

**Einfluß der Knäuelstruktur auf das viskoelastische
Verhalten von Polymerlösungen
am Beispiel ausgewählter Hydrokolloide**

Dissertation

**zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg**

vorgelegt von

Marc-Oliver Matthies

aus Hamburg

Hamburg 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1999 bis August 2002 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Lechert

Tag der Disputation: 28. November 2002

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke für seine freundliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft sowie der Schaffung der optimalen Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. H. Lechert danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. E. Glass vom Department of Polymers and Coatings der North Dakota State University (Fargo, North Dakota, USA) danke ich für die HEUR-Proben und die anregende Diskussion.

Herrn Dr. R. Haas, AGFA Gaevert, danke ich für die einführende Diskussion in das Themengebiet der porösen Medien.

Frau M. Zeise und dem restlichen Team der TMC-Werkstatt danke ich für die prompte Anfertigung der verschiedenen Teile, die ich zum Aufbau der Meßapparaturen habe bauen lassen.

Herrn Feinwerkmechanikermeister T. Segler möchte ich für die Diskussion und Tipps zum Wiederaufbau der Vier-Rollenmühle danken.

Herrn Dipl.-Ing. F. Adler und Herrn cand. Dipl.-Ing. G. Kaufmann danke ich für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau der mobilen Rheooptikmeßapparatur.

Außerdem bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises Kulicke für die freundliche Atmosphäre und Unterstützung sowie die stete Diskussionsbereitschaft.

Immer erscheinen die entscheidenden Ideen nachträglich als einfache und selbstverständliche.

Stefan Zweig

*Für meine Familie.
Insbesondere Claudia, Nele, Wilhelm, Elke und Saskia.*

I Zusammenfassung

Die Kenntnis des viskoelastischen Verhaltens von Hydrokolloiden ist bis heute unzureichend. Dies gilt nicht nur für molekulardispers gelöste Hydrokolloide (z.B. Tabelle 1), sondern auch für Assoziativverdicker. Um erstere näher untersuchen zu können, ist es notwendig, deren molekulare Parameter zu kennen. Dazu wurden Viskosimetriemessungen, Lichtstreuungsmessungen, IR- und NMR-Messungen an den untersuchten zwei Hydroxypropylcellulosen (HPC 1 und 2), dem Poly(acrylamid) (PAAm 1), dem Poly(acrylamid-co-acrylat) (PAAm 2) sowie dem Xanthan durchgeführt (siehe Kapitel 6).

Tab. 1: *Strukturparameter der untersuchten Polymere:*

<i>Probe</i>	$[\eta]$	K_{η}	a	M_{η}	K_{LS}	ν	M_w
HPC 1	1007	0.93	0.50	$2.8 \cdot 10^6$	0.088	0.50	$1.16 \cdot 10^6$
HPC 2	796	0.86	0.50	$2.0 \cdot 10^6$	0.083	0.50	$0.85 \cdot 10^6$
PAAm 1	1208	0.0194	0.70	$5.39 \cdot 10^6$	-	-	-
PAAm 2 in 0.1 M NaNO ₃	4674	0.0073	0.83	$9.90 \cdot 10^6$	-	-	-
PAAm 2 in 1 M NaNO ₃	2673	0.00367	0.81	$17.3 \cdot 10^6$	-	-	-
Xanthan	14000	-	≈ 1	-	-	-	$9.1 \cdot 10^6$

Die Polymere zeigen von den HPCs (kompaktes Knäuel) über PAAm 1 und PAAm 2 zum Xanthan (aufgeweitetes Knäuel) eine zunehmende Knäuelaufweitung (Knäuelaufweitungsparameter a der MARK-HOUWINK-Beziehung von 0.5 bis 1). Die Lösungsparameter lassen sich über die Temperatur und das Lösungsmittel beeinflussen, wie man am Beispiel des PAAm 2 sehen kann.

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst verschiedene Meßapparaturen aufgebaut bzw. verbessert (Kapitel 4), um den Einfluß der unterschiedlichen Knäuelstrukturen im Hinblick auf das viskoelastische Fließverhalten, insbesondere in Dehnströmungen, untersuchen zu können.

Um das Dehnströmungsverhalten in den in der Technik verbreiteten porösen Medien untersuchen zu können, wurde eine poröse Meßstrecke aufgebaut. Zur Meßdatenerfassung wurde ein Programm in

der Programmiersprache LabView geschrieben (siehe Kapitel 4.3).

Um das reine Dehnströmungsverhalten von Einzelmolekülen untersuchen zu können, wurde eine bereits vorhandene rheoptische Vier-Rollenmühle restauriert. Diese wurde um ein LabView-Programm ergänzt, so daß es möglich ist, online zu sehen, ob die Detektion des Dehnströmungsverhaltens im Stagnationspunkt erfolgt (siehe Kapitel 4.4).

Um das Strömungsverhalten von Polymerfluiden ortsunabhängig (z.B. in einer Produktionsanlage) detektieren zu können, ist es notwendig, über eine mobile rheoptische Meßapparatur zu verfügen. Ein Prototyp einer solchen wurde in Zusammenarbeit mit der Hochschule für Angewandte Wissenschaft in Hamburg entwickelt (siehe Kapitel 4.2).

Zusätzlich wurde das Auflösungsvermögen bestehender rheoptischer Meßapparaturen durch eine Neukonstruktion der optischen Detektionseinheit um mindestens eine Dekade verbessert (siehe Kapitel 4.1).

Anschließend wurden die aufgebauten Meßapparaturen zur Untersuchung der Hydrokolloide genutzt (siehe Kapitel 7).

Die Lösungen der Substanzen in technisch relevanten Konzentrationen von oberhalb der kritischen Konzentration bis zu 2 % wurden rheomechanischen Scher- und Schwingungsmessungen unterzogen. Dabei zeigte sich in den Schwingungsexperimenten, die im linearviskoelastischen Bereich durchgeführt wurden, daß die Ruhestrukturen um so größere Speichermodule haben, d.h. elastischer sind, je aufgeweiteter das Polymerknäuel und je größer die Molmasse ist. Dies ist auf die mit zunehmender Molmasse und Knäuelaufweitung steigende Anzahl von Verschlaufungen zurückzuführen, die zu einer verstärkten Netzwerkstruktur führen.

Im Scherexperiment konnte bei den PAAm- und den HPC-Lösungen das elastische Verhalten in Form der 1. Normalspannungsdifferenz N_1 detektiert werden. Bei den Xanthan-Lösungen konnten hingegen keine 1. Normalspannungsdifferenz detektiert werden.

Die Lösungen zeigen mit steigender Konzentration einen Anstieg der 1. Normalspannungsdifferenz. Dies ist darauf zurückzuführen, daß oberhalb der kritischen Konzentration mit steigender Knäuelaufweitung und steigender Konzentration die Anzahl der Verschlaufungen zunimmt und die kritische Schergeschwindigkeit abnimmt. Die kritische Schergeschwindigkeit markiert den Übergang vom NEWTONschen Fließbereich zum pseudo-plastischen Fließbereich, in dem die Lösungsstruktur unter der Beanspruchung nicht mehr vollständig relaxieren kann. Erst im pseudo-plastischen Fließbereich treten aufgrund der wirkenden entropischen Rückstellkräfte merkliche Normalspannungsdifferenzen auf. Um eine von der Konzentration, Molmasse und kritischen Schergeschwindigkeit unabhängige Betrachtung zu haben, wurde die 1. Normalspannungsdifferenz als um die Ruhescher-

viskosität reduzierte Größe gegen die auf die kritische Schergeschwindigkeit normierte Schergeschwindigkeit aufgetragen. In dieser Betrachtung ($\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{\text{krit.}}$ gegen N_1/η_0) sieht man, daß die Elastizitätsergiebigkeit (N_1/η_0) um so größer ist, je flacher der Abfall der reduzierten Scherkurve (η/η_0 gegen $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{\text{krit.}}$) im pseudoplastischen Bereich ist. Außerdem ist die 1. Normalspannungsdifferenz um so größer, je kompakter das Polymerknäuel in Lösung vorliegt, da der Abfall der reduzierten Viskosität η/η_0 oberhalb $\dot{\gamma}_{\text{krit.}}$ umso flacher ist, je kompakter die Polymerknäule sind.

Bei den Dehnströmungsuntersuchungen in der porösen Meßstrecke zeigte sich, daß die PAAm-Lösungen oberhalb einer Onset-REYNOLDS-Zahl Re_{On} eine starke Fließwiderstandserhöhung zeigen. Der Wert von Re_{On} korreliert mit den entsprechenden Werten der kritischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{\text{krit.}}$ aus Schermessungen, da beide von den Relaxationsmöglichkeiten der Polymerknäule abhängen. Für die HPC- und Xanthanlösungen konnte keine wesentliche Fließwiderstandserhöhung detektiert werden, die über das rein viskose Verhalten hinausgeht.

Um kleine Normalspannungsdifferenzen und das Dehnverhalten des Einzelmoleküls detektieren zu können, wurden rheooptische Schermessungen durchgeführt und die spannungsoptischen Koeffizienten bestimmt (Tabelle 2).

Mittels der rheooptisch bestimmten spannungsoptischen Koeffizienten konnte eine rheooptisch errechnete 1. Normalspannungsdifferenz bestimmt werden. Dadurch konnte der Meßbereich der zugänglichen N_1 -Werte der HPC-Lösungen um eine Dekade nach unten erweitert werden. Zusätzlich ist in den rheooptischen Schermessungen die Orientierung der Polymersegmente im Scherfeld zu sehen.

Tab. 2: *Gemessene und bekannte spannungsoptische Koeffizienten C*

HPC in 0.1 M NaNO ₃	$3.45 \cdot 10^{-8}$
PAAm in 0.1 M NaNO ₃	$2.28 \cdot 10^{-9}$
Xanthan in 0.1 M NaNO ₃	$1.6 \cdot 10^{-6}$
Polystyrol in Toluol	$5 \cdot 10^{-9}$

Mittels des spannungsoptischen Koeffizienten konnte in der rheooptischen Vier-Rollenmühle das Dehnströmungsverhalten in einer reinen Dehnströmung untersucht werden. Die Messung ergab für den zugänglichen Bereich planare Dehnviskosität in der Größenordnung des 4-fachen der entsprechenden Scherviskosität. Dies liegt im Bereich der nach TROUTON erwarteten Werte.

Somit wurden dem rheologischen Kreis entsprechende, vergleichbare Messungen sowohl in Scher-

strömung, Oszillation und Dehnströmung, als auch rheooptische Messungen durchgeführt, wie sie bis heute nicht durchgeführt wurden.

Hydrokolloide können schon in geringer Einwaagekonzentration starke Überstrukturen ausbilden (beispielsweise Assoziativverdicker). Da dieses Verhalten bisher wenig verstanden ist, wurden in einer Kooperation mit Prof. Ed Glass, North Dakota State University (Fargo, North Dakota, USA), Assoziativverdicker in Form von sechs hydrophobmodifizierten ethoxylierten Urethanen (HEUR) untersucht.

Es wurden rheologische Untersuchungen an HEUR mit einer Poly(oxyethylen) (POE) Backbone-Molmasse von 8600 und 29500 g·mol⁻¹, einer engen Molmassenverteilung und drei verschiedenen Endgruppen (linear-C₁₆, verzweigt-C₁₆ und -C₂₀) durchgeführt. Die Polymere wurden in rein wässrigen oder wie in der Anwendung üblichen tensidhaltigen (Natrium-Dodecylsulfat, SDS) Lösungen eingesetzt. Die HEUR mit linearen Endgruppen waren trübe und/oder zeigten Phasenseparation. Die HEUR mit verzweigten Endgruppen zeigten eine Tendenz zur Phasenseparation und/oder Trübung, wenn die Polymerkonzentration zu gering war. Durch Zugabe von Tensid konnten z.T. klare Lösungen erhalten werden. Um Degradation durch Schütteln während der Probenbereitung ausschließen zu können, wurden vergleichende MALDI-TOF-MS-Messungen durchgeführt.

Rein wässrige Lösungen des hochmolekularen HEUR mit der verzweigten bC₂₀-Endgruppe zeigen im NEWTONSchen Fließbereich ein Maximumverhalten in der Viskositätsergiebigkeit ($\eta_0(1.0 \text{ wt}\%) > \eta_0(1.5 \text{ wt}\%) > \eta_0(0.7 \text{ wt}\%)$) und bei $\dot{\gamma} > 0.2 \text{ s}^{-1}$ einen Strukturzusammenbruch ("Gelbruch"), unabhängig von der Polymerkonzentration. Dieser Gelbruch läßt sich durch Tensidzusatz minimieren. Vergleicht man den Einfluß von Konzentration, Tensidzusatz und Endgruppe, so zeigt sich für das hochmolekulare HEUR, daß die Größe der hydrophoben Endgruppe den größten Einfluß auf das Fließverhalten hat.

Auch bei den niedermolekularen HEUR zeigte sich, daß die Länge der verzweigten Endgruppe den größten Einfluß auf das Fließverhalten hat. Während die Fließkurven durch die Erhöhung der SDS-Konzentration verschoben wurden, erhöhte sich die Ruhescherviskosität beim Übergang von der verzweigten C₁₆-Endgruppe zur verzweigten C₂₀-Endgruppe um 2 Dekaden.

Generell zeigt sich, daß das Fließverhalten im hohen Schergeschwindigkeitsbereich jedoch nicht wesentlich durch die Endgruppe, die Konzentration und den Tensidgehalt beeinflusst wird, solange die Volumenbeanspruchung der gelösten Substanzen groß genug ist, d.h. solange eine kritische Gesamtkonzentration überschritten wird. Dann haben alle Scherkurven im pseudo-plastischen Bereich die Steigung -1 und fallen aufeinander.

Ein entsprechendes Verhalten zeigt sich bei den Schwingungsmessungen. Ist eine "kritische Kon-

zentration" überschritten, so hat der Verlustfaktor $\tan \delta$ eine Steigung von -1 . Außerdem zeigen die rein wässrigen Lösungen des hochmolekularen HEUR mit der verzweigten C_{20} -Endgruppe ein Maximumverhalten der Materialfunktionen in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration, genauso wie bei den Scherkurven. Desweiteren erreichen die Steigungen der Kurven für den Speicher- und Verlustmodul die theoretischen Grenzwerte von 2 bzw. 1. Generell liegen die bestimmbareren Verhängungsmolmassen oberhalb der Molmassen der einzelnen eingesetzten Polymere. Dies ist auf die Ausbildung von Überstrukturen wie Mizellen zurückzuführen.

Ein Vergleich von η und $|\eta^*|$ ergibt bemerkenswerter Weise $\eta > |\eta^*|$. Desweiteren kann dilatantes Verhalten beobachtet werden.

Mit Hilfe der rheoptischen Messungen läßt sich das Verhalten von Polymerkettensegmenten (über die Strömungsdoppelbrechung, $\Delta n'(\dot{\gamma})$, und deren Orientierung, $\phi(\dot{\gamma})$) und von aggregierten Strukturen (über den Strömungsdichroismus, $\Delta n''(\dot{\gamma})$, und dessen Orientierung, $\theta(\dot{\gamma})$) beobachten. In allen Materialfunktionen läßt sich eine sprunghafte Veränderung mit zunehmender Schergeschwindigkeit beobachten.

Außerdem können häufig sehr lange Relaxationszeiten nicht nur im rheomechanischen, sondern auch im rheoptischen Experiment beobachtet werden.

II Summary

The knowledge of the viscoelastic behaviour of hydrocolloids is still insufficient. This applies not only to molecular disperse solved hydrokolloids (e.g. table 3) but also to associative thickeners. To be able to examine the former it is necessary to know their molecular parameters. Therefore viscosimetric, lightscattering, IR and NMR measurements were carried out for the examined hydroxypropyl celluloses (HPC 1 and 2), the poly(acrylamide) (PAAm 1), the poly(acrylamide-co-acrylate) (PAAm 2) and the xanthane gum.

Tab. 3: *Structural parameters of the examined polymers:*

<i>Polymer</i>	$[\eta]$	K_{η}	a	M_{η}	K_{LS}	ν	M_w
HPC 1	1007	0.93	0.50	$2.8 \cdot 10^6$	0.088	0.50	$1.16 \cdot 10^6$
HPC 2	796	0.86	0.50	$2.0 \cdot 10^6$	0.083	0.50	$0.85 \cdot 10^6$
PAAm 1	1208	0.0194	0.70	$5.39 \cdot 10^6$			
PAAm 2 in 0.1 M NaNO ₃	4674	0.0073	0.83	$9.90 \cdot 10^6$			
PAAm 2 in 1 M NaNO ₃	2673	0.00367	0.81	$17.3 \cdot 10^6$			
Xanthane gum	14000	-	≈ 1				$9.1 \cdot 10^6$

The polymers show an increasing coil expansion (coil expansion parameter a of the MARK-HOUWINK-relation 0.5 to 1.0) from HPC (compact coil) to PAAm 1 and 2 to xanthane (expanded coil). The solution parameters can be influenced by the temperature and the solvent, as can be seen in the example of PAAm 2.

Various measurement apparatus were built or improved to examine the influence of the different coil structures with regard to viscoelastic flow behaviour, especially in extensional flows.

To examine the extensional flow behaviour in porous media which are common in technical applications a device to measure the pressure drop in porous media was constructed. For the data coverage a program in LabView was programmed.

To detect the pure extensional flow behaviour of an isolated molecule an existing four-roller-mill

was restored. A LabView program was added to allow the detection of the elongation behaviour in the stagnation point.

A prototype of a mobile rheo-optical measuring apparatus was developed in cooperation with the University of Applied Science in Hamburg, to detect the flow behaviour of polymer fluids independent of the location (e.g. in a production plant).

In addition, the resolution of different existing rheo-optical measuring devices were improved by at least a decade using a new design.

The measuring devices were used to examine the hydrocolloids.

Solutions of substances with technical relevant concentrations above the critical concentration up to 2% were examined rheomechanically in shear and oscillatory experiments. The oscillation measurements, carried out in the linear viscoelastic region, showed that the rest structures have bigger storage moduli, i. e. they are more elastic, the more expanded the polymer coil and the higher the molar mass is. This can be attributed to a stronger network structure due to an increasing number of network junctions with increasing molar mass and coil expansion.

Within shear experiments of the PAAm and HPC solutions the elastic behaviour in form of the first normal stress difference could be detected. In contrast to this no first normal stress difference could be detected for the xanthan gum solutions.

The solutions show an increase of the first normal stress difference with increasing concentration. This can be attributed to the fact that above the critical concentration the number of network junctions increases and the critical shear decreases as the coil expansion and the concentration increase. The critical shear rate marks the transition from the Newtonian flow region to the pseudo plastic flow region where the solution structure cannot relax completely under strain. Only in the pseudo plastic flow region noticeable normal stresses appears due to the active entropic restoring forces. To obtain a plot independent of the concentration, molar mass and critical shear rate, the first normal stress difference, normalized to the zero shear viscosity, was plotted against the shear rate, normalized to the critical shear rate. This plot ($\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{krit.}$ against N_1/η_0) shows that the reduced elasticity (N_1/η_0) increases with a decreasing slope of the reduced shear curve (η/η_0 against $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{krit.}$) in the pseudoplastic region. In addition, the first normal stress difference grows with the compactness of the polymer coil, due to the decrease of the reduced viscosity η/η_0 above $\dot{\gamma}_{krit.}$ caused by the more compact polymer coils.

The elongational flow experiments in the pressure drop device showed a strong flow resistance increase above the onset-REYNOLDS number Re_{on} for the PAAm solutions. The Re_{on} values correlated

with the values for the critical shear rate of the shear flow, as both depend on the relaxation possibilities of the polymer coil. The HPC and xanthane solutions show no significant flow resistance increase besides the pure viscous behaviour.

To detect small normal stress differences and the elongational behaviour of the single molecule, it is necessary to carry out rheoptical shear experiments and to determinate the stress-optical coefficient (table 9).

The determinated stress-optical coefficient leads to a calculated, rheoptically determined first normal stress difference. The measuring range of the N_1 values of the HPC solutions could be increased by a decade.

Also the orientation of the polymer segments was detected in the rheoptical shear flow.

Tab. 4: *Measured and known stress-optical coefficients C*

HPC in 0.1 M NaNO ₃	$3.45 \cdot 10^{-8}$
PAAm in 0.1 M NaNO ₃	$2.28 \cdot 10^{-9}$
Xanthane in 0.1 M NaNO ₃	$1.6 \cdot 10^{-6}$
Polystyrene in toluene	$5 \cdot 10^{-9}$

Using the stress-optical coefficient, the elongational flow behaviour in a pure elongational flow could be examined in the rheoptical four-roller-mill. A plane elongational viscosity about four times higher than the corresponding shear viscosity was detected in the accessible range. These values agree with the values according to TROUTON.

In conclusion, investigations of comparable rheomechanical and rheoptical measurements in shear flow, oscillation and elongational flow according to the rheological circle have been carried out, which have not been done before.

Hydrocolloids are able to form strong superstructures even at low concentrations (e.g. associative thickeners). As this behaviour is yet not fully understood, associative thickeners in the form of six hydrophobically modified ethoxylated urethans (HEUR) were examined in cooperation with Prof. Ed Glass, North Dakota State University (Fargo, North Dakota, USA). Rheological investigations were conducted on HEUR with a poly(oxyethylene) (POE) backbone molar mass of 8600 and 29500 g·mol⁻¹ and a narrow molar mass distribution. Three different end-groups were employed: linear C₁₆, branched C₁₆ and C₂₀. The polymers were used in pure aqueous solution or in solutions

containing a surfactant (sodium dodecyl sulphate, SDS), as usually used in technical applications. The HEURs with linear end-groups were turbid and/or exhibited phase separation. The HEURs with branched end-groups exhibited phase separation and/or were turbid, when the polymer concentration was too low. In some cases it was possible to obtain clear solutions by adding surfactants. Comparing MALDI-TOF-MS measurements were conducted, to be able to exclude degradation due to shaking during sample preparation.

Pure aqueous solutions of the high-molar-mass HEUR with branched bC_{20} end-groups display a concentration dependent maximum of the zero shear viscosity ($\eta_0(1.0 \text{ wt}\%) > \eta_0(1.5 \text{ wt}\%) > \eta_0(0.7 \text{ \% w/w})$) but a concentration independent structural collapse (“gel fracture”) at $\dot{\gamma} > 0.2\text{s}^{-1}$. This gel fracture can be minimized by adding surfactant. If the influence of concentration, surfactant addition and end-group is compared, it can be seen that the size of the hydrophobic end-group has the greatest influence on flow behaviour in the case of the high-molar-mass HEURs.

In the case of the low-molar-mass HEURs it was also seen that the length of the branched end-group has the greatest influence on the flow behaviour. The flow curves were shifted by raising the SDS concentration whereas the zero-shear viscosity rose two decades at the transition of the branched C_{16} end-group to the branched C_{20} end-group.

Generally it can be seen in the high shear-rate range that the flow behaviour is not substantially influenced by the end-group, concentration and the surfactant content, as long as the volume requirement by the dissolved substances is large enough, i.e. as long as the critical overall concentration is not exceeded. In this case all shear curves have a gradient of -1 in the pseudoplastic range and overlay each other.

A corresponding behaviour can be observed in the oscillation measurements. If a “critical concentration” is exceeded, then the loss factor $\tan \delta$ has a gradient of -1 . In addition, pure aqueous solutions of high-molar-mass HEUR with branched C_{20} end-group show a maximum of the material functions depending on the polymer concentration. Furthermore, the slope of the curves for the storage and loss moduli reach the theoretical limiting value of 2 or 1. In general the determined molar mass between entanglements lies above the molar masses of the individual polymers. This can be attributed to the formation of superstructures such as micelles. A comparison of η and $|\eta^*|$ surprisingly yields $\eta > |\eta^*|$. In addition to this dilatant flow can be observed.

Using rheoptical measurements it is possible to observe the behaviour of polymer chain segments (via the flow birefringence, $\Delta n'(\dot{\gamma})$, and its orientation, $\phi(\dot{\gamma})$) and of aggregated structures (via flow

dichroism, $\Delta n''(\dot{\gamma})$, and its orientation, $\theta(\dot{\gamma})$). A sudden change with increasing shear rate can be observed in all material functions.

It is often possible to observe unusually long relaxation times not only in the rheo-mechanical but also in the rheo-optical experiment.

III Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	I
Summary.....	VII
Inhaltsverzeichnis.....	XIII
Abkürzungsverzeichnis.....	XVII
1 Einleitung und Problemstellung.....	1
2 Verwendete Polymere.....	7
2.1 Hydroxypropylcellulose.....	7
2.2 Poly(acrylamid)e.....	8
2.3 Xanthan.....	10
2.4 Assoziativverdicker.....	11
3 Theoretische Grundlagen.....	15
3.1 Strukturaufklärung.....	15
3.1.1 Infrarot-Spektroskopie.....	15
3.1.2 NMR-Spektroskopie.....	16
3.1.2.1 Breitband-Entkopplung (Off-Resonance).....	17
3.1.2.2 Inverse-Gated-Decoupling Experiment (IGATED).....	18
3.1.2.3 Ultraschalldegradation.....	19
3.2 Molmassenbestimmungen.....	21
3.2.1 Viskosimetrie.....	21
3.2.2 Lichtstremessungen.....	22
3.2.3 MALDI-Massenspektroskopie.....	24
3.3 Rheomechanisches Scherfließen.....	26
3.3.1 Stationäres Scherfließen.....	26
3.3.2 Mechanische Schwingungsmessungen.....	31
3.3.3 Vergleich von stationären Scher- und Schwingungsmessung.....	36
3.4 Rheoptik.....	36
3.4.1 Beschreibung der Polarisationszustände des Lichtes.....	37
3.4.2 Doppelbrechung und Dichroismus.....	39
3.4.3 Intrinsische Anteile und Formanteile des Brechungsindexensors.....	41
3.4.4 Doppelbrechung und Dichroismus von Polymerlösungen.....	43
3.4.5 Rheooptische Schermessungen.....	44
3.5 Meßprinzipien rheooptischer Meßstrecken.....	47
3.5.1 Gekreuzte Polarisator/Analysator-Systeme.....	47
3.5.2 Systeme mit photoelastischem Modulator.....	48
3.5.3 Systeme mit rotierendem $\lambda/2$ -Element.....	51
3.5.4 Systeme mit gepulsten Lasern.....	52
3.6 Dehnströmungen.....	55
3.6.1 Grundlagen.....	56
3.6.2 Rheooptische Vier-Rollenmühle.....	58
3.6.3 Fließen durch poröse Medien.....	60
3.6.3.1 Fließen von Newtonschen Fluiden durch poröse Medien.....	60
3.6.3.2 Fließen von nicht-Newtonschen Fluiden durch poröse Medien.....	63
4 Apparativer Teil.....	65
4.1 Verbesserung bestehender Rheoptik-Anlagen.....	65

4.1.1	Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses.....	65
4.2	Aufbau des Prototyps einer mobilen rheoptischen Meßapparatur.....	69
4.2.1	Entwurf und Spezifikation.....	69
4.2.2	Umsetzung in Elektronik und Programm.....	69
4.3	Aufbau einer porösen Meßstrecke.....	78
4.3.1	Aufbau.....	79
4.3.2	Programmierung.....	83
4.4	Aufbau einer rheoptischen Vier-Rollenmühle.....	88
5	Untersuchte Proben.....	91
5.1	Hydroxypropylcellulose.....	91
5.2	Poly(acrylamid)e.....	91
5.3	Xanthan.....	91
5.4	HEUR.....	91
6	Chemische und molekulare Strukturparameter der Polymere.....	95
6.1	Viskosimetrie und Lichtstreuemessungen.....	95
6.2	IR-Messungen.....	97
6.2.1	Poly(acrylamid)e.....	97
6.3	NMR-Messungen.....	98
6.3.1	Hydroxypropylcellulosen.....	98
6.3.2	Poly(acrylamid)e.....	98
6.3.3	Xanthan.....	100
6.4	MALDI-Messungen.....	100
6.4.1	HEUR.....	100
7	Ergebnisse und Diskussion.....	103
7.1	Hydroxypropylcellulosen.....	103
7.1.1	Rheomechanische Scherung und Oszillation.....	103
7.1.2	Mechanische Dehnströmungsmessungen.....	110
7.1.3	Rheoptische Messungen.....	112
7.2	Poly(acrylamid) und Poly(acrylamid-co-acrylat).....	117
7.2.1	Rheomechanische Scherung und Oszillation.....	118
7.2.2	Dehnströmungsmessungen.....	126
7.2.3	Rheoptische Messungen.....	131
7.3	Xanthan.....	133
7.3.1	Rheomechanische Scherung und Oszillation.....	133
7.3.2	Dehnströmungsmessungen.....	136
7.4	Assoziativverdicker.....	138
7.4.1	Scherfließen.....	138
7.4.2	Dynamische Scherung.....	142
7.4.3	Vergleich von stationärer und dynamischer Scherung.....	145
7.4.4	Rheoptik.....	147
7.5	Verbesserung bestehender Rheoptik-Anlagen.....	150
8	Ausblick.....	153
9	Anhang.....	155
9.1	Experimenteller Teil.....	155
9.1.1	Polymeranalytik.....	155
9.1.1.1	Viskosimetrie.....	155
9.1.1.2	Lichtstreuemessungen.....	156
9.1.1.3	IR-Messungen.....	156
9.1.1.4	Ultraschallabbau.....	156
9.1.1.5	NMR-Messungen.....	157

9.1.1.6	MALDI-TOF-Messungen.....	157
9.1.2	Rheomechanische Messungen.....	157
9.1.3	Rheoptische Scherströmungsmessungen.....	158
9.1.3.1	Meßstrecke mit photoelastischem Modulator.....	158
9.1.3.2	Meßstrecke mit gepulsten Lasern.....	159
9.1.4	Mechanische Dehnströmungsmessungen.....	159
9.1.4.1	Bestimmung der Porosität.....	160
9.1.4.2	Newtonsches Fluid.....	160
9.1.5	Rheoptische Dehnströmungsmessungen.....	161
9.2	Fehlerdiskussion.....	161
9.3	Sicherheitshinweise.....	162
9.4	Literaturverzeichnis.....	164

IV Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	Exponent der MARK-HOUWINK Beziehung (Formfaktor)	
a	Laserverhältnis	
a.i.	Absolute Intensität	
A_2	2. Virialkoeffizient	
A_3	3. Virialkoeffizient	
A_B	R_2 bei Messung der Doppelbrechung	
A_D	R_2 bei Messung des Dichroismus	
A_j	Amplitude	[V·m]
b	Laserverhältnis	
\vec{B}	Magnetische Flußdichte	[kg·A ⁻¹ ·s ⁻¹]
B_0	Magnetfeldstärke	[V·s·m ⁻²]
B_B	R_1 bei Messung der Doppelbrechung	
B_D	R_1 bei Messung des Dichroismus	
B_n	Konstante des Virialansatzes	
c	Konzentration	[g·ml ⁻¹] bzw. [%]
c	Lichtgeschwindigkeit	[m·s ⁻¹]
C	Spannungsoptischer Koeffizient	[Pa ⁻¹]
CMC	kritische Mizellkonzentration	
c*	Kritische Konzentration	[g·ml ⁻¹] bzw. [%]
d	optische Weglänge	[m]
d	Durchmesser, Partikelgröße	[m]
dn/dc	Brechungsindexinkrement	
D	Elektrische Verschiebungsdichte	[A·s·m ⁻²]
\hat{D}	Geschwindigkeitsgradiententensor	
\vec{D}	Elektrische Verschiebungsdichte	[C·m ⁻²]
De	DEBORAH-Zahl	
DS	Durchschnittlicher Substitutionsgrad	
E	Extinktion	

\vec{E}	Elektrische Feldstärke	[V·m ⁻¹]
f	Reibungsfaktor	
F	Kraft	[kg·m·s ⁻²]
G	Elastizitätsmodul	[N·m ⁻²]
G'	Speichermodul	[N·m ⁻²]
G''	Verlustmodul	[N·m ⁻²]
G*	Komplexer Modul	
G' _p	Plateaumodul	[N·m ⁻²]
h	PLANCKSches Wirkungsquantum (6.625·10 ⁻³⁴)	[J·s]
h	Höhe	[m]
\vec{H}	Magnetische Feldstärke	[A·m]
HEUR	Hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane	
HPC	Hydroxypropylcellulose	
i	$\sqrt{-1}$	
I	Intensität	[V ² ·m ²]
IGATED	Inverse-Gated-Decoupling	
IR	Infrarot	
I ₀	Intensität des einfallenden Lichtstrahls	[cd]
I _B	Intensität der Doppelbrechung	[A]
I _D	Intensität des Dichroismus	[A]
I _{DC}	Gleichstromanteil der Intensität	[A]
I _θ	Streulichtintensität	[cd]
J _i (A)	BESSEL-Funktionen i-ter Ordnung	
k	BOLTZMANN-Konstante (1.3805·10 ⁻²³)	[J·K ⁻¹]
k	Permeabilität	[m ²]
k	Federkonstante	[N·m ⁻¹]
k _H	HUGGINS-Konstante	
K	allgemein: eine Konstante	
K _η	Konstante der MARK-HOUWINK Gleichung	[mol·cm ⁻³]
l	Länge	[m]
lim	Grenzwert	
m	Masse	[kg]
M	Drehmoment	[N·m]
M	Molmasse	[g·mol ⁻¹]

M	MÜLLER-Matrix	
M	Trägheitsparameter	
M_B, N_B	Relative Intensitäten der Doppelbrechung	
M_D, N_D	Relative Intensitäten des Dichroismus	
M_e	Verhängungsmolmasse	[g·mol ⁻¹]
M_w	Gewichtsmittlere Molmasse	[g·mol ⁻¹]
M_η	Viskosimetrisch bestimmte Molmasse	[g·mol ⁻¹]
MALDI	Matrixunterstützte Laserdesorption/Ionisation	
MS	Molarer Substitutionsgrad	
MS	Massenspektrometrie	
n	Anzahl	
n	Fließkurvensteigung	
n	Brechungsindex	
n'	Realteil des Brechungsindextensors	
n''	Imaginärteil des Brechungsindextensors	
n_k	Porösität	
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
NOE	Kern-OVERHAUSER-Effekt	
N_1	1. Normalspannungsdifferenz	[Pa]
N_A	AVOGADRO-Konstante (6.02295·10 ²³)	[mol ⁻¹]
p_h	Hydrostatischer Druck	[Pa]
p_0	Druck	[Pa]
\vec{p}	Polarisationsvektor	
PAAm	Poly(acrylamid)	
PEM	Photoelastischer Modulator	
P_θ	Streuungsfunktion	
r	Radius	[m]
R	Universelle Gaskonstante (8.3143)	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
R_1	Amplitude der Intensitätsschwankung bei der PEM-Anlage	
R_2	Amplitude der Intensitätsschwankung bei der PEM-Anlage	
R_G	Gyrationsradius	[m]
R_θ	Reduzierte Streulichtintensität	
Re	REYNOLDS-Zahl	
Re_{On}	Onset-REYNOLDS-Zahl	
Re^*	Korrigierte REYNOLDS-Zahl	

s	Strecke	[m]
\vec{S}	STOKES-Vektor	
SEC	Größenausschlußchromatographie	
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[°C]
TOF	Time of flight	
v	Geschwindigkeit	[m·s ⁻¹]
V	Volumen	[m ³]
V _s	Streuolumen	
wt%	Gewichtsprozent	
W	Gesamtenergie	[N·m]
x	Strecke	[m]
x, y, z	Raumrichtung	

Griechische Buchstaben

α	Auslenkwinkel	[°]
α	Polarisierbarkeit	[m ³]
$\langle \hat{\alpha}_M \rangle$	Tensor der effektiven Polarisierbarkeit eines Dipols	[m ³]
$\underline{\alpha}$	Tensor der Polarisierbarkeit	[m ³]
γ	Deformation	[%]
γ	Gyromagnetisches Verhältnis	
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	[s ⁻¹]
$\dot{\gamma}_{\text{krit}}$	Kritische Schergeschwindigkeit	[s ⁻¹]
δ	Phasendifferenz	
δ'	Phasenverschiebung	[m]
δ''	Abschwächung	
$\tan \delta$	Verlustfaktor	
Δ	Allgemein: Differenz	
Δd	optische Weglängendifferenz	
$\Delta n'$	Strömungsdoppelbrechung	
$\Delta n''$	Strömungsdichroismus	
ε	Extinktionskoeffizient	
ε	Dehnungsdeformation	

$\dot{\epsilon}$	Dehngeschwindigkeit/-rate	[s ⁻¹]
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante (8.8542·10 ⁻¹²)	[C·V ⁻¹ ·m ⁻¹]
η	Viskosität	[Pa·s]
[η]	STAUDINGER-Index	[cm ³ ·g]
η^*	Komplexe Schwingungsviskosität	[Pa·s]
η'	Realteil der komplexen Schwingungsviskosität	[Pa·s]
η''	Imaginärteil der komplexen Schwingungsviskosität	[Pa·s]
η_0	Ruhescherviskosität	[Pa·s]
η_E	Dehnviskosität	[Pa·s]
η_{LM}	Viskosität des Lösungsmittels	[Pa·s]
η_{Lsg}	Viskosität der Lösung	[Pa·s]
$\eta_{plan,opt}$	Optisch bestimmte planare Dehnviskosität	[Pa·s]
η_{rel}	Relative Viskosität	
η_{spez}	Spezifische Viskosität	
ϕ	Orientierungswinkel der Doppelbrechung	[°]
Φ	Volumenanteil	
λ	Relaxationszeit	[s]
λ	Wellenlänge	[nm]
Λ	Widerstandsbeiwert	
Λ^*	Korrigierter Widerstandsbeiwert	
μ	Reduzierte Masse	
μ	Magnetische Flußdichte	[V·s·m ⁻²]
ν	Wellenzahl	[cm ⁻¹]
ν	Valenzschwingung	
ν	Anzahl der Dipole pro Volumeneinheit	[m ⁻³]
ν'	Anzahl der Streuteilchen pro Volumeneinheit	[m ⁻³]
ρ	Dichte	[g·cm ³]
$\rho_{äqu}$	Äquivalenzdichte	[g·cm ³]
$\hat{\tau}$	Spannungstensor	
τ_{ij}	Spannung auf der Fläche \vec{i} in Richtung \vec{j}	
$\tau_{11}, \tau_{22}, \tau_{33}$	Erste, zweite und dritte Normalspannung	[Pa]
$\tau_I, \tau_{II}, \tau_{III}$	Erste, zweite und dritte Hauptspannung	[Pa]
τ_{21}	Schubspannung	[Pa]

θ	Orientierungswinkel des Dichroismus	[°]
θ_0	Kegelwinkel	[°]
ϑ	Streuwinkel, Beobachtungswinkel	[°]
χ	Winkel der ersten Hauptspannung zur Fließrichtung	[°]
ω	Kreisfrequenz, Winkelgeschwindigkeit	[rad·s ⁻¹]

Indizes

as	asymmetrisch
B	Doppelbrechung
D	Dichroismus
LS	Lichtstreuung
on	Onset
x, y, z	x-, y-, z-Richtung

Sonstiges

Abb.	Abbildung
ca.	zirka
i.d.R.	in der Regel
Gl.	Gleichung
Hrsg.	Herausgeber
Tab.	Tabelle
u.a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil
\Im	Imaginärteil
\Re	Realteil
\times	Vektorprodukt
$\hat{}$	Tensor-Kennzeichnung
∇	Nabla-Operator
$\vec{}$	Vektor-Kennzeichnung

1 Einleitung und Problemstellung

Hydrokolloide sind wasserlösliche Polymere und Polyelektrolyte. Diese werden in der Technik (Erdölförderung¹, Versprühen²), der Lebensmittel- und pharmazeutischen Industrie (Verdicker, Wasserbinder) sowie in der Medizin (Fließwiderstandserniedrigung und Aufrechterhaltung des osmotischen Druckes) zunehmend eingesetzt.

Beim technischen Verarbeitungsprozeß und für das spätere Eigenschaftsprofil eines fluiden Produktes sind die viskoelastischen Materialfunktionen, wie Schubspannung, Normalspannungen, Speicher- und Verlustmodul, von großer Bedeutung. Im Gegensatz zum einfach zu beschreibenden viskosen Verhalten von niedermolekularen Verbindungen, sind bei hochmolekularen Verbindungen verschiedene Einflußfaktoren zu berücksichtigen: So werden die Eigenschaften solcher Fluide stark durch die Molmasse, die Konzentration, die Polydispersität und die Konformation des in dem Fluid verwendeten Polymers beeinflusst. Desweiteren müssen Polymer-Lösungsmittel- und Polymer-Polymer-Wechselwirkungen, die für die Ausbildung von Assoziaten und Aggregaten verantwortlich sind, berücksichtigt werden. In der Wissenschaft findet die Rheologie, als die Lehre vom Fließen unter definierten Beanspruchungen, Anwendung zur Charakterisierung der Viskoelastizität solcher polymerhaltigen Fluide.

Eine Übersicht der verschiedenen Beanspruchungsformen der Rheologie ist in Abbildung 1 im sog. *Rheologischen Kreis* dargestellt.³ Wie man der Abbildung entnehmen kann, sind zur vollständigen Charakterisierung des viskoelastischen Eigenschaftsprofils eines Polymers eine Vielzahl von Materialfunktionen nötig. Diese müssen durch die unterschiedlichen rheologischen Beanspruchungsformen ermittelt werden. Zu den rheomechanischen Beanspruchungsformen gehört neben dem stationären Scherfließen und der mechanischen Oszillation auch die Dehnströmung.

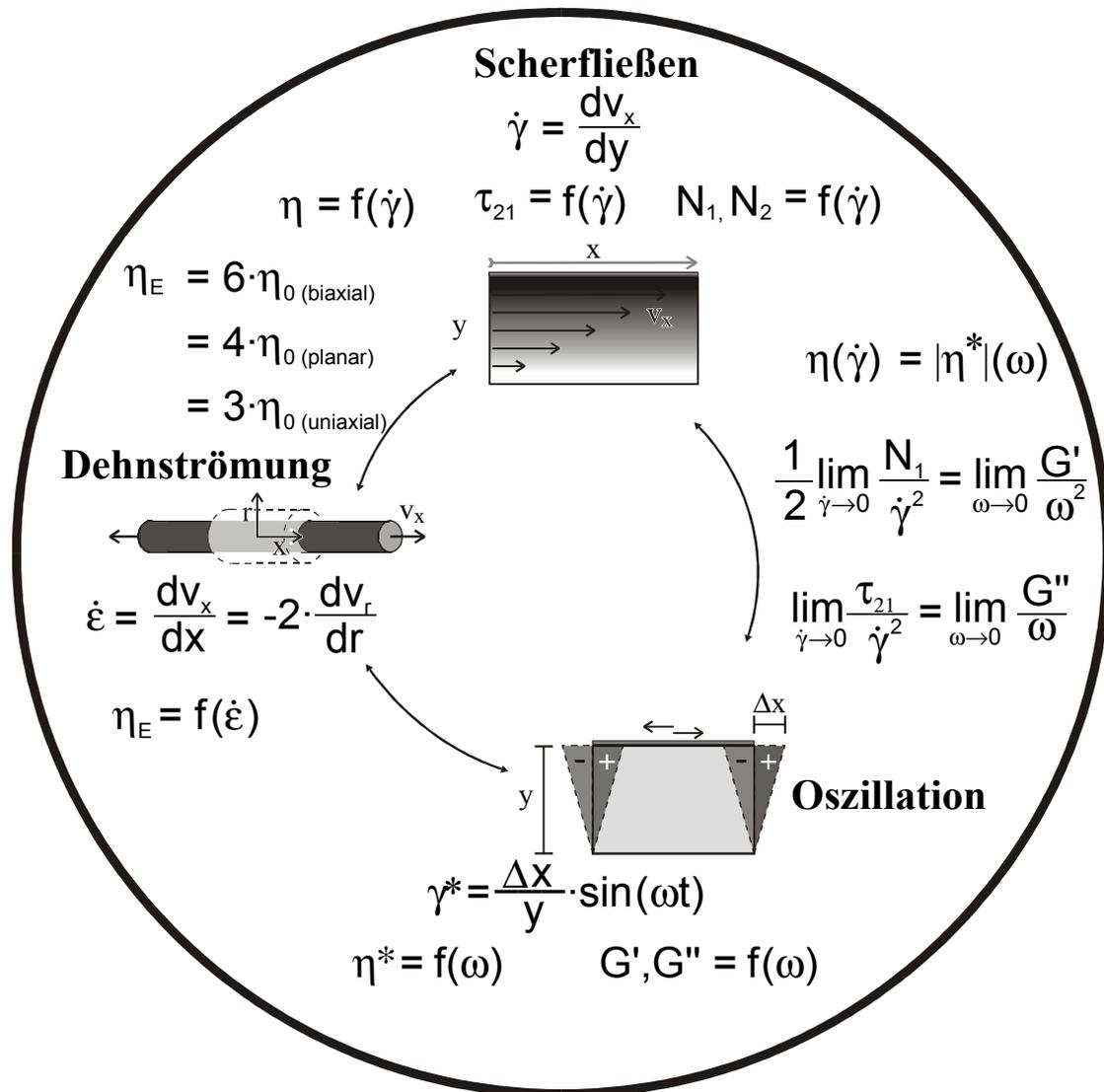
Die Bestimmung der viskoelastischen Materialfunktionen ist eine wichtige Voraussetzung für z.B. die Entwicklung neuer Produkte, die Optimierung der Verarbeitung oder die Verbesserung von Transportprozessen durch Fließwiderstandserniedrigung.

¹ Gulden, W. „Kein Erdöl ohne die Chemie“ Chem. i. u. Zeit 2 (2001) 82-92

² Stelter, M. „Das Zerstäubungsverhalten nicht-Newtonscher Flüssigkeiten“ Dissertation (2001) Universität Erlangen-Nürnberg

³ Clasen, C.; Kulicke, W.-M. „Determination of Viscoelastic and Rheo-Optical Material Functions of Water-Soluble Cellulose Derivates“ Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 1839-1919 ISSN 0079-6700-01

Mechanische Detektion



+ Optische Detektion

$$\tau_{21}(\dot{\gamma}) = \frac{\Delta n'_{\text{Couette}}}{2 \cdot C} \cdot \sin(2\phi) \quad N_1(\dot{\gamma}) = \frac{\Delta n'_{\text{Couette}}}{C} \cdot \cos(2\phi)$$

$$\tan(2\chi) = \frac{2 \tau_{12}}{N_1} \quad N_2(\dot{\gamma}) = \frac{\Delta n'_{\text{Platte}}}{C}$$

Abb. 1: Rheologischer Kreis, schematische Darstellung der verschiedenen rheologischen Beanspruchungsformen und der daraus ermittelbaren mechanischen und optischen Materialfunktionen.

Um die Charakterisierung des viskoelastischen Verhaltens der gewählten Polymere zu vervollständigen sollte ein Schwerpunkt insbesondere auch auf der Charakterisierung des Verhaltens gegenüber Dehnströmungen liegen. Denn dies ist diejenige Beanspruchungsform, die in der Industrie bei

der Ver- und Bearbeitung von Polymeren am häufigsten auftritt. Zur Untersuchung des dehnrheologischen Verhaltens von Polymerlösungen stehen jedoch kaum kommerziell erhältliche Meßapparaturen zur Verfügung, so daß entsprechende Apparaturen aufwendig selbst herzustellen sind. Als Meßapparatur wurde zum einen eine rheooptische Vier-Rollenmühle verwendet, die es ermöglicht, eine reine Dehnströmung zu erzeugen. Zum anderen wurde eine Meßstrecke mit porösem Medium ausgewählt, in deren Porenverengungen Dehnströmungen auftreten.

Das stationäre Scherfließen und die mechanische Oszillation lassen durch Detektion mit einem mechanischen Kraftaufnehmer Aussagen über die deformationsinduzierten Spannungszustände im Polymerfluid zu.

Die viskosen und elastischen Materialfunktionen sind beim stationären Scherfließen eine Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und bei der mechanischen Oszillation eine Funktion der Winkelgeschwindigkeit ω . Aus den jeweiligen Antwortfunktionen gegenüber den entsprechenden Beanspruchungsformen werden die Materialfunktionen ermittelt. Dabei werden der Schubspannung τ_{21} aus dem Scherexperiment bzw. dem Verlustmodul G'' aus dem Oszillationsexperiment die viskosen Eigenschaften zugeordnet. Die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 bzw. der Speichermodul G' werden hingegen den elastischen Eigenschaften zugeordnet. Auch die jeweiligen Viskositäten aus Scher- und Schwingungsexperiment lassen sich in der sogenannten COX-MERZ-Auftragung direkt miteinander vergleichen, um Aussagen über das Vorhandensein von Überstrukturen in Lösung treffen zu können.

In der Dehnströmung werden Polymerfluide Dehnkräften unterworfen. Diese induzieren eine in Fließrichtung wirkende Deformation der Polymerknäule. Da es in der Dehnströmung keine Geschwindigkeitsgradienten senkrecht zur Fließrichtung gibt, besitzt die auf die Polymerknäule wirkende Kraft nur Deformationsanteile und keine Rotationsanteile. Eine Korrelation mit den mechanischen Oszillationsmessungen ist deshalb nicht möglich. Außerdem liegt die Hauptspannungsrichtung in einer reinen Dehnströmung in Fließrichtung, es treten also nur Normalspannungen und keine Schubspannungen auf. Dies ist in Abbildung 2 an Hand einer Rohrverengung schematisch dargestellt.

In einer reinen Dehnströmung sind somit nur die elastischen Materialfunktionen eines Polymers entscheidend. Der gemessene Fließwiderstand ist, wie auch die scheinbare Viskosität η_{app} , abhängig vom Strömungszustand und damit eine Funktion der Dehngeschwindigkeit. Die aus dehnrheologischen Messungen und stationärem Scherfließen ermittelten elastischen Materialfunktionen sind miteinander korrelierbar.

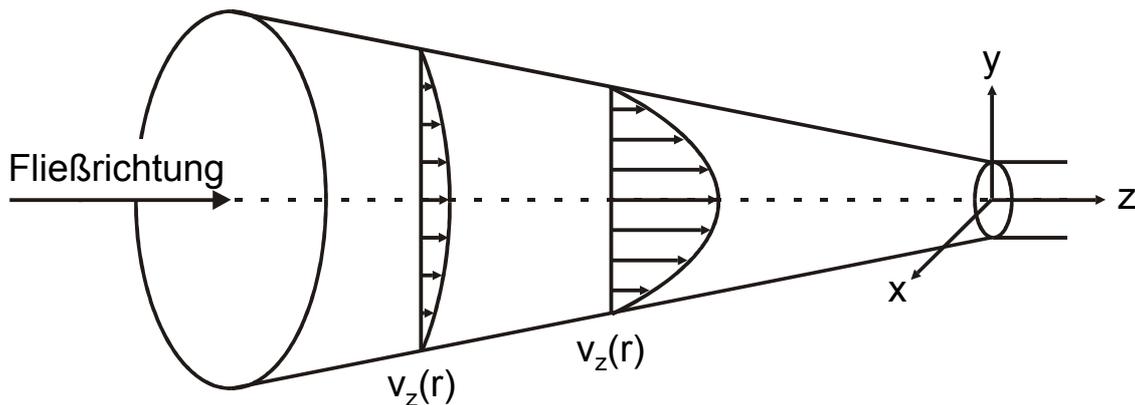


Abb. 2: Schematische Darstellung einer Verengungsstelle in einer Rohrleitung. Die Fließgeschwindigkeit v_z ist eine Funktion von r und z , so daß die Normalspannungskomponente $t_{zz} = -2h(dv_z/dz)$ nicht Null ist. Gleiches gilt für die Normalspannungskomponente $t_{rr} = -2h(dv_r/dr)$, da v_r von r und z abhängig ist.

Zusätzlich zur rheomechanischen Detektion der viskoelastischen Materialfunktionen ist es möglich durch optische Detektion einen tieferen Einblick in das viskoelastische Verhalten der Polymerfluide zu erhalten. Während rheomechanische Meßmethoden ausschließlich integrale Ergebnisse über das gesamte viskoelastische Verhalten der Probe liefern, erlauben rheooptische Meßmethoden die Interpretation des Fließverhaltens eines Polymerfluids über das durchschnittliche Verhalten von einzelnen Segmenten oder Aggregaten im Scherfeld.

Aus der rheooptisch zu detektierenden Doppelbrechung $\Delta n'$ und deren Orientierung ϕ zum Scherfeld lassen sich die theoretischen viskosen (τ_{21}) und elastischen (N_1) Materialfunktionen eines Polymerfluids errechnen. Diese lassen sich direkt mit den Ergebnissen aus dem stationären Scherfließen korrelieren.

Da in technischen Prozessen meistens eine Vermischung von verschiedenen Beanspruchungsformen vorliegt, ist für eine vollständige Aufklärung des viskoelastischen Verhaltens der eingesetzten Polymere eine Untersuchung mittels aller Beanspruchungsformen der Rheologie nötig.

Um grundsätzliche Aussagen über das viskoelastische Verhalten von Polymeren treffen zu können, ist es notwendig, Polymere mit unterschiedlicher Lösungsstruktur zu untersuchen. Dazu wurden verschiedene Typen von Hydrokolloiden, d.h. in Wasser lösliche Polymere bzw. Polyelektrolyte,

ausgewählt, die schon aus vorangegangenen Arbeiten bekannt waren.^{4,5,6,7}

Als synthetische, technische und wasserlösliche Polymere wurden ein reines Polyacrylamid (PAAm 1) und ein Polyacrylamid-co-acrylat (PAAm 2) ausgewählt. Das erste ist quasi ein Standardpolymer für wässrige Lösungen vergleichbar Poly(styrol) in Toluol.⁸ Beim zweiten hingegen läßt sich durch die Änderung der Salzkonzentration der Lösung die Lösungsstruktur ändern. Als Biopolymere wurden zwei Hydroxypropylcellulosen (HPC 1 und HPC 2) und ein Xanthan untersucht. Somit konnten Knäuelstrukturen von einem kompakten bis zu einem aufgeweiteten Knäuel untersucht werden. Zusätzlich wurden noch hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane (HEUR) untersucht, welche Polymere aus der Gruppe der Assoziativverdicker sind, die eine verdickende Wirkung aufgrund von Assoziationen erzielen.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, welchen Einfluß die Knäuelstruktur auf die viskosen und die elastischen Eigenschaften hat. Die Knäuelstruktur wird wiederum selbst durch Faktoren wie die Ionogenität oder die Molmasse des Polymers beeinflusst.

-
- 4 Roschinski, C.; Kulicke, W.-M. „Rheological characterization of aqueous hydroxypropylcellulose solutions close to phase separation“ *Makr. Chem. and Phys.* 201 (2000) 2031-2040 ISSN 1022-1352
 - 5 Kulicke, W.-M.; Haas, R. „Flow Behaviour of Dilute Polyacrylamide Solutions through Porous Media - I. Influence of chain length, concentration and thermodynamic quality of the solvent“ *Ind. & Eng. Chemistry, Fundamentals* 23/3 (1984) 308-315
 - 6 Kulicke, W.-M.; Haas, R. „Flow Behaviour of Dilute Polyacrylamide Solutions through Porous Media - II. Indirect determination of extremely high molecular weights and some aspects of viscosity decrease over long time intervals“ *Ind. & Eng. Chemistry Fundamentals* 23/3 (1984) 316-319
 - 7 Kulicke, W.-M.; Lehmann, J. „Untersuchungen zur Lösungsstruktur und den rheologischen Eigenschaften von Xanthan während der Fermentation“ *Chem. Ing. Technik* 12 (1986) 967-969
 - 8 Grigorescu, G.; Kulicke, W.-M. „Prediction of Viscoelastic Properties and Shear Stability of Polymers in Solution“ *Adv. Polym. Sci.* 152 (2000) 1-45 ISBN-Nr. 3-540-66735-0

2 Verwendete Polymere

2.1 Hydroxypropylcellulose

Hydroxypropylcellulose (HPC) ist ein wasserlösliches Cellulosederivat, welches üblicherweise durch alkalische Oxyalkylierung aus Alkalicellulose dargestellt wird.⁹ Als Edukt dient Cellulose, die aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheiten wasserunlöslich ist. Durch den Aufschluß mit Natronlauge zur Alkalicellulose wird sie wasserlöslich. Anschließend erfolgt die Veretherung mit Propylenoxid, welches so reaktiv ist, daß Mehrfachsubstitutionen begünstigt sind. Durch die Mehrfachsubstitutionen können längere, unpolare Seitenketten entstehen und der molare Substitutionsgrad (MS) kann größer als 3 werden. In technischen HPCs findet man für den MS Werte von 4 bis 8, während der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) Werte von 2.0 bis 3.0 erreicht. In Abbildung 3 ist die Anhydroglucoseeinheit der Hydroxypropylcellulose dargestellt.

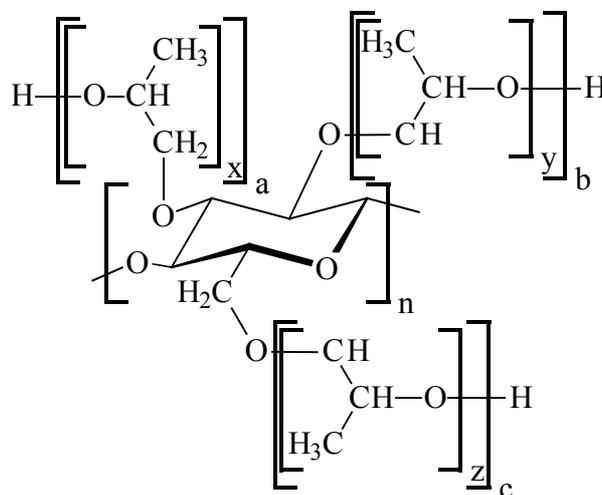


Abb. 3: Anhydroglucoseeinheit von Hydroxypropylcellulose. Der molare Substitutionsgrad ergibt sich als Summe von x, y und z . Der durchschnittliche Substitutionsgrad ist die Summe von a, b und c (mit $0 \leq a, b, c \leq 1$).

Die mit der Substitution verbundenen Eigenschaften der HPC, wie Komplexbildungs- und Wasserbindevermögen, Strukturviskosität und Oberflächenaktivität, führen zu einer Vielzahl verschiedener

⁹ Felcht, U.-H. „Cellulose Ethers-Synthesis“ in: Kennedy, J.F.; Phyllips, G.O.; Wedlock, D.J.; Williams, P.A. (Hrsg.) „Cellulose and its Derivates: Chemistry, Biochemistry and Applications“ Ellis Horwood (1985) 273

technischer Anwendungsmöglichkeiten.^{10,11} HPC (E 463) wird vom Körper weder resorbiert noch abgebaut und zeigt darüber hinaus eine gute Haut- und Schleimhautverträglichkeit, so daß HPC außer in Baustoffen, Farben, Klebstoffen, Papier oder Extrudaten auch in Lebensmitteln, Pharmazeutika und Kosmetika Einsatz als Filmbildner, Verdickungsmittel, Stabilisator, Filmsperrstoff, Schutzkolloid, Thermoplast oder Suspendiermittel findet.^{12,13}

Ein grundsätzliches Problem der Cellulosederivate ist, daß die aus den verschiedenen Pflanzen gewonnenen Cellulosen, die als Ausgangsprodukt dienen, keine einheitlichen Polymere darstellen. Vielmehr hängt die mittlere Molmasse und die Molmassenverteilung selbst bei derselben Pflanzensorte von verschiedenen Faktoren ab, wie Temperatur und Sonneneinstrahlung während des Wachstums der Pflanze. Deshalb muß häufig ein Blend verschiedener Sorten angemischt werden, um die gewünschten Eigenschaften im Endprodukt zu erhalten. Dazu werden bis zu 200 Chargen verwendet.¹⁴

2.2 Poly(acrylamide)

Poly(acrylamid)e (PAAm) sind Polymerisate des Acrylamids. Unter diesem Oberbegriff werden in der Technik jedoch auch eine Reihe von Copolymeren, überwiegend mit Acrylsäure, zusammengefaßt. In Abbildung 4 ist die chemische Struktur von Poly(acrylamid-co-acrylat) dargestellt.

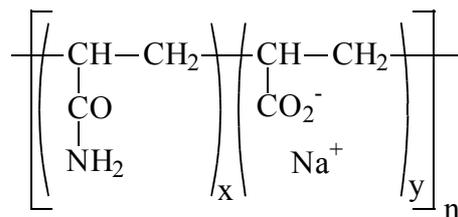


Abb. 4: Struktur von Poly(acrylamid-co-acrylat). Mit $y = 0$ ergibt sich Poly(acrylamid).

Poly(acrylamid)e sind stark hydrophil und in Wasser gut löslich. Poly(acrylamid)e mit Molmassen $M_n \geq 1 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ sind in wäßriger Lösung instabil:¹⁵ Die Viskosität und die Flockungseffektivität

¹⁰ Dönges, R. „Nonionic cellulose ethers“ Br. Polym. J. 23 (1990) 315

¹¹ Brandt, L. „Cellulose Ethers“ in: Ullmann's Encycl. Ind. Chem. Vol. 5 (1992) 461-481

¹² Scherz, H. „Verwendung der Polysaccharide in der Lebensmittelverarbeitung“ in: Burchard, W. (Hrsg.) „Polysaccharide - Eigenschaften und Nutzung“ Springer Verlag; Heidelberg (1985) 142

¹³ Franz, G. „Physikalisch chemische Eigenschaften von Polysacchariden“ in: Burchard, W. (Hrsg.) „Polysaccharide - Eigenschaften und Nutzung“ Springer Verlag; Heidelberg (1985) 126

¹⁴ Persönliche Mitteilung Dr. H. Thielking, Fa. Wolff Walsrode

¹⁵ Kulicke, W.-M.; Klein, J. „Zur Frage der Instabilität von Polyacrylamidlösungen“ Angew. Makromol. Chemie 69 (1978) 189-210

der Polymerlösungen nehmen ab, selbst wenn der Einfluß von Licht und mechanischer Energie ausgeschlossen ist und die Lösungen bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.^{16,17,18} Die zeitliche Änderung der Viskosität erfolgt innerhalb von Stunden. Die Viskositätsabnahme, auch "Alterung" genannt, ist nicht auf einen Kettenbruch, sondern auf eine Änderung der Lösungsstruktur der Einzelmoleküle unter Beteiligung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen, also auf einen Konformationswechsel.^{19,20} Durch Zusatz von etwa 2 % Isopropanol lassen sich PAAm-Lösungen stabilisieren.¹⁷ Hochmolekulares PAAm ist außer in Wasser nur in Ethylenglykol und Dimethylformamid löslich. In beiden Lösungsmitteln bilden sich stabile Lösungen und die Lösungsviskosität verändert sich mit der Zeit nicht.

Technische Anwendung findet PAAm vorwiegend als Flockungshilfsmittel für die Trinkwasseraufbereitung und die Reinigung von Abwässern,^{21,22} in der Papierveredelung,^{23,24} beim Polymerfluten (tertiäre Erdölförderung)^{25,26,27} und als Additiv zur Fließwiderstandserniedrigung (Drag-Reduction) in turbulenten Rohrströmungen.^{28,29}

Die technische Herstellung von Poly(acrylamid)en erfolgt überwiegend durch radikalische Lösungspolymerisation. Das monomere Acrylamid kann radikalisch im festen Zustand, in der Schmelze, in wäßriger saurer Lösung bzw. in Dispersion polymerisiert werden. Als Initiatoren können thermolytische Radikal-Bildner bzw. Redox-Systeme eingesetzt werden.³⁰

-
- 16 Kulicke, W.-M.; Klein, J.; Kniewske, R. „Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of Polyacrylamides“ *Progr. Polym. Sci.* 8 (1982) 373-468
- 17 Kulicke, W.-M.; Klein, J. „Zur Präparation und Charakterisierung hochmolekularer Polyacrylamide“ *Angew. Makromol. Chemie* 69 (1978) 169-188
- 18 Kulicke, W.-M.; Klein, J.; Kniewske; Hörl, H.-H. „Untersuchung zur Flockungsfähigkeit von Polyacrylamid-co-acrylaten (0 – 100 mol% Acrylamid)“ *Angew. Makromol. Chemie* 87 (1980) 195-204
- 19 Kulicke, W.-M. „Unusual instability effects in ionic and non-ionic water soluble polymers“ *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 2 (1986) 137-153
- 20 Kulicke, W.-M.; Kniewske, R. „Langfristige Konformationsänderungen von Makromolekülen in Lösung - 1. Polyacrylamide“ *Makromol. Chem.* 181 (1980) 823-838
- 21 Kulicke, W.-M.; Klein, J.; Kniewske; Hörl, H.-H. „Untersuchung zur Flockungsfähigkeit von Polyacrylamid-co-acrylaten (0 – 100 mol% Acrylamid)“ *Angew. Makromol. Chemie* 87 (1980) 195-204
- 22 Wada, T.; Sekija, H.; Machi, S.; J. *Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 3233 ISSN 0021-8995
- 23 Molyneux, P. „Water soluble synthetic polymers: properties and behaviour“ Vol. 1+2; CRC Press; Boca Raton (1984)
- 24 Bikales, N. M. „Water soluble polymers“ Vol. 2; Plenum Press; London (1973)
- 25 Maitin, B.K.; Volz, H. „Performance of Deutsche Texaco AG's Oerrel and Hankensbuettel Polymer Floods“ *SPE.J., DOE* 9794 (1981)
- 26 Kulicke, W.-M.; Haas, R. „Flow Behaviour of Dilute Polyacrylamide Solutions through Porous Media - I. Influence of chain length, concentration and thermodynamic quality of the solvent“ *Ind. & Eng. Chemistry, Fundamentals* 23/3 (1984) 308-315
- 27 Kulicke, W.-M.; Böse, N.; Bouldin, M. „The role of polymers in enhanced oil recovery“ in: Schulz, D.N.; Stahl, G.A. (Hrsg.) „Water-soluble polymers for petroleum recovery“ Plenum Publ. Corp.; New York (1988) 1-18
- 28 Gampert, B. „The influence of polymer additives on velocity and temperature fields“ Springer Verlag; Heidelberg (1998) ISBN 3-5401-6010-8
- 29 Interthal, W.; Wilsky, H. „Drag reduction experiments with very large pipes“ *Colloid Polm. Sci.* 263 (1985) 217-229 ISSN 0303-402X
- 30 Kulicke, W.-M. „Polymerisation von Acrylamiden und Methacrylamiden“ in: Houben-Weyl „Methoden der Organischen Chemie - Makromolekulare Stoffe“ Bd. E20; Georg Thieme Verlag; Stuttgart (1987) 1176-1192

2.3 Xanthan

Das Bakterium *Xanthomonas campestris* ist ein Pflanzenschädling, welcher als eines seiner Stoffwechselprodukte ein Polysaccharid abgibt. Dieses anionische Exopolysaccharid wurde wegen seiner Herkunft *Xanthan* genannt und wird seit Mitte der 60er Jahre kommerziell im Bioreaktor hergestellt. Durch diese künstliche Herstellung unter kontrollierten Bedingungen versucht man die im vorangegangenen Kapitel besprochenen Probleme der Molmassenverteilung zu umgehen, die bei natürlich gewachsenen Biopolymeren auftreten.

Das Fermentationspolymer Xanthan findet aufgrund seiner sehr guten Viskositätsergiebigkeit hauptsächlich Anwendung als Additiv in der Lebensmittelindustrie (seit 1980 ist Xanthan als E 415 in Europa zugelassen) oder zum Polymerfluten (tertiäre Erdölförderung). Die grundsätzliche chemische Struktur von Xanthan ist in Abbildung 5 wiedergegeben.

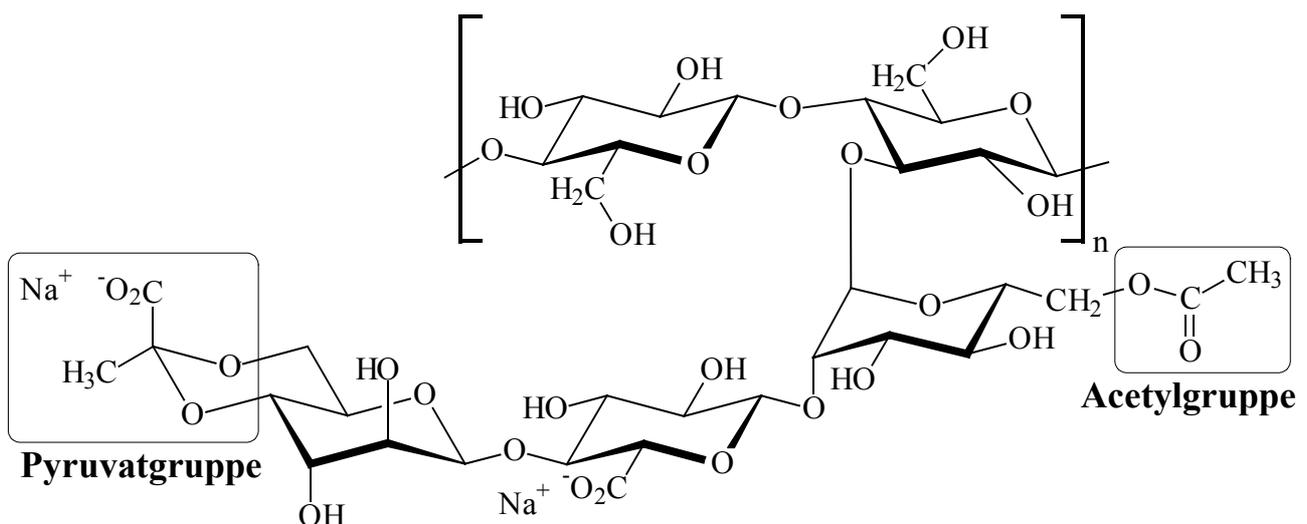


Abb. 5: Anhydroglucoseeinheit von Xanthan mit Trisaccharidseitengruppe. Diese Seitengruppe befindet sich an jeder zweiten Anhydroglucoseeinheit. Die markierte Pyruvat- und die markierte Acetylgruppe sind optionale Gruppen, so daß es insgesamt vier verschiedene Möglichkeiten für die Seitengruppe gibt. Dadurch erscheint Xanthan als Quartärpolymer.

Xanthan besteht, wie auch Cellulose, aus einer β -1,4-verknüpften Glucosehauptkette. An jeder zweiten Anhydroglucoseeinheit befindet sich eine β -1,3-verknüpfte Trisaccharidseitenkette.^{31,32} Wie in Abbildung 5 zu sehen ist, können sich an dieser Trisaccharidseitenkette zwei verschiedene Sub-

³¹ Jansson, P.; Kenne, L.; Lindberg, B. „Structure of the extracellulare Polysaccharide from *Xanthomonas campestris*“ Carb. Res. 45 (1977) 275-282

³² Melton, L.; Rees, D.; Sanderson, G. „Covalent Structure of the extracellulare Polysaccharide from *Xanthomonas campestris*“ Carb. Res. 46 (1976) 245-257

stituenten befinden: Die Acetylgruppe (Ac) und die Pyruvatgruppe (Py). Aus der Kombination dieser beiden Gruppen ergeben sich vier mögliche Seitengruppen für das Xanthanmolekül:³³

Trisaccharid, Trisaccharid mit Ac, Trisaccharid mit Py, Trisaccharid mit Ac und Py.

Die helicale³⁴ bzw. doppelhelicale³⁵ Sekundärstruktur des Xanthans in Lösung ist vor allem durch den Pyruvatrest induziert und bewirkt eine Aufweitung des statistischen Knäuels. Die positiven Gegenionen lassen sich selbst durch Diafiltration nicht entfernen.³⁶ Da der Gehalt der Acetyl- bzw. Pyruvatgruppen in der Seitenkette stark von der Wahl des Bakterienstamms und den Fermentationsbedingungen abhängt, und damit die Eigenschaften des Polymers sehr stark variieren können,³⁷ muß man Xanthan strenggenommen als eine Polymerklasse sehen. Zum besseren Verständnis der Fließ-eigenschaften der untersuchten Xanthanprobe ist deshalb der Acetyl- bzw. Pyruvatgehalt zu bestimmen, z.B. mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

2.4 Assoziativverdicker

Wasserbasierte Farben stellen unter Umwelt- und Sicherheitsaspekten einen interessanten Ersatz für lösungsmittelbasierte Systeme dar. Um das für ihren Gebrauch notwendige rheologische Eigenschaftsprofil erreichen zu können, ist die Zugabe von Verdickungsmitteln notwendig. Die rheologische Charakterisierung von wässrigen Lösungen von Verdickungsmitteln erleichtert dabei das Formulieren von neuen Farbsystemen. Dazu gehört die Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften.

In traditionellen Formulierungen werden wasserlösliche Cellulosederivate, wie hochmolekulare Hydroxyethylcellulosen (HEC), verwendet.³⁸ Die Wirkung dieser „klassischen“ Verdickungsmittel beruht auf der Volumenbeanspruchung des Einzelmoleküls und den Verschlaufungen der Polymerketten untereinander. Beim Anlegen eines Scherfeldes sinkt die Viskosität hauptsächlich durch Entschlaufungen und zum Teil durch Ausrichtung im Scherfeld.³⁹ Mit HEC verdickte Farben haben ein

³³ Kulicke, W.-M.; Oertel, R.; Otto, M.; Kleinitz, W.; Littmann, W. „Characterisation of xanthan solutions for application in EOR“ *Petrochemie* 43/12 (1990) 471-476

³⁴ Muller, G.; Lecourtier, J.; Chaveteau, G. „Conformation of the Xanthan Molecule in an Ordered Structure“ *Makromol. Chem.* 5 (1984) 203-208

³⁵ Sato, T.; Norisuye, T.; Fujita, H. „Double-Stranded Helix of Xanthan in Dilute Solutions“ *Polym. J.* 16/4 (1984) 341-350

³⁶ Oldörp, K. „Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für Fermentationspolymere“ Dissertation; Universität Hamburg (1993)

³⁷ Henkel KGaA; BMFT-Bericht Nr. 0386595 (1987)

³⁸ Wetzel, W.H.; Chen, M.; Glass, J.E. „Associative thickeners. An overview with an emphasis on synthetic procedures“ in: Glass, J.E. (Hrsg.) „Hydrophilic Polymers – Performance with Environmental Acceptability“ *Adv. Chem. Ser.* 248 (1996) 163-179 ISBN 0-8412-3133-8

³⁹ Clasen, C.; Kulicke, W.-M. „A convenient way of interpreting steady shear rheo-optical data of semi-dilute polymer solutions“ *Rheologica Acta* 40 (2001) 74-85 ISSN 0035-4511

paar Nachteile (z.B. schwaches Leveling und Verspritzen), weshalb sie in den letzten Jahren in einigen Anwendungsbereichen durch Assoziativverdicker ersetzt wurden. Assoziativverdicker bestehen aus einem hydrophilen Rückgratpolymer (backbone), an das zwei oder mehr hydrophobe Gruppen angefügt wurden. Da sich solche hydrophoben Gruppen gegenseitig anziehen, bilden sie Aggregate aus, die in ihrer Struktur Mizellen in Tensidlösungen ähneln.⁴⁰

Die am meisten verwendeten Assoziativverdicker lassen sich drei Gruppen zuordnen:

- Hydrophob modifizierte alkalisch quellbare Polymere (hydrophobically modified alkali swellable polymers, HASE)
- Hydrophob modifizierte Cellulosen (hmC)
- Hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane (HEUR)

In dieser Arbeit wurden HEUR untersucht, zu denen bereits verschiedene Untersuchungen des Fließverhaltens durchgeführt wurden.^{40,41,42,43,44,45,46,47} Das Verhalten unter Scherung ist jedoch noch nicht vollständig geklärt. Den schematischen Aufbau von HEUR zeigt Abbildung 6.

Bei den untersuchten HEUR wurde ein besonderer Syntheseweg gewählt (Abbildung 7). Das eingesetzte Poly(ethylenoxid) wurde zunächst mit einem großen Überschuß an Diisocyanat umgesetzt. Anschließend erfolgte die Umsetzung mit einem großen Überschuß an Dialkylamin. Durch diesen Syntheseweg gibt es pro Molekül nur an den Enden Urethankopplungsgruppen und die Enden sind vollständig substituiert. Dadurch haben die untersuchten HEUR eine einheitliche Struktur und unterscheiden sich von den kommerziell erhältlichen Produkten. In kommerziellen Produkten kommt es durch Mehrfach-, Neben- und unvollständige Reaktionen zu einem breiten Produktgemisch, welches systematische Untersuchungen unmöglich macht.

⁴⁰ Yekta, A.; Xu, B.; Duhamel, J.; Adiwidjaja, H.; Winnik, M. A. „Association structure of telechelic associative thickeners in water“ *Langmuir* 9 (1993) 881-883 ISSN 0743-7463

⁴¹ Glass, J.E.; Schulz, D.N.; Zukoski, C.F. „Polymers as Rheology Modifiers: An Overview“ in: Schulz, D. N; Glass, J. E. (Hrsg.) „Polymers as Rheology Modifiers“ ASC Symp. Ser. 462 (1991) 2-17 ISBN 0-8412-2009-3

⁴² Karunasena, A.; Brown, R.G.; Glass, J.E. „Hydrophobically modified ethoxylated urethane architecture. Importance for aqueous- and dispersed-phase properties“ in: Glass, J.E. (Hrsg.) „Polymers in Aqueous Media – Performance Through Association“ *Adv. Chem. Ser.* 223 (1989) 495-525 ISBN 0-8412-1548-0

⁴³ Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R. „The rheology of solutions of associating polymers: Comparison of experimental behavior with transient network theory“ *J. Rheol.* 37 (1993) 695-726 ISSN 0148-6055

⁴⁴ Kaczmarzski, J.P.; Glass, J.E. „Synthesis and solution properties of hydrophobically-modified ethoxylated urethanes with variable oxyethylene spacer lengths“ *Macromolecules* 26 (1993) 5149-5156 ISSN 0024-9297

⁴⁵ Svanholm, T.; Molenaar, F.; Toussaint, A. „Associative thickeners: their adsorption behavior onto latexes and the rheology of their solutions“ *Prog. Org. Coat.* 30 (1997) 159-165 ISSN 0300-9440

⁴⁶ Xu, B.; Yekta, A.; Masoumi, Z.; Winnik, M. A. „The functionality of associative polymer networks: The association behavior of hydrophobically modified urethane-ethoxylated (HEUR) associative polymers in aqueous solution“ *Colloids Surf. A* 112 (1996) 239-250 ISSN 0927-7757

⁴⁷ Tam, K.C.; Jenkins, R.D.; Winnik, M.A.; Basset, D.R. „A structural model of hydrophobically modified urethane-ethoxylated (HEUR) associative polymers in shear flow“ *Macromolecules* 31 (1998) 4149-4159 ISSN 0024-9297

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Strukturaufklärung

3.1.1 Infrarot-Spektroskopie

Eine weit verbreitete Methode zur Strukturaufklärung von organischen Molekülen ist die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie). Durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung im IR-Bereich werden in Molekülen Schwingungen und Rotationen angeregt. Diese Absorption kann direkt gemessen werden. Dabei können vielen funktionellen Gruppen eine oder mehrere charakteristische Absorptionsbanden zugewiesen werden, da die Molekülschwingungen auf einzelne Bindungen beschränkt sind und i.d.R. nicht das gesamte Molekül erfassen.

Zur näherungsweisen Bestimmung der Absorptionslinie einer chemischen Bindung kann man diese sehr vereinfacht als eine Feder und die beiden an sie gebundenen Atome als zwei Punktmassen betrachten. Ein Maß für die Bindungsstärke ist dann die Kraftkonstante k der Feder. Wendet man für die Auslenkung der Feder das HOOKSche Gesetz an ($F = -k \cdot x$, die rücktreibende Kraft F ist proportional zur Auslenkung x), so läßt sich die Energie des Systems mit Hilfe des harmonischen Oszillators beschreiben. Seine Gesamtenergie W ist proportional zur Federkonstanten k und der Amplitude der Schwingung Δx :⁴⁸

$$W = \frac{1}{2} k (\Delta x)^2 \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Frequenz f der Schwingung läßt sich aus der Federkonstanten und der reduzierten Masse μ des Systems errechnen, die sich wiederum aus den einzelnen Massen m_1 und m_2 der Atome ergibt (Gleichung 3):

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (\text{Gl. 3})$$

Aus Gleichung 2 ergibt sich, daß die Schwingungsfrequenz umso höher liegt, je kleiner die schwingenden Atommassen sind und je größer die Kraftkonstante ist, d.h. je stärker die Molekülbindung ist.

⁴⁸ Stroppe, H. „Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften“ Fachbuchverlag; Leipzig (1999) ISBN 3-4462-1066-0

Gemessen wird die sich ergebende Lichtabsorption im IR-Bereich. Diese sogenannte Extinktion E ergibt sich aus dem LAMBERT-BEERSCHEN-Gesetz für verdünnte Lösungen und monochromatisches Licht:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 4})$$

Dabei ist I_0 die Intensität des in die Probe eintretenden Lichtstrahls und I die Intensität des austretenden Strahls. d ist die Schichtdicke, c die Konzentration und ε der Extinktionskoeffizient der durchstrahlten Probe.

Um ein Spektrum zu erhalten, ist die Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen bzw. Wellenzahlen zu messen. Für verschiedene Moleküle ergeben sich somit charakteristische Spektren, da die einzelnen Bindungen der verschiedenen Moleküle unterschiedliche reduzierte Massen und Kraftkonstanten haben. Dennoch ergeben sich für bestimmte funktionelle Gruppen charakteristische Bereiche, in denen Absorption auftritt.

Für eine ausführlichere Behandlung der IR-Spektroskopie sei an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen.⁴⁹

3.1.2 NMR-Spektroskopie

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR-Spektroskopie) ist eine Absorptionsspektroskopie, bei der die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch magnetische Kerne ausgenutzt wird, die sich in einem äußeren, homogenen Magnetfeld befinden. In den letzten Jahren hat sich die NMR-Spektroskopie zu einer der wichtigsten physikalischen Methoden der Strukturaufklärung von Molekülen entwickelt. Mit ihrer Hilfe lassen sich selbst Polymere hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, der Kettenkonfiguration und der Sequenzverteilung charakterisieren.

Stark vereinfacht gilt, daß Atomkerne, die eine ungerade Anzahl von Protonen oder Neutronen besitzen, ein magnetisches Moment haben. Aus diesem resultiert in einem statischen, homogenen Magnetfeld B_0 ein Kernspin. Für ein einzelnes magnetisches Moment gibt es jedoch zwei Ausrichtungsmöglichkeiten: parallel und anti-parallel zur Feldrichtung. Da diese Ausrichtungen energetisch nicht gleich sind, ergeben sich unterschiedliche Besetzungswahrscheinlichkeiten für die Energieniveaus. Der Energieunterschied ΔE hängt dabei von der Magnetfeldstärke B_0 und dem gyromagnetischen

⁴⁹ Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“ Georg Thieme Verlag; Stuttgart (1995) ISBN 3-13-576105-3

Verhältnis γ ab, welches eine für die verschiedenen Kerne charakteristische Größe ist:

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \quad (\text{Gl. 5})$$

Durch zusätzlich eingestrahlte Energie mit der entsprechenden Resonanzfrequenz ν lassen sich die Kerne auf das höhere Energieniveau bringen. Die Resonanzbedingung lautet:

$$h \cdot \nu = 2\mu \cdot B_0 \quad (\text{Gl. 6})$$

Die lokale magnetische Flußdichte des äußeren Magnetfeldes am Ort des Atomkerns wird jedoch durch die Elektronendichte der chemischen Umgebung beeinflusst. Dadurch unterscheidet sie sich von der des angelegten Feldes, weshalb man eine von der chemischen Umgebung abhängige Resonanzfrequenz, die sogenannte chemische Verschiebung, findet. Diese wird dann zur Strukturaufklärung genutzt.

Für eine detailliertere Betrachtung der NMR-Spektroskopie sei auf Lehrbücher verwiesen.^{50,51,52,53,54}

3.1.2.1 Breitband-Entkopplung (Off-Resonance)

Polymere und andere organische Moleküle bestehen neben H-Atomen zu einem großen Anteil auch aus C-Atomen. Daher hat die ^{13}C -NMR-Spektroskopie neben der ^1H -NMR-Spektroskopie eine große Bedeutung erlangt. Mit ihrer Hilfe läßt sich das Kohlenstoffgerüst eines Moleküls und dessen chemische Umgebung charakterisieren. Die geringere natürliche Häufigkeit des ^{13}C -Isotopes und das geringere magnetische Moment bewirken jedoch eine 5700fach geringere Empfindlichkeit gegenüber einer ^1H -Messung. Aus diesem Grund wird für die Spektrenaufnahme meistens die Puls-FOURIER-Transformations-Technik verwendet.

Zusätzlich werden noch verschiedene Meßtechniken angewandt. Eine dieser Techniken ist die sogenannte Breitband-Entkopplung. Diese wird angewandt, da zum einen ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen aufgrund der geringen Häufigkeit des ^{13}C -Isotopes nur in geringem Maße auftreten. Zum anderen treten in großem Maße Spin-Spin-Kopplungen mit Protonen auf, die zusätzlich noch eine Aufspaltung der schon geringen Intensität auf Multiplette bewirken. Zusätzlich erschwert wird die Auswertung sol-

⁵⁰ Martin, M. L.; Martin, G. J.; Delpuech, J.-J. „Practical NMR Spectroscopy“ Heyden; London (1980) ISBN 0-855-01462-8

⁵¹ Günther, H. „NMR-Spektroskopie“ Georg Thieme Verlag; Stuttgart (1992) ISBN 3-134-87503-9

⁵² Friebolin, H. „Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie“ VCH; Weinheim (1992) ISBN 3-527-28507-5

⁵³ Derome, A. E. „Modern NMR Techniques for Chemistry Research“ Pergamon Press; Oxford (1995) ISBN 0-08-032514-9

⁵⁴ Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“ Georg Thieme Verlag; Stuttgart (1995) ISBN 3-13-576105-3

cher Spektren dadurch, daß sich die Multiplettlinien in Teilen überlagern. Durch das Einstrahlen eines zusätzlichen Resonanzfeldes (siehe Abbildung 8), das alle vorhandenen Protonen anregt, werden diese entkoppelt und man erhält für die unterschiedlichen ^{13}C -Atome jeweils nur noch eine Resonanzlinie. Zusätzlich kommt es bei der Breitband-Entkopplung durch den Kern-Overhauser-Effekt (Nuclear Overhauser Effect, NOE) zu einer Intensitätssteigerung im Spektrum, da sich das Besetzungsverhältnis der Energieniveaus ändert. Der NOE ist für Kohlenstoffatome mit verschiedener chemischer Umgebung unterschiedlich groß, so daß die Spektren i.d.R. nicht mehr quantitativ auswertbar sind.

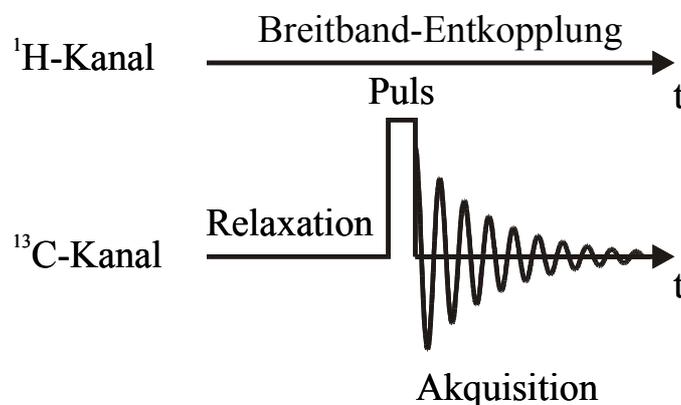


Abb. 8: Impulsfolge zur Breitband-Entkopplung

3.1.2.2 Inverse-Gated-Decoupling Experiment (IGATED)

Das Problem der quantitativen Auswertung bei der Breitband-Entkopplung läßt sich durch das Inverse-Gated-Decoupling Experiment umgehen. Bei diesem ist eine quantitative Auswertung der Signalintensitäten ohne Kenntnis der NOE-Werte der einzelnen ^{13}C -Atome möglich.⁵⁵ Dazu wird das Protonenkopplungssignal nur während der Datenakquisition eingeschaltet (siehe Abbildung 9). Auf diese Weise werden die C-H-Kopplungen aufgehoben und der NOE unterdrückt, weil dieser sich erst langsam durch Relaxationsprozesse aufbaut. Die Meßzeit ist beim IGATED ungefähr 5mal so lang wie bei der Breitband-Entkopplung, da zwischen zwei Impulsen eine vollständige Relaxation der Kerne zu gewährleisten ist.

⁵⁵ Freemann, R.; Hill, H.D.W.; Kaptein, R. „Proton-Decoupled NMR Spectra of Carbon-13 with the Nuclear Overhauser Effect Suppressed“ J. Magn. Res. 7 (1972) 327-329

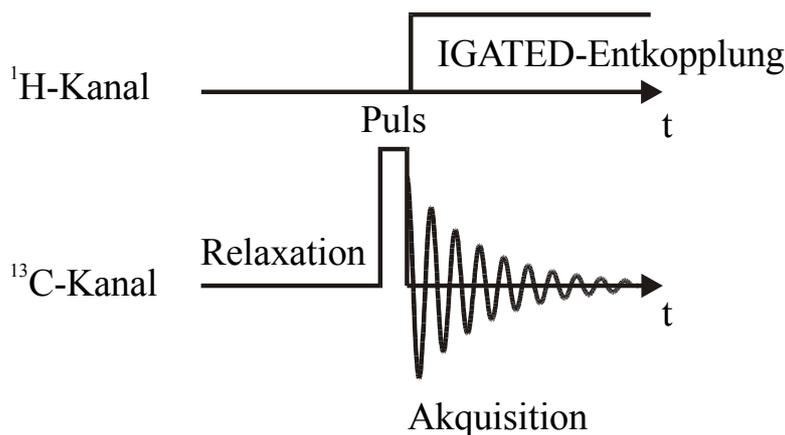


Abb. 9: Pulssequenz beim Inverse-Gated-Decoupling Experiment

3.1.2.3 Ultraschalldegradation

Die hohe Lösungsviskosität von Polymeren führt im NMR-Spektrum zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis und zu einer Linienverbreiterung, die aus den durch die verringerte Molekülmobilität hervorgerufenen verkürzten Spin-Spin-Relaxationszeiten resultieren. Durch eine Erhöhung der Meßtemperatur und der Meßzeit allein lassen sich diese Probleme häufig nicht beseitigen. Durch eine gezielte Degradation hingegen kann die Auflösung der Spektren stark verbessert werden, da die Viskositätsergiebigkeit drastisch abnimmt und die Viskosität bei gleicher Konzentration deutlich geringer ist. Eine Möglichkeit Polymere zu degradieren ist der Ultraschallabbau.

Bei der Ultraschalldegradation wird Ultraschall in eine Polymerlösung eingebracht, und die Degradation erfolgt dann als Folge von Kavitation. Bei diesem Vorgang erzeugen die eingetragenen Schallwellen lokale Druckunterschiede. Durch diese verdampft das Lösungsmittel punktuell und es entstehen kleine Gasblasen mit einem Durchmesser von bis zu 100 μm . Diese können weiter anwachsen und implodieren dann ab einer gewissen Größe in weniger als einer Mikrosekunde mit hoher Energie⁵⁶. Die kollabierenden Blasen erzeugen in der Lösung zwischeneinander ein Dehnströmfeld. Die daraus resultierenden Kräfte greifen an der Solvathülle der Polymerknäule an, und damit letztendlich am Polymerknäuel selbst (siehe Abbildung 10). Ergibt sich ein Kräfteüberschuß in eine Richtung, wird das Polymerknäuel in die entsprechende Richtung bewegt. Befinden sich die Kräfte hingegen im Gleichgewicht (stationärer Zustand), so werden die Makromoleküle in dem Kräftefeld so stark gedehnt, daß sie nicht mehr weiter elastisch verformbar sind und die Polymerkette im

⁵⁶ Suslik, K.S. „Die chemische Wirkungen von Ultraschall“ Spektrum der Wissenschaft; April (1989) 60-66

Schwerpunkt reißt. Dieses wurde von Kulicke et al.⁵⁷ postuliert und konnte von Odell et al.⁵⁸ bewiesen werden.

Die Degradationsrate nimmt mit steigender Molmasse zu,^{59,60} da größere Makromoleküle einen größeren Fließwiderstand haben und daher die im Dehnströmfeld aufgebauten Kräfte stärker akkumuliert werden. Somit kommt es bei längeren Polymerketten zeitlich gesehen häufiger zu einem Kettenbruch als bei kürzeren. Unterhalb einer bestimmten Kettenlänge mit einer Grenzmolmasse reichen die angreifenden Kräfte nicht mehr für einen Bindungsbruch aus. Dies macht sich auch in einer exponentiellen Abnahme der Molmasse mit der Zeit während der Ultraschalldegradation bemerkbar.

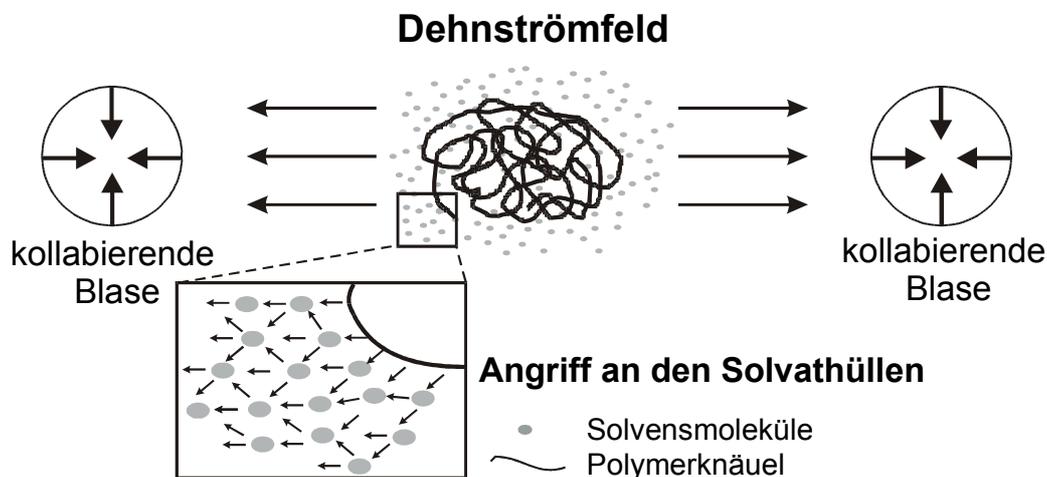


Abb. 10: Schematische Darstellung der Degradation eines Polymerknäuels in einem durch Kavitation hervorgerufenen Dehnströmfeld. Die kollabierenden Blasen erzeugen einen Unterdruck, wodurch es zu Strömungen in die Zentren der Blasen kommt. Die Solvensmoleküle greifen an der Solvathülle des Polymers an und ziehen es in eine Richtung. Sind gegenüberliegende Strömungen gleich groß, bildet sich ein Dehnströmfeld aus. Die an dem Polymerknäuel angreifenden Kräfte sind dann gleich groß und es wird gedehnt, bis es in der Mitte reißt.

Die Degradation der Polymermoleküle erfolgt unabhängig voneinander,⁶¹ und die chemische Struk-

⁵⁷ Kulicke, W.-M.; Otto, M.; Baar, A. "Improved NMR characterization of high-molecular-weight polymers and polyelectrolytes through the use of preliminary ultrasonic degradation" Makromol. Chem. 194 (1993) 751-765

⁵⁸ Odell, J. A.; Keller, A.; Rabin, Y. „Flow-Induced Scission of Isolated Macromolecules“ J. Chem. Phys. 88 (1988) 4022-4028

⁵⁹ Koda, S.; Mori, H.; Matsumoto, K.; Nomura, H. „Ultrasonic degradation of water-soluble polymers“ Polymer 35/1 (1994) 30-33 ISSN 0032-3861

⁶⁰ Marx-Figini, M. „Studies on the ultrasonic degradation of cellulose“ Angew. Makromol. Chem. 250 (1997) 85-92 ISSN 0003-3146

⁶¹ Basedow, A.M.; Ebert, K.H.; J. Macromol. Sci. 22 (1977) 83

tur bleibt erhalten.^{57,62,63,64} Daher ist die Ultraschalldegradation die Methode der Wahl, wenn es darum geht, hochmolekulare Polymere zu degradieren, um sie mittels NMR-Spektroskopie analysieren zu können. Sogar voluminöse Seitengruppen wie die Acetyl- und Pyruvatgruppen (mit Molmassen von über 500 g·mol⁻¹) in Xanthanen werden nicht abgespalten.⁶⁵ Und selbst die Tertiärstruktur von Schizophyllan, das in Wasser eine Tripelhelix ausbildet, ist nach der Ultraschallbehandlung intakt.⁶⁶

3.2 Molmassenbestimmungen

3.2.1 Viskosimetrie

Die verdickende Wirkung der Polymere beruht auf der Volumenbeanspruchung der Polymerknäule in Lösung. Schon EINSTEIN zeigte, daß die relative Viskosität η_{rel} von suspendierten, kugelförmig angenommenen Stoffen, die dem Quotienten aus Lösungsviskosität η_{Lsg} und Lösungsmittelviskosität η_{LM} entspricht, nur vom Volumenanteil Φ der Teilchen abhängt.^{67,68}

Dieses läßt sich auf Polymerknäule übertragen, wenn man die Äquivalentdichte $\rho_{\text{äqu}}$ einführt.⁶⁹

$$\Phi = \frac{\text{Volumen der gelösten Makromoleküle}}{\text{Volumen der Lösung}} = \frac{\frac{m}{\rho_{\text{äqu}}}}{V} = \frac{c}{\rho_{\text{äqu}}} \quad (\text{Gl. 7})$$

Die Konzentration c ist gleich dem Quotienten aus Masse m und Volumen V .

Die spezifische Viskosität η_{spez} ist nach Gleichung 8 definiert.

$$\eta_{\text{spez}} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta_{Lsg} - \eta_{LM}}{\eta_{LM}} \quad (\text{Gl. 8})$$

Wird die spezifische Viskosität bei verschiedenen Konzentrationen im NEWTONSchen Fließbereich gemessen und dann η_{spez}/c gegen c auf $c \rightarrow 0$ extrapoliert, so erhält man den STAUDINGER-Index $[\eta]$:

⁶² García-Alvarez, M.; López-Carrasquero, F.; Morillo, M.; Muñoz-Guerra, S. „Ultrasonic degradation of polyaspartates and polyglutamates“ J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 35/14 (1997) 2379-2384 ISSN 0887-6266

⁶³ Milas, M.; Rinaudo, M.; Tinland, B.; Carbohydr. Polym. 6 (1986) 95 ISSN 0144-8617

⁶⁴ Malhotra, S.L. „Ultrasonic Degradation of Hydroxypropyl Cellulose Solutions in Water, Ethanol, and tetrahydrofuran“ J. Macromol. Sci. Chem. A17(4) (1982) 601-636 ISSN 1060-1325

⁶⁵ Kulicke, W.-M.; Otto, M.; Baar, A. "Improved NMR characterization of high-molecular-weight polymers and polyelectrolytes through the use of preliminary ultrasonic degradation" Makromol. Chem. 194 (1993) 751-765

⁶⁶ Yanaki, T.; Nishii, K.; Tabata, K.; Kojima, T. „Ultrasonic Degradation of Schizophyllum Commune Polysaccharide in Dilute Aqueous Solution“ J. Appl. Polym. Sci. 28 (1983) 873-878 ISSN 0021-8995

⁶⁷ Einstein, A. „A new method of determining molecular dimensions“ Ann. Phys. 19 (1906) 289-306

⁶⁸ Einstein, A. „Correction to my work: A new determination of molecular dimensions“ Ann. Phys. 34 (1911) 591-592

⁶⁹ Kulicke, W.-M.; „Polymerlösungen“; in: Kulicke, W.-M. (Hrsg.) „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“ Hüthig und Wepf; Heidelberg (1986)

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow 0}} \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} = [\eta] \quad (\text{Gl. 9})$$

Dieser stellt den Volumenbedarf des Einzelmoleküls dar. Für den STAUDINGER-Index $[\eta]$ und die Molmasse M eines Polymers konnten KUHN, MARK, HOUWINK und SAKURADA folgende empirische Beziehung aufstellen:⁷⁰

$$[\eta] = K_{\eta} \cdot M^a \quad (\text{Gl. 10})$$

Die lösungsmittelspezifische Konstante K_{η} und der Exponent a sind für jedes Polymer-Lösungsmittel-System einzeln zu bestimmen. Der Exponent a wird auch als Formfaktor bezeichnet, da er ein Maß für die Knäuelgestalt ist, die das Polymer in Lösung einnimmt (Tabelle 5).

Tab. 5: Zusammenhang zwischen dem Exponenten a der KUHN-MARK-HOUWINK-SAKURADA-Beziehung und der Lösungsstruktur eines Polymers in Lösung

$a = 0$	starre Kugel (unsolvatisiert)
$0 < a < 0.5$	kompaktes Knäuel
$a = 0.5$	undurchspültes Knäuel
$0.5 < a < 1.0$	teilweise durchspültes Knäuel (aufgeweitet)
$a = 1.0$	vollständig durchspültes Knäuel
$1.0 < a < 2.0$	semiflexibles Stäbchen
$a = 2$	starres Stäbchen

3.2.2 Lichtstremessungen

Bei der Lichtstreuung wird die Tatsache ausgenutzt, daß das an einem Streuzentrum gestreute Licht stark von der Größe des Streuzentrums abhängt. Daher wurde die Lichtstreuung schon früh zur Größenuntersuchung von Partikeln herangezogen. Je nach Größe der untersuchten Teilchen unterteilt man in RAYLEIGH-, DEBYE- und MIE-Streuung. Liegt der Durchmesser der untersuchten Teilchen unter einem zwanzigstel der Wellenlänge λ des verwendeten Lichtes, ist man im Bereich der RAYLEIGH-Streuung. Dort kann das Molekül als ein isoliertes Streuzentrum aufgefaßt werden, und es ergibt sich eine isotrope Streulichtverteilung um das Streuzentrum.⁷¹ Bei der Untersuchung von Teilchen, deren Durchmesser d größer als $\lambda/20$ ist spricht man von DEBYE-Streuung. Hier kann man ein Teilchen nicht mehr als singuläres Streuzentrum betrachten. Es kommt zu destruktiver Interfe-

⁷⁰ Kulicke, W.-M.; „Polymerlösungen“; in: Kulicke, W.-M. (Hrsg.) „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“ Hüthig und Wepf; Heidelberg (1986)

⁷¹ Rayleigh, J.; Strutt, J. W. „On James Bernoulli's theorem in probabilities“ Philos. Mag. 47/5 (1899) 246-251

renz, die zu einer Abnahme der Streulichtintensität mit zunehmendem Streuwinkel führt.^{72,73,74} Liegt der Teilchendurchmesser im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, kommt es neben destruktiver auch zu konstruktiver Interferenz zwischen den Streuzentren, was eine komplizierte Auswertung der Streulichtsignale hervorruft. Im Jahre 1908 gelang es MIE eine Theorie für diesen Bereich aufzustellen, welche aber bis heute nur für kugelförmige Teilchen gelöst werden konnte.⁷⁵ Im Bereich der RAYLEIGH-DEBYE-Näherung ($d < \lambda$) können Lichtstremessungen für geringe Konzentrationen c mit Hilfe von Gleichung 11 ausgewertet werden. Sie stellt einen Zusammenhang zwischen der optischen Konstanten K , der geräteunabhängigen reduzierten Streulichtintensität R_{ϑ} , die unter dem Winkel ϑ gemessen wird, der Molmasse M und der Streufunktion P_{ϑ} dar.

$$\frac{K \cdot c}{R_{\vartheta}} = \frac{1}{P_{\vartheta}} \cdot \left(\frac{1}{M} + 2A_2 \cdot c + 3A_3 \cdot c^2 + \dots \right) \quad (\text{Gl.11})$$

Dieser Virialansatz berücksichtigt die mit zunehmender Konzentration auftretenden Wechselwirkungen. So beschreibt der zweite Virialkoeffizient A_2 die Wechselwirkungen des Polymers mit dem Lösungsmittel und der dritte Virialkoeffizient A_3 die Wechselwirkung der Polymersegmente untereinander. Da üblicherweise bei kleinen Konzentrationen gearbeitet wird, kann die Reihenentwicklung nach dem zweiten Glied abgebrochen werden.

In die Berechnung der optischen Konstante K geht neben der Wellenlänge λ_0 des verwendeten Lasers und des Brechungsindex des Lösungsmittels auch das sogenannte Brechungsindexinkrement dn/dc ein:

$$K = \frac{4 \pi \cdot n_0^2}{N_A \cdot \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)_{p,T,\lambda}^2 \quad (\text{Gl.12})$$

Das Brechungsindexinkrement ist für jedes Polymer-Lösungsmittelsystem spezifisch.

Die reduzierte Streulichtintensität ergibt sich aus der Streulichtintensität I_{ϑ} , der Intensität des einfallenden Lichtstrahls I_0 , dem Abstand des Detektors r und dem Streuvolumen V_S .

$$R_{\vartheta} = \frac{I_{\vartheta}}{I_0} \cdot \frac{r^2}{V_S} \quad (\text{Gl.13})$$

Die Streufunktion P_{ϑ} gibt die Abhängigkeit der Streulichtintensität vom Beobachtungswinkel ϑ und dem Gyrationradius R_G der Teilchen an. Sie kann näherungsweise durch Gleichung 14 beschrieben werden.

⁷² Debye, P. „Light scattering in solutions“ J. Appl. Phys. 15 (1944) 338

⁷³ Debye, P. „Molecular-weight determination by lightscattering“ Phys. Coll. Chem. 51 (1947) 18

⁷⁴ Debye, P. „Angular Dissymmetry of the Critical Opalescence in Liquid Mixtures“ J. Chem. Phys. 31 (1959) 680-687 ISSN 0021-9606

⁷⁵ Mie, G. „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen (On optical characteristics of turbid media with special reference to metallic solutions)“ Ann. Phys. 25 (1908) 377-445

$$\frac{1}{P_{\vartheta}} = 1 + \frac{16\pi^2 \cdot n_0}{3 \cdot \lambda_0^2} \cdot \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cdot R_G^2 \quad (\text{Gl.14})$$

Zusammengefaßt ergibt sich Gleichung 15:

$$\frac{K \cdot c}{R_{\vartheta}} = \frac{1}{M} + \frac{16\pi^2 \cdot n_0^2}{3 \cdot M \cdot \lambda_0^2} \cdot R_G^2 \cdot \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cdot A_2 \quad (\text{Gl.15})$$

Überlicherweise erfolgt die Auswertung über eine Doppelextrapolation nach ZIMM (sogenanntes ZIMM-Diagramm). Hierbei wird $(K \cdot c)/R_{\vartheta}$ gegen $\sin^2(\vartheta/2)+c$ aufgetragen. Die Molmasse M erhält man dann aus dem y-Achsenabschnitt und den Gyrationradius R_G aus der Steigung.

Zwischen dem Gyrationradius R_G und der Molmasse M kann, ähnlich wie in der Viskosimetrie zwischen Staudingerindex und Molmasse, der in Gleichung 16 beschriebene Zusammenhang hergestellt werden.

$$\langle R_G^2 \rangle^{1/2} = K_{LS} \cdot M^{\nu} \quad (\text{Gl.16})$$

Dem Exponenten ν kommt dabei eine ähnliche Bedeutung zu wie dem Exponenten a aus der MARK-HOUWINK-Beziehung (vgl. Gleichung 10). Er beschreibt die Gestalt des Polymers in Lösung (Tabelle 6). Eine kompakte Kugel entspricht einem Exponenten von $1/3$, ein undurchspültes Knäuel einem Exponenten von 0.5 und ein starres Stäbchen einem Exponenten von 1 . Aufgeweitete Knäule verursachen je nach Ausmaß der Knäuelaufweitung einen Exponenten zwischen 0.5 und 1 .

Tab. 6: Zusammenhang zwischen der Lösungsstruktur der Makromoleküle und dem Exponenten ν der R_G - M -Beziehung

$\nu = 0.33$	starre Kugel (unsolvatisiert)
$0.33 < \nu < 0.5$	kompaktes Knäuel
$\nu = 0.5$	undurchspültes Knäuel
$0.5 < \nu < 1.0$	teilweise durchspültes Knäuel (aufgeweitet)
$\nu = 1$	starres Stäbchen

3.2.3 MALDI-Massenspektroskopie

Mit Hilfe der Massenspektroskopie (MS) läßt sich die Molmasse einzelner Moleküle bestimmen. In der analytischen organischen Chemie ist sie bereits zum Nachweis und zur Identifizierung von Substanzen bis in den extremen Spurenbereich etabliert. Bei größeren Molekülen wie Oligomeren scheitern die klassischen Verfahren wie Elektronenstoßionisation und chemische Ionisation jedoch daran, die zu untersuchenden Substanzen unzersetzt zu verdampfen.

Bereits in den 1970ern wurde in der Massenspektroskopie die Laserdesorption (LD) eingesetzt.^{76,77} Diese konnte zunächst jedoch nur für kleine Moleküle genutzt werden, weshalb sie ohne Bedeutung blieb.

Für größere Moleküle kann die LD genutzt werden, seit Ende der 1980er fast zeitgleich HILLENKAMP und KARAS^{78,79,80} bzw. TANAKA⁸¹ das matrixunterstützte Laserdesorptionsverfahren (MALD) einführen. Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Probe mittels einer sogenannten Matrix auf das 100- bis 1000fache verdünnt. Dies geschieht durch Co-Kristallisieren oder durch Aufkristallisieren auf die Matrix. Im Hochvakuum des Massenspektrometers wird die Matrix dann einem wenige Nanosekunden langen, intensiven Impuls kurzweiliger Laserstrahlung ausgesetzt. Durch diesen kommt es in einem sehr kleinen Bereich zu einer Art Explosion außerhalb des thermischen Gleichgewichtes, wodurch neben Matrix- auch Probenmoleküle unzersetzt freigesetzt werden.⁸² Um eine gute Absorption des Laserlichtes zu ermöglichen, werden kleine aromatische Verbindungen eingesetzt, die mit ihren π -Elektronensystemen Licht im Wellenbereich des verwendeten Lasers absorbieren können.⁸³ Anschließend erfolgt die Bildung von elektrisch geladenen Probenmolekülen durch Protonentransfer mittels photonisierter, d.h. radikalischer, Moleküle. In einem elektrostatischen Feld werden die entstandenen Ionen dann von der Probenoberfläche in Richtung des Detektors beschleunigt. Die Bestimmung der Molmasse erfolgt dann i.d.R. durch Flugzeitmassenspektrometer (TOF = time of flight). Dabei wird mittels einer sehr genauen Messung die Zeit zwischen dem Start der Ionen an der Quelle und dem Eintreffen am Detektor gemessen. Durch Verlängern der Flugstrecke mittels eines Ionenreflektors kann die Massenauflösung erheblich verbessert werden.^{84,85}

Nachdem die MALDI-TOF-MS ursprünglich zur Protein- und Peptidanalyse entwickelt wurde, wird sie inzwischen auch bei synthetischen Polymeren mit Molmassen bis zu $1.5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ angewen-

⁷⁶ Vastola, F.J.; Mumma, R.O.; Piron, A.J. „Analysis of Organic Salts by Laser Ionization“ *Org. Mass. Spectrom.* 3 (1970) 101-104 ISSN 0030-493X

⁷⁷ Posthumus, M.A.; Kistemaker, P.G.; Meuzelaar, H.L.C.; ten Noever der Brauw, M.C. „Laser desorption-mass spectrometry of polar nonvolatile bio-organic molecules“ *Anal. Chem.* 50 (1978) 985-991

⁷⁸ Karas, M.; Bachmann, D.; Bahr, U.; Hillenkamp, F. „Matrix-assisted ultraviolet laser desorption on non-volatile compounds“ *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc.* 78 (1987) 53-68

⁷⁹ Karas, M.; Hillenkamp, F. „Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons“ *Anal. Chem.* 60/20 (1988) 2299-2301

⁸⁰ Karas, M.; Bahr, U.; Ingendoh, A.; Nordhoff, E.; Stahl, B.; Strupat, K.; Hillenkamp, F. „Principles and Applications of Matrix-Assisted UV-Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry“ *Anal. Chim. Acta* 241 (1990) 175-185

⁸¹ Tanaka, K.; Waki, H.; Ido, Y.; Akita, S.; Yoshida, Y.; Yoshida, T. „Protein and polymer analyses up to m/z 100,000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry“ *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 2 (1988) 151-153

⁸² Karas, M.; Giessmann, U. „Matrix-unterstützte Laserdesorptions-Massenspektrometrie“ *Labor* 2000 (1992) 71-83

⁸³ Wu, K.J.; Steding, A.; Becker, C. „Matrix-assisted Laser-Desorption Time-of-flight-Mass Spectrometry of Oligonucleotides Using 3-Hydroxypicolinic Acid as an Ultraviolet-sensitive Matrix“ *Rapid. Commun. Mass Spec.* 7 (1993) 142-146

⁸⁴ Alikhanov, S.G.; Expti, J.; *Theoref. Phys. (U.S.S.R.)* 31 (1956) 517

⁸⁵ Mamyrin, B.A.; Karateev, V.I.; Shmikk, D.V.; Zagulin, V.A.; *Sov. Phys. JETP* 37 (1973) 45

det.^{86,87}

3.3 Rheomechanisches Scherfließen

Das Scherfließen stellt die einfachste Beanspruchungsform der verschiedenen Beanspruchungsformen dar (vgl. Abbildung 1, Seite 2).

3.3.1 Stationäres Scherfließen

Das Scherfließen ist durch ein Fließgeschwindigkeitsgefälle in der einen Senkrechten zur Fließrichtung (Gefällerichtung) gekennzeichnet. Der einfachste Fall ist eine Schichtenströmung (Abbildung 11).

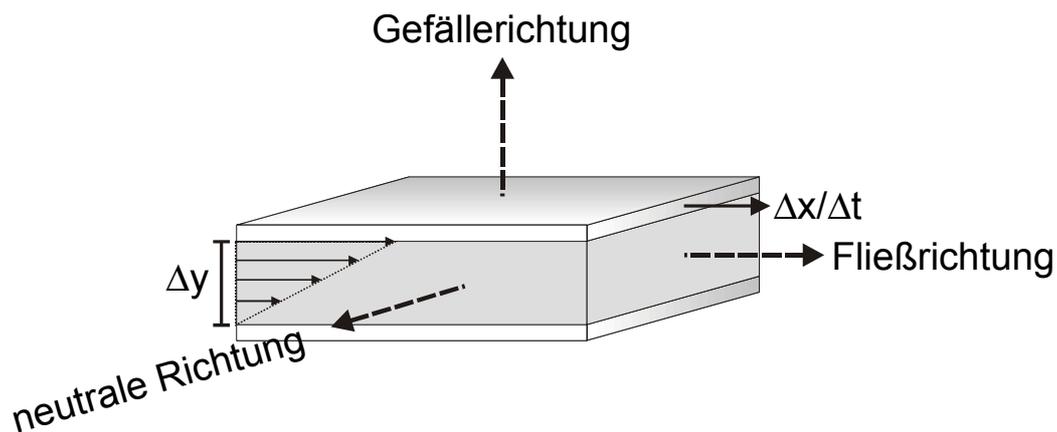


Abb. 11: Ausbildung eines Schergefälles zwischen zwei Platten

Eine Schichtenströmung läßt sich durch zwei zueinander parallele Platten realisieren, zwischen denen sich das zu untersuchende Fluid befindet. Eine Platte wird parallel zu ihrer Oberfläche in eine Richtung, die Fließrichtung (bzw. x- oder 1-Richtung^{88, 89}), bewegt, während die andere Platte fixiert ist. Im stationären Zustand bildet sich in dem Fluid eine Schichtenströmung mit einem Geschwindigkeitsgefälle aus. Stellt sich in y- bzw. 2-Richtung ein Geschwindigkeitsgefälle mit linear abneh-

⁸⁶ Bai, J.; Liu, Y.-H.; Cain, T.C.; Lubman, D.M. „Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Using an Active Perfluorosulfonated Ionomer Film Substrate“ Anal. Chem. 66 (1994) 3423-3430

⁸⁷ Schriemer, D.C.; Li, L. „Detection of High Molecular Weight Polystyrene by MALDI Mass Spectrometry“ Anal. Chem. 68 (1998) 2721-25

⁸⁸ Macosko, C. W. „Rheology - Principles, Measurements and Applications“ VCH Publishers; NewYork (1994) ISBN 1-56081-579-5

⁸⁹ Kulicke, W.-M.; „Grundbegriffe“; in: Kulicke, W.-M. (Hrsg.) „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“ Hüthig und Wepf; Heidelberg (1986)

mender Geschwindigkeit ein, so ist die Strömung laminar. In z- bzw. 3-Richtung, die als neutrale Richtung bezeichnet wird und senkrecht auf den beiden zuvor genannten steht, bildet sich keine Strömung aus.

Das Schergeschwindigkeitsgefälle, also der Quotient aus der Geschwindigkeit der bewegten Platte und dem Abstand der beiden Platten, wird als Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bezeichnet.

Durch die an die Geometrie (hier die eine Platte) angelegte Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ wird eine Schubspannung τ_{21} verursacht. Der Proportionalitätsfaktor zwischen beiden Größen wird als die Scherviskosität η und der Zusammenhang als NEWTONSches Gesetz bezeichnet:

$$\tau_{21} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Gl. 17})$$

Genauso gut läßt sich dieses Experiment auch anders herum durchführen: Man legt eine Schubspannung an und daraus resultiert, entsprechend Gleichung 17, eine proportionale Schergeschwindigkeit. Das NEWTONSche Gesetz gilt nur für NEWTONSche Fluide, d.h. für Fluide deren Viskosität unabhängig von der angelegten Schergeschwindigkeit ist. Für Polymerlösungen und -schmelzen hingegen wird die Viskosität oberhalb einer kritischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{\text{krit.}}$ eine Funktion der Schergeschwindigkeit ($\eta = f(\dot{\gamma})$). Unterhalb der kritischen Schergeschwindigkeit ist die Scherviskosität gleich der Ruhescherviskosität η_0 (Abbildung 12).

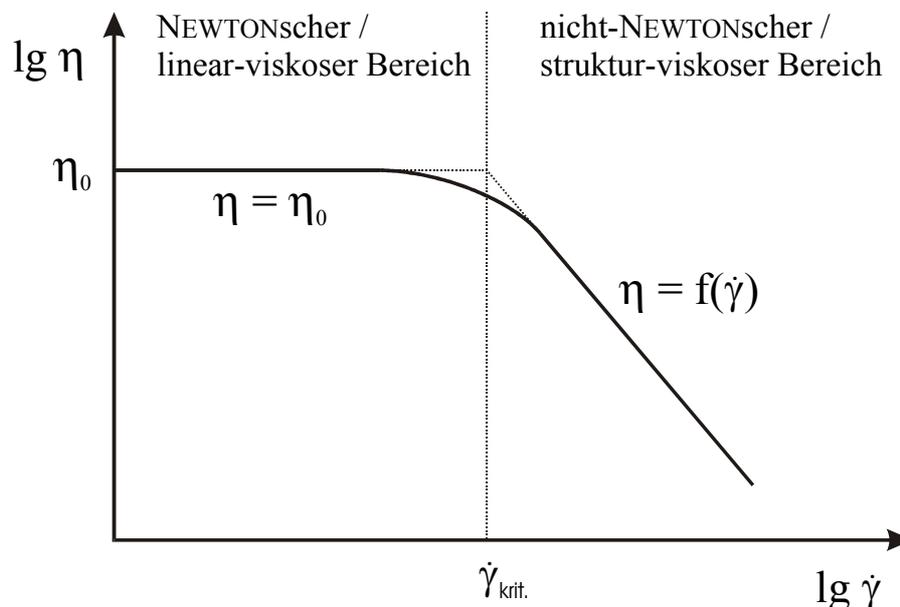


Abb. 12: Scherviskosität η als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für eine Polymerlösung ($\eta_0 =$ Ruhescherviskosität)

Nimmt die Viskosität bei einem System mit zunehmender Schergeschwindigkeit ab, so liegt struk-

turviskoses oder pseudo-plastisches Fließen vor (z.B. bei Polymerlösungen). Nimmt sie dagegen zu, so wird dieses als dilatantes Verhalten oder Dilatanz bezeichnet (z.B. bei Sandaufschlämmungen).

Zur Darstellung des Spannungszustandes eines Fluides wird der Spannungstensor $\hat{\tau}$ verwendet. Er ist ein spezieller mathematischer Operator, der dazu benutzt werden kann, die in jedem beliebigen Punkt eines Fluids wirkenden Spannungen darzustellen.

Die Spannung $\vec{\tau}_n$, die auf eine beliebige Fläche \vec{n} in einem Körper wirkt, läßt sich in die Spannungen zerlegen, die auf drei, ein kartesisches Koordinatensystem bildende Flächen innerhalb des Körpers wirken. Da sich eine Fläche durch einen Vektor \vec{n} in der Normalen der Fläche darstellen läßt, kann die Spannung $\vec{\tau}_n$ wie folgt ausgedrückt werden:

$$\vec{\tau}_n = \vec{n} \times \hat{\tau} \quad (\text{Gl. 18})$$

Die einzelne Kraft, die auf jede der drei Flächen wirkt, kann wiederum in drei Komponenten zerlegt werden. Somit stellt der Tensor $\hat{\tau}$ die Summe von neun Skalarprodukten dar:

$$\begin{aligned} \hat{\tau} = & \vec{x} \vec{x} \cdot \tau_{xx} + \vec{x} \vec{y} \cdot \tau_{xy} + \vec{x} \vec{z} \cdot \tau_{xz} \\ & + \vec{y} \vec{x} \cdot \tau_{yx} + \vec{y} \vec{y} \cdot \tau_{yy} + \vec{y} \vec{z} \cdot \tau_{yz} \\ & + \vec{z} \vec{x} \cdot \tau_{zx} + \vec{z} \vec{y} \cdot \tau_{zy} + \vec{z} \vec{z} \cdot \tau_{zz} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 19})$$

Hierbei sind \vec{x} , \vec{y} und \vec{z} die Einheitsvektoren in x-, y- und z-Richtung, und τ_{ij} stellt die Größe der Komponente dar, die auf die Fläche \vec{i} in Richtung \vec{j} wirkt.

In der Rheologie werden die Koordinatenrichtungen meistens nicht mit x, y und z bezeichnet, sondern mit 1, 2 und 3. Da die vektoriellen Komponenten des Tensors $\hat{\tau}$ konstant sind, läßt er sich vereinfacht durch die skalaren Anteile in Form einer Matrix darstellen:

$$\hat{\tau} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{Gl. 20})$$

Da der Spannungstensor symmetrisch ist,⁹⁰ gilt:

$$\tau_{ij} = \tau_{ji} \quad (\text{Gl. 21})$$

Daraus folgt, daß er nur sechs von einander unabhängige Komponenten hat.

Die Komponenten, die τ_{11} , τ_{22} und τ_{33} beinhalten, werden als Normalspannungen bezeichnet, da sie in der Normalen auf den entsprechenden Flächen stehen.

Ein beliebiger Spannungstensor $\hat{\tau}_{ij}$ in einem Scherfeld einer laminaren Strömung eines inkompressiblen, viskoelastischen Fluids eines Polymers in einem NEWTONSchen Lösungsmittel setzt sich aus

⁹⁰ Macosko; C. W. „Rheology - Principles, Measurements and Applications“ VCH Publishers; NewYork (1994) ISBN 1-56081-579-5

drei Summanden zusammen (Gleichung 22). In den ersten Summanden fließt der hydrostatische Druck p_h des Fluids und in den zweiten die von der Schergeschwindigkeit unabhängige Viskosität η_{LM} des NEWTONSchen Lösungsmittels ein. Diese ist in der Regel um ca. drei Größenordnungen geringer als die des Fluids. In dem dritten sind die Anteile des viskoelastischen Verhaltens enthalten, die das Polymer beisteuert.

$$\hat{\tau} = -p_h \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \eta_{LM} \cdot \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{21} & 0 \\ \tau_{12} & \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{Gl. 22})$$

In die Schubspannung τ_{21} fließt der hydrostatische Druck nicht mit ein, da für ihn das betreffende Matrixelement gleich Null ist (vgl. Gleichung 22 erster Summand). In die Normalspannungen hingegen fließt der ortsabhängige hydrostatische Druck ein. Um von diesem unabhängig zu sein, bildet man die Normalspannungsdifferenzen N_1 , N_2 und N_3 (Gleichungen 24 bis 26). Somit ergeben sich vier Funktionen $f(\dot{\gamma})$, mit denen sich die beim stationären Scherfließen auftretenden rheologischen Eigenschaften eindeutig beschreiben lassen:⁹¹

$$\tau_{12} = \tau_{21} = f_1(\dot{\gamma}) \quad (\text{Gl. 23})$$

$$\tau_{11} - \tau_{22} = N_1 = f_2(\dot{\gamma}) \quad (\text{Gl. 24})$$

$$\tau_{22} - \tau_{33} = N_2 = f_3(\dot{\gamma}) \quad (\text{Gl. 25})$$

$$\tau_{11} - \tau_{33} = N_3 = N_1 + N_2 = f_4(\dot{\gamma}) \quad (\text{Gl. 26})$$

Da der Spannungstensor symmetrisch ist, kann er auch durch einen Spannungsellipsoiden dargestellt und in jedes andere orthogonale Koordinatensystem als das kartesische transformiert werden. Wählt man die Hauptachsen des Spannungsellipsoiden als neue Koordinatenachsen, so spannen die Koordinatenachsen Ebenen auf, in denen keine Schubspannungen wirken ($\tau_{12} = \tau_{21} = 0$). Der so transformierte Spannungstensor besitzt nur noch Werte in den Diagonalen. Die Ebene, in der die Hauptachse des Spannungsellipsoiden mit der Hauptspannung τ_1 liegt, wird als Fließebene bezeichnet. Senkrecht dazu steht die 1. Nebenachse mit der Hauptspannung τ_2 . Die dritte Achse mit der Hauptspannung τ_3 ist identisch mit der neutralen Richtung. Der Winkel, den die Hauptachse des Spannungsellipsoiden mit der xy -Ebene bzw. 1-2-Ebene des kartesischen Koordinatensystems bildet, wird mit χ bezeichnet (Abbildung 13).

⁹¹ Kulicke, W.-M.; „Grundbegriffe“; in: Kulicke, W.-M. (Hrsg.) „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“ Hüthig und Wepf; Heidelberg (1986)

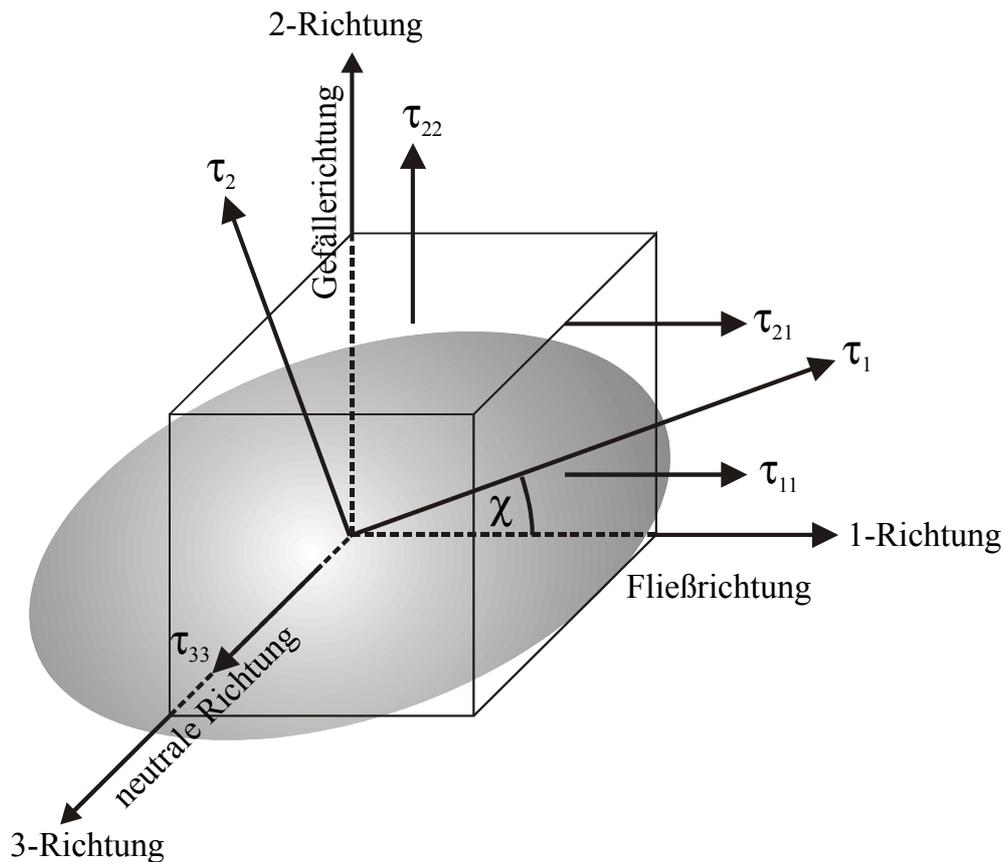


Abb. 13: Spannungsellipsoid im kartesischen Koordinatensystem mit den Hauptspannungen des transformierten Koordinatensystem

Die Tensorkomponenten des kartesischen Koordinatensystems (das Koordinatensystem der Scherströmung) und die des Spannungsellipsoiden lassen sich ineinander umrechnen:

$$\tau_{12} = \frac{\tau_1 - \tau_2}{2} \cdot \sin(2 \cdot \chi) \quad (\text{Gl. 27})$$

$$\tau_{11} - \tau_{22} = N_1 = (\tau_1 - \tau_2) \cdot \cos(2 \cdot \chi) \quad (\text{Gl. 28})$$

$$\tau_{33} = \tau_3 \quad (\text{Gl. 29})$$

Aus den Gleichungen 27 und 28 läßt sich ein Zusammenhang zwischen der Schubspannung τ_{21} und der ersten Normalspannungsdifferenz ableiten:

$$N_1 = \frac{2 \cdot \tau_{21}}{\tan(2 \cdot \chi)} \quad (\text{Gl. 30})$$

Aus Gleichung 30 ist ersichtlich, daß der Wert für χ maximal 45° betragen kann. Dies ist für $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ der Fall. In diesem Fall ist $N_1 = 0$ und die Schubspannung τ_{21} gleich $\frac{1}{2} \cdot (\tau_1 - \tau_2)$. Für $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ geht χ gegen Null. Dann wird $\tau_{21} = 0$ und die Viskosität der Lösung wäre nicht mehr durch das Polymer beeinflusst, sondern gleich der Viskosität des Lösungsmittels η_{LM} . Somit ergibt sich theoretisch ein

zweiter NEWTONScher Bereich, der in der Praxis für homogene, einphasige Polymerlösungen jedoch nicht erreicht wird, da bei hohen Schergeschwindigkeiten durch die hohen Scher- und Dehnkräfte zuvor Degradation des Polymers auftritt.⁹²

In der Praxis wird meistens die mittels einer Kegel-Platte-Geometrie leicht zugängliche erste Normalspannungsdifferenz N_1 bestimmt. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die durch die Zentrifugalkraft hervorgerufenen Trägheitskräfte den gemessenen Wert um einen Wert $N_{1,\text{träg}}$ reduzieren. Dieser Wert ist vom Radius r der Geometrie, der angelegten Winkelgeschwindigkeit ω und der Dichte ρ des untersuchten Fluides abhängig:⁹³

$$N_{1,\text{träg}} = -\frac{3 \cdot \rho \cdot \omega^2 \cdot r^2}{20} \quad (\text{Gl. 31})$$

Die Winkelgeschwindigkeit ω läßt sich über den Kegelwinkel θ_0 aus der Schergeschwindigkeit errechnen:

$$\omega = \dot{\gamma} \cdot \theta_0 \quad (\text{Gl. 32})$$

Der Wert für $N_{1,\text{träg}}$ ist negativ, da er den gemessenen Wert von N_1 verringert. Bei der Auswertung ist darauf zu achten, daß man den entsprechenden Betrag zum Meßwert addiert.

3.3.2 Mechanische Schwingungsmessungen

Während die zu untersuchende Probe beim stationären Scherfließen einer konstant zunehmenden Deformation ausgesetzt ist, wird die Probe bei den Schwingungsmessungen nur kleinen Scherdeformationen ausgesetzt. Der Vorteil der Bestimmung der Materialfunktionen mit Hilfe von Schwingungsmessungen liegt darin, die Messung ohne die Zerstörung von Strukturen durchführen zu können.

Es ist darauf zu achten, daß die Messungen im sogenannten linear-viskoelastischen Bereich durchgeführt werden, damit die bestimmten Materialeigenschaften nur von der angelegten Schwingungsfrequenz und nicht auch noch von der angelegten Deformation abhängig sind. Bei höheren Deformationen kommt es zu einer Überlagerung von dynamischer Schwingung und Fließen, so daß die Materialfunktionen zusätzlich noch von der Deformation beeinflusst werden.

Die Versuchsdurchführung kann auch hier auf zwei Arten erfolgen:

- schubspannungsgesteuert, d.h. es wird die Kraft F bzw. die Schubspannung τ angelegt, so daß die Probe eine Deformation erfährt

⁹² Kulicke, W.-M.; „Polymerlösungen“; in: Kulicke, W.-M. (Hrsg.) „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“ Hüthig und Wepf; Heidelberg (1986)

⁹³ Kulicke, W.-M.; Kiss, G.; Porter, R.S. „Inertial normal-force corrections in rotational rheometry“ Rheol. Acta 16 (1977) 568-572

- deformationsgesteuert, d.h. es wird eine Deformation vorgegeben (z.B. ein Drehwinkel bei einem Rotationsrheometer), so daß auf die Probe die Kraft F bzw. die Schubspannung τ wirkt.

Meistens wird eine sich mit der Zeit sinusförmig ändernde Schubspannung oder Deformation angelegt, wobei die Deformation zwischen den maximalen Deformationswerten γ_0 oszilliert.

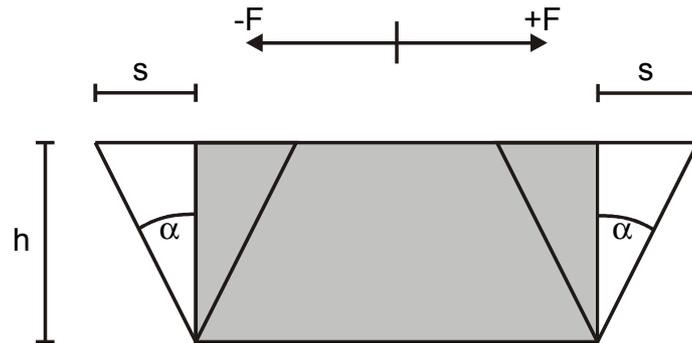


Abb. 14: Zur Definition der Deformation γ .

Dabei ist die Deformation γ bei einer Schwingungsmessung analog zur Deformation bei einer Schermessung definiert (Abbildung 14):

$$\gamma = \tan \alpha = \frac{s}{h} \quad (\text{Gl. 33})$$

Die Probe folgt der sich zeitlich ändernden Deformation mit einer zeitlichen Verzögerung, die von den viskosen und elastischen Anteilen des Probensystems abhängt. Diese Antwortfunktion τ^* des Systems kann gemessen werden. Sie gibt darüber Auskunft, was mit der in das System eingebrachten Energie passiert. Die Antwortfunktion des Systems ist bei einer sinusförmigen Vorgabe ebenfalls sinusförmig. Sie oszilliert zwischen den maximalen Spannungswerten τ_0 und besitzt die gleiche Schwingungs- bzw. Kreisfrequenz ω wie die angelegte Sinusschwingung. Die zeitliche Verzögerung ist als Phasendifferenz δ meßbar.

Hat die angelegte Deformation γ^* die Form

$$\gamma^* = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{Gl. 34}),$$

so hat die Antwortfunktion τ^* die Form

$$\tau^* = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t - \delta) \quad (\text{Gl. 35})$$

(siehe auch Abbildung 15).

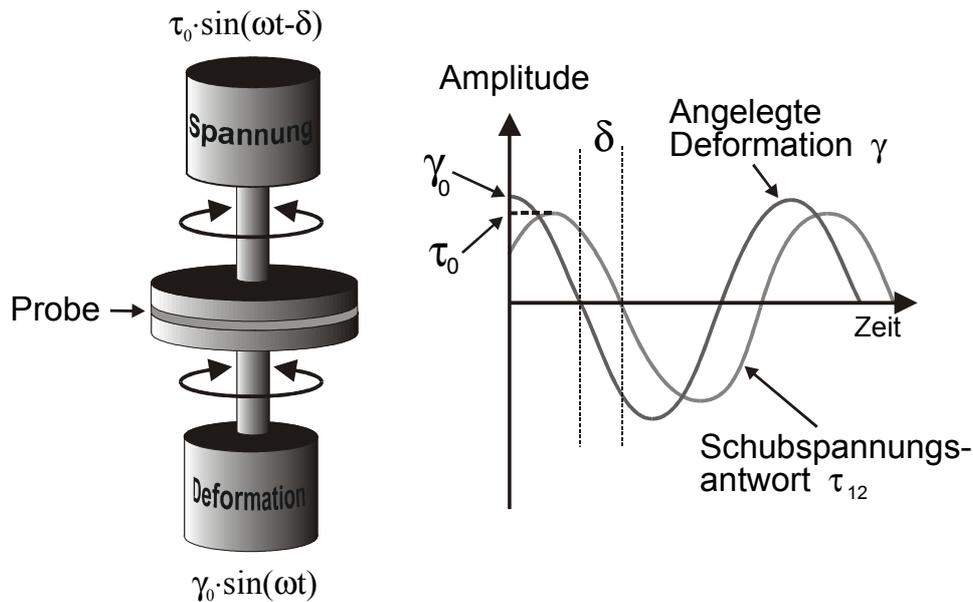


Abb. 15: Angelegte Deformation und Antwortfunktion des Systems bei einer sinusförmigen Beanspruchung eines viskoelastischen Systems (Beispiel: Schergeschwindigkeitsgesteuertes Rheometer).

Für ein idealviskoses Fluid (sogenanntes NEWTONSches Fluid) erhält man eine Phasendifferenz von $\delta = 0$, für ein idealelastisches Fluid (sogenanntes HOOKSches Fluid) erhält man $\delta = \pi/2$. Bei $0 < \delta < \pi/2$ hat man viskoelastische Fluide vorliegen.

Entsprechend dem Hookschen Gesetz

$$\tau = G \cdot \gamma, \tag{Gl. 36}$$

das die Elastizität mit Hilfe eines Schubmoduls G beschreibt, läßt sich bei oszillatorischer Beanspruchung ein analoger, sogenannter komplexer Schubmodul G^* definieren:

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} \tag{Gl. 37}$$

Der komplexe Schubmodul läßt sich mittels der EULERSchen Beziehung

$$e^{ix} = \cos x + i \cdot \sin x \tag{Gl. 38}$$

in zwei Komponenten zerlegen:^{94,95} den Realteil G' , der als Speichermodul bezeichnet wird, und den Imaginärteil G'' , der als Verlustmodul bezeichnet wird (Gleichung 39).

$$G^* = |G^*| \cdot e^{i(\omega t + \delta)} = G' + iG'' \tag{Gl. 39}$$

Der Speichermodul G' , der ein Maß für die reversibel gespeicherte Energie ist, errechnet sich dann

⁹⁴ Zachmann; H. G. „Physik der Kunststoffe – Molekularphysikalische Grundlagen der Strukturen und Zustände von Kunststoffen“ in: Vieweg, R. (Hrsg.) „Kunststoff-Handbuch – Bd. I: Grundlagen (Aufbau, Verarbeitung & Prüfung der Kunststoffe)“ Carl Hanser Verlag; München (1975)

⁹⁵ Kulicke, W.-M.; Böse, N. „Experimentelle Techniken (Rheometrie) und Stabilitätskriterien“ in: Kulicke, W.-M. (Hrsg.) „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“ Hüthig und Wepf; Heidelberg (1986)

wie folgt:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta \quad (\text{Gl. 40})$$

Analog gilt für den Verlustmodul G'' , der ein Maß für die irreversibel in Wärme umgewandelte Energie ist:

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad (\text{Gl. 41})$$

Das Verhältnis von dissipierter zu gespeicherter Energie wird als Verlustfaktor bezeichnet und ist als Quotient aus Verlust- und Speichermodul definiert:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Gl. 42})$$

Für die Oszillationsmessungen ist in Analogie zum NEWTONSchen Gesetz (Gleichung 17) im linear-viskoelastischen Bereich die sogenannte komplexe Schwingungsviskosität η^* definiert:

$$\eta^* = \frac{G^*}{i \cdot \omega} \quad (\text{Gl. 43})$$

Diese komplexe Größe läßt sich wiederum in den Realteil η' und den Imaginärteil η'' zerlegen (Abbildung 16).

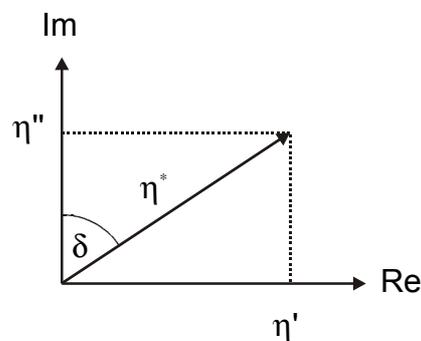


Abb. 16: Darstellung der komplexen Schwingungsviskosität in der GAUßSchen Zahlenebene

Da der komplexe Anteil physikalisch nicht meßbar ist, wird der Betrag der komplexen Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ (kurz Schwingungsviskosität) angegeben:

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (\text{Gl. 44})$$

Der allgemeine Kurvenverlauf der doppeltlogarithmischen Auftragung des Speichermoduls G' in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω läßt sich in vier Zonen unterteilen (siehe Abbildung 17):

- Zone I: Fließzone – Die dem System zugeführte Deformationsenergie wird zunehmend gespeichert, der Speichermodul G' steigt an.
 a: Lineare und verzweigte Polymere
 b: Chemisch vernetzte Polymere zeigen keine Fließzone
- Zone II: Plateauzone – Da die zugeführte Energie nur von den Kettensegmenten zwischen den Verhakungspunkten gespeichert wird, ist der Speichermodul von der Kreisfrequenz ω weitestgehend unabhängig; er wird als Plateaumodul G'_p bezeichnet.
 c: Polymerfluide, die keine Netzwerkstruktur ausbilden, zeigen auch kein Plateaumodul, da sie keine Verhakungspunkte haben
- Zone III: Übergangszone – Beim weiteren Frequenzanstieg können die Molekülsegmente der erzwungenen Bewegung nicht mehr schnell genug folgen. Die zugeführte Energie wird zunehmend gespeichert, der Speichermodul steigt an.
- Zone IV: Glaszone – Die Schwingung erfolgt so schnell, daß die Bewegungsmöglichkeiten der Kettensegmente vollständig eingeschränkt sind. Die zugeführte Energie wird durch die Deformation von Bindungswinkeln und -abständen gespeichert.

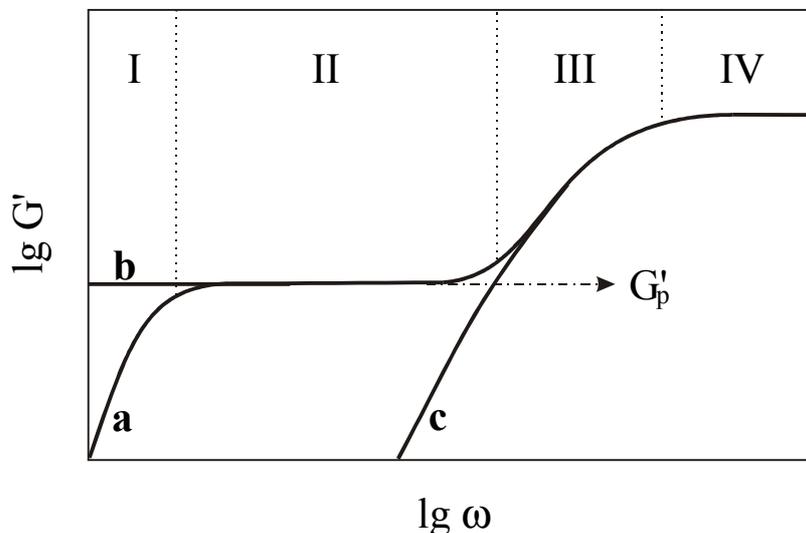


Abb. 17: Schematische Darstellung der vier Zonen des Speichermoduls G' als Funktion der Kreisfrequenz ω (I: Fließzone, II: Plateauzone, III: Übergangszone, IV: Glaszone) für unterschiedliche Systeme (a: temporäre Netzwerke, b: permanente Netzwerke, c: ohne Netzwerkstruktur); G'_p = Plateaumodul

Mit Hilfe der Theorie der Gummielastizität läßt sich bei bekannter Konzentration c und Temperatur T aus dem Plateaumodul G'_p die zugehörige Verhängungsmolmasse M_e errechnen:

$$M_e = \frac{c \cdot R \cdot T}{G'_p} \quad (\text{Gl. 45})$$

Die Verhängungsmolmasse M_c ist gleich der Molmasse der Polymerkette zwischen zwei Verschlaufungs- oder Netzwerkpunkten.

3.3.3 Vergleich von stationären Scher- und Schwingungsmessung

Trägt man die Scherviskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit und den Betrag der komplexen Schwingungsviskosität in Abhängigkeit der Kreisfrequenz in einem Diagramm auf, so kann man diese miteinander vergleichen.

Im NEWTONSchen und nicht-NEWTONSchen Bereich, gilt die empirisch gefundene COX-MERZ-Regel⁹⁶ (Gleichung 46), wenn die Polymere wechselwirkungsfrei in der Lösung vorliegen.

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*|(\omega) \quad \text{für } \dot{\gamma} = \omega \quad (\text{Gl. 46})$$

Sind hingegen durch z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen Überstrukturen vorhanden, die bei höheren Schergeschwindigkeiten zerstört oder gar erst aufgebaut werden, so wird die COX-MERZ-Regel im nicht-NEWTONSchen Bereich nicht erfüllt.⁹⁷

3.4 Rheoptik

Zusätzlich zu den rheomechanischen Meßverfahren, die den Spannungszustand der zu untersuchenden Probe mit einer zeitabhängigen Deformation korrelieren, werden in den letzten Jahren auch verstärkt optische Methoden für rheologische Untersuchungen herangezogen. Diese optischen Methoden beruhen auf der Wechselwirkung von polarisiertem Licht mit den ausgedehnten Elektronensystemen von Polymerketten und deren Seitengruppen. Aus den resultierenden Phasenverzögerungen und Absorptionsphänomenen lassen sich Aussagen über die lokale Orientierung von Polymersegmenten und Polymeraggregaten in Spannungs- und Deformationsfeldern machen. Die hierzu verwendeten Techniken sind in den letzten Jahren zunehmend verbessert und optimiert worden. Sie stellen aber noch immer einen erheblichen Kostenfaktor dar und bedürfen einer hochpräzisen Kalibrierung und aufwendigen Bedienung. Daher ist diese Meßmethode in ihrer Anwendung bislang noch weitestgehend auf die Grundlagenforschung des universitären Bereiches beschränkt.

Im letzten Jahr konnte eine neue, kostengünstigere und vor allen Dingen kalibrier- und bedien-

⁹⁶ Cox, W. P.; Merz, E. H. „Correlation of dynamic and steady flow viscosities“ J. Polym. Sci. 28 (1958) 619-622

⁹⁷ Kulicke, W.-M.; Porter, R. S. „Relation between steady shear flow and dynamic rheology“ Rheol. Acta 19 (1980) 601-605

freundlichere Meßanlage fertiggestellt werden.⁹⁸ Diese hat jedoch den Nachteil, daß ihre Meßdatenerfassung stationär an ein Rheometer und einen zusätzlichen stationären Computer gebunden ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine mobile Meßeinheit entworfen und gebaut, die das vorhandene rheooptische Lasermodul nutzt und nicht auf einen zusätzlichen Computer angewiesen ist.

Nachfolgend wird, neben den allgemeinen Prinzipien der optischen Rheologie und den bislang verwendeten Techniken, das neue Meßprinzip noch einmal vorgestellt und dann ausführlicher auf die vorgenommenen Verbesserungen eingegangen.

3.4.1 Beschreibung der Polarisationszustände des Lichtes

Licht ist eine elektromagnetische Welle, die über die elektrische Feldstärke \vec{E} , die Magnetfeldstärke \vec{H} , die elektrische Verschiebungsdichte \vec{D} und die magnetische Flußdichte \vec{B} beschrieben wird. Diese Größen lassen sich über die MAXWELLSchen Feldgleichungen ineinander umrechnen. Da die Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit einem optischen Medium deutlich größer ist als die des magnetischen Feldes, wird zur Beschreibung des Polarisationszustandes einer Welle meistens der Vektor der elektrischen Feldstärke \vec{E} herangezogen.⁹⁹ Die elektrische Feldstärke \vec{E} setzt sich aus der Summe der drei Vektoren in den Raumrichtungen x, y und z zusammen.

$$\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y + \vec{E}_z \quad (\text{Gl. 47})$$

Jeder dieser drei Vektoren beschreibt eine lineare, harmonische Schwingung mit der Frequenz ν ($\omega = 2\pi\nu$), der Amplitude A_j und der Phasenverschiebung δ_j :

$$\vec{E}_j = A_j \cdot \cos(\omega \cdot t + \delta_j) \cdot \vec{j} \quad j=x,y,z \quad (\text{Gl. 48})$$

Über die EULERSche Beziehung (Gleichung 38) lassen sich diese Vektoren zur einfacheren Handhabung als Realteil \Re der entsprechenden Exponentialfunktion beschreiben:¹⁰⁰

$$\vec{E}_j = \Re \left(A_j \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{i\delta_j} \right) \vec{j} \quad j=x,y,z \quad (\text{Gl. 49})$$

Die erste Exponentialfunktion stellt den zeitabhängigen, die zweite den für die Polarisation relevanten ortsabhängigen Teil des Vektors dar.

Bei einer sich in z-Richtung ausbreitenden Welle linear polarisierten Lichtes oszilliert der elektri-

⁹⁸ Clasen, C. „Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolekularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheo-optischen Methoden“ Shaker Verlag; Aachen (2001) ISBN 3-8265-8786-3

⁹⁹ Stroppe, H. „Physik“ Fachbuchverlag; Leipzig (1994) ISBN 3-343-00182-1

¹⁰⁰ Macosko; C. W. „Rheology - Principles, Measurements and Applications“ VCH Publishers; NewYork (1994) ISBN 1-56081-579-5

sche Feldvektor nur in der x,y-Ebene, seine Komponente in z-Richtung ist gleich null. Sind die x- und y-Komponente wie bei einem Laser am Ursprung der Welle in Phase, so hängt die Phasendifferenz δ_j vom Brechungsindex n_j der jeweiligen Raumrichtung des Vektors \vec{j} , der Wellenlänge im Vakuum λ_0 und der Position z entlang der Ausbreitungsrichtung ab:

$$\delta_j = \frac{2\pi n_j}{\lambda_0} \cdot z \quad (\text{Gl. 50})$$

Meßbar ist die Intensität I des Lichtes. Diese ergibt sich nach folgender Gleichung aus dem elektrischen Feldvektor und seinem komplexkonjugierten Vektor bzw. aus der Summe der Amplitudenquadrate:

$$I = |\vec{E}|^2 = \vec{E} \cdot \vec{E}^* = |A_x|^2 + |A_y|^2 \quad (\text{Gl. 51})$$

Zur Beschreibung der elektrischen Feldstärke \vec{E} wird in der Rheoptik die Darstellung über den STOKES-Vektor \vec{S} gewählt, da dessen Komponenten Observablen darstellen:^{101,102}

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\vec{E}_x|^2 + |\vec{E}_y|^2 \\ |\vec{E}_x|^2 - |\vec{E}_y|^2 \\ 2\Re(\vec{E}_x^* \cdot \vec{E}_y) \\ 2\Im(\vec{E}_x^* \cdot \vec{E}_y) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_x^2 + A_y^2 \\ A_x^2 - A_y^2 \\ 2A_x A_y \cos(\delta_x - \delta_y) \\ 2A_x A_y \sin(\delta_x - \delta_y) \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 52})$$

Hierbei entspricht S_0 der Gesamtintensität der Welle. S_1 entspricht - über die Amplitudendifferenz - der Orientierung der Polarisationssebene. S_2 und S_3 entsprechen dem Real- und Imaginärteil der Phasendifferenz zwischen den Teilkomponenten von \vec{E} .¹⁰³

Die Wirkung der optischen Elemente auf den vierdimensionalen STOKES-Vektor läßt sich mit sogenannten MÜLLER-Matrizen M (4×4 Matrizen) beschreiben:

$$S_n = M_1 \cdot M_2 \cdot M_3 \cdot \dots \cdot M_n \cdot S_1 \quad (\text{Gl. 53})$$

Die MÜLLER-Matrizen für verschiedene optische Elemente lassen sich in der Literatur nachschlagen.¹⁰⁴

¹⁰¹ Walker, M. J.; Am. J. Phys. 22 (1954) 179 ISSN 0002-9505

¹⁰² Hecht, E.; Am. J. Phys. 38 (1970) 1156 ISSN 0002-9505

¹⁰³ Fuller, G. G. „Optical Rheometry“ Annu. Rev. Fluid Mech. 22 (1990) 387-417

¹⁰⁴ Fuller, G. G. „Optical Rheometry of Complex Fluids“ Oxford University Press; New York (1995) ISBN 0-19-509718-1

3.4.2 Doppelbrechung und Dichroismus

Die Wirkungen eines optischen Elementes auf die elektrische Feldstärke \vec{E} des Lichtes beruht auf den unterschiedlichen Brechungsindizes in den Raumrichtungen des verwendeten Materials. Der Brechungsindex n_a wird durch die Verringerung der Ausbreitungsgeschwindigkeit und der Intensität eines in Richtung a schwingenden Feldvektors \vec{E}_a beschrieben:

$$n_a = n'_a + i \cdot n''_a \quad (\text{Gl. 54})$$

Der Realteil beschreibt die Geschwindigkeitsänderung, der Imaginärteil die Intensitätsabnahme.^{105,106}

Um die optischen Eigenschaften eines anisotropen Mediums in den drei Raumrichtungen vollständig zu charakterisieren, verwendet man den Tensor \hat{n} des Brechungsindexes.

Es ist allerdings nicht notwendig, den Brechungsindex-Tensor vollständig zu bestimmen, um ein rheologisches Experiment optisch verfolgen zu können. Die folgenden Materialfunktionen genügen:

- Die Doppelbrechung $\Delta n'$, welche die Differenz der Realteile der Brechungsindizes der Hauptachsen des Brechungsindextensors n senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle des Lichtes ist.
- Der Dichroismus $\Delta n''$, welcher die entsprechende Differenz der Imaginärteile ist.
- Die Orientierungswinkel, welche die Winkel zwischen der Hauptachse der Doppelbrechung bzw. des Dichroismus und der Fließrichtung sind.

Die Wirkungsweise eines doppelbrechenden Mediums ist in Abbildung 18 schematisch dargestellt.

Die Komponenten \vec{E}_x und \vec{E}_y des elektrischen Feldvektors durchlaufen das Medium aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes n_x' und n_y' mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Daraus ergibt sich eine Phasendifferenz δ , so daß sich nach der Vektoraddition elliptisch polarisiertes Licht ergibt. Überschreitet die Phasendifferenz den Wert von π , spricht man von einem Over-Order-Effekt. Dieses ist jedoch nur bei Wiederholungsmessungen mit unterschiedlicher optischer Weglänge feststellbar, da die sich ergebenden Effekte für eine Phasendifferenz von δ und $\delta + \pi$ identisch sind.

¹⁰⁵ Onuki, A.; Doi, M. „Flow Birefringence and Dichroism of Polymers – I. General Theory and Application to the Dilute Case“ J. Chem. Phys. 85 (1986) 1190-1197

¹⁰⁶ Reinhardt, U. T. „Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wäßriger Biopolymerlösungen“ Verlag Shaker; Aachen (1995)

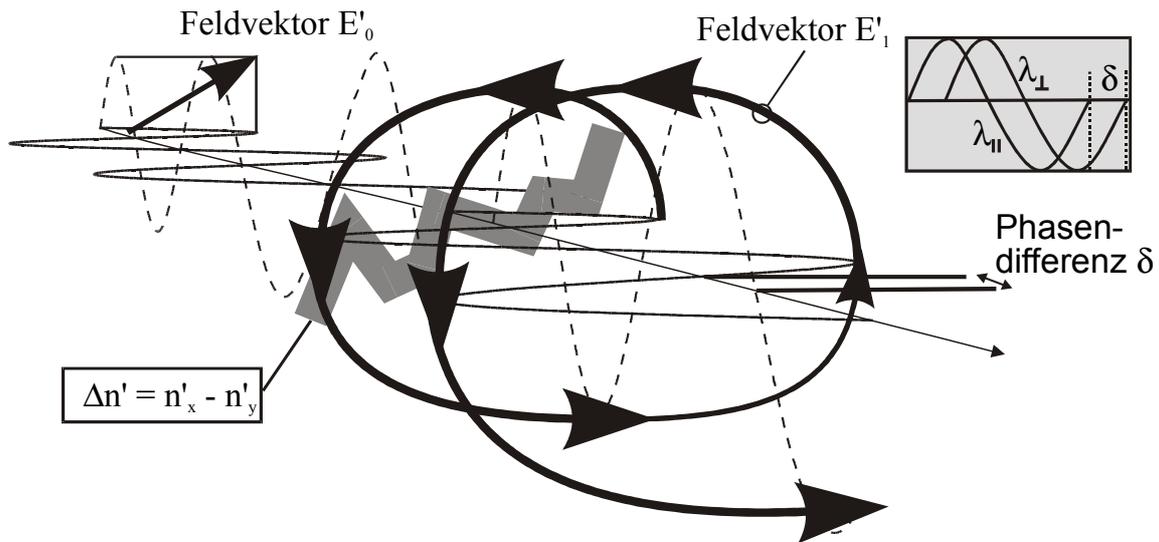


Abb. 18: Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines doppelbrechenden Mediums auf den elektrischen Feldvektor und die daraus resultierende Phasenverschiebung. Die Doppelbrechung wird durch Polymersegmente hervorgerufen.

In Abbildung 19 ist die Wirkungsweise eines dichroitischen Mediums dargestellt. Die Geschwindigkeiten der beiden Komponenten des elektrischen Feldvektors bleiben unverändert, lediglich die Amplitude wird durch die Brechungsindizes n_x'' und n_y'' verringert. Durch Bildung des Vektorproduktes der Komponenten erhält man den Zustand nach Durchgang durch das dichroitische Medium. Es ergibt sich linear polarisiertes Licht, dessen Amplitude jedoch verringert ist und dessen Polarisationsrichtung gedreht wurde.

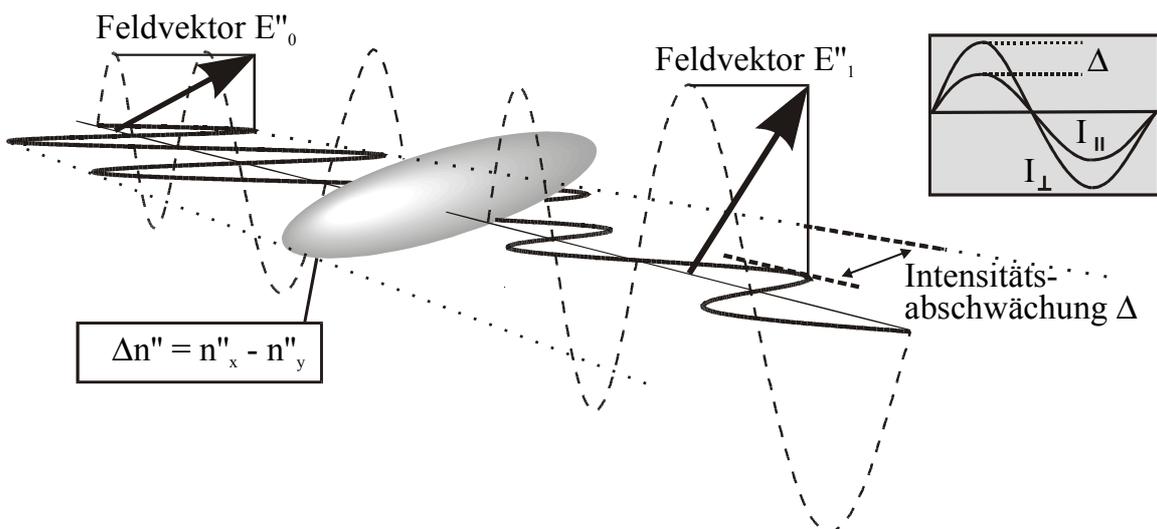


Abb. 19: Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines dichroitischen Mediums auf den elektrischen Feldvektor und die daraus resultierende Intensitätsabschwächung. Der Dichroismus wird durch Polymeraggregate und -assoziate hervorgerufen.

3.4.3 Intrinsische Anteile und Formanteile des Brechungsindexensors

Licht tritt auf zwei Arten mit einem Medium in Wechselwirkung, die beide in den Brechungsindextensor einfließen. Man beschreibt den Brechungsindextensor daher als Summe aus einem sogenannten intrinsischen Anteil n_i und einem Formanteil n_f :

$$n = n_i + n_f \quad (\text{Gl. 55})$$

- **Intrinsischer Anteil:**

Als intrinsischer Anteil wird die Wechselwirkung auf molekularer Ebene bezeichnet. Sie entspricht der Änderung des elektrischen Feldes, die durch die induzierte Polarisation \vec{P} der Molekülbindungen verursacht wird, die ihrerseits durch das Licht hervorgerufen werden.¹⁰⁷ Für den elektrischen Feldvektor gilt:¹⁰⁸

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (\text{Gl. 56})$$

Die Polarisation \vec{P} ist mit der Anzahl ν der induzierten Dipole pro Volumeneinheit und dem Tensor $\hat{\alpha}_M$ der effektiven Polarisierbarkeit eines Dipols verknüpft:

$$\vec{P} = \nu \cdot \hat{\alpha}_M \cdot \vec{E}_0 \quad (\text{Gl. 57})$$

Hierbei wird über die Orientierungen der Dipole, d.h. über die polarisierbaren Bindungen gemittelt.

Der Faktor $\nu \cdot \hat{\alpha}_M$ ist über die LORENTZ-LORENZ-Gleichung mit dem intrinsischen Anteil des Brechungsindexensors n_i verknüpft:¹⁰⁹

$$\hat{\alpha}_M = \frac{3 \cdot f}{4 \pi \cdot \nu} \cdot \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \quad (\text{Gl. 58})$$

- **Formanteil:**

Der Formanteil n_f des Brechungsindexensors wird durch die Vorwärtsstreuung des Lichtes hervorgerufen. Streuung kann nur dann auftreten, wenn der Durchmesser der streuenden Teilchen im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes groß ist und es eine mittlere, isotrope Brechungsindexdifferenz zwischen den Teilchen und der Umgebung gibt. Der Formanteil ist immer positiv. Nach VAN DE HULST¹¹⁰ errechnet sich die Änderung des elektrischen Feldes durch Vorwärtsstreuung aus der op-

¹⁰⁷ Mark, J. E.; Eisenberg, A.; Graessley, W.W.; Mandelkern, L.J.; König, L. „Physical Properties of Polymers“ Maple Press Co.; York (1984) 110 ISBN 0-8412-0851-4

¹⁰⁸ Stroppe, H. „Physik“ Fachbuchverlag; Leipzig (1994) ISBN 3-343-00182-1

¹⁰⁹ Fuller, G. G. „Optical Rheometry of Complex Fluids“ Oxford University Press; New York (1995) ISBN 0-19-509718-1

¹¹⁰ van de Hulst, H.C. „Light scattering by small particles“ John Wiley and Sons; New York (1957)

tischen Weglänge d , der Anzahl v' an Streuteilchen pro Volumenelement und dem Tensor der Polarisierbarkeit eines Streuteilchens $\hat{\alpha}$ nach Gleichung 59:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - \left(\frac{4\pi^2 \cdot d \cdot f \cdot i \cdot v' \cdot \hat{\alpha}}{\lambda} \right) \cdot \vec{E}_0 \quad (\text{Gl. 59})$$

Der Tensor der Polarisierbarkeit eines Streuteilchens $\hat{\alpha}$ ist mit dem Formanteil des Brechungsindextensor über Gleichung 60 verknüpft:

$$\hat{\alpha} = \frac{n_f}{2\pi \cdot v' \cdot i \cdot f} \quad (\text{Gl. 60})$$

Der Brechungsindextensor läßt sich somit als Summe der intrinsischen Anteile und der Formanteile beschreiben:

$$n = (n_i' + n_f') + i \cdot (n_i'' + n_f'') \quad (\text{Gl. 61})$$

Entsprechend werden der Doppelbrechung und dem Dichroismus intrinsische Anteile und Formanteile zugeordnet:

$$\Delta n' = \Delta n_i' + \Delta n_f' \quad (\text{Gl. 62})$$

$$\Delta n'' = \Delta n_i'' + \Delta n_f'' \quad (\text{Gl. 63})$$

Das Verhältnis zwischen Formdoppelbrechung $\Delta n_f'$ und Formdichroismus $\Delta n_f''$ läßt sich durch folgende Formel wiedergeben:¹¹¹

$$\frac{\Delta n_f''}{\Delta n_f'} = \frac{4}{3 \cdot \lambda^3} \cdot \hat{\alpha} \quad (\text{Gl. 64})$$

Der Formdichroismus ist nach Gleichung 64 sehr viel kleiner als die Formdoppelbrechung. Er wird daher nur bei Teilchen auftreten, die eine sehr hohe Polarisierbarkeit besitzen. Diese sind im allgemeinen wesentlich größer als die Wellenlänge.

Wenn sowohl intrinsische Anteile, als auch Formanteile auftreten, liefert das Experiment nur die Summe der beiden Anteile. Aus Gleichung 64 ist zu erkennen, daß die Änderung des elektrischen Feldes durch Formanteile von der Wellenlänge des Lichtes abhängt. Indem man bei verschiedenen Wellenlängen mißt, kann man zwischen dem intrinsischen Anteil und dem Formanteil der Doppelbrechung unterscheiden.^{112,113}

¹¹¹ Johnson, S.J.; Fuller, G.G.; J. Coll. Interf. Sci. 124/2 (1988) 441 ISSN 0021-9797

¹¹² Walker, M. J.; Am. J. Phys. 22 (1954) 179 ISSN 0002-9505

¹¹³ Copic, M. „Streaming Birefringence of Polymer Solutions: Anisotropy of Internal Fields“ J. Chem. Phys. 26/6 (1957) 1382-1390

3.4.4 Doppelbrechung und Dichroismus von Polymerlösungen

Durch den Orientierungswinkel ϕ der Doppelbrechung wird die Ausrichtung der ersten Hauptachse des Brechungstensors zur Scherrichtung angegeben. Unter der Annahme, daß die Polarisierbarkeit eines Polymersegmentes entlang der Hauptprojektionsachse der Polymerkette am größten ist, gibt diese Hauptachse die mittlere Orientierung der Polymersegmente zur Fließrichtung an.

Die Polymersegmente innerhalb eines Knäuels nehmen ohne eine äußere Kraft eine statistische Orientierung an, d.h. eine zufällige Verteilung zwischen in Fließrichtung (0°) und senkrecht zur Fließrichtung (90°) orientiert. Im Ruhezustand beträgt die mittlere Orientierung und damit der Orientierungswinkel 45° .

Wird ein äußeres Scherfeld angelegt, kommt es zu einer Ausrichtung der Kettensegmente in Fließrichtung. Der Grad der Orientierung eines Polymersegmentes hängt dabei im wesentlichen von zwei Faktoren ab: Zum einen von den hydrodynamischen Wechselwirkungen des Polymersegmentes mit den Lösungsmittelmolekülen, die eine Ausrichtung des Segmentes in Scherrichtung hervorrufen. Und zum anderen von der Brownschen Molekularbewegung, die dem entgegengesetzt eine statistische Ausrichtung bewirkt. Aus diesem dynamischen Gleichgewicht ergibt sich eine mittlere Orientierung aller Polymersegmente. Diese steigt mit zunehmender Schergeschwindigkeit und nähert sich der vollständigen Orientierung mit einem Orientierungswinkel von 0° .

Die intrinsische Doppelbrechung ist in der unterschiedlichen Polarisierbarkeit der Bindungen einer Polymerkette senkrecht und parallel zu ihrer Ausrichtung begründet. Obwohl ein einzelnes Kettensegment relativ hohe doppelbrechende Eigenschaften besitzen kann, zeigt eine ruhende Polymerlösung insgesamt keine intrinsische Doppelbrechung, da die Polymersegmente statistisch verteilt sind. Erst durch das Anlegen eines Schergefälles wird die Isotropie des Brechungsindextensors der Lösung aufgehoben. Die Lösung zeigt doppelbrechende Eigenschaften. Die Orientierung der einzelnen Segmente zeigt eine Verteilung, und die intrinsische Doppelbrechung ist ein Maß für die Verteilungsbreite. Sie steigt mit abnehmender Verteilungsbreite an. Dies ist i.d.R. mit zunehmender Schergeschwindigkeit der Fall. Das Maximum der Verteilung entspricht der Orientierung der Hauptachse des Brechungsindextensors der Lösung, also dem Orientierungswinkel ϕ .

Der intrinsische Anteil des Dichroismus $\Delta n_i''$ wird durch die Absorption des Lichtes durch Aggregate bzw. Assoziate hervorgerufen. Die Wellenlänge des verwendeten Laserlichtes wird daher so gewählt, daß die zu untersuchenden Substanzen diese nicht absorbieren und ein intrinsischer Anteil des Dichroismus somit nicht auftritt.

Liegen in einer Polymerlösung anisotrope Streuzentren vor, kommt es zu Formanteilen von Doppelbrechung und Dichroismus. Sowohl bei isolierten Polymerknäulen als auch bei aggregierten Strukturen kann es im Scherfeld zu einer ellipsoidalen Deformation kommen. Diese Veränderung der äußeren Form muß aber nicht zwangsläufig zu einer Orientierung der Polymersegmente im Inneren führen. Auch hier kommt es zu einer Orientierung mit entsprechender Verteilung. Die Formdoppelbrechung und der Formdichroismus sind ein entsprechendes Maß für die Verteilungsbreiten dieser Orientierungen, und der Orientierungswinkel der Formanteile entspricht der mittleren Orientierung der anisotropen Strukturen. Dabei ist im Gegensatz zu den Polymersegmenten, die eine konstante Polarisierbarkeit besitzen, die Größe der einzelnen Streuteilchen zu berücksichtigen.

Das Vorliegen von Dichroismus wird auf das Vorhandensein von Aggregaten zurückgeführt, da einzelne Polymerknäuele zu klein für die Ausbildung von Formdichroismus sind (vgl. Kapitel 3.4.3). Andererseits bedeutet die Abwesenheit von Dichroismus nicht, daß die Lösung frei von Aggregaten ist. Die aggregierten Strukturen können nur in einem engen Konzentrationsbereich durch Dichroismusmessungen bestimmt werden: Einerseits darf die Lösung nicht zu konzentriert sein, da die Aggregate dann so dicht beieinander liegen, daß sie keine einzelnen Streuteilchen mehr bilden und nur eine Brechungsindexdifferenz zwischen Lösungsmittel und Aggregat führt zu Formdichroismus. Andererseits ist eine Mindestkonzentration notwendig, um auswertbare Ergebnisse zu erhalten, da das Meßsignal des Dichroismus relativ schwach ist. Liegen die Aggregate in der Größenordnung des Durchmessers des Lasers, ist eine Bestimmung des Dichroismus ebenfalls nicht möglich.¹¹⁴

Da das Meßsignal der Doppelbrechung um eine Größenordnung größer ist als das des Dichroismus, ist die Doppelbrechung auch bei geringeren Konzentrationen bestimmbar.

3.4.5 Rheooptische Schermessungen

Der Spannungszustand eines Fluides wurde erstmals von LODGE und JANESCHITZ-KRIEGL mit den rheo-optischen Materialfunktionen intrinsische Doppelbrechung $\Delta n'$ und Orientierung ϕ in Form der sogenannten spannungsoptischen Regel korreliert.^{115,116,117,118} Diese empirische Regel besagt, daß die Orientierungen der Hauptspannungsachsen mit den entsprechenden Orientierungen der Achsen des

¹¹⁴ Reinhardt, U. T. „Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wäßriger Biopolymerlösungen“ Verlag Shaker; Aachen (1995)

¹¹⁵ Lodge, A.S. „A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymer solutions“ Trans. Farad. Soc. 53 (1956) 120-130

¹¹⁶ Janeschitz-Kriegl, H. „Measurement and theory of the concentration dependence of flow birefringence“ Makromol. Chemie 40 (1960) 140-147 ISSN 0025-116X

¹¹⁷ Janeschitz-Kriegl, H. „Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence“ Springer Verlag; Berlin (1983)

¹¹⁸ Janeschitz-Kriegl, H. „Flow birefringence of visco-elastic polymer systems“ Adv. Polym. Sci. 6 (1969) 170-318 ISSN 0065-3195

Brechungsindextensors übereinstimmen (siehe Abbildung 20), da beides auf die mittlere Orientierung der Polymersegmente zurückzuführen ist:

$$\chi = \phi \quad (\text{Gl. 65})$$

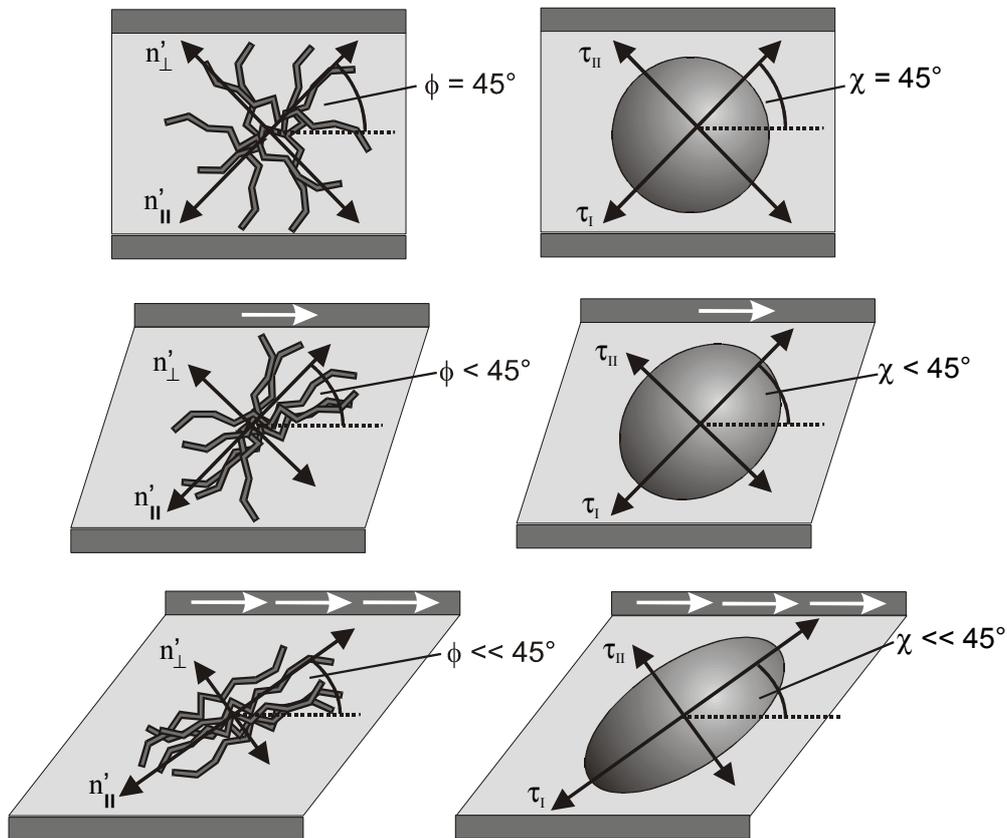


Abb. 20: Darstellung des Verhaltens von Polymersegmenten und des Spannungsellipsoiden im Scherfeld. Die Orientierungen ϕ und χ der ersten Hauptachsen des Brechungsindextensors und des Spannungstensors nehmen nach der spannungsoptischen Regel die gleiche Ausrichtung im Scherfeld ein, so daß der Spannungsellipsoid den Spannungstensor und den Brechungsindextensor repräsentiert.

Desweiteren besagt die Regel, daß der Spannungstensor τ proportional zum Brechungsindextensor \hat{n} eines gescherten Fluides ist:

$$\hat{n} = C \cdot \tau \quad (\text{Gl. 66})$$

Der Proportionalitätsfaktor C heißt spannungsoptischer Koeffizient. Er hängt vom mittleren Brechungsindex \bar{n} der Lösung, der Temperatur T^{119} und den experimentell nicht zugänglichen Polari-

¹¹⁹ Ishikawa, T.; Nagai, K. „Stress-optical coefficient of cis-1,4-polybutadiene and cis-1,4-polyisoprene networks – Measurements on cis-1,4-polybutadiene networks and theoretical interpretations“ J. Polym. Sci. Part A-2 7 (1969) 1123-1150 ISSN 0887-624X

sierbarkeiten senkrecht, α_{\perp} , und parallel, α_{\parallel} , zur Polymerkette ab:^{115,120,121}

$$C = \frac{2\pi}{45 k_B \cdot T} \cdot \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} \cdot (\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}) \quad (\text{Gl. 67})$$

Molekulare Parameter wie die Molmasse, die Molmassenverteilung und der Verzweigungsgrad beeinflussen den spannungsoptischen Koeffizienten C nicht.¹²⁰ Außerdem ist die spannungsoptische Regel auch im nicht-NEWTONSchen Fließbereich gültig.¹²² Für inhomogene, flüssigkristalline,¹²³ aggregathaltige oder Mehrphasensysteme ergeben sich jedoch Abweichungen, die auf unterschiedliche spannungsoptische Koeffizienten C der einzelnen Komponenten¹²⁴ oder das Auftreten von Formdoppelbrechung zurückzuführen sind.

Mit Hilfe der spannungsoptischen Regel lassen sich die Doppelbrechung $\Delta n'$ und die erste Hauptspannungsdifferenz $\Delta \tau = \tau_{\perp} - \tau_{\parallel}$ korrelieren:

$$\Delta n' = C \cdot \Delta \tau \quad (\text{Gl. 68})$$

Die Hauptspannungen, die experimentell nur schwer zugänglich sind, lassen sich durch Transformation des Spannungstensors $\hat{\tau}$ (Gleichung 22) in die experimentell leichter zugänglichen Schub- und Normalspannungen überführen. Entsprechend ergibt sich aus den Gleichungen 27 und 28 für die erste Hauptspannungsdifferenz:

$$\Delta \tau = \sqrt{4 \cdot \tau_{21}^2 + N_1^2} \quad (\text{Gl. 69})$$

Somit läßt sich aus den Gleichungen 27 und 28 in Kombination mit den Gleichungen 65 und 68 die erste Normalspannungsdifferenz N_1 aus rheooptischen Meßdaten bestimmen:

$$N_1 = \frac{1}{C} \cdot \Delta n' \cdot \cos(2 \cdot \phi) \quad (\text{Gl. 70})$$

Dies ist insbesondere in niedrig-viskosen Systemen mit kleinen, mechanisch nicht meßbaren Normalspannungsdifferenzen von Vorteil.

Der spannungsoptische Koeffizient läßt sich aus einer Kombination von rheomechnischem und rheooptischem Scherexperiment nach Gleichung 71 gewinnen.

$$C = \frac{\Delta n'}{2 \cdot \tau_{12}} \cdot \sin(2 \cdot \phi) \quad (\text{Gl. 71})$$

¹²⁰ Fuller, G.G. „Optical Rheometry of Complex Fluids“ Oxford University Press; New York (1995) ISBN 0-19-509718-1

¹²¹ Doi, M.; Edwards, S.F. „The Theory of Polymer Dynamics“ Oxford University Press; Oxford (1989) ISBN 0-19-852033-6

¹²² Pearson, D.S.; Kiss, A.D.; Fetters, L.J.; Doi, M. „Flow-Induced Birefringence of Concentrated Polyisoprene Solutions“ J. Rheol. 33 (1989) 517-535 ISSN 0148-6055

¹²³ Mead, D.W.; Larson, R.G. „Rheo-optical study of isotropic solutions of stiff polymers“ Macromolecules 23 (1990) 2524-2533

¹²⁴ Li, J.-M.; Burghardt, W.R.; Ynag, B.; Khomami, B. „Birefringence and computational studies of a polystyrene Boger fluid in axisymmetric stagnation flow“ J. Non-Newtonian Fluid Mech. 91/2-3 (2000) 189-220

3.5 Meßprinzipien rheoptischer Meßstrecken

Zeigt eine Probe sowohl Doppelbrechung als auch Dichroismus, können vier Größen zur Beschreibung des Fließverhaltens bestimmt werden:

- Die Doppelbrechung $\Delta n'$.
- Die Orientierung ϕ der Doppelbrechungshauptachse zur Fließrichtung, die senkrecht zum Strahlengang steht.
- Der Dichroismus $\Delta n''$.
- Die Orientierung θ der Dichroismushauptachse zur Fließrichtung, welche senkrecht zum Strahlengang steht.

Eine Bestimmung dieser vier Größen kann nicht mit einer einzigen Intensitätsmessung erfolgen. Selbst die Bestimmung nur einer der optischen Charakteristika, wie Doppelbrechung und deren Orientierung, erfordert mindestens zwei einfache Messungen mit in einer Richtung polarisiertem Licht.

Im folgenden sind verschiedene Meßverfahren aufgeführt, wobei die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren ausführlicher dargestellt sind. Grundsätzlich arbeiten alle Verfahren mit linear polarisiertem Licht und Fotodioden zur Intensitätsmessung.

3.5.1 Gekreuzte Polarisator/Analysator-Systeme

Die Verwendung eines gekreuzten Polarisator/Analysator-Systems stellt eine kostengünstige und apparativ einfache Möglichkeit zur Bestimmung rheoptischer Größen dar.^{125,126,127} Für eine vollständige Messung ist es jedoch notwendig, zwei Messungen mit unterschiedlicher Anordnung der Polarisatoren und Analysatoren unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen durchzuführen. Dieses ist bei rheologischen Untersuchungen meistens nicht schnell genug möglich.

Zur Beobachtung kurzlebiger Fließphänomene bei rheologischen Versuchen sind deshalb Verfahren

¹²⁵ Quizani, L.M.; Armstrong, R.C.; Brown, R.A. „Use of coupled birefringence and LDV studies of flow through a planar contraction to test constitutive equations for concentrated polymer solutions“ J. Rheol. 39 (1995) 1201-1228

¹²⁶ Hongladarom, K.; Burghardt, W.R.; Baek, S.G.; Cementwala, S.; Magda, J.J. „Molecular Alignment of Polymer Liquid Crystals in Shear Flows. 1. Spectrographic Birefringence Technique, Steady-State Orientation, and Normal Stress Behavior in Poly(benzyl glutamate) Solutions“ Macromolecules 26 (1993) 772-784 ISSN 0024-9297

¹²⁷ Kimura, S.; Osaki, K.; Kurata, M. „Stress Relaxation of Polybutadiene at Large Deformation. Measurements of Stress and Birefringence in Shear and Elongation“ J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 19 (1981) 151-163 ISSN 0887-624X

entwickelt worden, bei denen verschiedene Polarisationszustände gleichzeitig oder quasi gleichzeitig realisiert sind. Diese im nachfolgenden dargestellten Methoden sind wesentlich schneller und präziser.

3.5.2 Systeme mit photoelastischem Modulator

Ein photoelastischer Modulator (PEM) ist ein optisches Element mit schnell wechselnden optischen Eigenschaften, so daß in hinreichend kurzer Zeit sehr viele verschiedene Polarisationszustände realisiert werden können. Dazu wird ein doppelbrechender Quarzkristall z.B. mittels des piezoelektrischen Effekts über eine oszillierende Spannung in mechanische Schwingungen entlang der Durchgangssachse eines linear polarisierten Laserstrahls versetzt. Dadurch ändert der Kristall seine optische Weglänge um den Betrag Δd_{\max} . Die so induzierte, mit der Kreisfrequenz ω oszillierende Phasenverzögerung des PEM δ_{PEM} berechnet sich nach:

$$\delta_{\text{PEM}} = A \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{Gl. 72})$$

$$\text{mit } A = \frac{2 \pi \cdot \Delta d_{\max} \cdot \Delta n'}{\lambda_0} \quad (\text{Gl. 73})$$

Durch die Kombination mit einem nachfolgenden $\lambda/4$ -Plättchen werden die vom PEM erzeugten zirkularpolarisierten Polarisationszustände wieder in lineare umgewandelt, wobei diese jedoch rotieren. So lassen sich in kurzer Zeit viele verschiedene Polarisationszustände für den Probendurchgang erzeugen. Die gesuchten Variablen der Doppelbrechung und des Dichroismus können aus den zeitlich verschiedenen Intensitäten nach dem Durchgang durch die beanspruchte Probe (und bei der Doppelbrechung einen zusätzlichen Zirkularpolarisator) berechnet werden.^{128,129} Der bei Doppelbrechungsmessungen verwendete Zirkularpolarisator dient dazu, das nach dem Probendurchgang entstandene elliptisch polarisierte Licht in linear polarisiertes Licht schwankender Intensität umzuwandeln, das dann mit der Fotodiode detektiert werden kann.

Die bei dieser Arbeit verwendete Anlage ist in Abbildung 21 dargestellt.

Eine ausführliche Beschreibung der STOKES-Vektoren und MÜLLER-Matrizes der rheooptischen Meßstrecke in Abbildung 21 findet sich bei MATTHIES¹³⁰ und in der Fachliteratur.

¹²⁸ Frattini, P.L.; Fuller, G.G. „The Dynamics of Dilute Colloidal Suspensions Subject to Time-Dependent Flow Fields by Conservative Dichroism“ J. Coll. Int. Sci. 100 (1984) 506-509

¹²⁹ Frattini, P.L.; Fuller, G.G. „A note on phase-modulated flow birefringence: a promising rheo-optical method“ J. Rheol. 28 (1984) 61-70 ISSN 0148-6055

¹³⁰ Matthies, M.-O. „Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wässriger Lösungen assoziatbildender Polymere“ Diplomarbeit; Universität Hamburg (1998)

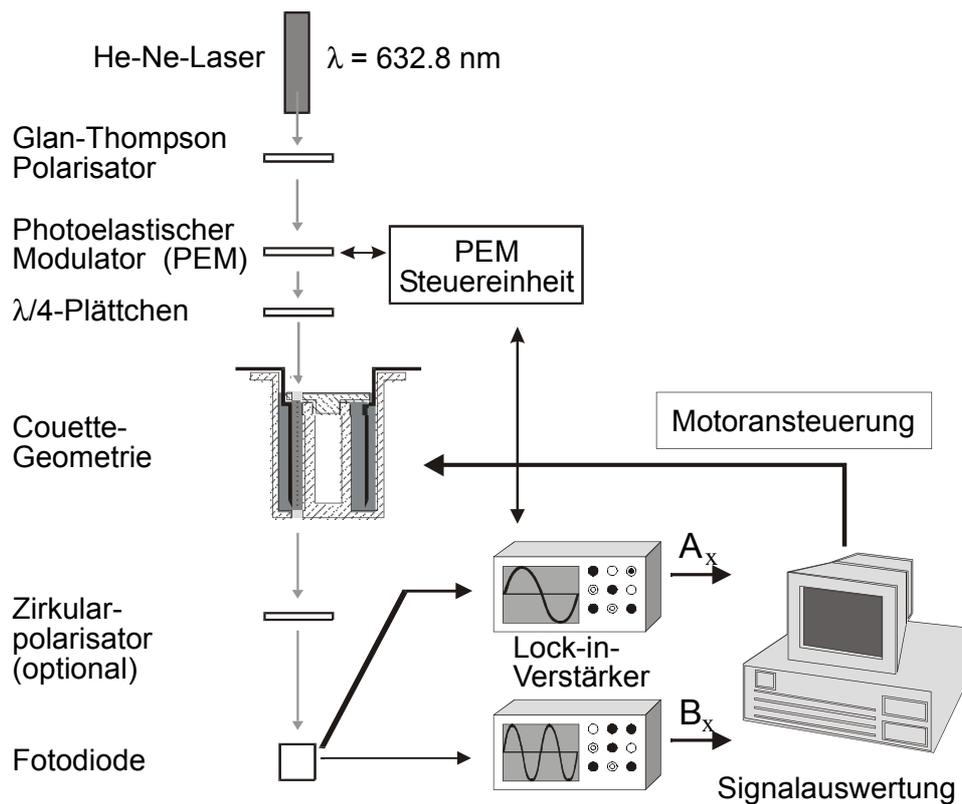


Abb. 21: Schematische Darstellung der rheooptischen Meßstrecke mit Phasenmodulation über einen photoelastischen Modulator (PEM). Als Lichtquelle dient ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm, dessen Polarisation durch einen Glenn-Thompson-Polarisator verstärkt wird. Das System aus PEM und $\lambda/4$ -Plättchen dient der Erzeugung verschiedener Polarisationszustände. Nach Durchgang durch die Probe und eines Zirkularpolarisators (bei Doppelbrechungsmessungen) wird an der Fotodiode die Lichtintensität gemessen. Die FOURIER-Transformationsanalyse des Intensitätssignales in den Lock-in-Verstärkern liefert durch Vergleich mit dem Ansteuersignal des PEM bzw. des Signales mit der zweifachen Frequenz die beiden Werte A und B. Aus diesen werden die eigentlichen Bestimmungsgrößen in dem angeschlossenen Computer ausgerechnet. Der Computer dient gleichzeitig zur Motoransteuerung für den rheomechanischen Teil des Experimentes.

Für den STOKES-Vektor $\vec{S}_{\lambda/4}$ vor dem Durchgang durch die Probe gilt demnach:

$$\vec{S}_{\lambda/4} = I_0 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ \cos \delta_{PEM} \\ \sin \delta_{PEM} \\ 0 \end{pmatrix} = I_0 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ \cos(A \cdot \sin(\omega \cdot t)) \\ \sin(A \cdot \sin(\omega \cdot t)) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 74})$$

Folgende Schreibweisen vereinfachen die weiteren Formeln, wobei D für Dichroismus und B für Doppelbrechung steht:

$$A_D = -\sin(2 \cdot \theta) \cdot \tanh \delta'' \quad (\text{Gl. 75})$$

$$B_D = -\cos(2 \cdot \theta) \cdot \tanh \delta'' \quad (\text{Gl. 76})$$

$$A_B = A_D - \cos(2 \cdot \phi) \cdot \sin \delta' \quad (\text{Gl. 77})$$

$$B_B = B_D + \sin(2 \cdot \phi) \cdot \sin \delta' \quad (\text{Gl. 78})$$

Die Intensitätsschwankungen enthalten einen zeitunabhängigen Intensitätsanteil I_{DC} ($I_{\text{direct current}}$):

$$I_{DC,D} = I_0 \cdot \cosh \delta'' \quad (\text{Gl. 79})$$

bzw.

$$I_{DC,B} = \frac{1}{2} \cdot I_0 \cdot \cosh \delta'' \quad (\text{Gl. 80})$$

mit der Phasenverzögerung δ'' des Dichroismus

$$\delta'' = \frac{2\pi \cdot \Delta n''}{\lambda_0} \cdot d \quad (\text{Gl. 81})$$

bzw. δ' der Doppelbrechung

$$\delta' = \frac{2\pi \cdot \Delta n'}{\lambda_0} \cdot d \quad (\text{Gl. 82})$$

I_0 entspricht dabei der Intensität des Lichtes nach dem Passieren des Polarisators und d der optischen Weglänge des Scherfeldes.

Für die Meßgröße der Intensität des Signals I_D der Dichroismusmessung bzw. I_B der Doppelbrechungsmessung, bei der ein zusätzlicher Zirkularpolarisator nach der Probe in den Strahlengang gebracht wird, erhält man somit:¹³¹

$$I_D = I_{DC,D} \cdot (1 + J_1(A) \cdot A_D \cdot \sin(\omega \cdot t) + J_2(A) \cdot B_D \cdot \cos(2 \cdot \omega \cdot t)) \quad (\text{Gl. 83})$$

bzw.

$$I_B = I_{DC,B} \cdot (1 + J_1(A) \cdot A_B \cdot \sin(\omega \cdot t) + J_2(A) \cdot B_B \cdot \cos(2 \cdot \omega \cdot t)) \quad (\text{Gl. 84})$$

An der Fotodiode wird die Intensität in eine proportionale Stromstärke umgewandelt, so daß sich der zeitunabhängige Gleichstromanteil I_{DC} mittels eines Low-Pass-Filters bestimmen läßt.

Die Besselfunktionen $J_1(A)$ und $J_2(A)$ lassen sich im Vorwege experimentell bestimmen. Mittels FOURIER-Transformationen der Intensitätssignale, die von zwei Lock-In-Verstärkern vorgenommen werden, erhält man die Amplituden $I_{DC,x} \cdot J_1(A) \cdot A_x$ und $I_{DC,x} \cdot J_2(A) \cdot B_x$ ($x = D, B$) der Winkelfunktionen.

Somit lassen sich die Größen A_x und B_x ($x = D, B$) errechnen, aus denen sich die rheooptischen Materialfunktionen ergeben:

Für den Dichroismus $\Delta n''$ und dessen Orientierung gilt:

$$\Delta n'' = \frac{\lambda_0}{4\pi \cdot d} \cdot \ln \left(\frac{1 + \sqrt{A_D^2 + B_D^2}}{1 - \sqrt{A_D^2 + B_D^2}} \right) \quad (\text{Gl. 85})$$

¹³¹ Johnson, S.J.; Frattini, P.L.; Fuller, G.G. „Simultaneous dichroism and birefringence measurements of dilute colloid suspensions in transient shear flow“ J. Colloid Interf. Sci. 104 (1985) 440-445

$$\theta = \frac{1}{2} \cdot \arctan\left(\frac{A_D}{B_D}\right) \quad (\text{Gl. 86})$$

Für die Doppelbrechung und deren Orientierung gilt:

$$\Delta n' = \frac{\lambda_0}{2\pi \cdot d} \cdot \arcsin \sqrt{(A_B - A_D)^2 + (B_B - B_D)^2} \quad (\text{Gl. 87})$$

$$\phi = \frac{1}{2} \cdot \arctan\left(-\frac{B_B - B_D}{A_B - A_D}\right) \quad (\text{Gl. 88})$$

Durch den Definitionsbereich der Winkelfunktion in Gleichung 87 tritt der Over-Order-Effekt bei einer Messung schon auf, wenn die Phasendifferenz einen Wert von $\pi/2$ überschreitet.

Rheooptische Untersuchungen auf Basis dieser beschriebenen photoelastischen Modulation sind die zur Zeit am verbreitetsten.^{132,133,134,135,136,137}

3.5.3 Systeme mit rotierendem $\lambda/2$ -Element

Ersetzt man den photoelastischen Modulator und das $\lambda/4$ -Plättchen aus Abbildung 21 durch eine Kombination aus $\lambda/4$ -Plättchen und rotierendem Polarisator (RP) oder durch ein rotierendes $\lambda/2$ -Plättchen (RH), erhält man Modulationen des polarisierten Lichtes mit einem STOKES-Vektor, der dem aus Gleichung 74 ähnelt:¹³⁸

$$S_{RP} = \frac{I_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \cos(2 \cdot \omega \cdot t) \\ \sin(2 \cdot \omega \cdot t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 89})$$

bzw.

¹³² Pearson, D.S.; Kiss, A.D.; Fetters, L.J.; Doi, M. „Flow-Induced Birefringence of Concentrated Polyisoprene Solutions“ J. Rheol. 33 (1989) 517-535 ISSN 0148-6055

¹³³ Kannan, R. M.; Kornfield, J.A.; Rheol. Acta 31 (1992) 535 ISSN 0035-4511

¹³⁴ Smyth, S.F.; Liang, C.H.; Mackay, M.E.; Fuller, G.G. „The stress jump of a semirigid macromolecule after shear: Comparison of the elastic stress to birefringence“ J. Rheol. 39 (1995) 659-672

¹³⁵ Kulicke, W.-M.; Arendt, O. „Rheo-optical Investigations of Biopolymer Solutions and Gels“ Appl. Rheol. 7 (1997) 12-18

¹³⁶ Kulicke, W.-M.; Reinhardt, U.; Fuller, G.G.; Arendt, O. „Characterization of the flow properties of sodium carboxymethylcellulose via mechanical and optical techniques“ Rheol. Acta 38 (1999) 26-33 ISSN 0035-4511

¹³⁷ Clasen, C.; Kulicke, W.-M. „A convenient way of interpreting steady shear rheo-optical data of semi-dilute polymer solutions“ Rheologica Acta 40 (2001) 74-85 ISSN 0035-4511

¹³⁸ Fuller, G.G.; Mikkelsen, K.J. „Optical Rheometry Using a Rotary Polarization Modulator“ J. Rheol. 33 (1989) 761-769

$$S_{RH} = \frac{I_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \cos(4 \cdot \omega \cdot t) \\ \sin(4 \cdot \omega \cdot t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 90})$$

Die Auswertung des Intensitätssignals an der Fotodiode erfolgt analog zu den Gleichungen 85 bis 88. Allerdings entspricht hierbei die Kreisfrequenz ω der Rotationsfrequenz des Polarisators (RP) bzw. des $\lambda/2$ -Plättchens (RH).

Die Methode mit dem rotierenden $\lambda/2$ -Plättchen bietet gegenüber dem Verfahren mit photoelastischer Modulation (vgl. Kapitel 3.5.2) den Vorteil, daß zur Auswertung keine FOURIER-Transformation des Signals vorgenommen werden muß. Infolge dessen entfallen die Lock-in-Verstärker für diesen Versuchsaufbau. Die Verwendung eines mechanisch rotierenden Elementes wirkt sich jedoch nachteilig aus. Neben einem höheren Verschleiß ist vor allem die Justierung und die genaue Bestimmung der Orientierung des $\lambda/2$ -Plättchens bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten sehr problematisch. Dennoch ist das Prinzip des rotierenden $\lambda/2$ -Plättchens in kommerzieller Form von der Firma Rheometric Scientific (New Jersey, USA) im Optical Analyzer Module OAMII als Zusatz zu den Rheometern ARES und SR-5000 umgesetzt worden und findet deshalb eine verbreitetere Anwendung.^{139,140,141,142}

3.5.4 Systeme mit gepulsten Lasern

Bei dem im letzten Jahr (2001) realisierten Meßsystem mit gepulsten Lasern,¹⁴³ werden die zur Berechnung der Doppelbrechung oder des Dichroismus und deren Orientierung benötigten unterschiedlichen Ausrichtungen der Polarisationsebene des Laserlichtes durch die Verwendung von mehreren Lasern realisiert (Abbildung 22). Diese strahlen mit unterschiedlicher Orientierung der Polarisationsebene, aber gleichem Strahlengang durch die gescherte Probe. Dabei kommt diese Methode im Gegensatz zu dem schwingenden Quarzkristall der photoelastischen Modulation bzw.

¹³⁹ Hu, Y.; Wang, S.Q.; Jamieson, A. M. „Rheological and Rheoptical Studies of Shear-Thickening Polyacrylamide Solutions“ *Macromolecules* 28 (1995) 1847-1853

¹⁴⁰ Siddiquee, S. K.; Willcox, P.J.; van Egmond, J. W.; Gido, S. P. „Optical Rheometry of Silk in Aqueous LiBr Solutions“ *Macromolecules* 30 (1997) 5372-5375 DOI: 10.1021/ma9705735

¹⁴¹ van Puyvelde, P.; Moldenaers, P.; Mewis, J. „On the Existence of a Stress-Optical Relation in Immiscible Polymer Blends“ *Langmuir* 16 (2000) 3740-3747 DOI: 10.1021/la991406w

¹⁴² Li, J.-M.; Burghardt, W.R.; Ynag, B.; Khomami, B. „Birefringence and computational studies of a polystyrene Boger fluid in axisymmetric stagnation flow“ *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 91/2-3 (2000) 189-220

¹⁴³ Clasen, C. „Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolekularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheo-optischen Methoden“ Shaker Verlag; Aachen (2001) ISBN 3-8265-8786-3

dem rotierenden $\lambda/2$ -Plättchen ohne mechanisch bewegliche Elemente aus. Die unterschiedlichen Prinzipien der Methoden sind in Abbildung 23 dargestellt.

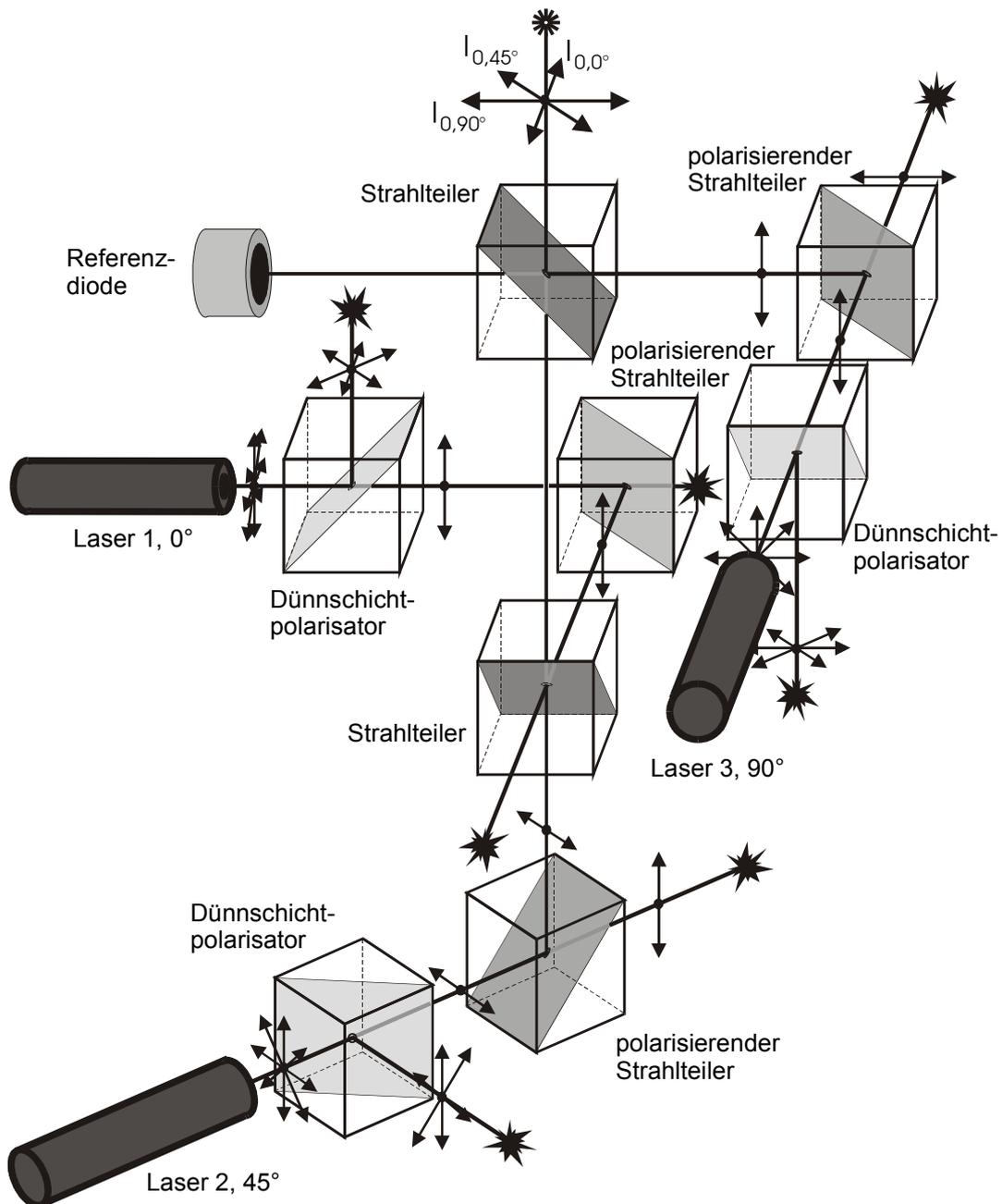


Abb. 22: Schematische Darstellung des optischen Moduls der Meßapparatur mit gepulsten Lasern. Die Polarisationszustände des Laserlichtes sind als elektrische Feldvektoren idealisiert dargestellt. Die Größe der Vektoren ist jedoch nicht proportional zur Intensität. So sind u.a. Abschwächungen durch Strahlteilung und Absorption nicht berücksichtigt.

Grundsätzlich ist es möglich, sowohl die Doppelbrechung $\Delta n'$, als auch ihre Orientierung ϕ mit Hilfe von zwei Lasern unterschiedlicher Wellenlängen in unterschiedlichen Polarisations Ebenen zu be-

stimmen.¹⁴⁴ Dabei bedarf es jedoch einer zusätzlichen Bestimmung der Grundintensität I_0 der Laser vor der Messung, was wenig praktikabel ist.

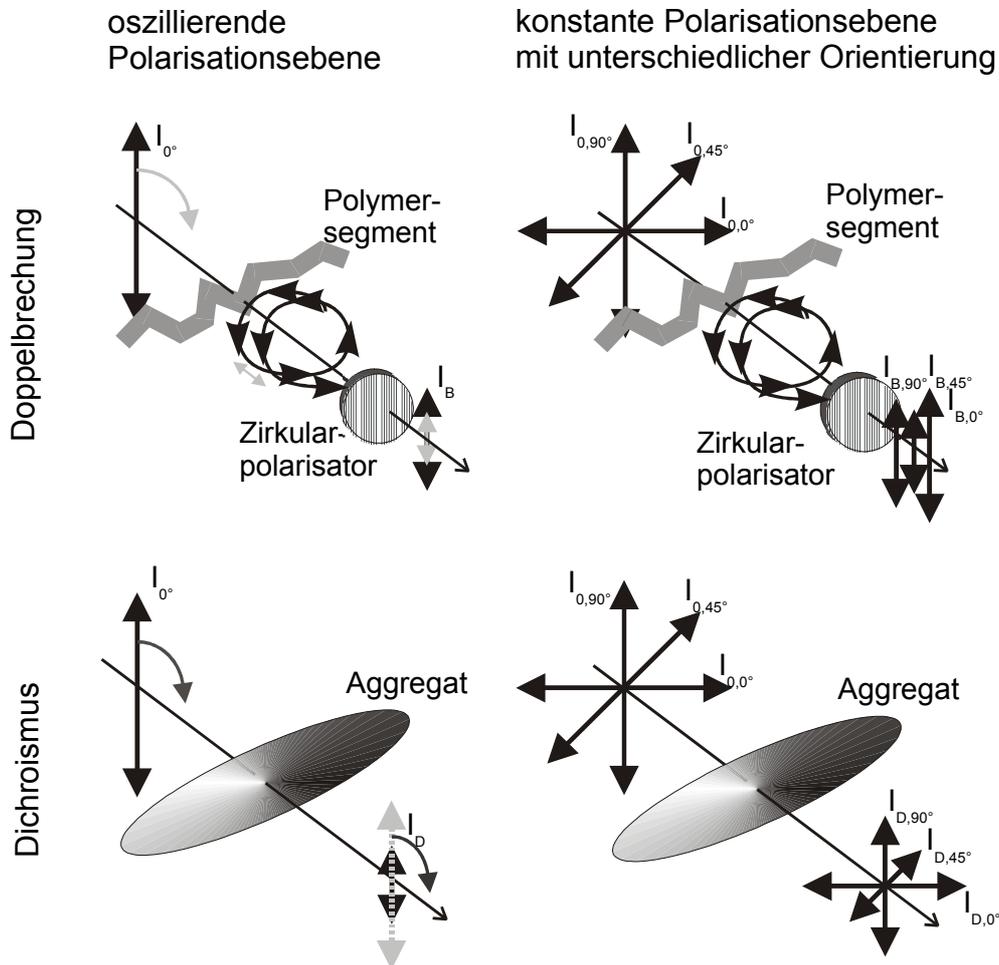


Abb. 23: Vergleichende Skizzierung einer rheooptischen Meßstrecke mit oszillierender Polarisations Ebene durch Phasenmodulation und mit gepulsten Lasern unterschiedlicher Orientierungen. Die Pfeile sind proportional zur Größe und Ausrichtung der elektrischen Feldvektoren \vec{E}_x vor der Probe (I_0) und an der Fotodiode (I_B bzw. I_D). Bei der Methode mit der oszillierenden Polarisations Ebene ergeben sich kontinuierlich schwankende Intensitäten, die zur Ausgangsmodulation in Relation gesetzt werden müssen. Bei der Methode mit konstanten Polarisations Ebenen mit unterschiedlichen Orientierungen ergeben sich während eines Meßpunktes konstante Intensitäten. Die Messung erfolgt über nacheinander aktivierte Polarisations Ebenen.

Einfacher ist die Realisierung von drei unterschiedlichen Orientierungen des Feldvektors \vec{E}_x zur Scherrichtung. Als praktisch hat sich dabei die Verwendung von drei Lasern herausgestellt, deren Polarisations Ebenen in Winkeln von 0° , 45° und 90° zur Scherrichtung orientiert sind.

¹⁴⁴ Chow, A.W.; Fuller, G.G. „Responce of moderately concentrations of Xanthan Gum solutions to time-dependent flows using two-color flow birefringence“ J. Rheol. 28 (1984) 23-43

Für die Auswertung der Messungen müssen vor der eigentlichen Messung die relativen Laserintensitäten zueinander bestimmt werden. Dies ist notwendig, da die Strahlengänge unterschiedlich viele optische Elemente durchlaufen und nicht davon ausgegangen werden kann, daß die Laser alle mit der gleichen Intensität emittieren:

$$I_{0,0^\circ} = a \cdot I_{0,90^\circ} \quad (\text{Gl. 91})$$

$$I_{0,45^\circ} = b \cdot I_{0,90^\circ} \quad (\text{Gl. 92})$$

Als Endergebnis der Berechnung mittels STOKES-Vektoren und MÜLLER-Matrizes erhält man für das Dichroismusexperiment:¹⁴⁵

$$\delta'' = a \cdot \tanh \sqrt{\left(1 - \frac{2 \cdot I_{D,0^\circ}}{I_{D,0^\circ} + a \cdot I_{D,90^\circ}}\right)^2 + \left(1 - \frac{2a \cdot I_{D,45^\circ}}{b \cdot (I_{D,0^\circ} + a \cdot I_{D,90^\circ})}\right)^2} \quad (\text{Gl. 93})$$

$$\theta = \frac{1}{2} \cdot a \cdot \tan \frac{I_{D,0^\circ} + a \cdot I_{D,90^\circ} - \frac{2 \cdot a}{b} \cdot I_{D,45^\circ}}{-I_{D,0^\circ} + a \cdot I_{D,90^\circ}} \quad (\text{Gl. 94})$$

Aus Gleichung 93 kann mittels Gleichung 81 (Seite 50) der Dichroismus $\Delta n''$ berechnet werden.

Beim Doppelbrechungsexperiment werden die Laserpulse zusätzlich durch einen Zirkularpolarisator geleitet, um das dort vorliegende zirkularpolarisierte Licht in linearpolarisiertes Licht entsprechender Intensität umzuwandeln. Hierfür erhält man unter der Annahme, daß der Dichroismus wesentlich kleiner ist als die Doppelbrechung:¹⁴⁵

$$\delta' = a \cdot \sin \sqrt{\left(\frac{2 \cdot I_{B,0^\circ}}{I_{B,0^\circ} + a \cdot I_{B,90^\circ}} - 1\right)^2 + \left(\frac{2 \cdot a \cdot I_{B,45^\circ}}{b \cdot (I_{B,0^\circ} + a \cdot I_{B,90^\circ})} - 1\right)^2} \quad (\text{Gl. 95})$$

$$\theta = \frac{1}{2} \cdot a \cdot \tan \frac{I_{B,0^\circ} - a \cdot I_{B,90^\circ}}{2 \cdot \frac{a}{b} \cdot I_{B,45^\circ} - I_{B,0^\circ} - a \cdot I_{B,90^\circ}} \quad (\text{Gl. 96})$$

Auch hier kann die Doppelbrechung $\Delta n'$ mittels Gleichung 95 aus der Gleichung 82 (Seite 50) berechnet werden.

3.6 Dehnströmungen

Dehnströmungen treten in Verarbeitungs- und Transportprozessen (Rohrströmungen, Faserspinnen, Extrudieren, Dispergieren, Versprühen, Folien- und Hohlkörperblasen, Tiefziehen und Teigkneten), in porösen Medien (Filtration, SEC, Erdölförderung (siehe Abbildung 24)) und in turbulenten Strömungen (Fließwiderstandserniedrigung) auf. Zur vollständigen rheologischen Charakterisierung von

¹⁴⁵ Clasen, C. „Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolekularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheo-optischen Methoden“ Shaker Verlag; Aachen (2001) ISBN 3-8265-8786-3

Stoffen ist es daher notwendig, außer dem Scherfließen und dem Oszillationsverhalten auch das Verhalten in Dehnströmungen zu untersuchen. Dies ist mit den bisher hauptsächlich in der Anwendung befindlichen Apparaturen nur eingeschränkt möglich, da diese auf dem Auseinanderziehen der Probe beruhen, so daß sich z.B. Polymerlösungen nur z.T. untersuchen lassen.

Es ist ein Verfahren zu wählen, mit dem sich auch niedrig-viskose Substanzen charakterisieren lassen.

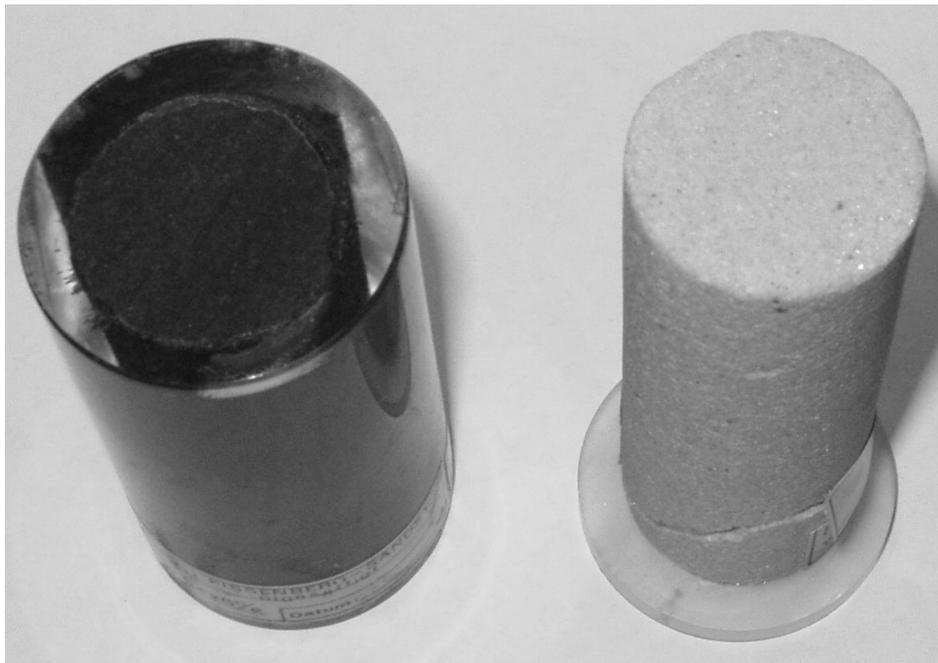


Abb. 24: Bohrkerne aus einem Sandstein. Links: In den Poren des porösen Gesteins befindet sich Erdöl. Rechts: Entöltes Gestein.

3.6.1 Grundlagen

In einer allgemeinen Dehnströmung gilt für den Geschwindigkeitsgradiententensor \hat{D} :

$$\hat{D} = \dot{\epsilon} \cdot \begin{bmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_3 \end{bmatrix} \quad (\text{Gl. 97})$$

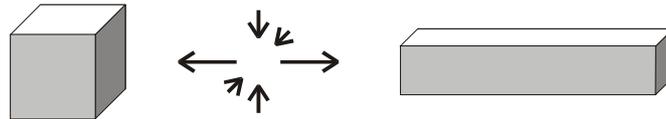
Die Raumrichtungen werden im allgemeinen so definiert, daß die größte positive Dehnrate $\dot{\epsilon}$ in x-Richtung liegt.¹⁴⁶ Somit ist $a_1 = 1$.

Es gibt drei grundlegende Arten von Dehnströmungen (Abbildung 25): Die uniaxiale Dehnströ-

¹⁴⁶ Dealy, J.M. „Official nomenclature for material functions describing the response of a viscoelastic fluid to various shearing and extensional deformations“ J. Rheol. 38/2 (1994) 179-191 ISSN 0148-6055

mung, die biaxiale Dehnströmung und die planare Dehnströmung. In technischen Prozessen treten jedoch häufig komplexere Zustände auf. Diese sind Mischformen der drei Deformationstypen und können außerdem Scherdeformationsanteile enthalten. Die Dehnströmungen rufen jeweils eine Deformation $\varepsilon = \dot{\varepsilon} \cdot t$ hervor.

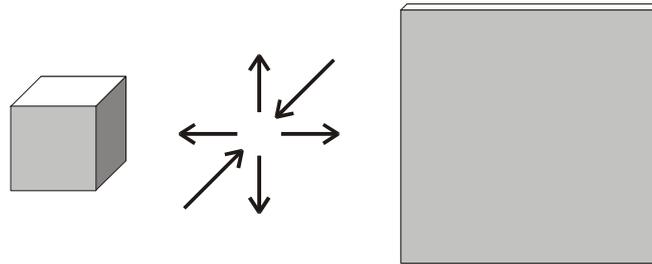
Uniaxiale Dehnströmung (z.B. Ultraschallabbau)



$$\hat{D} = \dot{\varepsilon} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -0.5 & 0 \\ 0 & 0 & -0.5 \end{vmatrix}$$

$$\eta_{E,\text{uniaxial}} = 3 \cdot \eta_0$$

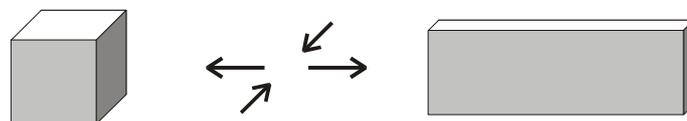
Biaxiale Dehnströmung (z.B. Verstrecken von Polymerfolien)



$$\hat{D} = \dot{\varepsilon} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{vmatrix}$$

$$\eta_{E,\text{biaxial}} = 6 \cdot \eta_0$$

Planare Dehnströmung (z.B. Vier-Rollen-Mühle)



$$\hat{D} = \dot{\varepsilon} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

$$\eta_{E,\text{planar}} = 4 \cdot \eta_0$$

Abb. 25: Darstellung der drei Grundarten von Dehnströmungen. Es sind die Formveränderungen an einem Würfel durch Anwendung der entsprechenden Dehnströmungsart dargestellt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsgradiententensor \hat{D} und der Proportionalitätsfaktor der Dehnviskosität η_E zur Scherviskosität η_0 für NEWTONSche Fluide abgebildet.

In einer einfachen Dehnströmung gibt es nur Geschwindigkeitsgradienten in den Strömungsrichtungen, während beim Scherfließen der Geschwindigkeitsgradient senkrecht zur Strömung verläuft. Daher besitzen reine Dehnströmungen nur Deformationsanteile und keine Rotationsanteile. Da in reinen Dehnströmungen die Hauptspannungsrichtung immer mit der Fließrichtung identisch ist, treten nur Normalspannungen (Diagonalelemente in Gleichung 97) auf, jedoch keine Schubspannungen. Für NEWTONsche Fluide gelten die in Abbildung 25 angegebenen Relationen zwischen der Dehnviskosität und der Scherviskosität (TROUTONSches Dehnströmungsverhalten).

Die Dehnrates $\dot{\epsilon}$ wird als Ableitung der Deformation ϵ nach der Zeit definiert ($\epsilon = \ln(l/l_0)$, l : aktuelle Länge der Probe, l_0 : Originallänge der Probe):¹⁴⁷

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dt} \quad (\text{Gl. 98})$$

Die Dehnrates ist eine Längenänderungsgeschwindigkeit in bezug auf die aktuelle Länge. Um die Dehnviskosität bestimmen zu können, ist ein entsprechendes Strömungsfeld mit konstanter Dehnrates $\dot{\epsilon}$ zu erzeugen und gleichzeitig die zugehörige Normalspannungsdifferenz zu messen. Die Schwierigkeit bei der Ausführung dieser Messung liegt darin, daß eine konstante Dehnrates nur dann erzeugt wird, wenn man eine zeitlich exponentiell zunehmende Länge hat:

$$l = l_0 \cdot e^{\epsilon} \quad (\text{Gl. 99})$$

In der Praxis entspricht dies, bei einer Dehnrates von $\dot{\epsilon} = 10 \text{ s}^{-1}$, innerhalb einer Sekunde einer Dehnung um mehr als das 22000-fache. Soll eine doppelt so große Dehnrates erzielt werden, ist pro Sekunde sogar eine Dehnung auf das $5 \cdot 10^8$ -fache zu erreichen. Dies ist eine meßtechnisch sehr schwierig zu realisierende Anforderung, da das Geschwindigkeitsprofil definiert zu erzeugen und über einen längeren Zeitraum stationär zu halten ist.

Meßtechnisch einfacher zu handhaben sind Methoden, die das stationäre Dehnströmungsfeld quasi fortlaufend neu erzeugen.

3.6.2 Rheooptische Vier-Rollenmühle

Bei einer Vier-Rollenmühle sind vier Walzen parallel nebeneinander angeordnet (Abbildung 26). Wird der Antrieb so gestaltet, daß sich alle Rollen gleich schnell und direkt benachbarte sich jeweils entgegengesetzt drehen, so wird ein symmetrisches Strömungsfeld erzeugt. In dessen Mitte liegt ein Stagnationspunkt, in dem keine Scherströmung anliegt, sondern ein reines Dehnströmungsfeld (Quasi Stationary State Flow, QSSF). Der Vorteil von QSSF-Messungen besteht darin, daß die Ergebnisse

¹⁴⁷ Janeschitz-Kriegl, H. „Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence“ Springer Verlag; Berlin (1983)

leichter interpretierbar sind als diejenigen, die man bei instationären Dehnströmungen ohne Stagnationspunkt (Fast Transient Flow, FTF) erhält.¹⁴⁸

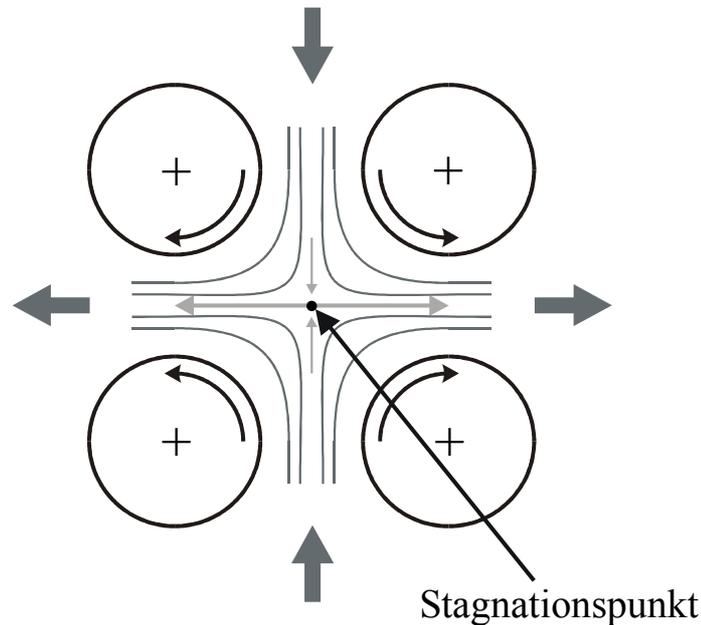


Abb. 26: Darstellung der Entstehung eines symmetrischen Strömungsfeld in einer Vier-Rollenmühle, wenn sich alle Rollen gleich schnell und direkt benachbarte Rollen sich jeweils entgegengesetzt drehen. In der Mitte liegt ein Stagnationspunkt, in dem sich ein Dehnströmfeld ausbildet.

Aus der Umdrehungsgeschwindigkeit ω_R der Rollen ergibt sich mit der Gerätekonstanten k_ϵ die Dehnrate $\dot{\epsilon}$ im Stagnationspunkt:

$$\dot{\epsilon} = k_\epsilon \cdot \omega_R \quad (\text{Gl. 100})$$

Die Gerätekonstante ergibt sich aus den Dimensionen der Vier-Rollenmühle. Sie läßt sich näherungsweise aus dem Radius r der Rollen und dem halben Abstand b der Mittelpunkte zweier benachbarter Rollen berechnen:

$$k_\epsilon = \frac{r/b}{\sqrt{2}-r/b} \quad (\text{Gl. 101})$$

Die optisch bestimmte planare Dehnviskosität $\eta_{\text{plan,opt.}}$ ergibt sich mit Hilfe des spannungsoptischen Koeffizienten C aus der gemessenen Doppelbrechung $\Delta n'$:

$$\eta_{\text{plan,opt.}} = \frac{\Delta n'}{C \cdot \dot{\epsilon}} \quad (\text{Gl. 102})$$

Der spannungsoptische Koeffizient ist, sofern er noch nicht bekannt ist, in einem rheoptischen und

¹⁴⁸ Crowley, D.G.; Frank, F.C.; Mackley, M.R.; Stephenson, R.G. „Localized Flow Birefringence of Polyethylene Oxid Solutions in a Four Roll Mill“ J. Polym. Sci. Polym. Phys. 14 (1976) 1111-1119

einem rheomechanischen Scherexperiment zu bestimmen. Er ist der Proportionalitätsfaktor, der den Zusammenhang zwischen dem Spannungszustand (Schubspannung τ_{21}) einer Polymerlösung und deren Doppelbrechung, unter Einbeziehen des Orientierungswinkels ϕ , beschreibt (vgl. Gleichung 71, Seite 46):

$$\tau_{21} = \frac{\Delta n'}{2 \cdot C} \cdot \sin(2 \cdot \phi) \quad (\text{Gl. 103})$$

3.6.3 Fließen durch poröse Medien

3.6.3.1 Fließen von NEWTONSchen Fluiden durch poröse Medien

Inkompressible viskose Fluide erfüllen beim isothermen Fließen auf Porengröße die Kontinuums-Gleichung (Gleichung 104) und die NAVIER-STOKES-Gleichung (Gleichung 105). Jede makroskopische Erscheinung des Prinzips der Massen- und Impulserhaltung sollte deshalb eine Folge dieser Gleichungen sein.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \cdot v = 0 \quad (\text{Gl. 104})$$

$$\rho \cdot \frac{D}{Dt} v = -\nabla \cdot p + h \cdot \nabla^2 \cdot v + \rho \cdot g \quad (\text{Gl. 105})$$

Auf Porenmaßstabgröße kann mit Hilfe der Dichte ρ , der Viskosität η und der Zwischenraumgeschwindigkeit v_p des Fluides eine REYNOLDS-Zahl Re_p definiert werden:

$$Re_p = \frac{\rho \cdot v_p \cdot l}{\eta} \quad (\text{Gl. 106})$$

Für v_p besteht folgender Zusammenhang mit der Geschwindigkeit v_0 der Flüssigkeitsfront im porösen Medium (auch als Leerrohrgeschwindigkeit bezeichnet) und der Porosität n_k des Mediums:

$$v_p = \frac{v_0}{n_k} \quad (\text{Gl. 107})$$

Wenn erstens Re_p hinreichend klein ist ($\ll 1$), sind die Trägheitseffekte auf Porengröße vernachlässigbar, und zweitens stationäres Fließen vorliegt, sind die makroskopischen Erscheinungen der Erhaltungsprinzipien durch folgende zwei Gleichungen gegeben¹⁴⁹:

Makroskopische Kontinuums-Gleichung:

$$\nabla \times v_0 = 0 \quad (\text{Gl. 108})$$

¹⁴⁹ Whitaker, S. „Flow in Porous Media I: A Theoretical Derivation of Darcy's Law“ Transport in Porous Media 1 (1986) 3-25

DARCY'S Gesetz:¹⁵⁰

$$v_0 = -\frac{\hat{k}}{\eta} \times \nabla p \quad (\text{Gl. 109})$$

mit dem Permeabilitätstensor \hat{k} und dem Druck p

Der Permeabilitätstensor \hat{k} ist nur eine Funktion der geometrischen Struktur des porösen Mediums auf Porengröße. Ist das poröse Medium in Hinsicht auf den Fließprozeß isotrop, wird die Permeabilität ein skalarer Tensor und Gleichung 109 vereinfacht sich zu:

$$v_0 = -\frac{\hat{k}}{\eta} \cdot \nabla p \quad \text{bzw.} \quad v_0 = \frac{k}{\eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta l} \quad (\text{Gl. 110})$$

mit dem Druckverlust Δp über der Länge Δl des porösen Mediums

Wird die Poren-REYNOLDS-Zahl größer als 1, sind die Trägheitseffekte in den Poren nicht mehr vernachlässigbar. In diesem Fall läßt sich für isotrope Fließprozesse die vektorielle Form der FORCHHEIMER-Gleichung verwenden:

$$-\nabla P = \frac{\eta}{k} \cdot \vec{v} + \frac{\rho}{M} \cdot v \cdot \vec{v} \quad (\text{Gl. 111})$$

mit dem Trägheitsparameter M

Der Trägheitsparameter M hängt nur von der lokalen Geometrie ab. Für Kugelschüttungen läßt er sich ebenso wie die Permeabilität k durch die Porosität n_K und den Kugeldurchmesser d_K darstellen:

$$M = \frac{n_K^3 \cdot d_K}{B \cdot (1 - n_K)} \quad (\text{Gl. 112})$$

$$k = \frac{d_K^2 \cdot n_K^3}{A \cdot (1 - n_K)} \quad (\text{Gl. 113})$$

Gleichung 113 stellt eine modifizierte BLAKE-KONZENY-CARMAN-Gleichung dar.¹⁵¹ A und B sind empirische Konstanten, die sich auch experimentell bestimmen lassen.

Bei 1-dimensionalem Fluß in x -Richtung ergibt sich für Gleichung 111:

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\eta}{k} \cdot v + \frac{\rho}{M} \cdot v^2 \quad (\text{Gl. 114})$$

Einsetzen von Gleichung 112 und 113 in Gleichung 114 liefert die sogenannte ERGUN-Gleichung. In der ursprünglich empirisch gefundenen Gleichung wurden für Zufallsschüttungen die Werte für A und B zu $A = 150$ und $B = 1,75$ gesetzt.¹⁵² Die beiden Parameter hängen jedoch stark von der Art und Weise ab, wie die Schüttung hergestellt wurde, so daß sie über einen größeren Bereich schwan-

¹⁵⁰ Darcy, H.P.G. „Les fontaines publiques de la ville de Dijon“ Verlag Victor Dalmont; Paris (1856)

¹⁵¹ Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E.N. „Transport Phenomena“ Wiley (2001) ISBN 0-4714-1077-2

¹⁵² Ergun, S. „Fluid Flow through Packed Columns“ Chem. Eng. Progress 48 (1952) 89-94

ken können¹⁵³. Beispiele für die Werte von A und B sind in Tabelle 7 gegeben.

Tab. 7: Übersicht einiger Werte für die Parameter A und B

A	B	Quelle
150	1,75	Ergun ¹⁵²
185	1,75	Kulicke und Haas ^{154,155}
134	1,7	Sargenti; Müller; Sáez ¹⁵⁶
180	1,8	MacDonald et al. ¹⁵³

In der Regel wird das Verhältnis zwischen dem Druckgradienten und der Leerrohrgeschwindigkeit nicht durch Gleichung 114 ausgedrückt, sondern in Form der dimensionslosen Größe des Widerstandsbeiwertes Λ dargestellt:

$$\Lambda = \frac{d^2 \cdot \Phi^3 \cdot \frac{\Delta p}{\Delta l}}{\eta \cdot v_0 \cdot (1 - n_K)^2} \quad (\text{Gl. 115})$$

Definiert man die REYNOLDS-Zahl als

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot v_0 \cdot d}{\eta \cdot (1 - n_K)} \quad (\text{Gl. 116})$$

und setzt die Gleichungen 115 und 116 in Gleichung 114 ein, erhält man die vereinfachte ERGUN-Gleichung:

$$\Lambda = A + B \cdot \text{Re} \quad (\text{Gl. 117})$$

Bei kleinen Werten von Re ($\text{Re} < 1$) dominiert der konstante Term A. Dieser konstante Bereich ist der sogenannte DARCYsche Bereich. Im Bereich größerer REYNOLDS-Zahlen, wenn Trägheitseffekte bedeutsam werden, überwiegt der zweite Term ($B \cdot \text{Re}$).

¹⁵³ MacDonald, I.F.; El-Sayed M.S.; Mow, K.; Dullien F.A.L. „Flow through porous media: the Ergun equation revisited“ Ind. Eng. Chem. Fundam. 18 (1979) 199-208

¹⁵⁴ Kulicke, W.-M.; Haas, R. „Flow Behaviour of Dilute Polyacrylamide Solutions through Porous Media - I. Influence of chain length, concentration and thermodynamic quality of the solvent“ Ind. & Eng. Chemistry, Fundamentals 23/3 (1984) 308-315

¹⁵⁵ Kulicke, W.-M.; Haas, R. „Flow Behaviour of Dilute Polyacrylamide Solutions through Porous Media - II. Indirect determination of extremely high molecular weights and some aspects of viscosity decrease over long time intervals“ Ind. & Eng. Chemistry Fundamentals 23/3 (1984) 316-319

¹⁵⁶ Müller, A.J.; Sáez, A.E. „The Rheology of Polymer Solutions in Porous Media“ in: Nguyen, T. Q.; Kausch, H.-H. (Hrsg.) „Flexible Polymer Chains in Elongational Flow“ Springer, Berlin (1999) ISBN 3-540-65171-0

3.6.3.2 Fließen von nicht-NEWTONSchen Fluiden durch poröse Medien

Während NEWTONSche Fluide erst im turbulenten Bereich einen signifikanten Anstieg des Widerstandsbeiwertes zeigen, können nicht-NEWTONSche Fluide aufgrund ihrer viskoelastischen Eigenschaften schon bei erheblich geringeren REYNOLDS-Zahlen einen starken Anstieg zeigen. Dies ist in Abbildung 27 schematisch dargestellt.

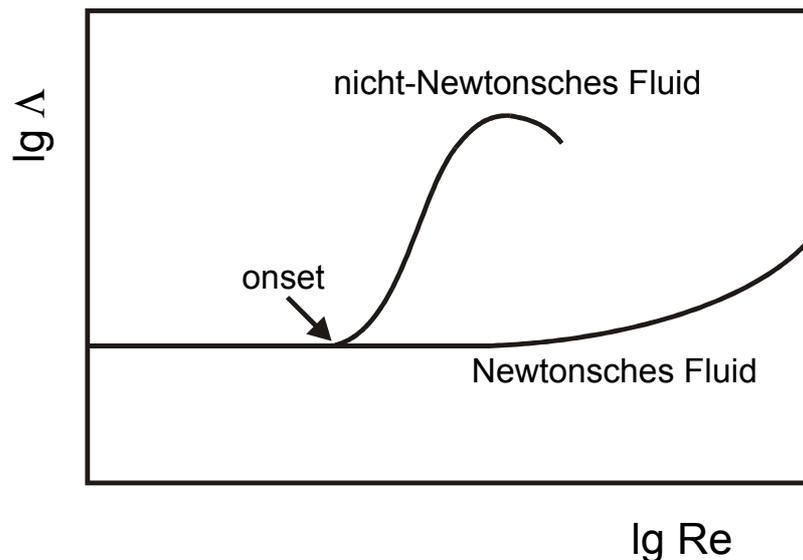


Abb. 27: Schematische Darstellung des Fließwiderstandes (Widerstandsbeiwert Λ) in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit (REYNOLDS-Zahl Re) für ein NEWTONSches Fluid (z.B. Wasser) und ein nicht-NEWTONSches Fluid (z.B. Lösung eines hochmolekularen Poly(acrylamid)es). Für ein NEWTONSches Fluid ist der Fließwiderstand bei steigender Fließgeschwindigkeit nahezu konstant, bis er beim Einsetzen von Turbulenzen deutlich ansteigt. Bei nicht-NEWTONSchen Fluiden kann es ab einer bestimmten REYNOLDS-Zahl Re_{on} (Onset-REYNOLDS-Zahl) zu einem starken Anstieg mit nachfolgendem Durchlaufen eines Maximums kommen.

Durch Umformen der DARCY-Gleichung (Gleichung 110) läßt sich für das Durchströmen eines porösen Mediums eine Viskosität für nicht-NEWTONSche Fluide berechnen. Da die DARCY-Gleichung nur für NEWTONSche Fluide gültig ist, ergibt sich allerdings nur eine scheinbare Viskosität η_{app} :

$$\eta_{app} = \frac{k \cdot \Delta p}{v_0 \cdot \Delta l} \quad (\text{Gl. 118})$$

Außerdem läßt sich nach FARINATO und YEN die mittlere Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ im porösen Medium nach folgender Gleichung berechnen:¹⁵⁷

¹⁵⁷ Farinato, R.S.; Yen, W.S. „Polymer Degradation in Porous Media Flow“ J. Appl. Polym. Sci. 33 (1987) 2353-2368

$$\dot{\varepsilon} = \frac{4 \cdot v_0}{d_k} \quad (\text{Gl. 119})$$

Der Faktor 4 ergab sich hierbei durch eine experimentelle Bestimmung.

Ist die Fließkurve des verwendeten Fluides bekannt und kann im pseudo-plastischen Bereich durch folgende sogenannte Power-Law-Gleichung (Gleichung 120) beschrieben werden, kann auch die mittlere Schergeschwindigkeit im porösen Medium berechnet werden.

$$\tau_{21} = K_\eta \cdot \dot{\gamma}^N \quad (\text{Gl. 120})$$

Dazu stehen verschiedene modifizierte Gleichungen zur Verfügung, die den Exponenten N aus Gleichung 120 enthalten:

Nach LITTMANN:¹⁵⁸

$$\dot{\gamma} = \frac{3 \cdot N + 1}{4} \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{k \cdot \Phi}} \cdot v_D \quad (\text{Gl. 121})$$

Nach HIRASAKI und POPE:¹⁵⁹

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{3 \cdot N + 1}{4N} \right)^{\frac{N}{N-1}} \cdot \frac{12}{\sqrt{150k \cdot \Phi}} \cdot v_D \quad (\text{Gl. 122})$$

Nach GOGARTY et al.:¹⁶⁰

$$\dot{\gamma} = \frac{3 \cdot N + 1}{4} \cdot \frac{50}{\sqrt{150 \cdot k \cdot \Phi}} \cdot v_D \quad (\text{Gl. 123})$$

Bei der Auftragung des Reibungsfaktors f bzw. des Widerstandsbeiwertes Λ als Funktion der REYNOLDS-Zahl Re ist in Gleichung 116 die Viskosität η als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ einzusetzen, da nicht-NEWTONSche Fluide eine schergeschwindigkeitsabhängige Viskosität haben.

Bei nicht-NEWTONSchen Fluiden ist zu einem Meßpunkt also zuerst die entsprechende Schergeschwindigkeit zu berechnen, z. B. mit Gleichung 121. Dann ist mit Hilfe der Fließkurve die dazugehörige Viskosität zu bestimmen, bevor die Größen Re und Λ berechnet werden können.

Im weiteren werden folgende Bezeichnungen zum Unterscheiden der verschieden berechneten Größen verwendet:

Re , Λ : durch Verwenden der Lösungsmittelviskosität η_{LM} berechnet.

Re^* , Λ^* : durch Verwenden der Lösungsviskosität $\eta_{LS}(\dot{\gamma})$ berechnet.

¹⁵⁸ Littmann, W. „Polymer Flooding“ Elsevier Science Publishers B.V.; Amsterdam; 1. Aufl. (1988) 69

¹⁵⁹ Hirasaki, G.J.; Pope, G.A. „Analysis of factors influencing mobility ratio and adsorption in flow of polymer solutions through porous media“ SPE-paper 9710 (1972)

¹⁶⁰ Gogarty, W.B.; Levy, G.L.; Fox, V.G. „Viscoelastic effects in polymer flooding through porous media“ SPE-paper 4025 (1975)

4 Apparativer Teil

4.1 Verbesserung bestehender Rheooptik-Anlagen

Die bislang im Arbeitskreis realisierten rheooptischen Meßapparaturen hatten, wenn die zu untersuchende Probe entsprechend klar genug ist, bei der Doppelbrechung ein Auflösungsvermögen von 10^{-9} (PEM) bzw. 10^{-7} (gepulste Laser). Ziel war es, insbesondere das Auflösungsvermögen der Meßapparatur mit gepulsten Lasern zu verbessern.

4.1.1 Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses

Bislang wurden zum Messen der Lichtintensitäten Fotodioden vom Typ PIN 10D der Firma UDT Sensors Inc. (Hawthorne, CA, USA) verwendet. Da durch den PEM Intensitätsänderungen mit einer Frequenz von 50 kHz erzeugt werden bzw. die gepulsten Laser mit einer Pulsfrequenz von 10 kHz betrieben werden, ist es notwendig, bei der Fotodiode möglichst kurze Reaktionszeiten auf Intensitätsänderungen zu haben. Um eine kurze Ansprechdauer zu realisieren, wird die Fotodiode mit einer Vorspannung von -15 V betrieben. Diese Vorspannung wird durch eine Kompensations-Schaltung ausgeglichen. Desweiteren wird das Signal auf bis zu 5 V verstärkt, bevor es an den angeschlossenen A/D-Wandler weitergeführt wird. Der vollständige Schaltplan ist in Abbildung 28 dargestellt. Bei dieser Konstruktion sind zwei Punkte problematisch: Zum einen ist die aktive Fläche ($\sim 100 \text{ mm}^2$) der Fotodiode erheblich größer als die von dem Laser angestrahlte Fläche ($\sim 1 \text{ mm}^2$). Zum anderen ist die Fotodiode über ein BNC-Kabel angeschlossen. Bei diesem dient die Abschirmung zum Zuleiten der Vorspannung von -15 V. Eine Abschirmung der Signalleitung von der Fotodiode zum Verstärker entfällt somit. Vielmehr kann es zur Einstrahlung von elektromagnetischen Störsignalen aus der Umgebung, wie z.B. dem Rheometer, kommen. Dieses verschlechtert das Signal-Rausch-Verhältnis und damit das Auflösungsvermögen.

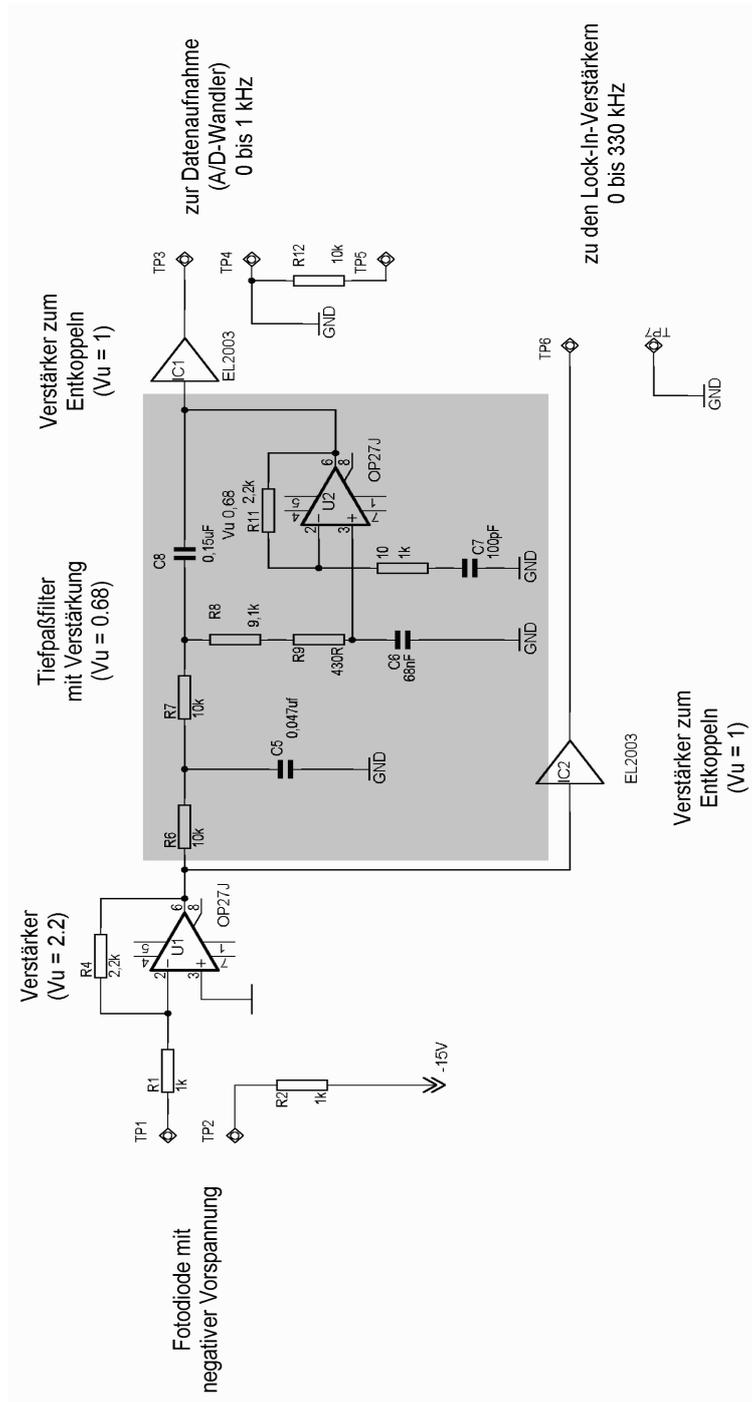


Abb. 28: Schaltplan zum Anschluß der Fotodiode mit angeschlossenen Verstärker. Auf der linken Seite ist der Verstärker zu sehen. Von diesem wird das Signal sowohl direkt an die angeschlossenen Lock-in-Verstärker, als auch zum Tiefpaß weitergeleitet. Der grau unterlegte Tiefpaßfilter trennt die hochfrequenten Schwingungen des Signals ab, so daß nur der Gleichstromanteil I_{DC} an den A/D-Wandler weitergeleitet wird (0 bis 1 kHz). Die den Signalausgängen vorgeschalteten Verstärker mit einem Verstärkungsfaktor $V_u = 1$ dienen lediglich der Entkopplung, so daß von den angeschlossenen Geräten keine Signale rückkoppeln.

Zunächst wurde die bisherige Fotodiode gegen eine des Typs BPW21R der Firma Vishay Telefunken (www.viashey.de) ausgetauscht. Diese hat eine geringere Fläche, so daß die Fläche kleiner ist, die nicht unmittelbar vom Laser, sondern vom Umgebungslicht bestrahlt wird. Daraus resultiert ein geringeres Rauschen. Desweiterm wurde die Schaltung derart umgebaut, daß sich an der Fotodiode direkt ein Vorverstärker befindet. Die Signale werden dann über eine abgeschirmte Leitung an die Steuereinheit geführt, wo diese noch einmal um einen Faktor von ungefähr 2 verstärkt werden. Dabei ist der Verstärkungsfaktor über ein Potentiometer so einstellbar, daß der angeschlossene A/D-Wandler bestmöglich genutzt wird. Der entsprechende Schaltplan mit Diode, Vorverstärker und Nachverstärker ist in Abbildung 30 dargestellt. An den A/D-Wandler werden dann wiederum Signale von bis zu 5 V geliefert. Die erste Verstärker-Schaltung wurde in SMD-Technik ausgeführt und die Fotodiode mit auf die Platine gelötet, so daß beides zusammen in ein kompaktes Aluminiumgehäuse montiert werden konnte, das an den geringen, vorhandenen Platz an einem Rheometer angepaßt ist. Die Montage in einem Metallgehäuse (siehe Abbildung 29) hat den Vorteil, daß dieses einen FARRADAYSchen Käfig bildet. Somit ist eine Abschirmung gegen Störsignale an der Diode, dem Verstärker und bei der Signalübertragung gegeben. Durch den Vorverstärker wird außerdem ein stärkeres Signal übertragen, so daß man ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erhält.

Das meßtechnische Ergebnis der baulichen Veränderungen ist in Kapitel 7.5 dargestellt.

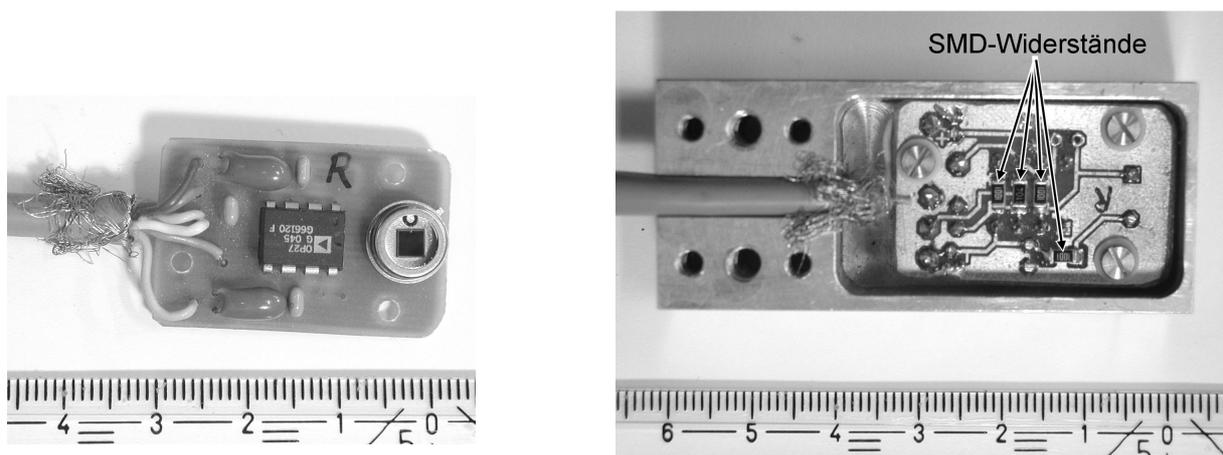
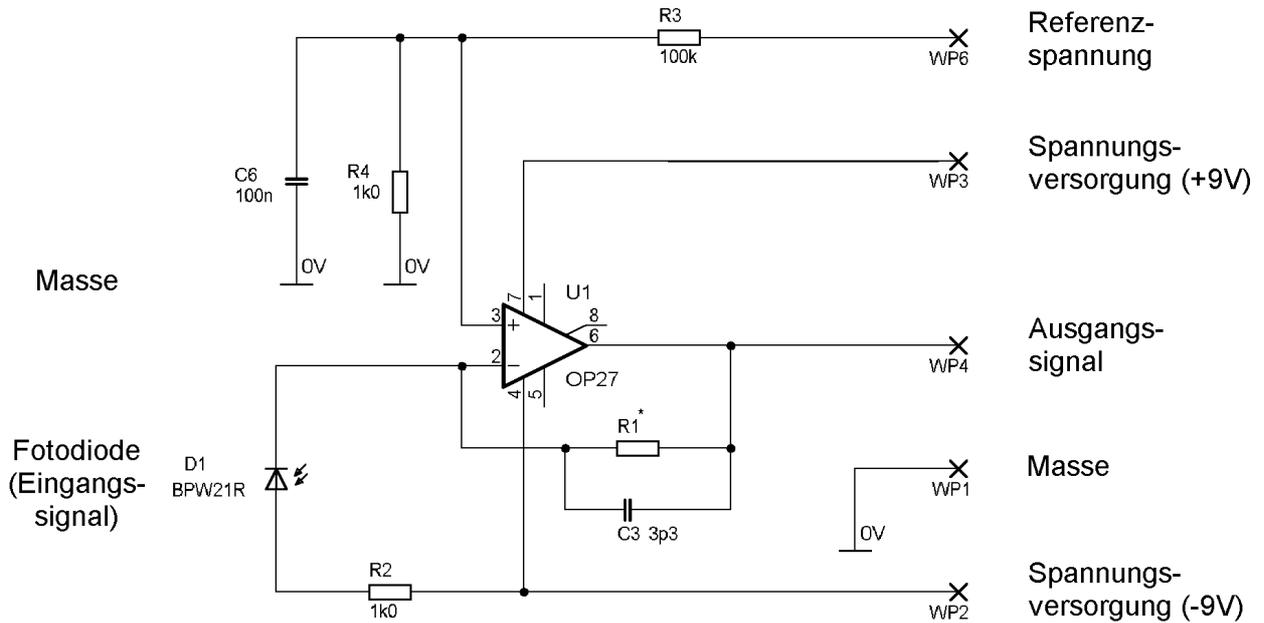


Abb. 29: Fotos der Fotodiode mit Vorverstärker. Links: Unterseite mit lichtempfindlicher Seite der Fotodiode. Rechts: Offenes Aluminiumgehäuse mit sichtbarer Leiterplatine und Signalleitung zur Steuereinheit. Die in SMD-Technik ausgeführten Widerstände sind durch Pfeile markiert.

Vorverstärker



Endverstärker

mit über Potentiometer P1 variabel regelbarer Verstärkung

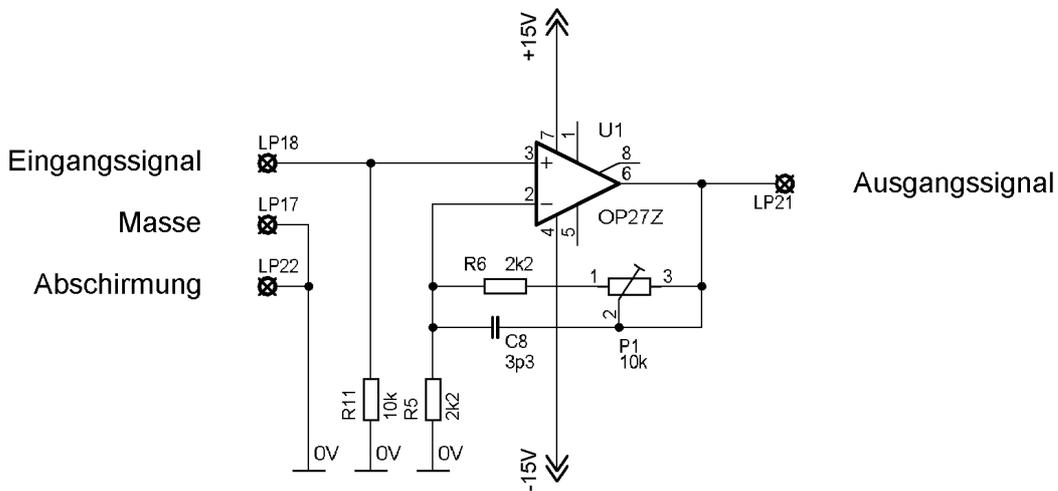


Abb. 30: Schaltplan zum Anschluß der Fotodiode mit direkt angeschlossenem Vorverstärker und nachfolgendem Endverstärker. Oben: Vorverstärkerschaltung mit direkt angeschlossener Fotodiode als Eingangssignal. Unten: Endverstärkerschaltung mit einem variablen, über das Potentiometer regelbaren Verstärkungsfaktor

4.2 Aufbau des Prototyps einer mobilen rheoptischen Meßapparatur

Ziel war es, rheoptische Messungen ohne einen PC mit einer enthaltenen A/D-Wandlerkarte durchführen zu können. Es sollte eine ortsunabhängige Meßapparatur geschaffen werden.

Zunächst wurden die Anforderungen, die an solch eine mobile rheoptische Meßapparatur gestellt wurden zusammengetragen und analysiert. Darauf aufbauend wurden die zentralen Komponenten Mikroprozessor und A/D-Wandler ausgewählt und ein Programmschema entworfen. Abschließend wurde in einer Kooperation mit Herrn Prof. Lehnart vom Fachbereich Technische Informatik der Hochschule für Angewandte Wissenschaften in Hamburg parallel die Steuereinheit gebaut und der Prozessor programmiert.

4.2.1 Entwurf und Spezifikation

Die zu entwickelnde mobile rheoptische Steuer- und Analyseeinheit (MORO) sollte ein Pulsmodul betreiben können, wie es in Kapitel 3.5.4 beschrieben ist. Dazu sollte die MORO folgende Bedingungen erfüllen:

- Ansteuerung der verwendeten Laserdioden mit einem Takt von 10 kHz
- Aufnahme des Meßsignals an der Fotodiode mit einer Taktung von 100 kHz und einer Genauigkeit von 12 bit. (Da die ansteigenden und abfallenden Signalflanken keine gültigen Werte liefern, sollten sie von vornherein verworfen werden. Daraus resultiert als Ziel eine Samplingrate von 60 kHz)
- Aufnahme der zwei Signalleitungen eines angeschlossenen Rheometers mit einer Taktung von mindestens 1 kHz, um auch rheoptische Oszillationsmessungen aufzeichnen zu können, falls diese in der Zukunft einmal umsetzbar werden sollten
- Speicherung und Weiterverarbeitung der aufgenommenen Meßwerte (z.B. Ausgabe auf einen externen Computer)
- Benutzerinteraktion über ein LCD-Display, das auch einzelne Zwischenwerte während der Messung ausgibt

4.2.2 Umsetzung in Elektronik und Programm

Bei der Wahl der zentralen Prozessoreinheit (CPU) fiel die Wahl auf das Modell 5407 der Coldfire-Mikroprozessorfamilie der Firma Motorola, da schon Erfahrungen in der Programmierung dieser

Prozessorfamilie vorlagen und dieser Prozessor Interrupts im Debug-Modus verarbeiten kann. Darüber hinaus war er gerade erst am Markt erschienen, und bei der Überschlagskalkulation des Rechenaufwandes versprach er noch genügend Reserve.

Zur Ansteuerung der Laser wurde eine eigene Steuereinheit entwickelt, deren Schaltplan in Abbildung 31 skizziert ist.

Bei der Entscheidung für einen Analog/Digital-Konverter (ADC) fiel die Wahl auf den Maxim 196 ADC. Dieser ADC bietet unter anderem die Vorteile von 6 Eingangskanälen, einer Auflösung von 12 bit bei $100.000 \text{ Scan}\cdot\text{s}^{-1}$, einer internen Referenzspannung, einer internen Takterzeugung und dem Liefern eines Interruptsignals.

Die Umsetzung der Elektronik und das fertige Gerät ist in den Abbildungen 32 bis 34 zu sehen.

Laseransteuerung

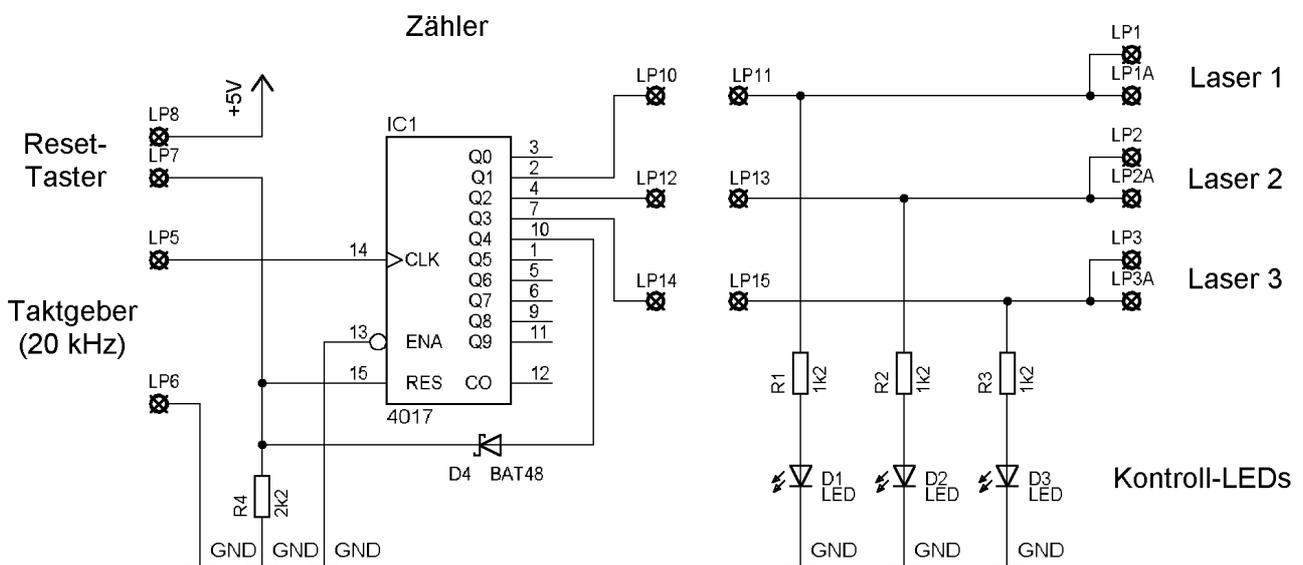


Abb. 31: Schaltplan der Pulssteuereinheit für die Laser. Mittels eines Zählers werden die vom Taktgeber gelieferten Signale fortlaufend sequentiell an die drei Laser weitergeleitet (in jedem vierten Takt erfolgt eine Pause der Laser).



Abb. 32: Foto der Elektronik der Steuereinheit der mobilen Rheoptik (MORO). Links ist die Spannungsversorgung der LCD-Anzeige, des Coldfire-Boards, des A/D-Wandlers, der Verstärker, sowie der Lasersteuerung zu sehen. Die größte Platine rechts ist das Coldfire-Board. In der Mitte befindet sich der A/D-Wandler und oberhalb davon ist die Laseransteuerung mit den Endverstärkern. Unten ist die LCD-Anzeige und oben sind die verschiedenen, in die Rückwand montierten Stecker zu sehen.



Abb. 33: Rückansicht der Steuereinheit. Links: der Reset-Taster für einen eventuell notwendigen Neustart der Steuereinheit. Darunter befindet sich der Stop-Taster, um eine gestartete Messung abbrechen zu können. Daneben liegen zwei 9-polige serielle Schnittstellen zum Anschluß eines externen Triggersignals (Aux.) und eines PCs zur Datenarchivierung (Term.). In der Mitte links: Anschluß für die Diode und die Referenzdiode. In der Mitte rechts: Anschlüsse für die beiden Schergeschwindigkeitssignale des Rheometers. Rechts die Anschlüsse für die drei Laser. Ganz rechts die Anschlußbuchse für das Netzkabel und die Hauptsicherung.



Abb. 34: Frontansicht der Steuereinheit mit Hauptschalter (links, mit integrierter Kontrolleuchte), LCD-Anzeige und den sich darunter befindlichen 4 Bedientasten.

Der gesamte Programmcode des in der Programmiersprache C geschriebenen Hauptprogramms (ca. 100 Seiten) und der zusätzlich notwendigen Bibliotheken, z.B. für die Anzeige auf dem LCD oder die serielle Datenübertragung, würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Daher sind im weiteren nur kurz die einzelnen Menüpunkte und Einstellmöglichkeiten des Programms aufgeführt. In Abbildung 35 befindet sich ein Bedienschema des Programms, das einen Laufplan zeigt, wie man zu den einzelnen Untermenüs gelangt.

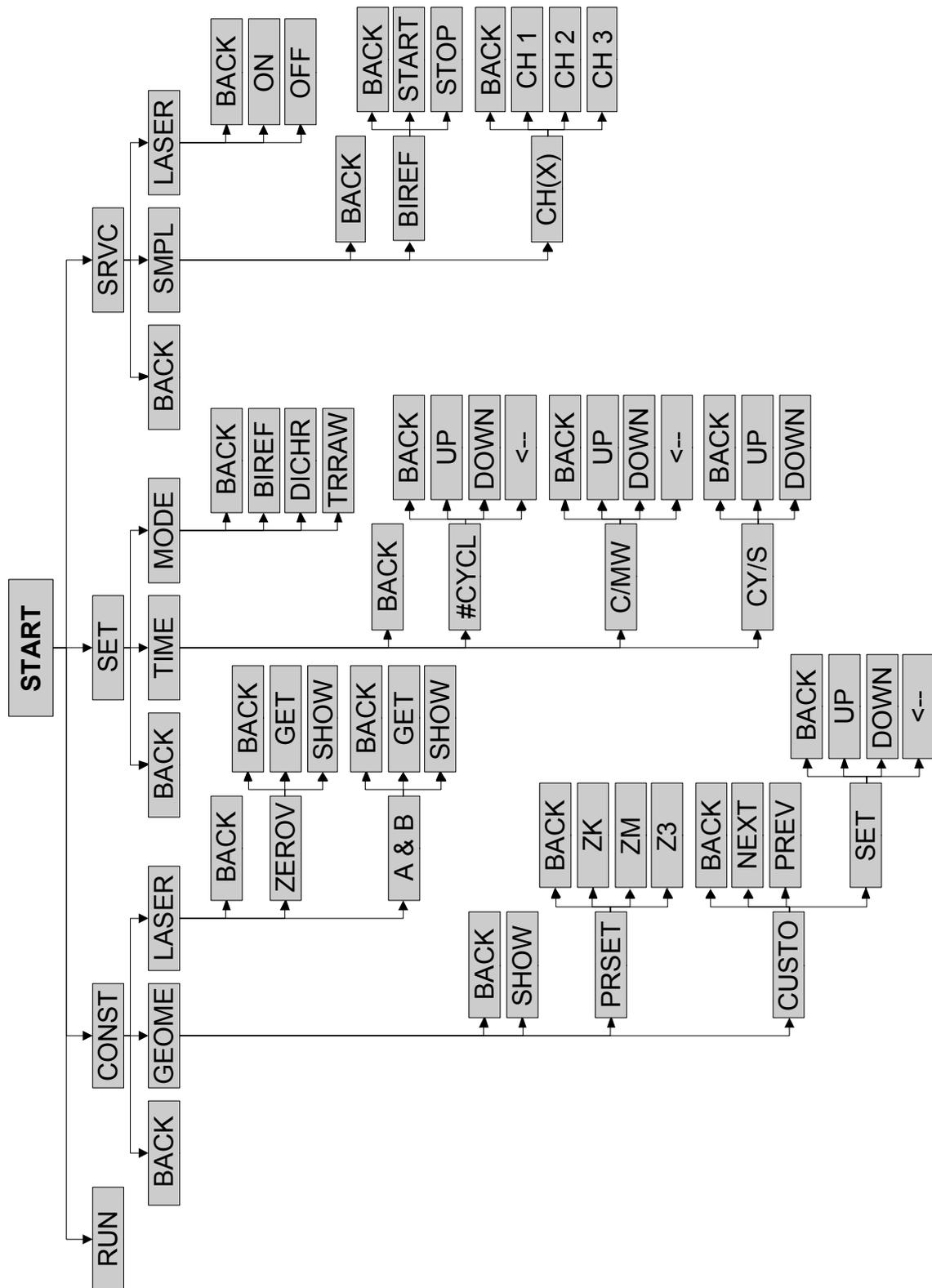


Abb. 35: Organigramm des Programms der MORO. Bei jedem Menü gibt es bis zu vier Unterpunkte zum Auswählen (entsprechend der vier Tasten am Gehäuse). Ist die vierte Taste nicht belegt, wurden zur besseren Darstellung nur die verbleibenden drei Unterpunkte dargestellt. (Erläuterungen siehe Text)

Im folgenden ist das Bedienschema aus Abbildung 35 ausführlicher kommentiert:

- START**: Einschalten der Steuereinheit am Hauptschalter
- RUN**: Start der Messung (falls aktiviert, am Ende der Messung Tastendruck zum Übertragen der Daten notwendig)
- CONST**: zum Menü für das Einstellen der Konstanten
- BACK**: zurück zum vorhergehenden Menü
- GEOME**: zum Menü für die Geometrieinstellungen
- BACK**: zurück zum vorhergehenden Menü
- SHOW**: Anzeige der derzeitigen Einstellungen (1. Teil):
- Steigung (slope)
 - Geometrie-Faktor 1 (segment high)
 - Geometrie-Faktor 2 (segment low)
- nochmaliges Drücken bringt die restlichen Einstellungen zur Anzeige (2. Teil):
- Pfadlänge in m (path)
 - Schergeschwindigkeitsfaktor 1 (factor hi)
 - Schergeschwindigkeitsfaktor 2 (factor low)
- PRSET**: zum Menü der voreingestellten Werte für verschiedene Geometrien
- BACK**: Übernahme der derzeitigen Geometrie und zurück zum vorhergehenden Menü
- ZK**: Auswahl der ZK-Geometrie als derzeitig verwendete und Anzeige mit automatischem Wechsel von jeweils drei der entsprechend eingestellten Werte (Steigung (slope), Geometrie-Faktor 1 (segment high), Geometrie-Faktor 2 (segment low) bzw. Pfadlänge in m (path), Schergeschwindigkeitsfaktor 1 (factor hi), Schergeschwindigkeitsfaktor 2 (factor low))
- ZM**: Auswahl der ZM-Geometrie als derzeitig verwendete und Anzeige der Werte (entsprechend **ZK**)
- Z3**: Auswahl der Z3-Geometrie als derzeitig verwendete und Anzeige der Werte (entsprechend **ZK**)
- CUSTO**: zum Menü für individuelle Geometriedaten
- BACK**: zurück zum vorhergehenden Menü
- NEXT**: springt zur nächsten Variablen (einstellbare Variablen: siehe **ZK**)

PREV : springt zur vorhergehenden Variablen

SET : zum Menü zum Festlegen des Wertes der derzeitigen Variablen

Wertebereich:

- Steigung (slope): $10^{-5} - 2.0$
- Geometrie-Faktor 1 (segment high): $10^{-5} - 10.0$
- Geometrie-Faktor 2 (segment low): $10^{-5} - 1.0$
- Pfadlänge in m (path): $10^{-5} - 0.1$
- Schergeschwindigkeitsfaktor 1 (factor hi): $10^{-5} - 1000$
- Schergeschwindigkeitsfaktor 2 (factor low): $10^{-5} - 10$

BACK : Übernahme des derzeitigen Wertes und zurück zum vorhergehenden Menü

UP : erhöht den Wert der derzeitigen Stelle um 1

DOWN : erniedrigt den Wert der derzeitigen Stelle um 1 (ist dies die vorderste Stelle und hat diese den Wert 1, so wird der gesamte Zahlenwert auf 0 zurückgesetzt)

<-- : springt zur nächst höheren Stelle (linke Nachbarstelle); bei Erreichen der höchstmöglichen Stelle Sprung zur ganz rechten Stelle

LASER : zum Menü der Laserkonstanten

BACK : zurück zum vorhergehenden Menü

ZEROV : zur Bestimmung der Dunkelspannung (Spannung, die an der Fotodiode anliegt, wenn die Laser abgeschaltet sind)

BACK : zurück zum vorhergehenden Menü

GET : Bestimmung der Dunkelspannung

SHOW : Anzeige des Wertes, der beim Dunkelspannungsabgleich ermittelt wurde

A & B : zur Bestimmung der relativen Laserintensitäten (Faktoren a und b; vgl. Gleichung 91 und 92)

BACK : Übernahme der derzeitigen Werte und zurück zum vorhergehenden Menü

GET : Bestimmung und Anzeige der Faktoren a und b

SHOW : Anzeige der ermittelten Werte a und b

SET : zum Menü für die Einstellungen der Meßparameter

BACK : zurück zum vorhergehenden Menü

TIME : zum Menü für Meßdauer, Mittelwerte und Zyklenanzahl

BACK : zurück zum vorhergehenden Menü

- #CYCL** : zum Einstellen der Anzahl der Meßzyklen
- BACK** : Übernahme des derzeitigen Wertes und zurück zum vorhergehenden Menü
 - UP** : erhöht den Wert der derzeitigen Stelle um 1
 - DOWN** : erniedrigt den Wert der derzeitigen Stelle um 1 (ist dies die vorderste Stelle und hat diese den Wert 1, so wird der gesamte Zahlenwert auf 0 zurückgesetzt)
 - <--** : springt zur nächst höheren Stelle (linke Nachbarstelle); bei Erreichen der höchst möglichen Stelle Sprung zur ganz rechten Stelle
- C/MW** : zum Einstellen der Anzahl der Meßzyklen aus denen jeweils ein Mittelwert gebildet werden soll
- BACK** : Übernahme des derzeitigen Wertes und zurück zum vorhergehenden Menü
 - UP** : erhöht den Wert der derzeitigen Stelle um 1
 - DOWN** : erniedrigt den Wert der derzeitigen Stelle um 1 (ist dies die vorderste Stelle und hat diese den Wert 1, so wird der gesamte Zahlenwert auf 0 zurückgesetzt)
 - <--** : springt zur nächst höheren Stelle (linke Nachbarstelle); bei Erreichen der höchst möglichen Stelle Sprung zur ganz rechten Stelle
- CYS** : zum Einstellen der Anzahl der Meßzyklen, die pro Sekunde aufgenommen werden sollen (Voreinstellung: 5000; weitere Werte: 2500, 1666, 1250, 1000, 500, 250, 100, 50, 25, 10, 5, 1; danach Angabe in Sekunden pro Zyklus: 1, 2, 3, ... bis > 300)
- BACK** : Übernahme des derzeitigen Wertes und zurück zum vorhergehenden Menü
 - UP** : springt zum nächst höheren Wert
 - DOWN** : springt zum nächst niedrigeren Wert
- MODE** : zum Menü zum Wechseln des Meßmodus
- BACK** : zurück zum vorhergehenden Menü
 - BIREF** : wechselt in den Doppelbrechungsmodus (der Zirkularpolarisator ist von Hand anzubringen; es werden nur die Formeln für die Auswertung geändert)
 - DICHR** : wechselt in den Dichroismusmodus (der Zirkularpolarisator ist von Hand zu entfernen; es werden nur die Formeln für die Auswertung geändert)
 - TRRAW** : Wechsel zwischen „An“ (voreingestellt) und „Aus“ für die Datenübertragung der ungemittelten Rohdaten an externe Datenaufzeichnung (z.B. an

PC via serieller Schnittstelle mit 115 kBaud)

SRVC : zum Service-Menü

BACK : zurück zum vorhergehenden Menü

SMPL : zum Menü, das einen direkten Zugriff auf Rohdaten ermöglicht (zwei Werte pro Sekunde)

BACK : zurück zum vorhergehenden Menü

BIREF : zur Anzeige der Doppelbrechung (dies kann zum Justieren der Fotodiode genutzt werden)

BACK : zurück zum vorhergehenden Menü

START : Start der Anzeige der Doppelbrechungswerte

STOP : stoppt die Anzeige der Doppelbrechungswerte

CH(X) : zur Anzeige der Intensitäten der einzelnen Laser (wird nur bei einer Neukalibrierung der Steuereinheit benötigt, welche nicht vom normalen Anwender durchzuführen ist)

BACK : zurück zum vorhergehenden Menü

CH 1 : Wechsel zur fortlaufenden Anzeige des Eingangssignals an Kanal 1

CH 2 : Wechsel zur fortlaufenden Anzeige des Eingangssignals an Kanal 2

CH 3 : Wechsel zur fortlaufenden Anzeige des Eingangssignals an Kanal 3

LASER : zum Menü, in dem die Laser zum Vorwärmen eingeschaltet werden können

BACK : zurück zum vorhergehenden Menü

ON : Einschalten der Laser, so daß alle drei Laser gleichzeitig an sind

OFF : Abschalten der Laser

Erläuterungen:

- Die Dunkelspannung dient der Ermittlung von Spannungen, die an der Fotodiode eventuell durch das vorhandene Umgebungslicht erzeugt werden.
- Die Bestimmung der Faktoren a und b ist für die Berechnungen der rheooptischen Meßgrößen nach Gleichung 93 bis 96 notwendig.
- Das Vorwärmen der Laser soll garantieren, daß die Laser ihre Betriebstemperatur und damit eine relativ stabile Intensität erreicht haben, wenn der Laserintensitätsabgleich vorgenommen wird.
- Die in Abhängigkeit von der gewählten Geometrie unterschiedlichen Konstanten dienen dazu, aus zwei vom Rheometer übertragenen Spannungswerten, die derzeit anliegende Schergeschwindigkeit zu ermitteln. Die jeweils ermittelte Schergeschwindigkeit wird am Ende der Mes-

sung mit den entsprechenden rheooptischen Meßwerten übertragen, so daß eine Zuordnung von rheomechanischen und rheooptischen Meßwerten möglich ist. Die Firmware ist dabei an das derzeitig angeschlossene Rheometer UDS 200 der Firma Physica Meßtechnik (Stuttgart, Deutschland) angepaßt. Sie kann jedoch jederzeit durch geringe Umprogrammierungen an ein anderes Rheometer oder ein anderes Instrument angepaßt werden.

Im folgenden soll kurz die grundsätzliche Bedienung erklärt werden:

Die „mobile rheooptik“ ist am Hauptschalter einzuschalten. Nach einem kurzen Selbsttest steht das Hauptmenü zur Verfügung (erste Reihe unter „Start“ in Abbildung 35). Unter →SET→MODE ist die gewünschte Betriebsart zu wählen (Doppelbrechung/Dichroismus) und auszuwählen, ob die Rohdaten am Ende an ein externes Gerät übertragen werden sollen. Dann sind unter →SET→TIME die Meßparameter einzustellen: Anzahl der zu messenden Zyklen, Anzahl der Zyklen aus denen ein Mittelwert gebildet werden soll und Anzahl der pro Sekunde aufzunehmenden Zyklen. Ein Zyklus besteht aus jeweils drei Impulsen an jedem Laser und liefert jeweils einen Meßwert. Danach ist die Geometrie samt Probe in das Rheometer zu bringen und die Fotodiode zu justieren. Dies kann unterstützend über den Menüpunkt →SRVC→SMPL→BIREF geschehen, indem die Fotodiode so eingestellt wird, daß für den angezeigten Wert das Maximum erreicht wird. Über →SRVC→LASER sind die Laser ca. 5 min lang vorzuwärmen. Anschließend ist im Menü →CONST→GEOME die verwendete Geometrie auszuwählen bzw. es sind entsprechende Geometriedaten einzugeben. Abschließend ist noch ein Dunkelspannungsabgleich über →CONST→LASER→ZEROV durchzuführen, und die Faktoren a und b sind im Menü →CONST→LASER→A & B sind zu bestimmen. Letztendlich kann die Messung mittels →RUN gestartet werden, wenn das entsprechende rheomechanische Experiment ebenfalls startet. Am Ende der Messung erfolgt eine Abfrage, ob die Meßdaten über die serielle Schnittstelle an eine externe Datenaufzeichnungsmöglichkeit übertragen werden sollen (YES/NO).

4.3 Aufbau einer porösen Meßstrecke

In einem porösen Medium existieren Verengungs- und Aufweitungsstellen. In den Verengungsstellen entstehen Dehnströmungen, da das durchströmende Fluid bei verkleinertem Durchmesser einen konstanten Volumenstrom erreichen muß. Dies kann nur erreicht werden, wenn die Durchflußgeschwindigkeit erhöht wird. Durch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit wird in Fließrichtung eine Dehnströmung induziert, die von Scherströmungsanteilen überlagert wird. Um eine mög-

lichst gleichmäßige Beanspruchung zu erreichen, ist ein homogenes poröses Medium zu wählen. Dies wird am besten durch eine ideale Zufallsschüttung von Kugeln einer Größe erreicht.

4.3.1 Aufbau

Abbildung 36 zeigt das Meßprinzip einer porösen Meßstrecke. Es ist der jeweilige Druckabfall zu messen, der sich bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ergibt. Daraus lassen sich die dimensionslosen Kenngrößen Widerstandsbeiwert Λ und REYNOLDS-Zahl Re ermitteln.

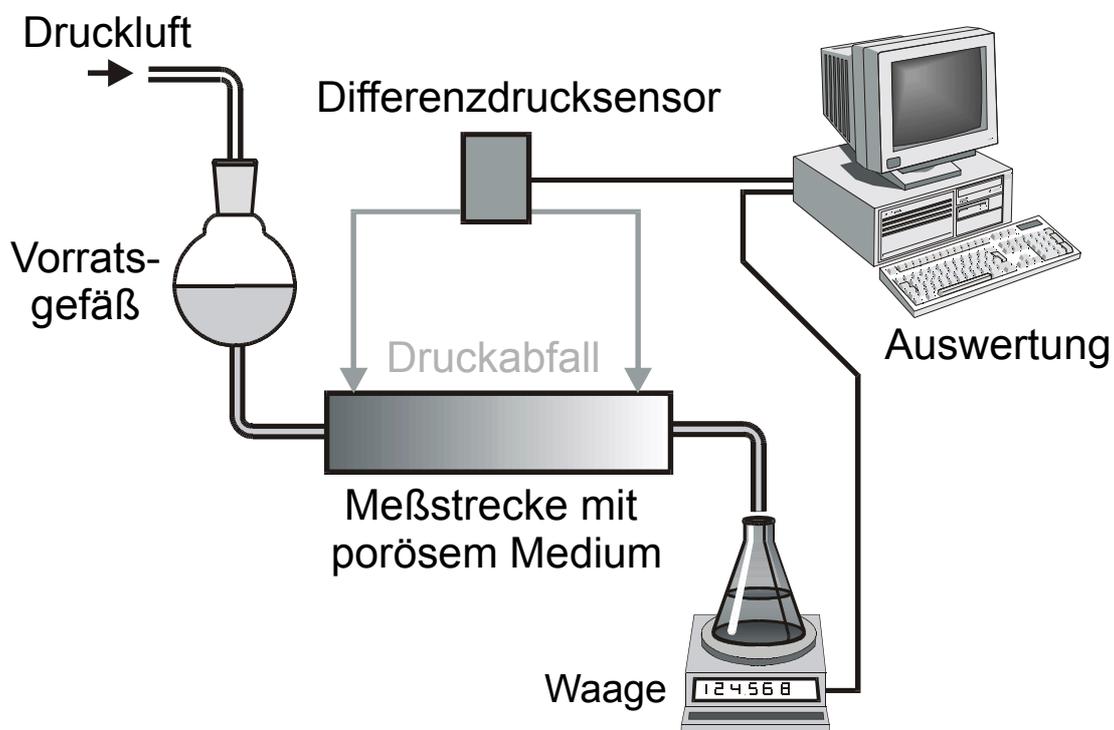


Abb. 36: Schematische Darstellung einer Meßapparatur mit poröser Meßstrecke. Aus einem Vorratsstank wird die zu untersuchende Lösung mittels Druckluft durch eine Kugelschüttung gepreßt. Am Ende wird in einem Auffanggefäß mit einer Waage der Massendurchfluß ermittelt. Desweiteren wird mit Drucksensoren über eine bekannte Länge der Druckabfall in der Meßstrecke bestimmt. Aus den Größen Massendurchfluß und Differenzdruck lassen sich die Meßgrößen REYNOLDS-Zahl und Fließwiderstand berechnen.

Für die Schüttung in der porösen Meßstrecke wurden zunächst Glaskugeln ausgesucht. Diese erwiesen sich jedoch nicht als homogen in ihrer Form und hätten deswegen viele verschiedene Arten von Verengungsstellen ergeben (siehe Abbildung 37). Somit hätten die Glaskugeln sehr aufwendig nach Kugeln und nach nicht-Kugeln sortiert werden müssen.

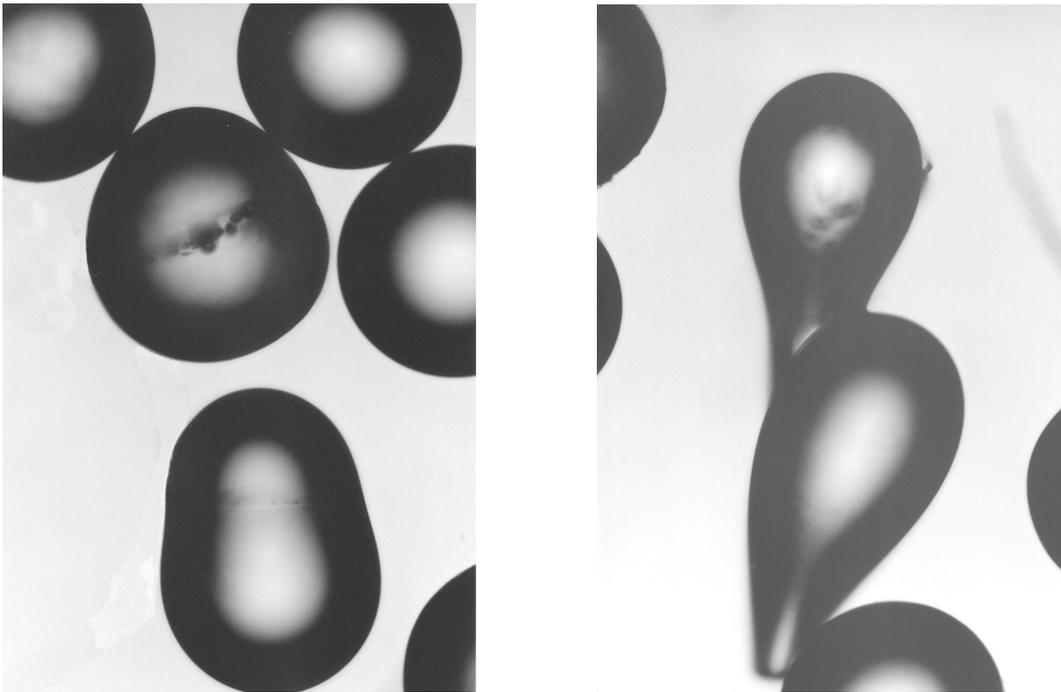


Abb. 37: Fotos handelsüblicher Glaskugeln unter einem Polarisationsmikroskop. Die Form der Kugeln ist nicht einheitlich. Um eine gleichmäßige Zufallsschüttung zu erhalten, ist eine aufwendige Sortierung notwendig.

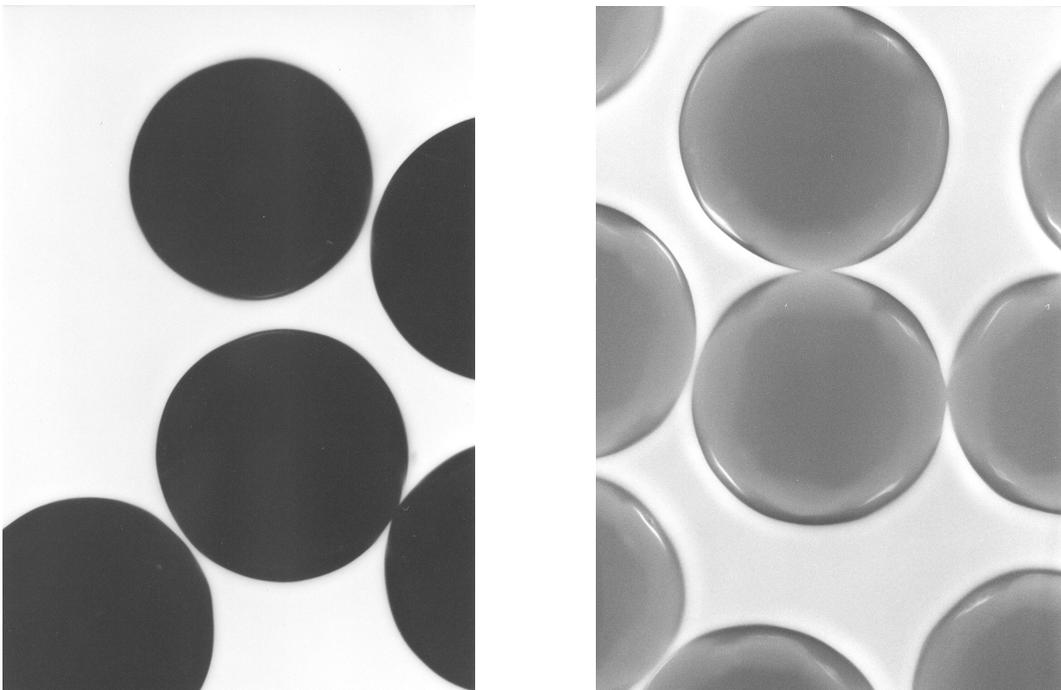


Abb. 38: Fotos der in der Schüttung verwendeten Keramikugeln unter einem Polarisationsmikroskop. Die Kugeln haben ein gleichmäßiges, nahezu ideal kugelförmiges Aussehen. Die fußballartige Struktur wird insbesondere im rechten Bild deutlich, bei dem sich verschiedene Höhen durch unterschiedliche Grautöne bemerkbar machen (dieser Effekt wurde durch eine andere Analysatorstellung als beim linken Bild erreicht). Mit den Kugeln lassen sich Kugelschüttungen herstellen, die reproduzierbare Ergebnisse liefern.

Stattdessen konnten Keramikugeln gefunden werden, die eine homogene, nahezu kugelförmige Gestalt haben (siehe Abbildung 38). Diese wurden vor der Benutzung durch Aussieben mit Analysensieben in ihrer Größenverteilung eingengt (siehe Abbildung 39). Durch zusätzliches mechanisches Verdichten während des Herstellens der Schüttung konnte eine nahezu ideale Zufallsschüttung, d.h. eine homogene, dichteste Kugelschüttung, angefertigt werden.

Für die poröse Meßstrecke an sich wurde ein 12 cm langes Rohr verwendet, an das kegelförmige, 3 cm lange Zuläufe angebracht wurden. Diese dienten dazu, den Übergang zu den dünneren Zu- und Ableitungen herzustellen und laminares Fließen zu Beginn der Meßstrecke sicherzustellen. Die Kugeln werden durch 80 μm Siebe, die wiederum von größeren Sieben gehalten werden, in der Schüttung gehalten. Durch sechs Bohrungen mit einem Durchmesser von jeweils 1 mm in der Rohrwand ist die Druckaufnahme nach 10, 30, 70, 80 und 100 mm (in Fließrichtung) möglich. Durch einen Mantel um das Rohr ist die Temperierung mittels einer Temperierflüssigkeit möglich. Abbildung 40 zeigt diesen Aufbau. Um ein Verstopfen der Meßstrecke mit eventuell vorhandenen Schmutzpartikeln zu verhindern, wurde der Meßstrecke ein 30 μm Filter vorgeschaltet.

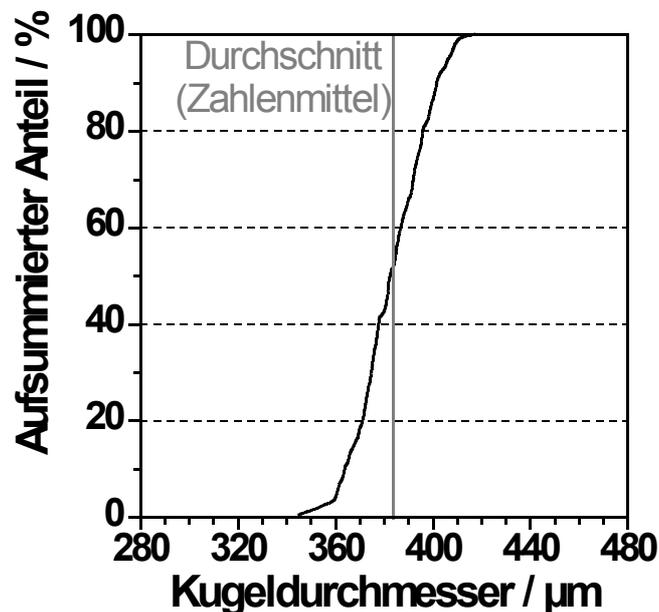


Abb. 39: Akkumulierte Verteilung des Durchmessers der verwendeten Keramikugeln. Wie man sieht, wurde nach dem mechanischen Trennen über Analysensiebe eine enge Durchmesser-Verteilung erhalten. Die graue senkrechte Linie gibt die durchschnittliche Größe an (383 μm).

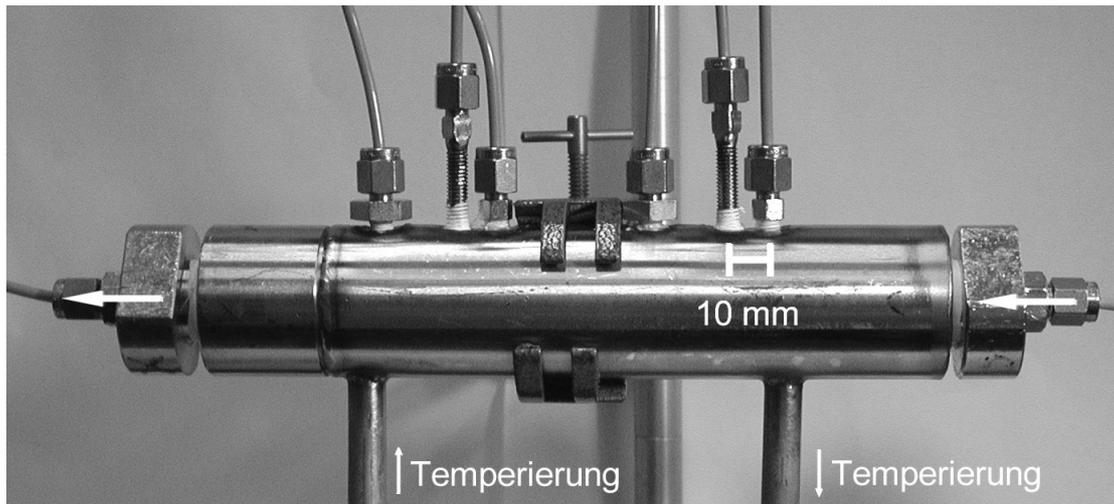


Abb. 40: Digitalfoto der porösen Meßstrecke. Die zu untersuchenden Polymerlösungen fließen von rechts nach links. Über die Zuleitungen von unten wird die Ummantelung der Meßstrecke durchspült und temperiert. Die Leitungen, die nach oben abgehen, führen zu den Drucksensoren. Die ersten beiden Druckabgriffe von rechts haben einen Abstand von 10 mm. Maximal läßt sich ein Differenzdruck über eine Strecke von 100 mm messen.

Zur Versorgung der Meßstrecke mit Lösung wurde ein 20 l fassender Druckbehälter angefertigt, der mit Pressluft belegt wird. Der Druck im Behälter kann über einen Druckminderer und ein Nadelventil zur Feinjustierung eingestellt werden. Die unterschiedlichen Massendurchflüsse, die von der Viskosität der jeweiligen Lösung abhängen, können nur indirekt über den vorgegebenen Druck eingestellt werden. Zur Temperierung der zu untersuchenden Lösungen dient ein Wärmeaustauscher. Die Temperierung von diesem und der Meßstreckenummantelung erfolgt durch einen Zirkulator. Zwei 6-Wege Ventile, die die Druckleitungen zu parallel geschalteten Drucksensoren weiterleiten, dienen der Variation der Länge der Meßstrecke, über die der Druckabfall gemessen wird. Zur Druckaufnahme dienen zwei Differenzdrucksensoren und zwei vergleichende Absolutdrucksensoren. Die Sensoren wurden so gewählt, daß sie jeweils einen Teilmeßbereich mit großer Genauigkeit abdecken. Andererseits ist es möglich, sie mit erheblich größeren Druckdifferenzen zu belasten, ohne sie zu beschädigen oder zu dejustieren. Somit kann die Anlage später auch bei Drücken von mehr als 30 bar betrieben werden, anstatt der derzeit durch die Druckluftleitung zur Verfügung stehenden 6 bar. Der gesamte Aufbau der Anlage, der in Edelstahl ausgeführt wurde, ist in Abbildung 41 dargestellt.

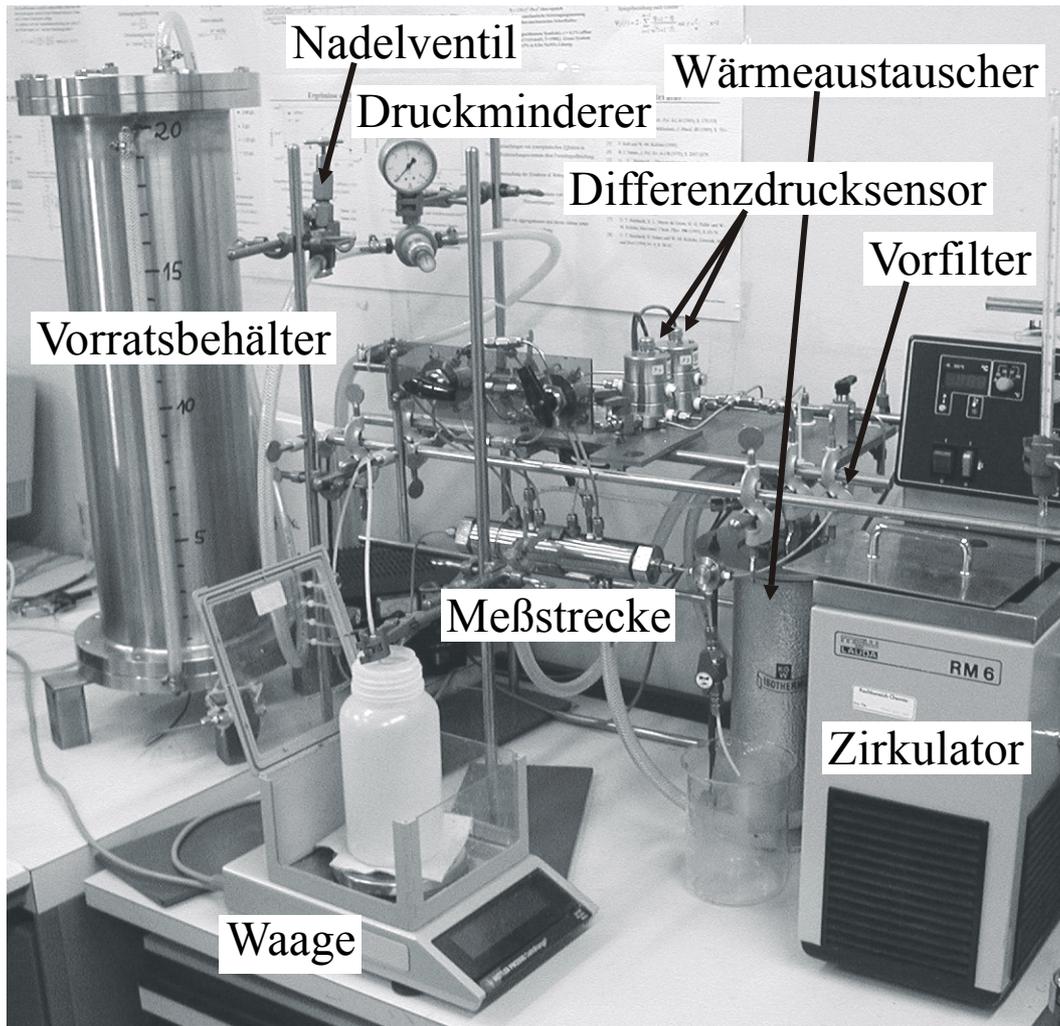


Abb. 41: Digitalfoto der fertig aufgebauten Dehnungsmessapparatur mit Kugelzufallsschüttung.

4.3.2 Programmierung

Zur Meßdatenerfassung wurde ein Programm in der Programmiersprache LabView geschrieben. Die Bedienoberfläche ist in Abbildung 42 dargestellt. Anhand dieser lassen sich der momentane Massendurchfluß und die letzten 50 Differenzdruckmeßwerte ablesen. Zusätzlich sind die sich daraus ergebenden ungefähren Widerstände aufgetragen. Diese sind nur Richtwerte, da die individuell zu bestimmenden Nullwerte in die Berechnung nicht mit eingehen. Außerdem läßt sich der Abstand zwischen zwei Meßpunkten einstellen. Unten sind die letzten 500 Meßpunkte dargestellt, um besser sehen zu können, wann der stationäre Zustand erreicht wurde.

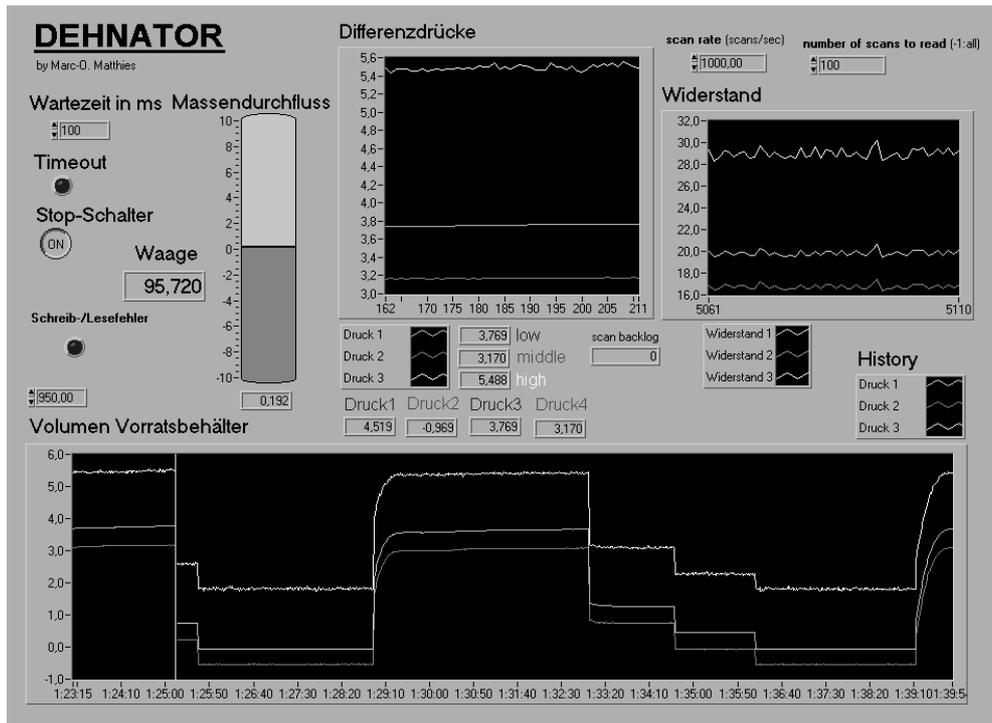


Abb. 42: Bedienoberfläche des Programms zur Meßdatenaufnahme an der porösen Meßstrecke während einer Messung. Links wird unter „Wartezeit in ms“ der zeitliche Abstand zwischen zwei Meßpunkten eingestellt. Daneben wird der derzeitige Massendurchfluß in g/s angezeigt. Mit Hilfe der „Stop“-Taste läßt sich die aktuelle Messung stoppen, woraufhin aus den jeweils letzten 50 Meßwerten die Mittelwerte gebildet werden. Bei „Waage“ wird die derzeitige Anzeige an der Waage dargestellt. Bei „Volumen Vorratsbehälter“ läßt sich der Füllstand des Auffangbehälters auf der Waage einstellen, ab dem ein akustisches Signal vor dem Überlaufen warnt. In der Mitte werden die drei gemessenen Differenzdrücke angezeigt. Rechts wird als relative Größe der Widerstand (Quotient aus Massendurchfluß und Differenzdruck) angegeben. Es werden jeweils die letzten 50 Meßwerte angezeigt, so daß an Hand dieser beiden Anzeigen beurteilt werden kann, ob der stationäre Zustand erreicht wurde. Zur Unterstützung dieser Entscheidung sind unten noch die jeweils letzten 500 Differenzdruckmeßpunkte aufgeführt (diese können dementsprechend auch noch Meßpunkte eines anderen Massendurchflusses enthalten). In der Mitte sind zur Kontrolle die gemessenen Werte aller vier Drucksensoren aufgeführt.

Abbildung 43 zeigt den gesamten Programmcode. Am Ende der Messung wird eine Mittelwertbildung über die letzten 50 Meßwerte durchgeführt. Diese Mittelwerte werden dann mit den Rohdaten in eine Datei geschrieben und stehen für die weitere Auswertung zur Verfügung.

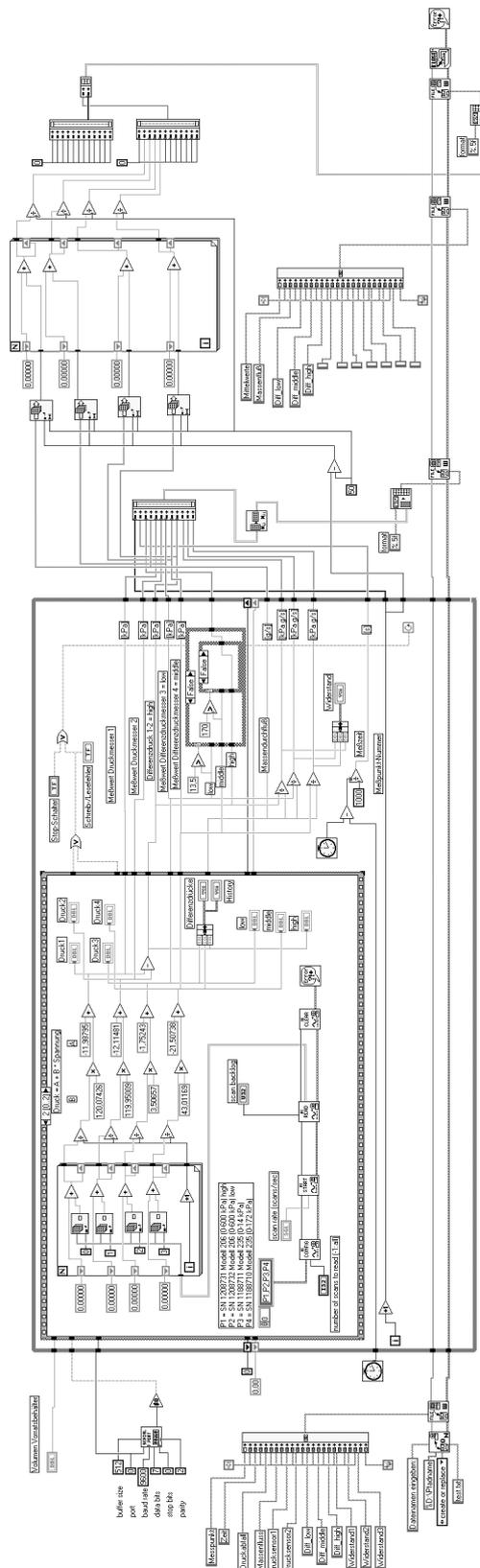


Abb. 43: Programmcode (um 90° gedreht) des in LabView programmierten Meßdatenerfassungsprogramms. In der Mitte im umrandeten Kasten befindet sich die eigentliche Meßdatenaufnahme. Links befinden sich Startparameter, wie z.B. die Spaltenüberschriften der erzeugten Meßdatendatei. Rechts ist die Mittelwertbildung über die letzten 50 Meßwerte und das Abspeichern aller Rohwerte und der Mittelwerte in eine Datei zu sehen.

Die Abfrage der Meßwerte der Waage zur Bestimmung des Massendurchflusses erfolgt über die serielle Schnittstelle (Abbildung 44).

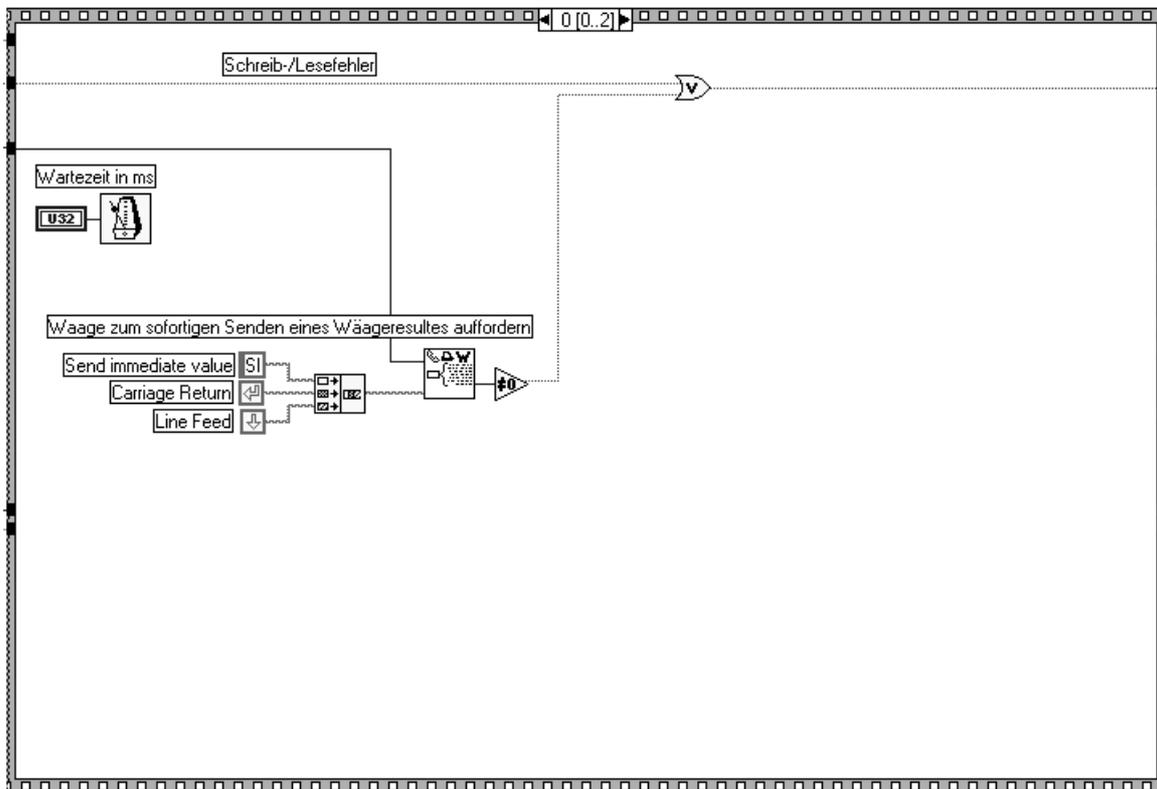


Abb. 44: Erster Teil der Programmsequenz zur Erfassung der Meßdaten. An die angeschlossene Waage wird ein Signal zum sofortigen Senden eines Wäaigeresultates gesendet.

Durch den Vergleich zweier aufeinander folgender Massenwerte und der dazugehörigen Zeitmarken erfolgt die Berechnung des Massendurchflusses (Abbildung 45).

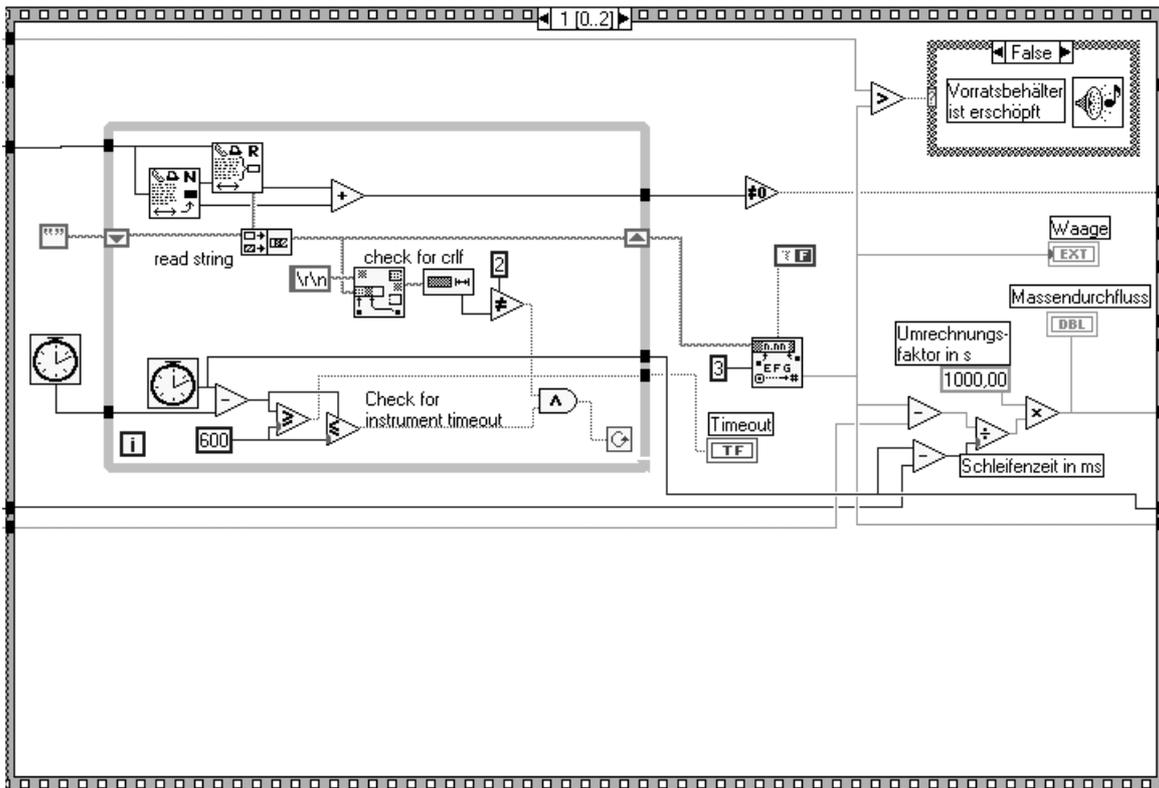


Abb. 45: Zweiter Teil der Programmsequenz zur Erfassung der Meßdaten. Die von der Waage empfangenen Daten werden analysiert. Ein darin enthaltener Zahlenwert wird extrahiert. Durch Vergleich mit der Masse aus dem vorhergehenden Durchlauf der Schleife und der entsprechenden Zeitdifferenz ergibt sich der Massendurchfluß.

Die an den Differenzdrucksensoren anliegenden Spannungen werden mit einer A/D-Wandler-Karte (PC-Lab+, National-Instruments) in LabView eingelesen. Je nach Differenzdruck wird der für diesen Bereich optimale Differenzdrucksensormesswert ausgewählt (Abbildung 46).

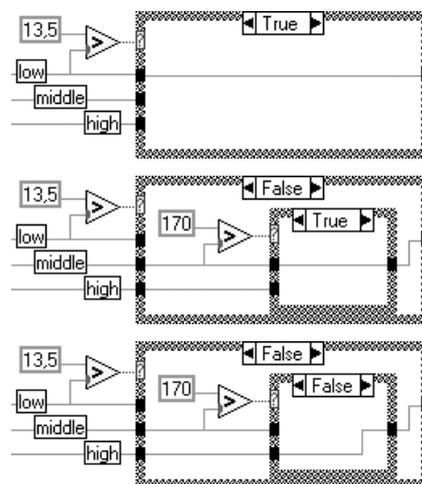


Abb. 46: Verschachtelte True-False-Schleifen zur Auswahl des für den entsprechenden Druckbereich gültigen Differenzdrucksensors.

Die abgespeicherten, einzelnen Meßwerte sind in eine Tabellenkalkulation einzufügen, wo mit Hilfe von ihnen und anderen konstanten Werten, wie der Porosität, abschließend die Berechnung des Widerstandsbeiwertes in Abhängigkeit der REYNOLDS-Zahl erfolgt.

4.4 Aufbau einer rheooptischen Vier-Rollenmühle

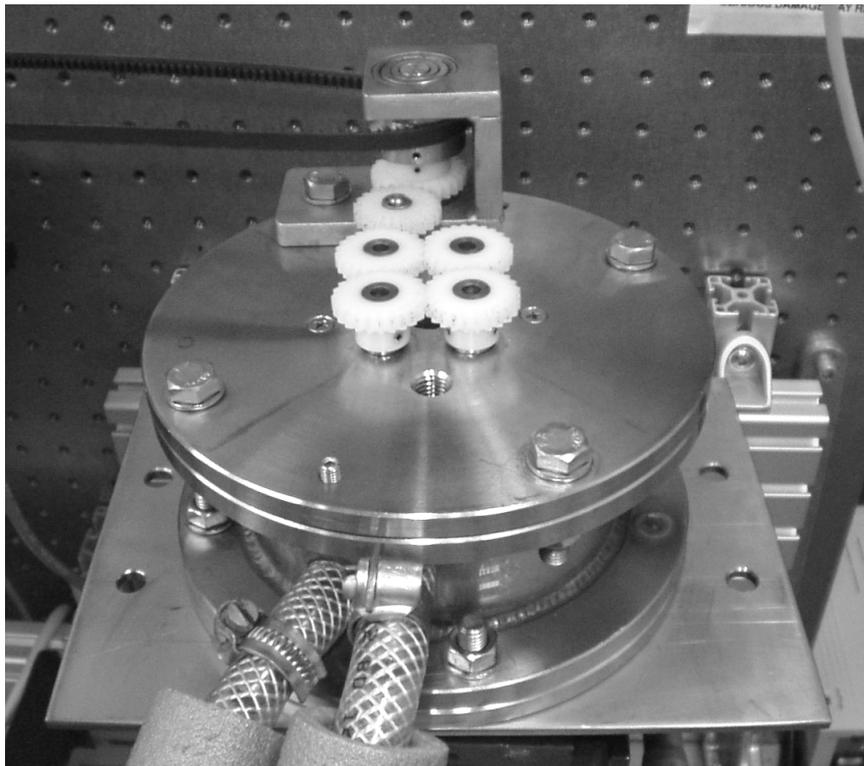


Abb. 47: Ansicht der Vier-Rollenmühle. Die weißen, ineinander fassenden Zahnräder in der Mitte dienen dem Antrieb der vier Walzen im Inneren. Über den Zahnriemen und die Zahnräder im Hintergrund erfolgt der Antrieb durch den Motor, der im Bild nicht sichtbar ist. Die Öffnung mit dem Schraubgewinde vor den Zahnrädern in der Mitte dient zum Befüllen der Apparatur. Die Schläuche im Vordergrund führen in den Mantel, der zum Temperieren um die eigentliche Vier-Rollenmühle gelegt wurde. Im Bild nicht sichtbar sind die Fenster im Deckel und im Boden in der Mitte zwischen den Walzen, die dem Durchstrahlen des Lasers dienen.

Bei der rheooptischen Vier-Rollenmühle konnte in Teilen auf einen bereits vorhandenen Aufbau zurückgegriffen werden.¹⁶¹ Dieser erwies sich jedoch als nur eingeschränkt nützlich, da er nicht aus rostfreiem Material konstruiert und der Stagnationspunkt nur schwierig detektierbar war.

So wurde die Anlage zunächst mit rostfreiem Stahl restauriert (Abbildung 47).

¹⁶¹ Kull, A.H. „Rheomechanische und rheooptische Charakterisierung konzentrierter Polyurethanlösungen im Hinblick auf die industrielle Verarbeitung zu elastischen Fäden“ Dissertation; Universität Hamburg (1996)

Desweiteren wurde eine neue Halterung zum Einbau in die rheooptische Anlage entworfen, damit die Dehnrichtung, im Gegensatz zur zuvor vorhandenen Anlage, im Stagnationspunkt senkrecht bzw. parallel zur Polarisationsrichtung des Lasers verlaufen kann (Abbildung 48). Dies ermöglicht ein einfacheres mechanisches Justieren des Lasers in den Stagnationspunkt. Das vorhandene DOS-Programm ermöglichte nur eine separate Meßdatenerfassung, so daß es nicht möglich war, den Stagnationspunkt über die Bestimmung der Doppelbrechung und ihrer Orientierung zu erkennen, während man die Apparatur unter dem Laser verschob.

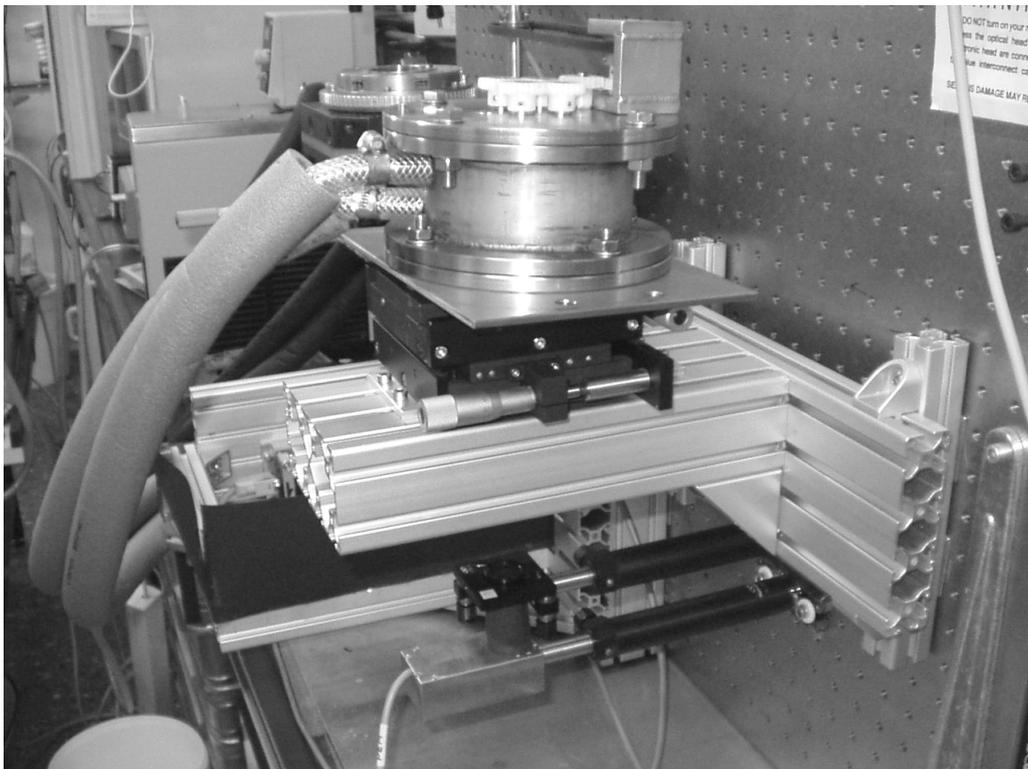


Abb. 48: Vier-Rollenmühle mit der neuen Halterung aus Item@-Bauteilen. Die gesamte Vier-Rollenmühle ruht auf zwei Lineartischen, die es ermöglichen, sie parallel und senkrecht zur Wand zu verschieben, an der auch der Laser angebracht ist. Unten sieht man den zur rheooptischen Anlage gehörenden Zirkularpolarisator und die Fotodiode.

Deshalb wurde der vorhandene Verstärker derartig modifiziert, daß eine zweite A/D-Wandler-Karte in einem zweiten Computer angeschlossen werden konnte. Dort wurde ein vorhandenes LabView-Programm derartig angepaßt, daß es kontinuierlich die Werte für die Doppelbrechung und deren Orientierung liefert. Dadurch läßt sich die Vier-Rollenmühle so lange unter dem Laser hin- und herbewegen, bis bei einer ausreichenden Umdrehungsgeschwindigkeit der Rollen das Maximum der Doppelbrechung und ein Orientierungswinkel von 0° bzw. 90° (je nach Drehrichtung) erreicht wird.

5 Untersuchte Proben

5.1 Hydroxypropylcellulose

Es wurden zwei Hydroxypropylcellulosen untersucht: HPC 1 und HPC 2. Bei HPC 1 handelt es sich um eine experimentelle HPC, die von einer Firma zur Verfügung gestellt wurde. HPC 2 ist eine „Hydroxypropyl cellulose, Average M_w ca. 1,000,000 (CAS-Number 9004-64-2)“ der Firma Aldrich Chemical Company, Inc. (Milwaukee, WI, USA).

5.2 Poly(acrylamide)

Die beiden untersuchten Polyacrylamide wurden bei der Firma Polysciences, Inc. (Warrington, PA, USA) erworben. PAAm 1 wurde als „Polyacrylamide MW 5,000,000 – 6,000,000“ und PAAm 2 als „Polyacrylamide MW 18,000,000“ erworben. Während es sich bei PAAm 1 um ein Poly(acrylamid) handelt, ist PAAm 2 ein Poly(acrylamid-co-acrylat).

5.3 Xanthan

Das untersuchte Xanthan wurde von der Firma König und Wiegand GmbH (Düsseldorf, www.koenig-wiegand.de) bezogen. Es handelt sich um ein hochmolekulares, klarlösliches Xanthan.

5.4 HEUR

Bei den untersuchten HEUR handelt es sich um Proben, die freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. Glass, North Dakota State University, Department of Polymers and Coatings (Fargo, North Dakota, USA) zur Verfügung gestellt wurden.

Es standen Proben mit unterschiedlichen Endgruppen und Molmassen des Polymerrückgrates zur Verfügung (Abbildung 49). Als Rückgrat dienten Poly(ethylenoxid)e mit Molmassen von $M \approx 8000$ und $30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Als Endgruppen dienten ein lineares Alkylamin mit 16 C-Atomen und zwei verzweigte Dialkylamine mit 16 bzw. 20 C-Atomen.

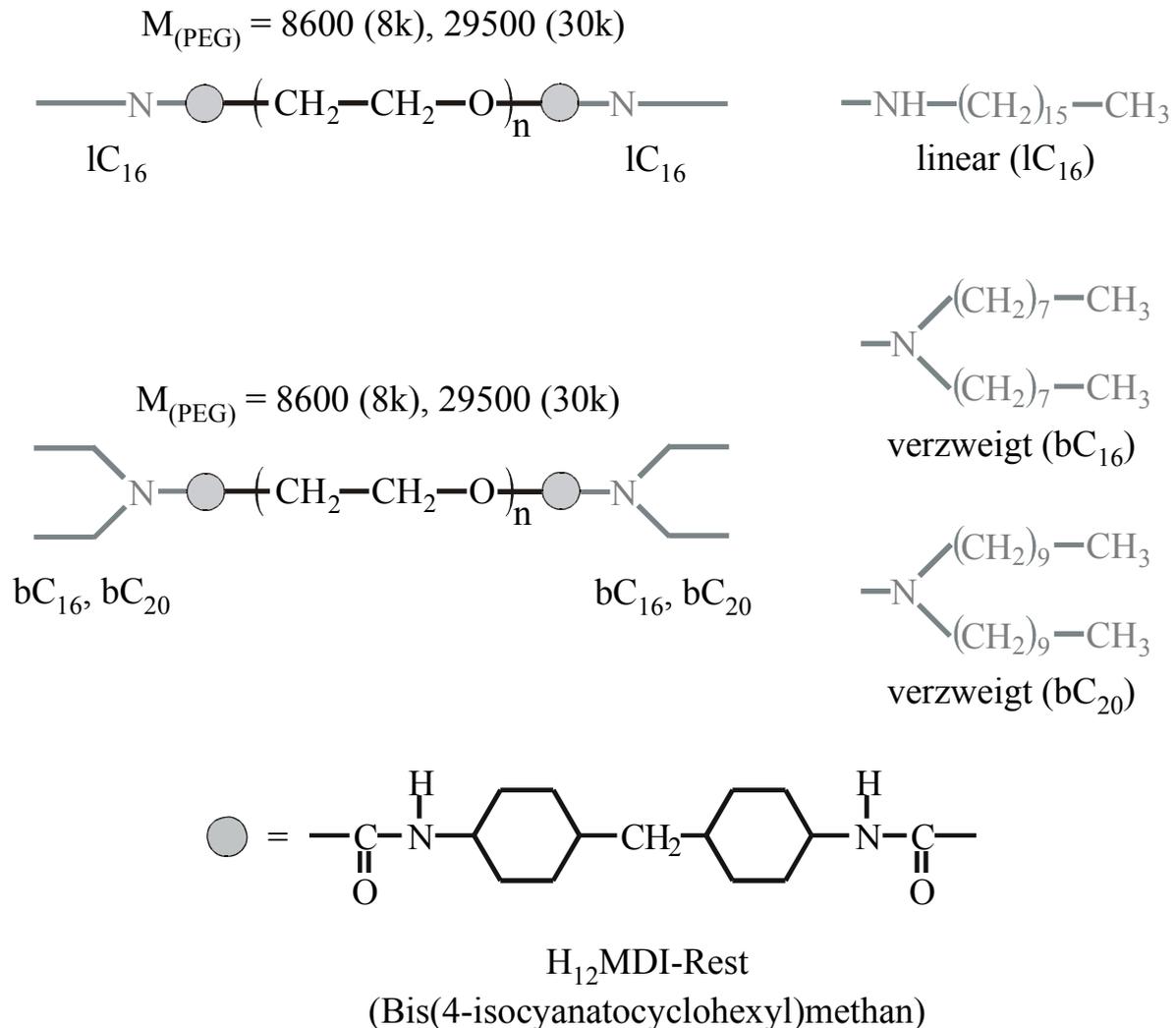


Abb. 49: Chemische Struktur der untersuchten HEUR mit den verschiedenen Endgruppen, die eingesetzt wurden.

Eine Übersicht der untersuchten Lösungen und deren Aussehen liefert Tabelle 8. Leider waren nicht alle Lösungen stabil. Einige zeigten Phasenseparation (Abbildung 50) und waren daher nicht weiter untersuchbar. Andere Lösungen zeigten ein ausgesprochen zeitabhängiges Verhalten. So dauerte es z.T. über eine 1 min, bis der stationäre Scherzustand erreicht wurde (ein Beispiel zeigt Abbildung 51). Noch länger waren jedoch die Relaxationszeiten, die teils bis zu 10 min betragen. Dies machte die Untersuchungen kompliziert und zeitaufwendig.

Tab. 8: *Molmassen der in den verschiedenen Lösungen verwendeten HEUR zusammen mit dem Aussehen der Lösungen*

Probe	Molmasse des Polymers / g·mol ⁻¹	Lösung	Aussehen
8k-POE	8600	in H ₂ O	klar
8k-1C ₁₆	9600	1.7 %(w/w) in 1.5CMC SDS	trübe
8k-bC ₁₆	9600	1.7 %(w/w) in 1.0CMC SDS	klar
8k-bC ₁₆	9600	1.7 %(w/w) in 1.5CMC SDS	klar
8k-bC ₂₀	9700	1.7 %(w/w) in H ₂ O	instabil
8k-bC ₂₀	9700	1.7 %(w/w) in 1.0CMC SDS	klar
8k-bC ₂₀	9700	1.7 %(w/w) in 1.5CMC SDS	klar
30k-POE	29500	in H ₂ O	klar
30k-1C ₁₆	30500	0.5 %(w/w) in H ₂ O	instabil
30k-1C ₁₆	30500	0.7 %(w/w) in 0.75CMC SDS	trübe
30k-bC ₁₆	30500	1.0 %(w/w) in H ₂ O	leicht trübe
30k-bC ₁₆	30500	1.5 %(w/w) in H ₂ O	instabil
30k-bC ₁₆	30500	1.0 %(w/w) in 0.75CMC SDS	instabil
30k-bC ₂₀	30600	0.5 %(w/w) in H ₂ O	instabil
30k-bC ₂₀	30600	0.7 %(w/w) in H ₂ O	klar
30k-bC ₂₀	30600	1.0 %(w/w) in H ₂ O	klar
30k-bC ₂₀	30600	1.5 %(w/w) in H ₂ O	klar
30k-bC ₂₀	30600	0.5 %(w/w) in 0.75CMC SDS	klar
30k-bC ₂₀	30600	0.7 %(w/w) in 0.75CMC SDS	klar
30k-bC ₂₀	30600	1.0 %(w/w) in 0.75CMC SDS	klar

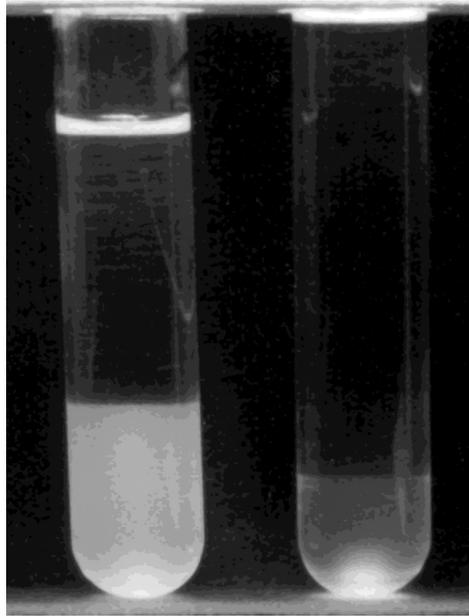


Abb. 50: Digitalfoto wässriger Lösungen von Polymeren mit einer verzweigten Endgruppe. Die relativ hohen Polymerkonzentrationen reichen noch nicht aus, um stabile Lösungen zu erhalten. Sie zeigen Phasentrennung (links: 1.0 % 30k-bC₁₆ in H₂O; rechts: 1.7 % 8k-bC₁₆ in H₂O).

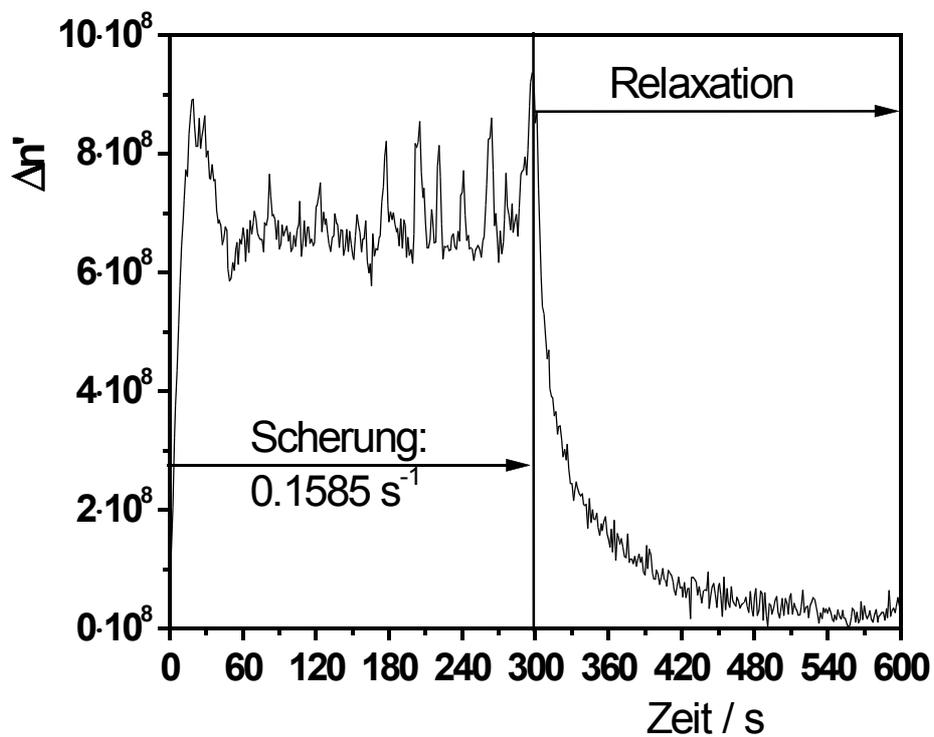


Abb. 51: Doppelbrechung $\Delta n'$ als Funktion der Zeit für eine 1.0 %ige 30k-bC₁₆ in 0.75CMC SDS-Lösung (rheooptische Messung bei 0.1585 s^{-1}). Anmerkung: Es dauert 1 min, bis der stationäre Zustand erreicht wird, und es ist eine Relaxationszeit von 5 min notwendig.

6 Chemische und molekulare Strukturparameter der Polymere

6.1 Viskosimetrie und Lichtstreuungsmessungen

Aus der Literatur sind folgende Struktureigenschafts-Beziehungen bekannt:

Hydroxypropylcellulose in 0.1 mol·l⁻¹ NaNO₃:¹⁶²

$$[\eta] = 1.03 \cdot M^{0.56} \quad (\text{Gl. 124})$$

Hydroxypropylcellulose in H₂O:¹⁶³

$$[\eta] = 0.042 \cdot M_w^{0.68} \quad (\text{Gl. 125})$$

und

$$[\eta] = 1.01 \cdot M^{0.53} \quad (\text{Gl. 126})$$

Poly(acrylamid) in H₂O:¹⁶⁴

$$[\eta] = 0.01 \cdot M^{0.76} \quad (\text{Gl. 127})$$

Poly(acrylamid) in 0.1 mol·l⁻¹ Na₂SO₄:¹⁶⁵

$$[\eta] = 0.0194 \cdot M^{0.70} \quad (\text{Gl. 128})$$

Poly(acrylamid) in Ethylenglykol:¹⁶⁶

$$[\eta] = 0.136 \cdot M^{0.54} \quad (\text{Gl. 129})$$

Poly(acrylamid-co-acrylat) in 0.1 mol·l⁻¹ NaNO₃:¹⁶⁷

$$[\eta] = 0.0073 \cdot M_w^{0.83} \quad (\text{Gl. 130})$$

Poly(acrylamid-co-acrylat) in 1.0 mol·l⁻¹ NaNO₃:¹⁶⁸

$$[\eta] = 0.00367 \cdot M_{[\eta]}^{0.81} \quad (\text{Gl. 131})$$

Xanthan in 0.1 mol·l⁻¹ NaCl:¹⁶⁹

$$[\eta] = 12.45 \cdot (1.07 + 961 \cdot M_w^{-0.5})^{-3} \cdot M_w^{0.5} \quad (\text{Gl. 132})$$

¹⁶² Roschinski, C. „Charakterisierung der supramolekularen Struktur wäßriger Hydroxypropylcellulose, Celluloseethermischungen sowie löslicher Symplexe in Abhängigkeit physikalischer und chemischer Parameter“ Dissertation, Universität Hamburg (2000)

¹⁶³ Schittenhelm, N.; Kulicke, W.-M. „Producing homologous series of molar masses for establishing structure-property relationships with the aid of ultrasonic degradation“ *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 1976-1984 ISSN 1022-1352

¹⁶⁴ Kulicke, W.-M.; Klein, J.; Kniewske, R. „Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of Polyacrylamides“, *Progr. Polym. Sci.* 8 (1982) 373-468

¹⁶⁵ Kulicke, W.-M.; Böse, N. „ $[\eta]$ -M-Relationship for polyacrylamide in aqueous 0.1 M Na₂SO₄ solution“ *Polymer Bulletin* 7 (1982) 205-210

¹⁶⁶ Klein, J.; Conrad, K.-D. „Characterization of poly(acrylamide) in solution“ *Makromol. Chem.* 181 (1980) 227-240

¹⁶⁷ Unveröffentlichtes Ergebnis; AK Kulicke

¹⁶⁸ Kulicke, W.-M.; Kniewske, R. „Longterm change in conformation of macromolecules in solution – 2. Poly(acrylamide-co-sodium-acrylate)s“ *Makromol. Chemie* 182 (1981) 2277-2287

¹⁶⁹ Oldörp, K. „Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für Fermentationspolymere“ Dissertation; Universität Hamburg (1993)

Xanthan stellt insofern eine Besonderheit dar, als daß die Knäuelaufweitung eine Funktion der Molmasse ist. Der Aufweitungparameter a der MARK-HOUWINK-Beziehung nimmt mit abnehmender Molmasse zu. So hat ein Xanthan mit $M_w = 30 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ein a von ungefähr 0.71, während eines mit $M_w = 0.03 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ein a von ungefähr 1.76 hat.

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Viskosimetrie und der Lichtstreuemessungen der untersuchten Polymere sowie die daraus errechneten Werte zusammengestellt.

Tab. 9: Zusammenstellung der Ergebnisse der viskosimetrischen Messungen und der Lichtstreuemessungen (soweit nicht anders angegeben in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$)

Probe	$[\eta] / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$M_\eta / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$c^*_{[\eta]} / \%$	$M_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	M_w/M_n
HPC 1	1007	$0.22 \cdot 10^6$ ^(a) $2.8 \cdot 10^6$ ^(b)	0.248	$0.87 \cdot 10^6$	$1.16 \cdot 10^6$	1.33
HPC 2	796	$0.14 \cdot 10^6$ ^(a) $2.0 \cdot 10^6$ ^(b)	0.314	$0.68 \cdot 10^6$	$0.85 \cdot 10^6$	1.25
PAAm 1	1208	$5.39 \cdot 10^6$ ^(c)	0.207	-	-	-
PAAm 2 in 0.1 M NaNO ₃	4674	$9.90 \cdot 10^6$ ^(d)	0.0535	-	-	-
PAAm 2 in 1 M NaNO ₃	2673	$17.3 \cdot 10^6$ ^(e)	0.0935	-	-	-
Xanthan	14000 ^(f)	-	0.018	-	$9.1 \cdot 10^6$	-

^a: Errechnet aus $[\eta]$ nach Gleichung 124 ^b: Errechnet aus $[\eta]$ nach Gleichung 125

^c: Errechnet aus $[\eta]$ nach Gleichung 127 ^d: Errechnet aus $[\eta]$ nach Gleichung 130

^e: Errechnet aus $[\eta]$ nach Gleichung 131 ^f: Errechnet aus M_w nach Gleichung 132

Die Lichtstreuemessungen ergaben für die HPCs folgende R_G -M-Beziehungen:

$$\text{HPC 1: } R_G = 0.088 \cdot M_w^{0.50}$$

$$\text{HPC 2: } R_G = 0.083 \cdot M_w^{0.50}$$

Daraus ergibt sich für beide HPC ein Aufweitungparameter von $a = 0.5$ für die MARK-HOUWINK-Beziehung.

6.2 IR-Messungen

6.2.1 Poly(acrylamide)

Die beiden PAAm wurden IR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 52). Tabelle 10 enthält die Zuordnungen der Banden zu den entsprechenden Schwingungen.

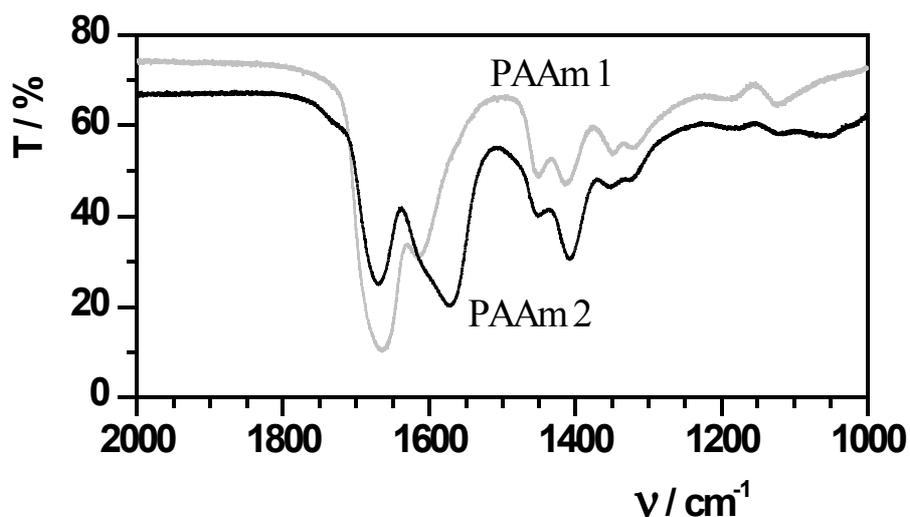


Abb. 52: Infrarotspektren der beiden untersuchten Polyacrylamide. An Hand der Bande des PAAm 2 bei 1572 cm^{-1} ist zu erkennen, daß es sich um ein Polyacrylamid-co-acrylat handelt.

Tab. 10: Zuordnung der Absorptionsbanden der IR-Spektren der beiden verwendeten Polyacrylamide

Probe	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	$\delta(\text{NH}_2)$ [cm^{-1}]	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ [cm^{-1}]	$\delta(\text{CH}_2)$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{CN})$ [cm^{-1}]
PAAm 1	1665	1615	-	1451	1414
PAAm 2	1669	~ 1615	1572	1450	1408

Während beim PAAm 1 bei 1615 cm^{-1} die Absorptionsbande der Deformationsschwingung der Aminogruppe ($\delta(\text{NH}_2)$) zu sehen ist, ist beim PAAm 2 bei dieser Wellenlänge nur eine Schulter zu erkennen. Statt dessen zeigt PAAm 2 bei einer Wellenlänge von 1572 cm^{-1} eine intensive Absorptionsbande. Diese ist der asymmetrischen Valenzschwingung eines Carboxylates ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$) zuzuordnen. Beim PAAm 1 fehlt diese Bande ganz.

Aus dem Verhältnis der Intensitäten der Carboxylatvalenzschwingungen bei 1572 cm^{-1} zur Extinktion der Carbonylvalenzschwingungen bei ca. 1669 cm^{-1} läßt sich nach der empirischen Beziehung von KULICKE und HÖRL die Co-Polymerzusammensetzung bestimmen.¹⁷⁰

$$\text{Mol \% Acrylamid} = 96.78 \cdot e^{-0.5836 \cdot \frac{E_{\text{COO}^-}}{E_{\text{CO}}}} \quad (\text{Gl. 133})$$

Diese Methode hat einen Fehler von 5 % und der Meßbereich ist auf 10-92 mol% begrenzt. Für PAAm 2 ergibt sich so ein Acrylamidanteil von 49 mol%. Da für das PAAm 1 in dem entsprechenden Wellenzahlenbereich kein Peak zu erkennen ist, ist von einem Acrylamidgehalt von mehr als 92 mol% auszugehen.

6.3 NMR-Messungen

6.3.1 Hydroxypropylcellulosen

Aus den I-Gated ^{13}C -NMR-Spektren der beiden HPCs läßt sich aus dem C_1 -Signal der Anhydroglucoseeinheit (100 ppm) sowie den CH_3 -Endgruppen- (16.5 ppm) und CH_3 -Seitengruppen-Signalen (14 ppm) der Hydroxypropylreste der DS und der MS bestimmen.¹⁷¹ Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tab. 11: Ergebnis der Bestimmung des durchschnittlichen und des molaren Substitutionsgrades der untersuchten Hydroxypropylcellulosen mittels NMR

<i>Probe</i>	<i>DS</i>	<i>MS</i>
HPC 1	3.0	6.6
HPC 2	2.8	5.6

6.3.2 Poly(acrylamid)e

Um den Co-Polymeranteil genauer quantifizieren zu können, wurden NMR-Spektren aufgenom-

¹⁷⁰ Kulicke, W.-M.; Hörl, H.-H. „Preparation and characterization of a series of poly(acrylamide-co-acrylates) with a copolymer composition between 0 – 96.3 mol % acrylate units with the same degree and distribution of polymerization“ Coll. Polym. Sci. 263/7 (1985) 530-540

¹⁷¹ Ibbett, R.N.; Philp, K.; Proce, D. „ ^{13}C n.m.r. Studies of the thermal behaviour of aqueous solutions of cellulose ethers“ Polymer 33/19 (1992) 4087-4094

men. Abbildung 53 zeigt von den beiden untersuchten Poly(acrylamid)en diejenigen Ausschnitte der ^{13}C -Spektren, in denen Peaks auftreten. Während beim PAAm 1 nur ein Peak für den Methinkohlenstoff bei 42 ppm zu sehen ist, zeigt des Spektrum von PAAm 2 einen weiteren CH-Peak bei 45 ppm, der durch die Carboxylatgruppe hervorgerufen wird.

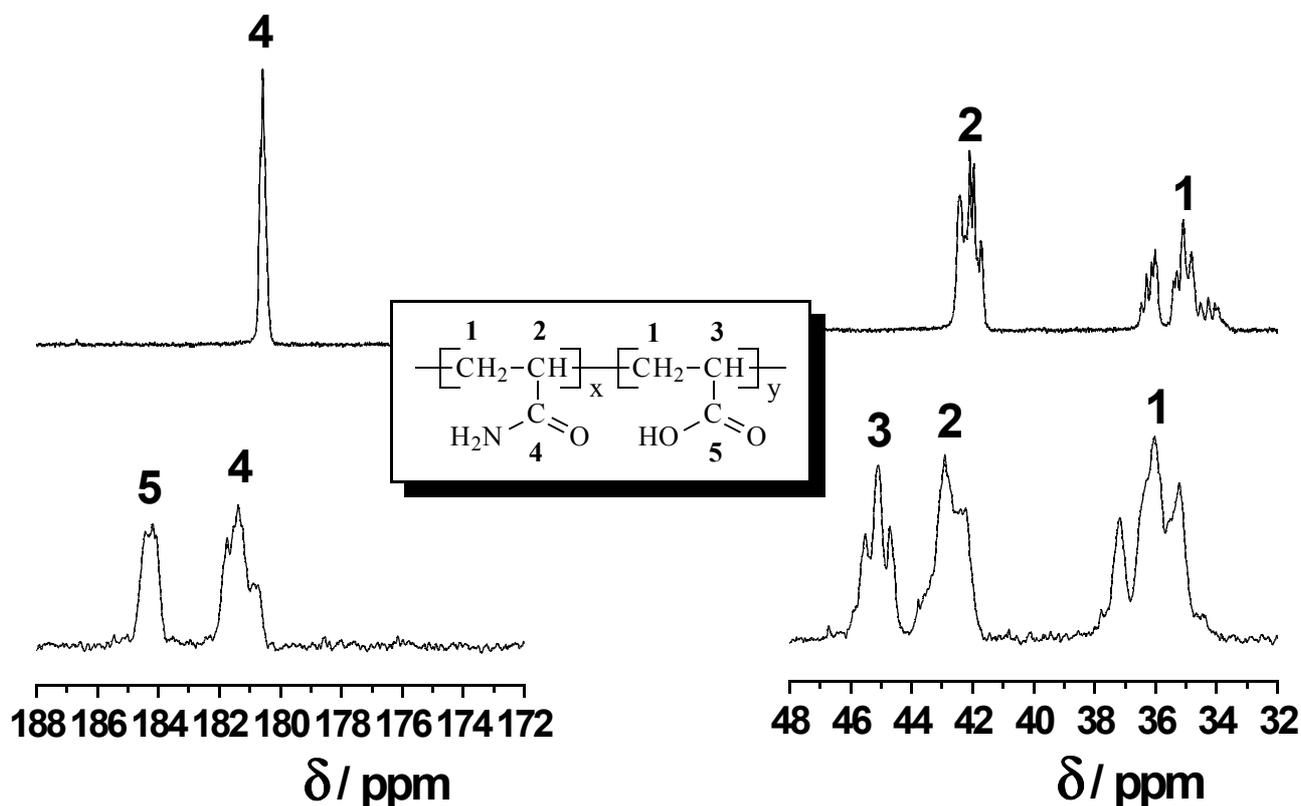


Abb. 53: I-Gated ^{13}C -NMR-Spektren der beiden untersuchten Polyacrylamide ($T = 25^\circ\text{C}$): Oben PAAm 1, unten PAAm 2. Deutlich zu sehen sind beim PAAm 2 die beiden Peaks, die durch die Carbonylgruppe der Amidgruppe (4) bzw. Carboxylatgruppe (5) erzeugt werden. Außerdem zeigt das PAAm 2 im Gegensatz zum PAAm 1 noch einen zweiten Methin-Peak (3).

Noch deutlicher wird der Unterschied in der chemischen Struktur der beiden PAAm im Bereich der Carbonylgruppe des ^{13}C -Spektrums. Während das Spektrum von PAAm 1 nur einen schmalen Peak bei einer chemischen Verschiebung von 181 ppm zeigt, ist bei PAAm 2 noch ein zweites Signal bei 184 ppm vorhanden, das durch die Carbonylfunktion der Carboxylatgruppe hervorgerufen wird.

Die Integration der Flächen unter den Peaks ergibt für das PAAm 2 einen Acrylamidanteil von 59 % und einen Acrylatanteil von 41 %.

Beim PAAm 1 wird das Ergebnis des IR-Spektrums bestätigt. Während der Gehalt an Acrylat dort auf unter 8 % eingeschränkt werden konnte, zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum, daß der Acrylsäuregehalt höchstens 0.1% betragen kann, da andernfalls ein entsprechender Peak im Spektrum sichtbar

wäre.

6.3.3 Xanthan

In Abbildung 54 ist das ^1H -NMR-Spektrum des verwendeten Xanthans abgebildet. Von besonderem Interesse sind die beiden gekennzeichneten Signale, die von den Acetyl- bzw. Pyruvatgruppen des Xanthans hervorgerufen werden.

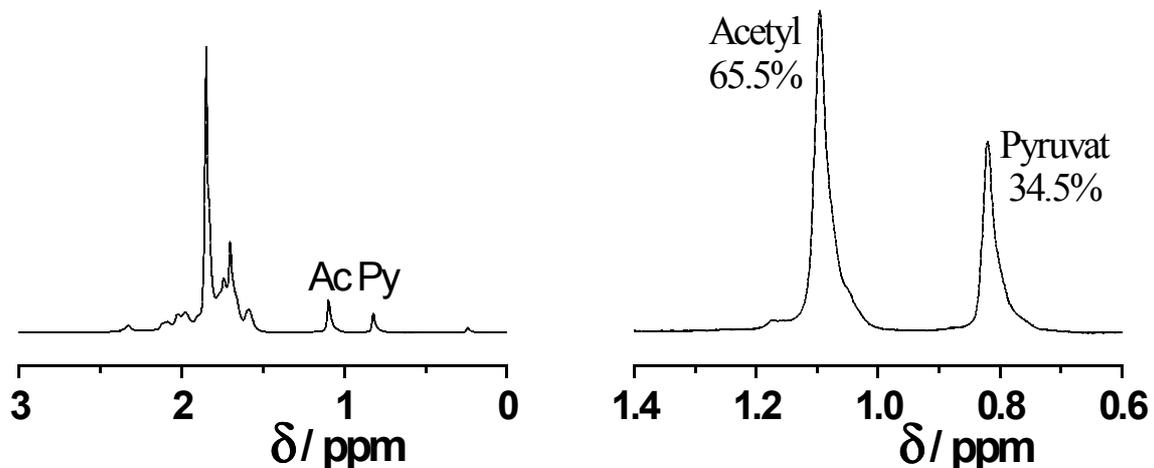


Abb. 54: ^1H -NMR-Spektrum des mittels Ultraschall abgebauten Xanthans ($T = 90^\circ\text{C}$). Außerhalb des dargestellten Bereiches befinden sich keine Peaks. Die beiden gekennzeichneten Peaks werden durch die Protonen der Acetyl- (Ac) bzw. Pyruvatgruppen (Py) hervorgerufen. Rechts sind diese Peaks im Ausschnitt wiedergegeben. Die Integration der beiden Peaks ergibt relative Anteile von 65.5 % Acetyl und 34.5 % Pyruvat.

Aus dem Spektrum ergibt sich für die Pyruvatgruppe ein relativer Anteil von ca. 35 %. Dieser Wert ist relativ hoch, was sich stark auf die Viskositätsergiebigkeit und somit auf die Ruhescherviskosität auswirkt (vgl. Kapitel 2.3).

6.4 MALDI-Messungen

6.4.1 HEUR

Die MALDI-Messungen dienen dazu, auszuschließen, daß die HEUR-Proben durch das Schütteln beim Ansetzen der Proben degradiert worden sind. Da die Lösungen eine stark scherzeitabhängige Viskosität zeigen, wurde darauf verzichtet den Nachweis einer möglichen Degradation mittels Vis-

kosimetrie zu führen. Statt dessen wurde auf die MALDI-TOF-MS zurückgegriffen, die es ermöglicht, die Molmassen aus der reinen Substanz zu bestimmen. Für die Messungen wurde ein Teil der Probe in Wasser gelöst, drei Tage lang geschüttelt und anschließend mittels Gefriertrocknung wieder getrocknet. Als Vergleich diente die unbehandelte Ausgangssubstanz.

Da das verwendete MALDI-Spektrometer auf Molmassen bis $30.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ begrenzt ist, konnten nur die 8k-HEUR-Proben vermessen werden. Aufgrund der mit zunehmender Molmasse abnehmenden Empfindlichkeit der Methode ist es nicht möglich, mittlere Molmassen aus dem gesamten Spektrum zu bestimmen. Daher wurden die mittleren Molmassen aus dem Molmassenbereich von $7000\text{-}12000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt. Die Spektren zeigen auch einen niedermolekularen Anteil. Desweiteren befinden sich Peaks nicht nur im Abstand von $44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), sondern auch dazwischen. Dies läßt auf Nebenprodukte wie z.B. Allophanate schließen. Eine genaue Zuordnung war jedoch nicht möglich, da die genauen Reaktionsbedingungen der Synthese nicht bekannt sind.

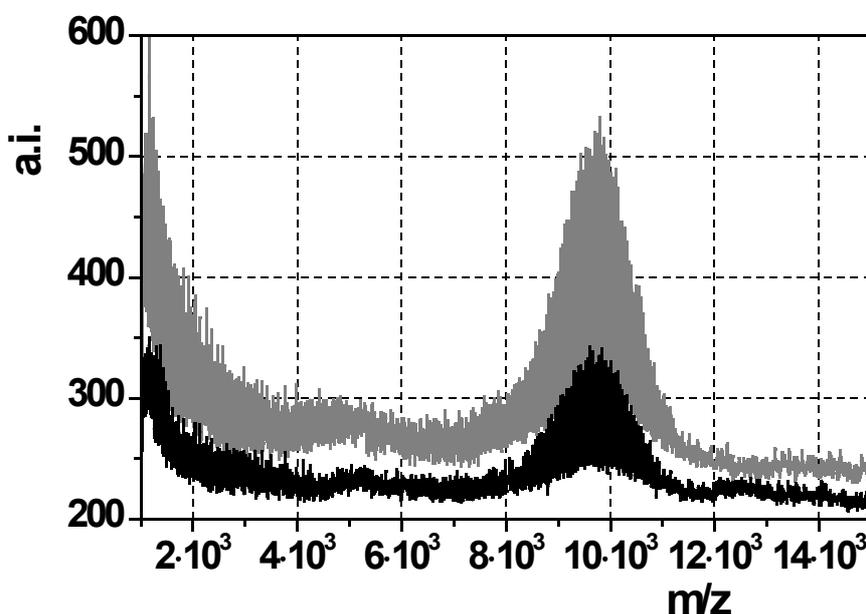


Abb. 55: MALDI-Spektren der HEUR-Probe $8k\text{-}bC_{16}$. Die schwarze Linie ist das Spektrum der ungeschüttelten Probe und die graue Linie das der geschüttelten Probe. Es ist keine Degradation der Probe durch das Schütteln zu erkennen. Die Werte der Meßpunkte sagen nichts über die Anzahl der Moleküle dieser Masse aus, sondern sind vielmehr von den Meßparametern abhängig. So ist z.B. die Schichtdicke der Probe durch die Auftragung per Hand nicht konstant. Es ist jedoch möglich, die relativen Werte miteinander zu vergleichen.

Abbildung 55 zeigt, daß die HEUR durch das Schütteln nicht degradiert wurden. Da ihre Molmasse unterhalb der kritischen Molmasse zur Bildung eines Knäuels liegt und diese selbst beim Ultraschallabbau eine untere Molmassengrenze (etwa $40000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) bildet,¹⁷² war eine Degradation nicht zu erwarten.

Die Auswertung des Molmassenbereiches von $7000\text{-}12000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ergab die in Tabelle 12 aufgelisteten Molmassenwerte.

Beide Proben haben eine sehr geringe Polydispersität von 1.02. Die Ergebnisse der Molmassen liegen in dem Bereich, der bei Verwendung eines POE mit einer Molmasse von $8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ zur Synthese erwartet wird.

Tab. 12: Ergebnis der Bestimmung der mittleren Molmassen mittels MALDI-TOF-MS

<i>Probe</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_w/M_n</i>
8k-bC ₁₆	9155	9357	1.022
8k-bC ₂₀	9258	9453	1.021

¹⁷² Schittenhelm, N.; Kulicke, W.-M. „Producing homologous series of molar masses for establishing structure-property relationships with the aid of ultrasonic degradation“ *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 1976-1984 ISSN 1022-1352

7 Ergebnisse und Diskussion

Durch Oszillationsmessungen im linearviskoelastischen Bereich erhält man das viskoelastische Verhalten im Ruhezustand. Zur Charakterisierung des Fließverhaltens im Hinblick auf den Verarbeitungsprozeß ist, neben der Ruhescherviskosität, außerdem die Ermittlung der viskoelastischen Materialfunktionen im nicht-linearviskoelastischen Bereich von Interesse. Die Messung der Schubspannung τ_{21} bzw. der 1. Normalspannungsdifferenz N_1 erlaubt Aussagen über das rheologische Fließverhalten im nicht-linearviskoelastischen Bereich. Die Schubspannung ist dabei mit den viskosen Anteilen und die 1. Normalspannungsdifferenz mit den elastischen Anteilen des Fluides verknüpft.

Zusätzlich lassen sich die viskoelastischen Eigenschaften im linearviskoelastischen Bereich mittels des Speicher- und Verlustmodules charakterisieren. G' und G'' geben somit Auskunft über das viskoelastische Verhalten des Ruhezustandes bzw. bei kleinen Deformationen.

Für eine vollständige rheologische Charakterisierung ist es jedoch notwendig, außer dem Scherfließen und dem Oszillationsverhalten auch das Verhalten in Dehnströmungen zu untersuchen.

In technischen Anwendungen werden die Polymere i.d.R. in Konzentrationen bis zu 2 % eingesetzt, so daß dieser Konzentrationsbereich die Grundlage für die Untersuchungen war.

7.1 Hydroxypropylcellulosen

7.1.1 Rheomechanische Scherung und Oszillation

Abbildung 56 zeigt die Scherkurven verschieden konzentrierter Lösungen der beiden HPCs. Wie aufgrund der molekularen Parameter zu erwarten, zeigen die beiden HPCs ein sehr ähnliches Fließverhalten. HPC 1 hat infolge der größeren Molmasse eine etwas höhere Ruhescherviskosität. Dieser Unterschied nivelliert sich jedoch beim Übergang zum pseudo-plastischen Fließen.

Die Lösungen zeigen den erwarteten Anstieg der Ruhescherviskosität mit der Konzentration. Gleichzeitig verschiebt sich der Übergang zum pseudo-plastischen Fließen durch die zunehmende Segmentdichte zu kleineren Schergeschwindigkeiten hin. Im Vergleich zu den PAAM-Lösungen haben die HPCs eine geringere Viskositätsergiebigkeit (Ruhescherviskosität) und einen NEWTONschen Fließbereich, der zu höheren Schergeschwindigkeiten reicht. Dies ist prinzipiell auf die geringeren Molmassen und die kompaktere Knäuelform zurückzuführen.

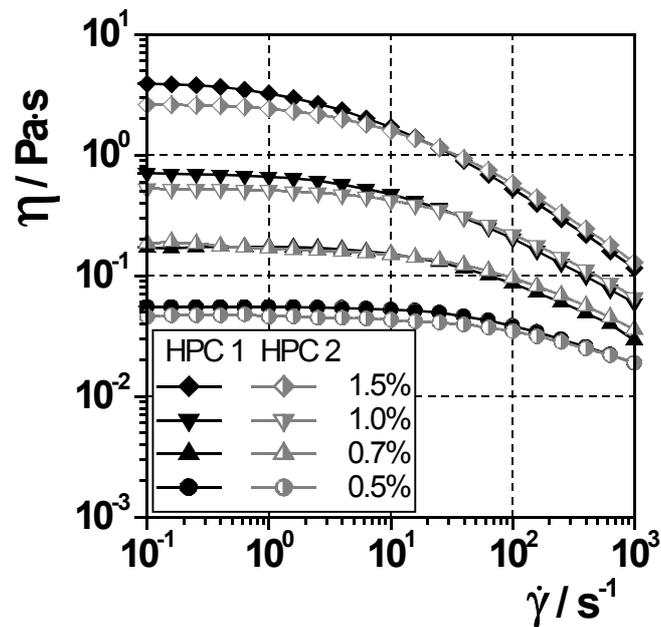


Abb. 56: Vergleich der Scherkurven der beiden HPCs in unterschiedlich konzentrierten Lösungen. Die HPC 1-Lösungen zeigen eine geringfügig höhere Ruhescherviskosität.

Abbildung 57 zeigt für HPC 1-Lösungen das Verhältnis vom viskosen zum elastischen Scherfließen im Vergleich zur Scherkurve. Im Übergangsbereich vom NEWTONSchen zum pseudo-plastischen Fließen setzen Normalspannungskräfte ein. Die 1. Normalspannungsdifferenz überwiegt die Schubspannung mit zunehmender Schergeschwindigkeit. Sie steigt mit zunehmender Konzentration genauso wie die Schubspannung. Im hohen Schergeschwindigkeitsbereich ist die Steigung der N_1 -Kurven etwa 0.5 und geringfügig größer als die der Schubspannung.

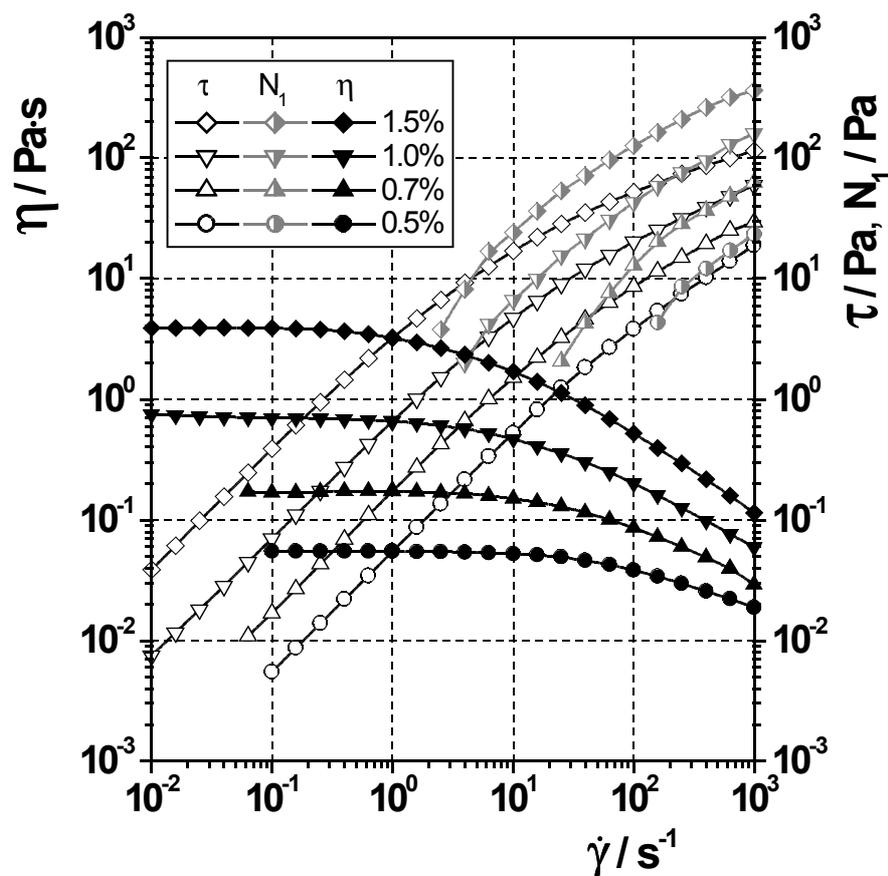


Abb. 57: Vergleich der 1. Normalspannungsdifferenz mit der Schubspannung für verschiedene HPC 1-Lösungen. Außerdem sind die entsprechenden Scherviskositäten aufgetragen. Im Übergangsbereich zwischen NEWTONSchem Fließen und pseudo-plastischem Fließen kommt es zu meßbaren Normalspannungsdifferenzen. Im pseudo-plastischen Bereich sind diese größer als die entsprechenden Schubspannungen.

Der Vergleich von N_1 der beiden HPCs zeigt ein den Schercurven vergleichbares Bild (siehe Abbildung 58). Im niedrigen Schergeschwindigkeitsbereich sind die N_1 -Werte der HPC 1 größer, während bei hohen Schergeschwindigkeiten kein Unterschied mehr feststellbar ist. Dieses korreliert mit den Scherviskositätskurven.

Normalspannungskräfte treten im wesentlichen dann auf, wenn die Polymerknäule nicht mehr ausreichend relaxieren können, es also eine entropische Rückstellkraft gibt, die der Scherung entgegenwirkt. Eine Kenngröße dafür, daß die Polymerstrukturen nicht mehr relaxieren können, ist die kritische Schergeschwindigkeit. Die kritische Schergeschwindigkeit ist also eine wesentliche Größe für das Auftreten von Normalspannungskräften (vgl. Abbildung 57). D.h. je niedriger die kritische Schergeschwindigkeit ist, desto niedriger sind tendenziell die Schergeschwindigkeiten, bei denen eine N_1 meßbar ist, und desto größer sind die N_1 -Werte bei einer gegebenen Schergeschwindigkeit.

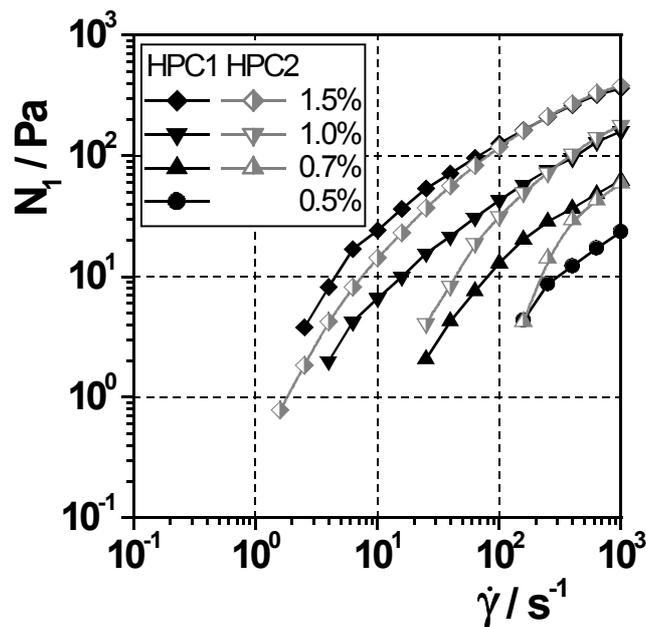


Abb. 58: Vergleich der mechanisch gemessenen 1. Normalspannungsdifferenzen für beide HPCs. HPC 1 zeigt bei kleineren Schergeschwindigkeiten eine größere Elastizität als HPC 2. Die Differenz wird zu kleineren Konzentration hin größer. Für die 0.5 %ige Lösung von HPC 2 konnte in dem Meßbereich keine N_1 gemessen werden.

Aus diesem Grund sind die Kurven für einen Vergleich auf die kritische Schergeschwindigkeit zu normieren (siehe Abbildung 59). Auch in dieser reduzierten Darstellung haben die Lösungen mit höherer Polymerkonzentration höhere N_1 -Werte.

Bei den HPC-Lösungen ist die kritische Konzentration überschritten und die Lösungen liegen als Netzwerklösungen vor. Mit steigender Konzentration nimmt die Segmentdichte und damit die Anzahl der Verschlaufungen zu. Diese Netzwerkpunkte rufen gegenüber den wirkenden Scherkräften eine rückstellende Kraft hervor, die als Normalspannung meßbar ist. Durch die zunehmende Anzahl an Verschlaufungen nehmen die N_1 -Werte dementsprechend mit zunehmender Konzentration zu. Da die Entschlaufung die primäre Ursache der Viskositätsabnahme ist,¹⁷³ nehmen die Verschlaufungen bei höheren Schergeschwindigkeiten im nicht-NEWTONschen Fließbereich stark ab. Mit abnehmender Anzahl an Netzwerkpunkten, d.h. mit zunehmender Schergeschwindigkeit, nimmt der Anteil der Verschlaufungen an der N_1 ab und die Deformation der Knäule tritt in den Vordergrund. Dieser Deformation wirkt das entropische Bestreben zur Rückkehr in das statistische Knäuel entgegen und ruft eine Rückstellkraft senkrecht zur Scherrichtung hervor, die als N_1 meßbar ist.

¹⁷³ Clasen, C.; Kulicke, W.-M. „A convenient way of interpreting steady shear rheo-optical data of semi-dilute polymer solutions“ *Rheologica Acta* 40 (2001) 74-85 ISSN 0035-4511

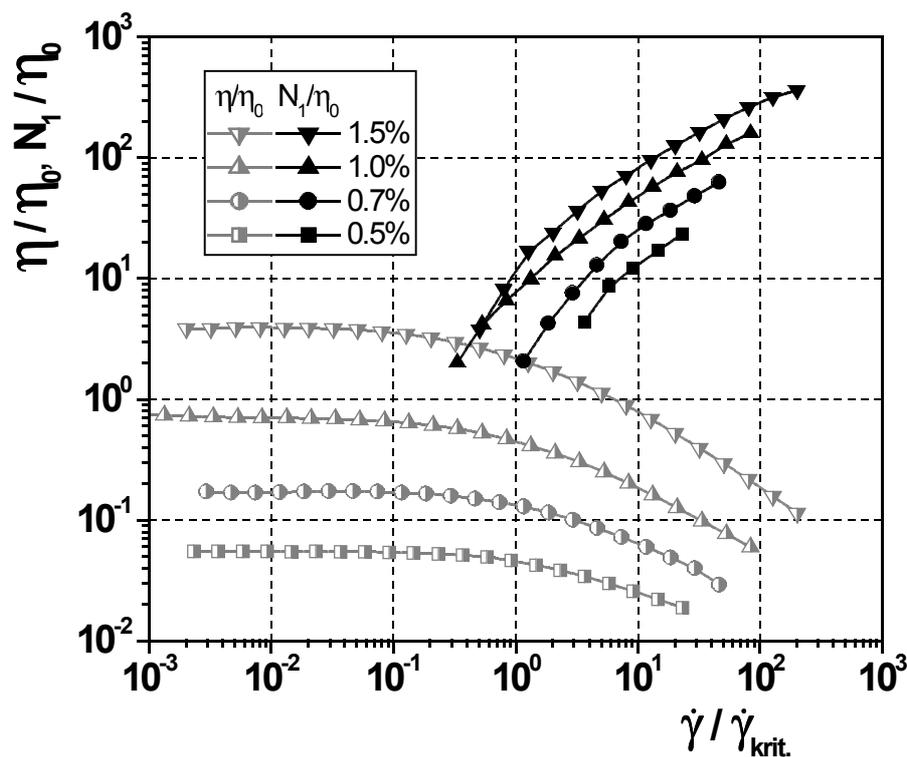


Abb. 59: N_1 und η in Abhängigkeit der reduzierten Schergeschwindigkeit für die HPC 1-Lösungen. Mit steigender Konzentration werden die Werte von N_1 größer. Meßbare N_1 -Werte treten bei Scherviskositäten unterhalb der Ruhescherviskosität auf. Dies ist im Übergangsbereich z.T. schon unterhalb der kritischen Schergeschwindigkeit der Fall.

Entsprechend der mit der Konzentration steigenden Segmentdichte und Anzahl der Verschlaufungen nehmen die N_1 -Werte zu. Um die Normalspannungsdifferenzen von der Konzentration der Polymerknäule unabhängig betrachten zu können, kann man die Werte auf die Ruhescherviskosität normieren (siehe Abbildung 60).

Nach der weiteren Normierung der Viskositäten und 1. Normalspannungsdifferenzen auf die Ruhescherviskositäten ist zu sehen, daß die reduzierten N_1 -Werte umso geringer sind, je steiler der Abfall der reduzierten Viskosität im pseudo-plastischen Bereich ist.

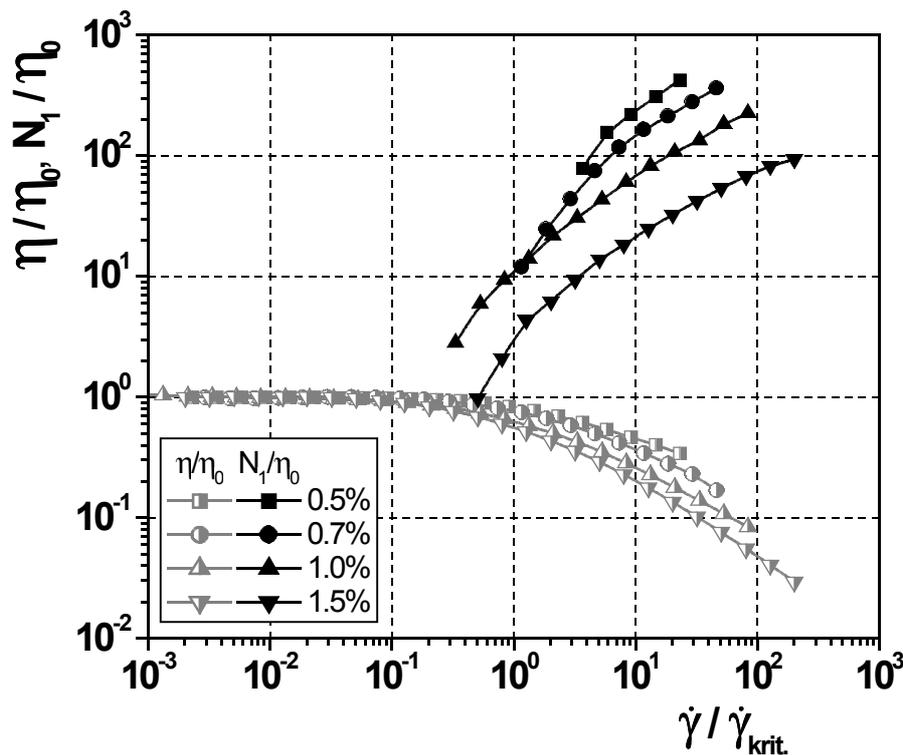


Abb. 60: Reduzierte 1. Normalspannungsdifferenzen und reduzierte Scherviskositäten in Abhängigkeit der reduzierten Schergeschwindigkeit für die HPC 1-Lösungen. Mit steigender Konzentration ist der Viskositätsabfall im strukturviskosen Bereich stärker. Daraus resultieren geringere elastische Eigenschaften.

Der Vergleich der Scher- und Schwingungviskositäten nach COX-MERZ ergibt keinen Unterschied in den Werten, es ist keine Überstruktur detektierbar (in Abbildung 61 an Hand von HPC 2-Lösungen gezeigt).

Aus den Speicher- und Verlustmodulen wird solartiges Verhalten deutlich (siehe Abbildung 62). Im niedrigen Kreisfrequenzbereich werden die maximalen Steigungen von 2 für G' bzw. 1 für G'' erreicht. Mit zunehmender Kreisfrequenz werden die Steigungen flacher. Desweiteren nehmen die Werte von G' und G'' mit zunehmender Konzentration zu und die Steigungen der Kurven werden geringer. Dies ist auf eine zunehmende Netzwerkausbildung zurückzuführen. Im gesamten zugänglichen Meßbereich überwiegt der Verlustmodul als viskose Komponente. Lediglich für die 1.5 %ige HPC 2-Lösung wird bei $50 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ der Cross-Over erreicht.

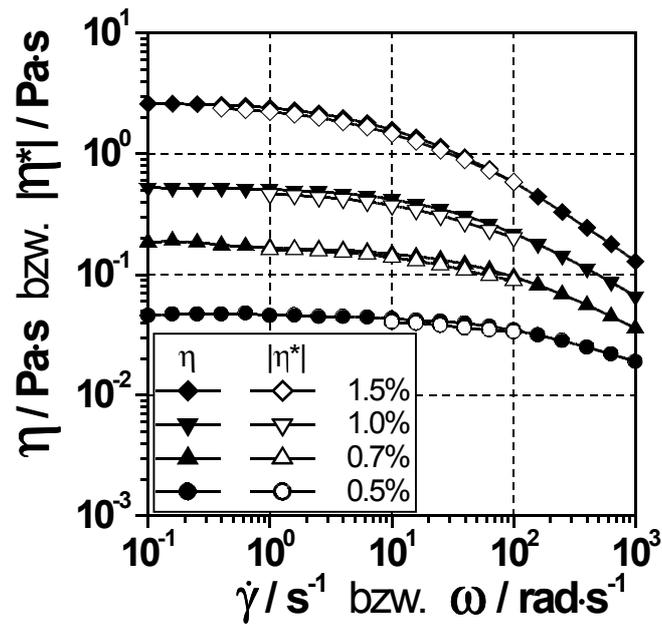


Abb. 61: Vergleich der Scherviskositäten mit dem Betrag der komplexen Schwingungsviskositäten von HPC 2-Lösungen nach COX-MERZ. Es sind keine Überstrukturen erkennbar.

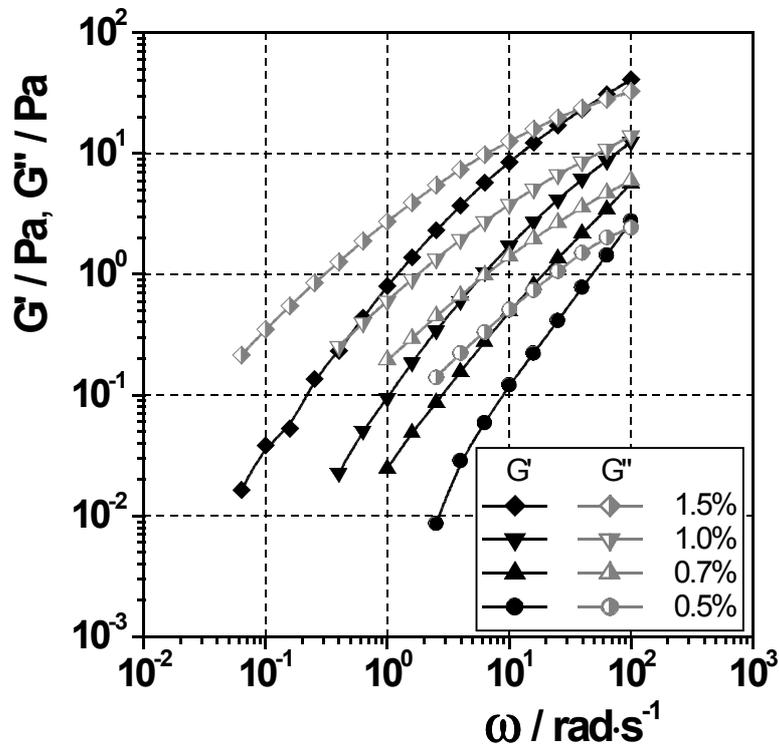


Abb. 62: Speichermodul G' und Verlustmodul G'' der HPC 1-Lösungen. Die Verlustmodule überwiegen, und die Lösungen zeigen weitgehend ein viskoses, solartiges Verhalten.

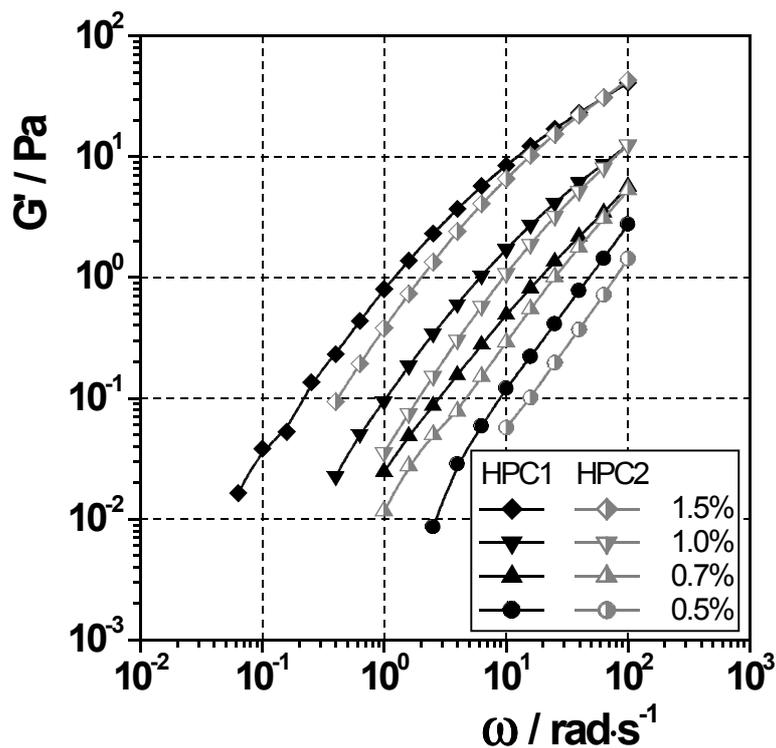


Abb. 63: Vergleich der Speichermodule von Lösungen der beiden HPCs. Die HPC 1-Lösungen zeigen bei niedrigen Kreisfrequenzen geringfügig höhere Speichermodule. Zu höheren Kreisfrequenzen hin verschwinden die Unterschiede in der elastischen Komponente.

Der Vergleich der Speichermodule der beiden HPC ergibt ein ähnliches Bild wie bei den N_1 (Abbildung 63). Bei niedrigen Frequenzen liegen die Werte für die HPC 1-Lösungen oberhalb derer der HPC 2-Lösungen. Bei hohen Frequenzen werden für beide HPC jedoch gleiche Werte erreicht.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die HPC 1-Lösungen ein etwas elastischeres Verhalten zeigen als die HPC 2-Lösungen. Dies ist auf die Unterschiede in den molekularen Parametern zurückzuführen (vgl. Kapitel 6).

7.1.2 Mechanische Dehnströmungsmessungen

Lösungen der HPC 2 wurden zusätzlich in der porösen Meßstrecke untersucht. Abbildung 64 stellt das Ergebnis dar, unter Verwendung der Lösungsviskosität in Gleichung 115 und 116 (Seite 62). Die Widerstandsbeiwerte fallen mit steigender Konzentration leicht ab. Mit Beginn des turbulenten Bereiches steigen sie jedoch wieder an. Desweiteren steigen die jeweiligen Werte leicht mit der Konzentration und liegen alle über denen des reinen Lösungsmittels.

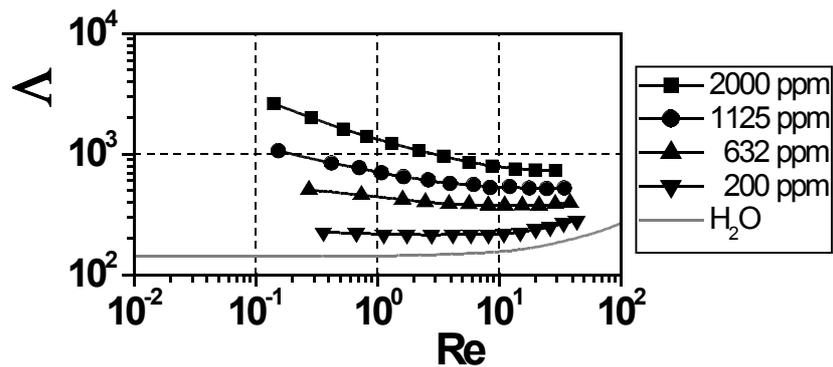


Abb. 64: Mittels der Lösungsmittelviskosität errechnete Widerstandsbeiwerte in Abhängigkeit der entsprechenden REYNOLDS-Zahlen für HPC 2-Lösungen. Zum Vergleich ist außerdem die Kurve von Wasser als idealem Fluid eingezeichnet. Der Widerstandsbeiwert steigt mit steigender Konzentration, fällt jedoch jeweils zu größeren REYNOLDS-Zahlen hin ab. Mit Beginn des turbulenten Bereiches steigen die Widerstandsbeiwerte wieder an.

Errechnet man die scheinbaren Viskositäten mittels der DARCY-Gleichung und vergleicht diese mit den zugänglichen Scherviskositäten, ergibt sich das in Abbildung 65 gezeigte Bild. Dadurch, daß es sich bei dem Durchströmen des porösen Mediums nicht um ein reines Scherfließen handelt, sondern vor allem um eine Dehnströmung, liegen die Werte der scheinbaren Viskositäten entsprechend höher. Der für eine uniaxiale Dehnströmung zu erwartende Unterschied (vgl. Abbildung 25, Seite 57) von einem Faktor 3 wird jedoch nicht erreicht, da es sich bei der Strömung im porösen Medium um eine Überlagerung von Dehnung und Scherung handelt.

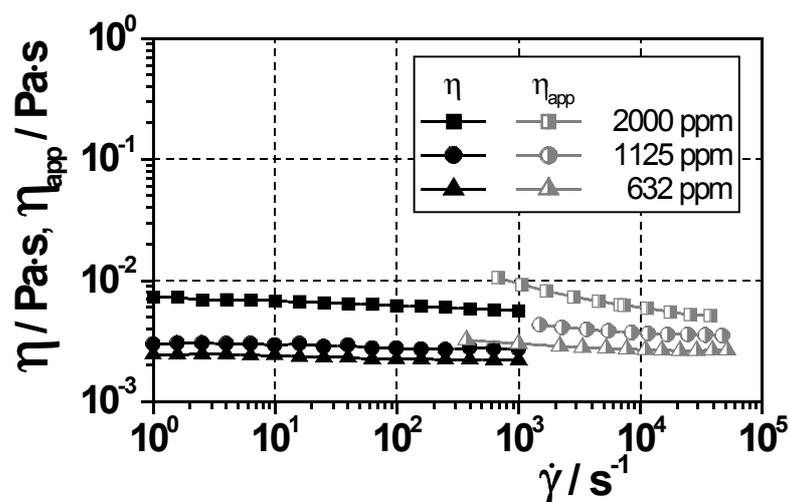


Abb. 65: Vergleich der gemessenen Scherviskositäten η der HPC 2-Lösungen mit den aus den Daten der porösen Meßstrecke errechneten scheinbaren Viskositäten η_{app} . Die Werte der scheinbaren Viskositäten liegen jeweils höher, was auf die Dehnströmungsanteile in der porösen Meßstrecke zurückzuführen ist.

Errechnet man die in der porösen Meßstrecke auftretenden Schergeschwindigkeiten nach Gleichung 121 (Seite 64) und setzt die dazugehörige Scherviskosität zur Berechnung von Λ und Re ein, erhält man die in Abbildung 66 gezeigten Kurven.

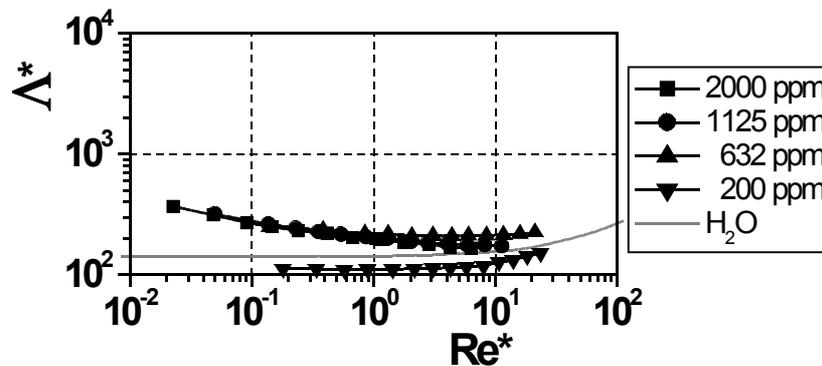


Abb. 66: Korrigierte Widerstandsbeiwerte der HPC 2-Lösungen. Nach Verwenden der schergeschwindigkeitsabhängigen Scherviskosität bei der Berechnung zeigen die Lösungen nahezu ideales Verhalten.

In diesem Fall liegen die Kurven aufeinander und oberhalb der Kurve des reinen Lösungsmittel, d.h. die Lösungen zeigen dasselbe viskoelastische Verhalten. Lediglich die Kurve der 200 ppm Lösung liegt darunter. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die kritische Konzentration noch nicht überschritten ist. Andererseits liegt die Kurve unterhalb der des Lösungsmittels, was zum einen auf die modellhafte Errechnung und zum anderen auf das Phänomen des sogenannten „scheinbaren Wandgleitens“¹⁷⁴ zurückzuführen ist.

Insgesamt zeigen die HPC-Lösungen, im Gegensatz zu den PAAm-Lösungen, kein ausgeprägtes elastisches Verhalten in der Dehnströmung.

7.1.3 Rheooptische Messungen

Zusätzlich zu den mechanischen Messungen wurde die HPC 2 rheooptischen Messungen unterzogen. Dies geschah zum einem, um eine Erweiterung des N_1 -Meßbereiches zu kleineren Werten hin zu ermöglichen und zum anderen, um die HPC in der reinen Dehnströmung einer rheooptischen Vier-Rollenmühle zu untersuchen.

¹⁷⁴ Cohen, Y. „Apparent Slip Flow of Polymer Solutions“ Journal of Rheol. 29/1 (1985) 67-102

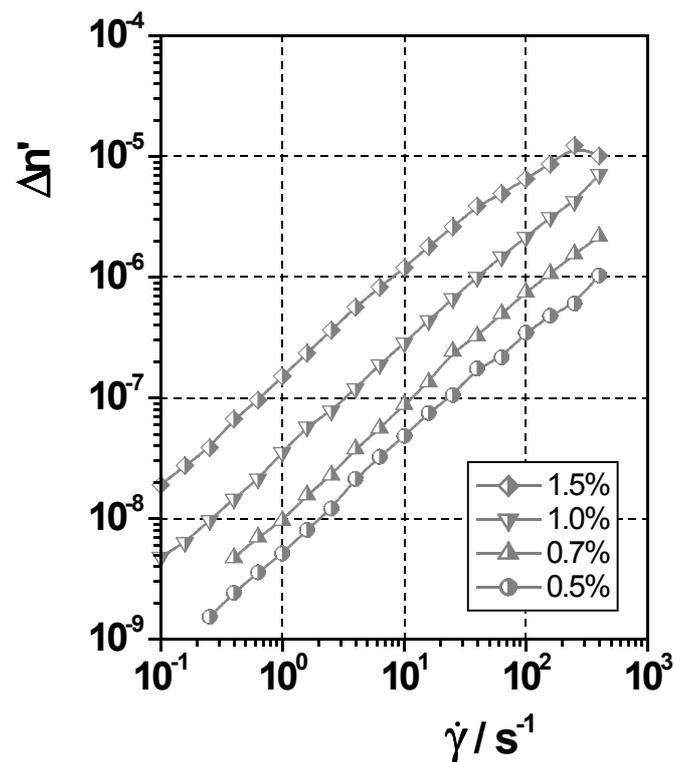


Abb. 67: Gemessene Strömungsdoppelbrechungen der HPC 2-Lösungen. Bei der 1.5 %igen Lösung tritt oberhalb einer Schergeschwindigkeit von $200 s^{-1}$ der Over-Order-Effekt ein, weshalb die gemessenen Doppelbrechungswerte wieder absinken.

Die untersuchten HPC 2-Lösungen haben eine Steigung der Doppelbrechung von 1 (Abbildung 67). Lediglich die 1.5 %ige Lösung zeigt mit zunehmendem pseudo-plastischen Fließen eine Steigung von etwas weniger als 1. Mit zunehmender Konzentration sind die Werte für die Doppelbrechung größer. Dies ist auf die zunehmenden Verhakungen zurückzuführen, die durch zusätzliche Zugkräfte bewirken, daß mehr Polymersegmente in die gleiche Richtung ausgerichtet werden. Dies zeigt sich in dem Anstieg der Doppelbrechung, die ein Maß für die Verteilungsbreite der Ausrichtungen der Kettensegmente im Scherfeld ist. Außerdem steigt die Segmentdichte der Polymerketten, so daß die doppelbrechenden Eigenschaften der Lösung unter Scherung zusätzlich zunehmen.

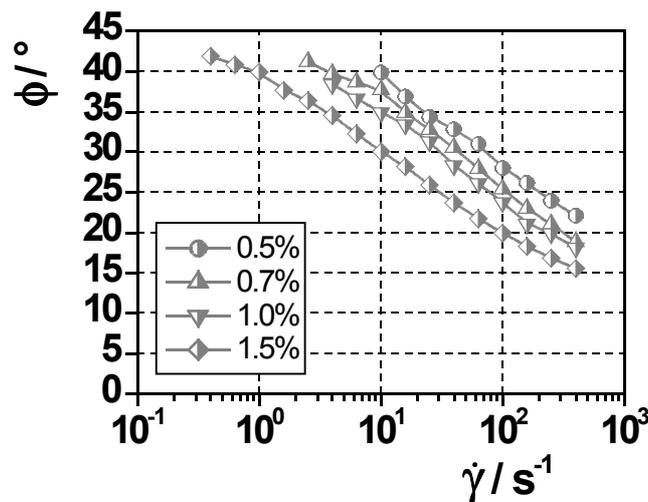


Abb. 68: Mittlerer Orientierungswinkel der Polymersegmente der HPC 2-Lösungen zur Scherrichtung in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit. Mit zunehmender Konzentration werden die Polymere bei gleicher Schergeschwindigkeit stärker in Scherrichtung ausgerichtet.

Die Orientierung der Polymersegmente in Scherrichtung zeigt Abbildung 68. Die Lösungen zeigen eine langsame Ausrichtung der Polymersegmente im Scherfeld bei zunehmender Schergeschwindigkeit. Bei niedrigen Schergeschwindigkeiten liegen die Polymersegmente zunächst ungeordnet in einem statistischen Knäuel vor (Orientierungswinkel 45°). Mit zunehmender Schergeschwindigkeit werden sie im Scherfeld ausgerichtet (abnehmender Orientierungswinkel), erreichen im zugänglichen Meßbereich jedoch keine vollständige Orientierung (0°) zum Scherfeld. Durch die zunehmende Segmentdichte bei steigender Konzentration nehmen die Verschlaufungen zu. Diese bewirken den Eintrag höherer Zugkräfte auf die einzelnen Polymerkettenabschnitte, so daß bei gleicher Schergeschwindigkeit eine stärkere Orientierung (kleinerer Orientierungswinkel) erzielt wird.

Dichroismus konnte für keine der Lösungen detektiert werden.

Die Berechnung des spannungsoptischen Koeffizienten nach Gleichung 70 (Seite 46) ergab für die untersuchte HPC 2 einen Wert von $C = 3.45 \cdot 10^{-8}$, ein Wert der mehr als 10-fach so groß wie der von PAAM ist. Dieser vergleichsweise hohe Wert verdeutlicht die hohen doppelbrechenden Eigenschaften der HPC.

Bei Kenntnis des spannungsoptischen Koeffizienten lassen sich rheooptische Messungen nutzen, um mittels Gleichung 70 die 1. Normalspannungsdifferenz zu berechnen. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den mechanisch bestimmten N_1 -Werten zeigt Abbildung 69.

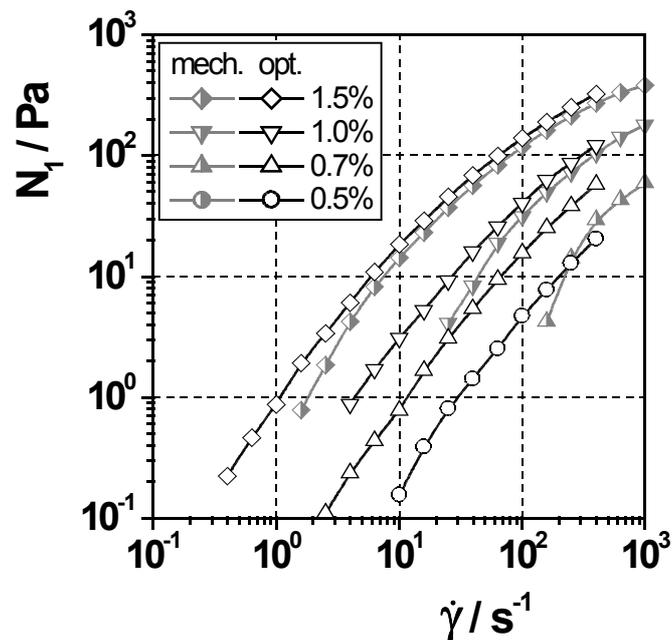


Abb. 69: Vergleich der mechanisch gemessenen 1. Normalspannungsdifferenzen mit den mittels des spannungsoptischen Koeffizienten berechneten 1. Normalspannungsdifferenzen. Die rheooptischen Messungen ermöglichen die Erweiterung des Meßbereiches zu kleineren Normalspannungsdifferenzwerten.

Man sieht, daß die rheooptischen Messungen den Meßbereich für die 1. Normalspannungsdifferenz zu kleineren Werten und Schergeschwindigkeiten hin erweitert. Es wird die maximale Steigung der N_1 von 2 erreicht. Die geringe Abweichung der mechanisch und der rheooptisch bestimmten N_1 -Werte ist auf die Ungenauigkeit der mechanischen Bestimmung der Werte und den Fehler des Orientierungswinkels bei kleinen Doppelbrechungswerten zurückzuführen.

Es wird eine Übereinstimmung zwischen den mechanischen und optischen Werten erreicht, die der des idealen Systems Poly(styrol) in Toluol vergleichbar ist.¹⁷⁵

Zusätzlich zum Scherexperiment läßt sich die Doppelbrechung auch im Dehnexperiment bestimmen. Dies ermöglicht dann das Errechnen einer Dehnviskosität bei niedrig viskosen Polymerlösungen. Dazu wurde eine Vier-Rollenmühle an Stelle der COUETTE-Geometrie in die rheooptische Meßapparatur eingebaut und die Doppelbrechung im Stagnationspunkt bestimmt.

In Abbildung 70 sind die bestimmten Doppelbrechungswerte im Vergleich zu denen aus dem Scherexperiment dargestellt. Die Werte der Doppelbrechung aus dem Dehnungsexperiment liegen alle oberhalb der entsprechenden Werte aus dem Scherexperiment. Durch die stark doppelbrechenden

¹⁷⁵ Kix, M. „Rheo-mechanische und rheo-optische Eigenschaften viskoelastischer PMMA/PS-Lösungen“ Shaker Verlag (1998) ISBN 3-8265-4597-4

Eigenschaften der HPC-Lösungen kommt es sowohl in der Dehnung als auch in der Scherung z.T. zum Over-Order-Effekt, so daß die meßbaren $\Delta n'$ -Werte wieder absinken.

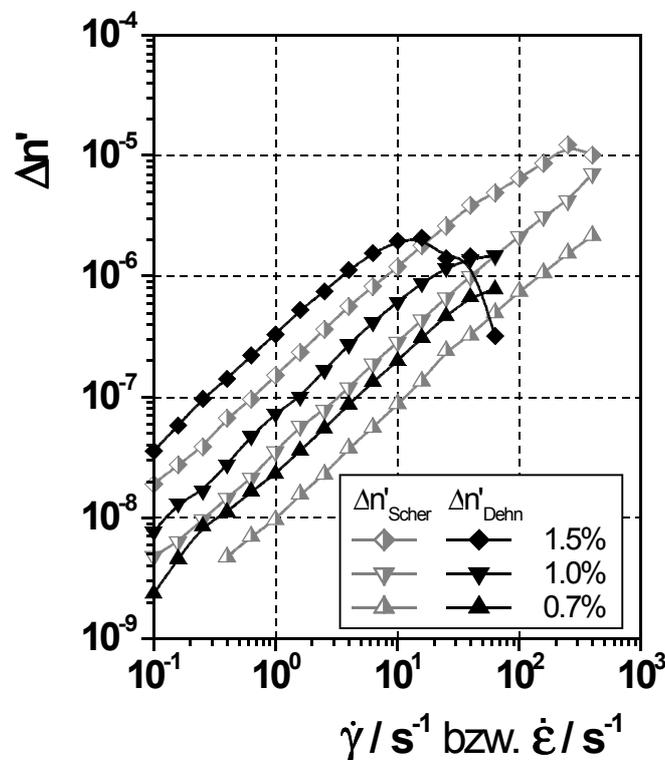


Abb. 70: Vergleich der in der Scherströmung und in der Dehnströmung bestimmten Doppelbrechungen von HPC 2-Lösungen. Aufgrund der längeren Pfadlänge der Vier-Rollengeometrie setzt der Over-Order-Effekt bei den Dehnungsdoppelbrechungswerten schon bei kleineren Werten ein. Bei der Schermessung ist hingegen nur bei der 1.5 %igen Lösung ein Over-Order-Effekt zu beobachten.

Mittels des aus den rheooptischen Scherversuchen bestimmten spannungsoptischen Koeffizienten lassen sich die in Abbildung 71 dargestellten Dehnviskositäten berechnen. Durch den Over-Order-Effekt scheinen die Viskositätswerte bei hohen Dehnraten stärker abzusinken. In diesem Bereich können für die Dehnviskosität keine gültigen Werte mehr berechnet werden. Die Werte wurden der Vollständigkeit halber jedoch mit dargestellt.

Der Vergleich mit den Ruhescherviskositäten ergibt um den Faktor 4 höhere Werte. Dies entspricht dem nach dem TROUTON-Verhältnis für planare Dehnströmungen zu erwartenden Wert.

Somit zeigen auch die rheooptischen Messungen ein elastisches Verhalten, das jedoch nicht außergewöhnlich ist.

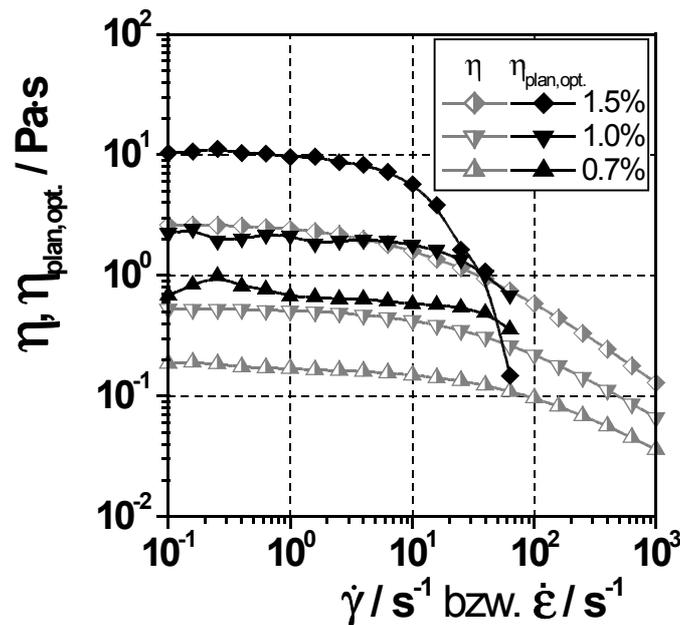


Abb. 71: Vergleich der rheomechanisch bestimmten Scherviskositäten der HPC 2-Lösungen mit den entsprechenden rheooptisch bestimmten, planaren Dehnviskositäten. Das starke abknicken der Dehnviskosität bei der 1.5 %igen Lösung ist auf den Over-Order-Effekt zurückzuführen. Im übrigen Bereich sind die Dehnviskositäten der Lösungen 4-mal so groß wie die entsprechenden Scherviskositäten. Die Schwankungen in der Dehnviskosität bei kleinen Dehnraten sind auf zunehmendes Rauschen bei der Bestimmung kleiner Doppelbrechungswerte zurückzuführen (vgl. Abbildung 70).

7.2 Poly(acrylamid) und Poly(acrylamid-co-acrylat)

In einer Voruntersuchung wurde der Einfluß der NaNO_3 -Konzentration im Bereich von 0.01 bis $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ auf die Scherviskositäten der Polymerlösungen untersucht. Dabei zeigte sich, daß diese beim PAAM 1 keinen Einfluß hat. Beim PAAM 2 hat diese jedoch unterhalb einer Konzentration von $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 einen wesentlichen Einfluß.

Als Standardlösungsmittel wurde für die PAAM 1-Lösungen daher eine Mischung aus einer wässrigen $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 -Lösung mit 200 ppm NaN_3 (das gängige Standardlösungsmittel in der Lichtstreuung für wässrige Lösungen) und 2% Isopropanol zur Stabilisierung gewählt.

Für die PAAM 2-Lösungen wurden statt dessen Lösungen mit $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 verwendet. Um zusätzlich eine Variation der Knäuelaufweitung zu erzielen, wurden außerdem Vergleichsmessungen in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 durchgeführt.

7.2.1 Rheomechanische Scherung und Oszillation

Die Viskositätsergiebigkeit steigt mit zunehmender Aufweitung der Polymerknäule. Dies wird an Hand von Abbildung 72 deutlich. Hier sind die Scherkurven verschieden konzentrierter PAAm 2-Lösungen bei unterschiedlichem Salzgehalt dargestellt. Der Polyelektrolyt PAAm 2 hat in der Lösung mit der niedrigeren Salzkonzentration eine aufgeweitete Knäuelstruktur, da sich die ioni-schen Gruppen gegenseitig abstoßen. In der Lösung mit dem hohen Salzgehalt kommt es durch die in der Lösung in hoher Konzentration vorhandenen kleinen und mobilen Gegenionen zur weitgehenden Aufhebung der Ionogenität, so daß das Polymerknäuel kompakter ist.

Mit zunehmender Knäuelaufweitung steigt somit die Viskositätsergiebigkeit, also die auf die Konzentration bezogene, erreichbare Ruhescherviskosität.

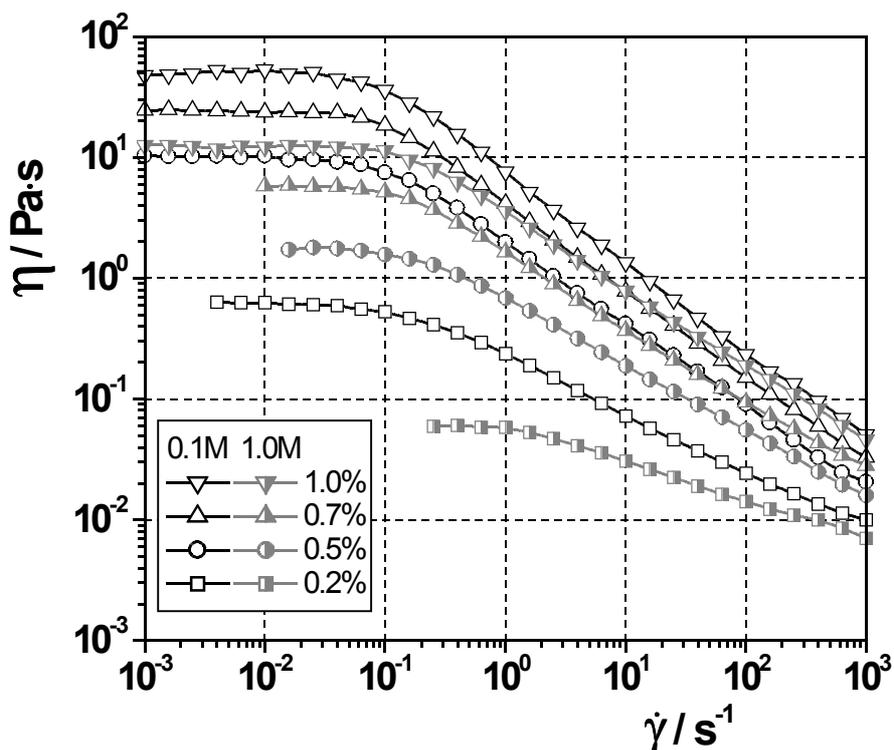


Abb. 72: Vergleich der Scherviskosität von PAAm 2-Lösungen mit unterschiedlichem Salzgehalt ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3). Durch die Knäuelaufweitung bei den $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ -Salzlösungen steigen die Ruhescherviskositäten und der Übergang zum pseudo-plastischen Fließen verschiebt sich zu kleineren Schergeschwindigkeiten.

Zusätzlich zum Anstieg der Viskosität verschiebt sich der Übergang vom NEWTONSchen zum nicht-NEWTONSchen oder pseudoplastischen Fließen, also die kritische Schergeschwindigkeit, mit steigen-

der Konzentration und Knäuelaufweitung zu kleineren Schergeschwindigkeiten hin. Dies kommt daher, daß die Anzahl der Verschlaufungen zunimmt, was zu längeren Relaxationszeiten führt. Der reziproke Werte der längsten Relaxationszeit ist die kritische Schergeschwindigkeit, so daß diese kleiner wird, wenn die Relaxationszeiten steigen.

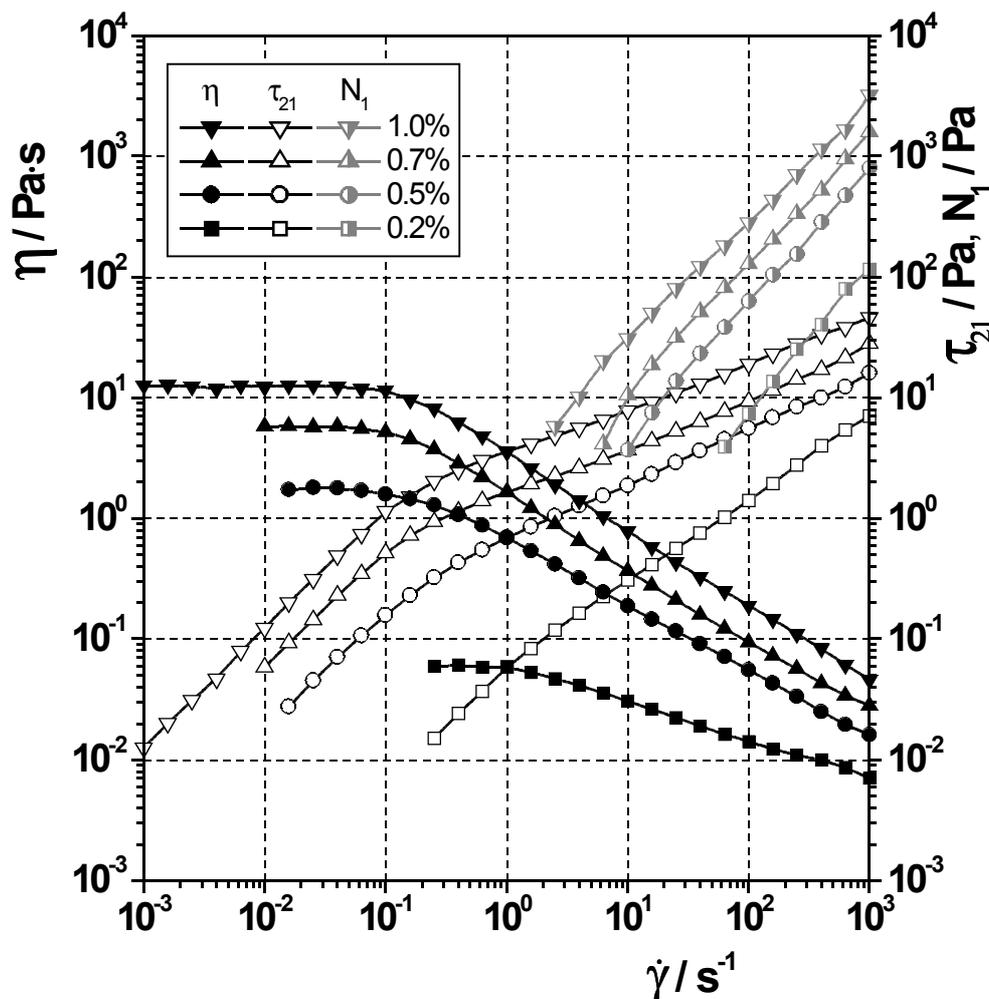


Abb. 73: Gegenüberstellung der Scherviskosität, der Schubspannung und der 1. Normalspannungsdifferenz für verschiedene PAAm 2-Lösungen mit $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Entsprechend des Anstiegs der Ruhescherviskosität steigen die Werte von N_1 . Mit dem Rheometer meßbare Normalspannungsdifferenzen lassen sich erst im Bereich des pseudo-plastischen Fließens feststellen. Dann überwiegen die elastischen Eigenschaften in Form der N_1 die viskosen Eigenschaften in Form der τ_{21} .

Abbildung 73 zeigt den Vergleich der viskosen und elastischen Eigenschaften beim Scherfließen von PAAm 2-Lösungen mit $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Mit dem Rheometer mechanisch meßbare 1. Normalspannungsdifferenzen N_1 treten erst oberhalb der kritischen Schergeschwindigkeit im pseudo-plastischen Fließbereich auf. Sie überwiegen dann die viskosen Eigenschaften in Form der Schub-

spannung τ_{21} . Mit zunehmender Konzentration steigen die N_1 -Werte entsprechend der zunehmenden Segmentdichte. Bei Variation der Lösungsmittelviskosität und der Knäuelaufweitung wurde von KLEIN und KULICKE ebenfalls gefunden, daß die N_1 -Werte umso eher eintreten und größer sind, je kleiner die kritische Schergeschwindigkeit und je höher die Viskosität ist.¹⁷⁶

Im Vergleich zu den HPC-Lösungen liefern die PAAM 2-Lösungen in $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$ größere Werte für die 1. Normalspannungsdifferenz. Diese setzen bei den HPC-Lösungen im Verhältnis zur kritischen Schergeschwindigkeit jedoch eher ein. Im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten haben die N_1 -Kurven der PAAM 2-Lösungen im Gegensatz zu den HPC-Lösungen eine Steigung, die erheblich größer ist als die der Schubspannungskurven und etwa 1 beträgt.

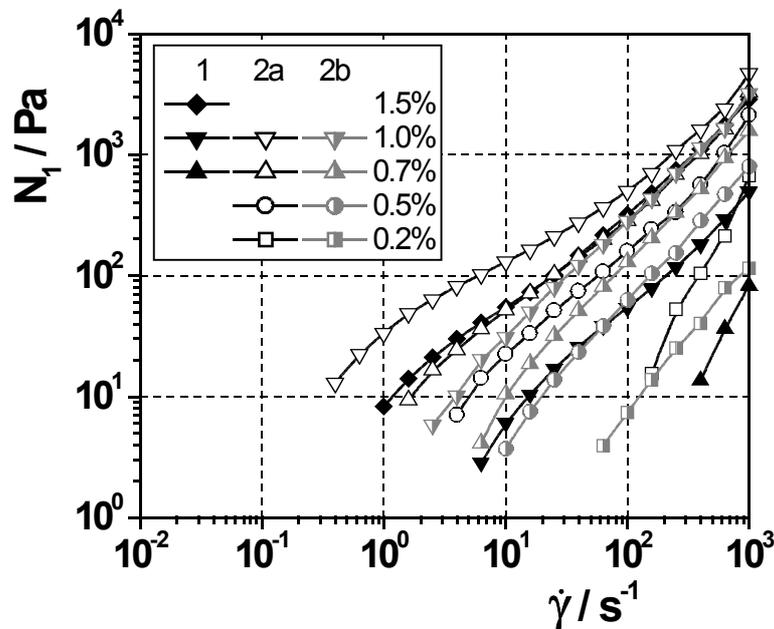


Abb. 74: Vergleich der 1. Normalspannungsdifferenzen der PAAM-Lösungen in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit. 1: PAAM 1-Lösungen mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$, 2a: PAAM 2-Lösungen mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$, 2b: PAAM 2-Lösungen mit $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Mit steigender Konzentration steigen die N_1 -Werte. Die Werte steigen bei konstanter Konzentration in der Reihenfolge $1 < 2b < 2a$.

Der Vergleich der 1. Normalspannungsdifferenzen der verschiedenen PAAM-Lösungen ist in Abbildung 74 dargestellt. Die N_1 -Werte steigen jeweils mit steigender Konzentration an. Allerdings werden die Unterschiede in den Werten zu größeren Schergeschwindigkeiten hin geringer. Je aufgeweiteter die Polymerknäuelstruktur ist, desto größer scheinen die elastischen Eigenschaften zu sein.

¹⁷⁶ Klein, J.; Kulicke, W.-M. „Rheologische Untersuchungen zur Struktur hochmolekularer Polyacrylamide in wässrigen und nicht-wässrigen Lösungen - Teil 2: Normalspannungs- und Temperaturabhängigkeits-Phänomene“ Rheol. Acta 15 (1976) 568-576

Dies ist eine Folge der Veränderung der Scherkurve bei Änderung der Knäuelstruktur. Wie bereits erwähnt, verschiebt sich die kritische Schergeschwindigkeit mit zunehmender Knäuelaufweitung zu kleineren Werten (vgl. Abbildung 72). Da die kritische Schergeschwindigkeit, wie auch bei den HPCs, eine wesentliche Größe für das Auftreten von Normalspannungskräften ist (vgl. Abbildung 73), sind auch hier die Kurven für einen Vergleich auf die kritische Schergeschwindigkeit zu normieren (siehe Abbildung 75). Bei niedrigeren reduzierten Schergeschwindigkeiten zeigen die PAAm 2-Lösungen mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$, die eine aufgeweitete Knäuelstruktur haben, höhere N_1 -Werte. Zu höheren reduzierten Schergeschwindigkeiten hin verschwindet diese Differenz.

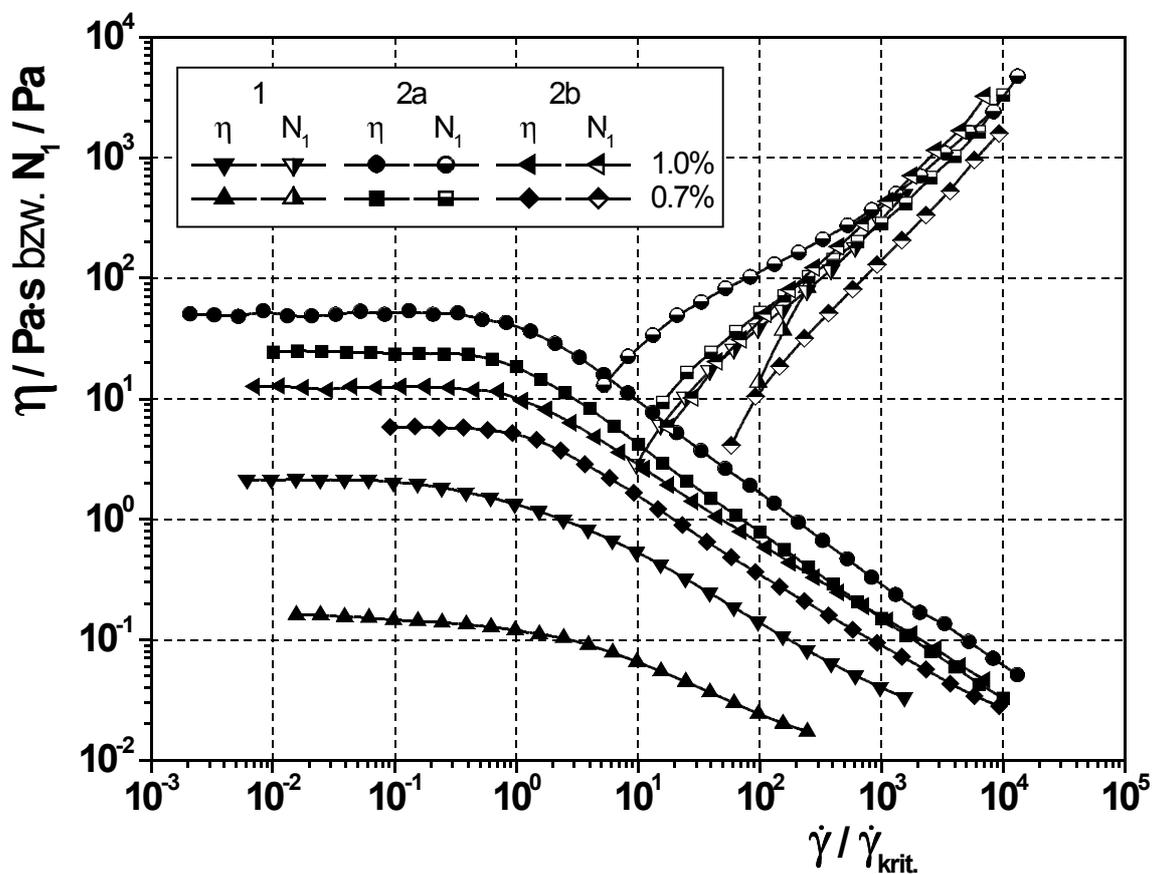


Abb. 75: Vergleich der 1. Normalspannungsdifferenzen der PAAm-Lösungen in Abhängigkeit der reduzierten Schergeschwindigkeit am Beispiel der 0.7 %igen und 1.0 %igen Lösungen. 1: PAAm 1-Lösungen mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$, 2a: PAAm 2-Lösungen mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$, 2b: PAAm 2-Lösungen mit $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Mit steigender Konzentration steigen die N_1 -Werte. Bei niedrigeren reduzierten Schergeschwindigkeiten zeigen die PAAm 2-Lösungen mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$, die eine aufgeweitete Knäuelstruktur haben, höhere N_1 -Werte. Zu höheren reduzierten Schergeschwindigkeiten hin verschwindet diese Differenz.

Bei den Polymerlösungen ist die kritische Konzentration überschritten und die Lösungen liegen als Netzwerklösungen vor. Bei den PAAm 2-Lösungen mit niedrigerer Salzkonzentration liegen aufgrund der aufgeweiteteren Knäuelstruktur mehr Verschlaufungen vor. Dies macht sich unter anderem in höheren Werten für den Speichermodul bemerkbar (siehe Abbildung , Seite). Durch die höhere Anzahl an Verschlaufungen nehmen die N_1 -Werte, wie bei den HPCs, mit zunehmender Konzentration und Knäuelaufweitung zu.

Um die Normalspannungsdifferenzen von der Größe und der Konzentration der Polymerknäule unabhängig betrachten zu können, sind die Werte erneut auf die Ruhescherviskosität zu normieren (siehe Abbildung 76).

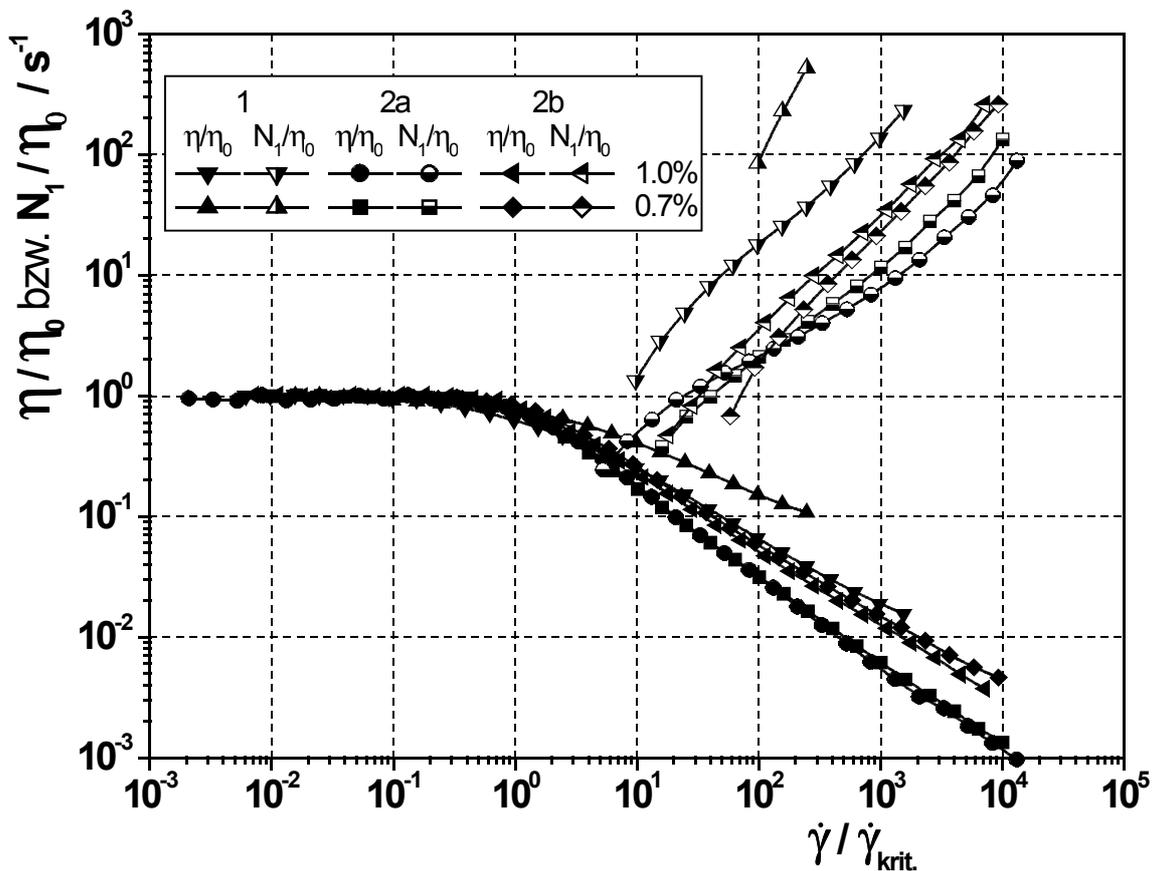


Abb. 76: Vergleich der reduzierten 1. Normalspannungsdifferenzen und reduzierten Viskositäten der PAAm-Lösungen in Abhängigkeit der reduzierten Schergeschwindigkeit am Beispiel der 0.7 %igen und 1.0 %igen Lösungen. 1: PAAm 1-Lösungen mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$, 2a: PAAm 2-Lösungen mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$, 2b: PAAm 2-Lösungen mit $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Je größer der Abfall der reduzierten Viskosität im pseudo-plastischen Bereich ist, desto geringer sind die reduzierten N_1 -Werte (geringe Abweichungen ergeben sich durch die Fehlerfortplanzung bei den Normierungen).

Nach dieser Normierung ist zu sehen, daß die reduzierten N_1 -Werte umso größer sind, je flacher der Abfall der reduzierten Viskosität im pseudo-plastischen Bereich ist. Dieser Abfall ist bei einer kompakteren Knäuelstruktur geringer als bei einer aufgeweiteteren. Entsprechende Kurvenverläufe beobachteten KLEIN und KULICKE für PAAm in Wasser und Ethylenglykol.^{177,178}

Zusammenfassend gilt, daß eine Polymerlösung unter Scherung umso elastischer ist (mit der reduzierten 1. Normalspannungsdifferenz als Maß der Elastizität), je kompakter die Knäuelstruktur vorliegt.

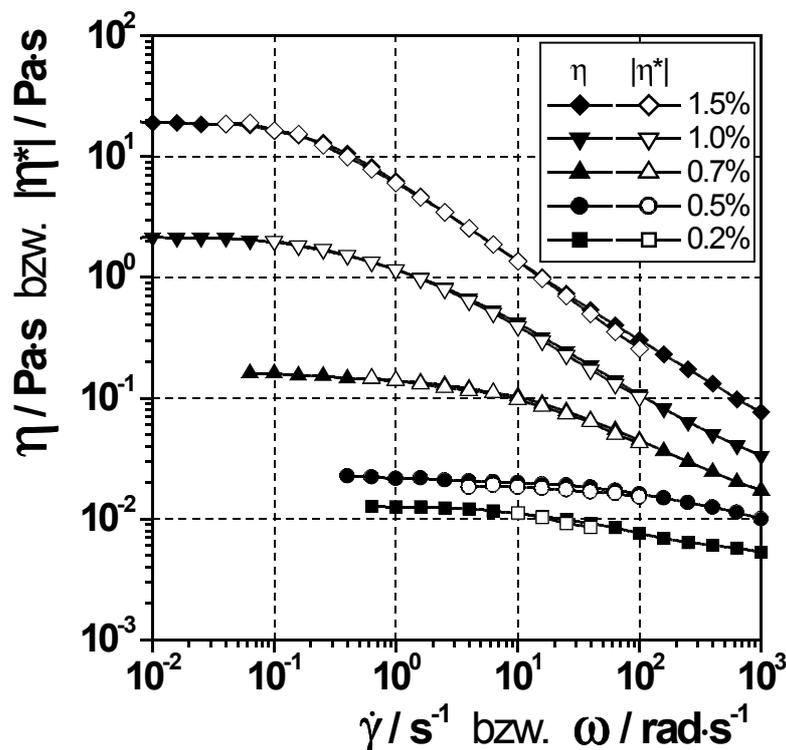


Abb. 77: Vergleich der Scherviskositäten und der Beträge der komplexen Schwingungsviskositäten der PAAm 1-Lösungen. Die Werte stimmen überein. Es sind keine Überstrukturen erkennbar.

Der Vergleich der Scherviskositäten mit den entsprechenden Beträgen der komplexen Schwingungsviskositäten ergibt übereinstimmende Werte (am Beispiel von PAAm 1 in Abbildung 77 gezeigt). Dies zeigt nach COX-MERZ an, daß es nicht zur Ausbildung von Überstrukturen in den Polymerlösungen kommt.

¹⁷⁷ Klein, J.; Kulicke, W.-M. „Rheologische Untersuchungen zur Struktur hochmolekularer Polyacrylamide in wässrigen und nicht-wässrigen Lösungen - Teil 1: Fließkurven mäßig konzentrierter Lösungen“ Rheol. Acta 15 (1976) 558-567

¹⁷⁸ Klein, J.; Kulicke, W.-M. „Rheologische Untersuchungen zur Struktur hochmolekularer Polyacrylamide in wässrigen und nicht-wässrigen Lösungen - Teil 2: Normalspannungs- und Temperaturabhängigkeits-Phänomene“ Rheol. Acta 15 (1976) 568-576

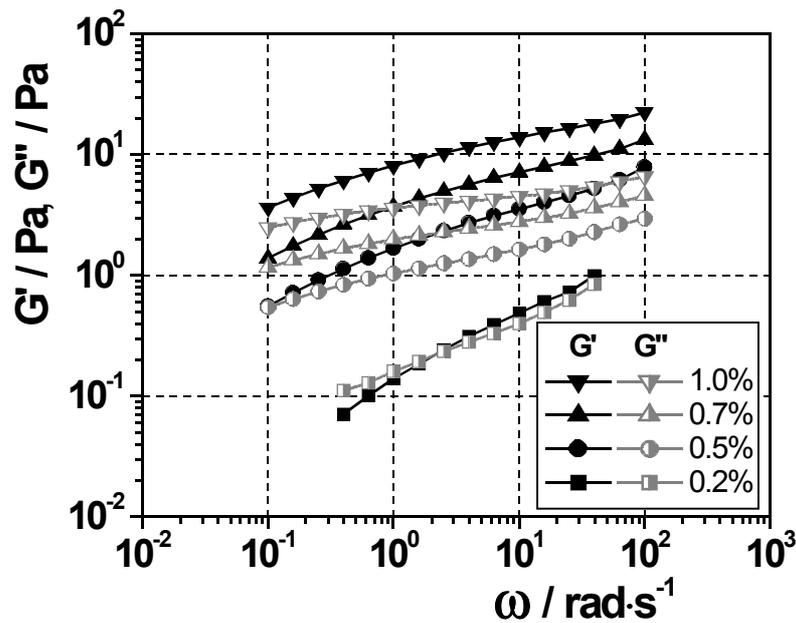


Abb. 78: Vergleich der Speicher- und Verlustmodule von PAAm 2-Lösungen mit $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Mit zunehmender Konzentration werden die Steigungen der Kurven kleiner, der Cross-Over verschiebt sich zu kleineren Kreisfrequenzen hin und die Werte der Module werden größer. Mit steigender Konzentration überwiegt der Speichermodul G' . Die Lösungen werden zunehmend elastischer und bilden eine stärkere Netzwerkstruktur aus.

Das viskoelastische Verhalten im linearviskoelastischen Bereich charakterisieren der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' . Die Kurvenverläufe der PAAm 2-Lösungen sind in den Abbildungen 78 und 79 dargestellt. Bei konstanter Salzkonzentration und zunehmender Konzentration werden die Steigungen der Kurven jeweils kleiner, der Cross-Over von G' und G'' verschiebt sich zu kleineren Kreisfrequenz und die Werte der Module werden größer. Mit steigender Konzentration wächst der Speichermodul G' stärker als der Verlustmodul G'' an, so daß er bei hohen Konzentrationen über den gesamten Meßbereich größer ist als dieser. Die Lösungen werden zunehmend elastischer und bilden eine stärkere Netzwerkstruktur aus.

Der Vergleich der Polymere in niedriger (aufgeweiteteres Knäuel) und hoher Salzkonzentration (kompakteres Knäuel) zeigt, daß mit der Knäuelaufweitung die Werte des Speichermoduls steigen und die Steigung kleiner wird. Außerdem wird der Speichermodul im Verhältnis zum Verlustmodul größer, die Lösungen werden elastischer.

Im Vergleich zu den HPC-Lösungen zeigen PAAm-Lösungen aufgrund der höheren Molmasse der enthaltenen Polymere ein stärkeres elastisches Verhalten.

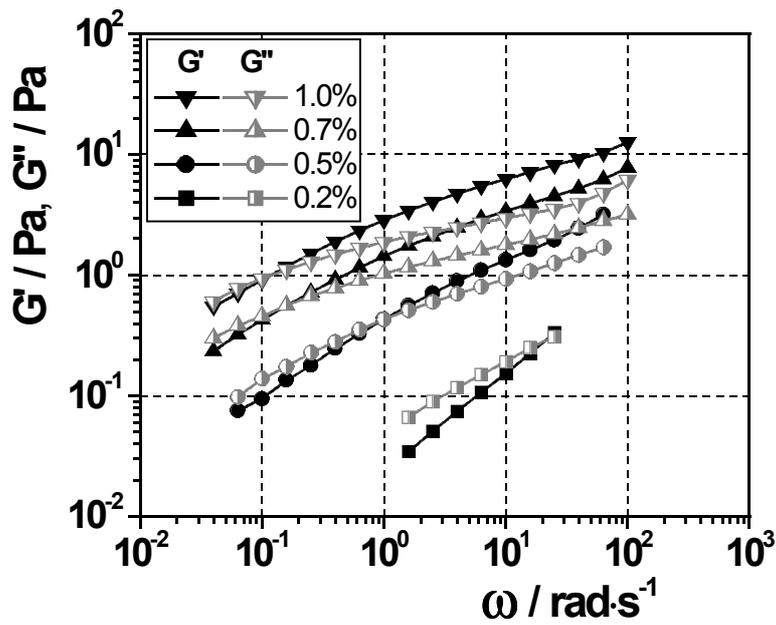


Abb. 79: Vergleich der Speicher- und Verlustmodule von PAAm 2-Lösungen mit $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 . Mit zunehmender Konzentration werden die Steigungen der Kurven kleiner, der Cross-Over verschiebt sich zu kleineren Kreisfrequenzen hin und die Werte der Module werden größer. Mit steigender Konzentration überwiegt der Speichermodul G' . Die Lösungen werden zunehmend elastischer und bilden eine stärkere Netzwerkstruktur aus.

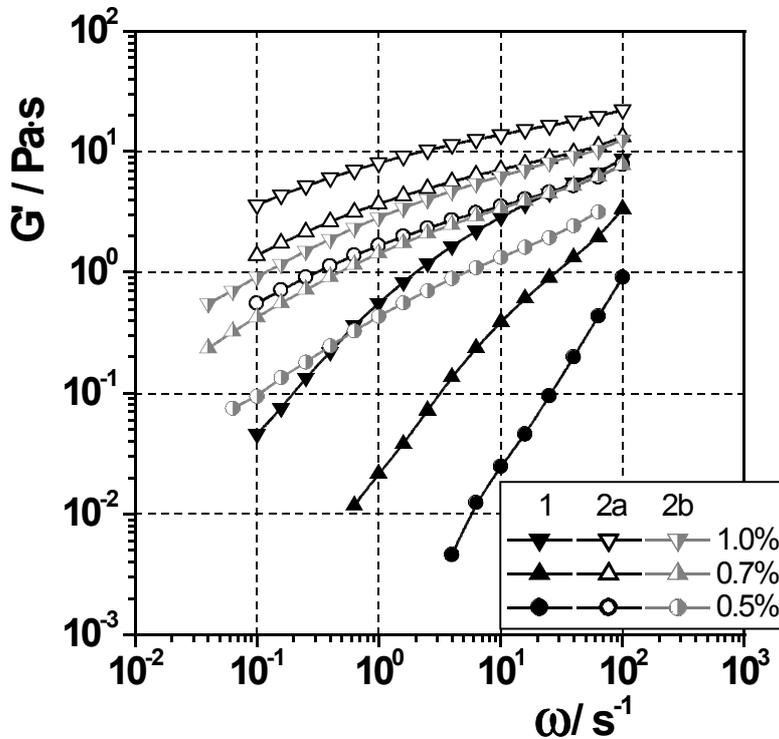


Abb. 80: Vergleich der Speichermodule der PAAm-Lösungen (0.5 %, 0.7 % und 1.0 %). 1: PAAm 1-Lösungen mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 , 2a: PAAm 2-Lösungen mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 , 2b: PAAm 2-Lösungen mit $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 . Mit steigender Konzentration und Knäuelaufweitung steigen die Werte des Speichermoduls und die Steigung flacht ab. Der Gelcharakter nimmt zu.

Durch die Knäuelaufweitung bei konstanter Konzentration bzw. durch die Konzentrationserhöhung bei konstanter Knäuelaufweitung nimmt die Anzahl der Verschlaufungen und damit die Netzwerkstruktur zu. Dadurch bekommen die Polymerlösungen einen stärkeren Gelcharakter und die Elastizität nimmt zu. Dies verdeutlicht Abbildung an Hand der Speichermodule verschiedener PAAm-Lösungen.

7.2.2 Dehnströmungsmessungen

Abbildung 81 zeigt für PAAm 1 die jeweiligen Widerstandsbeiwerte als Funktion der REYNOLDS-Zahl für verschieden konzentrierte Lösungen. Zur Berechnung der Werte wurden die viskosimetrisch bestimmten Viskositäten der Lösungen (ca. 1-10 mPa·s) eingesetzt, da selbst die 2000 ppm Lösung ein nahezu vollständig NEWTONSches Fließverhalten im Scherexperiment (1-1000 s⁻¹) zeigte.

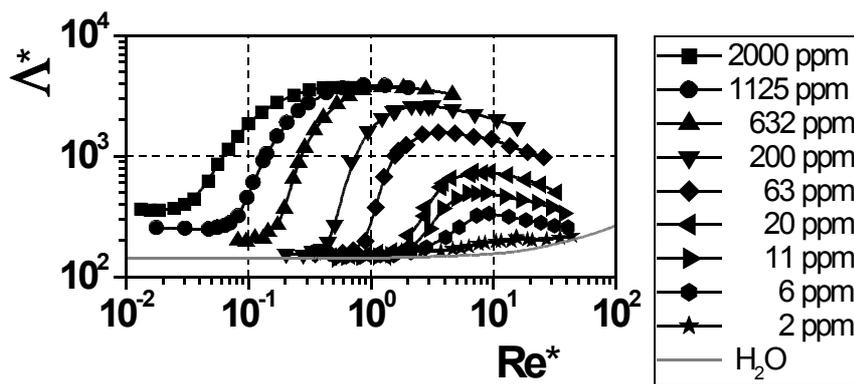


Abb. 81: Widerstandsbeiwert Λ^* als Funktion der REYNOLDS-Zahl Re^* für verschiedene Konzentrationen von PAAm 1 in wässriger 0.1 mol·l⁻¹ NaNO₃-Lösung. Die Kurven haben eine Onset-REYNOLDS-Zahl, die sich mit steigender Konzentration zu kleineren Werten hin verschiebt. Gleichzeitig steigt das Maximum des Widerstandsbeiwertes an, bis es einen maximalen, konstanten Wert einnimmt.

Der Kurvenverlauf der PAAm-Lösungen unterscheidet sich wesentlich von den vorher untersuchten Lösungen der HPC (vgl. Kapitel 7.1.2, Seite 110). Bei allen untersuchten Konzentrationen des PAAm 1 ist schon vor dem Erreichen des turbulenten Strömungsbereiches ein Verlassen des DARCYschen Verhaltens zu beobachten. Alle Kurven zeichnen sich durch einen Anstieg des Widerstandsbeiwertes bei einer charakteristischen Onset-REYNOLDS-Zahl Re_{on} aus. Bei dieser REYNOLDS-Zahl ist die Dehngeschwindigkeit, die an dem durch das poröse Medium strömenden Fluid anliegt, so groß, daß die ersten, hochmolekularen Polymerknäule nicht mehr genug Zeit zur Relaxation haben. Dadurch werden die Knäule gedehnt (siehe Abbildung 82). Diesem Dehnen wirkt das entropische

Streben nach der Knäuelform entgegen. Gleichzeitig kommt es zum Auseinanderziehen an temporären Netzwerkpunkten.¹⁷⁹ Diese beiden rückstellenden Kräfte haben zur Folge, daß der Fließwiderstand steigt. Da das PAAm ein technisches Produkt ist, hat es wie alle technischen Polymere eine Molmassenverteilung. Daher zeigt der Fließwiderstand keinen senkrechten Anstieg, da zunächst die Relaxationszeit der höhermolekularen Ketten überschritten wird. Vielmehr ist dieser Anstieg umso breiter, je breiter die Molmassenverteilung ist. Mit steigender Dehngeschwindigkeit können auch die kleineren Ketten nicht mehr relaxieren und es kommt auch bei diesen zum Kettenbruch. Somit kommt es nach Überschreiten der Onset-REYNOLDS-Zahl mit zunehmender REYNOLDS-Zahl zu einer immer stärkeren Degradation.¹⁸⁰ Der Widerstandsbeiwert durchläuft ein Maximum, da die degradierten Polymerketten eine kleinere Molmasse haben und nicht mehr so stark elastisch deformierbar sind. Mit zunehmender Degradation der Polymerketten nähert sich das Verhalten des Fluids wieder demjenigen eines NEWTONSchen Fluides an.

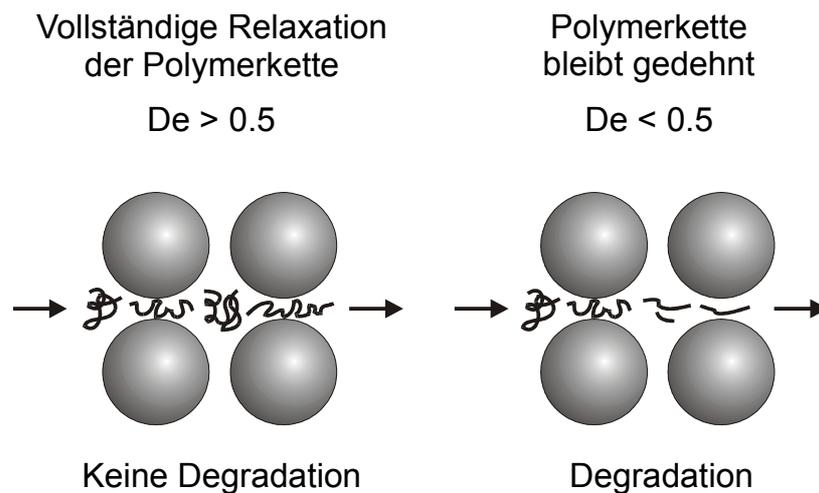


Abb. 82: Schematische Darstellung der Degradation eines Polymerknäuels in einer Zufallsschüttung bei zu großer Durchströmgeschwindigkeit. Die DEBORAH-Zahl De ist eine Kenngröße, die durch den Quotienten aus charakteristischer Zeit des betrachteten Systems und der charakteristischen Zeit der Matrix gebildet wird.

Wie man in Abbildung 81 erkennen kann, verschiebt sich Re_{On} bei einem Anstieg der Konzentration um eine Dekade von 2 auf 20 ppm nur wenig um den Faktor 2 zu kleineren Werten. Hier ist die Konzentration so gering, daß in der Lösung nur einzelne, isolierte Moleküle existieren. Eine weitere Erhöhung der Konzentration um den Faktor 10 auf 200 ppm verschiebt Re_{On} um den Faktor 10 zu

¹⁷⁹ Odell, J.A.; Müller, A.J.; Keller, A. „Non-Newtonian behaviour of hydrolysed polyacrylamide in strong elongational flows: a transient network approach“ *Polymer* 29 (1988) 1179-1190

¹⁸⁰ Hashemzadeh, A.; Kulicke, W.-M. „Degradation von Polymermolekülen beim Durchströmen poröser Medien“ *Chem. Ing. Techn.* 58/4 (1986) 325-327

niedrigeren Konzentrationen. In diesem Konzentrationsbereich kommt es zu intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Die weitere Erhöhung der Konzentration auf 2000 ppm verschiebt Re_{On} auf 1/10 des Wertes der 200 ppm-Lösung. Gleichzeitig verläßt der konstante Verlauf des Widerstandsbeiwertes bei sehr kleinen REYNOLDS-Zahlen das Niveau von Wasser als NEWTONSchem Fluid. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit der 200 ppm-Lösung (= 0.02 %) die kritische Konzentration erreicht wurde, so daß es zur Durchdringung der Moleküle und damit zu verstärkten Wechselwirkungen durch Verschlaufungen kommt.

Betrachtet man die Steigung der Widerstandskurve oberhalb von Re_{On} , so durchläuft diese bei 200 ppm ein Maximum. Dies deutet darauf hin, daß die Relaxationszeiten der Lösung bei der kritischen Konzentration im Dehnungsexperiment eine engere Verteilung haben.

Abbildung 83 zeigt die Auftragung des Fließwiderstandsbeiwertes von PAAm 2-Lösungen in zwei verschiedenen Salzkonzentrationen.

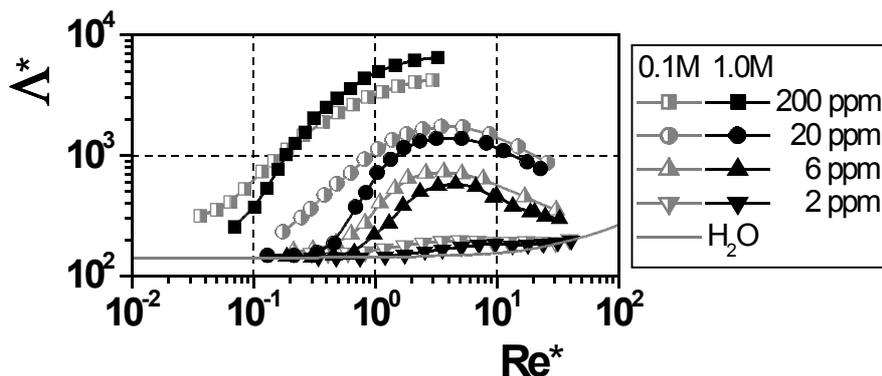


Abb. 83: Widerstandsbeiwert Λ^* als Funktion der REYNOLDS-Zahl Re^* für verschiedene Konzentrationen von PAAm 2 in wässriger 0.1 mol·l⁻¹ und 1.0 mol·l⁻¹ NaNO₃-Lösung. Die Onset-REYNOLDS-Zahl verschiebt sich mit steigender Konzentration jeweils zu kleineren Werten hin. Gleichzeitig steigt das Maximum des Widerstandsbeiwertes an. Da die beiden Polymere durch den unterschiedlichen Salzgehalt der Lösungen in unterschiedlichen Lösungszuständen vorliegen, können sich die 200 ppm Kurven schneiden.

Mit steigender Konzentration verschiebt sich der Onset zu niedrigeren REYNOLDS-Zahlen hin. Aufgrund der niedrigen Durchflußgeschwindigkeit waren unterhalb einer REYNOLDS-Zahl von 0.1 nur noch wenige Meßpunkte detektierbar. Tendenziell ist zu erkennen, daß das Minimum der Kurven der 200 ppm Lösungen nicht bis auf den Widerstandsbeiwert für ein NEWTONSches Fluid zurückgehen wird. Dies deutet wiederum auf das Überschreiten der kritischen Konzentration von der 20 ppm zur 200 ppm Lösung hin. Für die viskosimetrisch bestimmte kritische Konzentration $c^*_{[n]}$ entnimmt man Tabelle 9 (Seite 96) 535 ppm (0.1 mol·l⁻¹) bzw. 935 ppm (1.0 mol·l⁻¹). Die aus Licht-

stremessungen erhaltenen Werte c_{LS}^* liegen jedoch um etwa den Faktor 10 niedriger.

Der Betrag des Maximums steigt im untersuchten Konzentrationsbereich mit steigender Konzentration an. Bei den beiden 200 ppm Lösungen konnten die Maxima nicht mehr eindeutig detektiert werden, da die für die hohen REYNOLDS-Zahlen erforderlichen, hohen Drücke in der Meßapparatur nicht zur Verfügung standen. Die Steigung der Kurven oberhalb Re_{On} nimmt bei der $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Salzlösung mit steigender Konzentration zu. Bei den $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 -Lösungen ist sie hingegen nahezu konstant.

Vergleicht man die Lösungen gleicher Konzentration aber mit unterschiedlichem Salzgehalt, so sieht man, daß sich der Onset bei höherem Salzgehalt zu höheren REYNOLDS-Zahlen verschiebt. Da es sich beim PAAm 2 um ein Poly(acrylamid-co-acrylat) handelt, das ein Gehalt von etwa 41 % ionischen Gruppen hat, zeigt es einen starken Einfluß der Salzkonzentration auf die Knäuelaufweitung. Durch einen höheren Gehalt an Natriumionen werden die eine Aufweitung hervorrufenden negativen Ladungen der Carboxylatgruppen kompensiert, und man erhält bei gleicher Molmasse kompaktere Polymerknäule. Dadurch werden die Relaxationszeiten bei gleicher Lösungsmittelviskosität kürzer. Dies bedeutet, daß z.B. die kritische Schergeschwindigkeit zunimmt (Abbildung 72, Seite 118). Da die Onset-REYNOLDS-Zahl denjenigen Punkt charakterisiert, an dem die Polymermoleküle nicht mehr ausreichend relaxieren können, verschiebt sich die Onset-REYNOLDS-Zahl zu höheren Werten, wenn die Relaxationszeiten kürzer werden. Dies hat in diesem Fall zur Folge, daß die Polymerlösungen mit den kompakteren Polymerknäulen eine höhere Onset-REYNOLDS-Zahl haben.

Gleichzeitig ergeben sich bei den niedrigeren Konzentrationen bei den $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 -Lösungen im Vergleich zu den $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Salzlösungen geringfügig niedrigere Maximalwerte des Widerstandsbeiwertes. Möglicherweise lassen sich die kompakteren Knäule nicht so stark dehnen bevor sie degradiert werden, weil sie der Beanspruchung eine größere Kraft entgegensetzen. Bei den 200 ppm Lösungen zeigt hingegen die $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Salzlösung einen niedrigeren Maximalwert. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in dieser Lösung durch die aufgeweitete Knäuelstruktur die kritische Konzentration überschritten ist und es zu Verschlaufungen kommt. Dadurch scheinen die Polymere stärker degradiert zu werden, so daß der maximale Anstieg des Widerstandsbeiwertes geringer ist.

Abbildung 84 zeigt einen Vergleich der beiden PAAm. Für PAAm 1 wurde eine $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 -Lösung gewählt, um eventuell in sehr geringer Konzentration vorhandene ionische Gruppen kompensieren zu können. Für PAAm 2 hatte sich im Scherexperiment die 1 M NaNO_3 -Lösung als hinreichend konzentriert erwiesen, um die ionischen Ladungen zu kompensieren. Somit sollten beide Polymere in den jeweiligen Lösungen einen ähnlichen Aufweitzustand besitzen und sich nähe-

rungsweise nur in der Molmasse unterscheiden. Eine genauere Analyse war aufgrund nicht zugänglicher Lichtstreuuntersuchungen nicht möglich.

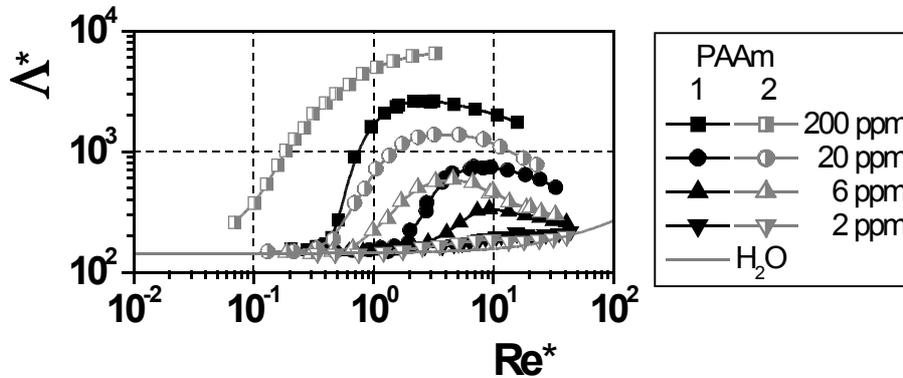


Abb. 84: Vergleich der Widerstandsbeiwerte Λ^* als Funktion der REYNOLDS-Zahl Re^* für verschiedene konzentrierte $NaNO_3$ -haltige Lösungen von PAAm 1 (mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} NaNO_3$) und PAAm 2 (mit $1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} NaNO_3$) bei ähnlicher Knäuelstruktur. Durch die höhere Molmasse bei PAAm 2 verschiebt sich der Onset zu kleineren REYNOLDS-Zahlen und die Maximalwerte des Widerstandsbeiwertes nehmen zu.

Der Onset des Widerstandsbeiwertes verschiebt sich bei dem höher molekularen PAAm 2 gegenüber den gleich konzentrierten Lösungen des PAAm1 um durchschnittlich eine Dekade zu kleineren REYNOLDS-Zahlen. Dies korreliert mit Ergebnissen von HAAS.¹⁸¹ Aufgrund der größeren Molmasse haben die Polymerknäule des PAAm 2 einen größeren Durchmesser, so daß die wirkenden Dehnkräfte stärker angreifen und die Knäule eher dehnen können. Entsprechend größer sind die Relaxationszeiten, die den Onset zu kleineren Werten hin verschieben. Gleichzeitig erreichen die PAAm 2-Lösungen bei gleicher Konzentration bis zu mehr als doppelt so große Werte des Widerstandsbeiwertes, z.B. bei 200 ppm ungefähr 7000 statt 2500 für PAAm 1. Aufgrund der höheren Molmasse sind die Kräfte größer, die aufgebracht werden müssen, um das Polymer so weit zu dehnen, daß es degradiert wird. Gleichzeitig nimmt die Zahl der möglichen Wechselwirkungen mit anderen Molekülen zu. Somit ist der Widerstand, der den angelegten Kräften entgegen wirkt, größer.

Der Einfluß der Lösungsmittelgüte auf das Fließverhalten ist am Beispiel von 200 ppm PAAm 1-Lösungen in Abbildung 85 dargestellt. Beim Übergang von der Salzlösung zum reinen Ethylenglykol nimmt die Lösungsmittelgüte ab und die Polymerknäule werden kompakter. Es resultiert ein Onset bei geringerer REYNOLDS-Zahl und die maximal erreichbare relative Widerstandserhöhung nimmt ab. Die Verschiebung der Onset-REYNOLDS-Zahl ergibt sich aus der höheren Viskosität des Lösungsmit-

¹⁸¹ Haas, R. „Einfluß von Hochpolymeren auf Sickerströmungen“ Dissertation; Universität Karlsruhe (1982)

tels, wodurch sich die Relaxationszeiten erhöhen. Die längeren Relaxationszeiten machen sich auch in einer kleineren kritischen Schergeschwindigkeit als Maß für die längste Relaxationszeit bemerkbar.¹⁸² Die geringere relative Widerstandserhöhung ist darauf zurückzuführen, daß durch das Lösungsmittel schon ein hohes Viskositätsniveau erreicht wird, das in die Berechnung des Widerstandsbeiwertes Λ eingeht. Somit fällt der relative Anstieg geringer aus.

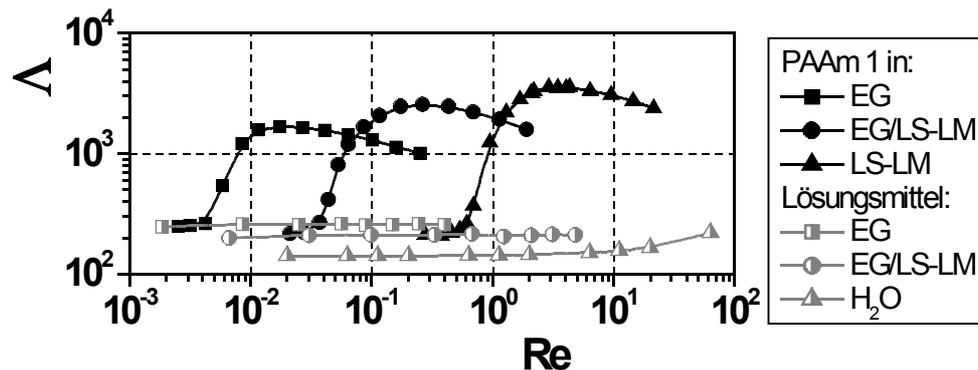


Abb. 85: Vergleich der Widerstandsbeiwerte Λ als Funktion der REYNOLDS-Zahl Re für eine 200 ppm Lösung von PAAm 1 in verschiedenen Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel dienten eine 0.1 mol·l⁻¹ NaNO₃-Lösung mit 200 ppm NaN₃ und 2 % Isopropanol (LS-LM), Ethylenglykol (EG) und eine 50:50-Mischung aus beiden (EG/LS-LM). Die halb gefüllten Symbole stellen die jeweiligen Kurven der reinen Lösungsmittel dar.

Aus den Dehnströmungsmessungen folgt somit, daß sich die Onset-REYNOLDS-Zahl Re_{on} bei den Poly(acrylamid)en entsprechend der kritischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit.}$ der Schermessungen verschiebt: Mit steigender Konzentration, Knäuelaufweitung und Lösungsmittelviskosität zu kleineren Werten hin.

7.2.3 Rheooptische Messungen

Während bei den PAAm 2-Lösungen keine Strömungsdoppelbrechung gemessen werden konnte, konnte diese bei den PAAm 1-Lösungen detektiert werden. Sie haben jedoch nur kleine Doppelbrechungswerte. Dies ist auf einen nur kleinen Unterschied der Polarisierbarkeit längs der Kette und senkrecht dazu zurückzuführen. Daraus resultiert der mittels Gleichung 71 (Seite 46) berechnete, relativ kleine spannungsoptische Koeffizient $C = 2.28 \cdot 10^{-9}$. Beim PAAm 2 scheinen die Polarisierbarkeiten aufgrund der anderen Seitengruppen gleich zu sein, so daß keine Doppelbrechung meßbar ist.

¹⁸² Klein, J.; Kulicke, W.-M. „Rheologische Untersuchungen zur Struktur hochmolekularer Polyacrylamide in wässrigen und nicht-wässrigen Lösungen - Teil 1: Fließkurven mäßig konzentrierter Lösungen“ Rheol. Acta 15 (1976) 558-567

In Abbildung 86 sieht man, daß die Strömungsdoppelbrechungswerte mit steigender Konzentration aufgrund der zunehmenden Segmentdichte größer werden. Die Werte steigen außerdem mit zunehmender Schergeschwindigkeit an, da immer mehr Kettensegmente in die durchschnittliche Richtung ausgerichtet werden, die Verteilungsbreite der Ausrichtungen nimmt also ab.

Mit zunehmender Pseudoplastizität des Fließverhaltens (vgl. Abbildung 77, Seite 123) nimmt die Steigung der Strömungsdoppelbrechungskurven ab. Während die 0.5 %ige Lösung, die nahezu NEWTONSches Fließverhalten zeigt, eine Steigung von 1 hat, hat die stark pseudo-plastische 1.0 %ige Lösung eine Steigung von ungefähr 0.5.

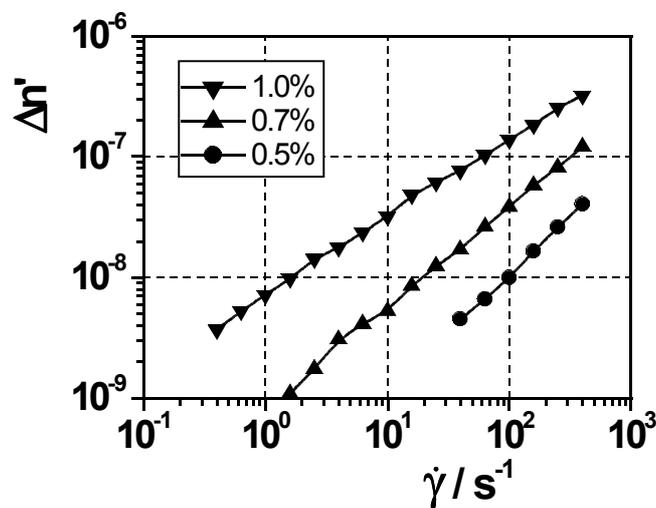


Abb. 86: Strömungsdoppelbrechungskurven der PAAm 1-Lösungen. Die Steigung der Kurven nimmt mit zunehmender Konzentration aufgrund der zunehmenden Pseudoplastizität ab. Insgesamt zeigen die Lösungen nur geringe Doppelbrechungswerte.

Der Vergleich der Orientierungswinkel der Strömungsdoppelbrechung (Abbildung 87) zeigt, daß die Polymersegmente im nicht-NEWTONSchen Fließbereich zunehmend stärker ausgerichtet werden. Und zwar um so stärker je mehr die kritische Schergeschwindigkeit überschritten wird. Deshalb steigt die Orientierung mit zunehmender Konzentration an. Bei sehr hohen Schergeschwindigkeiten nähert sich die Orientierung der Polymerketten der vollständigen Orientierung im Scherfeld ($\phi = 0^\circ$) an.

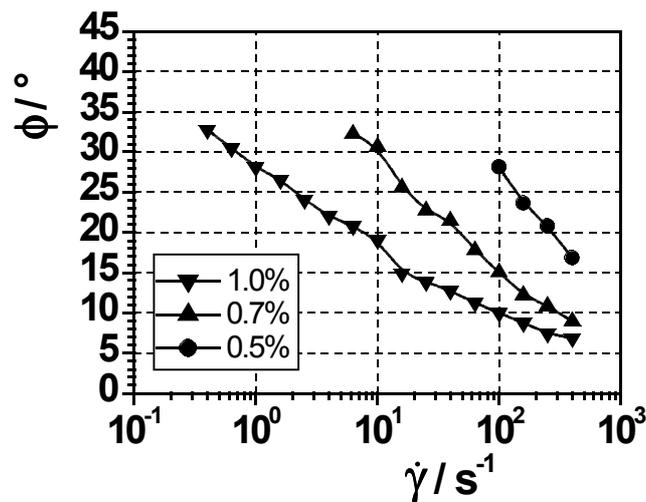


Abb. 87: Orientierung der Polymerkette in Scherrichtung verschiedener PAAm I-Lösungen. Mit zunehmender Schergeschwindigkeit und zunehmender Konzentration werden die Polymersegmente stärker in Scherrichtung ausgerichtet. Aufgrund der geringen Doppelbrechungswerte ist eine Bestimmung der Orientierung im Bereich geringer Orientierung zum Scherfeld nicht möglich.

7.3 Xanthan

7.3.1 Rheomechanische Scherung und Oszillation

In Abbildung 88 sind die Ergebnisse der Scher- und Schwingungsmessungen für verschiedene Konzentrationen dargestellt.

Deutlich zu sehen ist die große Viskositätsergiebigkeit und das stark pseudo-plastische Verhalten der Xanthanlösungen. So hat die 2.0 %ige Lösung eine Ruhescherviskosität von 3000 Pa·s und das nicht-NEWTONsche Verhalten setzt bei einer Schergeschwindigkeit von 0.005 s⁻¹ ein. Die kritische Schergeschwindigkeit verschiebt sich mit sinkender Konzentration nur wenig zu höheren Werten. Erst die 0.1 %ige Lösung, deren Konzentration etwas oberhalb der kritischen Konzentration liegt, hat eine etwas höhere kritische Schergeschwindigkeit von 0.5 s⁻¹. Dies ist für diese Polymerkonzentration ein immer noch relativ hoher Wert und bedeutet, daß auch diese Lösung lange Relaxationszeiten hat.

Abbildung 88 zeigt außerdem die Leistungsfähigkeit des verwendeten Rheometers mit dem kleinen Kraftaufnehmer und dem Hochleistungsmotor für kleine Schergeschwindigkeiten. Während bei früheren Messungen an Xanthanlösungen die Bestimmung der Ruhescherviskosität aufwendig mittels

ZIMM-CROTHER-Viskosimeter erfolgen mußte,¹⁸³ läßt sie sich hier auch bei hohen Konzentrationen einfach per Schermessung bestimmen.

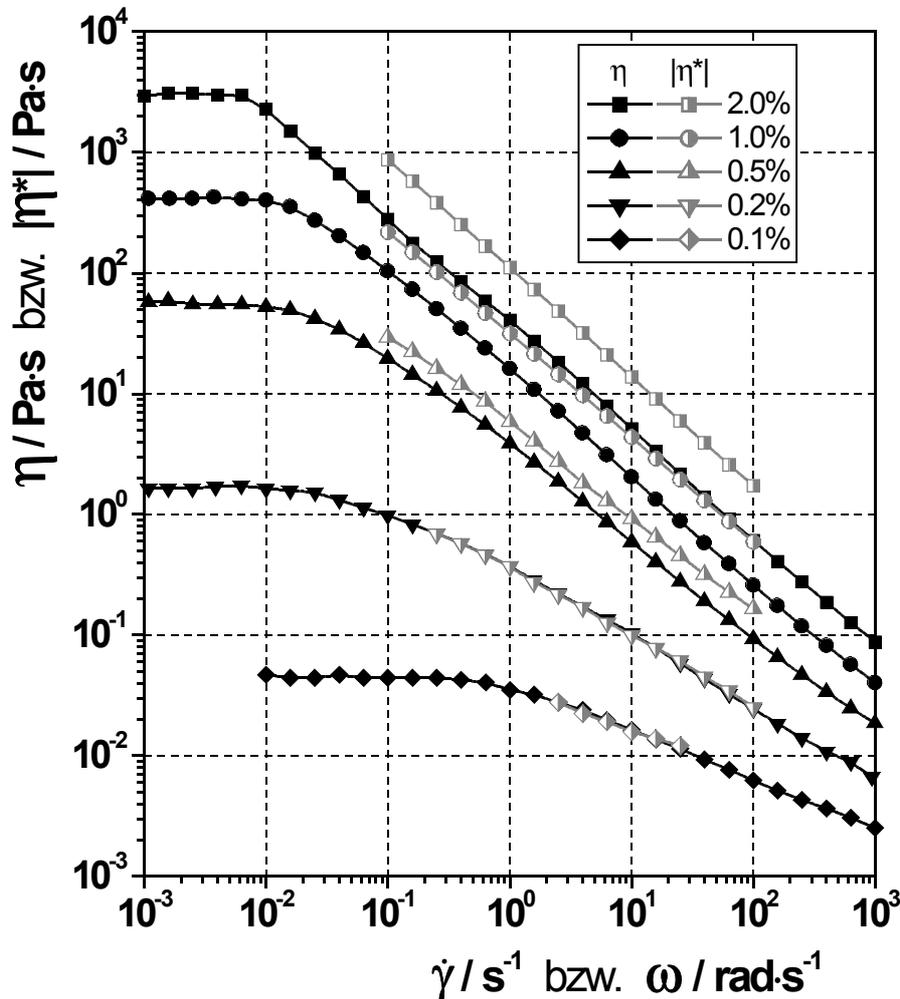


Abb. 88: Scherviskosität η und Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ für verschiedene Konzentrationen des verwendeten Xanthans in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaNO_3 -Lösung. Unterhalb von 0.01 s^{-1} war das am Meßaufnehmer erzeugte Drehmoment bei der Schermessung der 0.1 %igen Lösung trotz Verwendung der größten zur Verfügung stehenden Meßgeometrie für die Messung zu niedrig. Oberhalb von 0.01 s^{-1} ist die Lösung jedoch noch im NEWTONSchen Fließbereich. Beim Vergleich der Scher- und Schwingungsviskositäten nach COX-MERZ ist zu sehen, daß sich mit zunehmender Konzentration eine stärkere Überstruktur ausbildet.

Über den gesamten vermessenen Konzentrationsbereich konnte keine 1. Normalspannungsdifferenz detektiert werden. Xanthan ist somit eines der Polymere, die kein meßbares elastisches Fließverhalten zeigen, sondern nur ein viskoses.

Der qualitative Vergleich, der aus den Schwingungsmessungen und den stationären Schermessun-

¹⁸³ Oertel, R. „Untersuchung zur Viskoelastizität von isotropen und flüssigkristallinen wäßrigen Xanthanlösungen“ Dissertation; Universität Hamburg (1991)

gen erhaltenen Viskositäten nach COX-MERZ ist ebenfalls in Abbildung 88 dargestellt. Man sieht, daß mit steigender Konzentration ab 0.5 % der Betrag der komplexen Schwingungsviskosität in zunehmendem Maße oberhalb der Scherviskosität liegt. Dies ist ein Hinweis auf die zunehmende Ausbildung einer Überstruktur in Lösung durch energetische Wechselwirkungen der Polymerketten untereinander. Diese wird durch Scherung zerstört, so daß die Scherviskosität niedrigere Werte aufweist als die zerstörungsfrei im linearviskoelastischen Bereich gemessene Schwingungsviskosität. Aufgrund des stark pseudo-plastischen Verhaltens der Xanthanlösungen ist ein entsprechender Vergleich im Ruhescherbereich nicht möglich, da dieser bei sehr kleinen ω -Werten liegt. Für diesen Meßbereich benötigt man zum einen sehr lange Meßzeiten und zum anderen liegt er außerhalb des Meßbereiches der Rheometer, die zur Verfügung standen.

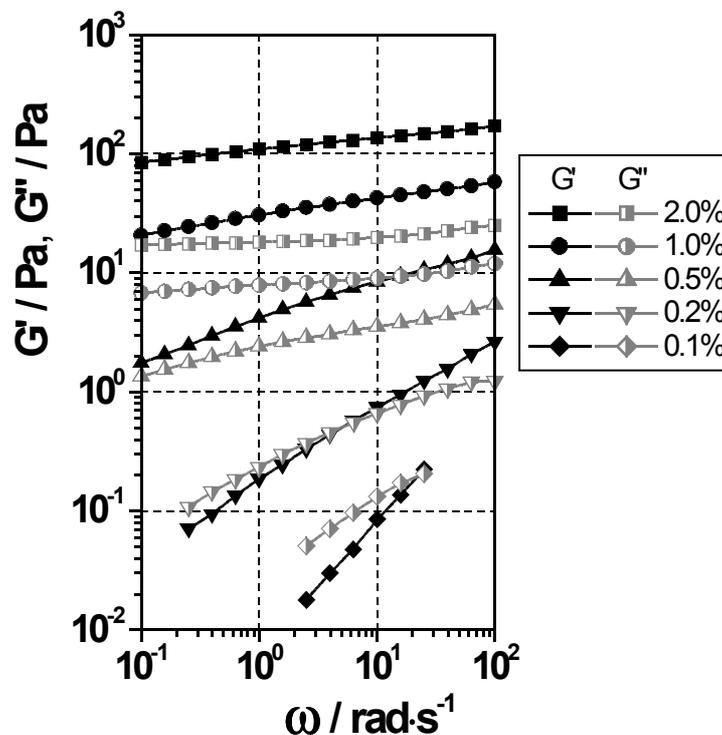


Abb. 89: Speichermodul G' und Verlustmodul G'' als Funktion der Kreisfrequenz ω für unterschiedliche Konzentrationen von Xanthan in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$ -Lösung.

In Abbildung 89 sind die Modulkurven des Oszillationsexperimentes in Abhängigkeit der Konzentration dargestellt. Mit zunehmender Konzentration wird die Steigung der Modulkurven immer geringer. Die 0.1 %ige Lösung zeigt noch stark solartiges Verhalten (Sol: Steigung von $G' = 2$ und von $G'' = 1$). Die 2.0 %ige Lösung zeigt hingegen schon fast gelartiges Verhalten (Gel: konstante Module und $G' > G''$), ein Plateau wird jedoch nicht ganz erreicht. Analog zu den Steigungen verhalten sich die absoluten Werte der Moduli: Während bei der 0.1 %igen Lösung im untersuchten Fre-

quenzbereich der Verlustmodul G'' fast im ganzen Meßbereich überwiegt, ist der Speichermodul G' bei der 2.0 %igen Lösung um fast eine Dekade größer als der Verlustmodul. Die Lösungen zeigen also in der zerstörungsfreien Beanspruchungsform der Oszillation mit zunehmender Konzentration ein elastischeres Verhalten. Insgesamt steigen die Werte der Moduli mit steigender Konzentration, da die Zahl der Verschlaufungen, d.h. die Dichte des Verhängungsnetzwerkes zunimmt. Gleichzeitig nimmt die Beweglichkeit der Polymerketten in der stärker konzentrierten Lösung ab, wodurch die Relaxationsmöglichkeiten eingeschränkt werden. Dadurch verschiebt sich der Cross-Over (Schnittpunkt von G' und G''), sofern er detektiert werden konnte, mit steigender Konzentration stark zu niedrigeren Frequenzen. Diese Frequenzwerte lassen sich als charakteristische Relaxationszeiten für die in der Lösung vorhandenen Netzwerkstrukturen nehmen. Sie liegen bei gleicher Konzentration jedoch bei anderen Werten als diejenigen Relaxationszeiten, die aus den nicht zerstörungsfreien Schermessungen gewonnen werden.

7.3.2 Dehnströmungsmessungen

In Abbildung 90 ist der Widerstandsbeiwert als Funktion der REYNOLDS-Zahl für verschieden konzentrierte Xanthanlösungen wiedergegeben. Mit steigender Konzentration steigt der Widerstandsbeiwert an und liegt oberhalb des Wertes von Wasser. Gleichzeitig nehmen die Werte mit zunehmender REYNOLDS-Zahl ab. Der turbulente Bereich wird aufgrund des begrenzten Druckes, mit dem die Lösungen durch die Meßstrecke gepreßt werden können, nicht erreicht, da die Xanthanlösungen relativ hochviskos sind.

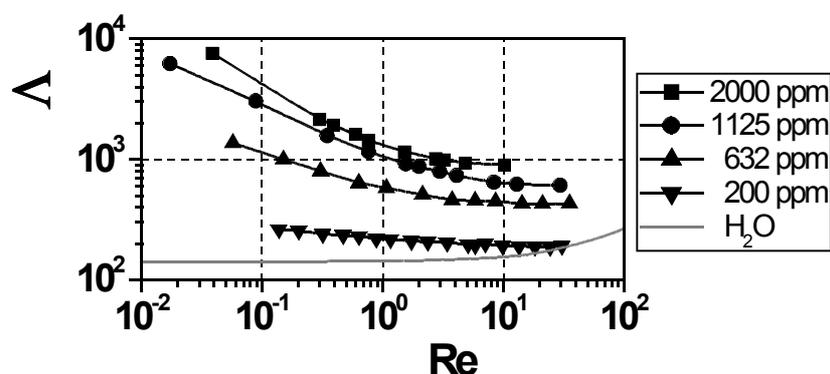


Abb. 90: Widerstandsbeiwert Δ als Funktion der REYNOLDS-Zahl Re für verschieden konzentrierte Xanthan-Lösungen mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Zur Berechnung der Kenngrößen wurde für die Viskositäten der Lösungen die Viskosität des Lösungsmittels eingesetzt. Zum Vergleich ist die Fließwiderstandskurve von Wasser als NEWTONSchem Fluid eingezeichnet.

In der Auftragung in Abbildung 90 ist jedoch entsprechend Gleichung 115 und 116 (Seite 62) nicht die tatsächliche Viskosität der Xanthanlösungen mit dem stark pseudo-plastischen Verhalten berücksichtigt, sondern nur die Lösungsmittelviskosität. Die Berechnung der scheinbaren Viskositäten η_{app} aus dem Druckfall und dem Massenstrom nach Gleichung 118 (Seite 63) ergibt die in Abbildung 91 gezeigten Werte. Die errechneten Werte für die scheinbare Viskosität liegen etwas höher als die für die reine Schermessung. Dies ist nach TROUTON auch zu erwarten, da in dem porösen Medium Dehnströmungsanteile vorliegen, so daß η_{app} bis zu 6-mal so groß sein sollte (vgl. Abbildung 25, Seite 57).

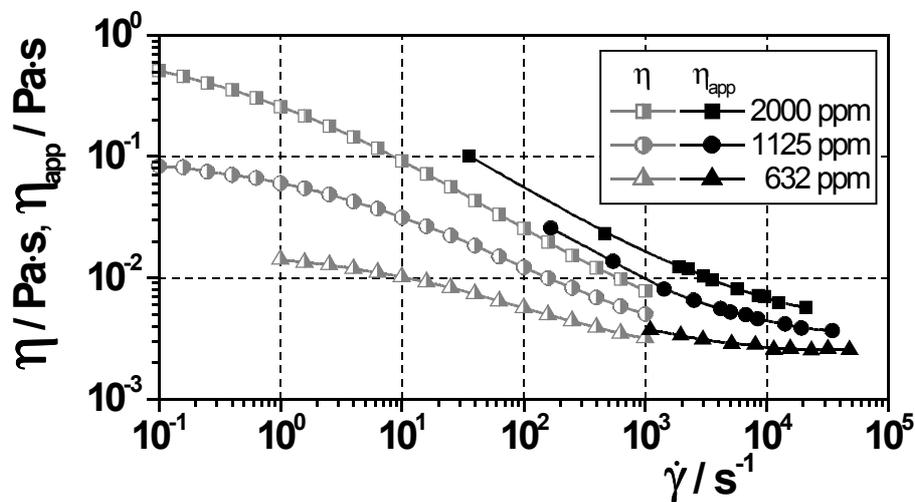


Abb. 91: Vergleich der scheinbaren Viskositäten η_{app} und der Viskositäten η aus dem Scherexperiment der untersuchten Xanthan-Lösungen in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Die 200 ppm Lösung ließ sich im Scherrheometer nicht mehr vermessen.

Errechnet man die in der Strömung auftretenden Schergeschwindigkeiten nach Gleichung 123 (Seite 64) und setzt die dazugehörigen interpolierten Viskositäten bei der Berechnung der REYNOLDS-Zahl und des Widerstandsbeiwertes ein, erhält man die in Abbildung 92 dargestellten Kurven. Die korrigierten Kurvenverläufe sind dem Verlauf eines NEWTONSchen Fluids sehr ähnlich. Die Widerstandsbeiwerte sind maximal um den Faktor 4 größer als beim rein viskosen NEWTONSchen Fluid. Lediglich der Wert für die 200 ppm Lösung liegt niedriger. Dies ist wiederum durch die zur Berechnung verwendeten Modelle bzw. das sogenannte scheinbare Wandgleiten¹⁸⁴ erklärbar.

¹⁸⁴ Cohen, Y. „Apparent Slip Flow of Polymer Solutions“ Journal of Rheol. 29/1 (1985) 67-102

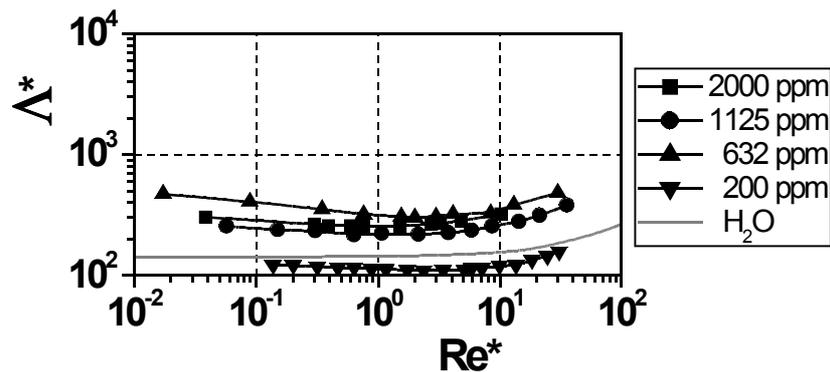


Abb. 92: Korrigierter Widerstandsbeiwert Δ^* als Funktion der korrigierten REYNOLDS-Zahl Re^* für verschieden konzentrierte Xanthanlösungen mit $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Zur Berechnung der Kenngrößen wurden die tatsächlichen Scherviskositäten der Lösungen eingesetzt. Zum Vergleich ist die Fließwiderstandskurve von Wasser als NEWTONSchem Fluid eingezeichnet.

7.4 Assoziativverdicker

Ziel war es, die viskosen (via Schermessungen) und die viskoelastischen Eigenschaften (via Oszillationsmessungen) der HEUR zu untersuchen. Im Anschluß daran sollten diese Untersuchungen der HEUR durch rheooptische Experimente vertieft werden.

7.4.1 Scherfließen

Abbildung 93 zeigt Scherkurven des hochmolekularen HEUR mit der großen, verzweigten Endgruppe in rein wässriger Lösung. Ein besonderes Merkmal der Kurven ist im Vergleich zu homogenen Polymerlösungen der ungewöhnliche, stufenförmige Abfall ("Gelbruch") der Viskosität im pseudo-plastischen Bereich bei 0.2 s^{-1} , der im weiteren einen geknickten Verlauf zeigt. Dieser Verlauf wurde in ähnlicher Weise bereits bei hydrophob-modifizierten, alkalisch-lösbaren Emulsionen (HASE, hydrophobically modified alkalisoluble emulsions) beobachtet.¹⁸⁵ Desweiteren fällt auf, daß die Lösungen, unabhängig von der Konzentration, eine Relaxationszeit von 4s haben. Die Lösungen zeigen außerdem ein Maximumverhalten beim Übergang in den pseudo-plastischen Bereich, das mit zunehmender Konzentration weniger stark ausgeprägt ist. Am bemerkenswertesten ist, daß das Viskositätsniveau bei einer Konzentrationserhöhung von 0.7 % auf 1.0 % durch weiter-

¹⁸⁵ English, R.J.; Gulati, H.S.; Jenkins, R.D.; Khan, S.A. "Solution rheology of a hydrophobically modified alkalisoluble associative polymer" *J. Rheol.* 41/2 (1997) 427-444

gehende Netzwerkausbildung zunächst steigt, bei einer weiteren Erhöhung auf 1.5 % aber wieder leicht abfällt. Dieses kann auf einen starken Anstieg der Mizellbildung zurückgeführt werden, welches die interne Struktur der Lösung schwächt.¹⁸⁶

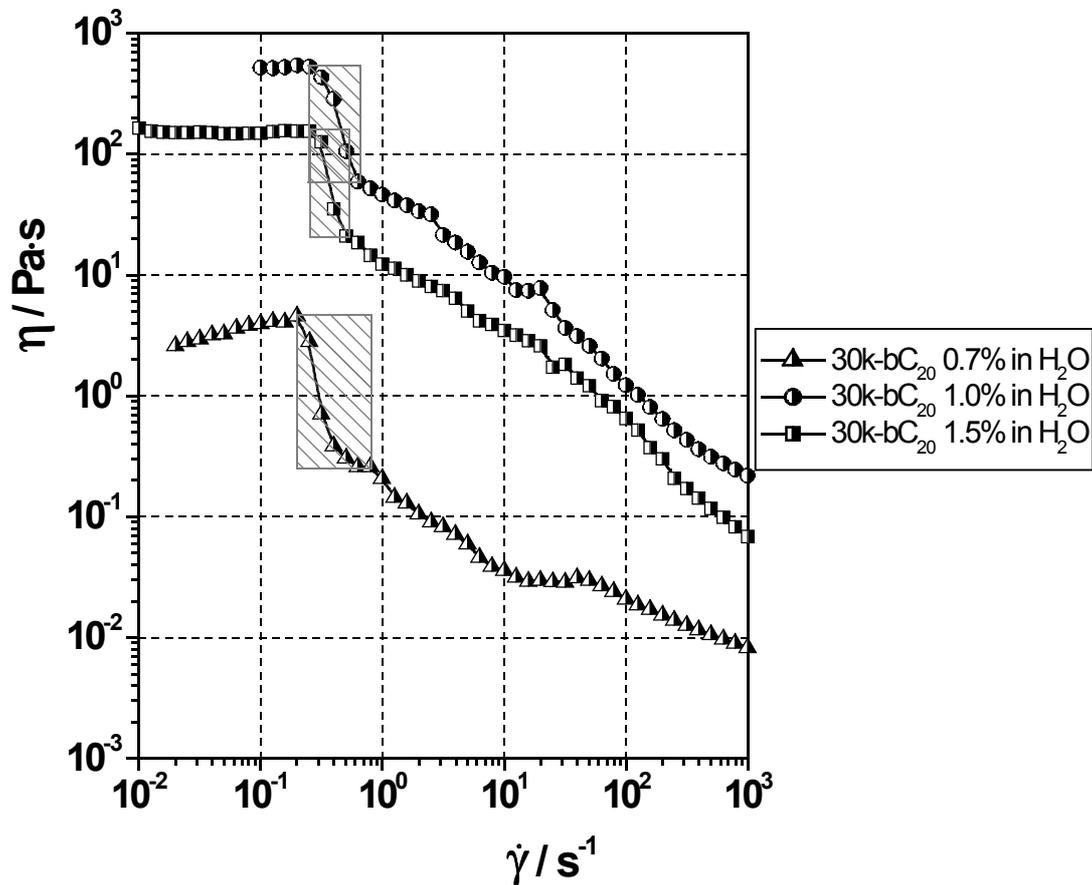


Abb. 93: Schercurven des HEUR-Polymeren mit der hohen Molmasse und der großen verzweigten Endgruppe ($30k-bC_{20}$) in rein wässriger Lösung. Schraffierte Fläche: „Gelbruch“.

In Abbildung 94 ist der Einfluß des Zusatzes von Tensid (Natriumdodecylsulfat) zu den rein wässrigen Lösungen zu sehen. Die Zugabe von SDS zur tensid-freien $30k-bC_{20}$ -Lösung resultiert für die 0.7 %ige Lösung in einem starken Viskositätsanstieg im hohen Schergeschwindigkeitsbereich, während die Ruhescherviskosität konstant bleibt. D.h. es sieht so aus, als ob die Kurve um 2 Dekaden nach rechts zu höheren Schergeschwindigkeiten verschoben wäre. Im Gegensatz dazu ergibt sich für die 1 %ige Lösung bei hohen Scherraten nur eine kleine Veränderung der Scherviskosität, aber eine 10-fach kleinere Ruhescherviskosität. Sieht man sich die HEUR-Konzentrationserhöhung in der tensidhaltigen Lösung an, so findet man bei der 1.0 %igen Lösung im Vergleich zur

¹⁸⁶ Alami, E.; Rawiso, M.; Isel, F.; Beinert, G.; Binana-Limbele, W.; François, J. "Model Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide) in Water" in: Glass, J.E. (Hrsg.) „Hydrophilic Polymers - Performance with Environmental Acceptability“ Adv. Chem. Ser. 248 (1996) 343-362

0.7 %igen Lösung eine um eine Dekade höhere Ruhescherviskosität und eine 10mal geringere kritische Schergeschwindigkeit.

Bei der 0.7 %igen SDS-haltigen Lösung steigt die Viskosität bei hohen Scherraten an, da es zu einer größeren Volumenbeanspruchung durch die Polymer- und Tensidmoleküle kommt. Während die Ruhescherviskosität bei der 0.7 %igen Lösung gleich bleibt, nimmt sie bei der 1.0 %igen Lösung durch die Zugabe von SDS ab, weil es dort zu einem Abbau der Netzwerkstruktur infolge der Ausbildung von mizellartigen Strukturen kommt.

Während die Kurven der tensidfreien Lösungen einen gebrochenen Verlauf zeigen, sind die der SDS-haltigen Lösungen glatt, d.h. es tritt kein ausgeprägter Gelbruch mehr auf.

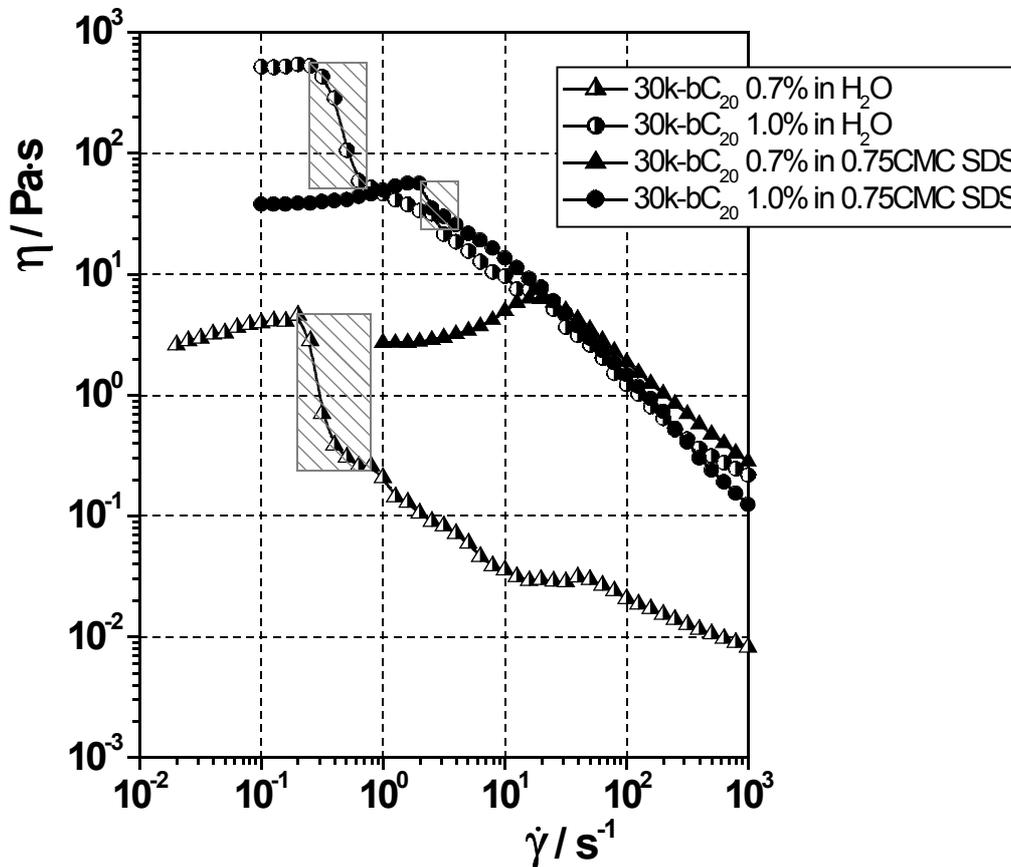


Abb. 94: Veränderung des Fließverhaltens bei Zugabe von Tensid (SDS) für $30k-bC_{20}$. Schraffierte Fläche: „Gelbruch“ (Gleiten kann ausgeschlossen werden).

In Abbildung 95 ist der Einfluß der Länge der verzweigten Endgruppe für das hochmolekulare HEUR in 0.75 CMC SDS-Lösung dargestellt. Tauscht man bei der 1.0 %igen Lösung die verzweigte C_{20} -Endgruppe durch eine verzweigte C_{16} -Gruppe aus, so führt dies zu einer 20fach geringeren Ruhescherviskosität. Während sich der Verlauf im pseudo-plastischen Bereich kaum ändert, fällt

die Relaxationszeit von 0.5 auf 0.02 s. Somit hat die Endgruppe hier fast gar keinen Effekt auf das rheologische Verhalten bei hohen Schergeschwindigkeiten, aber einen großen Einfluß auf das Verhalten bei kleinen Scherraten.

Vergleicht man den Einfluß der Tensidzugabe (1.0 % 30k-bC₂₀ in H₂O und 0.75CMC SDS, Abbildung 94) mit der Variation der Endgruppe (1.0 % 30k-bC₂₀ und 30k-bC₁₆ in 0.75CMC SDS, Abbildung 95), so kann man sehen, daß die Länge bzw. die Größe der hydrophoben Endgruppe einen wesentlich größeren Einfluß auf das Fließverhalten der Lösung hat als die Zugabe des Tensides.

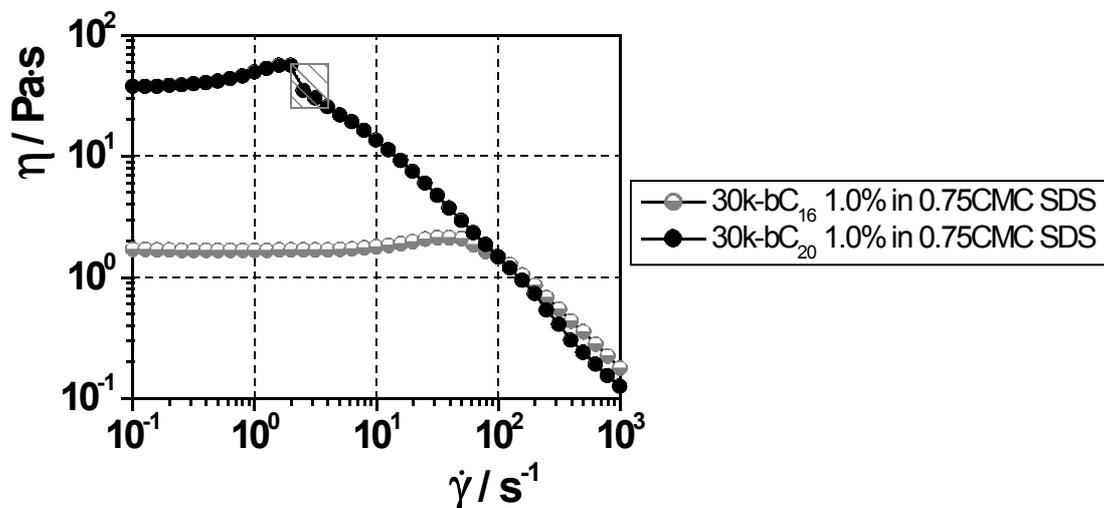


Abb. 95: Einfluß der Länge der verzweigten Endgruppe auf das Fließverhalten des hochmolekularen HEUR. Schraffierte Fläche: „Gelbruch“.

In Abbildung 96 sind 1.7 %ige Lösungen des niedermolekularen HEUR mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen und verschieden langen, verzweigten Endgruppen aufgetragen. Für SDS-Konzentrationen unterhalb der kritischen Mizellkonzentration (CMC) trat Phasenseparation auf. Wird die Zugabe an SDS erhöht, so nimmt die Ruhescherviskosität um ca. eine halbe Dekade zu. Gleichzeitig erhöht sich die Relaxationszeit um ungefähr eine drittel Dekade, d.h. die kritische Schergeschwindigkeit verschiebt sich zu kleineren Werten. Sehr viel stärker macht sich jedoch der Einfluß der Hydrophobizität der Endgruppe (bC₂₀ statt bC₁₆) bemerkbar. Bei beiden SDS-Konzentrationen liegen die Werte der Ruhescherviskosität und der Relaxationszeit bei der größeren und hydrophoberen Endgruppe (bC₂₀-Endgruppen) um jeweils 2 Dekaden höher.

Generell kann man sagen, daß die Steigung der Scherkurven im pseudo-plastischen Bereich gegen -1 tendieren, so fern die Volumenbeanspruchung der in der Lösung enthaltenen Substanzen groß genug ist. Ein entsprechendes Verhalten ist bei der Schubspannung zu beobachten, welche einen horizontalen Verlauf zeigt (vgl. Abbildung 96). Außerdem unterscheiden sich die Lösungen bei genü-

gend hoher Volumenbeanspruchung nicht in ihrem Fließverhalten im hohen Schergeschwindigkeitsbereich. Desweiteren zeigen die Scherkurven nach Zusatz von SDS einen gleichmäßigeren Verlauf und das Maximumverhalten wird ausgeprägter.

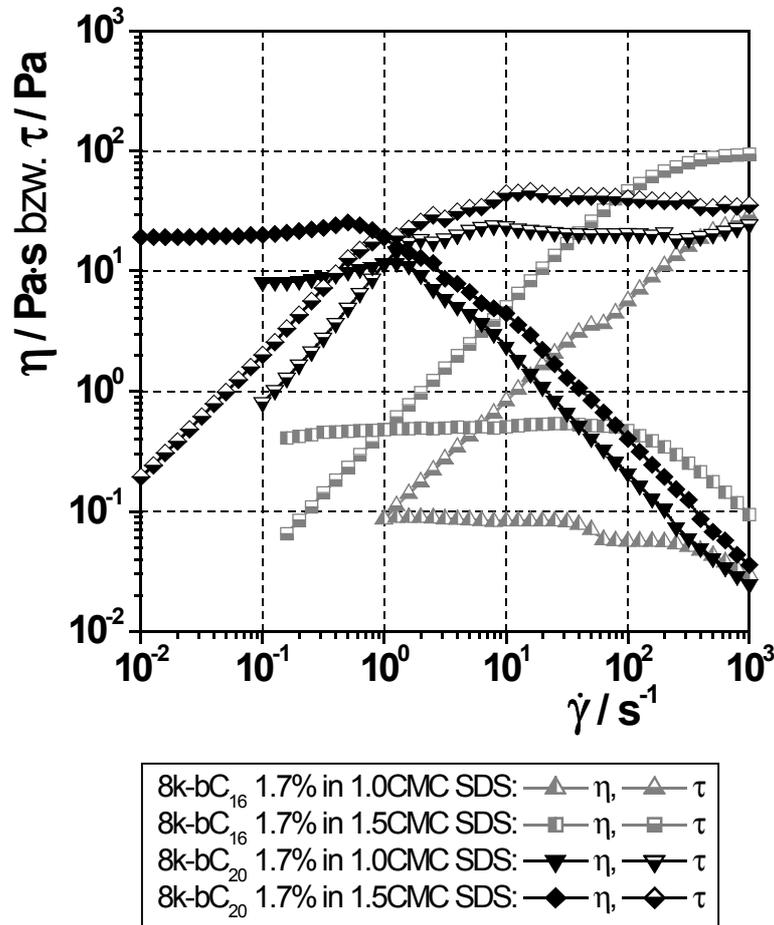


Abb. 96: Rheomechanische Ergebnisse der HEUR-Polymeren mit der kleinen Molmasse.

7.4.2 Dynamische Scherung

Die Schwingungskurven der verschiedenen Lösungen zeigen, sofern die Volumenbeanspruchung durch Polymer und Tensid ausreichend groß ist, ein frequenzunabhängiges Plateau des Speichermoduls G' (Abbildung 97). Folglich bilden sich bei diesen Lösungen Netzwerkstrukturen aus. Bemerkenswert ist, daß die aus den Plateaumodulen, G'_p , berechneten Verhängungsmolmasse, M_e (Tabelle 13), alle größer als die Molmasse der einzelnen Polymerketten ist. Folglich enthalten die Lösungen Überstrukturen, die durch intermolekulare Wechselwirkungen entstehen und aus mehreren Polymermolekülen aufgebaut sind.

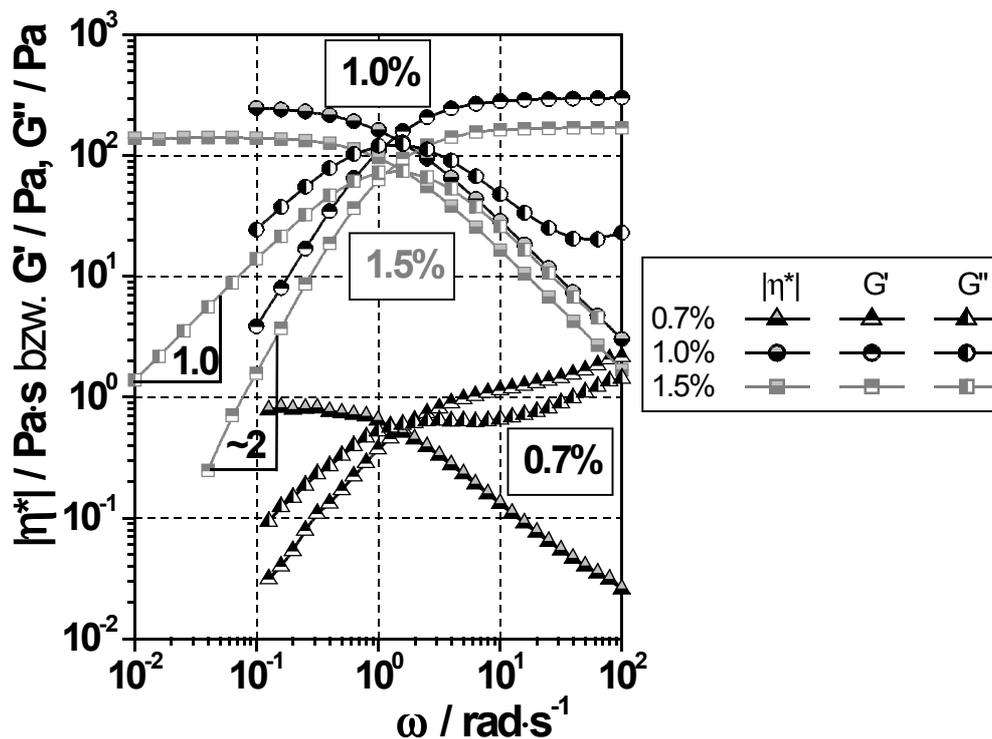


Abb. 97: Schwingungsmessungsergebnisse verschiedener rein wässriger 30k-bC₂₀-Lösungen. (Steigung von $G'_{\omega \rightarrow 0}$: 0.7 % = 1.4, 1.0 % = 1.6, 1.5 % = 1.8; Steigung von $G''_{\omega \rightarrow 0}$: 0.7 %, 1.0 % und 1.5 % \cong 1.0).

Bei den 30k Polymeren in rein wässriger Lösung kann man sehen, daß der Viskositätsanstieg bei Erhöhung der Konzentration von 0.7 % auf 1.0 % von einer beträchtlichen Abnahme der Verhängungsmolmasse M_e begleitet wird (Tabelle 13 und Abbildung 97). Die weitere Erhöhung der Konzentration auf 1.5 % resultiert in einer Zunahme der Verhängungsmolmasse und dementsprechend in einer Abnahme der Viskosität. Bei der Erhöhung der Konzentration auf 1.5 % kommt es auf Kosten von Netzwerkverknüpfungen verstärkt zur Bildung von Mizellen. Außerdem zeigen die Oszillationsmessungen, daß sich bei diesem Polymer die Relaxationszeiten der Netzwerkstrukturen kaum ändern, da sich die Kreisfrequenz des Schnittpunktes von Speicher- und Verlustmodul (Cross-Over) nur in begrenztem Ausmaß ändert.

Bemerkenswert ist, daß die Steigung der Verlustmodule bei kleinen Kreisfrequenzen bei allen drei Lösungen nahezu den Grenzwert von 1 einnimmt.¹⁸⁷ Desweiteren nähert sich die Steigung des Speichermoduls bei kleinen Frequenzen mit steigender Polymerkonzentration immer weiter dem Grenzwert von 2 an.

¹⁸⁷ de Gennes, P.-G. „Scaling Concepts in Polymer Physics“ Cornell University Press; Ithaca, London (1985) ISBN 0-8014-1203-X

Tab. 13: Plateaumoduln und Verhängungsmolmassen der HEUR-Lösungen

Probe	Lösung	Konzentration (w/w)	Molmasse des Polymers / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Plateaumodul G'_p / Pa	Verhängungsmolmasse M_c / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
8k-bC ₂₀	1.0CMC SDS	1.7 %	9700	11.1	$3.79\cdot 10^6$
8k-bC ₂₀	1.5CMC SDS	1.7 %	9700	41.5	$1.02\cdot 10^6$
30k-bC ₂₀	H ₂ O	0.7 %	30600	1.25	$13.9\cdot 10^6$
30k-bC ₂₀	H ₂ O	1.0 %	30600	293	$0.0846\cdot 10^6$
30k-bC ₂₀	H ₂ O	1.5 %	30600	169	$0.220\cdot 10^6$
30k-bC ₂₀	0.75CMC SDS	0.7 %	30600	15.5	$1.12\cdot 10^6$
30k-bC ₂₀	0.75CMC SDS	1.0 %	30600	64.2	$0.386\cdot 10^6$

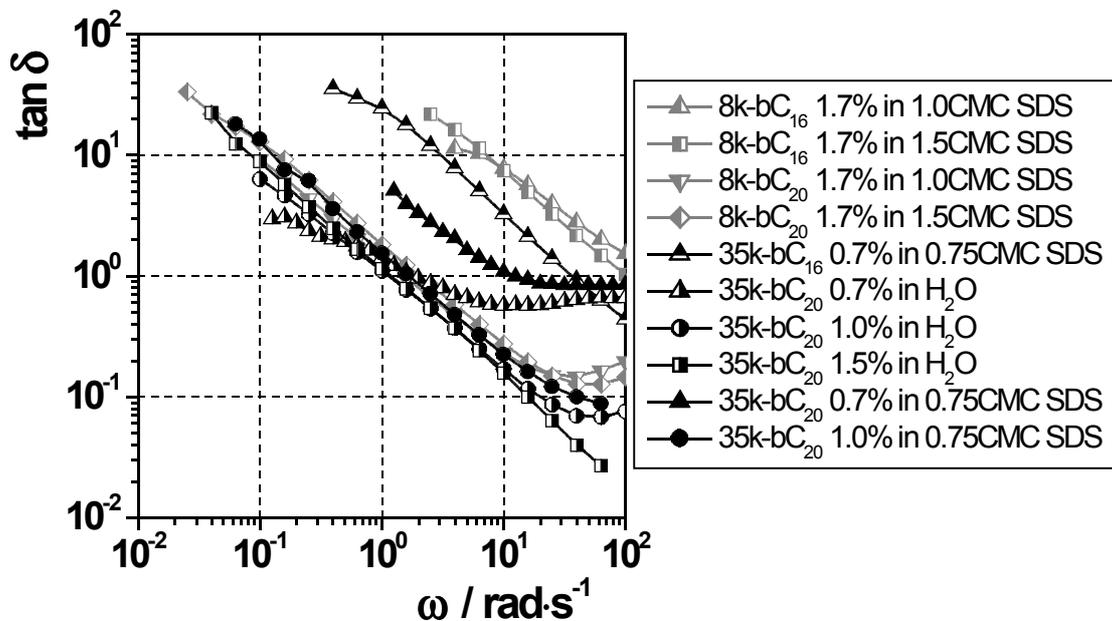


Abb. 98: Verlustfaktor $\tan \delta$ als Maß für das Verhältnis von viskosen zu elastischen Eigenschaften (G''/G'). Die Kurven haben über einen großen Bereich eine Steigung von -1 . Bei kleinen Kreisfrequenzen überwiegen die viskosen Eigenschaften ($\tan \delta > 1$). Mit zunehmender Kreisfrequenz überwiegen dann die elastischen Eigenschaften ($\tan \delta < 1$). Mit der größeren Endgruppe (bC_{20} an Stelle von bC_{16}) werden die Lösungen elastischer (kleinere Werte für $\tan \delta$). Sofern die Volumenbeanspruchung groß genug ist, ist das Verhältnis der viskosen zu den elastischen Eigenschaften als Funktion der Kreisfrequenz unabhängig von der Konzentration.

In Abbildung 98 ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ dargestellt, welcher das Verhältnis von viskosen zu elastischen Eigenschaften angibt (G''/G'). Eine hervorstechende Eigentümlichkeit ist, daß die Kurvenverläufe folgender Lösungen zunächst fast identisch sind, bevor sie bei höheren Kreisfrequenzen

auffächern: 1.7 % 8k-bC₂₀ in 1.0 und 1.5 CMC SDS, 1.0 und 1.5 % 30k-bC₂₀ in H₂O, 1.0 % 30k-bC₂₀ in 0.75 CMC SDS. Dieses sind Lösungen, in welchen die Volumenbeanspruchung groß genug ist, d.h. Polymer und Tensid beanspruchen den zur Verfügung stehenden Raum vollständig. Desweiteren nehmen die Verlustfaktorkurven die Steigung von -1 an.

Generell überwiegen bei kleinen Kreisfrequenzen die viskosen Eigenschaften, während bei größeren Kreisfrequenzen die elastischen Eigenschaften zu dominieren beginnen. Bei den Lösungen, die das niedermolekulare Polymer (8k) enthalten, hat eine Steigerung der SDS-Konzentration von 1.0 auf 1.5 CMC keinen Effekt auf die Elastizität, während diese signifikant durch die Länge der Endgruppe beeinflusst wird. Im Vergleich fangen die elastischen Eigenschaften bei dem Polymer mit der größeren hydrophoben Endgruppe (bC₂₀) bei um zwei Dekaden niedrigeren Kreisfrequenzen an zu überwiegen ($\tan \delta < 1$).

Ein vergleichbares Verhalten wird für das höher molekulare Polymer (30k) bei kleinen Kreisfrequenzen beobachtet.

7.4.3 Vergleich von stationärer und dynamischer Scherung

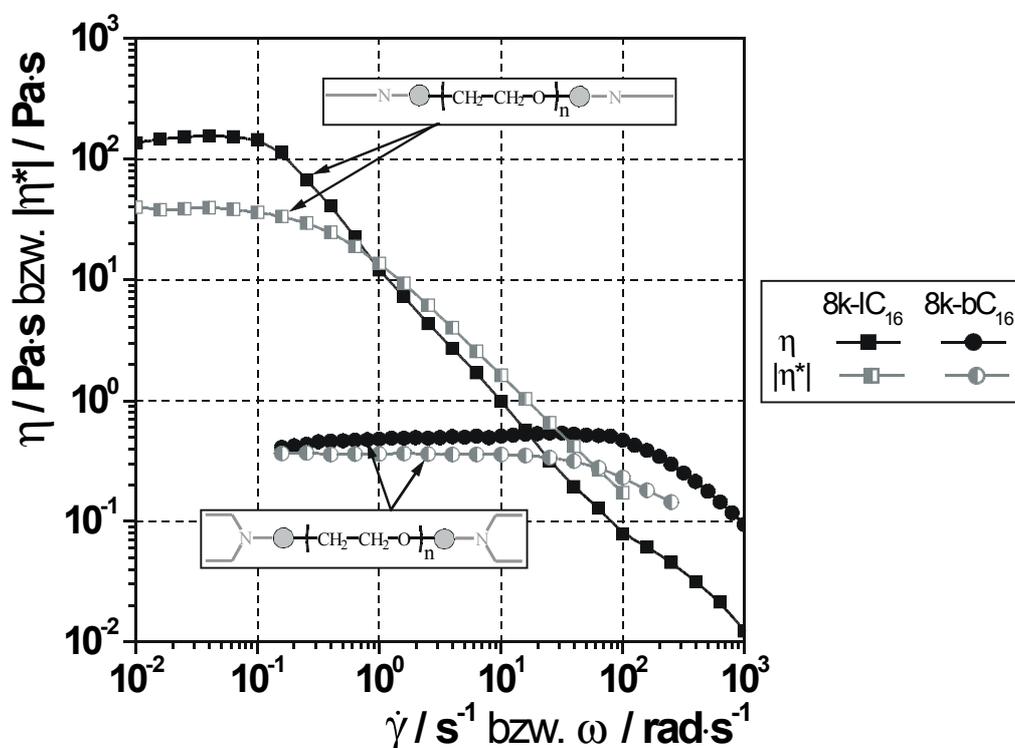


Abb. 99: 1.7 % 8k in 1.5 CMC SDS Scher- und Schwingungskurven. Vergleich der linearen und der verzweigten C₁₆ Endgruppe.

In Abbildung 99 und 100 sind zum Vergleich die Scher- und Oszillationskurven dargestellt. Ist die Scherviskosität im nicht-NEWTONSchen Bereich geringer als die Schwingungsviskosität, so wird dies in der klassischen Interpretation der empirischen COX-MERZ-Regel einem scherinduzierten Strukturabbau zugeordnet.¹⁸⁸ Im Gegensatz dazu wird dem umgekehrten Fall ein scherinduzierter Strukturabbau zugeordnet.¹⁸⁹

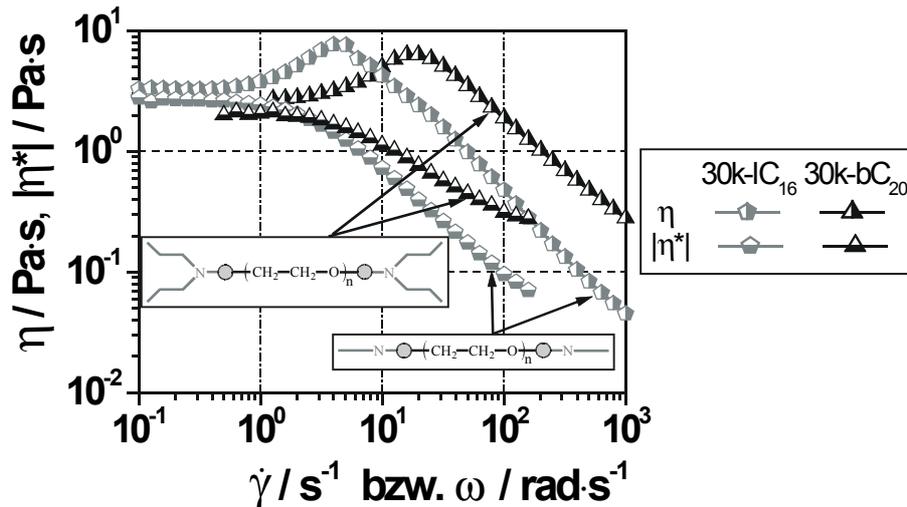


Abb. 100: Schwingungs- und Schercurven der 0.7 % 30k-IC₁₆ in 0.75 CMC SDS-Lösung und der 0.7 % 30k-bC₂₀ in 0.75 CMC SDS-Lösung. Bei beiden zeigt sich ein signifikanter scherinduzierter Strukturabbau ($\eta > |\eta^*|$) im pseudo-plastischen Bereich.

Bei den 1.7 %igen niedermolekularen HEUR-Lösungen mit der C₁₆-Endgruppe in 1.5 CMC SDS (Abbildung 99) sieht man bei der verzweigten Endgruppe einen klassischen scherinduzierten Strukturabbau. Die Scherviskosität liegt etwas unterhalb der Schwingungsviskosität. Bei der Lösung des Polymers mit der linearen Endgruppe findet man im NEWTONSchen Fließbereich einen scherinduzierten Strukturabbau. Die Materialfunktionen der Lösungen des Polymers mit der linearen Endgruppe liegen im NEWTONSchen Bereich um 2 bis 3 Dekaden oberhalb der des Polymers mit der verzweigten Endgruppe. Bemerkenswert ist, daß sich die Viskositätskurven der beiden Proben schneiden. Während das endgruppen-verzweigte Polymer NEWTONSches Verhalten bis zu einer Kreisfrequenz von 100 rad·s⁻¹ zeigt, ist bei dem Polymer mit der linearen Endgruppe das pseudo-plastische Fließen schon bei 0.1 rad·s⁻¹ erreicht. Im hohen Schergeschwindigkeits- bzw. Frequenzbereich ist die Scher- und die Schwingungsviskosität des Polymers mit der linearen Endgruppe geringer als die entsprechende Viskosität des endgruppen-verzweigten Polymeren. Außerdem beginnt die 8k-IC₁₆-Lösung

¹⁸⁸ Cox, W. P.; Merz, E. H. „Correlation of dynamic and steady flow viscosities“ J. Polym. Sci. 28 (1958) 619-622

¹⁸⁹ Kulicke, W.-M.; Porter, R. S. „Relation between steady shear flow and dynamic rheology“ Rheol. Acta 19 (1980) 601-605

ab einer Schergeschwindigkeit von 10 s^{-1} die Geometrie zu verlassen.

Etwas anders sieht dagegen der Vergleich von Scher- und Schwingungsviskosität bei den 0.7 %igen, höher molekularen HEUR in 0.75 % CMC SDS-Lösung mit unterschiedlichen Endgruppen aus (Abbildung 100). Die Viskositätsniveaus im NEWTONSchen Bereich sind für das Polymere mit der linearen (C_{16}) und der verzweigten Endgruppe (C_{20}) jeweils fast gleich. Er zeigt sich lediglich ein sehr geringer Strukturaufbau. An den NEWTONSchen Bereich schließt sich bei beiden Polymeren ein ausgeprägtes dilatantes Verhalten an. Das Maximum liegt jedoch bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten (beim Polymer mit der linearen Endgruppe bei niedrigeren Schergeschwindigkeiten). Im sich anschließenden pseudo-plastischen Bereich zeigt sich bei beiden Polymeren eine scherinduzierte Viskositätserhöhung. Dabei liegt das Viskositätsniveau der Lösung mit dem endgruppenverzweigten Polymer sowohl bei der Schwingungs-, als auch bei der Scherviskosität höher als bei der Lösung des Polymers mit der linearen Endgruppe.

7.4.4 Rheoptik

In Abbildung 101 und 102 sind für zwei verschiedene Lösungen die Doppelbrechung $\Delta n'$ und die dazugehörigen Orientierungen ϕ in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit, sowie die entsprechenden Viskositätskurven aufgetragen. Mit Verlassen des Bereiches des NEWTONSchen Fließverhaltens setzt die Orientierung der Polymersegmente ein. Die zunehmende Orientierung erfolgt relativ schnell innerhalb von zwei Dekaden, bis oberhalb von 10 s^{-1} bzw. 20 s^{-1} keine stärkere Orientierung mehr möglich ist. Hier zeigt sich, daß sich das Polymer mit der geringeren Molmasse (8k) insgesamt nicht so stark orientieren läßt (maximal auf 30°), da es den angreifenden Kräften besser ausweichen kann. Bei dem Polymer mit der hohen Molmasse (30k) kann hingegen eine Orientierung von über 80 % erzielt werden. Bei beiden Lösungen wird die Steigung im Bereich der Scherverdickung größer. Ein entsprechender Anstieg zeigt sich bei der Schubspannung. Auf den Abbau dieser Scherverdickung bei hohen Schergeschwindigkeiten folgt ein Abfall der Doppelbrechung, der die Strukturänderung sichtbar macht. Bei noch höheren Schergeschwindigkeiten ändert sich die Lösungsstruktur dann nicht mehr, die Doppelbrechung bleibt trotz zunehmender Schergeschwindigkeit konstant. Ein entsprechendes Verhalten zeigt die Schubspannung τ_{21} .

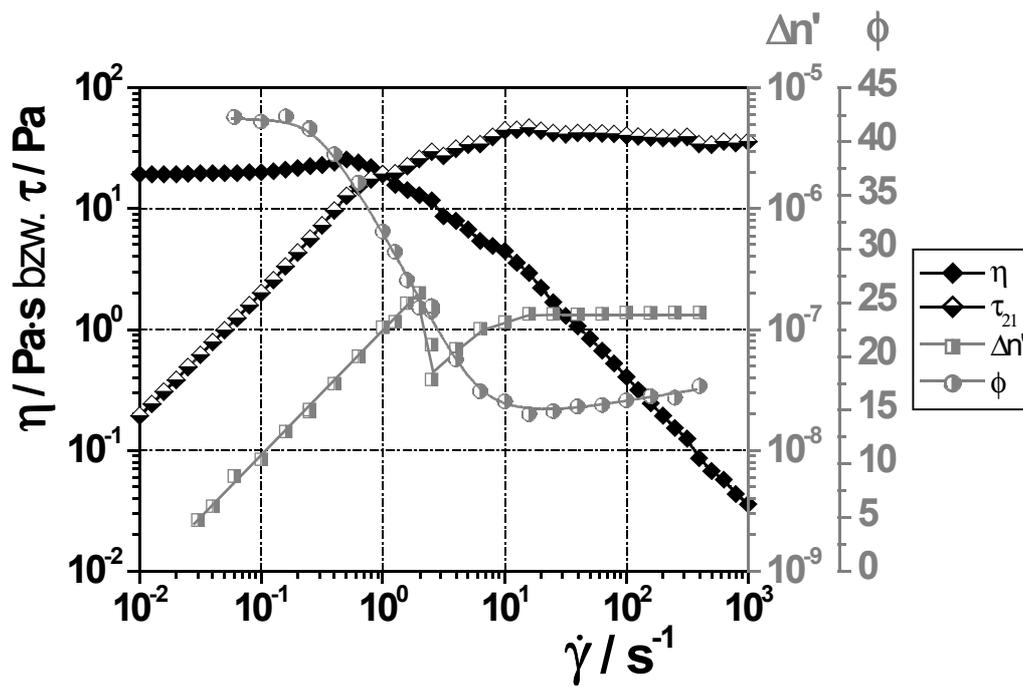


Abb. 101: Rheooptische und rheomechanische Messung der 1.7 % 8k-bC₂₀ in 1.5CMC SDS-Lösung.

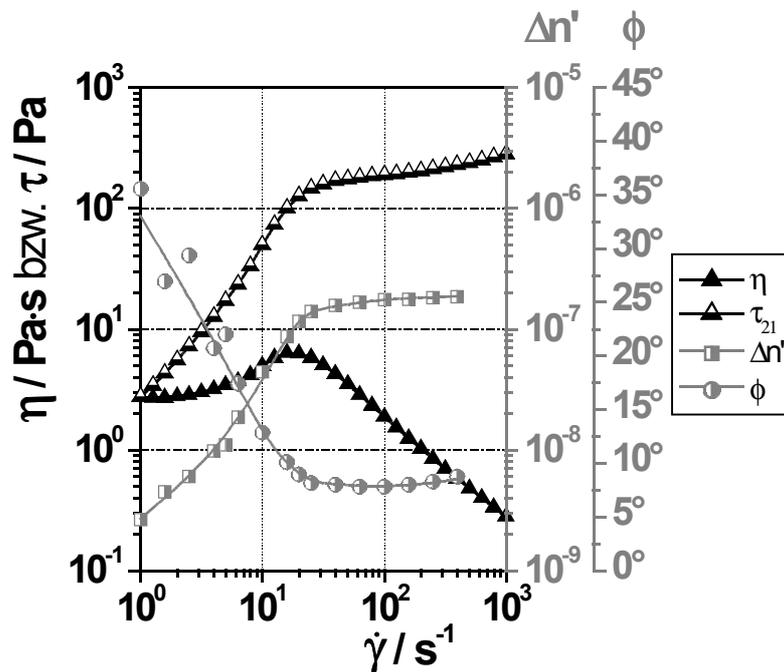


Abb. 102: Rheooptische und rheomechanische Messung der 0.7 % 30k-bC₂₀ in 0.75CMC SDS-Lösung.

Bei der 1.5 %igen, wäßrigen Lösung von 30k-bC₂₀ konnte außer der Doppelbrechung auch Dichroismus gemessen werden (Abbildung 103). Dieses zeigt das Vorhandensein von Aggregaten an. Bei niedrigen Schergeschwindigkeiten ist zunächst ein Anstieg des Dichroismus und eine Orientierung

der Aggregate zu sehen. Bei einer Schergeschwindigkeit von ca. 0.1 s^{-1} , bei der auch der Scherverdickungsbereich beginnt, tritt eine starke Orientierung der Aggregate ein, verbunden mit einem starken Anstieg des Dichroismus.

Schon bei geringfügig höherer Schergeschwindigkeit tritt Zerschering der Aggregate auf, wodurch die Orientierung wieder ansteigt, da kleinere Aggregate entstehen, die dann, aufgrund ihrer Größe, statistischer ausgerichtet werden. Ein Anstieg der Doppelbrechung ist auch erst am oberen Schergeschwindigkeitsende der Scherverdickung zu sehen. Erst hier beginnt eine Ausrichtung der Polymersegmente. Die vollständige Orientierung der Polymersegmente erfolgt dann ab 10 s^{-1} sehr schnell innerhalb einer Dekade. Sobald die Polymersegmente vollständig orientiert sind, steigt auch hier die Doppelbrechung nicht mehr weiter an.

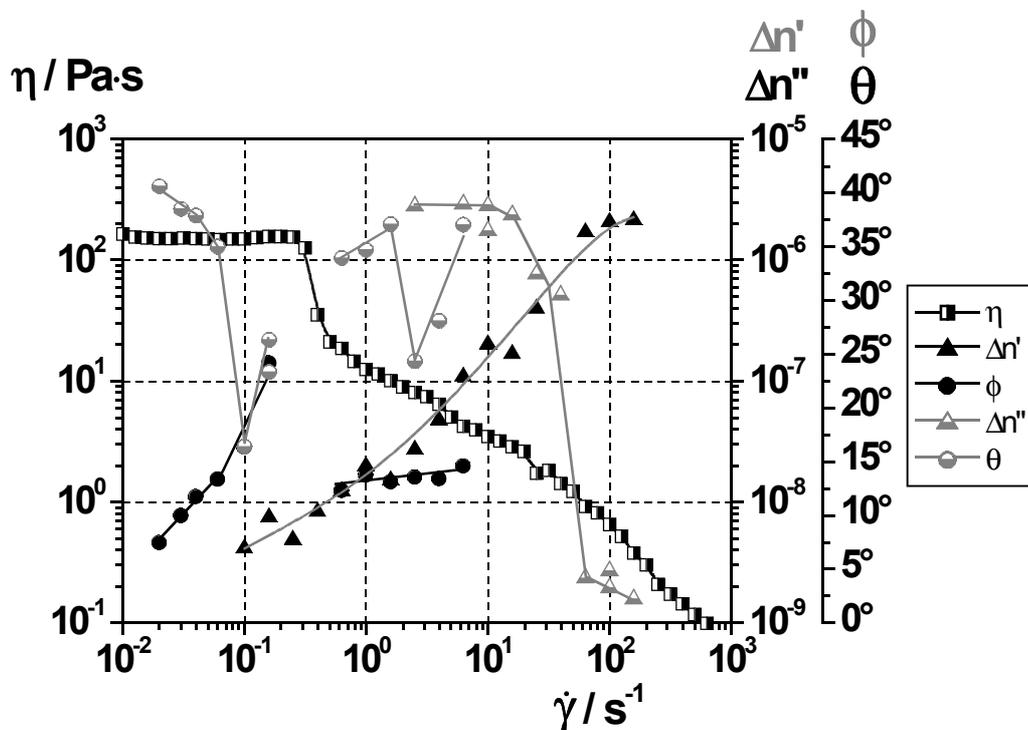


Abb. 103: Rheo-optische und rheomechanische Messung der 1.5 % 30k-bC₂₀ in H₂O-Lösung.

Dies stellt eine erste Interpretation der Ergebnisse dar. Die Vorgänge unter Scherung sind noch nicht vollständig verstanden, diese ersten derartigen Untersuchungen an diesem System liefern jedoch schon erste Hinweise. Da das Intensitätssignal bei den Dichroismusmessungen kleiner ist als bei den Doppelbrechungsmessungen, sind bei zukünftigen Messungen genauere Ergebnisse zu erwarten, wenn diese mit der neuen Fotodiode erfolgen (siehe auch folgendes Kapitel).

7.5 Verbesserung bestehender Rheooptik-Anlagen

Durch die neu verwendete Fotodiode mit den neuen, dazugehörigen Verstärkerschaltungen (im folgenden kurz „neue Fotodiode“) konnte eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erzielt werden. So konnte bei der Pulsoptik-Anlage mit der neuen Fotodiode eine Verringerung des Hintergrundrauschens der Doppelbrechung im Ruhezustand von 10^{-7} auf 10^{-9} erreicht werden. Dies entspricht einer Verbesserung der Auflösung um 2 Dekaden. Sobald jedoch die Messung gestartet wird, geht diese Verbesserung bei Polymerlösungen wieder verloren (siehe Abbildung 104). Elektronische Störungen, z.B. durch das Rheometer, können ausgeschlossen werden, da dieser Effekt bei der Vermessung des sehr niedrigviskosen Fluides Wasser nicht auftritt. Vermutlich ist dieses Rauschen auf den Antrieb des Rheometers zurückzuführen. So könnten dadurch, daß es sich bei dem UDS um ein schubspannungskontrolliertes Rheometer handelt, das die angestrebte Schergeschwindigkeit permanent nachregeln muß, Vibrationen in die Probe induziert werden, die das Rauschen hervorrufen.

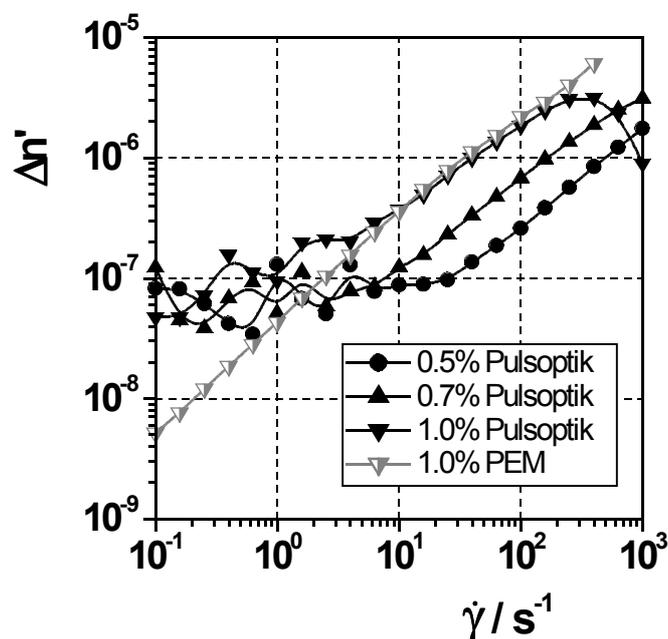


Abb. 104: Mittels der Pulsoptik mit neuer Fotodiode auf dem UDS gemessene Doppelbrechungswerte für HPC 1-Lösungen. Deutlich zu sehen ist das Rauschen, das bei der Pulsoptik-anlage unterhalb einer Doppelbrechung von etwa 10^{-7} auftritt. Zum Vergleich wurde die 1.0 %ige Lösung auf der PEM-Anlage mit neuer Fotodiode vermessen. Aufgrund der längeren optischen Pfadlänge tritt beim UDS der Over-Order-Effekt ein.

Wie man an Hand der 1.0 %igen HPC 1-Lösung in Abbildung 104 und der PAAm 1-Lösung in den

Abbildungen 105 und 106 sehen kann, sind mit der neuen Fotodiode prinzipiell gute und bessere Ergebnisse erzielbar. In den Abbildungen 105 und 106 streuen sowohl bei der Doppelbrechung als auch beim Orientierungswinkel die gemessenen Werte bei der bislang verwendeten Fotodiode („alte Fotodiode“) stärker um den Verlauf einer gedachten idealen Kurve als bei der neuen Fotodiode.

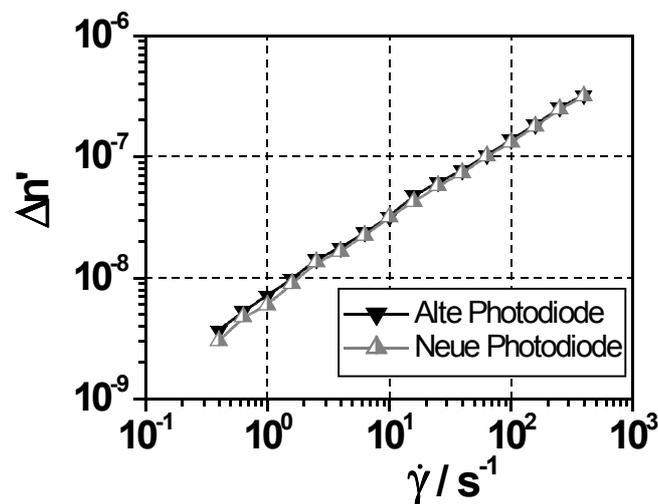


Abb. 105: Vergleich der Ergebnisse der Messungen der Doppelbrechung einer 1.0 %igen Lösung von PAAM 1 in einer wässrigen Lösung mit 0.1 mol/l NaNO_3 , 200 ppm NaN_3 und 2 % Isopropanol. Die dargestellten Werte stellen Mittelungen über mehrere Messungen dar. Man sieht, daß die Abweichungen von der Geraden bei der neuen Fotodiode geringer sind.

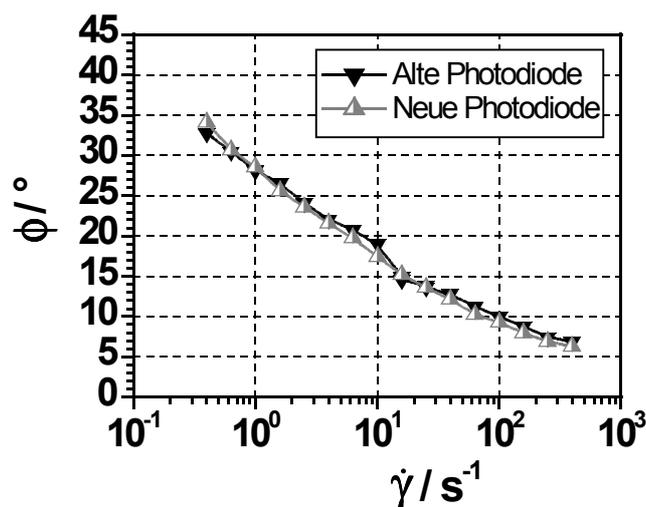


Abb. 106: Vergleich der Ergebnisse der Messungen der Orientierungswinkel einer 1.0 %igen Lösung von PAAM 1 in einer wässrigen Lösung mit 0.1 mol/l NaNO_3 , 200 ppm NaN_3 und 2 % Isopropanol. Die dargestellten Werte stellen Mittelungen über mehrere Messungen dar. Man sieht, daß die Kurve bei der neuen Fotodiode gleichmäßiger ist.

8 Ausblick

Durch eine stärkere Variation des Salzgehaltes von PAAm 2 kann der Einfluß der Knäuelaufweitung auf die Elastizität weiter untersucht werden. Außerdem können noch weitere Polymere miteinbezogen werden. Mittels einer per Ultraschallabbau hergestellten homologen Molmassenreihe von PAAm 2 ließe sich der Einfluß der Molmasse weiter quantifizieren.

Durch das Aufrüsten der porösen Meßstrecke mit Pumpen ließe sich das Fließverhalten von Polymerlösungen im turbulenten Strömungsbereich untersuchen. Dann könnten an verschiedenen Polymeren auch solche Phänomene wie die Drag-Reduction untersucht werden.

Könnten von den HEUR größere Mengen als nur 1-3 g zur Verfügung gestellt werden, wäre es möglich, diese Assoziativverdicker in Dehnströmungen zu untersuchen. Aufgrund ihrer Assoziante, mit denen sie eine Netzwerkstruktur ausbilden, sollten sie mit ihrer geringen Molmasse ein elastisches Verhalten zeigen.

9 Anhang

9.1 Experimenteller Teil

Das homogene Auflösen der Polymere erfolgte bei 25 °C (303 K) in Ansätzen bis 500 ml in Braunglasflaschen. Als Lösungsmittel wurde, soweit nicht anders vermerkt, eine Lösung von 0.1 mol·l⁻¹ Natriumnitrat p.a. (Merck, Deutschland) in Wasser verwendet, die gegen bakteriellen Befall mit 200 ppm Natriumazid p.a. (Merck, Deutschland) versetzt wurde. Diese Lösungen wurden auch dann verwendet, wenn als Lösungsmittel lediglich Natriumnitratlösung angegeben ist. Die Gefäße wurden verschlossen und kurz geschüttelt, um anhaftendes Polymer abzulösen. Das Polymer wurde i.d.R. innerhalb von drei Tagen unter permanentem Schütteln in Lösung gebracht.

Bei den höher konzentrierten Lösungen der PAAM wurde zunächst das Isopropanol zu dem eingewogenen Polymer hinzugegeben, um bei der anschließenden Zugabe der Salzlösung ein Verklumpen weitestgehend zu verhindern.

Als Lösungsmittel für die HEUR diente Wasser, dem gegebenenfalls Natriumdodecylsulfat (SDS) p.a. (Merck, Deutschland) zugesetzt wurde.

Alle Prozentangaben entsprechen Gewichtsprozent (w% / w%).

9.1.1 Polymeranalytik

9.1.1.1 Viskosimetrie

Die viskosimetrischen Untersuchungen der hochverdünnten Lösungen erfolgten mit einem UBBELOHDE-Kapillarviskosimeter Typ Ic oder Typ I der Firma Schott (Hofheim, Deutschland) in einem Schergeschwindigkeitsbereich von 500 bis 1500 s⁻¹ und bei einer Temperatur von 25.00 °C. Die Durchlaufzeiten wurden optoelektronisch mit einem Viscoboy der Firma Lauda (Königshofen, Deutschland) detektiert.

9.1.1.2 Lichtstremessungen

Die Bestimmung der Molmasse, deren Verteilung und des Gyrationradius erfolgte durch ein mit einer SEC-Einheit gekoppeltes Lichtstrefotometer. Für die Fraktionierung wurden vier SEC-Säulen mit abnehmender Ausschlußgröße (TSK PW_{XL}: G3000, G4000, G5000, G6000, TosoHaas, Stuttgart, Deutschland) verwendet. Diese waren an ein Vielwinkel-Lichtstrefotometer (MALLS) vom Typ „DAWN-F light scattering photometer“ der Firma Wyatt Technologie (Santa Barbara, CA, USA) und einen Konzentrationsdetektor (DRI) der Firma Shodex (Tokyo, Japan) gekoppelt. Somit ergibt sich als System ein SEC/MALLS/DRI.

Als Lösungsmittel diente eine 0.1 mol·l⁻¹ NaNO₃-Lösung mit 200 ppm Natriumazid, die ein Standardlösungsmittel für die Lichtstreuung ist, da es geringe ionische Anteile kompensiert und einen bakteriellen Befall verhindert.

9.1.1.3 IR-Messungen

Die IR-Messungen wurden an einem Gerät des Typs 20 SXB der Firma Thermo Nicolet (Madison, WI, USA, www.nicolet.com) durchgeführt. Die Proben wurden in wenig Wasser gelöst und durch Eintrocknen als dünner Film auf ein Irtran-Fenster (ZnS) aufgebracht. Die Bestimmung erfolgt durch Subtraktion des Hintergrundes mit Irtran-Fenster.

9.1.1.4 Ultraschallabbau

Der Molmassenabbau mittels Ultraschall erfolgte mit einem Branson W-450 Sonifer der Firma Branson Schallkraft GmbH (Heustenstamm, Deutschland) mit 400 W bei mittlerer Leistungsstufe mit einem ¾"-Titan-Resonator, der mit einer Frequenz von 20 kHz arbeitet. Das Probenvolumen betrug 200 ml, wobei die Lösungen eine Konzentration von maximal 0.5 % besaßen. Als Lösungsmittel wurde deionisiertes Wasser verwendet. Die Temperatur der beschallten Lösungen wurde mit einem Thermostaten der Firma Haake (Karlsruhe, Deutschland) unter 20 °C (298 K) gehalten, um eine thermische Degradation auszuschließen. Der Titanabrieb, der durch den Ultraschallabbau hervorgerufen wird, wurde durch Zentrifugieren (45 min bei 10000 Umdrehungen pro min) in einer Zentrifuge des Typs Z383 der Firma Hermle (Wehkingen, Deutschland) entfernt. Danach wurden die Proben gefriergetrocknet.

9.1.1.5 NMR-Messungen

Die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Messungen wurden an einem Gerät des Typs Advance 4000 der Firma Bruker (Rheinstein, Deutschland) bei einer Frequenz von 400 bzw. 100 Mhz durchgeführt. Als Lösungsmittel diente bei allen Proben Deuteriumoxid (D_2O). Als Referenz der chemischen Verschiebung diente das Signal des Natriumsalzes der Trimethylsilyl- d_4 -Propionsäure (TSP, $\delta\text{-}^{13}\text{C} = -4.78$). Alle Messungen wurden bei 298 K durchgeführt. Nur das Xanthan wurde bei 353 K vermessen, um eine besseren Auflösung zu erzielen.

9.1.1.6 MALDI-TOF-Messungen

Die Messungen wurden an einem Biflex III der Firma Bruker-Daltonics (Bremen, Deutschland) im Reflecton-Mode durchgeführt. Als Matrix wurde Dithranol (siehe Abbildung 107) verwendet, und die zu untersuchenden Substanzen wurden mit Kalium-Trifluoracetat (K-TFA) dotiert. Als Lösungsmittel für Matrix und zu untersuchende Substanz diente Tetrahydrofuran (THF).

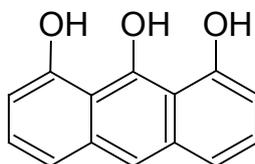


Abb. 107: Chemische Struktur von Dithranol.

9.1.2 Rheomechanische Messungen

Die rheomechanischen Messungen wurden auf dem schergeschwindigkeitsgesteuerten Rheometer ARES (mit LS Motor und 100 FRTN1-Kraftaufnehmer) der Firma Rheometric Scientific (New Jersey, USA) und dem schubspannungsgesteuerten UDS 200 der Firma Paar-Physica (Stuttgart, Deutschland) durchgeführt. In Tabelle 14 sind die technischen Daten der verwendeten Rheometer aufgeführt.

Tab. 14: Technische Kenndaten der verwendeten Rheometer (Herstellerangaben)

	ARES	UDS
Drehmomentbereich / N·m	$4 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-7} - 1.5 \cdot 10^{-1}$
Frequenzbereich / rad·s ⁻¹	$1 \cdot 10^{-5} - 10^2$	$6.3 \cdot 10^{-4} - 6.3 \cdot 10^2$
Schergeschwindigkeitsbereich / s ⁻¹	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^{-4} - 4.8 \cdot 10^3$
Thermostatisierung	Wasserbad	Peltier

Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C mit den in Tabelle 15 aufgeführten Geometrien durchgeführt.

Tab. 15: Technische Daten der verwendeten Geometrien

Geometrie	Ares Kegel-Platte	Ares COUETTE	UDS Kegel-Platte
Radius / mm	25.0	32.0	37.5
Kegelwinkel / °	2.3	-	1.0
Spaltbreite / mm	0.483	2.0	0.500
Äußerer Spaltradius / mm	-	34.0	-
Meßkörperlänge / mm	-	33.0	-

9.1.3 Rheooptische Scherströmungsmessungen

9.1.3.1 Meßstrecke mit photoelastischem Modulator

Zur Messung der rheooptischen Materialfunktionen wurde die in Abbildung 21 (Seite 49) beschriebene Meßanordnung verwendet. Als Quelle des linear polarisierten Lichtes diente ein He-Ne-Laser mit der Wellenlänge $\lambda = 632.8$ nm der Firma Optlectra (Feldkirchen-Westerham, Deutschland). Für die Messung der Intensität des Laserlichtes wurde eine Silicium-Fotodiode verwendet. Die Temperierung erfolgte über ein Wasserbad, mit dessen Hilfe alle Messungen bei 25 °C durchgeführt wurden. Die Scherströmung wurde in einem COUETTE-System erzeugt, wobei durch einen Schrittmotor verschiedene Schergeschwindigkeiten einzeln angesteuert werden konnten. In Tabelle 17 sind die Daten dieser Geometrie aufgeführt.

Tab. 16: Meßbereich der PEM-Anlage (der Meßbereich der Doppelbrechung hängt von der verwendeten Geometrie und der optischen Klarheit der untersuchten Lösung ab)

Schergeschwindigkeitsbereich	0.1 – 400 s ⁻¹
Doppelbrechungsbereich	ca. 10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁵

Tab. 17: Technische Daten der verwendeten Geometrie für die PEM-Anlage (es wurde der innere Spalt einer Doppelspaltgeometrie vom Laser durchstrahlt)

Innerer Spaltradius	15.0 mm
Spaltbreite	1.0 mm
Ringspaltlänge (optischer Weg)	12.0 mm

9.1.3.2 Meßstrecke mit gepulsten Lasern

Als rheooptisches Modul wurde die in der Dissertation von CLASEN¹⁹⁰ ausführlich beschriebene Puls-laseranlage genutzt. Es wurden lediglich die alten Fotodioden gegen die neuen ausgetauscht (inkl. Verstärkerschaltung). Als Rheometer diente das dort ebenfalls beschriebene umgebaute UDS 200. Als Geometrie wurde die Z3-Geometrie verwendet (Innerer Radius: 12.5 mm, Spaltbreite: 1.66 mm, optische Weglänge: 37.5 mm).

Bei den Messungen mit der MORO ersetzte diese die Ansteuereinheit der Laser, die Verstärkerschaltung der Fotodioden und den angeschlossenen A/D-Wandler.

9.1.4 Mechanische Dehnströmungsmessungen

Das Ansetzen der Lösungen für die Messungen in der porösen Meßstrecke erfolgte aufgrund des hohen Substanzbedarfs in Maßstäben bis zu 10 Litern in großen Kunststoffbehältern der Firma Curtec (über Carl Roth GmbH & Co., Karlsruhe, www.carl-roth.de, bezogen) bei 25 °C. Als Lösungsmittel diente deionisiertes Wasser, dem entsprechende Mengen Natriumnitrat und 200 ppm Natriumazid zugesetzt wurden. Zu den PAAM-Lösungen wurde außerdem noch 2 % Isopropanol hinzugefügt. Die Polymere wurden unter ständigem Rühren bei 150 U·min⁻¹ mit einer Rührwelle Typ Collomixer

¹⁹⁰ Clasen, C. „Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolekularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheo-optischen Methoden“ Shaker Verlag, Aachen (2001) ISBN 3-8265-8786-3

RK 120 der Firma Collomix Rühr- und Mischgeräte GmbH (Gaimersheim, Deutschland) in Lösung gebracht.

Für die Schüttung wurden Keramikugeln des Typs ZY 9602 der Firma Sigmund Lindner (Warmensteinach, Deutschland; www.sigmund-lindner.de) verwendet. Um die Größenverteilung noch einheitlicher zu machen, wurden die Kugeln vor den Verwendung über Analysensiebe nach DIN-ISO 3310/1 der Firma F. Kurt Retsch GmbH & Co. KG (Haan, Deutschland) auf den Größenbereich von 355-400 nm gesiebt. Anschließend wurde die Größe von 150 repräsentativen Kugeln von Hand mit Hilfe einer Mikrometerschraube bestimmt und der Mittelwert gebildet. Die Teilchengrößenverteilung ist in Abbildung 39 (Seite 81) dargestellt.

9.1.4.1 Bestimmung der Porosität

Zur Bestimmung der Porosität der verwendeten Schüttung wurde ein Zylinder, der die gleichen Maße wie die Meßstrecke hatte, auf die gleiche Art und Weise mit den Kugeln gefüllt, wie bei der Meßstrecke selbst. Abschließend wurde der noch verbliebene Zwischenraum mit Wasser gefüllt.

Durch Bestimmung der Masse

- der Wassermenge, die den Zylinder alleine füllt (m_{Wasser})
- der Keramikugeln mit der dichtesten Schüttung alleine (m_{Kugeln})
- der Keramikugeln und dem Wasser, das die Zwischenräume ausfüllt ($m_{\text{Kugeln+Wasser}}$)

läßt sich die Porosität n_k mit folgender Gleichung berechnen:

$$n_k = \frac{m_{\text{Kugeln+Wasser}} - m_{\text{Kugeln}}}{m_{\text{Wasser}}} \quad (\text{Gl. 134})$$

Wiederholungsmessungen ergaben eine mittlere Porosität $n_k = 0.366$.

Mit einem Durchmesser der Kugeln in der Schüttung von 383 μm ergibt sich nach Gleichung 113 (Seite 61) eine Permeabilität $k = 7.99 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$.

9.1.4.2 NEWTONsches Fluid

Die Ergun-Parameter der porösen Meßstrecke wurden aus der Kurve in Abbildung 108 bestimmt, die mit Wasser als NEWTONschem Fluid aufgenommen wurde. Die Kurvenanpassung ergab Werte von $A = 142$ und $B = 1.22$. Diese liegen in dem aus der Literatur für Zufallsschüttungen bekannten Bereich (vgl. Tabelle 7, Seite 62).

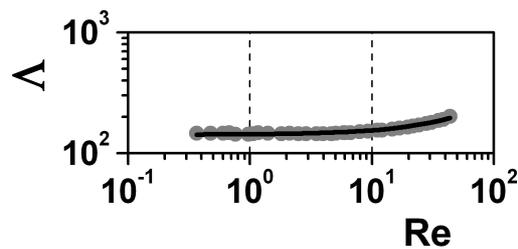


Abb. 108: Widerstandsbeiwert in Abhängigkeit der REYNOLDS-Zahl für Wasser als NEWTONSchem Fluid. Grau: gemessene Werte, schwarz: Kurvenanpassung. Im DARCY-Bereich ist der Widerstandsbeiwert konstant. Oberhalb einer REYNOLDS-Zahl von 1 steigt er aufgrund des Entstehens von Turbulenzen immer stärker an

9.1.5 Rheoptische Dehnströmungsmessungen

Die Vier-Rollenmühle, die an Stelle der COUETTE-Geometrie aus dem Scherexperiment in der PEM-Anlage verwendet wurde, hat die Maße aus Tabelle 18.

Tab. 18: Technische Daten der verwendeten Vier-Rollenmühle

Radius der Rollen	7.5 mm
Abstand zweier benachbarter Rollen	24 mm
Radius des Flüssigkeitsbehälters	41.5 mm
Höhe der Rollen (= optische Weglänge)	50 mm

9.2 Fehlerdiskussion

Eine genaue mathematische Fehlerbetrachtung ist in der Rheologie nicht möglich. Diese würde schnell zu Fehlern von 100 % führen. Daher wird der Fehler in der Regel durch Wiederholungsmessungen bestimmt (siehe Abbildung 109). In die Ergebnisse fließt dies insofern mit ein, als daß bei der Darstellung die Größe der einzelnen Meßpunkte den Wert inklusive Fehler angibt.

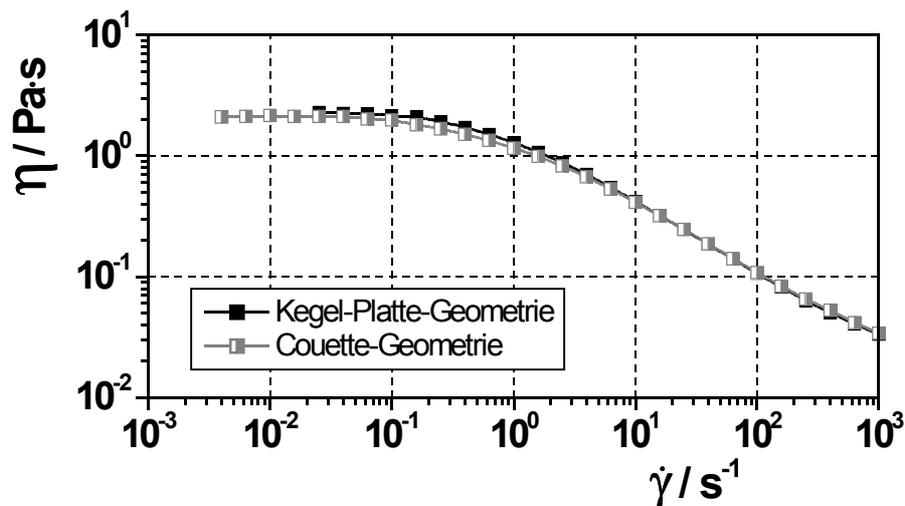


Abb. 109: Wiederholungsmessung mit zwei verschiedenen Geometrien zum Verdeutlichen des Meßfehlers am Beispiel der Schermessung einer 1.0 %igen PAAm I-Lösung. Es ist zu sehen, daß die Abweichungen der einzelnen Messungen voneinander in der Größenordnung der eingezeichneten Punkte liegen.

9.3 Sicherheitshinweise

Natriumazid (NaN₃)

Gefahrensymbole: T⁺, N – sehr giftig, umweltgefährlich

Mögliche Gefahren:

Sehr giftig beim Verschlucken. Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase. Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

R-Sätze: 28-32-50/53

S-Sätze: 28.1-45-60-61

WGK 2 – wassergefährdender Stoff

MAK-Werte: 0.2 mg/m³, 0.07 ml/m³

Natriumnitrat (NaNO₃)

Gefahrensymbole: O, Xn – brandfördernd, gesundheitsschädlich

Mögliche Gefahren:

Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen. Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Reizt die Augen.

R-Sätze: 8-22-36

S-Sätze: 22-24-41

WGK 1 – schwach wassergefährdender Stoff

2-Propanol (Isopropanol)

Gefahrensymbole: F, Xi – leicht entzündlich, reizend

Mögliche Gefahren:

Leichtentzündlich. Reizt die Augen. Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

R-Sätze: 11-36-67

S-Sätze: 7-16-24/25-26

VbF-Klasse B

WGK 1 – schwach wassergefährdender Stoff

MAK-Wert: 200 ml/m³ bzw. 500 mg/m³

Natriumdodecylsulfat (SDS)

Gefahrensymbole: Xn – gesundheitsschädlich

Mögliche Gefahren:

Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Reizt die Augen und die Haut.

R-Sätze: -

S-Sätze: 22-36/38

WGK 2 – wassergefährdender Stoff

9.4 Literaturverzeichnis

- Alami, E.; Rawiso, M.; Isel, F.; Beinert, G.; Binana-Limbele, W.; François, J. "Model Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide) in Water" in: Glass, J.E. (Hrsg.) „Hydrophilic Polymers - Performance with Environmental Acceptability“ Adv. Chem. Ser. 248 (1996) 343-362
- Alikhanov, S.G.; Expti, J.; Theoref. Phys. (U.S.S.R.) 31 (1956) 517
- Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R. „The rheology of solutions of associating polymers: Comparison of experimental behavior with transient network theory“ J. Rheol. 37 (1993) 695-726 ISSN 0148-6055
- Bai, J.; Liu, Y.-H.; Cain, T.C.; Lubman, D.M. „Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Using an Active Perfluorosulfonated Ionomer Film Substrate“ Anal. Chem. 66 (1994) 3423-3430
- Basedow, A.M.; Ebert, K.H.; J. Macromol. Sci. 22 (1977) 83
- Bikales, N. M. „Water soluble polymers“ Vol. 2; Plenum Press; London (1973)
- Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E.N. „Transport Phenomena“ Wiley (2001) ISBN 0-4714-1077-2
- Brandt, L. „Cellulose Ethers“ in: Ullmann's Encycl. Ind. Chem. Vol. 5 (1992) 461-481
- Chow, A.W.; Fuller, G.G. „Responce of moderately concentrations of Xanthan Gum solutions to time-dependent flows using two-color flow birefringence“ J. Rheol. 28 (1984) 23-43
- Clasen, C. „Neue Charkterisierungsmöglichkeiten von supramolekularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheo-optischen Methoden“ Shaker Verlag; Aachen (2001) ISBN 3-8265-8786-3
- Clasen, C.; Kulicke, W.-M. „Determination of Viscoelastic and Rheo-Optical Material Functions of Water-Soluble Cellulose Derivates“ Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 1839-1919 ISSN 0079-6700-01
- Clasen, C.; Kulicke, W.-M. „A convenient way of interpreting steady shear rheo-optical data of semi-dilute polymer solutions“ Rheologica Acta 40 (2001) 74-85 ISSN 0035-4511
- Cohen, Y. „Apparent Slip Flow of Polymer Solutions“ Journal of Rheol. 29/1 (1985) 67-102
- Copic, M. „Streaming Birefringence of Polymer Solutions: Anisotropy of Internal Fields“ J. Chem. Phys. 26/6 (1957) 1382-1390
- Cox, W. P.; Merz; E. H. „Correlation of dynamic and steady flow viscosities“ J. Polym. Sci. 28 (1958) 619-622
- Crowley, D.G.; Frank, F.C.; Mackley, M.R.; Stephenson, R.G. „Localized Flow Birefringence of Polyethylene Oxid Solutions in a Four Roll Mill“ J. Polym. Sci. Polym. Phys. 14 (1976) 1111-1119

- Darcy, H.P.G. „Les fontaines publiques de la ville de Dijon“ Verlag Victor Dalmont; Paris (1856)
- Dealy, J.M. „Official nomenclature for material functions describing the response of a viscoelastic fluid to various shearing and extensional deformations“ *J. Rheol.* 38/2 (1994) 179-191 ISSN 0148-6055
- Debye, P. „Light scattering in solutions“ *J. Appl. Phys.* 15 (1944) 338 ISSN 0021-8979
- Debye, P. „Molecular-weight determination by lightscattering“ *Phys. Coll. Chem.* 51 (1947) 18
- Debye, P. „Angular Dissymmetry of the Critical Opalescence in Liquid Mixtures“ *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 680-687 ISSN 0021-9606
- Derome, A. E. „Modern NMR Techniques for Chemistry Research“ Pergamon Press; Oxford (1995) ISBN 0-08-032514-9
- Dönges, R. „Nonionic cellulose ethers“ *Br. Polym. J.* 23 (1990) 315
- Doi, M.; Edwards, S.F. „The Theory of Polymer Dynamics“ Oxford University Press; Oxford (1989) ISBN 0-19-852033-6
- Einstein, A. „A new method of determining molecular dimensions“ *Ann. Phys.* 19 (1906) 289-306
- Einstein, A. „Correction to my work: A new determination of molecular dimensions“ *Ann. Phys.* 34 (1911) 591-592
- English, R.J.; Gulati, H.S.; Jenkins, R.D.; Khan, S.A. "Solution rheology of a hydrophobically modified alkali-soluble associative polymer" *J. Rheol.* 41/2 (1997) 427-444
- Ergun, S. „Fluid Flow through Packed Columns“ *Chem. Eng. Progress* 48 (1952) 89-94
- Farinato, R.S.; Yen, W.S. „Polymer Degradation in Porous Media Flow“ *J. Appl. Polym. Sci.* 33 (1987) 2353-2368
- Felcht, U.-H. „Cellulose Ethers-Synthesis“ in: Kennedy, J.F.; Phyllips, G.O.; Wedlock, D.J.; Williams, P.A. (Hrsg.) „Cellulose and its Derivates: Chemistry, Biochemistry and Applications“ Ellis Horwood (1985) 273
- Franz, G. „Physikalisch chemische Eigenschaften von Polysacchariden“ in: Burchard, W. (Hrsg.) „Polysaccharide - Eigenschaften und Nutzung“ Springer Verlag; Heidelberg (1985) 126
- Frattini, P.L.; Fuller, G.G. „The Dynamics of Dilute Colloidal Suspensions Subject to Time-Dependent Flow Fields by Conservative Dichroism“ *J. Coll. Int. Sci.* 100 (1984) 506-509
- Frattini, P.L.; Fuller, G.G. „A note on phase-modulated flow birefringence: a promising rheo-optical method“ *J. Rheol.* 28 (1984) 61-70 ISSN 0148-6055
- Freemann, R.; Hill, H.D.W.; Kaptein, R. „Proton-Decoupled NMR Spectra of Carbon-13 with the Nuclear Overhauser Effect Suppressed“ *J. Magn. Res.* 7 (1972) 327-329

- Friebolin, H. „Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie“ VCH; Weinheim (1992) ISBN 3-527-28507-5
- Fuller, G.G. „Optical Rheometry“ Annu. Rev. Fluid Mech. 22 (1990) 387-417
- Fuller, G.G. „Optical Rheometry of Complex Fluids“ Oxford University Press; New York (1995) ISBN 0-19-509718-1
- Fuller, G.G.; Mikkelsen, K.J. „Optical Rheometry Using a Rotary Polarization Modulator“ J. Rheol. 33 (1989) 761-769
- Gampert, B. „The influence of polymer additives on velocity and temperature fields“ Springer Verlag; Heidelberg (1998) ISBN 3-5401-6010-8
- García-Alvarez, M.; López-Carrasquero, F.; Morillo, M.; Muñoz-Guerra, S. „Ultrasonic degradation of polyaspartates and polyglutamates“ J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 35/14 (1997) 2379-2384 ISSN 0887-6266
- de Gennes, P.-G. „Scaling Concepts in Polymer Physics“ Cornell University Press; Ithaca, London (1985) ISBN 0-8014-1203-X
- Glass, J. E.; Schulz, D. N.; Zukoski, C. F. „Polymers as Rheology Modifiers: An Overview“ in: Schulz, D. N.; Glass, J. E. (Hrsg.) „Polymers as Rheology Modifiers“ ASC Symp. Ser. 462 (1991) 2-17 ISBN 0-8412-2009-3
- Gogarty, W.B.; Levy, G.L.; Fox, V.G. „Viscoelastic effects in polymer flooding through porous media“ SPE-paper 4025 (1975)
- Grigorescu, G.; Kulicke, W.-M. „Prediction of Viscoelastic Properties and Shear Stability of Polymers in Solution“ Adv. Polym. Sci. 152 (2000) 1-45 ISBN-Nr. 3-540-66735-0
- Günther, H. „NMR-Spektroskopie“ Georg Thieme Verlag; Stuttgart (1992) ISBN 3-134-87503-9
- Haas, R. „Einfluß von Hochpolymeren auf Sickerströmungen“ Dissertation; Universität Karlsruhe (1982)
- Hashemzadeh, A.; Kulicke, W.-M. „Degradation von Polymermolekülen beim Durchströmen poröser Medien“ Chem. Ing. Techn. 58/4 (1986) 325-327
- Hecht, E.; Am. J. Phys. 38 (1970) 1156 ISSN 0002-9505
- Henkel KGaA; BMFT-Bericht Nr. 0386595 (1987)
- Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“ Georg Thieme Verlag; Stuttgart (1995) ISBN 3-13-576105-3
- Hirasaki, G.J.; Pope, G.A. „Analysis of factors influencing mobility ratio and adsorption in flow of polymer solutions through porous media“ SPE-paper 9710 (1972)

- Hongladarom, K.; Burghardt, W.R.; Baek, S.G.; Cementwala, S.; Magda, J.J. „Molecular Alignment of Polymer Liquid Crystals in Shear Flows. 1. Spectrographic Birefringence Technique, Steady-State Orientation, and Normal Stress Behavior in Poly(benzyl glutamate) Solutions“ *Macromolecules* 26 (1993) 772-784 ISSN 0024-9297
- Hu, Y.; Wang, S.Q.; Jamieson, A. M. „Rheological and Rheoptical Studies of Shear-Thickening Polyacrylamide Solutions“ *Macromolecules* 28 (1995) 1847-1853
- van de Hulst, H.C. „Light scattering by small particles“ John Wiley and Sons; New York (1957)
- Ibbett, R.N.; Philp, K.; Proce, D. „¹³C n.m.r. Studies of the thermal behaviour of aqueous solutions of cellulose ethers“ *Polymer* 33/19 (1992) 4087-4094
- Interthal, W.; Wilsky, H. „Drag reduction experiments with very large pipes“ *Colloid Polm. Sci.* 263 (1985) 217-229 ISSN 0303-402X
- Ishikawa, T.; Nagai, K. „Stress-optical coefficient of cis-1,4-polybutadiene and cis-1,4-polyisoprene networks – Measurements on cis-1,4-polybutadiene networks and theoretical interpretations“ *J. Polym. Sci. Part A-2* 7 (1969) 1123-1150 ISSN 0887-624X
- Janeschitz-Kriegl, H. „Measurement and theory of the concentration dependence of flow birefringence“ *Makromol. Chemie* 40 (1960) 140-147 ISSN 0025-116X
- Janeschitz-Kriegl, H. „Flow birefringence of visco-elastic polymer systems“ *Adv. Polym. Sci.* 6 (1969) 170-318 ISSN 0065-3195
- Janeschitz-Kriegl, H. „Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence“ Springer Verlag; Berlin (1983)
- Jansson, P.; Kenne, L.; Lindberg, B. „Structure of the extracellulare Polysaccharide from *Xanthomonas campestris*“ *Carb. Res.* 45 (1977) 275-282
- Johnson, S.J.; Frattini, P.L.; Fuller, G.G. „Simultaneous dichroism and birefringence measurements of dilute colloid suspensions in transient shear flow“ *J. Colloid Interf. Sci.* 104 (1985) 440-445
- Johnson, S.J.; Fuller, G.G.; *J. Coll. Interf. Sci.* 124/2 (1988) 441 ISSN 0021-9797
- Kaczmariski, J.P.; Glass, J.E. „Synthesis and solution properties of hydrophobically-modified ethoxylated urethanes with variable oxyethylene spacer lengths“ *Macromolecules* 26 (1993) 5149-5156 ISSN 0024-9297
- Kannan, R. M.; Kornfield, J.A.; *Rheol. Acta* 31 (1992) 535 ISSN 0035-4511
- Karas, M.; Bachmann, D.; Bahr, U.; Hillenkamp, F. „Matrix-assisted ultraviolet laser desorption on non-volatile compounds“ *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc.* 78 (1987) 53-68
- Karas, M.; Bahr, U.; Ingendoh, A.; Nordhoff, E.; Stahl, B.; Strupat, K.; Hillenkamp, F. „Principles and Applications of Matrix-Assisted UV-Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry“ *Anal. Chim. Acta* 241 (1990) 175-185

- Karas, M.; Giessmann, U. „Matrix-unterstützte Laserdesorptions-Massenspektrometrie“ Labor 2000 (1992) 71-83
- Karas, M.; Hillenkamp, F. „Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons“ *Anal. Chem.* 60/20 (1988) 2299-2301
- Karunasena, A.; Brown, R.G.; Glass, J.E. „Hydrophobically modified ethoxylated urethane architecture. Importance for aqueous- and dispersed-phase properties“ in: Glass, J.E. (Hrsg.) „Polymers in Aqueous Media – Performance Through Association“ *Adv. Chem. Ser.* 223 (1989) 495-525 ISBN 0-8412-1548-0
- Kimura, S.; Osaki, K.; Kurata, M. „Stress Relaxation of Polybutadiene at Large Deformation. Measurements of Stress and Birefringence in Shear and Elongation“ *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 19 (1981) 151-163 ISSN 0887-624X
- Kix, M. „Rheo-mechanische und rheo-optische Eigenschaften viskoelastischer PMMA/PS-Lösungen“ Shaker Verlag (1998) ISBN 3-8265-4597-4
- Klein, J.; Kulicke, W.-M. „Rheologische Untersuchungen zur Struktur hochmolekularer Polyacrylamide in wässrigen und nicht-wässrigen Lösungen - Teil 1: Fließkurven mäßig konzentrierter Lösungen“ *Rheol. Acta* 15 (1976) 558-567
- Klein, J.; Kulicke, W.-M. „Rheologische Untersuchungen zur Struktur hochmolekularer Polyacrylamide in wässrigen und nicht-wässrigen Lösungen - Teil 2: Normalspannungs- und Temperaturabhängigkeits-Phänomene“ *Rheol. Acta* 15 (1976) 568-576
- Klein, J.; Conrad, K.-D. „Characterization of poly(acrylamide) in solution“ *Makromol. Chem.* 181 (1980) 227-240
- Koda, S.; Mori, H.; Matsumoto, K.; Nomura, H. „Ultrasonic degradation of water-soluble polymers“ *Polymer* 35/1 (1994) 30-33 ISSN 0032-3861
- Kulicke, W.-M.; „Grundbegriffe“; in: Kulicke, W.-M. (Hrsg.) „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“ Hüthig und Wepf; Heidelberg (1986)
- Kulicke, W.-M.; „Polymerlösungen“; in: Kulicke, W.-M. (Hrsg.) „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“ Hüthig und Wepf; Heidelberg (1986)
- Kulicke, W.-M. „Unusual instability effects in ionic and non-ionic water soluble polymers“ *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 2 (1986) 137-153
- Kulicke, W.-M. „Polymerisation von Acrylamiden und Methacrylamiden“ in: Houben-Weyl „Methoden der Organischen Chemie - Makromolekulare Stoffe“ Bd. E20; Georg Thieme Verlag; Stuttgart (1987) 1176-1192
- Kulicke, W.-M.; Arendt, O. „Rheo-optical Investigations of Biopolymer Solutions and Gels“ *Appl. Rheol.* 7 (1997) 12-18
- Kulicke, W.-M.; Böse, N. „ $[\eta]$ -M-Relationship for polyacrylamide in aqueous 0.1 M Na₂SO₄ solution“ *Polymer Bulletin* 7 (1982) 205-210

- Kulicke, W.-M.; Böse, N. „Experimentelle Techniken (Rheometrie) und Stabilitätskriterien“ in: Kulicke, W.-M. (Hrsg.) „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“ Hüthig und Wepf, Heidelberg (1986)
- Kulicke, W.-M.; Böse, N.; Bouldin, M. „The role of polymers in enhanced oil recovery“ in: Schulz, D.N.; Stahl, G.A. (Hrsg.) „Water-soluble polymers for petroleum recovery“ Plenum Publ. Corp.; New York (1988) 1-18
- Kulicke, W.-M.; Haas, R. „Flow Behaviour of Dilute Polyacrylamide Solutions through Porous Media - I. Influence of chain length, concentration and thermodynamic quality of the solvent“ Ind. & Eng. Chemistry, Fundamentals 23/3 (1984) 308-315
- Kulicke, W.-M.; Haas, R. „Flow Behaviour of Dilute Polyacrylamide Solutions through Porous Media - II. Indirect determination of extremely high molecular weights and some aspects of viscosity decrease over long time intervals“ Ind. & Eng. Chemistry Fundamentals 23/3 (1984) 316-319
- Kulicke, W.-M.; Hörl, H.-H. „Preparation and characterization of a series of poly(acrylamide-co-acrylates) with a copolymer composition between 0 – 96.3 mol % acrylate units with the same degree and distribution of polymerization“ Coll. Polym. Sci. 263/7 (1985) 530-540
- Kulicke, W.-M.; Kiss, G.; Porter, R.S. „Inertial normal-force corrections in rotational rheometry“ Rheol. Acta 16 (1977) 568-572
- Kulicke, W.-M.; Klein, J. „Zur Präparation und Charakterisierung hochmolekularer Polyacrylamide“ Angew. Makromol. Chemie 69 (1978) 169-188
- Kulicke, W.-M.; Klein, J. „Zur Frage der Instabilität von Polyacrylamidlösungen“ Angew. Makromol. Chemie 69 (1978) 189-210
- Kulicke, W.-M.; Klein, J.; Kniewske, R. „Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of Polyacrylamides“, Progr. Polym. Sci. 8 (1982) 373-468
- Kulicke, W.-M.; Klein, J.; Kniewske; Hörl, H.-H. „Untersuchung zur Flockungsfähigkeit von Polyacrylamid-co-acrylaten (0 – 100 mol% Acrylamid)“ Angew. Makromol. Chemie 87 (1980) 195-204
- Kulicke, W.-M.; Kniewske, R. „Langfristige Konformationsänderungen von Makromolekülen in Lösung - 1. Polyacrylamide“ Makromol. Chem. 181 (1980) 823-838
- Kulicke, W.-M.; Kniewske, R. „Longterm change in conformation of macromolecules in solution – 2. Poly(acrylamide-co-sodium-acrylate)s“ Makromol. Chemie 182 (1981) 2277-2287
- Kulicke, W.-M.; Lehmann, J. „Untersuchungen zur Lösungsstruktur und den rheologischen Eigenschaften von Xanthan während der Fermentation“ Chem. Ing. Technik 12 (1986) 967-969
- Kulicke, W.-M.; Oertel, R.; Otto, M.; Kleinitz, W.; Littmann, W. „Characterisation of xanthan solutions for application in EOR“ Petrochemie 43/12 (1990) 471-476

- Kulicke, W.-M.; Porter, R. S. „Relation between steady shear flow and dynamic rheology“ *Rheol. Acta* 19 (1980) 601-605
- Kulicke, W.-M.; Reinhardt, U.; Fuller, G.G.; Arendt, O. „Characterization of the flow properties of sodium carboxymethylcellulose via mechanical and optical techniques“ *Rheol. Acta* 38 (1999) 26-33 ISSN 0035-451
- Kull, A.H. „Rheomechanische und rheo-optische Charakterisierung konzentrierter Polyurethanlösungen im Hinblick auf die industrielle Verarbeitung zu elastischen Fäden“ Dissertation; Universität Hamburg (1996)
- Li, J.-M.; Burghardt, W.R.; Ynag, B.; Khomami, B. „Birefringence and computational studies of a polystyrene Boger fluid in axisymmetric stagnation flow“ *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 91/2-3 (2000) 189-220
- Littmann, W. „Polymer Flooding“ Elsevier Science Publishers B.V.; Amsterdam; 1. Aufl. (1988) 69
- Lodge, A.S. „A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymer solutions“ *Trans. Farad. Soc.* 53 (1956) 120-130
- MacDonald, I.F.; El-Sayed M.S.; Mow, K.; Dullien F.A.L. „Flow through porous media: the Ergun equation revisited“ *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 18 (1979) 199-208
- Macosko; C. W. „Rheology - Principles, Measurements and Applications“ VCH Publishers; NewYork (1994) ISBN 1-56081-579-5
- Maitin, B.K.; Volz, H. „Performance of Deutsche Texaco AG's Oerrel and Hankensbuettel Polymer Floods“ *SPE.J.*, DOE 9794 (1981)
- Malhotra, S.L. „Ultrasonic Degradation of Hydroxypropyl Cellulose Solutions in Water, Ethanol, and tetrahydrofuran“ *J. Macromol. Sci. Chem.* A17(4) (1982) 601-636 ISSN 1060-1325
- Mamyrin, B.A.; Karateev, V.I.; Shmikk, D.V.; Zagulin, V.A.; *Sov. Phys. JETP* 37 (1973) 45
- Mark, J. E.; Eisenberg, A.; Graessley, W.W.; Mandelkern, L.J.; König, L. „Physical Properties of Polymers“ Maple Press Co.; York (1984) 110 ISBN 0-8412-0851-4
- Martin, M. L.; Martin, G. J.; Delpuech, J.-J. „Practical NMR Spectroscopy“ Heyden; London (1980) ISBN 0-855-01462-8
- Marx-Figini, M. „Studies on the ultrasonic degradation of cellulose“ *Angew. Makromol. Chem.* 250 (1997) 85-92 ISSN 0003-3146
- Matthies, M.-O. „Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wässriger Lösungen assoziatbildender Polymere“ Diplomarbeit; Universität Hamburg (1998)
- Mead, D.W.; Larson, R.G. „Rheo-optical study of isotropic solutions of stiff polymers“ *Macromolecules* 23 (1990) 2524-2533

- Melton, L.; Rees, D.; Sanderson, G. „Covalent Structure of the extracellulare Polysaccharide from *Xanthomonas campestris*“ *Carb. Res.* 46 (1976) 245-257
- Mie, G. „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen (On optical characteristics of turbid media with special reference to metallic solutions)“ *Ann. Phys.* 25 (1908) 377-445
- Milas, M.; Rinaudo, M.; Tinland, B.; *Carbohydr. Polym.* 6 (1986) 95 ISSN 0144-8617
- Molyneux, P. „Water soluble synthetic polymers: properties and behaviour“ Vol. 1+2; CRC Press; Boca Raton (1984)
- Müller, A.J.; Sáez, A.E. „The Rheology of Polymer Solutions in Porous Media“ in: Nguyen, T. Q.; Kausch, H.-H. (Hrsg.) „Flexible Polymer Chains in Elongational Flow“ Springer; Berlin (1999) ISBN 3-540-65171-0
- Muller, G., Lecourtier, J; Chaveteau, G. „Conformation of the Xanthan Molecule in an Ordered Structure“ *Makromol. Chem.* 5 (1984) 203-208
- Odell, J. A.; Keller, A.; Rabin, Y. „Flow-Induced Scission of Isolated Macromolecules“ *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 4022-4028
- Odell, J.A.; Müller, A.J.; Keller, A. „Non-Newtonian behaviour of hydrolysed polyacrylamide in strong elongational flows: a transient network approach“ *Polymer* 29 (1988) 1179-1190
- Oertel, R. „Untersuchung zur Viskoelastizität von isotropen und flüssigkristallinen wäßrigen Xanthanlösungen“ Dissertation; Universität Hamburg (1991)
- Oldörp, K. „Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für Fermentationspolymere“ Dissertation; Universität Hamburg (1993)
- Onuki, A.; Doi, M. „Flow Birefringence and Dichroism of Polymers – I. General Theory and Application to the Dilute Case“ *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 1190-1197
- Pearson, D.S.; Kiss, A.D.; Fetters, L.J.; Doi, M. „Flow-Induced Birefringence of Concentrated Polyisoprene Solutions“ *J. Rheol.* 33 (1989) 517-535 ISSN 0148-6055
- Posthumus, M.A.; Kistemaker, P.G.; Meuzelaar, H.L.C.; ten Noever der Brauw, M.C. „Laser desorption-mass spectrometry of polar nonvolatile bio-organic molecules“ *Anal. Chem.* 50 (1978) 985-991
- van Puyvelde, P.; Moldenaers, P.; Mewis, J. „On the Existence of a Stress-Optical Relation in Immiscible Polymer Blends“ *Langmuir* 16 (2000) 3740-3747 DOI: 10.1021/la991406w
- Quizani, L.M.; Armstrong, R.C.; Brown, R.A. „Use of coupled birefringence and LDV studies of flow through a planar contraction to test constitutive equations for concentrated polymer solutions“ *J. Rheol.* 39 (1995) 1201-1228
- Rayleigh, J.; Strutt, J. W. „On James Bernoulli's theorem in probabilities“ *Philos. Mag.* 47/5 (1899) 246-251

- Reinhardt, U. T. „Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wäßriger Biopolymerlösungen“ Verlag Shaker; Aachen (1995)
- Roschinski, C. „Charakterisierung der supramolekularen Struktur wäßriger Hydroxypropylcellulose, Celluloseethermischungen sowie löslicher Symplexe in Abhängigkeit physikalischer und chemischer Parameter“ Dissertation, Universität Hamburg (2000)
- Roschinski, C.; Kulicke, W.-M. „Rheological characterization of aqueous hydroxypropylcellulose solutions close to phase separation“ *Makr. Chem. and Phys.* 201 (2000) 2031-2040 ISSN 1022-1352
- Sato, T.; Norisuye, T.; Fujita, H. „Double-Stranded Helix of Xanthan in Dilute Solutions“ *Polym. J.* 16/4 (1984) 341-350
- Scherz, H. „Verwendung der Polysaccharide in der Lebensmittelverarbeitung“ in: Burchard, W. (Hrsg.) „Polysaccharide - Eigenschaften und Nutzung“ Springer Verlag; Heidelberg (1985) 142
- Schittenhelm, N.; Kulicke, W.-M. „Producing homologous series of molar masses for establishing structure-property relationships with the aid of ultrasonic degradation“ *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 1976-1984 ISSN 1022-1352
- Schriemer, D.C.; Li, L. „Detection of High Molecular Weight Polystyrene by MALDI Mass Spectrometry“ *Anal. Chem.* 68 (1998) 2721-25
- Siddiquee, S. K.; Willcox, P.J.; van Egmond, J. W.; Gido, S. P. „Optical Rheometry of Silk in Aqueous LiBr Solutions“ *Macromolecules* 30 (1997) 5372-5375 DOI: 10.1021/ma9705735
- Smyth, S.F.; Liang, C.H.; Mackay, M.E.; Fuller, G.G. „The stress jump of a semirigid macromolecule after shear: Comparison of the elastic stress to birefringence“ *J. Rheol.* 39 (1995) 659-672
- Stelter, M. „Das Zerstäubungsverhalten nicht-Newtonscher Flüssigkeiten“ Dissertation (2001) Universität Erlangen-Nürnberg
- Stroppe, H. „Physik“ Fachbuchverlag; Leipzig (1994) ISBN 3-343-00182-1
- Stroppe, H. „Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften“ Fachbuchverlag; Leipzig (1999) ISBN 3-4462-1066-0
- Suslik, K.S. „Die chemische Wirkungen von Ultraschall“ *Spektrum der Wissenschaft*; April (1989) 60-66
- Svanholm, T.; Molenaar, F.; Toussaint, A. „Associative thickeners: their adsorption behavior onto latexes and the rheology of their solutions“ *Prog. Org. Coat.* 30 (1997) 159-165 ISSN 0300-9440
- Tam, K.C.; Jenkins, R.D.; Winnik, M.A.; Basset, D.R. „A structural model of hydrophobically modified urethane-ethoxylated (HEUR) associative polymers in shear flow“ *Macromolecules* 31 (1998) 4149-4159 ISSN 0024-9297

- Tanaka, K.; Waki, H.; Ido, Y.; Akita, S.; Yoshida, Y.; Yoshida, T. „Protein and polymer analyses up to m/z 100,000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry“ *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 2 (1988) 151-153
- Vastola, F.J.; Mumma, R.O.; Piron, A.J. „Analysis of Organic Salts by Laser Ionization“ *Org. Mass. Spectrom.* 3 (1970) 101-104 ISSN 0030-493X
- Wada, T.; Sekija, H.; Machi, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 3233 ISSN 0021-8995
- Walker, M. J.; *Am. J. Phys.* 22 (1954) 179 ISSN 0002-9505
- Wetzel, W.H.; Chen, M.; Glass, J.E. „Associative thickeners. An overview with an emphasis on synthetic procedures“ in: Glass, J.E. (Hrsg.) „Hydrophilic Polymers – Performance with Environmental Acceptability“ *Adv. Chem. Ser.* 248 (1996) 163-179 ISBN 0-8412-3133-8
- Whitaker, S. „Flow in Porous Media I: A Theoretical Derivation of Darcy's Law“ *Transport in Porous Media* 1 (1986) 3-25
- Wu, K.J.; Steding, A.; Becker, C. „Matrix-assisted Laser-Desorption Time-of-flight-Mass Spectrometry of Oligonucleotides Using 3-Hydroxypicolinic Acid as an Ultraviolet-sensitive Matrix“ *Rapid. Commun. Mass Spec.* 7 (1993) 142-146
- Xu, B.; Yekta, A.; Masoumi, Z.; Winnik, M. A. „The functionality of associative polymer networks: The association behavior of hydrophobically modified urethane-ethoxylated (HEUR) associative polymers in aqueous solution“ *Colloids Surf. A* 112 (1996) 239-250 ISSN 0927-7757
- Yanaki, T.; Nishii, K.; Tabata, K.; Kojima, T. „Ultrasonic Degradation of Schizophyllum Commune Polysaccharide in Dilute Aqueous Solution“ *J. Appl. Polym. Sci.* 28 (1983) 873-878 ISSN 0021-8995
- Yekta, A.; Xu, B.; Duhamel, J.; Adiwidjaja, H.; Winnik, M. A. „Association structure of telechelic associative thickeners in water“ *Langmuir* 9 (1993) 881-883 ISSN 0743-7463
- Zachmann; H. G. „Physik der Kunststoffe – Molekularphysikalische Grundlagen der Strukturen und Zustände von Kunststoffen“ in: Vieweg, R. (Hrsg.) „Kunststoff-Handbuch – Bd. I: Grundlagen (Aufbau, Verarbeitung & Prüfung der Kunststoffe)“ Carl Hanser Verlag; München (1975)