lassen sich diese gleichzeitig als Druckübertragungsmedium einsetzen. Eine weitere Möglichkeit besteht in dem Einschweißen der zu behandelnden Substanzen in Kunststofffolien oder in dem Befüllen flexibler Kunststoffbehälter. Auf diese Art können auch feste und stückige Lebensmittel hochdruckbehandelt werden. Als Druckübertragungssubstanzen eignen sich Öle und Alkohole, die chemisch inert sind und eine geringe Viskosität aufweisen. Letzteres

gewährleistet eine schnelle isotrope Druckverteilung infolge vernachlässigbarer Schubkräfte im Fluid. Aus Sicherheitsgründen müssen diese Flüssigkeiten eine geringe Kompressibilität besitzen und durch die Eigenschaft einer niedrigen Kristallisationstemperatur die Gefahr des Einfrierens verhindern.

Bei der kommerziellen Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln kommen Drücke zwischen 50 und 400 MPa für einen Zeitraum von 10 bis 180 Minuten zur Anwendung. Effekte, die höhere Drücke bedingen, z. B. die Abtötung von Sporen, bleiben dabei von der Lebensmittelindustrie bisher ungenutzt.

Betrachtet man die Autoklavenwände als Systemgrenze, so lassen sich grundsätzlich die in Bild 2.1 dargestellten Verfahrensvarianten unterscheiden. Variante a ist dadurch gekennzeichnet, dass ein fluides Druckübertragungsmedium in das offene System der Druckkammer gepumpt wird. Dieses Prinzip kommt sowohl in Laboranlagen als auch in Industrieanlagen zum Einsatz. Der Vorteil dieser Variante liegt darin, dass mehrere Druckbehälter parallel mittels eines zentralen Hochdruckerzeugers betrieben werden können.



**Bild 2.1** Verfahrensvarianten der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln;

- a) offenes System mit mittelbarer Druckerzeugung über einen Massenstrom  $\dot{m}$ .
- b) geschlossenes System mit unmittelbarer Druckerzeugung über eine Kraft  $F$ .

In der Lebensmittelindustrie erfolgt die Hochdruckbehandlung überwiegend in einem Batch-Prozess (Verfahrensvariante b). Die verpackten Lebensmittel werden mittels einer Druckübertragungsflüssigkeit in einem diskontinuierlichen Prozess druckbeaufschlagt. Im Bereich der Forschung findet die kostenintensivere Variante b seltener Anwendung.

Bei den beiden Verfahrensvarianten aus Bild 2.1 sind unterschiedliche zeitliche Verteilungen bezüglich Temperatur und Bewegung im Verlauf einer Druckapplikation zu erwarten. Im

Rahmen der experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit kommt eine nach der Variante a betriebene Hochdruck-Sichtzelle zum Einsatz.

## 2.2 *Thermodynamische Betrachtungen*

### 2.2.1 Zusammenhang zwischen Druck- und Temperaturänderung

Wird der hydrostatische Druck eines Fluids erhöht bzw. verringert, so verursacht dies eine Änderung der inneren Energie und damit eine Temperaturänderung. Sieht man vom Fall einer unendlich langsamen Kompression ab, so würde einzig für den Fall, dass nur eine druckinduzierte Phasenumwandlung abläuft, das System eine konstante Temperatur annehmen.

Bei der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln liegen die Druckänderungen im Bereich mehrerer hundert MPa und eine Umwandlung mechanischer Energie (Volumenänderungsarbeit) in thermische Energie findet stets statt. Die Thermodynamik liefert Aussagen über die verschiedenen Energieformen und ihren Umwandlungen bei technischen und natürlichen Prozessen. Dabei nimmt man Änderungen im System als eine Folge von Gleichgewichtszuständen an. Dies widerspricht der Realität, weil Zustandsänderungen stets ein Ungleichgewicht als treibende Kraft voraussetzen. Die Thermodynamik basiert jedoch auf experimentell gesicherten Gesetzen, den Hauptsätzen.

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt die kanonische Zustandsgleichung

$$ds = \frac{dh}{T} - v \cdot \frac{dp}{T} \quad (2.1)$$

den Zusammenhang zwischen den spezifischen Größen der Entropie  $s$ , der Enthalpie  $h$  und des Volumens  $v$  sowie den Zustandsgrößen Druck  $p$  und Temperatur  $T$ . Die Enthalpie lässt sich vollständig durch den Druck und die Temperatur beschreiben, weshalb für das totale Differential

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \cdot dp \quad (2.2)$$

gilt. Aus Gleichung 2.1 und 2.2 folgt unmittelbar



$$ds = \frac{1}{T} \cdot \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \frac{1}{T} \cdot \left[ \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] \cdot dp . \quad (2.3)$$

Durch Koeffizientenvergleich von Gl. (2.3) mit dem totalen Differential der Entropie

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \cdot dp \quad (2.4)$$

erhält man die beiden Beziehungen

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \cdot \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (2.5)$$

$$\left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \cdot \left[ \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] . \quad (2.6)$$

Aufgrund der Integrabilitätsbedingung für zweifach stetig differenzierbare Funktionen muss die Funktion  $s(p, T)$  die Gleichung

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T} \quad (2.7)$$

erfüllen. Durch Differentiation von Gl. (2.5) nach  $p$  und Gl. (2.6) nach  $T$  sowie anschließendem Gleichsetzen erhält man

$$\left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = v - T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p . \quad (2.8)$$

Setzt man diese Beziehung in die Gleichung für das totale Differential der Enthalpie, Gl. (2.2), ein, so ergibt sich schließlich

$$ds = \frac{1}{T} \cdot \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \cdot dT - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot dp \quad (2.9)$$

oder unter Verwendung der spezifischen isobaren thermischen Kapazität  $c_p$ , Gl. (2.20), sowie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , Gl. (2.18),

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{c_p} \cdot \left( \frac{ds}{dp} + v \cdot \alpha \right). \quad (2.10)$$

In realen Systemen wird die Temperaturänderung infolge einer Druckänderung durch zwei Grenzfälle limitiert: in einem Prozess unendlich langsamer Druckänderung kann die dissipierte Energie stets durch Wärmetransport an die Umgebung abgegeben werden, sofern eine diatherme (reale) Wand vorhanden ist. In solch einem System würde sich die Temperatur nicht ändern.

Die größtmögliche Temperaturänderung ergibt sich für den Fall eines adiabaten Systems ( $ds = 0$ ). Nach Gl. (2.10) berechnet sich dann die druckinduzierte Temperaturerhöhung zu

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \alpha}{c_p \cdot \rho}. \quad (2.11)$$

Hinsichtlich der thermischen Prozesse bei der Hochdruckbehandlung stellt das Maß der Umwandlung mechanischer in thermische Energie ein wesentliches Kriterium dar. Dieses beeinflusst nämlich die erforderliche Zeit für einen thermischen Ausgleich und damit auch alle anderen physiko-chemischen und biologischen Vorgänge.

Die druckinduzierte adiabate Temperaturerhöhung von Wasser erweist sich aufgrund der hohen thermischen Kapazität und des geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten als vergleichsweise niedrig. So beträgt diese bei 20 °C ca. 2 K pro 100 MPa und steigt bis auf ca. 3 K pro 100 MPa bei höheren Temperaturen. Bei niedrigeren Ausgangstemperaturen als 20 °C ergeben sich geringere Temperaturänderungen und bei etwa 4 °C geht diese aufgrund der Anomalie von Wasser gegen Null ( $\alpha \rightarrow 0$ ).

Die adiabate Temperaturerhöhung kann bei anderen Substanzen als Wasser deutlich höhere Werte annehmen. Der Grund dafür liegt einerseits in der außergewöhnlich hohen thermischen Kapazität von Wasser mit etwa 4,2 kJ/(kg K) bezüglich Normalbedingungen (0,1 MPa, 25 °C). Unter diesen Bedingungen weisen Ethanol mit etwa 2,4 kJ/(kg K) [Blanke 1989] und Rahm mit einem Fettgehalt von 80 % mit etwa 2 kJ/(kg K) [Kessler 1976] deutlich geringere Werte auf. Zudem besitzt Wasser einen vergleichsweise niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $0,207 \cdot 10^{-3}$  1/K bezüglich Normalbedingungen. Mit einem Wert von  $1,07 \cdot 10^{-3}$  1/K liegt der thermische Ausdehnungskoeffizient von Essigsäure um das fünffache höher als derjenige von Wasser.

In dem für die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln relevanten p/ t-Bereich beeinflussen Temperatur- und Druckänderungen nur geringfügig die in Gl. (2.11) auftretenden Stoffgrößen

von Flüssigkeiten [VDI-Wärmeatlas 1997, Bridgman 1931]. Die thermische Kapazität verringert sich mit dem Druck geringfügig und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert. So nimmt beispielsweise die thermische Kapazität von Methanol ausgehend von Raumtemperatur bei einer Druckerhöhung auf 100 MPa um nur 2,5% ab, siehe Kuchhal et al. [1998] sowie Jose et al. [1983].

Aus diesem Grund stellt die Berechnung der adiabaten Temperaturerhöhung nach Gl. (2.11) unter Verwendung der Stoffgrößen bezüglich Normalbedingungen eine gute Näherung dar. Für Essigsäure ergibt sich unter Verwendung der Stoffwerte nach Blanke [1989] damit ein zehnfach höherer Wert für den Quotienten  $dT/dp$  gegenüber demjenigen von Wasser. Ausgehend von Raumtemperatur würde sich somit ohne thermischen Ausgleich mit der Umgebung in Essigsäure bei einer Druckbeaufschlagung auf 500 MPa eine Übertemperatur von 100 K ergeben.

### 2.2.2 Phasenumwandlung unter Druck

Die Existenzbereiche reversibler Phasenzustände werden in Phasendiagrammen dargestellt, wobei Druck und Temperatur als Parameter auftreten. Die Steigung der Grenzlinie einer Phasenumwandlung erster Ordnung lässt sich nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung

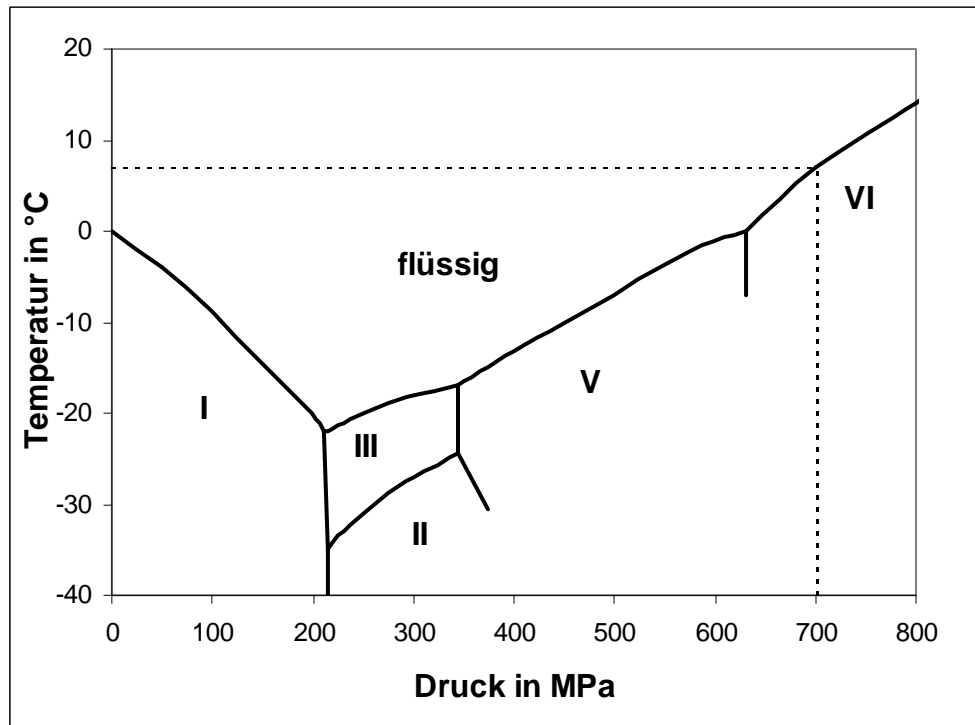
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (2.12)$$

bestimmen. Die Größe  $\Delta H$  bezeichnet die Umwandlungsenthalpie, die im Falle einer für den Phasenübergang notwendigen Wärmezufuhr positiv ist. Die Volumenänderung  $\Delta V$  resultiert aus dem Dichtesprung  $\rho_2 - \rho_1$  beim Phasenübergang und die Temperatur  $T$  bezieht sich auf die Phasenumwandlungstemperatur bei Normaldruck. Nur für eine Phasenumwandlung erster Ordnung tritt eine Übergangsenthalpie bzw. ein Sprung der Entropie und der Dichte auf.

Bei der Kristallisation von Flüssigkeiten nehmen  $\Delta V$  und  $\Delta H$  negative Werte an. Die einzige bekannte Ausnahme bildet Wasser beim Übergang der flüssigen Phase in die Eis I – Modifikation. Bild 2.2 zeigt das Phasendiagramm von Wasser mit seinen verschiedenen Eismodifikationen. Die Steigung der Phasengrenzlinie hat bei Drücken bis zu etwa 220 MPa einen negativen Wert. Vorteilhaft genutzt wird dieses anomale Verhalten bei der Lagerung von wasserhaltigen Lebensmitteln unterhalb 0 °C im flüssigen Zustand. Darüber hinaus ermöglicht die Anwendung von Drücken bis zu etwa 220 MPa ein sofortiges, gleichmäßiges und damit schonendes Einfrieren und Auftauen wasserhaltiger Lebensmittel. Wasser

kristallisiert bei einem Druck von 700 MPa bereits bei etwa 7 °C, d. h. das Volumen steigt dort sprunghaft an.

Phasenumwandlungen lassen sich bei Druckänderung oder bei Zufuhr eines konstanten Wärmestromes (Kalorimetrie) anhand zeitlich konstanter Temperaturplateaus ermitteln.



**Bild 2.2** Phasendiagramm von Wasser mit den Eismodifikationen I bis VI

Untersuchungen zu Phasenumwandlungen unter Hochdruck in Lebensmitteln sind Gegenstand derzeitiger Forschungsaktivitäten. Hayert et al. [2002] setzten dazu ein Hochdruck-Kalorimeter ein. Diese Autoren interpretierten eine Unstetigkeit des Drucksignals während einer langsamen Druckerhöhung als Beginn einer Phasenumwandlung. Hinweise auf eine Phasenumwandlung lassen sich auch in Bereichen einer hohen Zunahme der Viskosität finden. Först [2001] detektierte solche Bereiche in Speiseölen mittels eines Kugelfallviskosimeters.

### **2.3 Charakteristische Zeiten thermofluidynamischer Prozesse**

Physikalische Zusammenhänge lassen sich oftmals vereinfacht durch charakteristische Zeiten beschreiben. Diese erhält man aus algebraischen Gleichungen, Differentialgleichungen oder Relevanzlisten, siehe z. B. Stichlmair [1990].

Wärmeaustauschprozesse, in denen Wärmeleitung und Konvektion auftritt, können durch die Fourier-Zahl  $Fo$

$$Fo \equiv \frac{a \cdot \tau}{L^2} \propto \frac{\tau}{\tau_{th}} \quad (2.13)$$

quantifiziert werden<sup>1</sup>. Hierin bezeichnet  $L$  eine charakteristische Länge,  $a$  die Temperaturleitfähigkeit des Fluids,  $\tau$  die Prozesszeit und  $\tau_{th}$  eine den Vorgang charakterisierende thermische Zeit. Die Kennzahl  $Fo$  lässt sich als eine dimensionslose Zeit interpretieren, welche zu verschiedenen Zeiten eines Prozesses unterschiedliche Werte annimmt. Für die charakteristische thermische Zeit gilt nach Gl. (2.13) der proportionale Zusammenhang

$$\tau_{th} \propto \frac{L^2}{a} \quad (2.14)$$

Will man fluiddynamische Vorgänge ohne Berücksichtigung thermischer Effekte beschreiben, so stellt die Reynolds-Zahl  $Re$  eine geeignete Kennzahl dar. Diese bilanziert konvektive und diffusive Impulsströme und kann folgendermaßen formuliert werden:

$$Re \equiv \frac{u \cdot L}{\nu} = \frac{u}{L} \cdot \frac{L^2}{\nu} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{L^2}{\nu} \propto \frac{\tau_{fd}}{\tau} \quad (2.15)$$

Auch die Reynolds-Zahl stellt eine dimensionslose Zeit dar, wobei  $u$  die Geschwindigkeit,  $\nu$  die kinematische Viskosität und  $\tau$  die Prozesszeit bezeichnen. Für die charakteristische fluiddynamische Zeit  $\tau_{fd}$  folgt aus Gl. (2.15):

$$\tau_{fd} \propto \frac{L^2}{\nu} \quad (2.16)$$

---

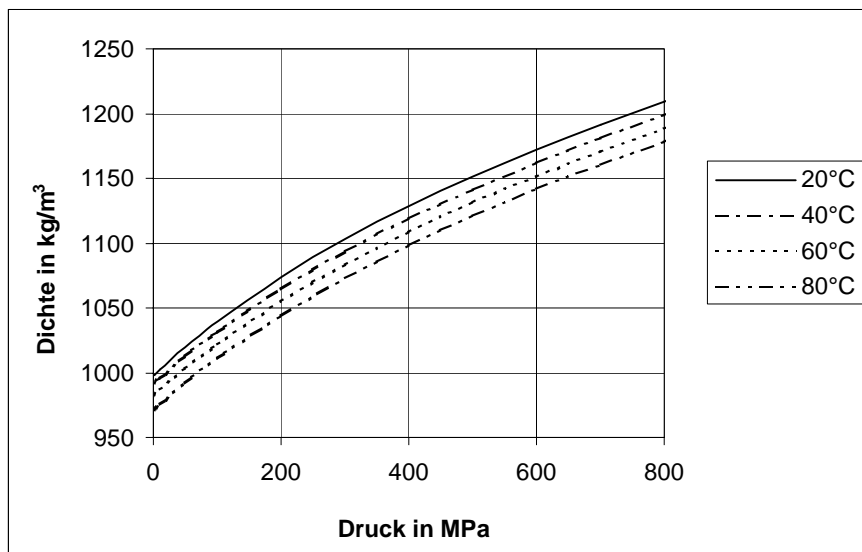
<sup>1</sup> Eine detaillierte Ausführung zur Herleitung der Fourier-Zahl ist beispielsweise in Baehr [1996] zu finden.

## 2.4 Stoffeigenschaften von Wasser unter Druck

Für die Untersuchung von hochdruckinduzierten thermofluidodynamischen Phänomenen dienen in dieser Arbeit Wasser und wässrige Zuckerlösungen als Versuchsflüssigkeiten. Aufgrund der Bedeutung der Stoffeigenschaften für die hier betrachteten physikalischen Vorgänge soll nachfolgend der Einfluss von Druck und Temperatur auf die relevanten Stoffgrößen von Wasser aufgezeigt werden.

### Dichte

Unter dem Einfluss mehrerer hundert MPa können Flüssigkeiten nicht mehr als volumenbeständig angesehen werden. Bild 2.3 veranschaulicht die druckinduzierte Dichtezunahme von Wasser bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C. Demnach nimmt das Volumen von Wasser bei einer Druckbeaufschlagung auf 700 MPa um etwa 19 % ab.



**Bild 2.3** Dichte von Wasser in Abhängigkeit des Druckes nach Saul & Wagner [1989]

Der Einfluss des Druckes auf die Dichte nimmt mit zunehmendem Druck stetig ab. Demgegenüber bewirkt eine Temperaturänderung unter hohem Druck eine geringfügig höhere Dichteänderung als bei niedrigem Druck. Bei einem Druck von 700 MPa führt eine Temperaturabnahme von 80 auf 20 °C zu einer vergleichsweise geringen Volumenabnahme von 3 %.

### **Isotherme Kompressibilität<sup>2</sup>**

Die nach Gl. (2.17) definierte Kompressibilität

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dp} \quad (2.17)$$

ergibt sich aus der Ableitung der Dichte nach dem Druck bei konstantgehaltener Temperatur. Gemäss Bild 2.4 nimmt die Kompressibilität nahezu unabhängig vom Temperaturniveau mit dem Druck ab.

### **Thermischer Ausdehnungskoeffizient**

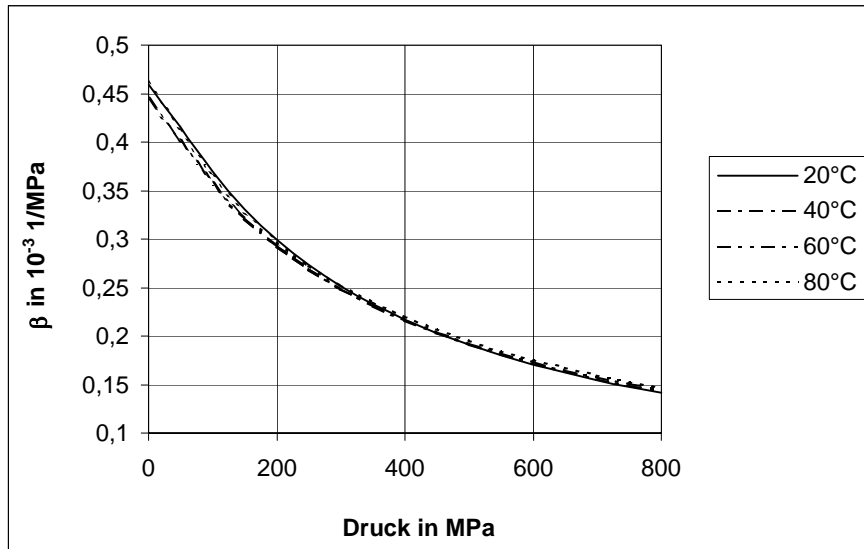
Die Definitionsgleichung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, auch als Volumen-Ausdehnungskoeffizient bezeichnet, lautet

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.18)$$

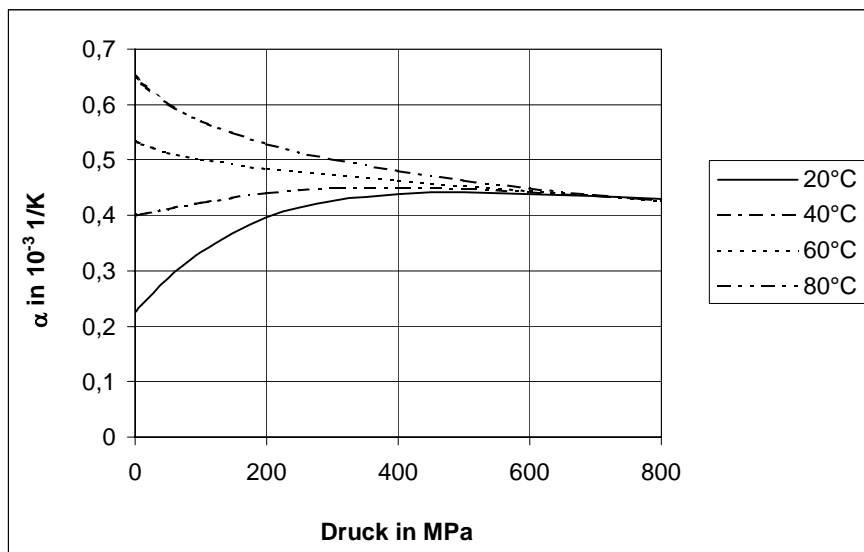
Im unteren Druckbereich weist diese StoffgröÙe eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf. Bridgman [1931] führt dieses Verhalten auf die Dichteanomalität von Wasser zurück. Ab einem Druck von etwa 600 MPa verhält sich der thermische Ausdehnungskoeffizient nahezu unabhängig von Druck und Temperatur.

---

<sup>2</sup> Wird im folgenden nur der Begriff Kompressibilität verwendet, so ist damit stets die isotherme und nicht die adiabate Kompressibilität gemeint.



**Bild 2.4** Isotherme Kompressibilität von Wasser in Abhängigkeit des Druckes nach Saul & Wagner [1989]



**Bild 2.5** Thermischer Ausdehnungskoeffizient von Wasser in Abhängigkeit des Druckes nach Saul & Wagner [1989]

Bei der Applikation hoher Drücke ergibt sich die gesamte Volumenänderung eines Fluids aus der Temperaturänderung und der Druckänderung, es gilt der Zusammenhang

$$dV = V \cdot (\alpha \cdot dT - \beta \cdot dp) \quad . \quad (2.19)$$



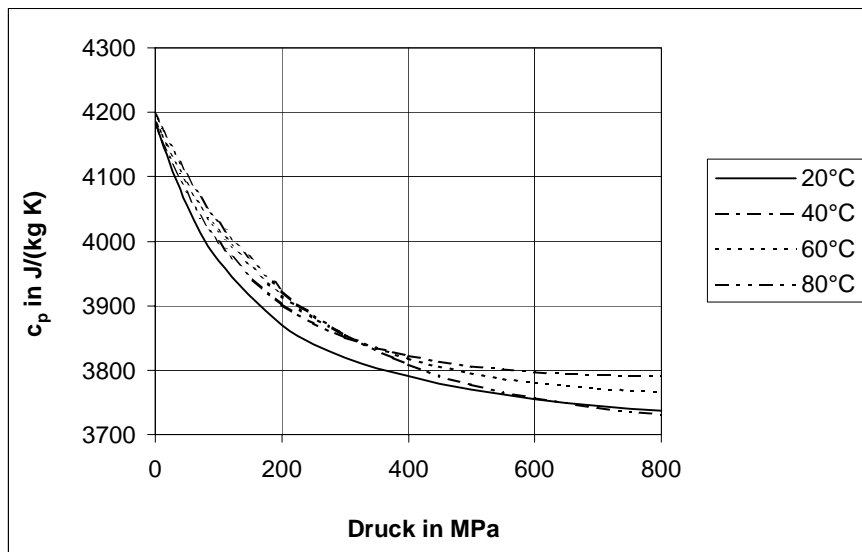
In dem Bereich der hier betrachteten Zustandsänderungen von Wasser liegt der Anteil der durch die Druckänderung induzierten Volumenänderung um ein bis zwei Größenordnungen höher als derjenige der Temperaturänderung.

### Isobare thermische Kapazität

Die isobare thermische Kapazität

$$c_p \equiv \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (2.20)$$

nimmt bei Wasser mit zunehmendem Druck bis 700 MPa nach Bild 2.6 um etwa 10 % ab. Dabei zeigt die Temperatur einen nur geringen Einfluss. Hinsichtlich der druckinduzierten Temperaturerhöhung kompensieren sich nach Gl. 2.11 teilweise die Effekte durch die mit dem Druck abnehmende thermische Kapazität und zunehmenden Dichte.



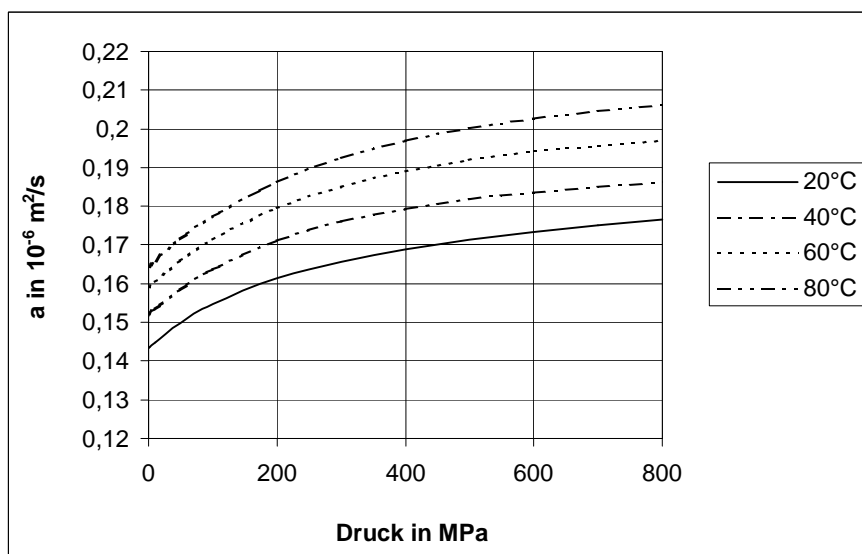
**Bild 2.6** Isobare thermische Kapazität von Wasser in Abhängigkeit des Druckes nach Saul & Wagner [1989]

### Temperaturleitfähigkeit

In der Literatur befindliche Angaben zur Temperaturleitfähigkeit  $a$  von Wasser beziehen sich nur auf Drücke bis 100 MPa [VDI-Wärmeatlas 1997]. Bei Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  lässt sich diese Stoffgröße jedoch über die Gleichung

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (2.21)$$

berechnen. Die Druckabhängigkeit von Transportgrößen, wie die der Wärmeleitfähigkeit, kann mittels der Tait-Gleichung [Tait 1888] beschrieben werden. Ein Vergleich der auf diese Weise berechneten Werte mit den von Lawsen [1959] gemessenen Werten zeigt eine gute Übereinstimmung, der relative Fehler beträgt weniger als 0,55 %. Die verwendete Tait-Gleichung sowie die entsprechenden Parameter befinden sich im Anhang. Mit der bereits beschriebenen Druckabhängigkeit der Dichte und isobaren thermischen Kapazität ergibt sich der in Bild 2.7 dargestellte Verlauf für die Temperaturleitfähigkeit. Diese erhöht sich bei einer Kompression auf 700 MPa um etwa 19 % gegenüber demjenigen Wert bei Normaldruck. Eine Temperaturerhöhung von 20 auf 80 °C bewirkt in etwa die gleiche Zunahme der Temperaturleitfähigkeit. Nach der durch Gl. (2.14) definierten charakteristischen thermischen Ausgleichszeit muss diese infolge einer Zunahme der Temperaturleitfähigkeit unter hohen Drücken abnehmen.

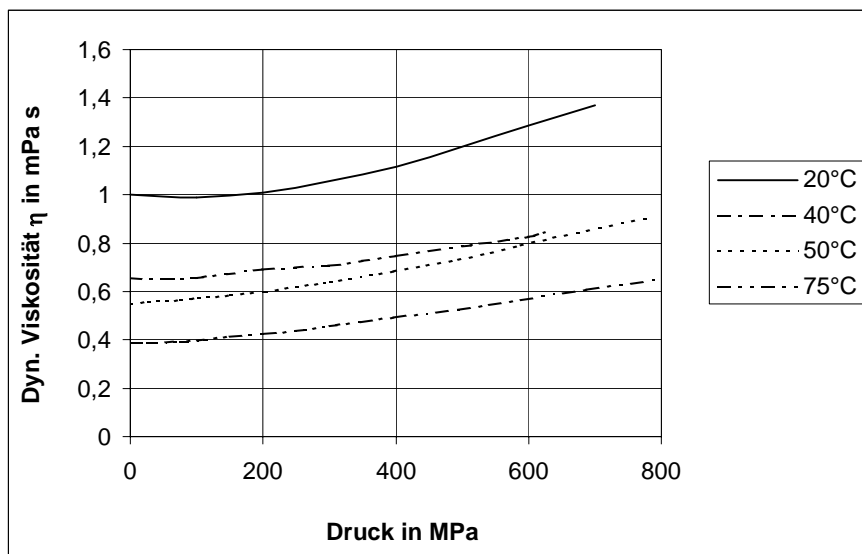


**Bild 2.7** Temperaturleitfähigkeit von Wasser in Abhängigkeit des Druckes

### Viskosität

Als Transportgröße für den Impulsaustausch stellt die Viskosität eine wichtige Größe für hydrodynamische Prozesse dar. So beeinflusst die Viskosität maßgeblich das Verhältnis von

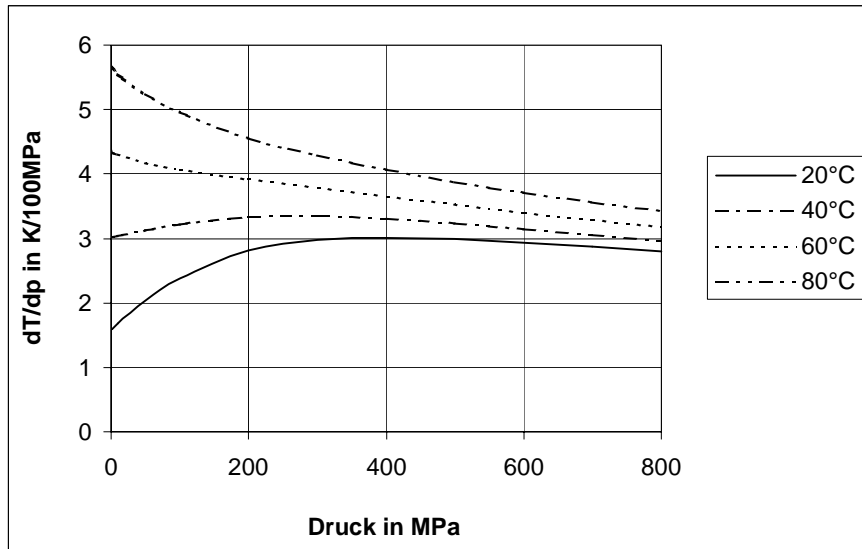
Wärmeleitung zu konvektivem Wärmeaustausch bei thermischen Ausgleichsprozessen unter hohen Drücken, wie dies Untersuchungen von Hartmann [2002 b] belegen. Die in Bild 2.8 dargestellten Viskositätswerte entstammen den Arbeiten von Först [2000] bezüglich 20 und 40 °C sowie Bett und Cappi [1965] bezüglich 50 und 75 °C. Demnach weist Wasser eine für Flüssigkeiten charakteristische Zunahme der Viskosität mit steigendem Druck und abnehmender Temperatur auf. Nur für 20 °C kann zunächst eine Verringerung der Viskosität mit dem Druck beobachtet werden. Betrachtet man den gesamten dargestellten Druckbereich, so nimmt die Viskosität um etwa 45 bis 60 % zu.



**Bild 2.8** Dynamische Viskosität von Wasser in Abhängigkeit des Druckes nach Först [2000] sowie Bett & Cappi [1965]

### Druckinduzierte Temperaturänderung

Unter Verwendung der in den vorherigen Abschnitten dargestellten Stoffgrößen  $c_p$ ,  $\alpha$ , und  $\rho$  ergibt sich mit Gl. (2.11) für 20, 40, 60 bzw. 80 °C die in Bild 2.9 aufgezeigte Abhängigkeit der druckinduzierten Temperaturerhöhung vom Druck. Der Vergleich mit Bild 2.5 verdeutlicht, dass der qualitative Verlauf durch die Charakteristik des thermischen Ausdehnungskoeffizienten dominiert wird. Bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 20 bis 40 °C ergeben sich die allgemein in der Literatur aufgeführten Temperaturänderungen von 2 bis 3 K/100 MPa. Druckänderungen bei höheren Temperaturen führen jedoch zu größeren Temperaturänderungen, so bis zu 5,5 K/ 100 MPa bei einer Ausgangstemperatur von 80 °C. Mit zunehmendem Druck nimmt der Einfluss der Temperatur jedoch deutlich ab.



**Bild 2.9** Adiabate Temperaturerhöhung von Wasser in Abhängigkeit des Druckes

### Schlussfolgerungen für die vorliegende Arbeit

Da eine Kompression stets eine Erhöhung der Temperatur verursacht, nimmt nach Bild 2.9 auch stetig die adiabate Temperaturzunahme zu. Im Verlauf einer Hochdruckbeaufschlagung wasserhaltiger Lebensmittel verstärkt sich somit der Effekt der Temperaturerhöhung, sofern die Druckzunahme hinreichend schnell erfolgt.

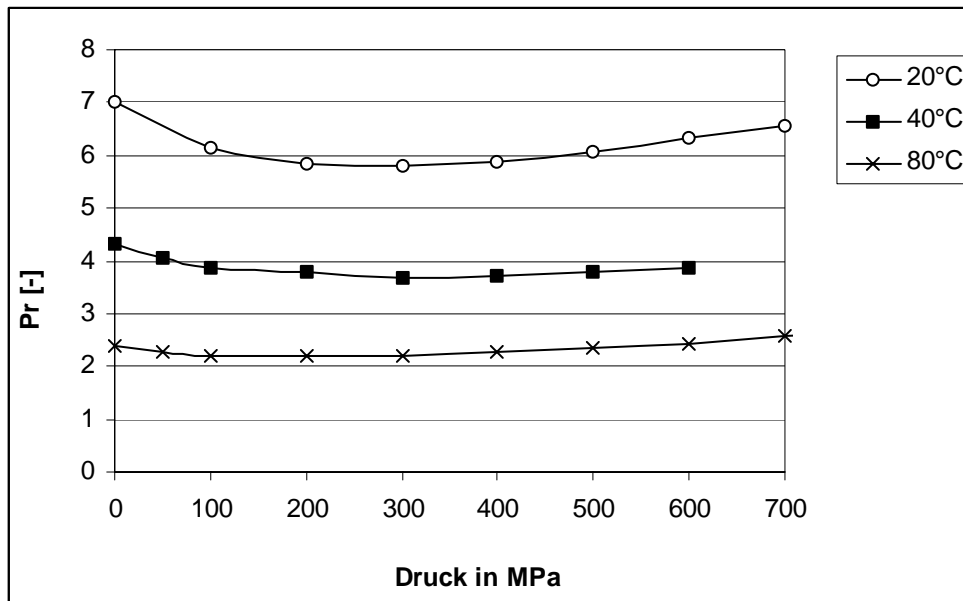
Durch Temperaturgradienten angetriebene fluiddynamische Vorgänge lassen sich demnach insbesondere bei höheren Ausgangstemperaturen erwarten. Derartige Vorgänge könnten beispielsweise in der Entstehung freier Konvektion oder in einer durch Dichteunterschiede verursachten Bewegung in einer inhomogenen Matrix bestehen. Die erforderliche Zeit für thermische Ausgleichsprozesse stellt eine wichtige Größe bei der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln dar. Findet eine Druckapplikation bei höheren Temperaturen statt, so nehmen die thermischen Ausgleichszeiten größere Werte an.

Unter Verwendung der in den vorherigen Abschnitten behandelten Stoffgrößen ergibt sich für die Prandtl-Zahl  $Pr$ , für die definitionsgemäß

$$Pr \equiv \frac{v}{a} = \frac{\eta}{\rho \cdot a} \quad (2.22)$$

gilt, die in Bild 2.10 dargestellte Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Als dimensionslose Kennzahl stellt  $Pr$  den Impulsaustausch durch Dissipation in Relation zum Wärmetransport durch Leitung. Bild 2.10 verdeutlicht, dass sich  $Pr$  bis 700 MPa weitgehend unabhängig vom

Druck verhält. Demgegenüber nimmt  $Pr$  bei einer Temperaturerhöhung von 20 °C ( $Pr = 5,8$  bis 7) auf 80 °C ( $Pr = 2,2$  bis 2,6) geringere Werte an. Dies wird vorrangig durch die mit der Temperatur abnehmende Viskosität verursacht, vergleiche Bild 2.8. Darüber hinaus führt die Zunahme der Temperaturleitfähigkeit von Wasser mit Erhöhung der Temperatur zu einer Abnahme von  $Pr$ .



**Bild 2.10** Prandtl-Zahl  $Pr$  von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Hinsichtlich der hier zu untersuchenden thermofluidodynamischen Vorgänge bedeutet dies, dass mit zunehmender Temperatur die Prozesszeiten für den dissipativen Impulsaustausch in Relation zu denjenigen der Wärmeleitung abnehmen.

## 2.5 Grundlegende Aspekte der verwendeten Flüssigkristalle

Das hier erstmalig angewandte Messverfahren der High Pressure Particle Image Thermography (HP-PIT) zur Ermittlung der Temperaturverteilungen in Flüssigkeiten unter hohen Drücken basiert auf der selektiven Reflexion von Licht. Diese besondere Eigenschaft weisen thermochrome Flüssigkristalle auf, deren Charakterisierung dieses Kapitel darlegt.

### **2.5.1 Thermochrome Flüssigkristalle**

Obwohl flüssigkristalline Substanzen bereits 1888 entdeckt wurden [Reinitzer 1888]<sup>3</sup>, machte man sich deren besondere Eigenschaften erst ab der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts zunutze. Das bekannteste Beispiel dafür stellen die Flüssigkristallanzeigen (Liquid Crystal Displays oder kurz LCDs) dar. Das Funktionsprinzip basiert dabei auf der Änderung der Polarisationsrichtung bestimmter Flüssigkristalle in Abhängigkeit von dem angelegten elektrischen Feld, wodurch diese als spannungsgesteuerte „Lichtventile“ fungieren.

Der Einsatz von Flüssigkristallen im Bereich der Messtechnik begründet sich auf der Änderung deren optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur, der Schubspannung und des Druckes, wobei ersteres den am weitaus meisten genutzten Effekt darstellt.

Sofern nicht gesondert vermerkt entstammen die folgenden Ausführungen zur Charakterisierung flüssigkristalliner Substanzen den Standardwerken dieses Arbeitsgebietes [de Gennes & Prost 1993, Chandrasekhar 1977 sowie Kelker & Hatz 1980].

#### **2.5.1.1 Physikalische Grundlagen**

Die für die (Mess-) Technik einmaligen Anwendungsmöglichkeiten von Flüssigkristallen ergeben sich aus ihrer Anisotropie in einigen physikalischen Eigenschaften (z. B. Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante) bei einer gleichzeitigen makroskopischen Beweglichkeit der Moleküle (Fluidität). Dieses Verhalten tritt innerhalb der sogenannten flüssigkristallinen Mesophasen auf, die in weiten Temperaturbereichen zwischen dem kristallinen und dem flüssigen Zustand existieren können. Werden die Mesophasen nur in Gemischen mit geeigneten Lösungsmitteln gebildet, so spricht man von lyotropen Flüssigkristallen. Bei den in der vorliegenden Studie verwendeten Substanzen handelt es sich ausschließlich um thermotrope Flüssigkristalle, deren Mesophasen innerhalb gewisser Temperaturgrenzen existieren.

#### **Struktur und Klassifizierung**

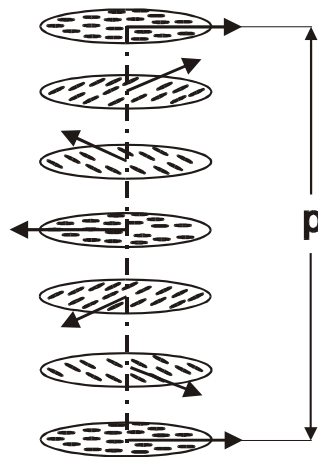
Innerhalb der flüssigkristallinen Mesophasen weisen die Moleküle eine ausgeprägte Stabform (kalamitisch) oder Scheibenform (diskotisch) auf. Je nach Ordnungszustand unterscheidet man die drei verschiedenen Mesophasen nematisch, smektisch und

---

<sup>3</sup> Reinitzer fand für Cholesterylbenzoat zwei weit auseinanderliegende Schmelzpunkte.

cholesterisch. Nematische Flüssigkristalle zeichnen sich durch eine Orientierungsfernordnung der Moleküle aus. Wird dieser Zustand durch eine eindimensionale Positionsfernordnung erweitert, so spricht man von einer smektischen Phase. Diese treten in der Regel bei tieferen Temperaturen als die nematischen Phasen auf. Derzeit kennt man 12 verschiedene smektische Mesophasen, die zum Teil auch höhere Ordnungen besitzen.

Flüssigkristalle, die chiral-nematische oder cholesterische Phasen bilden, eignen sich aufgrund ihrer besonderen optischen Eigenschaften für thermographische Anwendungen. In der Literatur werden diese allgemein als cholesterische Flüssigkristalle bezeichnet. Dies hat einen historischen Ursprung: die für diese Klasse von Flüssigkristallen charakteristischen Eigenschaften entdeckte Reinitzer [1888] erstmals an Cholesterylbenzoat. Aber auch andere Derivate als die des Sterols bilden die diesen Typ kennzeichnende helikale Struktur. Wie Bild 2.11 verdeutlicht, sind die kalamitischen Moleküle dabei in parallelen Schichten angeordnet und weisen innerhalb dieser eine Vorzugsorientierung auf. Sogenannte Direktoren (durch Pfeile in Bild 2.11 dargestellt) kennzeichnen die Vorzugsorientierung, deren Richtung sich von Ebene zu Ebene kontinuierlich ändert und somit zu einer schraubenförmigen (helikalen) Struktur führt. Die Ganghöhe  $p$  (engl.: pitch ) der Helix bezeichnet den Abstand zweier Ebenen mit gleichgerichteten Direktoren.

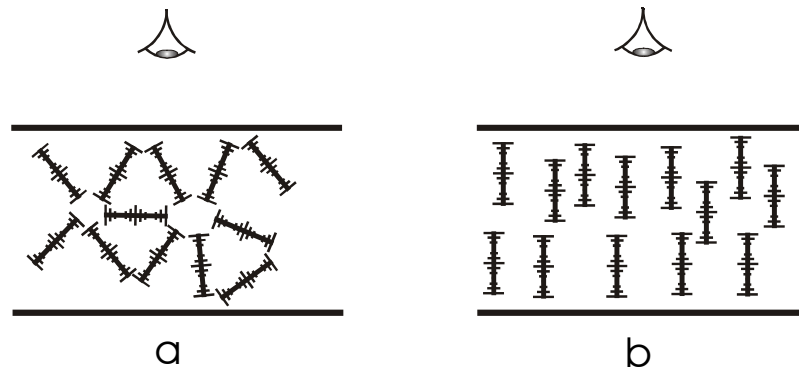


**Bild 2.11** Helikale Struktur cholesterischer Flüssigkristalle

Die für thermographische Untersuchungen geeigneten Flüssigkristalle besitzen eine cholesterische Phase, die einerseits durch eine smektische Mesophase und andererseits durch den Zustand einer isotropen Flüssigkeit begrenzt wird.

Als von wesentlicher Bedeutung hinsichtlich der Eignung cholesterischer Flüssigkristalle zur Temperaturmessung hat sich die Anordnung der Helices erwiesen. Ordnen sich die Helices in elliptischen und hyperbolischen Strukturen an, so liegt die in Bild 2.12 a dargestellte sog.

Focal-conic Textur vor. Derart angeordnete Flüssigkristalle eignen sich nicht zur Temperaturmessung. Dies ist nur bei einer parallelen Ausrichtung der Helices in der sog. Grandjean-Textur gegeben, siehe Bild 2.12 b. Der Grund dafür liegt in den im folgenden beschriebenen optischen Eigenschaften.



**Bild 2.12** Ausrichtung der helikalen Achsen relativ zum Beobachter;  
a) Focal-conic Textur b) Grandjean-Textur

### Optische Eigenschaften

Cholesterische Flüssigkristalle zeichnen sich durch mehrere optische Eigenschaften aus, die in ihrer Kombination zur wellenlängenselektiven Reflexion von Licht führen.

Einfallendes unpolares Licht wird von cholesterischen Flüssigkristallen in zwei parallele Strahlen linear polarisierten Lichtes gebrochen, deren Polarisations Ebenen senkrecht zueinander stehen. Diese Eigenschaft bezeichnet man als Doppelbrechung.

Licht breitet sich in diesen Flüssigkristallen in zwei senkrecht aufeinanderstehenden Richtungen mit unterschiedlichen Brechungsindices aus. Die zentrale helikale Achse entspricht der optischen Achse, in deren Richtung sich der außerordentliche Strahl ausbreitet. Senkrecht dazu verläuft der ordentliche Strahl. Weiterhin gehören cholesterische Flüssigkristalle zu den optisch negativen Substanzen, d. h. die Ausbreitungsgeschwindigkeit in Richtung der optischen Achse ist aufgrund des größeren Brechungsindex geringer als diejenige senkrecht dazu.

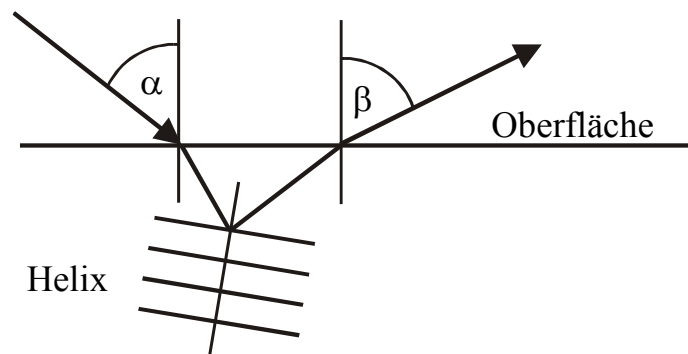
Für die Einsatzmöglichkeit cholesterischer Flüssigkristalle als Temperaturindikatoren zeichnet sich eine weitere optische Eigenschaft als verantwortlich, nämlich die extrem hohe optische Aktivität. Dies führt zu einer Drehung der Ebene linear polarisierten Lichtes bis zu  $1000^\circ$  pro mm. Bei Annäherung an die selektiv reflektierte Wellenlänge nehmen die absoluten Drehwerte stark zu und besitzen auf beiden Seiten bezüglich dieser Wellenlänge



unterschiedliche Vorzeichen. Dieses Phänomen bezeichnet man als anomale Rotationsdispersion.

Die zur Temperaturmessung geeigneten Flüssigkristalle stellen darüber hinaus zirkular dichroitische Substanzen dar. Dies bedeutet, dass je nach Drehrichtung des zirkular polarisierten Lichtes eine Komponente reflektiert und die andere transmittiert wird. Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Flüssigkristallen handelt es sich ausschließlich um solche, die rechts zirkular polarisiertes Licht reflektieren.

Braggsche Reflexion tritt in Materialien auf, die aus Schichten gleichen Abstands bestehen. In Abhängigkeit der Wellenlänge des einfallenden Lichtes kommt es dabei zu einer selektiven Reflexion mit konstruktiver oder destruktiver Interferenz. Liegt die Ganghöhe cholesterischer Flüssigkristalle im Bereich der Wellenlänge sichtbaren Lichtes, so bewirkt der Schichtenaufbau eine selektive Reflexion des zirkular polarisierten Lichtes. Bild 2.13 veranschaulicht den Strahlengang. Im Falle von verkapselten Flüssigkristallen werden die ein- und austretenden Lichtstrahlen an der Oberfläche des Verkapselungsmaterials gebrochen.



**Bild 2.13** Braggsche Reflexion von Licht, Einfallswinkel  $\alpha$ , Beobachtungswinkel  $\beta$

Die Abhängigkeit der selektiven Wellenlänge  $\lambda_R$  vom Einfalls- und Beobachtungswinkel beschreibt die Beziehung

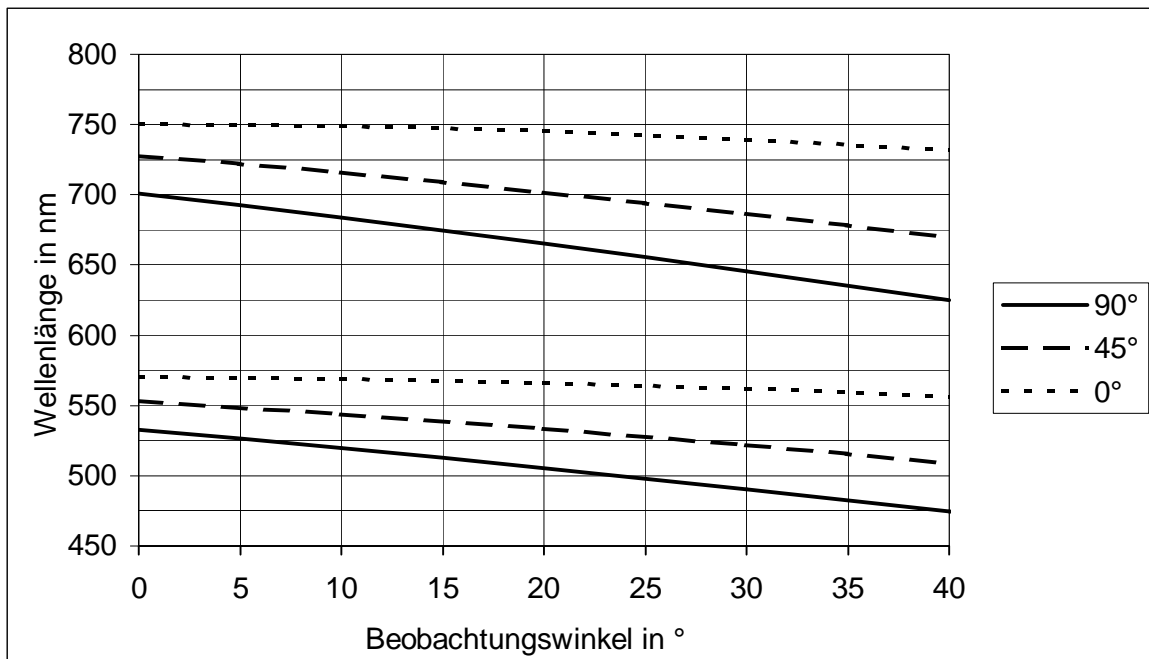
$$\lambda_R = n \cdot p \cdot \cos \left[ 0,5 \cdot \arcsin \left( \frac{\sin \alpha}{n} \right) + 0,5 \cdot \arcsin \left( \frac{\sin \beta}{n} \right) \right] . \quad (2.23)$$

Darin steht  $n$  für einen mittleren Brechungsindex und  $p$  für den pitch der helikalen Struktur.

Abbildung 2.14 zeigt die mittels Gl. (2.23) berechnete Abhängigkeit der selektiven Wellenlänge vom Beobachtungswinkel für drei verschiedene Einfallswinkel ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $90^\circ$ ).

Als Grundlage für die Berechnungen wurden  $n = 1,5$  und  $p = 380 \text{ nm}$  bzw.  $p = 500 \text{ nm}$  gewählt.

Folgende Aussagen lassen sich aus diesem Diagramm ableiten: mit zunehmendem Beobachtungswinkel nimmt die selektive Wellenlänge ab und zwar für längere Wellenlängen geringfügig stärker als für kürzere Wellenlängen. Weiterhin zeigt Bild 2.14, dass die Wellenlängenänderung mit dem Einfallswinkel zunimmt. Die maximale Änderung der Wellenlänge mit dem Beobachtungswinkel beträgt ca.  $3 \text{ nm}/^\circ$ . Gemäss Gl. (2.23) muss dieser Wert auch bezüglich des Einfallswinkels gelten.



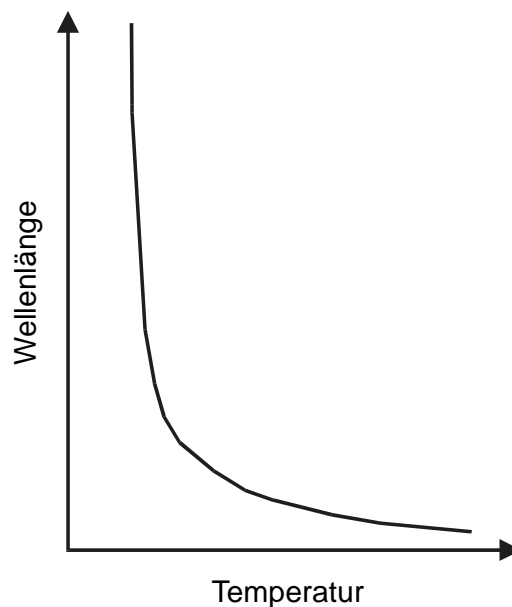
**Bild 2.14** Selektive Wellenlänge in Abhängigkeit des Beobachtungswinkels für drei verschiedene Einfallswinkel

### 2.5.1.2 Einflussgrößen auf die Struktur thermochromer Flüssigkristalle

#### Temperatur

Thermochrome Flüssigkristalle zeigen in der cholesterischen Mesophase eine außergewöhnlich starke Temperaturabhängigkeit ihrer Struktur. Dies führt im Übergangsbereich zur smektischen Phase zu einer außerordentlich hohen Änderung der Ganghöhe, wobei dieser Effekt auf der Bildung von smektischen Clustern beruht.

Infolge einer Temperaturerhöhung nimmt einerseits die Ganghöhe durch eine Erhöhung des molaren Volumens der Moleküle zu. Andererseits vergrößert sich der Verdrillungswinkel zwischen zwei benachbarten Direktoren, wodurch sich die Ganghöhe verringert (Zunahme der Verdrillung). Im allgemeinen dominiert letzterer Effekt, woraus sich eine Abnahme der selektiven Wellenlänge (Blauverschiebung) mit der Temperatur ergibt. Der Temperatureinfluss auf die helikale Struktur kann so hohe Werte annehmen, dass der gesamte sichtbare Lichtbereich von etwa 400 bis 700 nm innerhalb von einem Kelvin durchlaufen wird. Dabei besteht ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der bevorzugt reflektierten Wellenlänge und der Temperatur. Mit zunehmender Wellenlänge vergrößert sich der Einfluss der Temperatur auf die Wellenlängenänderung, wie dies Bild 2.15 veranschaulicht.



**Bild 2.15** Charakteristische Temperaturabhängigkeit der bevorzugt reflektierten Wellenlänge thermochromer Flüssigkristalle

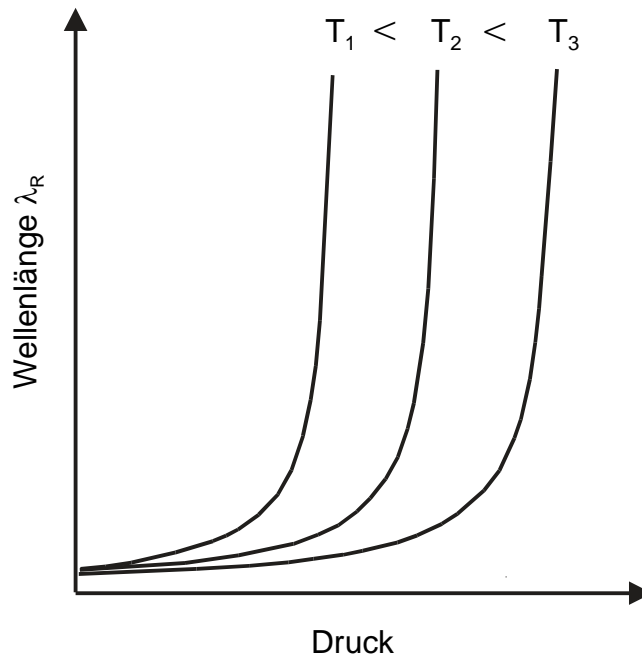
### Druck

Mit Beginn der siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts wurden zahlreiche experimentelle Arbeiten zum Verhalten flüssigkristalliner Materie bei Drücken bis zu 400 MPa durchgeführt. Im Rahmen dieser grundlagenorientierten Untersuchungen hat man sich insbesondere für die Umwandlung und Entstehung flüssigkristalliner Mesophasen in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und der chemischen Zusammensetzung interessiert. Dazu wurden verschiedene Messtechniken, wie die der optischen Reflexion und Transmission, Differential Thermal Analysis (DTA), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), volumetrische Methoden,

Raman Lichtstreuung und interferometrische Verfahren eingesetzt. Die experimentellen Ergebnisse haben für flüssigkristalline Substanzen chemisch ähnlicher Zusammensetzung zum Teil konträre Zusammenhänge bezüglich ihres Phasenumwandlungsverhaltens ergeben. Dies verhinderte bisher die Beschreibung von Phasenumwandlungen flüssigkristalliner Substanzen anhand allgemeingültiger Gesetzmäßigkeiten und Modellbildungen [Chandrasekhar & Shashidhar 1979].

Die Existenz einer Phasengrenze von der cholesterischen zur smektischen Mesophase stellt eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten einer selektiven Reflexion dar. Keyes et al. [1975] sowie Shashidhar [1977] untersuchten die Phasengrenzen von Cholesterylnonanoat, welches sowohl eine smektische als auch eine cholesterische Phase unter Hochdruck ausbildet. Die Ergebnisse zeigten, dass der ermittelte Tripelpunkt bei 280 MPa und 196 °C das Zustandsgebiet der cholesterischen Phase begrenzt. Als Ursache für die mit der Temperatur zunehmende Instabilität der cholesterischen Phase vermuteten die Autoren eine größere thermische Bewegung der Molekülendketten.

Die außergewöhnlich hohe Änderung der helikalen Ganghöhe cholesterischer Flüssigkristalle im Phasenübergangsbereich machten sich Pollmann & Stegemeyer [1974] zur Beschreibung von Phasenumwandlungen zunutze. Mittels Transmissionsmessungen im sichtbaren Bereich von Licht haben diese Autoren die Wellenlänge maximaler Reflexion  $\lambda_R$  verschiedener cholesterischer Flüssigkristalle in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmt. Bild 2.16 zeigt den qualitativen Verlauf der Druckabhängigkeit der selektiven Wellenlänge  $\lambda_R$ , welcher bei Messungen der meisten binären Systeme aus Cholesteryloleylcarbonat (COC) und Cholesterylchlorid (CC) unterschiedlicher Mischungsverhältnisse ermittelt wurde. Demnach verursacht eine Druckerhöhung eine zunächst geringe Zunahme der Wellenlänge  $\lambda_R$ , die mit weiter steigendem Druck einen asymptotischen Verlauf annimmt. Die Wellenlänge  $\lambda_R$  kann bei einer Temperaturerhöhung dann konstant bleiben, wenn auch eine entsprechende Druckerhöhung erfolgt. Temperatur und Druck erweisen sich somit als Antagonisten bezüglich  $\lambda_R$ .

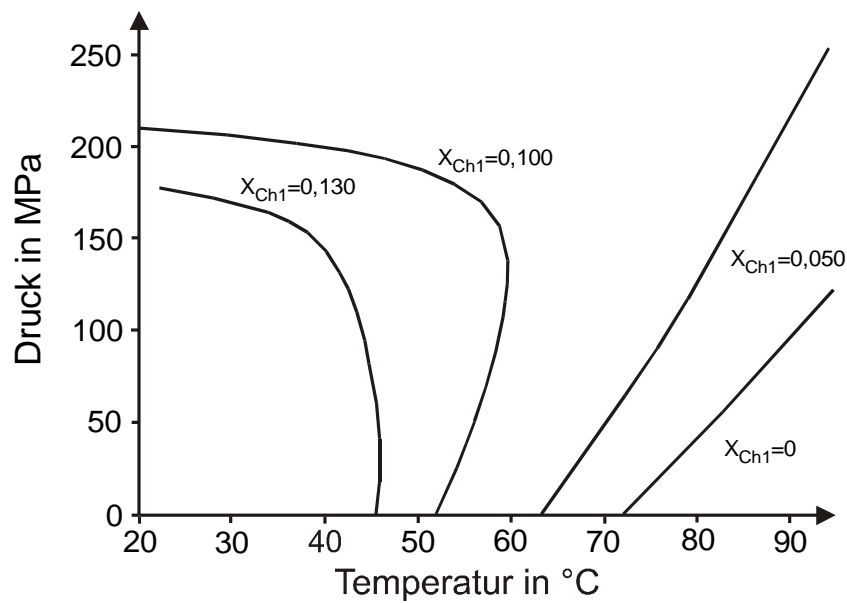


**Bild 2.16** Druckabhängigkeit der Wellenlänge maximaler Lichtreflexion  $\lambda_R$  bei drei verschiedenen Temperaturen, nach Pollmann & Stegemeyer [1974]

Auf Basis ihrer Messungen für verschiedene Mischungen aus COC und CC erstellten Pollmann & Stegemeyer [1974] Phasendiagramme in einem Temperaturbereich von 10 bis 36°C und bei Drücken bis zu 220 MPa. Für Flüssigkristallmischungen mit der in Bild 2.16 dargestellten Charakteristik beschreiben nach dieser Studie lineare Phasengrenzen mit Steigungen zwischen 7,2 und 9,0 MPa/K den Übergang von der cholesterischen zur smektischen Mesophase.

Der qualitative Verlauf von  $\lambda_R$  cholesterischer Flüssigkristallmischungen im p/ t-Diagramm hängt ganz wesentlich von der Stoffzusammensetzung ab. Eine bestimmte Mischung aus COC und CC zeigte zunächst eine Blauverschiebung mit zunehmendem Druck bei konstanter Temperatur. Ab einem mit der Temperatur zunehmenden Grenzdruck zwischen ca. 80 und 160 MPa wurde dagegen eine Rotverschiebung von  $\lambda_R$  bei nur geringfügiger Änderung der Molanteile der beiden Komponenten mit dem Druck beobachtet. Dieses Verhalten findet sich auch in den von Pollmann & Wiege [1988] ermittelten Phasengrenzen ternärer Flüssigkristallmischungen wieder, welche in ihrem Verlauf deutlich durch die Molanteile der einzelnen Komponenten verändert werden. Bild 2.17 zeigt die cholesterisch-smektischen Phasengrenzen für eine ternäre Mischung aus Cholesterylformat (Ch1), Cholesterylnonanoat (Ch9) und Cholesteryltetradecanoat (Ch14). Dazu wurde einem binären Gemisch aus Ch9 und Ch14 konstanter Molanteile ( $x_{Ch9}/x_{Ch14} = 2/11$ ) die dritte Komponente Ch1 mit Molanteilen zwischen 0,050 und 0,130 zugegeben. Rechts einer jeden Grenzlinie befindet sich die cholesterische und links die smektische Phase. Mit steigendem Anteil an Ch1 nehmen die Phasengrenzen einen zunehmend nichtlinearen Verlauf an und verlagern

sich zu niedrigeren Temperaturen. Nähert sich eine cholesterische Phase dem cholesterisch-smektischen Phasenübergang, so spult sich die Helix ab, woraus eine Rotverschiebung von  $\lambda_R$  resultiert. Für die in Bild 2.17 dargestellten Phasengrenzen ist eine Temperaturerhöhung stets mit einer Blauverschiebung verbunden, wogegen eine Druckerhöhung sowohl eine Blau- als auch eine Rotverschiebung bewirken kann.



**Bild 2.17** Cholesterisch-smektische Phasengrenzen für Flüssigkristallmischungen aus Ch1, Ch9 und Ch14, nach Pollmann & Wiege [1988]

Pollmann & Stegemeyer [1974] beschreiben drei unterschiedliche Mechanismen, die infolge einer Druckänderung auftreten und zu einer Änderung der Ganghöhe führen: aufgrund der Volumenverringerung unter Druck nimmt die Ganghöhe ab, woraus eine Blauverschiebung von  $\lambda_R$  resultiert. Der Effekt einer möglichen anisotropen Kompressibilität erweist sich als vernachlässigbar, weil die Molekülschwerpunkte in cholesterischen Phasen einer statistischen Verteilung unterliegen. Zweitens bewirkt eine Druckzunahme eine Erhöhung des Ordnungszustandes (Entropieabnahme). Nach Goosens [1971] führt dies zu einer Vergrößerung des Verdrillungswinkels und damit zu einer Blauverschiebung von  $\lambda_R$ . Zur Erklärung der teilweise sehr hohen Rotverschiebung von  $\lambda_R$  mit dem Druck entwickelten Pollmann & Stegemeyer [1974] eine dritte Vorstellung: die intermolekularen Kräfte zwischen den smektischen Clustern und der cholesterischen Umgebung nehmen mit dem Druck zu, dessen zufolge die Verdrillung der Helices in der Nähe der Cluster stark abnimmt.

In der Literatur finden sich demnach sowohl experimentelle Ergebnisse als auch theoretische Erklärungsansätze zum Phasenverhalten cholesterischer Flüssigkristalle. Diese beziehen sich jedoch stets auf bestimmte chemische Zusammensetzungen und besitzen somit keine

Allgemeingültigkeit. Vorhersagen zum Phasenumwandlungsverhalten bzw. zur Wellenlängenänderung der maximalen Lichtreflexion in Abhängigkeit vom Druck erweisen sich somit bisher als nicht möglich, insbesondere nicht bei Flüssigkristallmischungen.

Auf Grundlage der gewonnenen Kenntnisse der druckabhängigen selektiven Reflexion von cholesterischen Flüssigkristallen entwickelten Stegemeyer & Pollmann [1973 und 1982] Vorrichtungen zur optischen Messung hoher Drücke. Dieses Messprinzip wurde in jüngster Zeit von Wolinski et al. [1995] weiterentwickelt. Die von diesen Autoren verwendeten cholesterischen Flüssigkristalle verhalten sich über ein größeres Temperaturintervall temperaturinsensitiv. Bei Beleuchtung dieser flüssigkristallinen Substanzen mit monochromatischem Licht ändert sich jedoch die Intensität des reflektierten Lichtes in Abhängigkeit des Druckes. Dieses Verfahren ermöglicht eine Druckmessung deutlich höherer Auflösung (im Bereich von 0,1 MPa), als dies die Bestimmung von  $\lambda_R$  ermöglicht.

Robillard [1970] meldete ein Patent zur Messung des Blutdruckes unter Verwendung einer angegebenen cholesterischen Flüssigkristallmischung an. Eigene Messungen im Rahmen von Voruntersuchungen dieser Arbeit konnten dieses Verfahren der Druckmessung in ihrer Eignung nicht bestätigen. Die angegebene flüssigkristalline Substanz wies bei Raumtemperatur eine deutliche Temperaturabhängigkeit der selektiven Wellenlänge auf, jedoch nicht die beschriebene Druckabhängigkeit.

### **Schubspannungen**

Insbesondere im Forschungsbereich der Aerodynamik werden zur Visualisierung von Schubspannungsverteilungen Flüssigkristalle erfolgreich eingesetzt. Die für diesen Zweck geeigneten Flüssigkristalltypen zeigen innerhalb eines bestimmten Bereichs ein temperaturunabhängiges Verhalten bezüglich  $\lambda_R$ , ändern aber ihre Reflexionsfarbe in Abhängigkeit von der Schubspannung.

Pochan & March [1972] erklären dieses Phänomen dadurch, dass sich die helikale Achse unter dem Einfluss von Scherkräften reversibel neigt. Dies stellt eine zufriedenstellende Modellvorstellung dar, weil diese sowohl die helikale Struktur als auch die erforderliche Grandjean-Textur berücksichtigt.

### **Elektrische und magnetische Felder**

Diese Feldkräfte beeinflussen in sehr komplexer Form die helikale Struktur von Flüssigkristallen. Die jeweils vorliegenden Rand-Bedingungen, wie z. B. Ausrichtung der angelegten Felder und Art der Spannung, können Deformationen und Entzerrungen der Helices sowie Drehungen der helikalen Achsen und damit Änderungen der selektiven

Wellenlänge verursachen. In der vorliegenden Arbeit bleibt dieser Aspekt unberücksichtigt, weil unter den gewählten Versuchsbedingungen die Existenz hinreichend starker Feldkräfte ausgeschlossen werden kann.

## **3 Versuchsbeschreibung und -durchführung**

### **3.1 Hochdruckanlage**

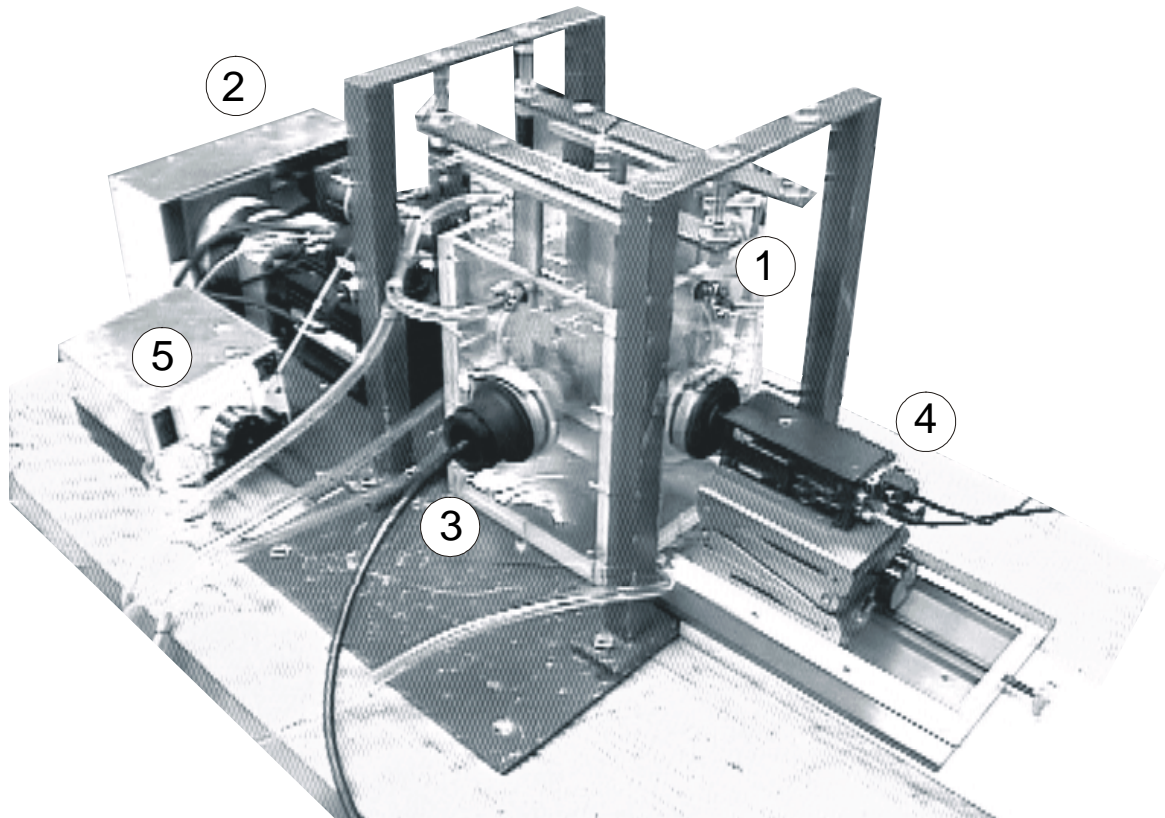
Bild 3.1 stellt die für die vorliegende Arbeit konzipierte Versuchsanlage dar. Eine tragende Rahmenkonstruktion ermöglicht die Ausrichtung der Hochdruck-Sichtzelle (1). Die Temperatur der Sichtzelle lässt sich mittels eines Temperierbades aus Plexiglas innerhalb eines Bereichs von  $-10\text{ °C}$  bis  $+120\text{ °C}$  variieren. Zur Abdichtung befinden sich flexible Gummischläuche an den Fenstereinheiten. Aufgrund der temperaturabhängigen Festigkeit des Sichtzellenmaterials darf eine Betriebstemperatur von  $+120\text{ °C}$  nicht überschritten werden. Der zulässige Betriebsdruck der Sichtzelle beträgt  $700\text{ MPa}$ .

Als ausreichende und kostengünstige Variante der Druckerzeugung dient eine Spindelpresse (2), die ein elektrischer Servomotor antreibt. Verschiedene Druckänderungsraten lassen sich durch eine variable Motordrehzahl einstellen, wozu die entsprechenden Einstellungen in der Steuerungs-Software vorgenommen werden.

Die Visualisierung der thermofluidodynamischen Vorgänge in der Sichtzelle erfolgt mittels einer typischen Lichtschnittanordnung. Die für die Modulation des Lichtschnittes notwendigen Komponenten befinden sich vor dem mit (3) gekennzeichneten Sichtfenster. Die dazu in einem rechten Winkel positionierte RGB-Kamera (4) zeichnet durch ein zweites Sichtfenster die Vorgänge auf. Eine detaillierte Beschreibung der optischen Einrichtung erfolgt in Kapitel 3.3.

Das gesamte Volumen des in der Anlage komprimierbaren Fluids beträgt etwa  $8\text{ ml}$ . Bedingt durch die engen Querschnitte in dem Leitungssystem der Anlage muss die Pumpe zum Befüllen ein Druck von mindestens  $3\text{ bar}$  aufbringen. Dazu hat sich der Einsatz einer leistungsstarken Schlauchpumpe (5) bewährt, deren Funktionsprinzip zudem eine Kontamination des Versuchsfluids vermeidet.





**Bild 3.1** Gesamtansicht des Versuchsaufbaus

- |                               |                 |
|-------------------------------|-----------------|
| 1 Sichtzelle mit Temperierbad | 2 Druckerzeuger |
| 3 Lichtschnitteinkopplung     | 4 RGB-Kamera    |
| 5 Schlauchpumpe zum Befüllen  |                 |

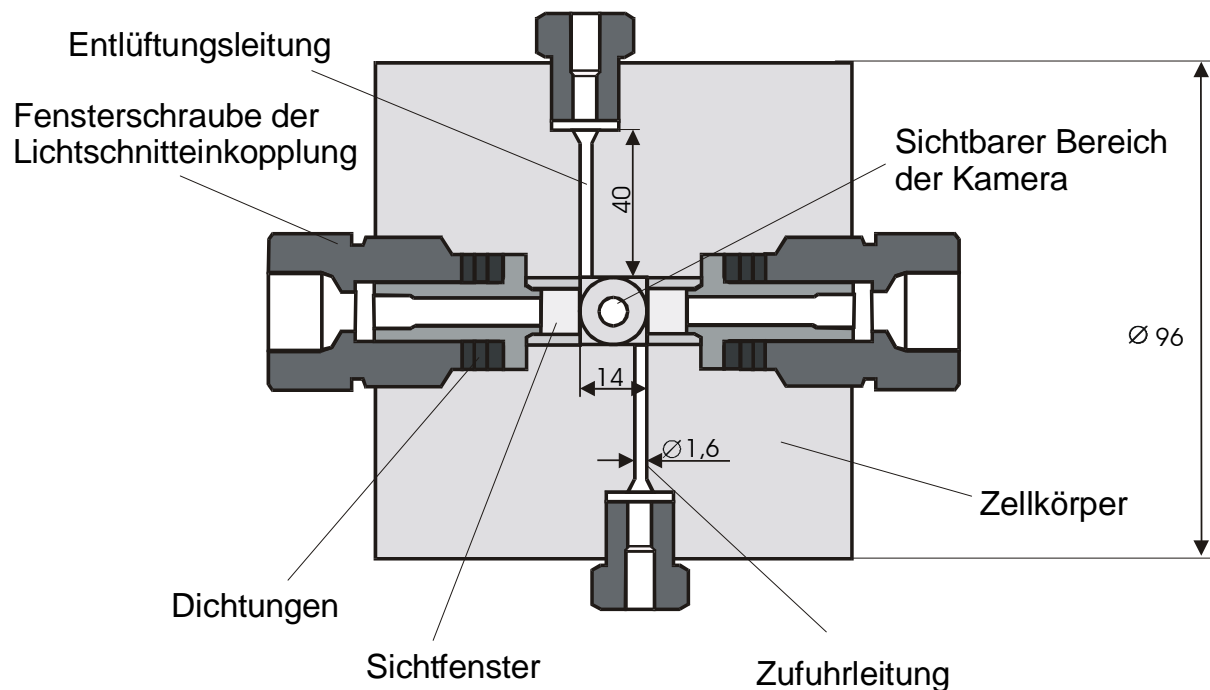
Den Aufbau und die geometrischen Abmessungen der Sichtzelle verdeutlicht Bild 3.2. Der Zellkörper weist eine zylindrische Form auf, an dessen Umfang sich jeweils um  $90^\circ$  versetzt vier Innengewinde zur Aufnahme zweier Sichtfensterschrauben und zweier Schrauben für die Zufuhr- und Entlüftungsleitung befinden. Die beiden weiteren Sichtfenster sind zentrisch an den Stirnseiten des Zylinders angeordnet. Bild 3.2 stellt die Geometrie der Zelle aus Sicht der Kamera dar.

Die aus synthetischen Saphirglas ( $\text{AlO}_2$ ) gefertigten zylindrischen Sichtfenster haben eine Stärke von 10 mm und einen Durchmesser von 12 mm. Aufgrund der konstruktiven Anordnung der Fensterfassungen beschränkt sich der lichte Durchmesser der Fenster auf 6 mm.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Messverfahren erfordert die Bestimmung einer lokalen Referenztemperatur in der Sichtzelle. Zu diesem Zweck lässt sich durch die

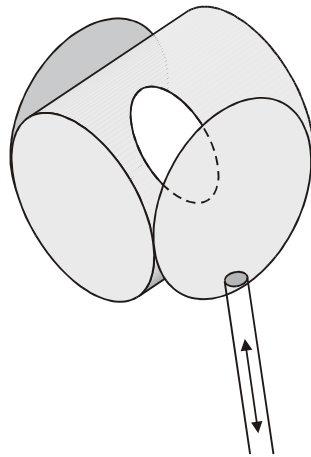
Entlüftungsleitung ein Mantelthermoelement (Typ J) einführen. Unter Bezug von Bild 3.2 befindet sich der lokale Messpunkt außerhalb des für die Kamera sichtbaren Bereichs am linken Rand des Zellinneren auf etwa mittlerer Höhe.

Ein Austreten des unter Druck stehenden Fluids verhindert eine Metall-Metall-Dichtung (Kegel gegen Konus) an den Schrauben der Zufuhr- und Entlüftungsleitungen. Das nach seinem Erfinder P. W. Bridgman benannte Dichtungsprinzip an den Fenstern funktioniert über eine mit dem Zellinnendruck zunehmende Pressung der Dichtungen gegen den Zellkörper.



**Bild 3.2** Schnitt durch die Hochdruck-Sichtzelle, Masse in mm

Die geometrische Form des Zellinnenraumes ( $V \approx 2,5$  ml) weist die in Bild 3.3 skizzierte Form auf, die sich aus den beiden senkrecht zueinander stehenden Durchgangsbohrungen durch den Zellkörper ergibt. Das in Bild 3.3 dargestellte mittige sichtbare Feld ( $\varnothing = 6$  mm) im Zellinneren nimmt etwa 18 % der Querschnittsfläche der Durchgangsbohrung ( $\varnothing = 14$  mm) ein. Somit beschränken sich die beobachtbaren thermofluidodynamischen Vorgänge unter Hochdruckeinfluss auf einen zentralen Bereich der Sichtzelle.



**Bild 3.3** Dreidimensionale Ansicht des Zellinneren mit dem sichtbaren mittigen zweidimensionalen Beobachtungsfeld

## ***3.2 Flüssigkristalle zur Visualisierung von Temperatur- und Strömungsfeldern***

### **Kennzeichnung und Struktur thermochromer Flüssigkristalle**

Die besonderen Eigenschaften thermochromer Flüssigkristalle werden seit einigen Jahrzehnten erfolgreich zur Untersuchung von Wärmetransportphänomenen auf Oberflächen und in Flüssigkeitsströmungen genutzt.

Die beiden wichtigsten Kenngrößen thermochromer Flüssigkristalle stellen die Starttemperatur und die Bandweite dar. Ersteres bezeichnet die Temperatur, bei welcher der Beginn der selektiven Reflexion roten Lichtes startet. Die Bandweite entspricht der Temperaturdifferenz zwischen dem Beginn der selektiven Reflexion roten und blauen Lichtes. Eine genaue Angabe bezüglich der jeweiligen Wellenlängen machen die Hersteller nicht.

Die Starttemperatur handelsüblicher Flüssigkristalle liegt zwischen  $-30$  und  $+120$  °C bei einem Bereich der Bandweiten von  $0,7$  bis  $30$  °C. Innerhalb dieser Temperaturintervalle lassen sich die erforderlichen Starttemperaturen und Bandweiten durch Mischung von acht oder mehr cholesterischen Flüssigkristallen erzielen. Dazu verwenden die Hersteller auch smektische und nematische Flüssigkristalle sowie nicht-flüssigkristalline Substanzen in geringer Konzentration [Parsley 1991]. Für solche thermochromen Flüssigkristallmischungen geben die Hersteller eine zeitliche Stabilität von mindestens einem Jahr an. Grundsätzlich lassen sich auch Flüssigkristallmischungen mit Starttemperaturen und Bandweiten

außerhalb der oben angegebenen Grenzen herstellen. Diese Mischungen weisen jedoch keine zeitlich chemische Stabilität auf.

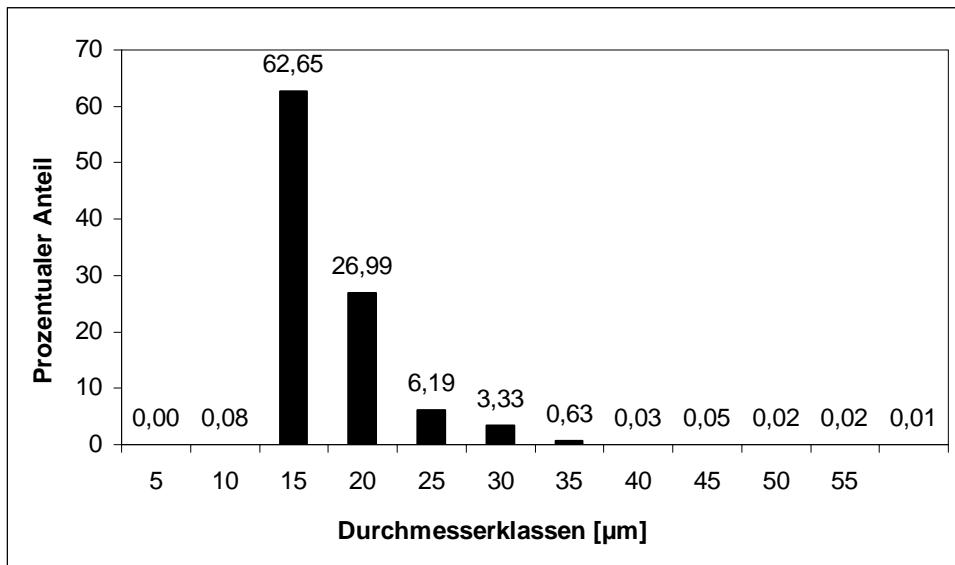
Im folgenden wird der Einfachheit halber stets der Begriff Flüssigkristalle verwendet, obwohl es sich genau genommen um Flüssigkristallmischungen handelt. Weiterhin wird bei der Angabe des Flüssigkristalltyps auf die Kurzbezeichnung gemäß dem hier angebotenen Lieferanten zurückgegriffen. Exemplarisch kennzeichnet die Angabe

BM/R20C3W/S-40

einen thermochromen Flüssigkristalltyp mit den folgenden Eigenschaften:

- BM: mikroverkapselte Flüssigkristalle (BN: nicht-verkapselte Flüssigkristalle)
- R20C: die Starttemperatur bei Rot beträgt 20°C
- 3W: die Bandweite beträgt 3°C
- S-40: wässrige Suspension mit 40 Gewichtsprozent verkapselter Flüssigkristalle von 10 bis 15 µm Durchmesser  
(S-33: wässrige Suspension mit 30 Gewichtsprozent verkapselter Flüssigkristalle von 50 bis 100 µm Durchmesser)

Die Mikroverkapselung von Flüssigkristallen bringt einige Vorteile mit sich. So wird dadurch die flüssigkristalline Substanz gegen äußere chemische und mechanische Einflüsse geschützt, so z. B. gegen Oxidation. Die verkapselten Partikel lassen sich einfach in wässrige Medien dispergieren und weisen eine enge Durchmesser-Verteilung auf. Bild 3.4 zeigt diesbezügliche Messungen für Flüssigkristalle des S-40-Typs. Das Messprinzip des dazu eingesetzten Partikelanalysators (Coulter LS) nutzt die Korrelation zwischen Partikeldurchmesser und Streulicht. Gemäss Bild 3.4 besitzen nahezu 90 % der verkapselten Flüssigkristallpartikel einen Durchmesser zwischen 10 und 20 µm und nur 0,13 % liegen oberhalb der Durchmesserklasse von 35 µm. Der mittlere Durchmesser beträgt 15 µm.

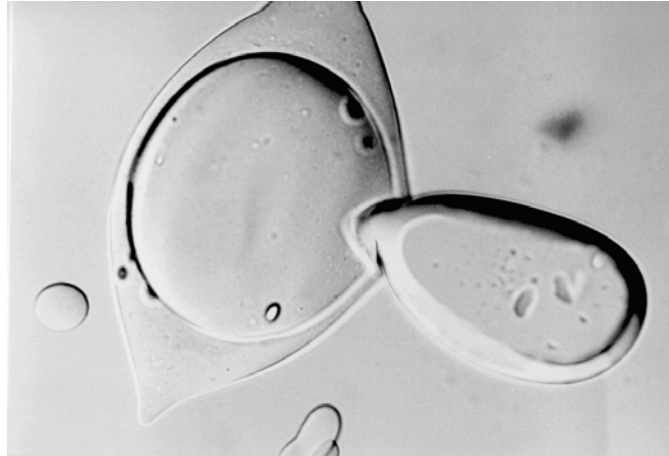


**Bild 3.4** Verteilung der Durchmesserklassen, Flüssigkristall BM/R-26C2W/S-40

Der wesentliche Nachteil verkapselter Flüssigkristalle gegenüber unverkapselten besteht in der geringeren Intensität des reflektierten Lichtes. Unverkapselte Flüssigkristalle erscheinen in reinen, intensiven Farben bereits ab einem Partikeldurchmesser von etwa 5 µm und reflektieren dabei Licht ausreichender Intensität für thermographische Untersuchungen.

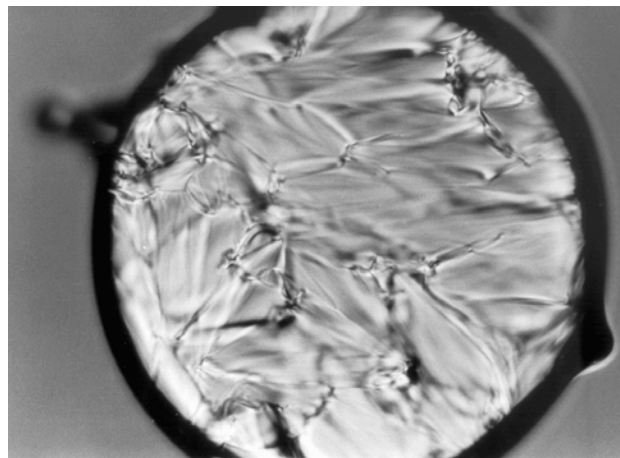
Aufgrund ihrer genannten Vorteile kommen in der vorliegenden Studie mikroverkapselte Flüssigkristalle zum Einsatz. Das Verkapselungsmaterial besteht aus einer Mischung von Gelatine und Gummi arabicum gleicher Massenanteile.

Bild 3.5 zeigt die fotografische Aufnahme verkapselter Flüssigkristallpartikel des Typs BM/R-30C1W/S-33 unter einem Gegenlichtmikroskop bei 500-facher Vergrößerung. Deutlich erkennbar ist das die flüssigkristalline Substanz umgebende Verkapselungsmaterial, welches auch als solches dispergiert in der Suspension vorliegt, siehe linker Bildrand. Die Ursache für die gestreckte Form des Verkapselungsmaterials liegt vermutlich in den während des Verkapselungsprozesses auftretenden Dehnspannungen. Der untersuchte Flüssigkristalltyp liegt im Bereich von  $-30^{\circ}\text{C}$  in Form der cholesterischen Phase vor. Bild 3.5 wurde bei Raumtemperatur aufgenommen, so dass dieser Flüssigkristalltyp augenscheinlich in der flüssigen Phase vorliegt. Dies bestätigt das Fehlen einer erkennbaren Struktur in der Fotografie.



**Bild 3.5** Flüssigkristalltyp BM/R-30C1W/S-33, 500-fache Vergrößerung bei Raumtemperatur

Unter den gleichen Aufnahme-Bedingungen illustriert Bild 3.6 solch eine Struktur, die der Flüssigkristalltyp BM/R25C0,7W/S-33 mit einer cholesterischen Phase bei Raumtemperatur zeigt. Es lassen sich unregelmäßig abgegrenzte Bereiche erkennen, innerhalb welcher eine parallele Strukturierung vorliegt. Dies entspricht der für eine Temperaturindikation notwendigen Existenz einer Grandjean-Textur in verkapselten Flüssigkristallen.

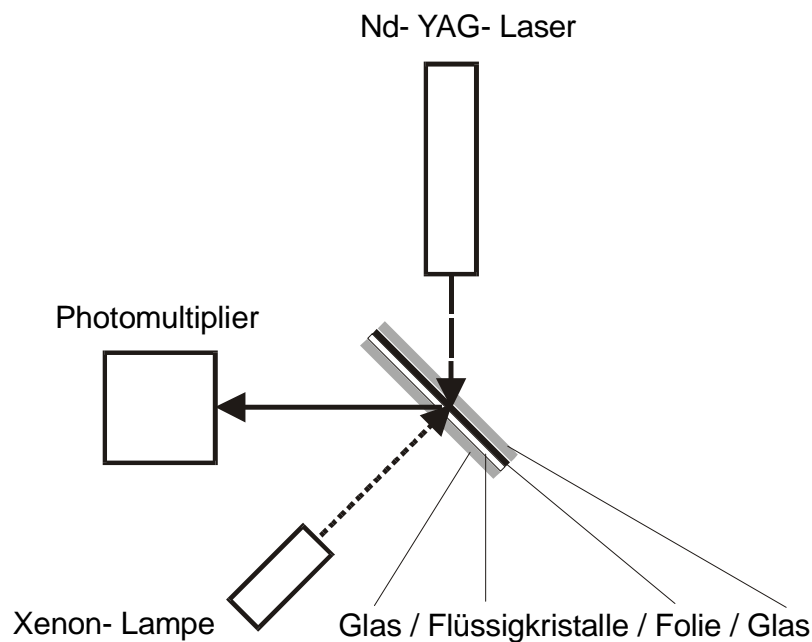


**Bild 3.6** Flüssigkristalltyp BM/R25C0,7W/S-33, 500-fache Vergrößerung bei Raumtemperatur

Die thermische Analyse (hoch-) dynamischer Prozesse, wie z. B. infolge einer plötzlichen Druckänderung, bedingt eine kurze Ansprechzeit der Flüssigkristalle auf Temperaturänderungen. Dabei kennzeichnet die Ansprechzeit die Zeitdifferenz zwischen zwei Gleichgewichtszuständen der selektiv reflektierten Wellenlänge. Zwei Vorgänge bestimmen die Ansprechzeit; einerseits muss die durch die thermische Kapazität der flüssigkristallinen Substanz bedingte thermische Leitungsverzögerung überwunden werden. Andererseits erfordert die strukturelle Änderung der Flüssigkristalle, also die Zu- oder

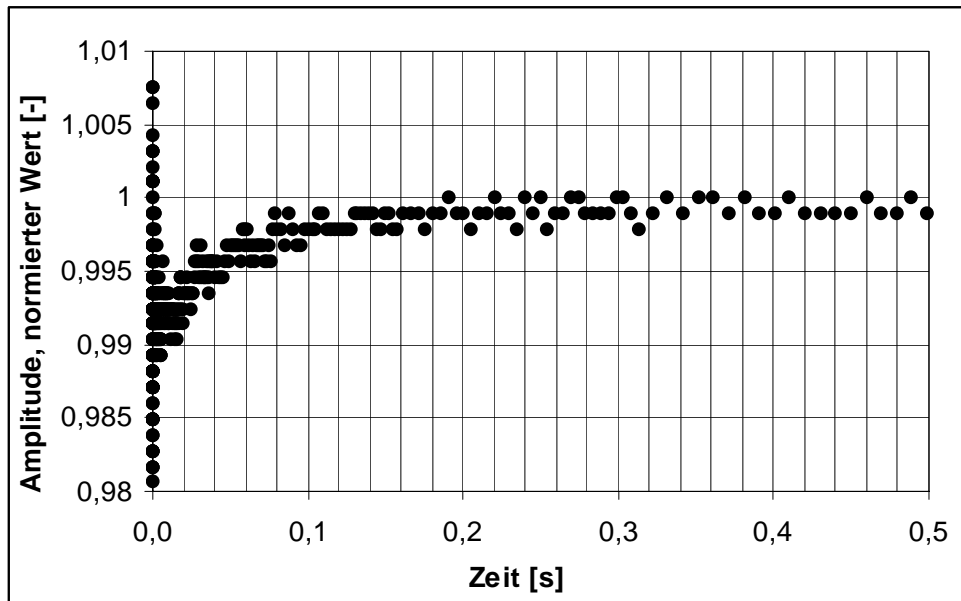
Abnahme des pitches, eine gewisse Zeit. Nach Jones & Ireland [1987] dominiert letzterer Effekt die Gesamtansprechzeit. In der Literatur finden sich Angaben für den vollständigen Durchlauf des sichtbaren Bereichs zwischen wenigen Millisekunden bis zu einigen Sekunden, siehe z. B. Ferguson [1968]. Diese Werte unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Messverfahren, Flüssigkristalltypen, aufgeprägten Temperaturgradienten und Schichtdicken.

Um die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Flüssigkristalle hinsichtlich ihrer Ansprechzeit zu charakterisieren, wurde in Zusammenarbeit mit W. Doster (TU München, Fakultät für Physik, Lehrstuhl E 13) der in Bild 3.7 dargestellte Versuchsaufbau realisiert. Eine 130  $\mu\text{m}$  dicke Schicht verkapselter Flüssigkristalle (BM/R25C0,7W/S-33) befindet sich auf einer schwarzen Folie mit 90  $\mu\text{m}$  Stärke und wird durch zwei Glasplatten von 3 mm Stärke fixiert. Treffen die Strahlen des eingesetzten Nd-YAG-Lasers auf die Folie auf, so wird die Energie dissipiert und somit die flüssigkristalline Schicht erwärmt. Die von einer Xenon-Lampe beleuchteten Flüssigkristalle reflektieren Licht, welches ein Photomultiplier registriert.



**Bild 3.7** Versuchsaufbau zur Ermittlung der Reaktionszeit von Flüssigkristallen

Bei einer Änderung der Farbe des reflektierten Lichtes von Rot zu Blau ergibt sich die in Bild 3.8 dargestellte Zeitabhängigkeit des Messsignals des Photomultipliers. Nach einer Zeit von 190 ms wird erstmalig der maximale Amplitudenwert von eins registriert. Dieser Wert entspricht der Ansprechzeit der untersuchten Flüssigkristallschicht.



**Bild 3.8** Reaktionszeit auf Temperaturänderung, Flüssigkristall BM/R25C0,7W/S-33

### 3.2.1 Auswertung der Temperaturfelder

Hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen der Reflexionsfarbe und der Temperatur lassen sich qualitative sowie ungefähre quantitative Aussagen einfach und schnell durch eine subjektive Bewertung der Farben per Auge gewinnen. Die damit verbundene Unsicherheit in der Temperaturbestimmung gibt Moffat [1991] mit etwa einem Drittel der Temperaturdifferenz über die gesamte Bandbreite des jeweiligen Flüssigkristalltyps an.

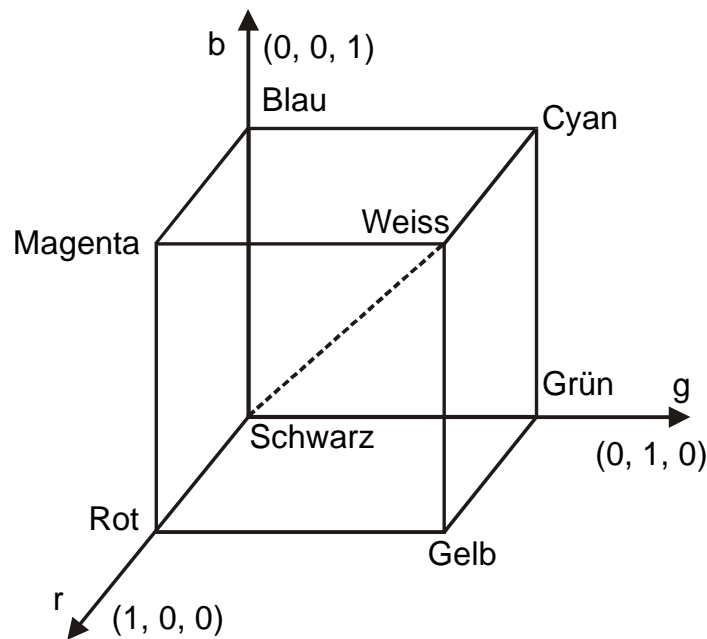
Eine hohe Auflösung von Temperaturdifferenzen erfordert ein quantitatives Messverfahren. Die Literatur beschreibt zwei unterschiedliche Methoden. Erstere stellt ein spektrometrisches Verfahren dar, wobei zunächst die bevorzugt reflektierte Wellenlänge in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt wird. Inhomogene Temperaturfelder werden sodann durch eine punktweise Spektralanalyse des reflektierten Lichts abgetastet. Durch den Einsatz mehrerer schmalbandiger Interferenzfilter lassen sich dabei isotherme Bereiche über die Messung der Lichtintensität ermitteln [Akino 1989].

Die Auswertung der Farbinformationen mittels digitaler Bildverarbeitung stellt die zweite Methode dar. Dieses am häufigsten eingesetzte Verfahren wird in der vorliegenden Arbeit angewandt und im folgenden näher beschrieben.

Zur digitalen Verarbeitung von Farbinformationen bedient man sich standardisierter dreidimensionaler Farbräume, deren Wahl sich nach der jeweiligen Anwendung richtet. Der RGB-Farbraum stellt ein weitverbreitetes Modell für Farbmonitore sowie für eine breite Klasse von Farbvideokameras dar. Zur Veranschaulichung zeigt Bild 3.9 den normierten



RGB-Farbraum (Rot (R), Grün (G) und Blau (B))<sup>4</sup>. Alle innerhalb des Kubus liegenden Farbwerte lassen sich durch additive Farbmischung der drei Primärfarben R, G und B erzeugen. Die Hauptdiagonale (gestrichelte Linie in Bild 3.9) bildet die Grauwerte-Achse mit dem Anfangspunkt Schwarz (0, 0, 0) und dem Endpunkt Weiß (1, 1, 1). Die Richtung des Ortsvektors bestimmt den Farbwert und die Intensität ergibt sich aus dessen Länge. Der Farbwert beinhaltet die vollständige Temperaturinformation von Flüssigkristallen und ist somit eine Funktion von zwei Variablen (zwei Raumwinkel) im RGB- Raum.

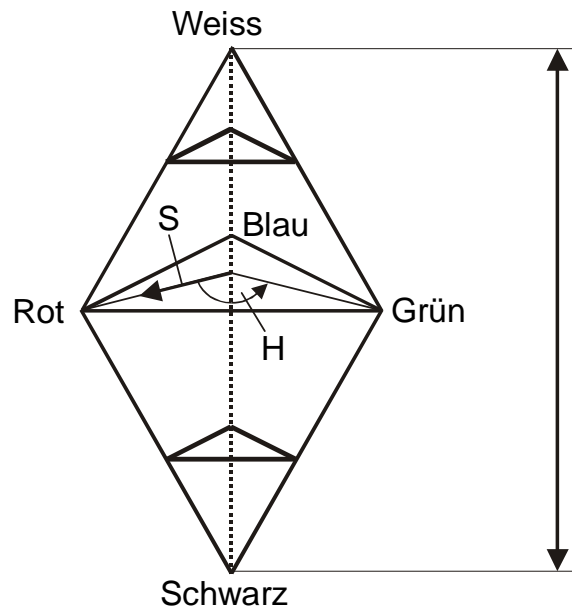


**Bild 3.9** RGB- Farbraum

Zwecks Auswertung der Farbinformationen thermochromer Flüssigkristalle findet ganz überwiegend der HSI- Farbraum Verwendung. Dabei bezeichnet H (Hue) den Farbwert, S (Saturation) die Farbsättigung und I (Intensity) die Intensität. Bild 3.10 verdeutlicht die Zusammenhänge im HSI-Farbraum. Die Intensität stimmt in ihrer Orientierung mit der Raumdiagonalen aus Bild 3.9 überein Die Sättigung beschreibt den Abstand zu dieser Diagonalen und lässt sich als Anteil von weißem Licht einer Farbe interpretieren. Der von der Intensität und Sättigung unabhängige Hue-Wert entspricht dem dargestellten Winkel ausgehend von der Rotachse ( $H = 0$ ).

---

<sup>4</sup> Die Standardwellenlängen sind 700 nm (R), 546 nm (G) und 436 nm (B).



**Bild 3.10** HSI- Farbraum

Flüssigkristalle reflektieren Licht in einem relativ schmalen Wellenlängenbereich der Spektralfarben. Demgemäss können Flüssigkristalle kein Licht reflektieren, welches gleichzeitig von dem Rot- und Blau-empfindlichen Chip der Kamera registriert wird. Somit liegt der nutzbare Bereich des Hue-Winkels nach Bild 3.10 zwischen 0 und 240°.

Eine Transformation der RGB- Werte in den HSI-Farbraum erweist sich als vorteilhaft. Die für die Digitalisierung verwendete Funktion  $T = T(H)$  hängt nur von einem Parameter ab und verringert den Rechenaufwand dadurch erheblich.

Gonzales & Woods [1992] geben die folgenden Transformationsgleichungen an, wobei die Kleinbuchstaben die normierten Größen bezeichnen,

$$i = \frac{1}{3} \cdot (r + g + b) \quad (3.1)$$

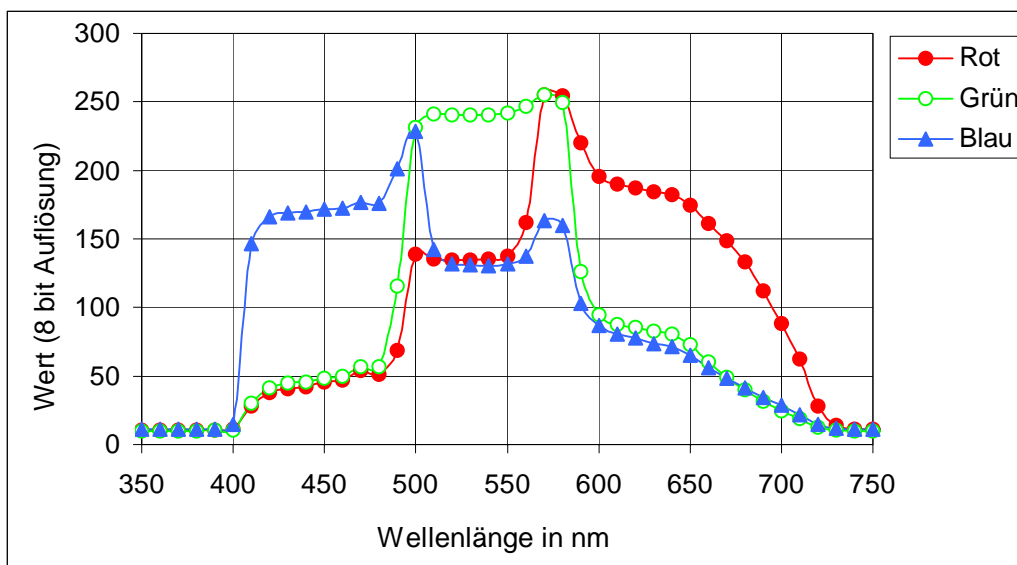
$$s = 1 - \frac{3}{r + g + b} \cdot [\min(r, g, b)] \quad (3.2)$$

$$h = \arccos \left\{ \frac{0,5 \cdot [(r - g) + (r - b)]}{[(r - g)^2 + (r - b) \cdot (g - b)]^{0,5}} \right\} \quad (3.3)$$

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Bildverarbeitungs-Software (Optimas 6.5) arbeitet nach diesen drei Transformationsgleichungen.

Der ermittelte Farbwert hängt nicht nur von der Wellenlänge des von den Flüssigkristallen reflektierten Lichtes ab, denn auch die einzelnen optischen Komponenten beeinflussen den Farbwert. Dazu gehören die Lichtquelle einschließlich der nachgeschalteten Filter, die Kamera und der Frame-Grabber zur Digitalisierung, vergleiche dazu Bild 3.13. Die vorausgehende Kalibrierung und anschließende Anwendung des Messverfahrens setzt demnach eine unveränderte Versuchsanordnung voraus.

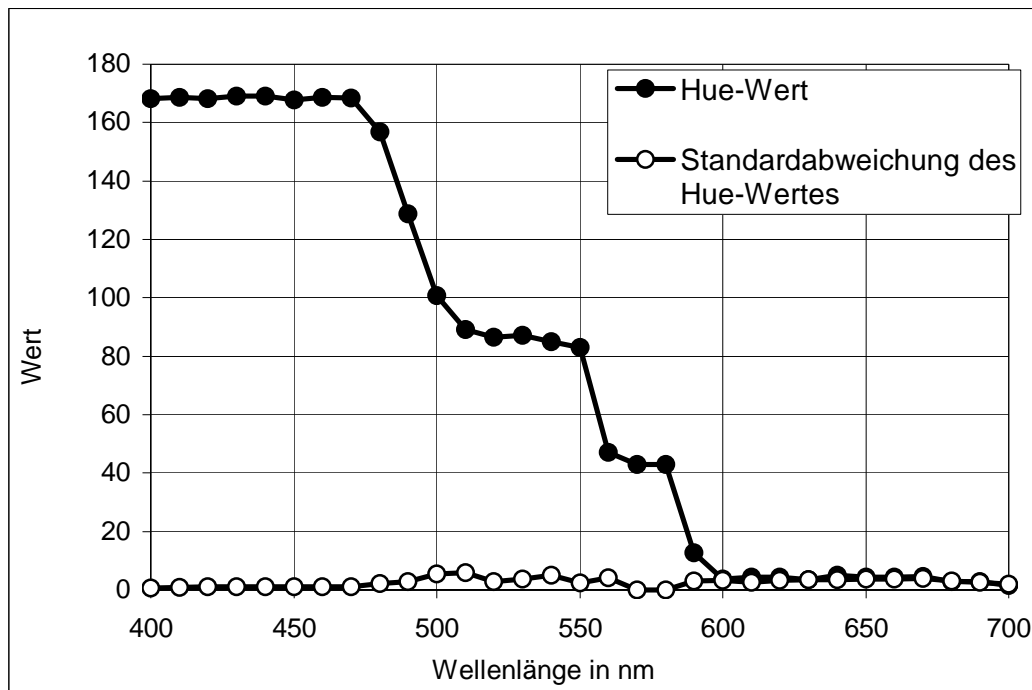
Unter Verwendung der in dieser Arbeit eingesetzten optischen Komponenten ergibt sich die in Bild 3.11 dargestellte Abhängigkeit der RGB-Werte von der Wellenlänge. Dabei diente ein Monochromator der spektralen Zerlegung von Weißlicht mit einer Schrittweite von 10 nm. Entsprechend Bild 3.11 liegt der nutzbare Bereich zwischen 400 und 730 nm und befindet sich damit innerhalb des Arbeitsbereichs der Kamera von 350 bis 800 nm. In den jeweils durch R-, G- bzw. B-dominierten Wellenlängenbereichen registrieren auch die jeweils anderen beiden Kanäle einen Wert ungleich Null. Die Ursache dafür liegt in der begrenzten Güte der prismatischen Strahlaufteilung der Kamera. Einzelne Wellenlängenbereiche lassen sich aufgrund der begrenzten Empfindlichkeit der Kamerachips nur unzureichend auflösen, so zwischen 430 und 460 nm sowie zwischen 510 und 550 nm.



**Bild 3.11** RGB-Werte des optischen Systems

Dies spiegelt sich in der in Bild 3.12 dargestellten Hue-Verteilung in Abhängigkeit von der Wellenlänge wieder. Die Auflösung hängt deutlich von der jeweiligen Wellenlänge ab. Bei Wellenlängen größer 600 nm nimmt die aus zehn Wiederholmessungen ermittelte

Standardabweichung einen Wert im Bereich des Hue-Wert an. Demnach beschränkt sich der gesamte nutzbare Bereich auf 480 bis 600 nm. Bei einer 8-bit Auflösung entspricht der maximale Hue-Wert von 170 einem Winkel von  $240^\circ$  unter Bezug von Bild 3.10.



**Bild 3.12** Hue-Werte des optischen Systems

### 3.2.2 Auswertung der Konvektionsfelder

Zur Auswertung der Konvektionsfelder kommt in dieser Arbeit das Verfahren der Digital Particle Image Velocimetry (DPIV) zum Einsatz. Diese optische Methode zur berührungslosen Strömungsmessung basiert auf der Ermittlung der Partikelverschiebung von Tracern innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls. Dazu verwendet man grundsätzlich entweder mehrfach belichtete Einzelbilder oder, wie in dieser Arbeit, mehrere einfach belichtete Aufnahmen. Als etabliertes Messverfahren der Strömungsmechanik wird die DPIV in der Literatur detailliert beschrieben, siehe z. B. Raffel [1998] sowie Gui [1997]. Aus diesem Grund beschränken sich die folgenden Ausführungen auf die in dieser Arbeit gewählten Parameter und dem angewandten Auswertalgorithmus.

Die Partikeldichte bestimmt maßgeblich die Wahl des geeigneten Auswertalgorithmus. Bei thermographischen Untersuchungen mittels Flüssigkristallen hängt die geeignete Partikelkonzentration von den optischen Gegebenheiten, wie Beleuchtung, Größe des Bildausschnitts sowie Lichtreflexion an Bauteilen und Partikeln ab. Im Rahmen erster

Versuchsreihen dieser Arbeit hat sich zur Erzielung einer guten Farbqualität der Aufnahmen die Anwendung einer höheren Partikelkonzentration bewährt, wie dies Bild 4.8 zeigt. Das kleinstmögliche Zeitintervall beträgt mit der eingesetzten Halbbildtechnik von S-VHS-Videosignalen 20 ms. Die Voruntersuchungen haben ergeben, dass dabei die einzelnen Partikel nicht mehr identifiziert werden können, denn die Tracerverschiebung ist größer als der Abstand zwischen diesen.

Für solche Tracerkonzentrationen eignet sich der von Gui [1997] entwickelte und hier verwendete MQD-Tracking-Algorithmus. Dieser berücksichtigt nicht die Verschiebung einzelner Partikel, sondern diejenige von Partikelgruppen. Gegenüber dem weitverbreiteten Korrelations-Algorithmus bietet der MQD-Tracking-Algorithmus bei gleicher Auswertesicherheit den Vorteil einer höheren örtlichen Auflösung der Strömung. Die Auswertesicherheit nimmt mit zunehmender Partikelverschiebung ab und erhöht sich bei einer Vergrößerung des Auswertefensters. Letzteres darf jedoch nicht beliebig vergrößert werden, weil damit die lokale Auflösung der Strömung abnimmt.

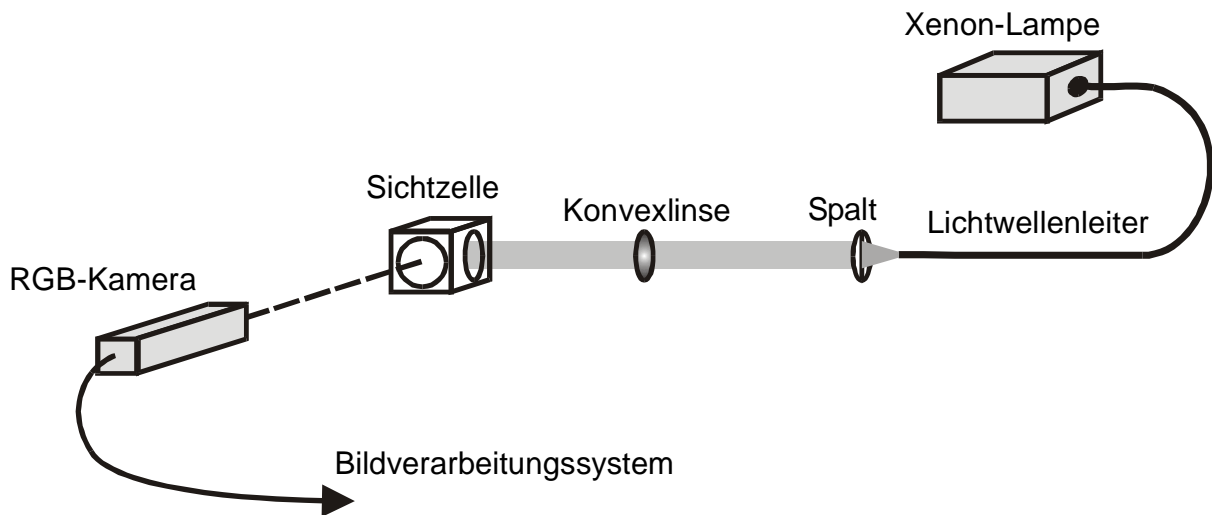
Zur Erkennung von Auswertefehlern durch falsche Zuordnung von Partikelgruppen wurde eine Reversibilitätsüberprüfung verwendet. Erkannte Auswertefehler ließen sich mittels der sogenannten Zielvektor-Methode korrigieren. Dabei erfolgt die Berechnung der jeweiligen Zielvektoren durch eine mathematische Interpolation der als sicher bestimmten benachbarten Partikelverschiebevektoren.

### **3.3 Optische Einrichtung**

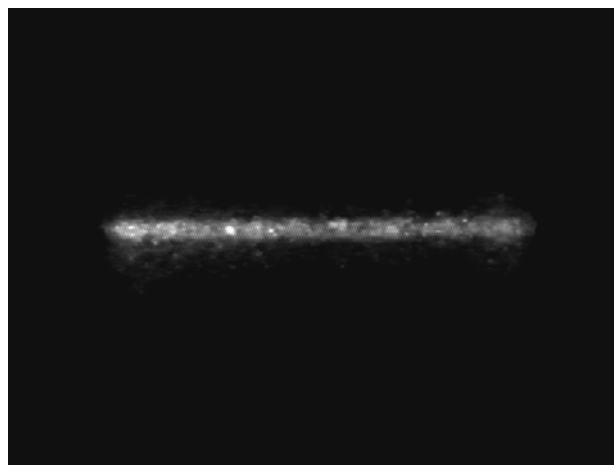
Um das Zellinnere mit einem Lichtschnitt ausreichender Intensität zu durchleuchten, hat sich die in Bild 3.13 dargestellte Anordnung in Voruntersuchungen bewährt. Das bei der Flüssigkristallmesstechnik bevorzugt eingesetzte Licht einer Xenon-Lampe, in der vorliegenden Arbeit mit einer Aufnahmeleistung von 500 W, wird mittels eines Flüssigkeits-Lichtwellenleiters zum Sichtfenster geführt. Anschließend erfolgt die Lichtschnittmodulation durch einen Spalt von 0,2 mm Breite. Diese hat sich zur Erzielung einer möglichst geringen Lichtschnitttiefe bei gleichzeitig ausreichender Lichtintensität im Rahmen von Voruntersuchungen mit Spaltbreiten zwischen 0,1 und 0,3 mm als am günstigsten herausgestellt. Die Überprüfung der erzielten Lichtschnitttiefe erfolgte anhand einer Drehung des Spaltes um 90°. Gemäss Bild 3.14 beträgt diese bei einer sichtbaren Lichtschnittbreite von 6 mm etwa 0,25 mm.

Die verwendete 3-Chip RGB-Kamera verfügt über eine Zeilenauflösung von 576 x 768 (Höhe x Breite), sowie über die Optionen eines Weißabgleichs und der Einstellung der Farbtemperatur. Die spektrale Intensitätsverteilung von Xenonlicht entspricht in etwa

derjenigen des Sonnenlichtes, so dass die einzustellende Farbtemperatur 5600 K beträgt. Das den geometrischen Gegebenheiten entsprechend gewählte Macro-Objektiv arbeitet mit einer Festbrennweite, einem Arbeitsabstand von 90 mm und einem Linsendurchmesser von 6 mm.



**Bild 3.13** Prinzip der optischen Versuchsanordnung



**Bild 3.14** Lichtschnitttiefe in der Sichtzelle, Breite 6 mm

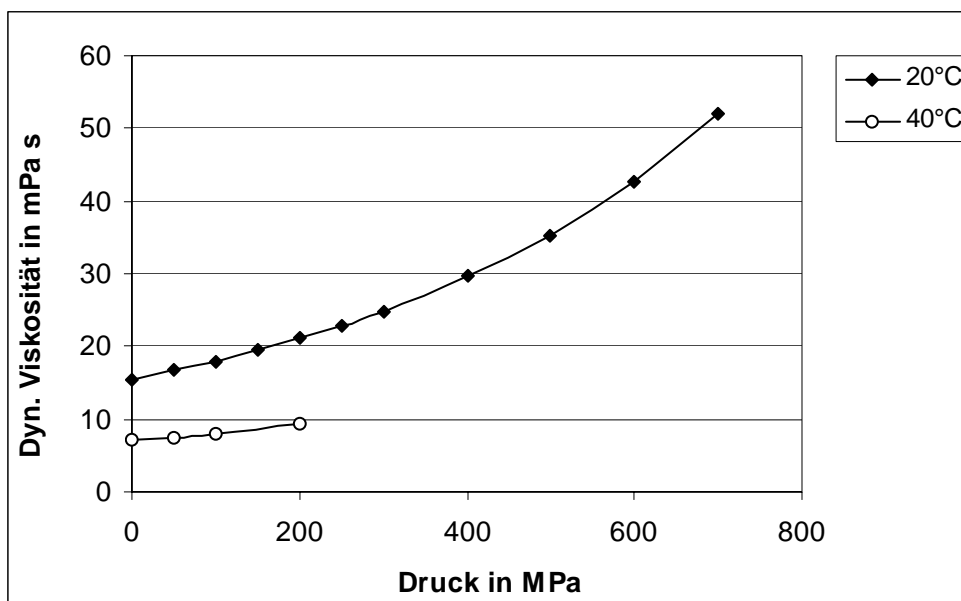
Die analogen RGB-Signale der Kamera werden zunächst über ein S-VHS-Kabel in einen analogen Videorecorder eingespeist. Die visualisierten Vorgänge in der Zelle lassen sich online an einem Farbfernseher verfolgen und darüber hinaus auf Videokassette speichern. Mittels eines Frame-Grabbers erfolgt in einem späteren Schritt die Digitalisierung der Bilder.

### 3.4 Versuchsflüssigkeiten

Zur in-situ Beobachtung der unter Hochdruckeinfluss ablaufenden Vorgänge kommen in dieser Arbeit die folgenden Flüssigkeiten zum Einsatz: entionisiertes Wasser, wässrige Zuckerlösung, handelsübliches Sonnenblumenöl und das lebensmittelrelevante Triglycerid Triolein.

#### Wasser und wässrige Zuckerlösung

Bei dem Wasser handelt es sich um durch Ionenaustausch entionisiertes Wasser, welches auch zur Herstellung der wässrigen Zuckerlösung eingesetzt wird. Die sehr hohe Reinheit des verwendeten Haushaltszuckers gewährleistet eine ausreichende Konstanz der Stoffeigenschaften der Zuckerlösung. Die Einstellung der Zuckerlösung mit 50% Massenanteil Zucker erfolgt mittels einer Präzisionswaage (Scaltec SBA 52). Zur Homogenisierung der Lösung wird diese erwärmt und für etwa 30 min mit einem Magnetrührer gemischt. Die Zuckerlösungen erscheinen transparent und klar und werden an jedem Versuchstag zur Gewährleistung einer gleichbleibenden Konzentration neu hergestellt. Bild 3.15 veranschaulicht die Druckabhängigkeit der dynamischen Viskosität der Zuckerlösung. Qualitativ ergibt sich eine ähnliche Charakteristik wie bei Wasser (Bild 2.8). Die Viskosität nimmt mit dem Druck zu und mit der Temperatur ab. Jedoch liegen die Viskositätswerte der Zuckerlösung in dem betrachteten  $p/t$ -Bereich um den Faktor 15 bis 30 höher als diejenigen von Wasser.

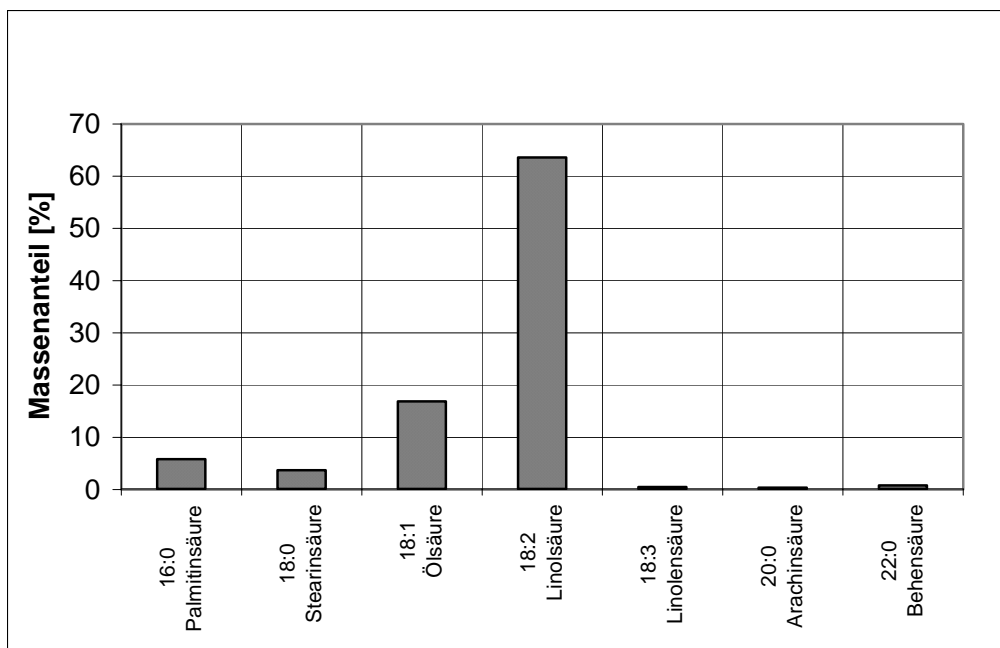


**Bild 3.15** Dynamische Viskosität von 50%-iger Zuckerlösung nach [Först 2002]

### Sonnenblumenöl und Triolein

Die Flüssigkristallmesstechnik soll im Rahmen der Versuchsdurchführungen als Instrument zur Untersuchung von Phasenumwandlungen in Ölen erprobt werden. Parallel zur Bestimmung der Viskosität von handelsüblichem Sonnenblumenöl unter Hochdruckeinfluss [Först 2001] kommt auch hier diese Substanz aufgrund ihrer engen Fettsäureverteilung zum Einsatz. Das Ergebnis der gaschromatographischen Analyse zeigt Bild 3.16. Zum größten Teil enthält Sonnenblumenöl die beiden Fettsäuren Linolsäure mit ca. 64 % und Ölsäure mit ca. 17 %. Optisch erscheint Sonnenblumenöl transparent und leicht gelblich.

Das weiterhin verwendete Triglycerid Triolein stellt eine chemisch reine Substanz dar, die aus diesem Grund eine enge Abgrenzung der Phasengrenzen erwarten lässt. Triolein, welches fast ausschließlich aus an Glycerin gebundener Ölsäure besteht, ist ein wesentlicher Bestandteil von Speiseölen.



**Bild 3.16** Massenanteile einzelner Fettsäuren in handelsüblichem Sonnenblumenöl (Marke Spar) nach [Först 2001]

### 3.5 Durchführung der Versuche

Als vorbereitende Maßnahme wird vor jeder Versuchsdurchführung die Hochdruckanlage zunächst mit fettlösenden Mitteln (Spülmittel, Spiritus) und anschließend mit destilliertem



Wasser durchspült. Dies verhindert insbesondere bei einem Wechsel der Matrixflüssigkeit oder des Flüssigkristalltyps eine Verunreinigung der Messsubstanz.

Bei Untersuchungen mit destilliertem Wasser oder wässriger Zuckerlösung werden die verkapselten Flüssigkristalle einfach der Matrixflüssigkeit zugegeben. Zur Dispersion der verkapselten Flüssigkristalle in öligen Medien (Sonnenblumenöl, Triolein) hat sich die Anwendung einer kurzzeitigen Behandlung im Ultraschallbad für etwa 5 min und anschließendes Rühren (Ultraturax-Rührer, Umdrehungsgeschwindigkeit  $12000 \text{ min}^{-1}$ ) für etwa 10 min bewährt.

Mit der verwendeten Hochdruck-Spindelpresse lässt sich durch einen einzigen Vorschub ein Volumen von 2 ml verdrängen. Enthält das System zuviel Luft, so wird dabei der maximale Betriebsdruck von 700 MPa nicht mehr erreicht. Deshalb erfolgt die Befüllung der Hochdruckleitungen und der Sichtzelle bei gleichzeitigem Zurückfahren des Kolbens der Spindelpresse, wodurch sich der Luftgehalt deutlich reduziert. Nach der Befüllung und dem Schließen der Absperrventile wird das Fluid komprimiert.

## **4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse**

### ***4.1 Ein neues in-situ Messverfahren zur Aufnahme der Temperaturverteilung unter hohen Drücken (HP-PIT)***

Die Anwendung von Flüssigkristallen zur Thermographie unter Normaldruckbedingungen hat sich über Jahrzehnte als Messverfahren etabliert. Wie in Kapitel 2.5.1.2 beschrieben, ändern sich die optischen Eigenschaften von Flüssigkristallen durch die thermischen Randbedingungen, aber auch infolge von Druckänderungen. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit diesen Zusammenhängen und dem daraus entwickelten Verfahren der High Pressure Particle Image Thermographie (HP-PIT) [Pehl et al. 2000 b und 2001].

#### **4.1.1 Einfluss von Druck auf die selektive Reflexion**

Um den gleichzeitigen Einfluss von Druck und Temperatur auf die Reflexionsfarbe thermochromer Flüssigkristalle zu studieren, wurde die folgende Vorgehensweise angewandt: nach dem Einstellen einer homogenen Temperaturverteilung in der wässrigen Suspension von Flüssigkristallen erfolgte eine Druckbeaufschlagung. Sobald der Beginn der Reflexionsfarben Blau, Grün bzw. Rot sowie das Ende der Farbe Rot eintrat, wurde der

Druck konstant gehalten und das Einstellen eines thermischen Ausgleichs abgewartet. Anschließend erforderte der durch die Temperaturabnahme verursachte Druckabfall eine Feinanpassung des Druckes bis zum betreffenden Farbbeginn.

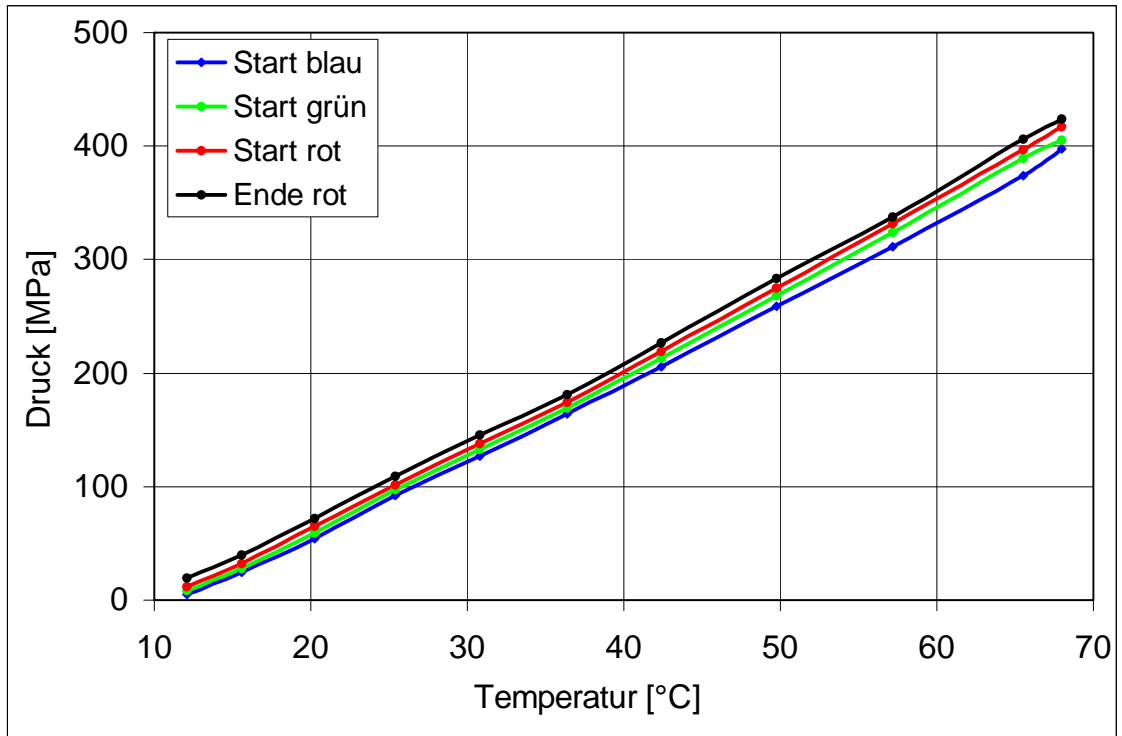
Die auf diese Art ermittelten Messpunkte für den Flüssigkristalltyp BM/R10C1W/S-40 stellen nach Bild 4.1 nahezu lineare Isochromen im  $p/t$ -Diagramm dar. Daraus lässt sich zunächst die wichtige Aussage ableiten, dass eine Druckerhöhung eine Rotverschiebung der selektiv reflektierten Wellenlänge bewirkt, während eine Temperaturerhöhung bekanntermaßen eine Blauverschiebung verursacht. In dem betrachteten  $p/t$ -Bereich weisen die Isochromen einen weitgehend äquidistanten Verlauf auf. Die Bandweite (Temperaturdifferenz zwischen der blauen und roten Isochromen bei konstantem Druck) erhöht sich bis 400 MPa um etwa 60 %.

Ein ähnliches Verhalten zeigt der Flüssigkristalltyp BM/R-30C1W/S-33 aus Bild 4.2, wobei jedoch erst ab einem Druck von 660 MPa eine Vergrößerung der Bandweite um 60 % vorliegt. Generell zeigten die Versuche, dass Flüssigkristalle mit einer niedrigen Starttemperatur Farben etwas geringerer Intensität reflektieren als solche mit höherer Starttemperatur. Dies verhinderte bei dem Flüssigkristalltyp aus Bild 4.2 die Bestimmung des Endes der Reflexionsfarbe Rot.

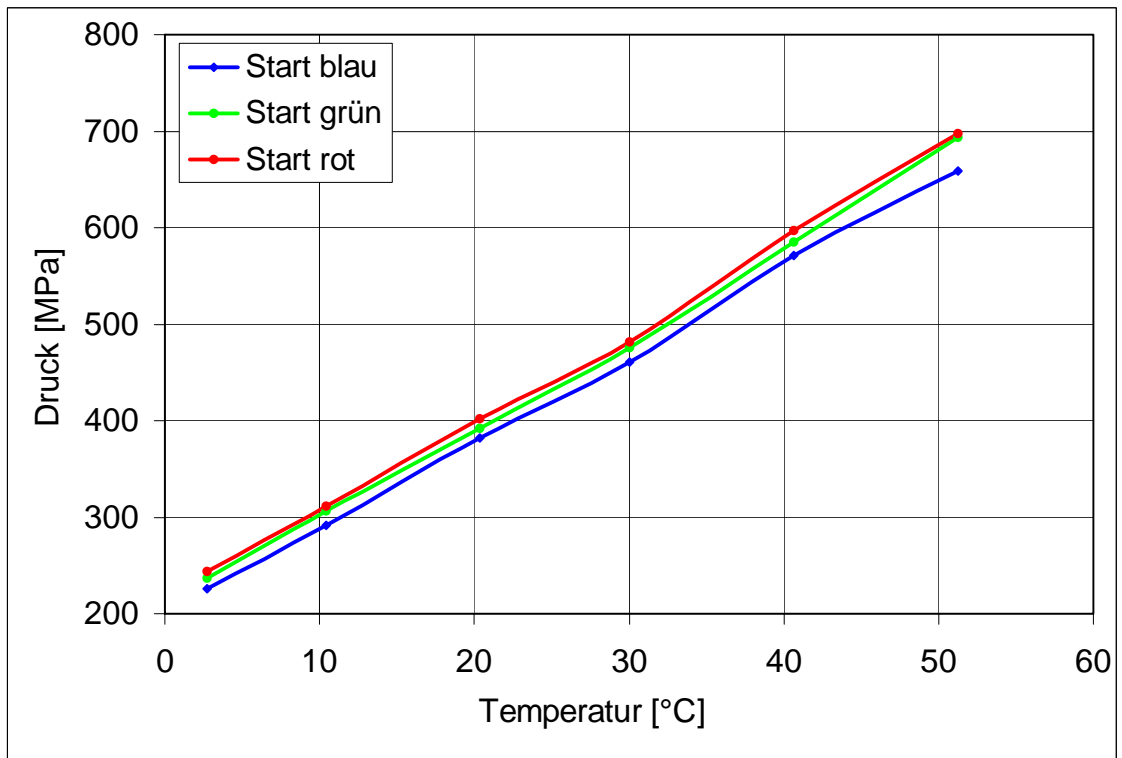
Die bereits beschriebenen Zusammenhänge lassen sich nach Bild 4.3 qualitativ auch bei einem Flüssigkristalltyp mit einer größeren Bandweite von 10 K wiederfinden. Deutlicher als in den beiden vorherigen Diagrammen zeigt sich die Divergenz der Isochromen mit zunehmendem Druck und Temperatur. Die Steigungen der Isochromen von Licht kurzer Wellenlängen liegen deutlich unterhalb derjenigen langer Wellenlängen. Bei dem in Bild 4.3 dargestellten Flüssigkristalltyp steigt bei einer Druckerhöhung auf 200 MPa die Bandweite von 10 auf etwa 25 K an.

Noch deutlicher zeigt der vierte Flüssigkristalltyp BM/G-5C4W/S-33 aus Bild 4.4 die Divergenz der Isochromen mit zunehmendem Druck und Temperatur. Die Steigung der blauen Isochrope fällt bei etwa 32 °C deutlich ab und nähert sich bei Temperaturen über 60 °C einem Wert nahe Null an. Demzufolge beinhaltet dann der Beginn der Reflexionsfarbe Blau keine Information mehr bezüglich der Temperatur. Der Abfall der Steigung der grünen und roten Isochromen findet erst bei höheren Drücken statt und zeigt sich weniger ausgeprägt.

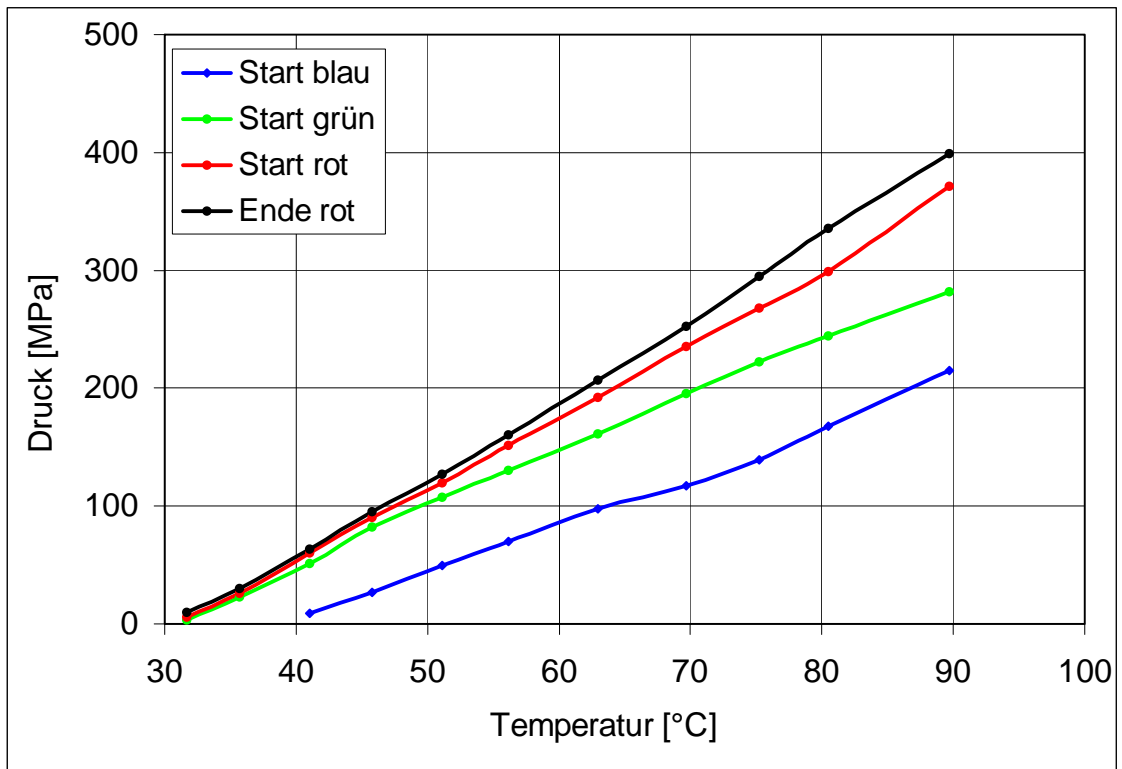
Die Reflexionsfarben des Flüssigkristalltyps aus Bild 4.4 wiesen eine vergleichsweise geringe Farbintensität auf, was die Bestimmung des Beginns der Reflexionsfarbe Blau erschwerte. Darin liegt vermutlich die Ursache für den verhältnismäßig nicht-linearen Verlauf der blauen Isochrope bereits bei niedrigen Drücken. Die subjektive Bewertung der Farbe Blau ließ sich bei den drei anderen Flüssigkristalltypen sicherer durchführen.



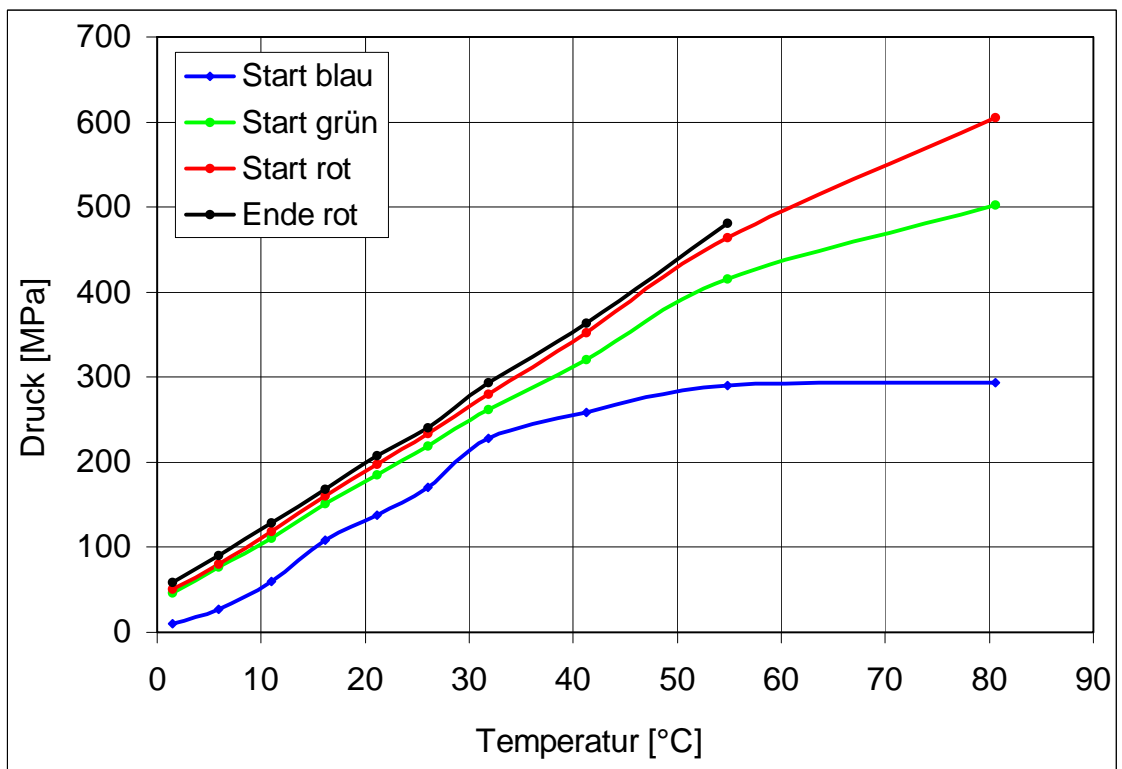
**Bild 4.1** Flüssigkristall BM/R10C1W/S-40, subjektiver Farbeindruck



**Bild 4.2** Flüssigkristall BM/R-30C1W/S-33, subjektiver Farbeindruck



**Bild 4.3** Flüssigkristall BM/R30C10W/S-40, subjektiver Farbeindruck



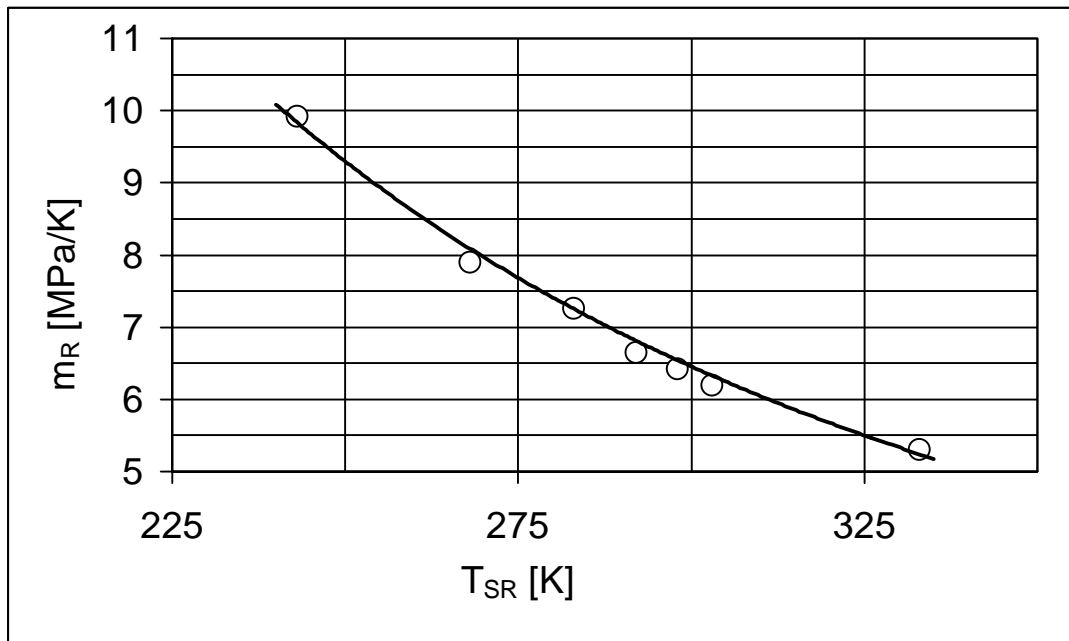
**Bild 4.4** Flüssigkristall BM/G-5C4W/S-33, subjektiver Farbeindruck

Zwischen den Steigungen der roten Isochromen  $m_R$  und den jeweiligen Starttemperaturen der Farbe Rot  $T_{SR}$  bezüglich Normaldrucks wurde die in Bild 4.5 dargestellte Korrelation ermittelt. Als Basis für diese Messungen dienten sechs unterschiedliche Flüssigkristalltypen mit Starttemperaturen zwischen  $-30$  und  $60$  °C. Bild 4.5 zeigt, dass die Steigung  $m_R$  stetig mit zunehmender Starttemperatur  $T_{SR}$  von etwa 10 MPa/ K auf einen Wert von ca. 5 MPa/ K abnimmt.

Diesen nichtlinearen Zusammenhang beschreibt die empirische Gleichung

$$m_R = \frac{c}{T_{SR}^2} \quad (4.1)$$

mit einer Konstanten  $c = 581000$  K MPa bei einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von nahezu 1.



**Bild 4.5** Druck/Temperatur-Koeffizient  $m_R$  der roten Isochromen in Abhängigkeit der Starttemperatur roten Lichtes  $T_{SR}$

Die Beziehung aus Gl. (4.1) lässt sich bei der gezielten Auswahl von Flüssigkristallen nutzen, um in einem angestrebten  $p/t$ -Bereich Temperaturfelder zu visualisieren.

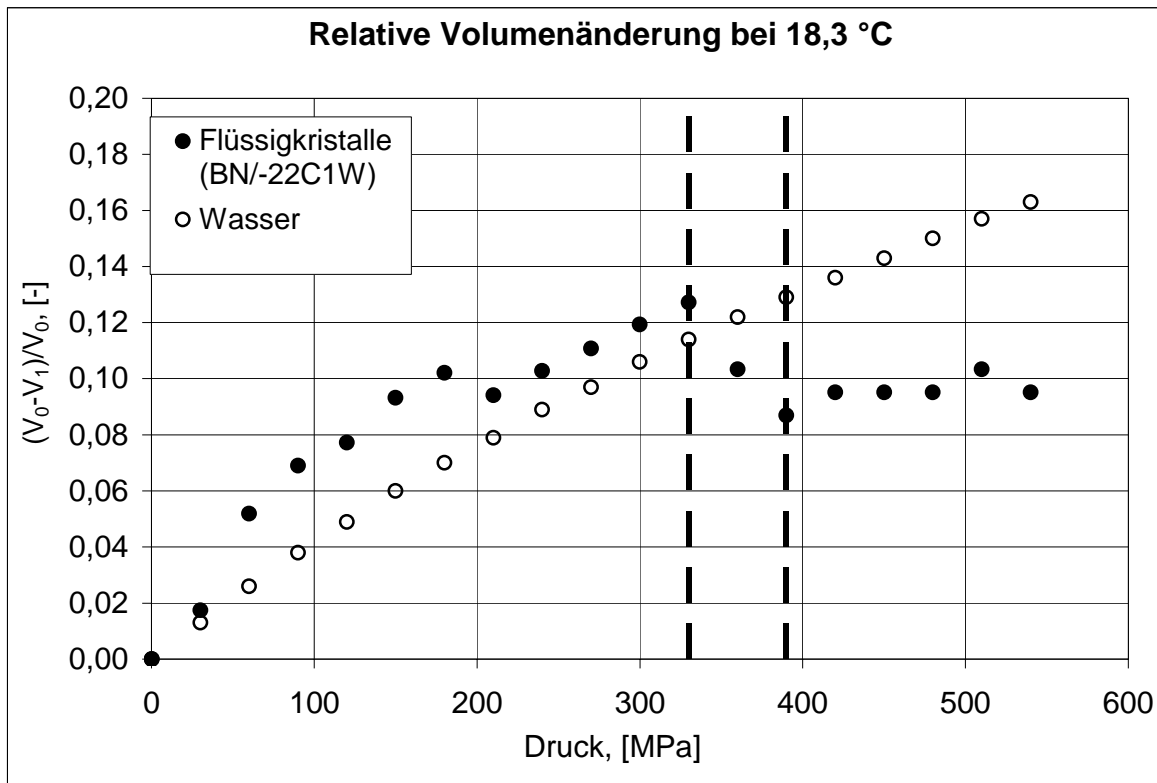
Parallel zu den beschriebenen Experimenten wurde in einer Messreihe die Volumenänderung unverkapselter flüssigkristalliner Substanzen unter Druckeinfluss untersucht. Dazu wurde ein Tropfen unverkapselter Flüssigkristalle in die Sichtzelle injiziert. Zur Fixierung des Tropfens diente eine aus Blattgelatine und Wasser hergestellte Matrix

elastischer Konsistenz. Anhand der Änderung des Durchmessers des Flüssigkristalltropfens erfolgte die Berechnung der relativen Volumenänderung  $(V_0 - V)/V_0$ . Die Ergebnisse illustriert Bild 4.6 mit einem Vergleich zur relativen Volumenänderung von Wasser, welches in dem betrachteten Zustandsbereich keine Phasenübergänge aufweist.

Während die Volumenänderung von Wasser eine streng monoton steigende Funktion des Druckes darstellt, zeigt der Verlauf der Volumenänderung von Flüssigkristallen einen unstetigen Verlauf. So liegt innerhalb der Druckintervalle zwischen 180 und 210 MPa sowie zwischen 330 und 390 MPa eine Volumenzunahme mit steigendem Druck vor. Letzteren Bereich kennzeichnen die beiden gestrichelt dargestellten Linien. Da Phasenumwandlungen einen Sprung (Übergänge erster Ordnung) bzw. einen Knick (Übergänge zweiter Ordnung) in ihrer Dichte aufweisen, müssen an den Grenzen dieses gekennzeichneten Bereichs zwangsläufig Phasenumwandlungen vorliegen.

Unter Verwendung von Gl. (4.1) sowie der Starttemperatur der Flüssigkristalle aus Bild 4.6 von  $-22\text{ °C}$  berechnet sich der Beginn der Reflexion roten Lichtes bei  $18,3\text{ °C}$  zu 371 MPa. Dieser Wert liegt in dem gekennzeichneten Bereich, in dem die Existenz der cholesterischen Mesophase vermutet wird. Ermittelt man weiterhin unter Verwendung von Gl. (4.1) die Druckdifferenz, die der Bandweite der verwendeten Flüssigkristalle von 1 K entspricht, so ergibt sich ein Wert von 9 MPa. Den Berechnungen zufolge müsste der Druckbereich der sichtbaren selektiven Lichtreflexion unter isothermen Bedingungen ( $18,3\text{ °C}$ ) zwischen 362 und 372 MPa liegen. Da gemäß Bild 4.6 in diesem Druckintervall eine Volumenzunahme mit dem Druck vorliegt, erscheint das Vorliegen einer cholesterischen Mesophase mit einer druckinduzierten Rotverschiebung, d. h. Zunahme der Ganghöhe und damit Zunahme des Volumens, als plausibel. Die außergewöhnlich hohe Temperaturabhängigkeit der Rotationsdispersion thermochromer Flüssigkristalle zeigt sich infolge von Phasenvorwandelungseffekten. Die sich daraus ergebende notwendige Existenz einer Phasenumwandlung wird hier erfüllt, weil bei 390 MPa eine sprunghafte Änderung der relativen Volumenänderung vorliegt.

Die relative Volumenänderung von Wasser und des untersuchten Flüssigkristalltyps aus Bild 4.6 liegen in dem betrachteten Druckbereich innerhalb der gleichen Größenordnung. Im Gebiet der selektiven Reflexion beträgt diese etwa 12 % bei Wasser und etwa 10 % bei den Flüssigkristallen. Mit weiter zunehmendem Druck verhält sich der untersuchte Flüssigkristalltyp ähnlich einem Feststoff, d. h. die relative Volumenänderung, und damit auch die Kompressibilität, bleibt vergleichsweise unverändert mit dem Druck. Die maximale Differenz der relativen Volumenänderung von 16,3% für Wasser zu 9,6 % für die Flüssigkristalle ergibt sich beim höchsten angewandten Druck von 540 MPa.

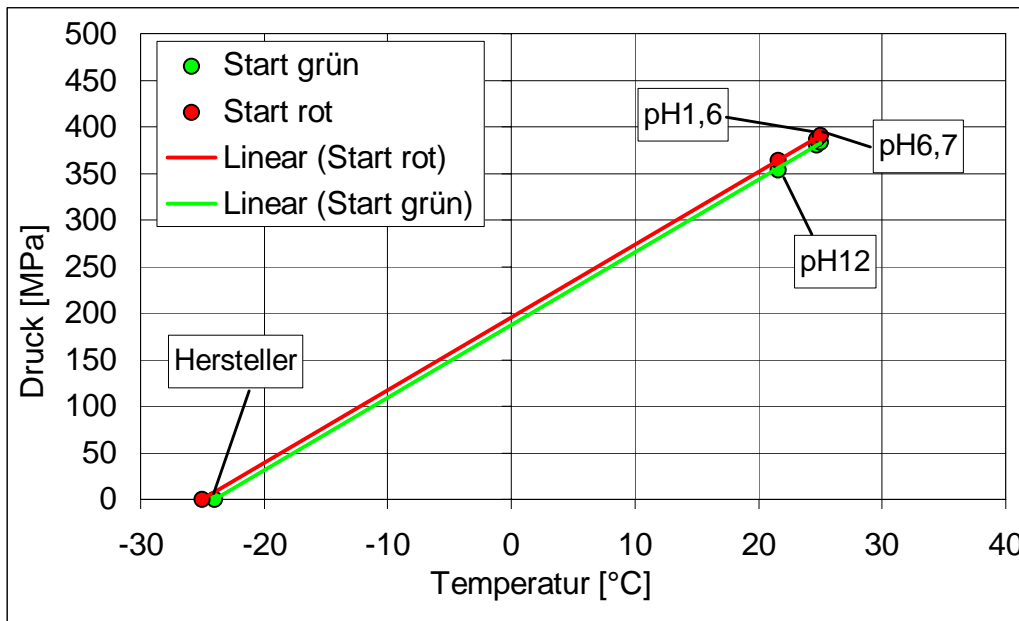


**Bild 4.6** Isotherme relative Volumenänderung von Wasser und Flüssigkristallen

#### 4.1.2 Einfluss des pH-Wertes auf die selektive Reflexion

Der pH-Wert von Lebensmitteln variiert unter Normalbedingungen zwischen 2 (Zitronensaft, Essig) und 8 (Eiweiß). Aufgrund der vorgesehenen Anwendung der HP-PIT auf lebensmittelrelevante Substanzen wurde der Einfluss des pH-Wertes der flüssigen Matrix auf die Reflexionsfarbe verkapselter Flüssigkristalle untersucht. Als Medien kamen eine HCl-Lösung (pH 1,6), eine NaCl-Lösung (pH 12) sowie eine Pufferlösung (pH 6,7) zum Einsatz. Das Diagramm aus Bild 4.7 zeigt die ermittelten Messpunkte bei subjektiver Bewertung des Beginns der Reflexionsfarben Grün und Rot, welche sich entsprechend vorheriger Untersuchungen am sichersten subjektiv bewerten lassen.

In sehr guter Näherung liegen die ermittelten Messpunkte und die Daten des Herstellers bezüglich Normaldrucks auf einer Regressionsgeraden. Dies entspricht den bisherigen Beobachtungen linearer Isochromen in Abhängigkeit von  $p$  und  $t$ . Unabhängig von dem pH-Wert des Mediums stimmen die Messpunkte für pH 1,6 und pH 6,7 nahezu überein. Ein Einfluss des pH-Wertes auf die Reflexionsfarbe verkapselter Flüssigkristalle besteht demnach auch nicht unter dem Einfluss hoher Drücke.



**Bild 4.7** Subjektiver Farbeindruck bei unterschiedlichen pH-Werten nach 30 min Einwirkzeit, Flüssigkristall BM/-26C2W/S-40

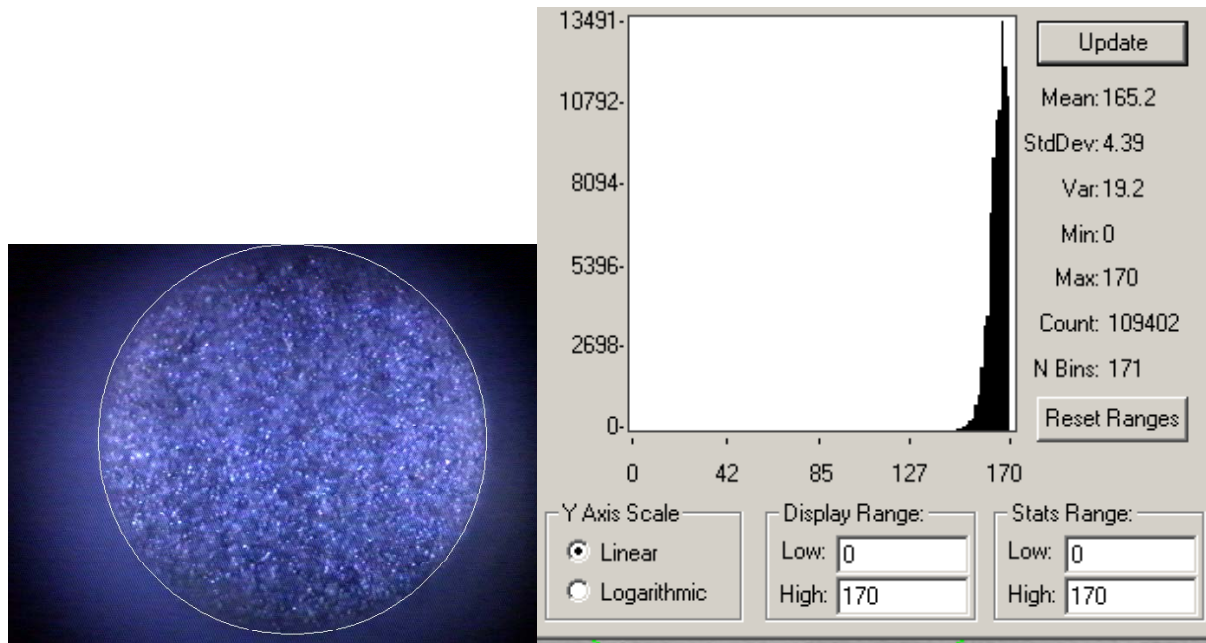
Obige Messungen beziehen sich auf eine Einwirkzeit der basischen bzw. sauren Medien auf die verkapselten Flüssigkristalle von 30 min. Weitere Untersuchungen mit einer Einwirkzeit von 24 h ermöglichten im Falle des niedrigen pH-Wertes keine eindeutige subjektive Bestimmung der verschiedenen Farbbereiche mehr. Die Farbqualität verschlechterte sich deutlich. Demnach beeinträchtigt eine Kombination aus langer Einwirkzeit und niedrigem pH-Wert die physikalischen und/ oder chemischen Eigenschaften thermochromer Flüssigkristalle.

#### 4.1.3 Kalibrierung des Messverfahrens

Die Durchführung der Kalibrierung erfolgt nach Ausbildung einer homogenen Temperaturverteilung in der Sichtzelle. Zur Aufnahme der Referenztemperatur dient ein in der Sichtzelle befindliches Thermoelement mit einer Genauigkeit von 0,1 °C. Als ein Beispiel für die bei der Kalibrierung verwendeten Aufnahmen zeigt Bild 4.8 die homogene Farbverteilung bei der Reflexionsfarbe Blau. Der weiß dargestellte Kreis markiert die Begrenzung durch den Rahmen des Sichtfensters. Außerhalb dieses Kreises kommt es zu störenden Reflektionen an den Metalloberflächen der Fensterschrauben. Um diesen Einfluss bei der Auswertung unbewertet zu lassen, werden alle Hue-Werte außerhalb des Kreises zu Null gesetzt. In der rechten Graphik von Bild 4.8 sind die statistischen Kennwerte der Hue-



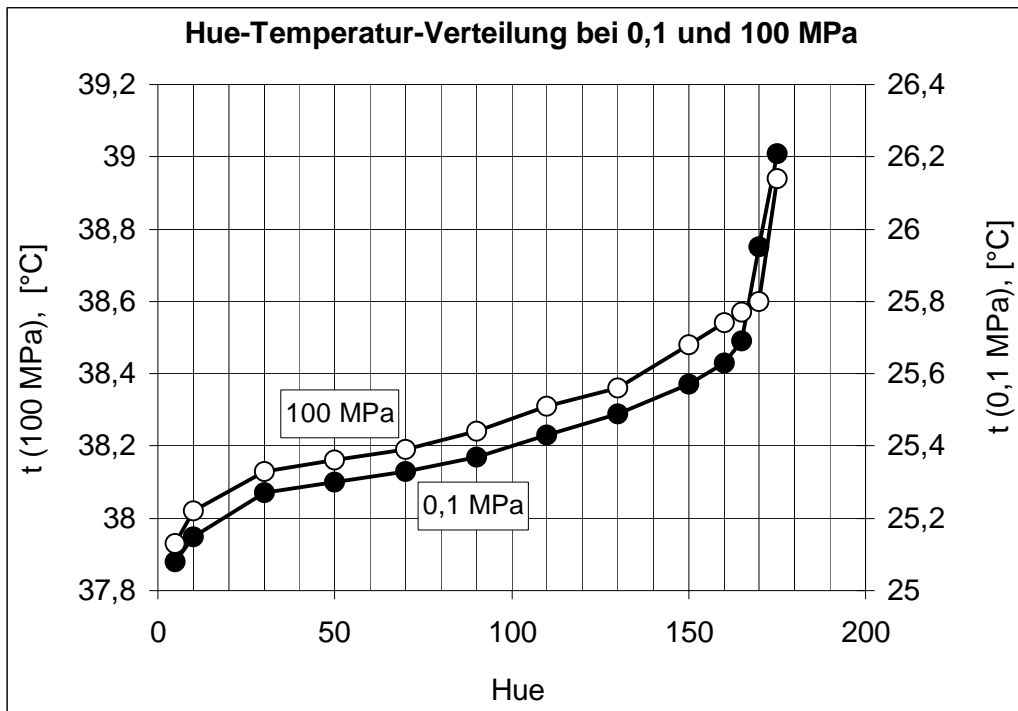
Verteilung für die betreffende Farbverteilung aufgeführt. Demnach beträgt in diesem Beispiel die Standardabweichung mit 4,39 etwa 2,7 % des mittleren Hue-Wert von 165,2.



**Bild 4.8** Homogenes Temperaturfeld in der Sichtzelle und ermittelte Hue-Verteilung

Die Kalibrierung des Verfahrens der HP-PIT erfordert die Bestimmung der Funktion  $Hue = Hue(t, p)$ . Die Abhängigkeit des Hue-Wertes von zwei Parametern verlangt zur Reduzierung des Aufwands gewisse Restriktionen bei der Kalibrierung. Beschränkt man sich auf diejenigen Bereiche, in denen die Reflexionsfarben linear von Druck und Temperatur abhängen, so lässt sich der Aufwand deutlich reduzieren. Zunächst werden nach der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Vorgehensweise die Bereiche einer linearen Charakteristik der Isochromen subjektiv bestimmt. Bei einer Variation des Druckes erfolgt anschließend die Bestimmung der Funktion  $Hue(t)$ . Aufgrund der mit dem Druck zunehmenden Bandweite darf die Schrittweite der Interpolation zwischen den gewählten Drücken nicht zu groß sein. Bei Flüssigkristallen mit einer kleinen Bandweite hat sich die Aufnahme der Kalibrierkurven in Abständen von 100 MPa als ausreichend bewährt. Bild 4.9 zeigt die Kalibrierkurven des Flüssigkristalltyps BM/25C0,7W/S-33 für 0,1 und 100 MPa. Beide dargestellten Kurven weisen den gleichen qualitativen Verlauf auf. Zwischen dem maximalen und minimalen Hue-Wert beträgt die Temperaturdifferenz bei beiden Drücken etwa 1 K.

Bild 4.9 verdeutlicht, dass sich bei Hue-Werten zwischen etwa 10 und 165 die größte Temperaturentauflösung erzielen lässt. In diesem Bereich entspricht ein Temperaturschritt von 0,1 K einer mittleren Variation des Hue-Wertes von etwa 26.



**Bild 4.9** Kalibrierkurven bei 0,1 und 100 MPa, Flüssigkristall BM/25C0,7W/S-33

#### 4.1.4 Diskussion des neuen Messverfahrens der HP-PIT

Die Untersuchungen haben aufgezeigt, dass Druck einen konträren Einfluss auf die selektiv reflektierte Wellenlänge im Vergleich zur Temperatur bewirkt. Darüber hinaus besteht von beiden Zustandsgrößen überwiegend eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit, so dass sich die Isochromen in den meisten Fällen als Geraden im  $p/t$ -Diagramm darstellen.

Wie in Kapitel 2.5.1.2 beschrieben, tritt das Phänomen der selektiven Reflexion im sichtbaren Bereich von Licht bei der Phasenumwandlung der cholesterischen in die smektische Phase auf. Auch Pollmann & Wiege [1988] fanden für binäre Mischungen thermochromer Flüssigkristalle lineare Phasengrenzen dieser Mesophasen bei Drücken von bis zu 250 MPa. Mit steigendem Anteil einer dritten Komponente wiesen die Phasengrenzen jedoch einen zunehmend nichtlinearen Verlauf auf. Gemäss den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit finden Phasenumwandlungen linearer Charakteristik noch bei deutlich höheren Drücken von bis zu 700 MPa statt, so wie dies Bild 4.2 illustriert. Dabei enthalten die eingesetzten Flüssigkristallmischungen mit mindestens acht unterschiedlichen Substanzen deutlich mehr Komponenten als in den Studien von Pollmann & Wiege.

Der empirisch ermittelte Zusammenhang zwischen dem  $p/t$ -Koeffizienten  $m_R$  und der Starttemperatur  $T_{SR}$  nach Bild 4.5 besagt, dass mit abnehmender Starttemperatur der Einfluss von  $p$  im Vergleich zu demjenigen von  $t$  auf die Änderung der helikalen Struktur

zunimmt. Zu den gleichen qualitativen Aussagen kamen Pollmann & Wiege [1988] im Rahmen von Untersuchungen ternärer Flüssigkristallmischungen, vergleiche Bild 2.17. Eine Erklärung dieser thermodynamischen Phänomene geben diese Autoren nicht an und übersteigt auch den Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Der in Bild 4.5 aufgezeigte Zusammenhang zwischen  $T_{SR}$  und  $m_R$  stellt ein nützliches Instrument zur Vorhersage der Druckabhängigkeit der selektiven Wellenlänge dar. So konnte für den Flüssigkristalltyp BN/-22C1/W aus Bild 4.6 bei einer vorgegebenen Temperatur der notwendige Druck für den Beginn der Reflexion roten Lichtes vorhergesagt werden. Dieser Druckwert liegt innerhalb des in Bild 4.6 gekennzeichneten Bereichs, in welchem eine Zunahme des Volumens mit dem Druck ermittelt wurde. Dies entspricht der in der Literatur getroffenen Aussage, dass im Phasenübergangsbereich der cholesterischen zur smektischen Phase mit zunehmendem Druck eine Vergrößerung der Ganghöhe der Flüssigkristalle und damit eine Rotverschiebung vorliegen kann.

Mit den in dieser Arbeit eingesetzten thermochromen Flüssigkristallen lassen sich Temperaturfelder bei Drücken bis zu 700 MPa visualisieren, sofern dann eine Mindesttemperatur von 50 °C besteht, vergleiche Bild 4.2. Bei Raumtemperatur kann die entwickelte Temperaturmesstechnik noch bis zu etwa 400 MPa eingesetzt werden. Um in dem für die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln relevanten Temperaturbereich das Verfahren der HP-PIT bei Drücken über 400 MPa anwenden zu können, wären Flüssigkristallmischungen mit einer geringeren Starttemperatur als -30 °C erforderlich. Solche Flüssigkristalltypen lassen sich herstellen, jedoch erfordert deren Nachteil einer zeitlich begrenzten chemischen Stabilität weitergehende Untersuchungen.

Eine subjektive Bewertung der Reflexionsfarben lässt sich bei beginnender Reflexion von grünem und rotem Licht am sichersten vornehmen. Die vergleichsmäßig weiten Wellenlängenbereiche roten und blauen Lichtes erschweren eine subjektive Abgrenzung blauen Lichts zu kürzeren Wellenlängen und roten Lichts zu längeren Wellenlängen. Auch mittels der digitalen Auswertemethode können Wellenlängen unterhalb 470 nm und oberhalb 600 nm nach Bild 3.12 nicht mehr aufgelöst werden. Der somit auf 130 nm beschränkte nutzbare Wellenlängenbereich umfasst jedoch noch alle Farben von Blau, Grün, Gelb und Rot.

Im Falle von Flüssigkristallen geringer Bandweite lässt sich nach Bild 4.9 eine dem Referenztemperatur-Sensor gleiche Temperaturlösung von 0,1 K erzielen. Dieser Wert entspricht einer mittleren Änderung des Hue-Wertes von ca. 26 bei einer maximalen Standardabweichung von 5,9, vergleiche dazu Bild 3.12. Die Genauigkeit der Temperaturmessung hängt ganz wesentlich von der jeweils vorliegenden Wellenlänge maximaler Lichtreflexion ab. Mit zunehmender Wellenlänge bzw. abnehmendem Hue-Wert

nimmt die Messunsicherheit zu, wie dies der Zusammenhang zwischen dem Hue-Wert und der Standardabweichung der Wiederholmessungen aus Bild 3.12 verdeutlicht. Um eine Aussage hinsichtlich der Messgenauigkeit treffen zu können, bedarf es einer statistischen Absicherung der Kalibrierkurven aus Bild 4.9.

In der verwendeten Versuchsanordnung kann für den Fall randnaher Flüssigkristallpartikel ein von 0 ° abweichender mittlerer Beobachtungswinkel von maximal 1,9 ° auftreten. Dies entspricht nach Bild 2.14 einer Wellenlängenänderung von 0,9 nm, was nach Bild 3.12 wiederum einer wellenlängenabhängigen Variation des Hue-Wertes von bis zu 2,7 entspricht. Die Unsicherheit in der Temperaturmessung durch den Einfluss des Beobachtungswinkels kann demnach unter ungünstigen Bedingungen in der Größenordnung der Standardabweichung des optischen Systems bei Digitalisierung monochromatischen Lichts liegen. Berücksichtigung sollte der Einfluss des Beobachtungswinkels bei Betrachtung randnaher Gebiete und Wellenlängen nahe 600 nm finden. Im Rahmen der Experimente der vorliegenden Arbeit war solch ein Grenzfall nicht gegeben und blieb deshalb unberücksichtigt.

Das Verfahren der HP-PIT konnte in seiner Eignung für saure und basische Umgebungsmedien bestätigt werden. Lediglich für den Fall langer Einwirkzeiten saurer Substanzen von 24 h ergab sich eine Beeinträchtigung der Farbintensität des reflektierten Lichtes. Die Visualisierung von Temperaturfeldern unter diesen Gegebenheiten machen weitergehende Untersuchungen erforderlich.

## **4.2 In-situ-Beobachtungen *thermofluiddynamischer Hochdruckprozesse – Ergebnisse und Diskussion***

### **4.2.1 Strömungs- und Temperaturfelder**

#### **4.2.1.1 Theoretische Überlegungen**

Stellt in einem System die Dichte eine zeitlich veränderliche Größe dar, beispielsweise infolge einer Druckänderung, so muss innerhalb des Systems zumindest eine Geschwindigkeitskomponente ungleich Null sein. Diesen Sachverhalt drückt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad (4.2)$$

aus. Darin bezeichnet  $\rho$  die Dichte und  $u_i$  die Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Ortskoordinate  $x_i$ . Demzufolge verursacht eine Druckänderung also stets zumindest eine erzwungene Konvektion.

Sind die geometrischen Verhältnisse, die zeitliche Änderung des Druckes und die isotherme Kompressibilität der Flüssigkeit bekannt, so lässt sich daraus eine charakteristische Geschwindigkeit bestimmen. Die Masse in einem abgeschlossenen Hochdrucksystem bleibt konstant, weshalb für die zeitliche Änderung der Masse

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{d\rho}{d\tau} \cdot V + \rho \cdot \frac{dV}{d\tau} = 0 \quad (4.3)$$

gelten muss. Für das innerhalb eines Zeitintervalls  $d\tau$  über eine charakteristische Querschnittsfläche  $A_c$  fließende Volumen  $dV$  besteht der Zusammenhang

$$\frac{dV}{d\tau} = -A_c \cdot u_c \quad (4.4)$$

Aus Gl. (4.3) und (4.4) folgt für die charakteristische mittlere Geschwindigkeit  $u_c$

$$u_c = \frac{\partial \rho}{\partial \tau} \cdot \frac{V}{\rho \cdot A_c} \quad (4.5)$$

Weiterhin lässt sich bei homogener Prozessführung die zeitliche Änderung der Dichte in Form von

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = \frac{\partial \rho}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial \tau} \quad (4.6)$$

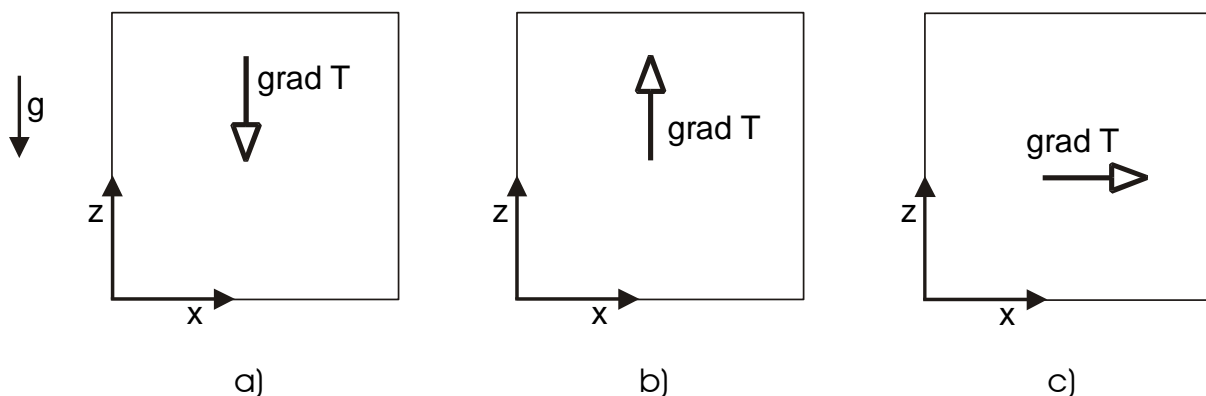
formulieren. Unter Verwendung der isothermen Kompressibilität  $\beta_T$  erhält man schließlich den Zusammenhang

$$u_c = \frac{V}{A_c} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \tau} \cdot \beta_T \quad (4.7)$$

Im Falle einer isothermen Kompression verhält sich die charakteristische Geschwindigkeit  $u_c$  also direkt proportional zur zeitlichen Druckänderung und isothermen Kompressibilität des

Fluids. Das Volumen  $V$  bezieht sich auf das gesamte Ausgangsvolumen vor der Druckänderung. Für die Kompression von Fluiden in einem einfachen Rohr bei gleichbleibender zeitlicher Änderung des Druckes bedeutet Gl. (4.7), dass sich  $u_c$  proportional zur Rohrlänge  $l = V/A$  verhalten muss. In der Versuchsanordnung der vorliegenden Arbeit wird die Querschnittsfläche der Sichtzelle als charakteristische Fläche  $A_c$  gewählt.

Bei der Hochdruckbeaufschlagung flüssiger Substanzen kann neben einer erzwungenen Konvektion weiterhin auch thermische Konvektion entstehen. Eine Druckänderung verursacht in jedem Fall eine Erhöhung bzw. Verringerung der Temperatur, wie dies bereits Kapitel 2.2.1 darlegt. Temperaturgradienten entstehen in den hochdruckbehandelten Substanzen zwangsläufig dadurch, dass ein thermischer Ausgleich durch die diathermen (realen) Systemgrenzen mit der Umgebung stattfindet. Hinsichtlich der Entstehung einer thermischen Konvektion sind die drei in Bild 4.10 dargestellten Konfigurationen zu unterscheiden.



**Bild 4.10** Konfigurationen zur Entstehung thermischer Konvektion

Im ersten Fall a) muss sich in Fluiden eine isotherme stabile Dichteschichtung ohne thermische Konvektion ausbilden, weil die Dichte im Allgemeinen eine streng monoton fallende Funktion der Temperatur darstellt. Die einzige Ausnahme bildet Wasser mit einem Dichtemaximum bei etwa 4 °C bezüglich Normaldruck. Bei höheren Drücken verschiebt sich das Dichtemaximum von Wasser zu tieferen Temperaturen [Bridgman 1931].

In der Konfiguration b) kann sich die Existenz eines Temperaturgradienten als nicht ausreichend für das Auslösen einer Konvektionsströmung erweisen. Bei freien Konvektionsströmungen, in denen Wärmeleitung, viskose Kräfte und Auftrieb eine Rolle spielen, wird die Rayleigh-Zahl  $Ra$  als Kenngröße herangezogen, deren Gleichung

$$Ra = \frac{g \cdot \alpha \cdot \Delta T \cdot L^3}{\nu \cdot a} \quad (4.8)$$

lautet. Eine thermische Konvektion wird bei Überschreitung einer kritischen Rayleigh-Zahl  $Ra_c$  auftreten. Im Falle zweier horizontal angeordneter Platten, von denen die untere erwärmt und die obere gekühlt wird, beträgt diese etwa 1700.

Anhand der Gesetze der Hydrostatik lässt sich zeigen, dass bei Existenz eines horizontalen Temperaturgradienten (Konfiguration c) zwangsläufig eine Konvektion einsetzen muss. Nach den Grundgleichungen der Hydrostatik gilt

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\rho \cdot g \quad (4.9)$$

für die Druckverteilung in negativer z-Richtung der Gravitationsbeschleunigung sowie

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (4.10)$$

in orthogonaler x-Richtung dazu.

Als Feldgröße muss die Druckverteilung die Integrabilitätsbedingung

$$\frac{\partial^2 p}{\partial z \partial x} = \frac{\partial^2 p}{\partial x \partial z} \quad (4.11)$$

erfüllen. Betrachtet man den Fall einer vertikalen Temperaturverteilung, also  $T = T(z)$  und damit auch  $\rho = \rho(z)$ , so erfüllen die Gleichungen (4.9) und (4.10) diese Bedingung. Das System kann sich im statischen Gleichgewicht befinden. Dagegen ist dies in einer Konfiguration mit  $T = T(x)$  und somit auch  $\rho = \rho(x)$  nicht gegeben. Nach Differenzieren gemäss Gl. (4.11) erhält man auf der linken Seite einen Term ungleich Null, auf der rechten Seite hingegen Null. In einer fließfähigen Matrix mit einem Temperaturgradienten in senkrechter Richtung zu  $\vec{g}$  kann demnach kein statisches Gleichgewicht vorliegen und eine thermische Konvektion muss zwangsläufig einsetzen.

In zylindrischen, stehenden Hochdruckbehältern findet nach einer Druckänderung ein Temperatúrausgleich durch die Behälterwände mit der Umgebung statt. Der Wärmetransport durch die Stirnflächen ist aufgrund des geringen Anteils dieser an der Gesamtfläche

vergleichsweise gering. Temperaturgradienten treten demnach insbesondere in radialer Richtung bezüglich der Zylinderlängsachse auf, wodurch thermische Konvektion entsteht.

Aus den theoretischen Betrachtungen lassen sich folgende wichtige Aussagen zu den thermofluidynamischen Vorgängen in Flüssigkeiten bei der Hochdruckbehandlung treffen:

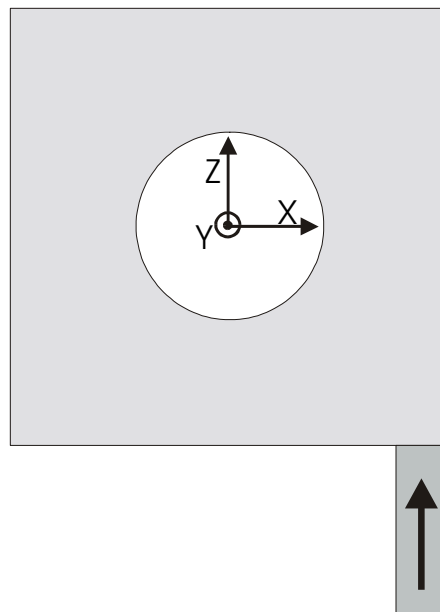
bei fließfähigen Lebensmitteln ohne Fließgrenze wird eine Druckänderung stets eine

- **Erzwungene Konvektion**
- **Inhomogene Temperaturverteilung**
- **Thermische Konvektion**

verursachen. Die Validierung dieser Aussagen erfolgt anhand der experimentellen Untersuchungen im folgenden Kapitel.

#### 4.2.1.2 Experimentelle Ergebnisse

Die in diesem Kapitel dargestellten Beobachtungen und Messungen der Temperatur- und Bewegungsfelder beziehen sich auf die einsehbare Querschnittsfläche der Sichtzelle mit einem Durchmesser von 6 mm. In Ergänzung zu den Darstellungen aus Kapitel 3.1 (Bilder 3.2 und 3.3) verdeutlicht Bild 4.11 die maßstabsgerechten Verhältnisse von Zellinnenvolumen, sichtbarem Feld und Innendurchmesser der zuführenden Hochdruckleitung.



**Bild 4.11** Schnitt durch die Sichtzelle, maßstabsgerechte Schematik



Zur Analyse einzelner Momentaufnahmen eines Prozesses der Hochdruckbeaufschlagung wurde destilliertes Wasser mit der in Bild 4.12 dargestellten Druckrampe komprimiert. Die Ausgangstemperatur betrug dabei 56 °C. Die Druckerhöhung mit einer nahezu konstanten Druckrate von 1150 MPa/ min erfolgte über eine Zeit von 12 s bis zu einem Maximaldruck von etwa 230 MPa. Dem Druckaufbau schließt sich eine Haltephase an, in welcher der Druck nach Bild 4.12 geringfügig abnimmt. Dies lässt sich auf die mit der Wärmeabfuhr aus der Zelle verbundene Dichtezunahme zurückführen. Unter Anwendung der Verfahren der PIV und HP-PIT erfolgte eine Auswertung der in Bild 4.12 gekennzeichneten drei Momentaufnahmen.

Die erste analysierte Aufnahme liegt innerhalb der Druckaufbauphase. Nach Bild 4.13 (1) besteht dabei eine Konvektion mit vergleichsweise hohen Geschwindigkeiten zwischen 1,6 und 2,4 mm/ s. Die vertikale Geschwindigkeitskomponente überwiegt deutlich. Insbesondere im unteren Bildbereich lässt sich ein nach links gerichteter geringer horizontaler Geschwindigkeitsanteil erkennen. Die Ursache dafür besteht vermutlich in dem während der Druckaufbauphase einfließenden Massenstrom aus dem zuführenden Rohr (Bild 4.11) auf der rechten Seite. Die dominierende Geschwindigkeitskomponente in positiver z-Richtung lässt aufgrund der Kontinuitätsbedingung auf eine entgegengerichtete Bewegung außerhalb des einsehbaren Bereichs schließen. Im Vergleich zu den beiden anderen Momentaufnahmen aus Bild 4.13 finden sich in der ersten Aufnahme hohe Geschwindigkeitsgradienten. Dies deutet auf die mögliche Existenz von Wirbeln mit einem Geschwindigkeitsanteil in y-Richtung hin. Das entsprechende Temperaturfeld aus Bild 4.14 (1) weist eine nahezu homogene Verteilung bei 60,8 °C auf.



**Bild 4.12** Zeitlicher Druckverlauf in Wasser bei einer Ausgangstemperatur von 56 °C mit Kennzeichnung der drei analysierten Momentaufnahmen

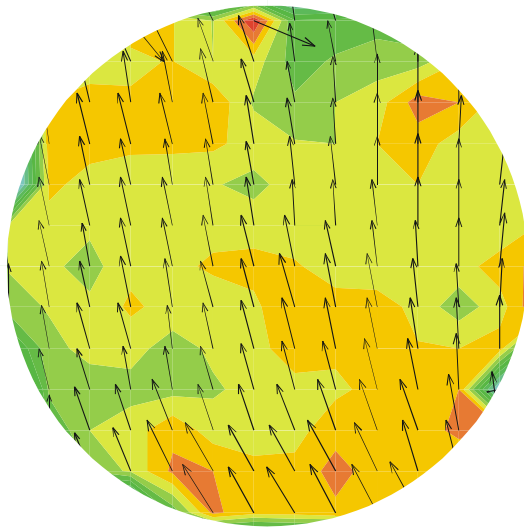
Ausgehend von einer Anfangstemperatur von 56 °C und einer Druckzunahme von 200 MPa beträgt die adiabate Temperaturerhöhung nach Bild 2.9 etwa 8 °C. Demzufolge müsste eine Temperatur von näherungsweise 64 °C zum Zeitpunkt der Aufnahme 1 vorliegen. Die Ursache für die deutlich niedrigere gemessene Temperatur in der Behältermitte liegt in dem Einströmen kälterer Flüssigkeit aus der zuführenden Rohrleitung während der Druckbeaufschlagung; aufgrund der großen Fläche der Rohrwände der Hochdruckleitung im Verhältnis zu deren Innenquerschnitt kann die Wärme besser abgeleitet werden als in der Sichtzelle. Aber auch an den Wänden der Sichtzelle findet bereits in der Druckaufbauphase ein Wärmeübergang statt, wodurch die Temperatur abnimmt.

In der Momentaufnahme unmittelbar nach der Druckaufbauphase, Bild 4.13 (2), hat die Konvektion gegenüber der ersten Aufnahme deutlich abgenommen. Während die Geschwindigkeit im unteren rechten Bildbereich noch bis zu 2 mm/ s beträgt, nimmt diese im oberen Bereich mit < 0,4 mm/ s deutlich geringere Werte an. Der Grund für die vergleichsweise starke Fluidbewegung im unteren Bereich liegt in der Massenträgheit der Flüssigkeit, die auch etwa 1 s nach der Kompressionsphase noch zum tragen kommt. Gegenüber der ersten Aufnahme hat der Bewegungsanteil in negativer x-Richtung zugenommen und in positiver z-Richtung abgenommen. Die aufgrund lokaler Geschwindigkeitsgradienten vermuteten Wirbel während der Druckerhöhungsphase treten in der zweiten Momentaufnahme unmittelbar nach Ende der Kompression nicht mehr auf.

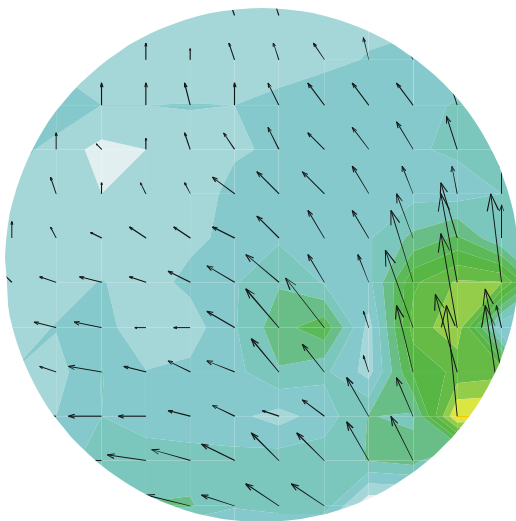
Die in Bild 4.14 (2) dargestellte Temperaturverteilung der zweiten Momentaufnahme weist Bereiche zwischen 65,7 und 66,1 °C auf. Im Gegensatz zum Geschwindigkeitsfeld lässt das Temperaturfeld keine kohärenten Strukturen erkennen. Die mittlere Temperatur unmittelbar nach der Kompression liegt etwa 5 °C über derjenigen während der Kompression in der ersten Aufnahme. Dies kann nicht allein durch die weitere Druckerhöhung um ca. 50 MPa erklärt werden. Vielmehr deutet dies darauf hin, dass innerhalb des sichtbaren Bereichs des Zellinneren in der Kompressionsphase das Einströmen des kälteren Fluids aus der Hochdruckleitung beobachtet wird. Nach der Kompression findet ein Temperatúrausgleich mit den dezentralen wärmeren Bereichen statt.

Die dritte Momentaufnahme erfolgte 12 s nach dem Ende der Kompression. Dabei liegt nach Bild 4.13 (3) eine nahezu einheitliche Vertikalströmung mit Geschwindigkeiten von 0,6 bis 0,8 mm/ s vor. Im Vergleich zu dem Konvektionsfeld der zweiten Aufnahme hat sich die Bewegung im oberen Bereich erhöht und in den darunter liegenden Zonen verlangsamt. Die entsprechende Temperaturverteilung aus Bild 4.14 (3) lässt eine sich vom oberen Bildrand bis etwa zur Bildmitte erstreckende Temperaturschichtung erkennen. Demnach liegt in diesem Bereich eine stabile Dichteschichtung vor. Im Gegensatz dazu besteht im unteren Bereich eine instabile Temperaturschichtung, die möglicherweise für die Bildung freier Konvektion ausreicht.

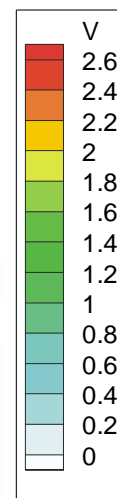
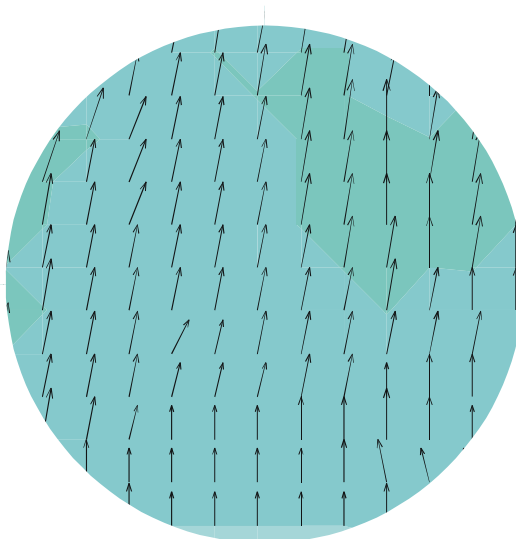
1)



2)

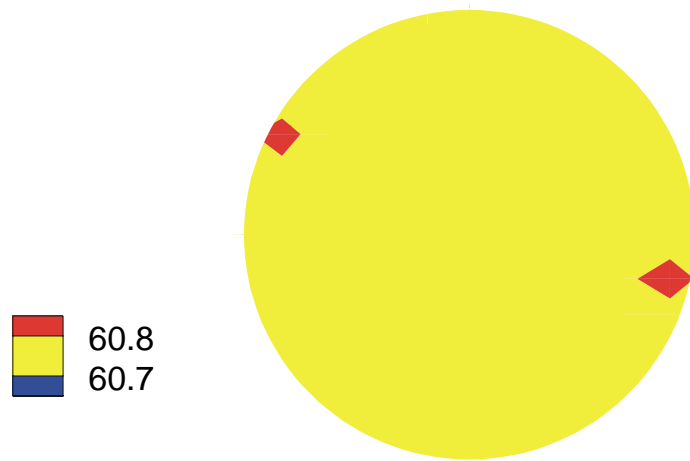


3)

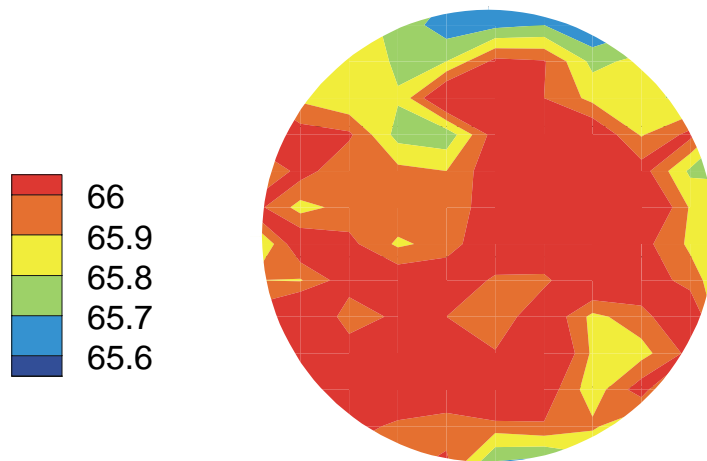


**Bild 4.13** Geschwindigkeitsfelder in Wasser zu den in Bild 4.12 gekennzeichneten drei Momentaufnahmen, Geschwindigkeit  $v$  in mm/s

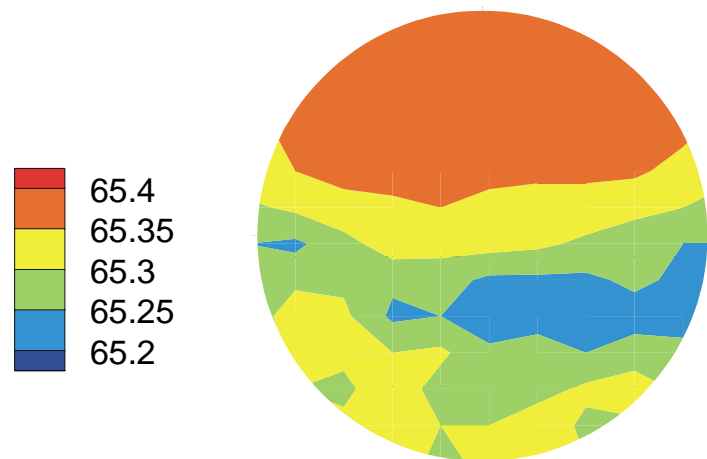
1)



2)



3)



**Bild 4.14** Temperaturverteilung in Wasser zu den in Bild 4.12 gekennzeichneten drei Momentaufnahmen, Temperatur in °C

Ein sicheres Indiz für das Vorliegen thermischer Konvektion zeigt sich jedoch in den horizontalen Temperaturgradienten in der Sichtfeldmitte.

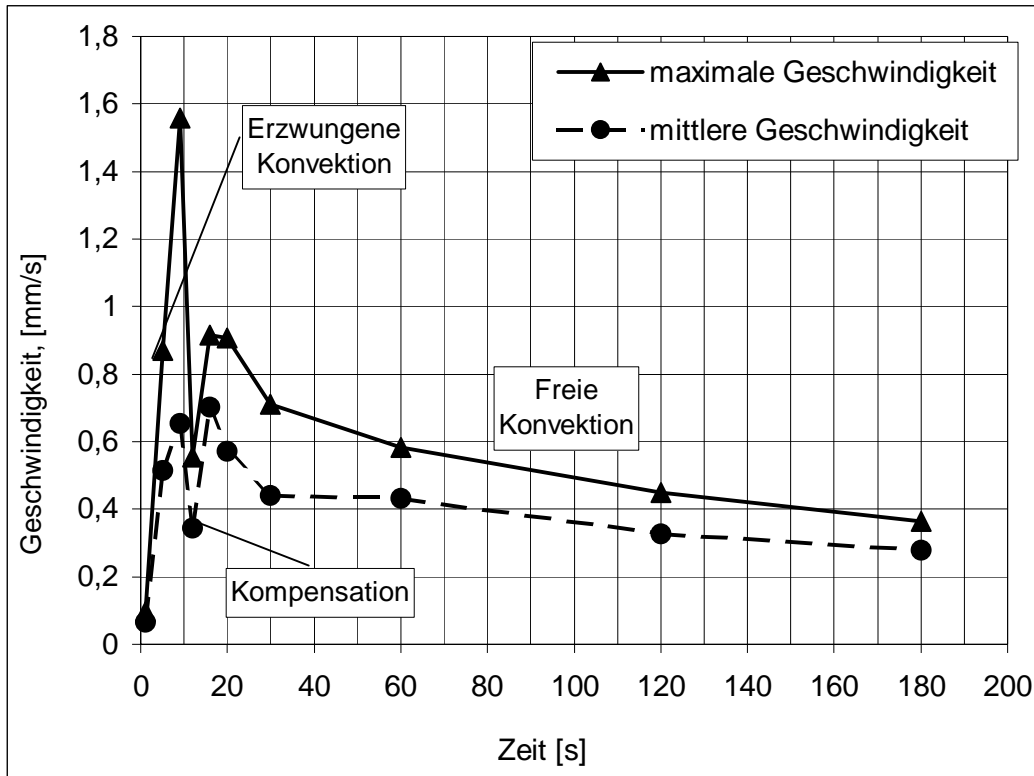
Das mittlere Temperaturniveau der dritten Aufnahme liegt ca.  $0,6\text{ °C}$  unterhalb desjenigen der zweiten Aufnahme. Damit beträgt die mittlere zeitliche Temperaturabnahme in der Zellenmitte unmittelbar nach der Kompression etwa  $1\text{ K}$  in  $19\text{ s}$ .

Anhand der analysierten Momentaufnahmen konnten die folgenden Erkenntnisse hinsichtlich der thermofluidodynamischen Prozesse bei der Hochdruckbehandlung gewonnen werden: während der Kompressionsphase dominieren die durch erzwungene Konvektion verursachten Fluidbewegungen. Temperaturgradienten führen in der anschließenden Haltephase zur Entstehung freier Konvektion. Damit sind die theoretischen Aussagen aus Kapitel 4.2.1.1 experimentell bestätigt.

Diese Beobachtungen spiegeln sich auch in den zeitlichen Verläufen der mittleren und maximalen Strömungsgeschwindigkeit in der Kompressions- und Haltephase einer weiteren Versuchsreihe wieder. Dazu wurde destilliertes Wasser bei  $22\text{ °C}$  in  $9\text{ s}$  auf einen Druck von  $150\text{ MPa}$  komprimiert. Beide ermittelte Geschwindigkeitsgrößen weisen nach Bild 4.15 den gleichen charakteristischen Verlauf über der Zeit auf. In der Phase der Druckerhöhung bewirkt die erzwungene Konvektion eine starke Zunahme der Bewegung. Dabei liegt die maximale Geschwindigkeit etwa um das 2,5-fache höher als die mittlere Geschwindigkeit, was auf die Existenz vergleichsweise hoher Geschwindigkeitsgradienten schließen lässt. Als mögliche Ursachen dieser Gradienten kommen sowohl der im Beobachtungsfeld erkennbare Freistrahle des in die Zelle strömenden Fluids, als auch eine ausgeprägte Dreidimensionalität der Konvektion in Form von Wirbeln in Frage.

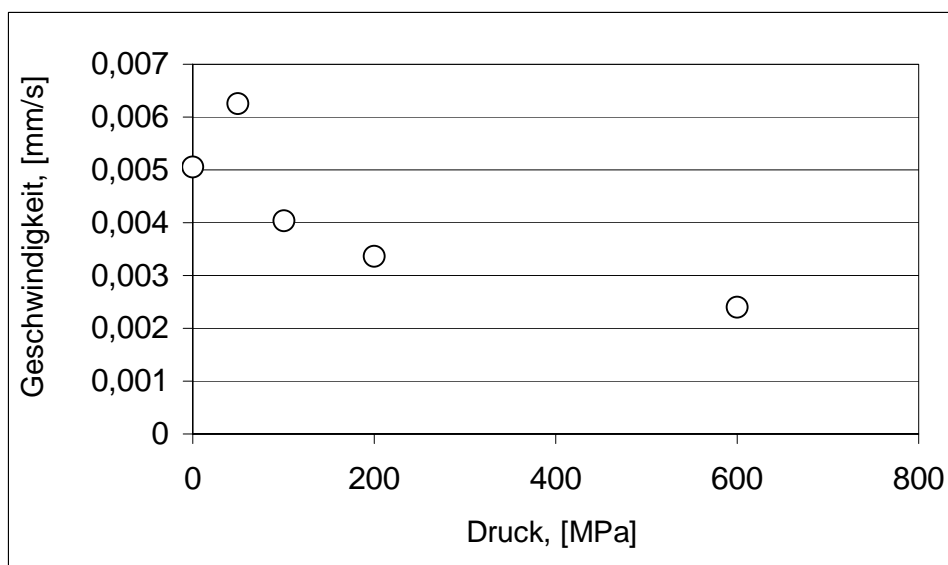
Ein deutlicher Abfall der Geschwindigkeit zeigt sich zu Beginn der Haltephase. In dieser sog. Kompensationsphase dominieren die Trägheitskräfte des Fluids. Denn Temperaturgradienten formieren sich erst im weiteren zeitlichen Verlauf, was eine erneute Zunahme der Geschwindigkeit verursacht. Bild 4.15 veranschaulicht weiterhin, dass die freie Konvektion in der Haltephase, selbst in so kleinen Volumina wie dem der Sichtzelle, nur langsam abklingt. So verringert sich die mittlere Geschwindigkeit innerhalb eines Zeitintervalls von  $145\text{ s}$  um nur  $37\%$  gegenüber der Anfangsgeschwindigkeit der Haltephase. In dieser Phase thermischen Ausgleichs findet eine zunehmende Gleichverteilung der Geschwindigkeit statt, wie dies die Angleichung der maximalen und mittleren Geschwindigkeit im zeitlichen Verlauf erkennen lässt.

Die bei diesen Untersuchungen experimentell ermittelten Geschwindigkeiten liegen im Bereich von  $0,2$  bis  $2,5\text{ mm/s}$ . Bei derart geringen Geschwindigkeiten muss die Bewegung der Flüssigkristallpartikel aufgrund von Auftriebskräften in der umgebenden Matrix unter Umständen mitberücksichtigt werden.



**Bild 4.15** Mittlere und maximale Geschwindigkeit in der Druckaufbau- und Haltephase

Bild 4.16 stellt die mittleren Sedimentationsgeschwindigkeiten von verkapselten Flüssigkristallen in isothermer (22,7 °C) wässriger Matrix bei Drücken bis zu 600 MPa dar. Die Werte beziehen sich auf einen Beobachtungszeitraum von 200 s und jeweils zehn Wiederholmessungen. Die auf diese Art bestimmten mittleren Geschwindigkeiten betragen zwischen 0,002 und 0,006 mm/ s.



**Bild 4.16** Gemittelte Sedimentationsgeschwindigkeit von Flüssigkristallpartikeln über ein Zeitintervall von 200 s, Flüssigkristalltyp S-40

Im Vergleich zu den gemessenen hydrodynamischen Geschwindigkeiten der Hochdruckprozesse liegen die durch Auftriebskräfte verursachten Geschwindigkeiten zwei bis drei Größenordnungen geringer. Demnach beeinflussen Auftriebskräfte die Partikelbewegung in wässriger Matrix nur geringfügig und lassen sich in der vorliegenden Arbeit vernachlässigen.

Die Viskosität beeinflusst fluiddynamische Vorgänge und somit auch thermische Ausgleichsprozesse maßgeblich. Anhand der im folgenden dargelegten Untersuchung werden die hydrodynamischen Abläufe in niedrigviskoser Flüssigkeit (Wasser) denjenigen in höherviskoser Flüssigkeit (50%-ige Zuckerlösung) gegenübergestellt. Bei Raumtemperatur liegt die Viskosität der verwendeten Zuckerlösung um den Faktor 16 (bei 0,1 MPa) bis 30 (bei 530 MPa) höher als diejenige von Wasser, vergleiche dazu Bilder 2.8 und 3.15.

Um darüber hinaus den Einfluss der zeitlichen Änderung des Druckes zu studieren, wurden die Druckaufbau- und Druckabbauraten in jeweils drei Stufen variiert. Im Falle von Wasser betragen diese 120, 590 und 1170 MPa/ min und bei der Zuckerlösung 140, 680 und 960 MPa/ min. Der Maximaldruck der Druckbeaufschlagung lag in allen dargestellten Fällen bei 530 MPa mit einer Haltezeit von 300 s und einer Anfangstemperatur von 22 °C. Die charakteristische fluiddynamische Zeit  $\tau_{fd}$ , vergleiche Kapitel 2.3, wird als Bezugsgröße zur Entdimensionierung der jeweiligen Prozesszeit der Druckaufbau-, Druckabbau- und Haltephase herangezogen. Die so erhaltene dimensionslose Zeit kennzeichnet nach Gl. (2.16) das Verhältnis

$$\frac{\tau}{\tau_{fd}} = \frac{\text{Diffusive Impulsströme}}{\text{Konvektive Impulsströme}} \quad (4.12)$$

Die zur Berechnung von  $\tau_{fd}$  notwendigen Viskositätswerte entstammen den Daten zu Bild 2.8 für Wasser bzw. Bild 3.15 für die Zuckerlösung. Mangels an verfügbaren Viskositätsdaten in dem Temperaturbereich zwischen 20 und 40 °C beziehen sich die Werte zur Ermittlung von  $\tau_{fd}$  auf 20 °C.

Die Geschwindigkeitsverläufe in Abhängigkeit der dimensionslosen Zeiten illustrieren Bild 4.17 für destilliertes Wasser und Bild 4.18 für die 50%-ige Zuckerlösung. Danach erhöht sich in Wasser die Konvektionsgeschwindigkeit in der Druckaufbauphase mit zunehmender Druckrate. Bei einer dimensionslosen Zeit  $\tau / \tau_{fd} \approx 0,25$  beträgt diese bei 120 MPa/ min etwa 0,5 mm/ s, dagegen bei 590 MP/ min etwa 0,9 mm/ s. Auch bei kürzeren Prozesszeiten findet sich dieser Zusammenhang zwischen den mittleren Geschwindigkeiten bei den Druckraten von 590 und 1170 MPa/ min. Die nach Gl. (4.7) bestehende Proportionalität zwischen der Druckrate und der mittleren charakteristischen Geschwindigkeit zeigen

teilweise auch die Experimente. Sichere Aussagen lassen sich diesbezüglich jedoch nicht treffen, weil u. U. lediglich ein für den Mittelwert der Gesamtströmung nicht repräsentativer Ausschnitt des Bewegungsfeldes betrachtet wird.

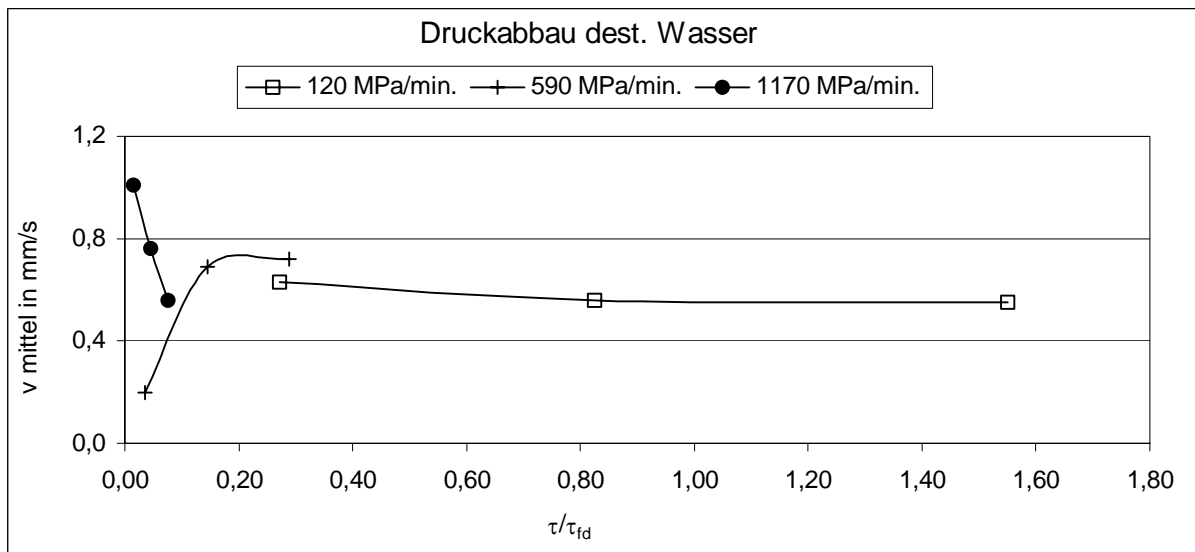
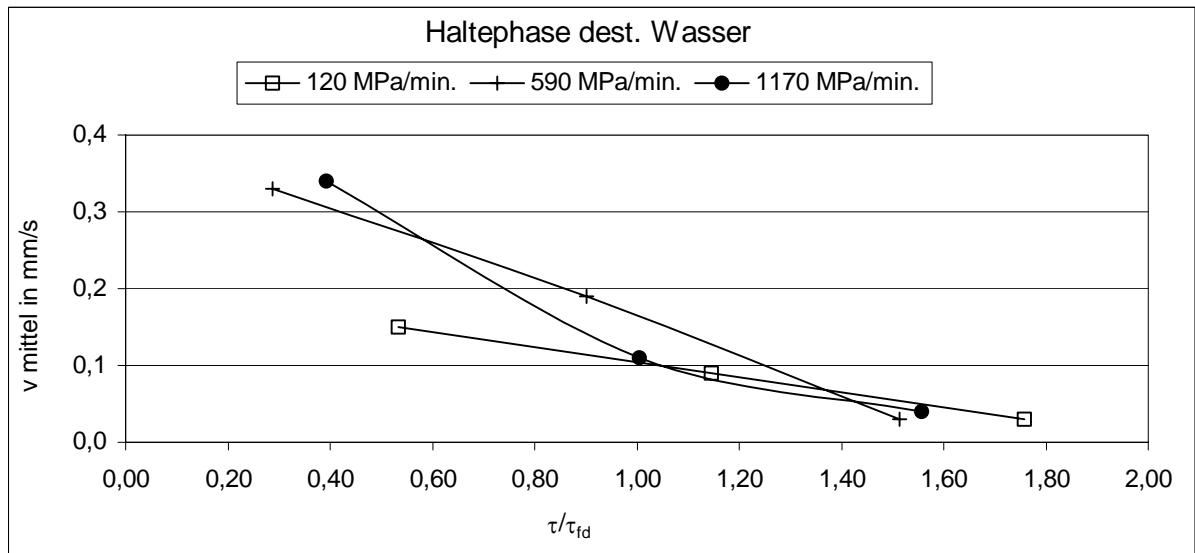
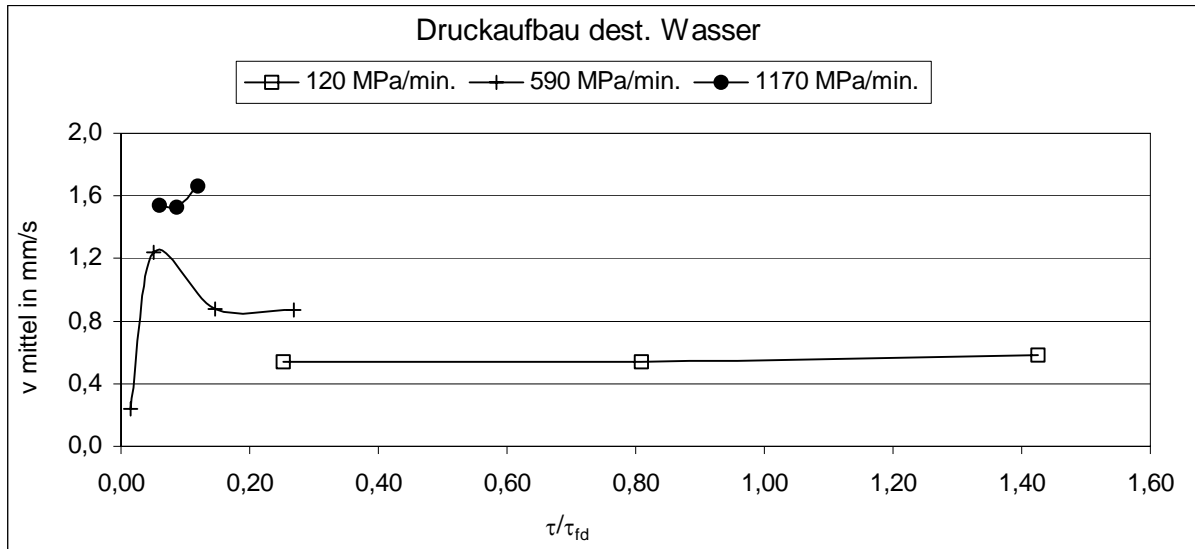
Der Verlauf für 590 MPa/ min verdeutlicht, dass für gegen Null gehende Prozesszeiten die Rand-Bedingung einer Bewegungslosigkeit angenähert wird. Eine im Vergleich zur charakteristischen Zeit längere Prozesszeit ergibt sich nur bei einer Druckrate von 120 MPa/ min. Der nahezu konstante Verlauf der mittleren Geschwindigkeit dieser Druckrate lässt darauf schließen, dass sich in der Sichtzelle ein stationäres Strömungsprofil ausgebildet hat. Insbesondere im Falle von 590 MPa/ min zeigt sich dies nicht. Die mittlere Geschwindigkeit nimmt mit Beginn der Druckaufbauphase zunächst auf 1,2 mm/ s zu und verlangsamt sich anschließend ab  $\tau/\tau_{fd} \approx 0,15$  auf einen konstanten Wert von ca. 0,9 mm/ s. Eine mögliche Erklärung dieses Verlaufs besteht darin, dass anfangs der Kompression der in die Zelle strömende Freistrahл teilweise in den sichtbaren Bereich eintritt. Anschließend erfassen die Impulsströme auch wandnahe Bereiche, was eine Vergleichmäßigung und damit eine Abnahme der mittleren Geschwindigkeit hervorruft.

Mit Konvektionsgeschwindigkeiten zwischen 0,05 und 0,35 mm/ s liegen diese in der Haltephase deutlich unterhalb derjenigen der Druckaufbauphase. Darüber hinaus zeigen sich die Geschwindigkeitsverläufe weitgehend unabhängig von der vorangegangenen Druckaufbaurrate. Lediglich bei kleinen Prozesszeiten liegen bei höheren Druckraten auch größere Geschwindigkeiten vor. Etwa nach der Hälfte der Haltephase (150 s) entspricht die Prozessdauer der charakteristischen fluiddynamischen Zeit.

Bild 4.16 veranschaulicht weiterhin, dass in der Druckabbauphase für 120 MPa/ min eine nahezu konstante Strömungsgeschwindigkeit vorliegt, wie dies bereits auch in der Phase der Kompression ermittelt wurde. Für eine Druckrate von 590 MPa/ min zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie in der Druckaufbauphase. Ab einem Wert der Bezugsgröße von  $\tau/\tau_{fd} \approx 0,25$  nimmt die mittlere Geschwindigkeit einen konstanten Wert an. Die vergleichsweise stärksten Fluidbewegungen ergeben sich erwartungsgemäß bei 1170 MPa/ min, welche im Gegensatz zur geringeren Druckrate von 590 MPa/ min bereits unmittelbar nach Beginn der Dekompression auftreten und schnell abnehmen.

Die dargelegten Ergebnisse zeigen, dass bei der Hochdruckbehandlung von Wasser in den Phasen der Druckänderung die erzwungene Konvektionsgeschwindigkeit mit der Druckrate zunimmt. Bei 120 und 590 MPa/ min bildet sich innerhalb des Beobachtungsfensters eine Strömung konstanter mittlerer Geschwindigkeit aus. Für die vorliegende Messanordnung ergibt sich dabei für die dimensionslose Zeit ein Wert von ca. 0,25, was einer Prozesszeit von ca. 30 s entspricht.





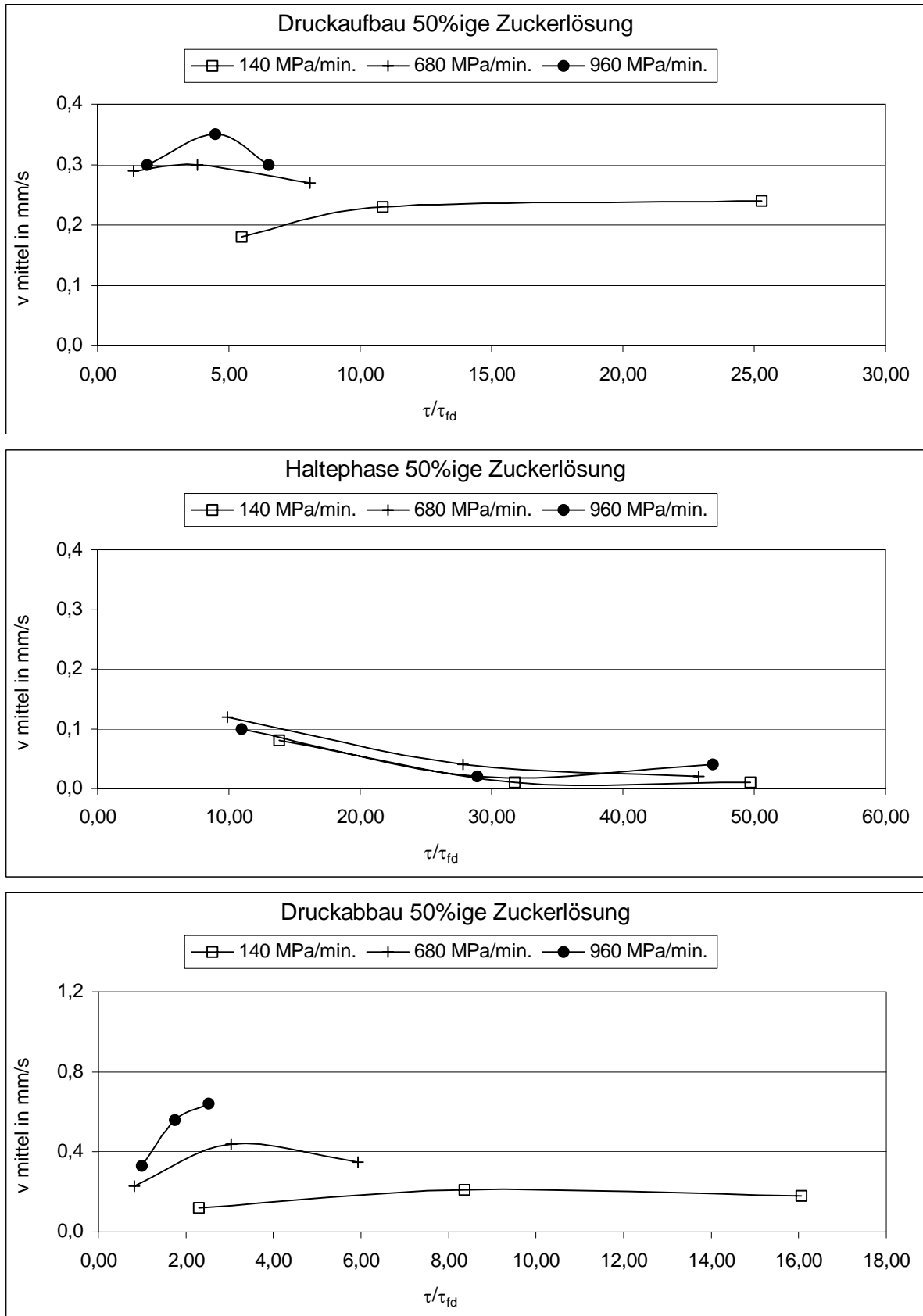
**Bild 4.17** Mittlere Geschwindigkeiten in destilliertem Wasser bei unterschiedlichen Druckraten, Prozesszeit bezogen auf  $\tau_{fd}$

Die thermische Konvektion in der Haltephase wird in dem einsehbaren Bereich nicht durch die Kompressionsrate, sondern durch die Prozesszeit bestimmt. Nach einer Prozesszeit von 300 s ist die freie Konvektion nahezu vollständig abgeklungen.

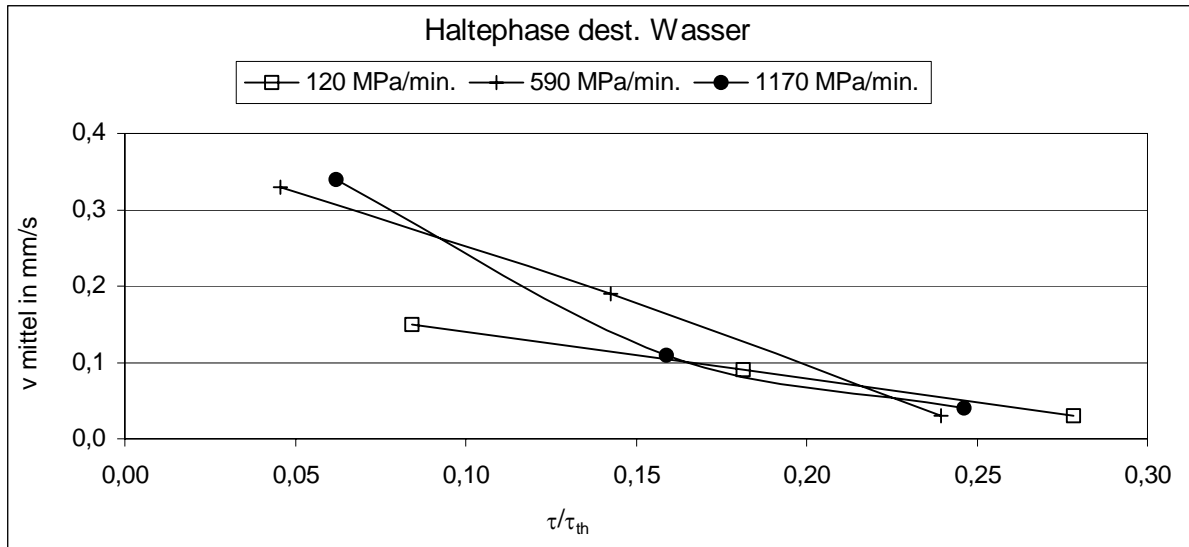
Bezüglich des qualitativen Zusammenhangs zwischen der Druckrate und den mittleren Geschwindigkeiten ergeben sich nach Bild 4.18 für die Zuckerlösung vergleichbare Verhältnisse zu denen in Wasser, die Konvektionsgeschwindigkeiten sind jedoch geringer. Da Wasser und Zuckerlösung eine vergleichbare Kompressibilität besitzen und die angewandten Druckraten in etwa übereinstimmen, muss in der Zuckerlösung eine deutlich stärkere Fluidbewegung außerhalb des visualisierten Bereichs entstehen. Bild 4.18 lässt keine eindeutige Aussage bezüglich der Prozesszeit zu, ab der eine stationäre Konvektion vorliegt.

Die mittlere Konvektionsgeschwindigkeit in der Haltephase zeigt sich nach Bild 4.18 unabhängig von der Druckrate, wie dies bereits für den Fall von Wasser bei größeren Prozesszeiten ermittelt wurde. Da die druckinduzierte Temperaturerhöhung in Wasser und Zuckerlösung vergleichbare Werte annehmen, lässt sich die geringere mittlere Geschwindigkeit auf die höhere Viskosität der Zuckerlösung zurückführen. Die diffusiven Impulsströme nehmen relativ zu den konvektiven Impulsströme zu, was die größeren Werte für  $\tau / \tau_{fd}$  zeigen. Nach einer Abnahme der Geschwindigkeit in der Haltephase nimmt diese wieder zu. Da sowohl keine Druckänderung mehr stattfindet und sich die Temperaturgradienten mit der Zeit abbauen müssen, besteht keine physikalische Ursache für die Konvektionszunahme. Deshalb verursachen vermutlich Sedimentationskräfte den Wiederanstieg der Partikelbewegung in der Zuckerlösung, die eine höhere Dichte als Wasser besitzt.

Zur Entdimensionierung der Prozesszeit in der Haltephase von Wasser wurde weiterhin die charakteristische thermische Zeit  $\tau_{th}$  herangezogen. Die darin enthaltene Stoffgröße der Temperaturleitfähigkeit bezieht sich auf eine Temperatur von 20 °C (Bild 2.7). Bild 4.19 stellt die Geschwindigkeitsverläufe in Abhängigkeit der dimensionslosen Zeit bei drei unterschiedlichen Druckraten dar. Eine mit der Druckrate zunehmende Bewegung liegt nur bei  $\tau / \tau_{th} < 0,08$  vor. Über den zeitlichen Verlauf nähert sich die mittlere Geschwindigkeit bei  $\tau / \tau_{th} \approx 0,30$  einem Wert nahe Null. Die charakteristische thermische Zeit des thermischen Ausgleichsprozesses in der Haltephase beträgt somit etwa 1000 s. Demgegenüber ergibt sich bei entsprechender Betrachtung eine deutlich geringere charakteristische fluiddynamische Zeit von ca. 170 s in der Haltephase von Wasser.



**Bild 4.18** Mittlere Geschwindigkeiten in 50%-iger Zuckerlösung bei unterschiedlichen Druckraten, Prozesszeit bezogen auf  $\tau_{fd}$



**Bild 4.19** Mittlere Geschwindigkeiten in 50%-iger Zuckerlösung bei unterschiedlichen Druckraten, Prozesszeit bezogen auf  $\tau_{th}$

Tabelle 4.1 führt die nach Gl. (4.7) berechneten charakteristischen mittleren Geschwindigkeiten bei den angewandten Druckraten der dargelegten Messungen an. In Gl. (4.7) wurde das Gesamtvolumen der Anlage (8 ml) für  $V$  und die Querschnittsfläche der Sichtzelle für  $A$  eingesetzt. Die Werte der isothermen Kompressibilität entstammen Bild 2.4.

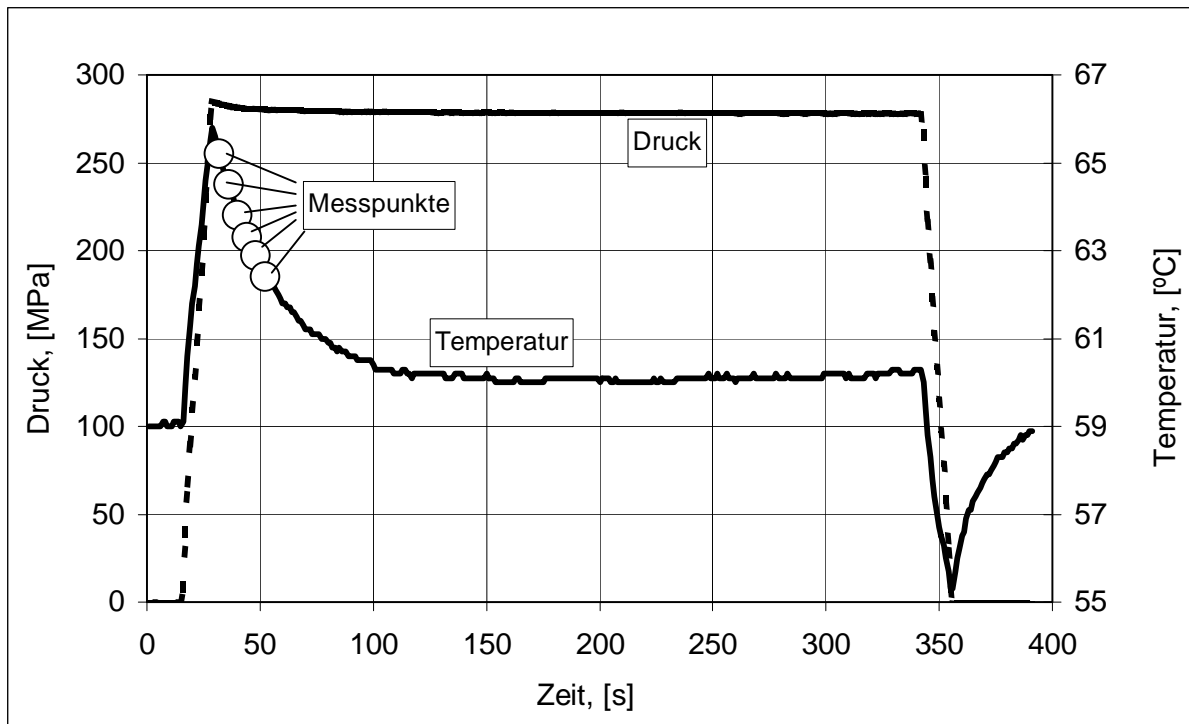
Für den Fall der Druckrate von 120 MPa/ min ergibt sich sowohl für den Druckaufbau als auch für den Druckabbau eine gute Übereinstimmung zwischen dem Rechenwert aus Tabelle 1 und den Messwerten aus Bild 4.16. Dies bestätigt die bereits getroffene Aussage, dass sich bei kleiner Druckrate eine stationäre Konvektion innerhalb der Prozesszeit in der Sichtzelle einstellt.

Bei 590 und 1170 MPa/ min liegen die berechneten Werte höher als die experimentell ermittelten Geschwindigkeiten. Dies lässt darauf schließen, dass bei größeren Druckraten die Bereiche stärkerer Fluidbewegung außerhalb des Sichtfensters liegen.

**Tabelle 4.1** Berechnete charakteristische Geschwindigkeiten  $u_c$  für Wasser bei unterschiedlichen Druckraten

Druckrate	$u_c$ in mm/ s
120 MPa/ min	0,52
590 MPa/ min	2,55
1170 MPa/ min	5,05

Während sich die bisherigen Experimente zu den thermofluidodynamischen Prozessen weitgehend auf die Hydrodynamik beziehen, wird im folgenden der Temperaturengleich während der Haltephase von 50%-iger Zuckerlösung quantitativ analysiert. Den dabei zugrundeliegenden Hochdruckprozess kennzeichnen die Druckrampe sowie der Verlauf der lokal gemessenen Temperatur in der Sichtzelle nach Bild 4.20. Ausgehend von einer homogenen Temperaturverteilung bei 59 °C erfolgte eine Druckbeaufschlagung auf 280 MPa in 15 s. Infolge der Druckbeaufschlagung stieg die lokale Temperatur auf ca. 66 °C. Dies entspricht in etwa der zu erwartenden adiabaten Temperaturerhöhung in Wasser. In der Haltephase weist der Temperaturverlauf innerhalb der ersten 80 s eine Abnahme auf einen konstanten Wert von etwa 60 °C auf. Die zeitliche Darstellung der in der thermischen Ausgleichsphase vorliegenden Temperaturverteilungen wurde mittels der Flüssigkristalle des Typs BM/25C0,7W/S-40 detektiert.



**Bild 4.20** Druck- und Temperaturverlauf bei der Druckbeaufschlagung von 50%-iger Zuckerlösung

Bild 4.21 illustriert die einzelnen Aufnahmen der Temperaturfelder nach 3, 7, 11, 15, 19 bzw. 23 s nach erfolgter Kompression. Die Temperaturdifferenz von blauen (warmen) zu roten (kalten) Bereichen beträgt 1 K. Alle Aufnahmen zeigen eine horizontale Temperaturschichtung mit obenliegenden wärmeren Bereichen. Die Höhe der erkennbaren Schichtung bleibt mit ca. 2 mm in allen Aufnahmen konstant. Weiterhin lässt die zeitliche Abfolge der Bilder eine Aufwärtsbewegung der detektierten Bereiche erkennen. Die

Beobachtungen verdeutlichen, dass eine homogene Abkühlung innerhalb der erkennbaren Gebiete stattfindet. Betrachtet man die Zeit zum Durchlauf der Farben von Blau bis Rot für einen ortfesten Punkt, so lässt sich daraus eine mittlere Abkühlrate von ca. 1 K in 12 s ermitteln.

In der Haltephase der Zuckerlösung dominieren die thermischen Ausgleichsprozesse infolge Wärmeleitung. Ein Indiz dafür zeigt sich in der stabilen Form der Temperaturschichtung über den Betrachtungszeitraum von 20 s. Bei der Versuchsdurchführung konnte dennoch eine sehr geringe Aufwärtsbewegung der Flüssigkristallpartikel beobachtet werden.

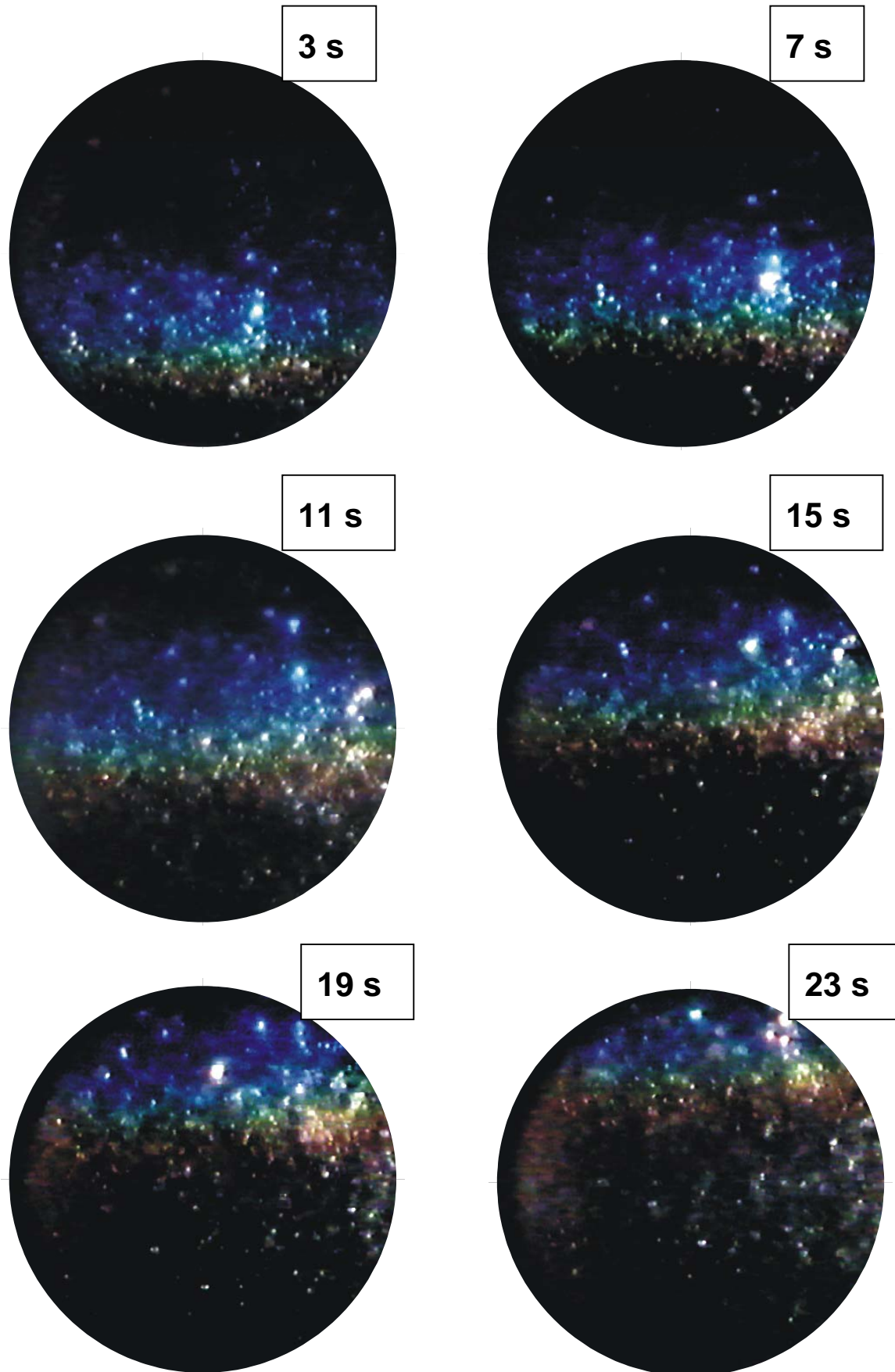
Berechnet man die nach Gl. (4.8) definierte Rayleigh-Zahl, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Stoffwerte  $\alpha$  und  $a$  bezüglich Wasser sowie  $\nu$  bezüglich der Zuckerlösung  $Ra \approx 21$ . Die Ursache für die beobachtete Fluidbewegung bei solch geringen Rayleigh-Zahlen ist auf die Existenz von Temperaturgradienten senkrecht zur Gravitationsbeschleunigung zurückzuführen, sofern keine Auftriebskräfte in der Zuckerlösung bestehen.

#### **4.2.2 Phasenübergänge in Ölen**

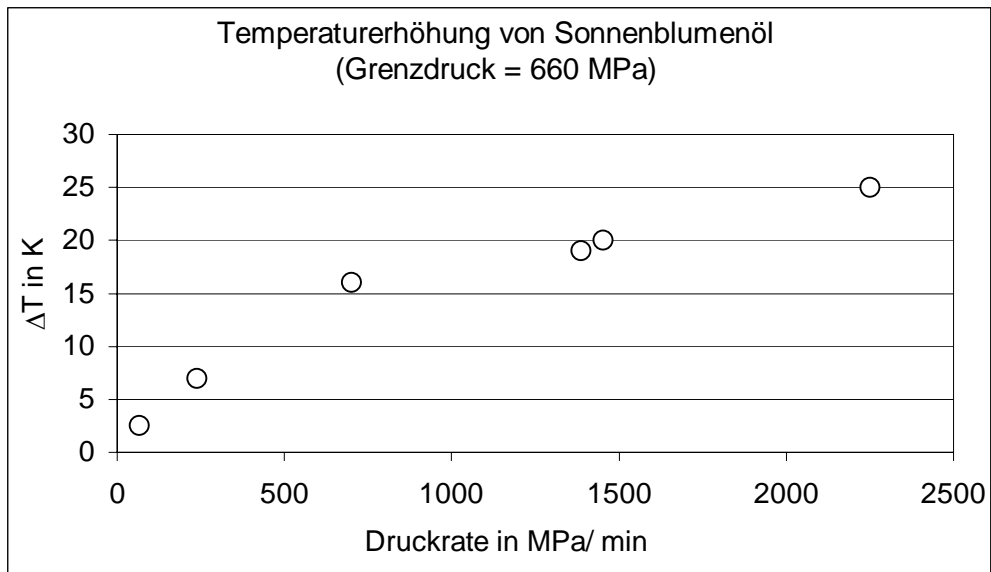
Das Verfahren der PIV zur Strömungsmessung wurde anhand der Substanzen Sonnenblumenöl und Triolein als Mittel zur Untersuchung von Phasenumwandlungen unter Hochdruckeinfluss erprobt. Dem liegt die Arbeitshypothese zugrunde, dass Bewegungen in einer Substanz unmittelbar nach einer Druckänderung nur in fließfähiger Matrix auftreten können. Unberücksichtigt bleibt dabei der mögliche Fall, dass die Viskosität mit dem Druck überproportional ansteigt, wie dies bei der Existenz einer Fließgrenze vorliegt.

Zur Durchführung der Versuche erfolgte zunächst eine Kompression der Flüssigkeiten in größeren Druckstufen, bis unmittelbar nach der Druckänderung keine Bewegung mehr detektierbar war. Als Tracer dienten dazu verkapselte Flüssigkristalle. Nach dem Temperatúrausgleich mit der Umgebung erfolgte eine abschließende Feinabstimmung an die Grenze der Bewegungsfähigkeit mittels kurzzeitiger Druckstöße von bis zu 50 MPa.

Bild 4.22 stellt ausgehend von Raumtemperatur die druckinduzierten Temperaturänderungen von Sonnenblumenöl bei Variation der Druckraten dar. Unter Annahme des adiabaten Grenzfalls im Bereich der maximalen Druckrate von 2300 MPa/min, was einer Kompressionszeit von 15,8 s entspricht, beträgt die adiabate Temperaturzunahme in Sonnenblumenöl 3,8 K/100 MPa. Für Wasser findet man nach Bild 2.9 vergleichbare Werte von 3 K/100 MPa. Die oben beschriebene Anwendung von Druckstößen von 50 MPa führt demnach zu einer maximalen Temperaturänderung von 1,9 K.



**Bild 4.21** Temperaturverteilungen in der thermischen Ausgleichsphase 50%-iger Zuckerlösung

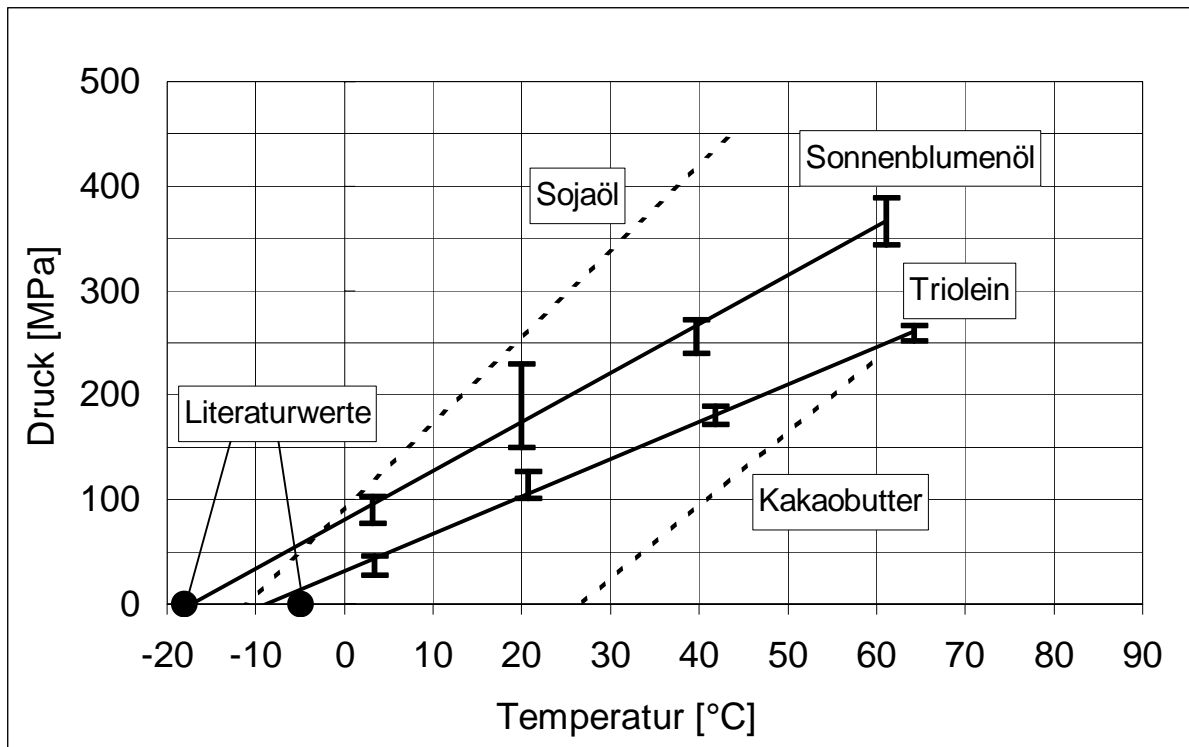


**Bild 4.22** Druckinduzierte Temperaturerhöhung in Sonnenblumenöl bei Variation der Druckrate

Die auf diese Weise ermittelten Druck- und Temperaturwerte bei Beobachtung des Beginns einer Unbeweglichkeit zeigt Bild 4.23 für Sonnenblumenöl und Triolein. Die Messbalken spiegeln die Messunsicherheit bei 10 Wiederholmessungen wieder. Die dargestellten Geraden repräsentieren die lineare Interpolation zwischen den jeweiligen Mittelwerten der Wiederholmessungen. Weiterhin wurde der Trend dieser Geraden bis zu den Literaturwerten [Belitz 1987] bezüglich Normaldrucks extrapoliert.

Sowohl für Sonnenblumenöl als auch für Triolein ergeben sich in guter Näherung lineare Zusammenhänge der vermuteten Phasenübergänge als Funktion des Druckes und der Temperatur. Die Ausgleichsgeraden verlaufen stets durch die Messbalken. Die Messunsicherheit liegt bei Sonnenblumenöl, insbesondere für 20 °C, etwas höher als für Triolein. Da nach Bild 3.16 Sonnenblumenöl sieben verschiedene Fettsäuren enthält, besteht die Ursache für die vergleichsweise hohe Messunsicherheit vermutlich in deren unterschiedlichen Phasenumwandlungsdrücken bei konstanter Temperatur. Die durch die Druckstöße bewirkten Temperaturänderungen in Sonnenblumenöl betragen maximal 1,9 K. Dies entspricht unter Berücksichtigung der Steigung der Phasengrenze von 4,7 MPa/ K für Sonnenblumenöl einer Druckänderung von 8,9 MPa. Die thermisch bedingten Messunsicherheiten können gegenüber den Fehlerbalken vernachlässigt werden, da diese für Sonnenblumenöl zwischen 28 und 81 MPa betragen.





**Bild 4.23** Phasengrenzen verschiedener lebensmittelrelevanter Öle

Die in Bild 4.23 gekennzeichneten Literaturwerte werden bei Sonnenblumenöl bis auf ca. 1 °C sowie bei Triolein bis auf ca. 3 °C durch die Ausgleichsgeraden extrapoliert.

Die gestrichelt dargestellten Phasengrenzen beziehen sich auf Literaturwerte von Cheftel [1992] für Sojaöl und Yasuda & Mochizuki [1992] für Kakaobutter. Diese Autoren ermittelten lineare Phasengrenzen bei Drücken bis zu 450 MPa (Sojaöl) bzw. 230 MPa (Kakaobutter). Da dieses Speiseöl bzw. -fett die gleichen Fettsäuren enthalten, wie die hier untersuchten Substanzen, bestätigt dies die hier getroffene Annahme linearer Phasengrenzen für Sonnenblumenöl und Triolein.

Die Steigung der vermuteten Phasengrenze von Sonnenblumenöl liegt mit 4,7 MPa/K geringfügig höher als diejenige des Trioleins mit 3,6 MPa/K. Die entsprechenden Koeffizienten für Sojaöl (8,3 MPa/K) und Kakaobutter (7,1 MPa/K) nehmen größere Werte an. Betrachtet man die beiden Untersuchungen unabhängig voneinander, so ergibt sich jeweils im Falle der höheren Fettsäure als Hauptkomponente ein größerer Wert des  $p/t$ -Koeffizienten.

Als Ursache für den deutlichen Unterschied in der Steigung der ermittelten Phasengrenzen kommt vor allem die Verschiedenheit der Messmethode in Frage. Letzteres könnte die Bestimmung der Phasengrenzen von Sojaöl und Kakaobutter mit der hier vorgestellten Methode klären.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In der Lebensmitteltechnologie stellt die Hochdruckbehandlung ein als zukunftssträftig angesehenes Verfahren dar. Dabei kommen hydrostatische Drücke zwischen 100 und 1000 MPa für eine Dauer von bis zu einer Stunde zur Anwendung. Bisherige Forschungsstudien beschränken sich überwiegend auf die Beobachtung der irreversiblen Phänomene infolge einer Druckbeaufschlagung. Die Untersuchung der in-situ ablaufenden reversiblen Prozesse verhinderte bislang die Verfügbarkeit an geeigneten Messeinrichtungen.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit besteht in der Entwicklung und Erprobung eines Messverfahrens zur in-situ Diagnose thermofluidodynamischer Vorgänge während der Hochdruckbehandlung. Weil sich konventionelle Temperatursensoren einerseits nur mit einem hohen Aufwand in Hochdruckbehältern applizieren lassen, andererseits diese lediglich lokale Temperaturinformationen liefern und zudem die thermofluidodynamischen Prozesse beeinflussen, wurde ein optisches, nicht-invasives Ganzfeldverfahren gewählt. Wie hier erstmalig gezeigt, beeinflussen konvektive Vorgänge die thermischen Prozesse bei der Hochdruckbehandlung fließfähiger Substanzen. Das zu entwickelnde Messverfahren sollte deshalb die simultane Erfassung der Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilungen ermöglichen.

Die Flüssigkristalldmesstechnik hat sich über Jahrzehnte als Instrument zur Messung von Temperatur- und Bewegungsfeldern in transparenten Medien unter Normaldruckbedingungen etabliert. Die Temperaturmessung mittels Flüssigkristalle basiert auf der temperaturabhängigen selektiven Reflexion von Licht einer bevorzugten Wellenlänge. Gleichzeitig lassen sich die etwa 10 bis 20  $\mu\text{m}$  großen Partikel als Tracer zur Strömungsvisualisierung nutzen.

Schwerpunktmäßig beschäftigte sich der erste Teil der vorliegenden Arbeit mit dem Einfluss hoher Drücke auf die selektive Reflexion der Flüssigkristalle. Im Rahmen dieser Untersuchungen kamen verschiedene verkapselte Flüssigkristalltypen zum Einsatz, welche sich in den durch diese angezeigten Temperaturbereichen unterscheiden. Die Durchführung der Experimente erfolgte mittels einer temperierbaren Hochdruck-Sichtzelle, die einen Betriebsdruck von 700 MPa ermöglicht. Zur Visualisierung eines zweidimensionalen Feldes innerhalb der Sichtzelle wurde das bei der Flüssigkristalldmesstechnik üblicherweise angewandte Lichtschnittverfahren eingesetzt. Das einsehbare Sichtfeld der Zelle beschränkt sich auf einen mittigen Bereich.

In einem Temperaturbereich von  $-5$  bis  $+80$  °C wiesen die eingesetzten Flüssigkristalltypen bei Drücken von bis zu 700 MPa eine Abnahme der selektiven Wellenlänge mit der Temperatur, jedoch eine Zunahme mit dem Druck auf. Darüber hinaus bestand in den meisten Fällen eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit von Druck und Temperatur, wodurch sich die Isochromen überwiegend als Geraden im Druck/ Temperatur-Diagramm darstellen. Auf Basis dieser wichtigen Erkenntnisse wurde das Verfahren der HP-PIT (High Pressure- Particle Image Thermography) entwickelt. Zur Visualisierung von Temperaturfeldern unter Hochdruckeinfluss eignen sich Flüssigkristalle mit einer entsprechend niedrigen Starttemperatur. Die Starttemperatur kennzeichnet dabei den Beginn der selektiven Reflexion im sichtbaren Wellenlängenbereich bei Normaldruck. Zwischen der Starttemperatur und der Steigung der Isochromen als Funktion von Druck und Temperatur besteht ein empirisch ermittelter Zusammenhang. Dies ermöglicht die Vorhersage des Temperatur- und Druckeinflusses auf die selektive Reflexion.

Die niedrigste Starttemperatur der eingesetzten Flüssigkristalltypen betrug  $-30$  °C. Damit ließen sich bei einem Maximaldruck von 700 MPa Temperaturfelder bei bis zu  $50$  °C visualisieren. Hinsichtlich der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln stellt die Visualisierung thermischer Prozesse im Bereich von Raumtemperatur und bei Drücken bis zu 1000 MPa eine künftige Herausforderung dar. Die dazu erforderlichen Flüssigkristalle mit einer niedrigeren Starttemperatur als  $-30$  °C lassen sich grundsätzlich herstellen, weisen laut Herstellerangaben jedoch eine vergleichsweise kurze zeitliche Stabilität auf. In diesem Zusammenhang erscheinen weiterführende Untersuchungen zur möglicherweise nur zeitlich eingeschränkten Anwendung solcher Flüssigkristalle als sinnvoll.

Unberücksichtigt blieb in der vorliegenden Untersuchung ein möglicher Einfluss von Dehnspannungen auf das Reflexionsverhalten von Flüssigkristallen. Aufgrund der sehr geringen Konvektionsgeschwindigkeiten konnte solch ein Einfluss vernachlässigt werden. Jedoch stellt dieser unerforschte Aspekt hinsichtlich einer Erweiterung des messtechnischen Einsatzbereichs von Flüssigkristallen eine interessante Fragestellung dar.

Anhand einer separaten Versuchsanordnung ließ sich die Reaktionszeit verkapselter Flüssigkristalle auf Temperaturänderungen unter Normaldruckbedingungen ermitteln. Mit etwa 200 ms liegt diese deutlich unterhalb der charakteristischen thermischen Zeiten bei Hochdruckprozessen. Messungen der Reaktionszeit thermochromer Flüssigkristalle unter Hochdruckeinfluss erfolgten bislang nicht, jedoch lässt sich dazu der konzipierte Versuchsaufbau in einfacher Weise erweitern.

Mit der Entwicklung der HP-PIT stand ein digitales Messverfahren zur Erforschung der thermischen und hydrodynamischen Vorgänge unter Hochdruckeinfluss zur Verfügung. Dabei erfolgt die Digitalisierung der Farbinformationen der Flüssigkristalle sowie die

Berechnung der Temperaturdaten anhand von Kalibrierkurven. Diesbezüglich lässt sich die umgekehrt proportionale Abhängigkeit der selektiven Wellenlänge von Druck und Temperatur vorteilhaft nutzen, denn dies ermöglicht eine lineare Interpolation zwischen den Kalibrierkurven bei unterschiedlichen Drücken. Zur digitalen Auswertung der Konvektionsfelder diente das in der Strömungsmesstechnik etablierte Verfahren der Particle Image Velocimetry (PIV).

Theoretische Überlegungen zur Thermofluidndynamik verdeutlichten, dass Hochdruckprozesse zwangsläufig zur Entstehung erzwungener und thermischer Konvektion in fließfähiger Matrix führen. Unter Verwendung des entwickelten Messverfahrens bestätigten dies Experimente in Wasser und 50%-iger Zuckerlösung. Bei Anwendung von Druckraten zwischen 120 und 1170 MPa/ min wurden in dem einsehbaren Bereich der Sichtzelle Geschwindigkeiten bis zu 2,6 mm/ s gemessen. In der Kompressionsphase konnte nur bei kleinen Druckraten das Erreichen einer stationären mittleren Konvektionsgeschwindigkeit beobachtet werden. Die Analyse der Ergebnisse zeigte weiterhin, dass insbesondere bei der höherviskosen Zuckerlösung in den wandnahen Zonen höhere Konvektionsgeschwindigkeiten vorliegen müssen. Deshalb stellt die Visualisierung dieser Bereiche eine interessante Fragestellung künftiger Studien dar.

Vorrangige Beachtung muss den thermischen Ausgleichsprozessen in der Druckhaltephase geschenkt werden, weil diese sich bei der Hochdruckbehandlung über einen größeren Zeitraum von bis zu einer Stunde erstrecken könnten. Diesbezügliche Messungen ergaben, dass sowohl Wärmeleitung als auch freie Konvektion in der Haltephase auftreten. Im Falle von Wasser ließ sich bis etwa 300 s nach der Kompression eine Bewegung detektieren. Anhand der Experimente wurde für Wasser mit der verwendeten Versuchsanordnung eine charakteristische fluiddynamische Zeit von etwa 170 s und eine charakteristische thermische Zeit von etwa 1000 s ermittelt. In der Zuckerlösung fanden thermische Ausgleichsprozesse überwiegend in Form von Wärmeleitung statt. Auswertungen der Temperaturfelder in der Haltephase zeigten horizontale Temperaturschichtungen mit Gradienten von etwa 0,5 K/ mm und einer Abkühlrate von etwa 1 K in 12 s. Sowohl in Wasser als auch in Zuckerlösung erwies sich die Abnahme der Fluidbewegung in der Behältermitte als weitgehend unabhängig von der gewählten Druckaufbaurate.

Die hier dargelegten Beobachtungen beziehen sich überwiegend auf Prozesse im Bereich von Raumtemperatur. Die thermische Abhängigkeit der Prandtl-Zahl lässt eine Verschiebung der Impulsaustauschvorgänge durch Dissipation in Relation zur Wärmeleitung erwarten. Entsprechende Studien zur Temperaturvariation stellen eine sinnvolle Erweiterung zu den hier vorgestellten Experimenten dar.

Aus diesen Erkenntnissen heraus müssen bei der Erforschung und kommerziellen Nutzung der Hochdruckbehandlung von Lebensmittel die thermofluidodynamischen Vorgänge Berücksichtigung finden. Dies muss insbesondere dann erfolgen, wenn der Einfluss der Temperatur auf biologische und chemische Abläufe eine gewichtige Größe darstellt.

Im Rahmen der Untersuchung des Fließverhaltens von Sonnenblumenöl und Triolein unmittelbar nach einer Druckänderung ließen sich lineare Phasengrenzen unter dem Einfluss hoher Drücke ermitteln. Die Extrapolation der Messwerte auf Normaldruck ergab eine gute Übereinstimmung mit den verfügbaren Literaturwerten. Auch diese abschließende Machbarkeitstudie skizziert das Potenzial des hier entwickelten und erprobten Messverfahrens zum tieferen Verständnis der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln.

## 6. Anhang

### Stoffwerte von Wasser

Die Tait-Gleichung zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit lautet

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{1 - B \cdot \ln\left(\frac{p + A}{p_0 + A}\right)} \quad . \quad (A-1)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit wird durch die Koeffizienten A und B

$$A = 35,006 \cdot \exp\left(\frac{627,15}{T}\right) \quad (A-2)$$

$$B = 0,0925 \cdot \exp\left(\frac{249,89}{T}\right) \quad (A-3)$$

berücksichtigt.

## 7. Literaturverzeichnis

- Akino, N.; Kunugi, T.; Ueda, M.; Kurosawa, A. (1989): A study on thermo-camera using a liquid crystal, *Heat Transfer Measurements, Analysis, and Flow visualization*, Shah, R.K. (ed), pp. 115-122.
- Baehr, H.D. (1996): *Thermodynamik*, 8. Auflage, Springer Verlag.
- Belitz, H.D.; Grosch, W. (1987): *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Springer-Verlag.
- Blanke, W. (1989): *Thermophysikalische Stoffgrößen*, Springer Verlag.
- Bridgman, P.W. (1931): *The Physics of High Pressure*, G. Bell and Sons, London, Reprint 1958.
- Chandrasekhar, S. (1977): *Liquid crystals*, Cambridge University Press.
- Chandrasekhar, S.; Shashidhar, R. (1979): High-Pressure of Liquid Crystals, in: *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 4, Brown, G.H. (ed), Academic Press, pp. 83-120.
- Cheftel, J.C. (1992): Effect of high hydrostatic pressure on food constituents: An Overview, in: *High Pressure and Biotechnology*, Vol. 224, pp 195-209.
- Cheftel, J.C. (1998): Commercial Pressurised Foods in Japan, *High Pressure Food Science, Bioscience and Chemistry*, Isaacs N.S. (ed.), The Royal Society of Chemistry.
- Denys, S.; Ludikhuyze, L.R.; Van Loey, A.M.; Hendrickx, M.E. (1999): Modelling Conductive Heat Transfer and Process Uniformity During Batch High-Pressure Processing of Foods, in: *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*, Ludwig H. (ed), Springer Verlag, 381-384.
- Denys, S.; van Loey, A.M.; Hendrickx, M.E. (2000): A modelling approach for evaluating process uniformity during batch high hydrostatic pressure processing: combination of a numerical heat transfer model and enzyme inactivation kinetics, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 1, 5-19.
- Doster, W.; Cusack, S.; Petry, W. (1989): Dynamical transition of myoglobin revealed by inelastic neutron scattering, *Nature* 337, 754.
- Eder, C.; Delgado, A.; Golbach, M.; Eggers, R. (2002): Interferometrische in-situ Densitometrie fluider hochkomprimierter Lebensmittel, *Proc of Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik*, 11. Fachtagung, Braunschweig, 28.1-28.6.

- Erbes, J.; Rapp, G.; Winter, R. (1996): Kinetics and mechanisms of lamellar and non-lamellar phase transitions in aqueous lipid dispersions, in: High pressure bioscience and biotechnology (Hayashi R., Balny C., eds.). Elsevier Science, 181-184.
- Först, P.; Werner, F.; Delgado, A. (2000): The viscosity of water at high pressures - especially at subzero degrees centigrade, *Rheol Acta* 39, 566-573.
- Först, P. (2001): In-situ Untersuchungen der Viskosität fluider, komprimierter Lebensmittel- Modelllösungen, Dissertation, Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation, Technische Universität München.
- Först, P.; Werner, F.; Delgado, A. (2002): On the pressure dependence of the viscosity of aqueous sugar solutions, *Rheol Acta* 41, 369-374.
- Friedrich, J. (1995): Hole burning spectroscopy and the physics of proteins, Reviewartikel in "Methods of Enzymology - Biochemical Spectroscopy", Academic Press, San Diego, K. Sauer (ed), Vol. 246, 226.
- Ferguson, J.L. (1968): Liquid Crystal in Nondestructive Testing, *Applied Optics*, Vol. 7, No. 9.
- de Gennes, P.G.; Prost, J. (1993): The Physics of Liquid Crystals, 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon Press, Oxford.
- Gonzales, R.C.; Woods, R.E. (1992): Digital Image Processing, Addison-Wesley Publishing Company.
- Goosens, W.J.A. (1971): *Mol. Cryst, Liq. Cryst.*, 12, 237.
- Gui, L. (1997): Methodische Untersuchungen zur Auswertung von Aufnahmen der digitalen Particle Image Velocimetry, Universität Essen, Dissertation.
- Hartmann, C.; Delgado, A. (2002 a): Numerical Simulation of Thermofluidynamics and Enzyme Inactivation in a Fluid Food System under High Hydrostatic Pressure, in: Trends in High Pressure Bioscience and Biotechnology, Hayashi R. (ed), Elsevier Science BV, Amsterdam, 533-540.
- Hartmann, C. (2002 b): Numerical simulation of thermofluiddynamic and fluid-dynamic processes during the high-pressure treatment of fluid food systems, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 3, Elsevier Science Ltd., 11-18.
- Hayert, M.; Le Bail, A.; Rigenbach, M.H.; Gruss, E. (2002): High Pressure Calorimetry as a Tool to Monitor Phase Transitions in Foods: Application to Water and Selected Lipids, in: Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Winter R. (ed), Springer-Verlag, 47.7-47.12.



- Hinrichs, J. (2000): Ultrahochdruckbehandlung von Lebensmitteln mit Schwerpunkt Milch und Milchprodukte - Phänomene, Kinetik und Methodik -, Technische Universität München, Habilitationsschrift.
- Hite, B.H. (1899): The effect of pressure in the preservation of milk, West Virginia Agricultural Experiment Station, Morgantown, Bulletin 58, 15-35.
- Jones, T.V.; Ireland, P.T. (1987): The Response Time of a Surface Thermometer Employing Encapsulated Thermochromic Liquid Crystals, Proceedings of the Eight International Heat Transfer Conference, Vol. 3, 1195-1198.
- Jose, R.; Machado, R.; Street, W.B. (1983): J. Chem. Eng. Data 28, 218.
- Kapranov, S.V.; Pehl, M.; Hartmann, C.; Baars, A.; Delgado, A. (2003): On the Influence of High Pressure on Edible Oils, in: Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Winter R. (ed), Springer-Verlag, Berlin, 453-457.
- Kelker, H.; Hatz, R. (1980): Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim.
- Kessler, H.G. (1976): Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik - Molkereitechnologie. Verlag A. Kessler, München.
- Keyes, P.H.; Weston, H.T.; Lin, W.J.; Daniels, W.B. (1975): J. Chem. Phys., Vol. 63, 628.
- Koch, S. (1992): Berührungslose Messung von Temperatur und Geschwindigkeit in freier Konvektion, Georg-August-Universität zu Göttingen, Dissertation.
- Kuchhal, P.; Kumar, R.; Dass, N. (1998): Pressure and temperature dependence of heat capacity and entropy in condensed matter, J. Phys., Condensed Matter 10, No 35, 603-606.
- Lawsen, A.W.; Lowell, J. (1959): Thermal Conductivity of Water at High Pressures, The Journal of Chemical Physics, Vol 30, Nr 3, 643.
- Moffat, R.J. (1991): Experimental heat transfer, Proc. of 9<sup>th</sup> Int. Heat Transfer Conference, Jerusalem, Vol. 1, 308-310.
- National Forge Europe (1996): Firmenschrift, Belgien.
- Parsley, M. (1991): Handbook of Thermochromic Liquid Crystal Technology, Hallcrest Inc., Glenview Illinois (USA).
- Pehl, M.; Werner, F.; Delgado, A. (2000 a): First visualization of temperature fields in liquids at high pressure. Experiments in Fluids, 29, 302-304.
- Pehl, M.; Werner, F.; Delgado, A. (2000 b): Digital Particle Image Thermography & Velocimetry in kompressiblen Flüssigkeiten. Proc of Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 8. Fachtagung, 12.-14. 09.2000, TU München, 38.1-38.6.

- Pehl, M.; Werner, F.; Delgado, A. (2001): Visualisierung von Phasenumwandlungsphänomenen mittels High Pressure PIV & PIT. Proc of Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 9. Fachtagung, Winterthur, Schweiz, 46.1-46.6.
- Pochan, J.M.; Marsh, D.G. (1972): Mechanism of Shear-Induced Structural Changes in Liquid Crystals-Cholesteric Mixtures; The Journal of Chemical Physics, Vol. 57, No. 3, 1193-1200.
- Pollmann, P.; Stegemeyer, H. (1974): Der Einfluß allseitigen Druckes auf die Struktur cholesterischer Mesophasen, Berichte der Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie (früher Zeitschrift für Elektrochemie), Bd. 78, Nr. 9, 843-848.
- Pollmann, P.; Wiege, B. (1988): Effect of composition on the pressure-induced re-entrant cholesteric phase behaviour of mixtures of non-polar cholesteryl n-alkanoates, Liquid Crystals, Vol. 3, No. 9, 1203-1213.
- Raffel, M.; Willert, C.E.; Kompenhans, J. (1998): Particle Image Velocimetry: A practical guide, Springer.
- Reinitzer, F. (1888): Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins, Monatsschriften der Chemie, Band 9, Nr. 2, 424-441.
- Robillard, J.J. (1970): Nouveau capteur de pression, Patentschrift 2.105.327, France.
- Saul, A.; Wagner, W. (1989): A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273 K at pressures up to 25000 MPa, J. Phy. Chem. Ref. Data, Nr. 18, 1537-1564.
- Shashidhar, R. (1977): Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 43, 71.
- Stegemeyer, H.; Pollmann, P. (1973): Vorrichtung zum Messen von Druck, Patentschrift DE 2354307 C2.
- Stegemeyer, H.; Pollmann, P. (1982): Vorrichtung zur Messung hohen Druckes, Patentschrift DE 3228562 C2.
- Stichlmair, J. (1990): Kennzahlen und Ähnlichkeitsgesetze im Ingenieurwesen, Altos-Verlag, Essen.
- Stippl, V.M.; Delgado, A.; Becker, T.M. (2001): Optical Method for the in-situ Measurement of pH-Value during High Pressure Treatment of Foods, High Pressure Research, Taylor&Francis, Vol. 22, 757-761.
- Tait, P.G. (1888): Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger, H.M. Stationery Office, London, Vol. 2, Part IV.

VDI-Wärmeatlas (1997): VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg.), 8. Auflage, Springer-Verlag.

Wolinski, T.R.; Jarmolik, A.; Bock, W.J. (1995): Development of Fiber Optic Liquid Crystal Sensor for Pressure Measurement, IEEE Transaction on Instrumentation and Measurement, Vol. 48, No. 1, 1-6.

Yasuda, A.; Mochizuki, K. (1992): The behavior of triglycerides under high pressure: The high pressure can stably crystallize cocoa butter in chocolate, in: High Pressure and Biotechnology, Vol. 224, 255-259.

---