

**Korrelation rheo-mechanischer und rheo-
optischer Materialfunktionen wässriger
Natrium-Hyaluronat- und Natrium-
Carboxymethylcellulose-Lösungen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

FABIAN MEYER

aus Holzen

Hamburg 2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom August 2005 bis April 2008 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. W. Kaminsky

Tag der mündlichen Prüfung: 11.07.2008

Herrn Prof. Dr. Ing. W.-M. Kulicke danke ich für die stets freundliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft sowie die Schaffung optimaler Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky bin ich für die Übernahme des Korreferats zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. C. Clasen von der katholischen Universität Leuven (Belgien) danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Einarbeitung auf dem Gebiet der optischen Rheometrie sowie der steten Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. M. Knarr von der Firma Dow Wolff Cellulosics danke ich für die Bereitstellung der untersuchten Cellulose-Derivate.

Weiterhin möchte ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises Kulicke für die freundliche Unterstützung, die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie der steten Diskussionsbereitschaft danken.

Vorträge

F. Meyer, W.-M. Kulicke

“Influence of the molecular structure on the viscoelastic properties of the water soluble cellulose derivatives carboxymethyl cellulose and hydroxypropyl cellulose”

3rd Brazilian Conference on Rheology, Rio de Janeiro (Brazil), 12.-14. Juli 2006

F. Meyer, W.-M. Kulicke

“Structure-property relationships of technically relevant aqueous cellulose derivative solutions”

1st European Chemistry Congress, Budapest (Hungary), 27.-31. August 2006

S. Scholz, H. Storz, F. Meyer, M. Shirzad-Semzar, W.-M. Kulicke

“Influence of the molecular structure parameters of ionic water soluble starch and cellulose derivatives on their technical applications”

Symposium on Functional Polymer Based Materials, Jena, 3.-4. April 2007

F. Meyer, H. Storz, A.Ö. Bingöl, W.-M. Kulicke

“Structure-property-relationships for the Newtonian and the non-Newtonian flow of polymer solutions”

XVth International Workshop on Numerical Methods for Non-Newtonian Flows, Rhodes (Greece), 6.-10. Juni 2007

F. Meyer, W.-M. Kulicke

“Comparison of the viscosity and elasticity yield of water-soluble polymers”

The Society of Rheology 79th Annual Meeting, Salt Lake City, Utah (USA), 7.-11. Oktober 2007

W.-M. Kulicke, H. Storz, J. Storz, F. Meyer

“Rheologische Charakterisierung von Klebstoffen“

4. Internationale Fachtagung des österreichischen Forschungsinstituts für Chemie und Technik: Langzeitbeständigkeit und Klebstoffauswahl, Wien (Österreich), 19.-20. Oktober 2007

Posterbeiträge

F. Meyer, S. Scholz, W.-M. Kulicke

“Detection of aggregate formation in aqueous carboxymethylcellulose solutions”

Eli Lilly Analytic Symposium 2006: Analytical Characterization of Novel Formulations in Pharmaceutical Science, Hamburg, 28.-29. September 2006

F. Meyer, S. Scholz, W.-M. Kulicke

“The influence of the Degree of Substitution (DS) on the aggregate formation of carboxymethyl cellulose in solution”

Hamburger Makromolekulares Symposium 2006, 1.-4. Oktober 2006

M. Scherschewski, A. Ö. Bingöl, J. Storz, H. Storz, D. Lohmann, F. Meyer, W.-M. Kulicke

„Neuartige Möglichkeiten der dehnreologischen Charakterisierung für Polymerlösungen“

Makromolekulares Kolloquium 2008, Freiburg, 28. Februar – 1. März 2008

Zusammenfassung

Wasserlösliche Biopolymere bieten aufgrund der großen Bandbreite unterschiedlicher Eigenschaftsmerkmale sowie ihrer physiologischen Kompatibilität ideale Voraussetzungen für die technische Nutzung in verschiedensten Bereichen. Für die Entwicklung neuer Einsatzmöglichkeiten sowie die Optimierung bestehender Anwendungen ist jedoch eine genaue Kenntnis des visko-elastischen Eigenschaftsprofils unverzichtbar.

Eine Möglichkeit zur Vorhersage des viskosen Verhaltens bietet die Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die anhand empirisch aufgestellter Gleichungen das Fließverhalten von Polymerlösungen beschreiben. Im Vergleich zu synthetisch hergestellten Polymeren wird die Entwicklung solcher Gleichungssysteme für Biopolymerlösungen häufig durch eine breite und unsymmetrische Molmassenverteilung sowie das Auftreten von Aggregaten erschwert. Für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Natrium-Hyaluronat kann, über die in den letzten Jahren vermehrt angewandte fermentative Produktion, ein hochreines Produkt gewonnen werden, das in wässrigen Medien homogene Lösungen bildet. Eine vollständige rheologische Charakterisierung dieses körpereigenen Polymers in physiologischer Lösung ist bis dato noch nicht durchgeführt worden und ist daher ein Bestandteil dieser Arbeit.

Hierzu wurden zunächst die visko-elastischen Materialfunktionen von Natrium-Hyaluronaten in isotonischem 0,01 M Phosphatpuffer (pH = 7,4) mit Hilfe von Scher- und Oszillationsexperimenten bestimmt. Aus den erhaltenen Daten konnte ein vollständiger Satz von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt werden, mit denen das Fließverhalten sowohl für den Newtonschen als auch den nicht-Newtonschen Bereich beschrieben werden kann.

Zur Untersuchung des Einflusses der Molmasse auf das Fließverhalten wurde durch die Anwendung des Ultraschallabbaus eine homologe Molmassenreihe erstellt. Mit Hilfe der Viskosimetrie bzw. der Größenausschlusschromatographie (SEC) gekoppelt mit Vielwinkellaserlichtstreuung (MALLS) und einem Konzentrationsdetektor (DRI) konnte anschließend für die entsprechenden Proben der Staudinger-Index $[\eta]$, die mittlere Molmasse M_w , der Gyrationradius R_G sowie deren absolute Verteilungen bestimmt werden. Anhand dieser Daten konnte die als Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung bekannte Struktur-Eigenschafts-Beziehung des Einzelmoleküls aufgestellt werden.

Für Natrium-Hyaluronat in physiologischem Phosphatpuffer lautet sie

$$[\eta] = 0,048 \cdot M_w^{0,79}$$

für die Korrelation des Staudinger Indexes mit der gewichtsmittleren Molmasse, bzw.

$$R_G = 0,039 \cdot M_w^{0,59}$$

für den Zusammenhang zwischen dem Gyrationradius R_G und der gewichtsmittleren Molmasse M_w .

Für unterschiedliche technische Anwendungen ist die Viskositätsergiebigkeit von Biopolymeren ein entscheidender Parameter. Für die Analyse dieser verdickenden Eigenschaften wurden stationäre, rheo-mechanisch detektierte Scherexperimente durchgeführt. Hiermit konnten die Konzentrations- und Molmassenabhängigkeit der Ruhescherviskosität η_0 bestimmt werden.

Für die untersuchten Natrium-Hyaluronat-Lösungen ergaben sich dabei für zwei Molmassenbereiche unterschiedliche η_0 - $[\eta]$ - c -Beziehungen.

Für Molmassen von $1,5 \cdot 10^6$ g/mol und größer gilt:

$$\eta_0 = \eta_s \cdot (c \cdot [\eta] + 0,440 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 5,37 \cdot 10^{-2} (c \cdot [\eta])^{4,29} + 1)$$

sowie

$$\eta_0 = \eta_s \cdot (c \cdot [\eta] + 0,420 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 1,07 \cdot 10^{-2} (c \cdot [\eta])^{4,45} + 1)$$

für mittlere Molmassen kleiner als $1,5 \cdot 10^6$ g/mol.

Neben dem Auftreten eines Ruhescherviskositätsbereiches zeichnen sich Polymerlösungen in der Regel dadurch aus, dass es ab einer sog. kritischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$ zu einer Viskositätsverringerung kommt. Dieses Phänomen wird als Pseudoplastizität bzw. Scherverdünnung bezeichnet. Im Bereich des pseudoplastischen Fließens wird eine Viskositätskurve (Viskosität in Abhängigkeit von der angelegten Schergeschwindigkeit) durch die Fließkurvensteigung n charakterisiert. Diese nimmt bei konzentrierten Lösungen zu hohen Scherraten hin einen maximalen Betragswert an, welcher von Graessley für Polymerschmelzen theoretisch aus der Entanglement-Theorie mit 0,82 abgeleitet wurde.

Durch die Anwendung von bestehenden Modellen war es möglich, die nachfolgenden λ_0 - $[\eta]$ - c - und n - $[\eta]$ - c -Beziehungen zu ermitteln, welche nach dem modifizierten Carreaumodell die Entwicklung der η - $[\eta]$ - c - $\dot{\gamma}$ -Beziehung ermöglichen.

Für Molmassen von $1,5 \cdot 10^6$ g/mol und größer ergab sich hierfür

$$\lambda_0 = 8,41 \cdot 10^{-11} \cdot c^{-(1+1/0,79)} \left((c \cdot [\eta])^2 + 0,440 \cdot (c \cdot [\eta])^3 + 5,37 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{3,97} \right)$$

$$n = -0,82 + 0,806 \cdot 10^{-0,0604 \cdot c \cdot [\eta]}$$

sowie folgende Beziehungen für Molmassen kleiner als $1,5 \cdot 10^6$ g/mol:

$$\lambda_0 = 3,22 \cdot 10^{-11} \cdot c^{-(1+1/0,76)} \left((c \cdot [\eta])^2 + 0,42 \cdot (c \cdot [\eta])^3 + 1,07 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{3,96} \right)$$

$$n = -0,82 + 0,767 \cdot 10^{-0,0408 \cdot c \cdot [\eta]}$$

Neben diesen viskosen Charakteristika zeichnen sich Makromoleküle in Lösung zudem durch das Auftreten von elastischen Phänomenen aus, die ebenfalls mit Hilfe von stationären Scherexperimenten untersucht werden können. Diese elastischen Kräfte, die durch die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 messtechnisch erfasst werden können, treten dann auf, wenn die entropiebegünstigten Ruhezustände der Polymerknäule durch äußere Beanspruchungen gestört werden und können somit als eine elastische Rückstellkraft angesehen werden.

Rheo-mechanisch können die 1. Normalspannungsdifferenzen von Polymerfluiden jedoch erst detektiert werden, wenn sie vom Betrag größer als die angelegte Schubspannung σ_{21} geworden sind. Dies schließt im Allgemeinen die Bestimmung bei kleinen Scherraten, geringen Konzentrationen und niedrigen Molmassen aus. Eine vollständige Charakterisierung des elastischen Verhaltens ist demzufolge über rheo-mechanische Messmethoden nicht zugänglich.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde deshalb die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 sowohl für Natrium-Hyaluronat in physiologischer Lösung als auch für Natrium-Carboxymethylcellulose (NaCMC) in 0,1 M NaNO_3 -Lösung aus rheo-optischen Daten berechnet. NaCMC ist wie Natrium-Hyaluronat ein geladenes Biopolymer, dessen viskoses Verhalten in der Vergangenheit bereits intensiv untersucht worden ist. Über die elastischen Eigenschaften liegen aus den bereits genannten Limitierungen rheo-mechanischer Messmethoden nur wenige Informationen vor.

Die für die Bestimmung der 1. Normalspannungsdifferenz N_1 notwendigen Daten der Strömungsdoppelbrechung $\Delta n'$ sowie ihrer Orientierung ϕ konnten mit Hilfe einer im Arbeitskreis Kulicke entwickelten rheo-optischen Messstrecke ermittelt werden.

Der für die Korrelation von rheo-optischen und rheo-mechanischen Daten nötige spannungsoptische Koeffizient C wurde für Natrium-Hyaluronat in physiologischem Phosphatpuffer mit einem Wert von $1,82 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ und für Carboxymethylcellulose in 0,1 M NaNO_3 -Lösung mit

$3,7 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ bestimmt. Wie der Vergleich mit den rheo-mechanisch erfassten 1. Normalspannungsdifferenzen zeigte, stimmten die aus den rheo-optischen Daten berechneten Werte gut mit den rheo-mechanischen überein. Die rheo-optischen und rheo-mechanischen Untersuchungen von Carboxymethylcellulosen mit niedrigem durchschnittlichen Substitutionsgrad DS zeigten des Weiteren, dass das entsprechende Fließverhalten, insbesondere im Bereich niedriger Beanspruchungen weitestgehend durch die im erhöhten Ausmaß vorhandenen Aggregate dominiert wird.

Summary

Due to the broad range of different properties and its physiological compatibility, water soluble biopolymers exhibit ideal premises for technical utilization. For the development of new applications as well as the optimization of already existing fields, the exact knowledge of the visco-elastic properties is essential.

One possibility to predict the viscous behaviour of a polymer fluid is the establishment of structure-property-relationships, which describe the flow behaviour via empirical equations. Contrary to the development of such relationships for synthetic polymers, development for biopolymer solutions is challenging, due to a broad and unsymmetrical distribution of the molar mass and inhomogenous solutions, arising from aggregate formation.

Using fermentative production, a technique employed more frequently during recent years, it is possible to obtain sodium hyaluronate as a high-purity product which yields homogeneous solutions in aqueous media. A complete rheological characterization of this polymer (which is produced naturally in the body) in a physiological solution has not yet been performed and is, therefore, an integral part of the present thesis.

In the first part of this work the visco-elastic behaviour of sodium-hyaluronate in an isotonic 0.01 M phosphate buffered solution (pH = 7.4) was determined by performing shear- and oscillatory experiments. With the obtained data a complete set of structure property relationships was established which enables the prediction of the flow behaviour in the Newtonian and non-Newtonian regime.

For the investigation of the influence of varying molar masses on the flow behaviour, a homologous series of molar masses was prepared via ultrasonic degradation. The intrinsic viscosity, the average molar mass and the radius of gyration as well as its distributions were determined by the use of viscometry and size exclusion chromatography (SEC) coupled with multi angle light scattering (MALS) and differential refractive index (DRI) measurement. With the obtained data the Mark-Houwink-Sakurada relationship for this polymer-solvent-system was established.

$$[\eta] = 0.048 \cdot M_w^{0.79}$$

Additionally for the correlation of the radius of gyration with the weight average molar mass the following relationship was established:

$$R_G = 0.039 \cdot M_w^{0.59}$$

For different technical applications the zero shear viscosity of biopolymers is an essential key parameter. For the determination of this thickening behaviour rheo-mechanical steady state shear experiments were performed in order to establish η_0 - $[\eta]$ - c -relationships.

For sodium-hyaluronate in isotonic phosphate buffered solution two relationships for two different molar mass regions could be established.

For molar masses of $1.5 \cdot 10^6$ g/mol and higher the following relationship is valid.

$$\eta_0 = \eta_s \cdot (c \cdot [\eta] + 0.440 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 5.37 \cdot 10^{-2} (c \cdot [\eta])^{4.29} + 1)$$

For molar masses below $1.5 \cdot 10^6$ g/mol

$$\eta_0 = \eta_s \cdot (c \cdot [\eta] + 0.420 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 1.07 \cdot 10^{-2} (c \cdot [\eta])^{4.45} + 1)$$

is obtained.

Beside Newtonian behaviour at low strain polymer fluids usually exhibit shear thinning above a critical shear rate $\dot{\gamma}_{crit}$. In this region a viscosity curve (viscosity as a function of shear rate) is characterized by its maximum slope n . For polymer melts and concentrated polymer solutions a constant slope of about -0.82 is observed, which was theoretically derived via the entanglement concept by Graessley. The slopes of the flow curves of polymer solutions in the semi dilute state of solution are often not as steep. By the application of existing models the following λ_0 - $[\eta]$ - c - and n - $[\eta]$ - c -relationships which enable the compilation of the η - $[\eta]$ - c - $\dot{\gamma}$ -relationship via the modified Carreau-model were established:

For molar masses of $1.5 \cdot 10^6$ g/mol and higher:

$$\lambda_0 = 8.41 \cdot 10^{-11} \cdot c^{-(1+1/0.79)} \left((c \cdot [\eta])^2 + 0.440 \cdot (c \cdot [\eta])^3 + 5.37 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{3.97} \right)$$

$$n = -0.82 + 0.806 \cdot 10^{-0.0604 \cdot c \cdot [\eta]}$$

And for molar masses below $1.5 \cdot 10^6$ g/mol:

$$\lambda_0 = 3.22 \cdot 10^{-11} \cdot c^{-(1+1/0.76)} \left((c \cdot [\eta])^2 + 0.42 \cdot (c \cdot [\eta])^3 + 1.07 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{3.96} \right)$$

$$n = -0.82 + 0.767 \cdot 10^{-0.0408 \cdot c \cdot [\eta]}$$

Beside these viscous characteristics, macromolecules in solution often exhibit elastic behaviour which can also be detected via steady state shear experiments in terms of the 1. normal stress difference N_1 . Normal stresses occur when a polymer coil is forced out of its entropic preferred shape by an applied strain.

Due to the limited resolution for axial forces, N_1 can usually be detected only at high shear rates where the measured values exceed the applied shear stress σ_{21} . This limitation anticipates the detection of the elastic behaviour at low shear rates and molar masses as well as for dilute solutions.

In the second part of this work the 1. normal stress difference N_1 of sodium-hyaluronate in physiological phosphate buffered solution and sodium-carboxymethylcellulose in 0.1 M NaNO_3 solution were calculated from rheo-optical data by applying the stress optical rule.

Whereas the viscous behaviour of sodium-carboxymethylcellulose in different saline solutions has already been investigated intensively, information about the elastic properties is still limited.

The rheo-optical parameters flow birefringence $\Delta n'$ and its orientation ϕ , which are necessary for calculating the 1. normal stress difference were obtained using a rheo-optical device constructed in the research group of Prof. Kulicke.

The stress optical coefficients C for sodium-hyaluronate in isotonic phosphate buffered solution was determined at $1.82 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ and for sodium-carboxymethylcellulose in 0.1 M NaNO_3 solution at $3.7 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$. The correlated 1. normal stress differences were in good agreement with values obtain by rheo-mechanical measurements.

In addition the rheo-optical and rheo-mechanical investigations of sodium-carboxymethylcelluloses revealed that the flow behaviour of samples with a low degree of substitution is dominated by the larger amount of aggregates caused by the enhanced formation of hydrogen bonds.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Untersuchte Polymere	3
2.1	Natrium-Hyaluronat	3
2.2	Natrium-Carboxymethylcellulose	4
3	Polymeranalytische Untersuchungsmethoden	7
3.1	Ultraschallabbau	7
3.2	Viskosimetrie	9
3.3	Bestimmung der Molmasse und der Molmassenverteilung	13
3.3.1	Lichtstreuung	15
3.3.2	Größenausschlusschromatographie	16
3.3.3	Absolute Bestimmung der Molmassenverteilung	17
3.4	Rheologie	18
3.4.1	Rheo-Mechanik	20
3.4.1.1	Stationäres Scherfließen	20
3.4.1.2	Oszillation	24
3.4.1.3	Korrelation zwischen stationärem Scherfließen und Oszillation	29
3.4.2	Rheo-Optik	30
3.4.2.1	Beschreibung der Polarisationszustände	30
3.4.2.2	Doppelbrechung und Dichroismus	32
3.4.2.3	Intrinsische und Formanteile des Brechungsindextensors	35
3.4.2.4	Aufbau und Wirkungsweise der rheo-optischen Messanordnung	37
3.4.2.5	Messgrenzen der rheo-optischen Messanordnung	47
3.4.2.6	Die spannungs-optische Regel	48
4	Ergebnisse und Diskussion	54
4.1	Strukturanalyse der untersuchten Makromoleküle	54
4.1.1	Bestimmung der molekularen Parameter der Natrium-Hyaluronate	54
4.1.2	Bestimmung der molekularen Parameter der Natrium-Carboxymethylcellulosen	62
4.2	Rheologische Untersuchungen	66
4.2.1	Rheo-mechanische Untersuchungen der Natrium-Hyaluronate	66
4.2.1.1	Stationäres Scherfließen	66
4.2.1.2	Struktur Eigenschafts-Beziehungen des Scherfließens	69

4.2.1.2.1	η_0 - $[\eta]$ -c-Beziehung	69
4.2.1.2.2	λ_0 - $[\eta]$ -c-Beziehung	73
4.2.1.2.3	n- $[\eta]$ c-Beziehung	74
4.2.1.3	Bestimmung der elastischen Eigenschaftsprofils.....	80
4.2.1.4	Mechanische Schwingungsmessungen	83
4.2.1.5	Korrelation zwischen stationärem Scherfließen und Oszillation	85
4.2.2	Rheo-mechanische Untersuchungen an Natrium-Carboxymethyl- cellulosen.....	88
4.2.2.1	Stationäres Scherfließen.....	88
4.2.2.2	Bestimmung der elastischen Eigenschaftsprofils.....	91
4.2.2.3	Mechanische Schwingungsmessungen	92
4.2.2.4	Korrelation zwischen stationärem Scherfließen und Oszillation	95
4.2.3	Rheo-optische Untersuchungen.....	97
4.2.3.1	Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung sowie deren Orientierung für Natrium-Hyaluronat.....	97
4.2.3.2	Korrelation rheo-optischer und rheo-mechanischer Materialfunktionen ...	101
4.2.3.3	Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung sowie deren Orientierung für Natrium-Carboxymethylcellulosen	110
4.2.3.4	Korrelation rheo-optischer und rheo-mechanischer Materialfunktionen ...	118
5	Ausblick	123
6	Experimenteller Teil	124
6.1	Probenpräparation	124
6.2	Ultraschallabbau.....	124
6.3	Viskosimetrie	124
6.4	SEC/Lichtstreuung	125
6.5	Mechanische Rheometrie	125
6.6	Optische Rheometrie.....	126
7	Sicherheitshinweise.....	127
8	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	128
9	Literaturverzeichnis	132

1 Einleitung

Biopolymere sind aufgrund ihrer ausgeprägten verdickenden und strukturbildenden Eigenschaften in vielen verschiedenen Anwendungsgebieten einsetzbar. Neben technischen Applikationen, beispielsweise als Additive für Baustoffe, Farben und Lacke oder als Flockungshilfsmittel in der Abwasseraufbereitung sind sie aufgrund ihrer physiologischen Kompatibilität auch im Bereich der Lebensmittel-, pharmazeutischen und kosmetischen Industrie einsetzbar. Voraussetzung für die optimale Nutzung und Verarbeitbarkeit ist jedoch eine genaue Kenntnis des visko-elastischen Eigenschaftsprofils des eingesetzten Biopolymers. Eine Möglichkeit zur Bestimmung dieser Eigenschaften ist die Untersuchung des Verhaltens solcher Systeme in Lösung. Aus der Analyse des Fließverhaltens wird dabei ein visko-elastisches Eigenschaftsprofil erstellt. Hierzu werden in der Regel rheo-mechanische Messmethoden verwendet. Das rheologische Verhalten einer Vielzahl von verschiedensten Polymersystemen wurde so im Arbeitskreis Kulicke bestimmt^[1-10].

Neben diesem Messprinzip findet in den letzten Jahren die rheo-optische Vermessung von Polymerfluiden immer mehr Anwendung. Im Gegensatz zur Rheo-Mechanik, die ausschließlich integrale Ergebnisse über das gesamte visko-elastische Verhalten der Probe liefert, ist es mit rheo-optischen Methoden möglich molekulare bzw. supramolekulare Teilbereiche einer Probe differenziert zu betrachten. Das Messprinzip der Rheo-Optik beruht auf dem Phänomen, dass sich die optischen Eigenschaften einer polymeren Lösung bei einer von außen vorgegebenen Deformation ändern. Diese Veränderungen können anhand der sich ändernden Wechselwirkungen der Probe mit polarisiertem Licht detektiert werden. In einer ruhenden Polymerlösung liegt eine isotrope Verteilung der einzelnen Moleküle vor. Linear polarisiertes Licht wechselwirkt somit unabhängig von der Orientierung des elektrischen Feldvektors \vec{E} senkrecht zur Ausbreitungsrichtung mit dem Elektronensystem der Polymerketten. In einer gescherten Polymerlösung wird diese Isotropie aufgehoben und es kommt zu einer Ausrichtung der Teilchen und somit auch des Elektronensystems. Dadurch ist die Wechselwirkung des polarisierten Lichts nicht mehr unabhängig von der Orientierung des elektrischen Feldvektors. Der Polarisationszustand des Lichts ändert sich somit beim Durchqueren der Probe, da die Verringerung der Ausbreitungsgeschwindigkeit bzw. der Intensität in unterschiedlichem Maße auf die einzelnen Feldvektoren \vec{E}_x , \vec{E}_y und \vec{E}_z wirkt. Als Ergebnis einer rheo-optischen Messung erhält man zum einen den Dichroismus $\Delta n''$ als Resultat der Orientierungsabhängigkeit der Intensitätsabnahme bzw. die Doppelbrechung $\Delta n'$.

als Folge der Orientierungsabhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit sowie die jeweiligen Winkel θ bzw. ϕ der Hauptachsen von $\Delta n'$ und $\Delta n''$ zur Fließrichtung.

Mit Hilfe der spannungs-optischen Regel^[11] ist es möglich die Ergebnisse, die aus einem rheo-optischen Experiment erhalten werden, mit den Ergebnissen aus einem stationären Fließexperiment bzw. einer dynamischen Oszillationsmessung zu korrelieren.

Die ersten rheo-optischen Experimente wurden im Jahr 1930 von Signer durchgeführt, der erstmals Strömungsdoppelbrechung in einem Polymerfluid gemessen hat^[12]. Die Korrelierbarkeit der rheo-mechanisch detektierbaren Spannungsänderungen und der Änderungen der doppelbrechenden Eigenschaften geht auf Lodge^[13] und Janeschitz-Krieger^[11] zurück. Heutzutage ist es durch den Einsatz eines photoelastischen Modulators (PEM), basierend auf den grundlegenden Arbeiten von Fuller et al.^[14] möglich, eine hohe Auflösung bei schneller Messpunktaufnahme zu erreichen. Bei einem photoelastischen Modulator handelt es sich um ein optisches Element mit schnell wechselnden optischen Eigenschaften. Dies wird verwirklicht, indem ein doppelbrechender Kristall unter Nutzung des piezoelektrischen Effekts über eine oszillierende Spannung in mechanische Schwingung entlang der Durchgangssachse des Laserstrahls versetzt wird. Dabei ändert der Kristall seine optische Weglänge um Δd_{max} . In Kombination mit einem nachfolgenden $\lambda/4$ -Plättchen können so in sehr kurzer Zeit viele Polarisationszustände erzeugt werden. Aus den fouriertransformierten Intensitäten, die nach dem Probendurchgang aufgezeichnet werden, können anschließend die Doppelbrechung und der Dichroismus berechnet werden. Mit Hilfe eines solchen Versuchsaufbaus wurden auch im Arbeitskreis Kulicke optische Messungen an unterschiedlichen Systemen durchgeführt^[15-22].

2 Untersuchte Polymere

2.1 Natrium-Hyaluronat

Natrium-Hyaluronat ist das Natriumsalz der Hyaluronsäure, die zu der Gruppe der Glycosaminglycane gehört. Hyaluronsäure ist ein lineares hochmolekulares Biopolysaccharid aufgebaut aus sich wiederholenden Disaccharideinheiten. Die Grundbausteine der Hyaluronsäure bestehen aus D-Glucuronsäure und *N*-Acetyl-D-glucosamin die über eine $\beta(1-3)$ Bindung verknüpft sind. Die Disaccharideinheiten sind wiederum über eine $\beta(1-4)$ Bindung aneinander gebunden^[23]. Die unverzweigte Kette der Hyaluronsäure besteht aus 2000–25000 solcher Einheiten. Die Molmassen liegen somit zwischen 50000 und mehreren Millionen.

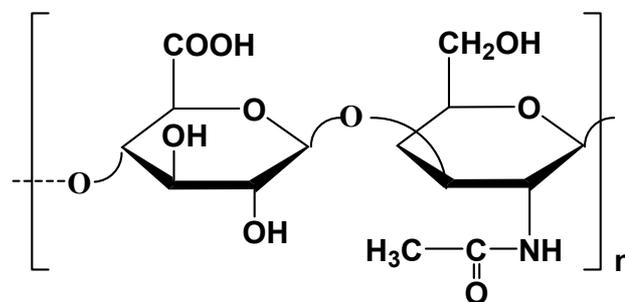


Abbildung 1 Strukturformel der Monomereinheit der Hyaluronsäure

Der Name Hyaluronsäure leitet sich aus ihrer erstmaligen Entdeckung als uronsäure-haltiges Polymer im Glaskörper des Auges (griech.: hyaluroid) ab^[24]. Außerdem ist Hyaluronsäure im Bindegewebe^[25] sowie als Bestandteil der Synovialflüssigkeit im menschlichen Körper präsent. Das visko-elastische Verhalten von Gelenkflüssigkeiten, sowie der Einfluss entzündlicher Erkrankungen darauf, wurden im Arbeitskreis Kulicke bereits im Jahr 1980 intensiv untersucht^[26, 27].

In physiologischen Lösungen nimmt Hyaluronsäure die Form eines stark aufgeweiteten Knäuels an, wodurch bereits niedrig konzentrierte Lösungen einer hochmolekularen Probe ein ausgeprägtes viskositätserhöhendes und nicht-Newtonsches Verhalten aufweisen. Hyaluronsäure kann sowohl aus Hahnenkämmen bzw. menschlichen Nabelschnüren extrahiert werden, als auch als Fermentationspolymer von speziellen Bakterien produziert werden^[28]. Da Hyaluronsäure aus tierischen Quellen mit Proteoglycanen vernetzt ist, ist deren Gewinnung mit einem erheblichen Reinigungsaufwand verbunden. Daher hat in den letzten Jahren die mikrobielle Produktion immer mehr an Bedeutung gewonnen, auch da hierdurch das Risiko allergischer Nebenwirkungen durch Restverunreinigungen minimiert werden kann.

Hyaluronsäure wird mikrobiell durch pathogene Streptokokken der Lancefield Klasse A und C als extrazelluläre Kapsel synthetisiert^[28]. Die meist als Natriumsalz der Hyaluronsäure im Handel befindlichen Produkte sind sowohl aus menschlichen Nabelschnüren oder Hahnenkämmen isoliert, als auch im zunehmenden Maße biotechnologisch durch bakterielle Fermentation hergestellt. Die beiden Hauptanwendungsgebiete für Hyaluronsäure sind medizinische und kosmetische Applikationen. Im Bereich der Ophthalmochirurgie werden Hyaluronsäurelösungen als Stütz- und Spülsubstanz beispielsweise bei Kataraktoperationen eingesetzt, wobei sowohl die viskosen als auch die elastischen Eigenschaften der Lösungen zum tragen kommen^[29-31]. Aufgrund ihrer elastischen Eigenschaften, auch Bereich geringer Belastungen, ist eine Erhaltung des Vorderkammervolumens bei Durchtrennung der Hornhaut auch bei weiter Wundöffnung gewährleistet. Als weiterer Vorteil von Natrium-Hyaluronat-Lösungen ist in diesem Anwendungsgebiet ihre Pseudoplastizität, die bei höherer Scherbelastung auftritt, anzusehen. Hierdurch kommt zu einer geringeren Reibung bzw. Mitbewegung der Kammerwandungen bei der Bewegung der chirurgischen Werkzeuge. Des Weiteren kommen Hyaluronsäure-Präparate bei der Behandlung von Arthrosen zum Einsatz, wo sie direkt in die betroffene Gelenkhöhle injiziert werden, um die natürliche Synovialflüssigkeit in ihrer Schmier- und Stützfunktion zu unterstützen. Ein in den letzten Jahren kommerziell immer bedeutender Bereich ist die Verwendung von Hyaluronsäure im kosmetischen Bereich. Die eingesetzten Präparate werden sowohl für äußere als auch innere Anwendungen verwendet. Vernetzte Hyaluronsäure kommt beispielsweise als Substanz zur Faltenunterspritzung zum Einsatz. Unvernetzte Hyaluronsäuren sind häufig Bestandteil von Hautpflegeprodukten und dienen dort als Moisturizer.

2.2 Natrium-Carboxymethylcellulose

Bei dem nachwachsenden natürlichen Rohstoff Cellulose, der den Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände bildet, handelt es sich um ein unverzweigtes Polysaccharid, bestehend (1-4)-glycosidisch verknüpften β -D-Glucoseeinheiten. Jeweils zwei solcher um 180° entlang der Verknüpfungsebene gegeneinander verdrehte Glucoseringe (Anhydro-Glucoseneinheit AGU) bilden die Monomereinheit der Cellulose, die als Anhydro-Cellobiose bezeichnet wird. Die Molmasse und die Molmassenverteilung hängen stark von der Rohstoffquelle bzw. deren Wachstumsbedingungen ab, aus der die Cellulose gewonnen wird^[32].

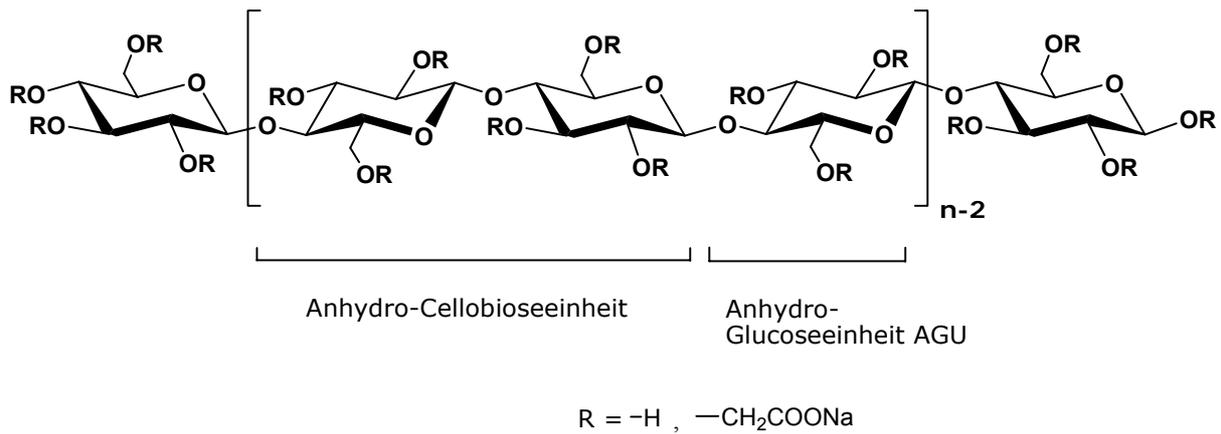


Abbildung 2 Ausschnitt aus der Kette des Natrium-Carboxymethylcellulosemoleküls

Reine unbehandelte Cellulose ist aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen der Anhydro-Glucoseeinheiten nicht wasserlöslich. Um Cellulose technischen bzw. industriellen Anwendungen zugänglich zu machen ist die Löslichkeit in wässrigen Medien jedoch unverzichtbar. Zu diesem Zweck wird das Rohmaterial Cellulose, das meist aus Holzfasern oder Baumwolle gewonnen wird, chemisch modifiziert. Hierbei kommt es durch Substitution an den Hydroxylgruppen entweder zu einer Verester- oder einer Veretherung der Cellulose. Im Falle der Carboxymethylcellulose wird alkalisierte Cellulose mit Chloressigsäure in einer Williamson-Ethersynthese umgesetzt. Neben dem Cellulosederivat entsteht hierbei im stöchiometrischen Verhältnis NaCl und in geringen Mengen Natriumglykolat als unerwünschtes Nebenprodukt^[33].

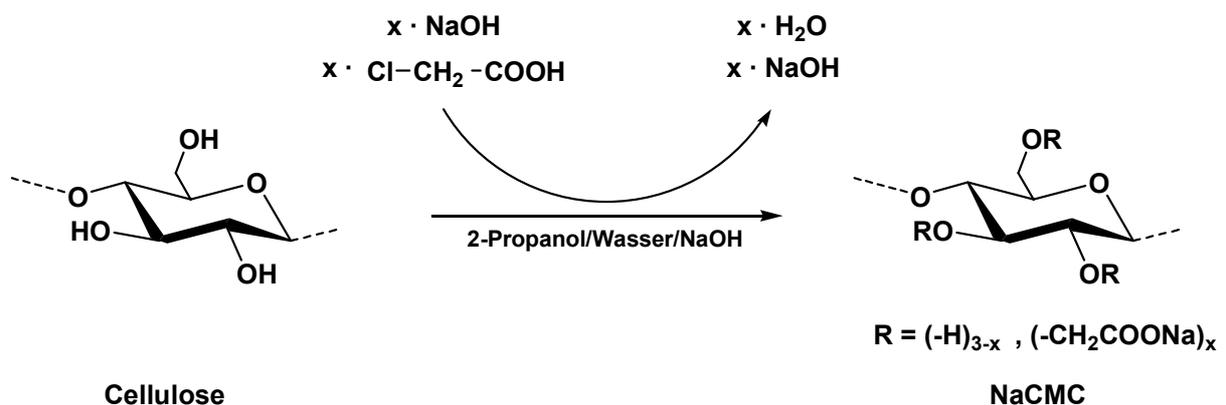


Abbildung 3 Veretherung der alkalisierten Cellulose nach Williamson mit Chloressigsäure zur NaCMC. Nicht gezeigt ist das in geringen Mengen entstehende Nebenprodukt Natriumglykolat

An jeder Anhydro-Glucoseeinheit stehen jeweils drei Hydroxylgruppen einer Veretherungsreaktion zur Verfügung. Dadurch ergibt sich ein durchschnittlicher Substitutionsgrad DS der zwischen null und drei variieren kann. Ein DS von null entspricht dabei unveretherter reiner Cellulose, wohingegen der maximal mögliche DS von drei eine vollständige Veretherung aller Hydroxylgruppen der Cellulose bedeutet. Kommerziell erhältliche NaCMC-Proben weisen in der Regel DS-Werte von 0,6 – 1,45 auf. Bei einem DS unterhalb von 0,6 wäre die entsprechende CMC nicht mehr wasserlöslich, wohingegen eine Erhöhung des Substitutionsgrads auf Werte von deutlich über 1 keinen weiteren Anstieg der Viskositätsergiebigkeit mehr bewirkt^[34].

Der durchschnittliche Substitutionsgrad übt darüber hinaus einen starken Einfluss auf das Lösungsverhalten wässriger Carboxymethylcellulose-Lösungen aus. Da sich bei geringen Substitutionsgraden noch viele unsubstituierte Hydroxylgruppen entlang der Cellulosekette befinden, ist auch in gelöster Form eine vermehrte Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen möglich. Dies führt zu einer inhomogenen Lösungsstruktur mit einem erhöhten Aggregatanteil. Carboxymethylcellulosen mit einem geringen durchschnittlichen Substitutionsgrad bilden in Lösung häufig so genannte Fließgrenzen aus. Das bedeutet, dass sie sich bei geringen Belastungen eher wie ein Feststoff als wie ein Fluid verhalten. Um eine solche Substanz zum Fließen zu bringen, muss erst eine bestimmte Grenzspannung angelegt werden^[35].

Mit steigendem DS nimmt die Neigung zur Bildung von Aggregaten immer deutlicher ab. Carboxymethylcellulosen mit hohem durchschnittlichen Substitutionsgrad besitzen eine erhöhte Wasserlöslichkeit und bilden in der Regel nahezu homogenen Lösungen.

Anwendung finden Carboxymethylcellulosen in einer Vielzahl von technischen und industriellen Applikationen. Neben der verdickenden Wirkung werden hierbei auch das strukturbildende, wasserrückhaltende und stabilisierende Vermögen der Carboxymethylcellulosen ausgenutzt. Aufgrund der physiologischen Kompatibilität liegen viele dieser Anwendungsfelder auch im Lebensmittel-, pharmazeutischen und kosmetischen Bereich.

3 Polymeranalytische Untersuchungsmethoden

3.1 Ultraschallabbau

Zur Erstellung möglichst exakter Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wird eine homologe Molmassenreihe des zu untersuchenden Makromoleküls, deren Molmassenfraktionen sich in ihrer chemischen Struktur, sowie in ihren Molmassen- und Partikelgrößenverteilungen nicht signifikant unterscheiden dürfen, benötigt. Da im Falle von nativen Polymeren die Molmassen und deren Verteilungen in der Regel von den Wachstumsbedingungen des zugrunde liegenden Rohstoffs abhängig sind, ist die Erstellung einer solchen Reihe über den Syntheseweg nicht möglich. Ausgehend von einer nativen Ausgangsprobe kann dies jedoch über einen sukzessiven Molmassenabbau realisiert werden.

Ein solcher Abbau kann durch chemische, thermische, enzymatische oder mechanische Verfahren vorgenommen werden. Viele dieser Methoden besitzen den Nachteil, dass sie zu unerwünschten Nebenreaktionen (Seitengruppenabspaltungen, Monomerbildung) führen, die den polymeren Charakter der Probe beeinflussen. Die Verfahren des enzymatischen Abbaus^[36] und des Ultraschallabbaus^[37] erhalten die polymere Primärstruktur bei einer Reduzierung der Molmasse, wobei der Ultraschallabbau im Gegensatz zum enzymatischen Abbau nicht auf spezielle Polysaccharide beschränkt ist und daher universell eingesetzt werden kann.

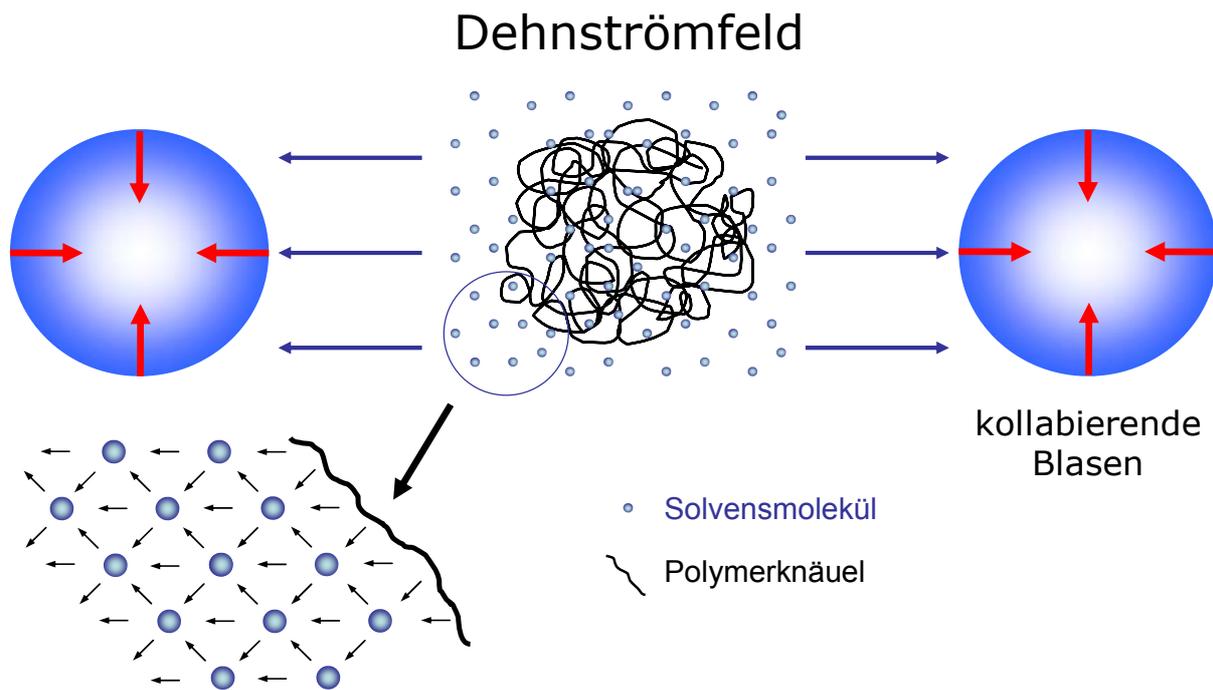


Abbildung 4 Schematische Darstellung der Polymerdegradation in einem durch Kavitation hervorgerufenen Dehnströmfeld

Die Degradation mittels Ultraschall beruht auf dem Auftreten von Druckunterschieden, die durch den Eintrag von Schallwellen erzeugt werden. Lokale Druckunterschiede verursachen die Bildung von Blasen, die einen Durchmesser von bis zu 100 μm erreichen können. Während des Energieeintrags nimmt das Volumen dieser Blasen zu, bis sie ab einer bestimmten Größe mit hoher Energie in weniger als einer Mikrosekunde implodieren (Kavitation). In den zwischen zwei kollabierenden Blasen erzeugten Dehnströmfeldern werden die Polymere einer so großen Dehnspannung unterworfen, dass sie sich nicht mehr elastisch verformen können und nahe dem Kettenschwerpunkt reißen^[38]. Die aus den Dehnströmfeldern resultierenden Kräfte, die in Abbildung 4 schematisch dargestellt sind, greifen die Polymere über deren Solvathüllen an. Bei einem Kräfteüberschuss in einer Richtung wird das ganze System in die entsprechende Richtung bewegt. Der Bindungsbruch kann somit nur im Kräftegleichgewicht erfolgen.

Aufgrund des größeren Fließwiderstandes von hochmolekularen Polymeren werden diese schneller degradiert als die kleineren. Die Reduzierung der Molmasse erfolgt exponentiell bis zu einer so genannten Grenzmolmasse, unterhalb derer die angreifenden Kräfte nicht mehr ausreichen um einen Bindungsbruch herbeizuführen^[39].

3.2 Viskosimetrie

Die Bestimmung von Strukturparametern gelöster Polymere mit Hilfe der Viskosimetrie beruht, wie viele technische Anwendungen, auf der viskositätserhöhenden Wirkung der Makromoleküle in Lösung. In verdünnten Lösungen wird die Struktur des Einzelmoleküls ausschließlich durch die Wechselwirkungen des Polymers mit dem Lösungsmittel sowie intramolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Linear aufgebaute Polymere nehmen hierbei in der Regel und im zeitlichen Mittel die Form eines statistischen kugelförmigen Knäuels an. Die Bestimmung der Knäueldimensionen bzw. der Raumerfüllung des Einzelmoleküls ist die Aufgabe der Viskosimetrie.

Ausgehend von der Annahme, dass die relative Viskositätserhöhung η_{rel} , die das Verhältnis der Lösungsviskosität η_0 zur Viskosität des reinen Lösungsmittel η_s beschreibt, ausschließlich vom Volumenbruch der gelösten Teilchen abhängig ist, wurde von Einstein folgende Gleichung für das Verhalten dispergierter Vollkugeln aufgestellt^[40, 41]:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_0}{\eta_s} = 2,5 \cdot \phi + 1 \quad (1)$$

Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen werden in Gleichung 1 nicht berücksichtigt, sie gilt demnach ausschließlich in stark verdünnten Lösungen bzw. Dispersionen. Überträgt man Gleichung 1 von dispergierten Vollkugeln auf Polymerlösungen und ersetzt den Volumenanteil der gelösten Teilchen durch deren Dichte, so erhält man für die spezifische Viskosität:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s} = \eta_{rel} - 1 = 2,5 \cdot \frac{V_{Polymer}}{V_{Lösung}} = 2,5 \cdot \left(\frac{m_{Polymer}}{\rho_{Polymer}} \right) \frac{1}{V_{Lösung}} = 2,5 \cdot \frac{c}{\rho_{Polymer}} \quad (2)$$

Die spezifische Viskosität entspricht hierbei dem Verhältnis des Viskositätsanteils des Polymers ($\eta_0 - \eta_s$) zur Gesamtviskosität der Lösung η_0 . Die Dichte $\rho_{Polymer}$ gilt für das aufgeweitete Polymerknäuel in Lösung ohne die eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle.

Die Viskositätserhöhung ist somit in sehr verdünnten Lösungen direkt proportional zur Konzentration des Polymers, hängt aber auch von der Dichte, also dem Aufweitungsgrad des Knäuels ab. Die Gleichungen 1 und 2 gelten nur in ideal verdünnten Lösungen, bei denen sämtliche intermolekularen Wechselwirkungen ausgeschlossen werden ($c \rightarrow 0$). Für höhere

Konzentrationen können diese Wechselwirkungen durch eine Potenzreihenentwicklung mit berücksichtigt werden.

$$\eta_{sp} = \frac{2,5 \cdot c}{\rho_{Polymer}} + K_1 \cdot \left(\frac{c}{\rho_{Polymer}} \right)^2 + K_2 \cdot \left(\frac{c}{\rho_{Polymer}} \right)^3 + \dots \quad (3)$$

Praktisch arbeitet man in der Viskosimetrie in Verdünnungsbereichen, in denen nur der quadratische Term noch eine Rolle spielt und der kubische sowie alle Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden können^[1]. Durch Linearisierung von Gleichung 3 ergibt sich ein konzentrationsunabhängiges Maß für die Volumenbeanspruchung des Polymers.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{2,5}{\rho_{Polymer}} + K_1 \cdot \frac{c}{\rho_{Polymer}^2} \quad (4)$$

Durch Extrapolationen der Konzentration gegen 0 erhält man aus Gleichung 4 einen Grenzwert, der als Maß für die Aufweitung und Volumenbeanspruchung des ungestörten Einzelmoleküls in ideal verdünnter Lösung angesehen werden kann. Dieser Grenzwert wird als Staudinger-Index $[\eta]$ oder Grenzviskositätszahl bezeichnet.

Da die Viskosität einer Polymerlösung zusätzlich von der anliegenden Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ abhängt ist, wird für die Bestimmung der ungestörten Knäueldimensionen eine Charakterisierung bei $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ gefordert. Insgesamt ergibt sich somit für den Staudinger-Index

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{2,5}{\rho_{Polymer}} \quad (5)$$

Die Ermittlung des Staudinger-Index in unendlicher Verdünnung kann unter anderem nach dem Huggins-Virialansatz^[42] durch Extrapolation von $c \rightarrow 0$ erfolgen^[43].

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (6)$$

Durch die Auftragung von $\frac{\eta_{sp}}{c}$ gegen die Konzentration c kann der Wert des Staudinger-Index $[\eta]$ aus dem Ordinatenabschnitt und der Wert der Huggins-Konstante k_H aus der Steigung der Gerade bestimmt werden. Der Wert von k_H ist für ein Polymer-

Lösungsmittelsystem konstant und unabhängig von der Molmasse des Polymers. Die Steigung $k_H \cdot [\eta]^2$ entspricht dem zweiten Virialkoeffizienten A_2 des osmotischen Drucks und beschreibt die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel. Neben der Art des Polymeren und des Lösungsmittels, ist der Staudinger-Index auch von der Temperatur und der Molmasse des Polymers abhängig.

Die Kenntnis der Dimension des Einzelpolymers in Lösung erlaubt die Berechnung der kritischen Konzentration c^* , ab der die Lösung vollständig mit Polymerknäulen erfüllt ist und diese beginnen, sich gegenseitig zu berühren und zu durchdringen

$$c_{[\eta]}^* = \frac{m_{\text{Polymer}}}{V_{\text{Lösung}}} = \rho_{\text{Polymer}} = \frac{2,5}{[\eta]} \quad (7)$$

Die kritische Konzentration kennzeichnet den Übergang von der verdünnten zur mäßig konzentrierten Lösung, was mit starken Veränderungen in den Eigenschaften der Polymerlösungen verbunden ist. Während unterhalb von c^* allein die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen die Materialcharakteristika bestimmen, dominieren oberhalb von c^* intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Polymerknäulen das visko-elastische Verhalten.

Der Staudinger-Index ist über die Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung mit der Molmasse und der Lösungsstruktur korreliert^[44].

$$[\eta] = K_\eta \cdot M^a \quad (8)$$

Die Konstanten K_η und a sind für ein gegebenes Lösungsmittel und eine Temperatur konstant, lassen sich jedoch nicht theoretisch ableiten, sondern müssen experimentell bestimmt werden. Der Exponent a beschreibt die Güte des jeweiligen Lösungsmittels und wird als Formfaktor bezeichnet. Je stärker die attraktiven Wechselwirkungen zwischen einem Polymer und dem Lösungsmittel sind, desto größer sind die Aufweitung und der Volumenbedarf des Polymerknäuels und desto größer ist auch der Exponent a .

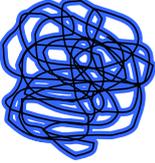
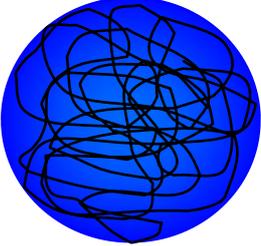
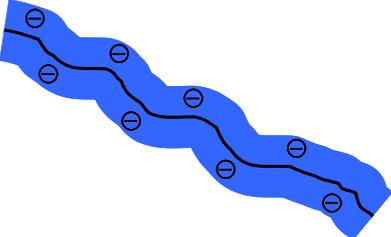
	$a = 0$	kompakte Kugel
	$a = 0,5$	undurchspültes Knäuel theta-Zustand
	$a = 0,5 - 1$	teilweise durchspültes Knäuel
	$a > 1$	volldurchspültes Knäuel
	$a = 2$	starre Stäbchen

Abbildung 5 Zusammenhang zwischen der Lösungsgestalt linearer Polymere und dem Exponenten a aus der Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung

Der Lösungszustand, bei dem a den Wert von 0,5 annimmt wird als theta-Zustand bezeichnet und entspricht einem Polymer, das kräftefrei in Lösung vorliegt. Die Wechselwirkungen zwischen den Polymersegmenten (Agglomerationskräfte) werden hier durch die Solvationskräfte der Lösungsmittelmoleküle gerade kompensiert, so dass das Polymerelement einen pseudoidealen Zustand einnimmt. Solche Lösungsmittel entsprechen einem thermodynamisch schlechten Lösungsmittel, und die dabei vorliegende Temperatur (theta-Temperatur) ist in der Regel nicht weit vom Fällungspunkt entfernt. Da die Temperatur die Lösungsmittelgüte beeinflusst, kann jedem Lösungsmittel auch eine theta-Temperatur zugeordnet werden, an dem sich ein entsprechendes Polymer im theta-Zustand löst. Die Sonderstellung des theta-Zustandes wird dadurch unterstrichen, dass der zweite Virialkoeffizient A_2 hier einen Wert von Null besitzt. Dementsprechend ist das Produkt aus

$k_H \cdot [\eta]^2$ in Gleichung 6 auch bei höheren Konzentrationen gleich Null, und die Knäuelaufweitung ist somit unabhängig von der Polymereinwaage.

3.3 Bestimmung der Molmasse und der Molmassenverteilung

Die Lösungsstruktur und das visko-elastische Verhalten von Polymeren in Lösung werden erheblich durch die Molmasse und die Molmassenverteilung bestimmt. Insbesondere die Ausbildung von Verschlaufungen zwischen einzelnen Polymerketten, die ab einer kritischen Molmasse auftreten, beeinflussen die Fließcharakteristika in besonderem Maße.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Makromoleküle handelt es sich nicht um vollständig synthetisch hergestellte Produkte, sondern um Polymere natürlichen Ursprungs. Diese weisen in der Regel keinen einheitlichen Polymerisationsgrad, sondern eine breite meist unsymmetrische Molmassenverteilung auf, die im Fall der Cellulose stark von den Wachstumsbedingungen des entsprechenden Rohstoffes abhängig ist. Die schematische Darstellung einer typischen Verteilung eines Biopolymers ist in Abbildung 6 wiedergegeben^[45].

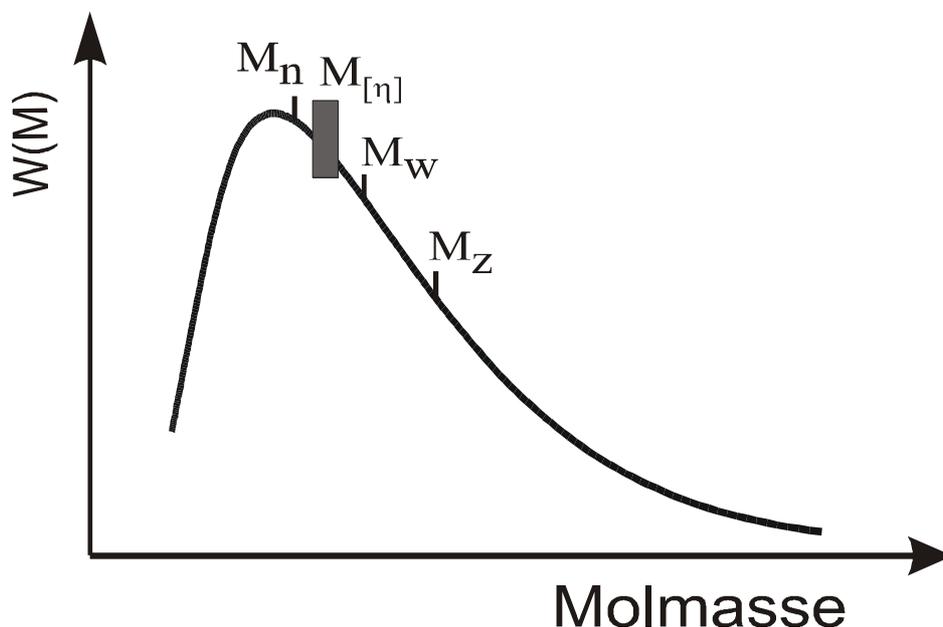


Abbildung 6 Schematische Darstellung der differentiellen Molmassenverteilung mit den unterschiedlichen mittleren Molmassen

Die exakte Bestimmung der absoluten Molmassenverteilung ist experimentell häufig nur schwer zugänglich. Daher werden gewöhnlich unterschiedliche Mittelwerte der Molmasse zur Charakterisierung eines Polymers verwendet. Hierbei wird hauptsächlich zwischen der zahlenmittleren Molmasse M_n ($\beta = 0$), der gewichtsmittleren Molmasse M_w ($\beta = 1$) und der zentrifugenmittleren Molmasse M_z ($\beta = 2$) unterschieden. Die genaue Definition der drei Formen wird durch folgende Gleichung wiedergegeben.

$$M_x = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i^{\beta+1}}{\sum_i n_i \cdot M_i^\beta} \quad (9)$$

Ein weiterer gebräuchlicher Mittelwert ist die viskositätsmittlere Molmasse $M_{[\eta]}$, die sich über viskosimetrische Untersuchungen ermitteln lässt. Der Wert a entspricht hierbei dem Exponenten der Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung.

$$M_{[\eta]} = \left(\frac{\sum_i n_i \cdot M_i^{1+a}}{\sum_i n_i \cdot M_i} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (10)$$

Das Verhältnis von M_w zu M_n beschreibt die Verteilungsbreite und wird als Polydispersität bezeichnet.

In Tabelle 1 sind die unterschiedlichen Mittelwerte zusammen mit ihren Bestimmungsmethoden aufgezeigt, wobei zwischen absoluten und relativen Methoden unterschieden wird.

Tabelle 1 Methoden zur Molmassenbestimmung mit den zugehörigen Molmassenmittelwerten.

	Methode	Molmassenmittelwert
Relativmethoden	Viskosimetrie	$M_{[\eta]}$
	Größenausschlusschromatographie (SEC)	M_{SEC}
Absolutmethoden	Osmometrie	M_n
	Lichtstreuung	M_w
	Ultrazentrifugation	M_z

Die Relativmethoden benötigen zur Bestimmung des entsprechenden Mittelwertes eine vorhergehende Kalibrierung mit einer Probe bekannter chemischer Struktur und Molmasse. Demgegenüber bieten die Absolutmethoden die Möglichkeit die Molmasse unabhängig von der chemischen und physikalischen Struktur zu bestimmen. Beispiele für derartige Absolutmethoden sind die Membranosmometrie, die Ultrazentrifugation und die Lichtstreuung^[44].

3.3.1 Lichtstreuung

Die statische Lichtstreuung wird in Abhängigkeit vom Durchmesser der mit dem Licht wechselwirkenden Teilchen in Rayleigh-^[46], Debye-^[47] und Mie-Streuung^[48] unterteilt. Bei der Rayleigh-Streuung kann das Molekül als ein Streuzentrum aufgefasst werden und es ergibt sich eine isotrope Streulichtverteilung um das Streuzentrum. Ab einem Durchmesser von einem Zwanzigstel der Wellenlänge λ des verwendeten Lichts ($d \geq \lambda / 20$) werden die Streuzentren innerhalb des Moleküls aufgelöst, was zu einer Abnahme der Streulichtintensität mit zunehmendem Streuwinkel führt. Die Teilchen können nicht mehr als singuläres Streuzentrum betrachtet werden und man spricht von Debye-Streuung. Liegt die Teilchengröße im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lichts, kommt es neben destruktiver auch zu konstruktiver Interferenz zwischen den Streuzentren. Die Streulichtverteilung weist Maxima und Minima um das Streuzentrum auf. Eine Theorie hierzu konnte erstmals von Mie abgeleitet werden und ist bislang nur für kugelförmige Teilchen geschlossen lösbar. Im Gültigkeitsbereich der Rayleigh-Debye Näherung stellt folgender Term die zentrale Gleichung zur Auswertung der Streulichtmessungen dar.

$$\frac{K \cdot c}{R_g} = \frac{1}{M_w \cdot P_g} \quad (11)$$

mit

$$K = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2}{N_A \cdot \lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T,\lambda}^2 \quad (12)$$

und

$$R_g = \frac{I_g}{I_0} \cdot \frac{h^2}{V_S} \quad (13)$$

Die Streulichtintensität I_g geht als reduzierte Größe R_g ein, die auf die Intensität des einfallenden Lichtstrahls I_0 und den Abstand des Detektors h vom Streuvolumen V_S normiert ist. Das Brechungsindexinkrement $\delta n/\delta c$ ist für das jeweilige Polymer-Lösungsmittel-System zu bestimmen, n_0 entspricht dem Brechungsindex der Lösung.

Die Streufunktion P_g gibt die Abhängigkeit der Streulichtintensität vom Beobachtungswinkel ϑ an und hängt vom Gyrationradius R_G der Teilchen ab.

Unabhängig von der Teilchengometrie lässt sich die Streufunktion über eine Virialgleichung beschreiben. Die Auswertung des Lichtstreuexperimentes erfolgt dann über die folgende Gleichung, aus deren Ordinatenabschnitt die Molmasse M_w und aus deren Steigung der Gyrationradius R_G erhalten werden kann^[49].

$$\frac{K \cdot c}{R_g} = \frac{1}{M_w} + \frac{16 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2}{3 \cdot M \cdot \lambda_0} \cdot R_G^2 \cdot \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) + \dots \quad (14)$$

3.3.2 Größenausschlusschromatographie

Zur Bestimmung der Molmassenverteilung eines Polymers ist zunächst eine Fraktionierung der Probe in die einzelnen Molmassen nötig. Als leistungsfähige Methode zur Fraktionierung von Polymeren hat sich die Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC) etabliert^[50, 51]. Zu den Vorteilen der SEC zählen die geringe benötigte Probenmenge (mg-Bereich), der weite Trennbereich (10^3 - 10^7 g·mol⁻¹) sowie die kurzen Analysezeiten (1-2 Stunden).

Die Trennung erfolgt nach der Größe des hydrodynamischen Volumens der einzelnen Moleküle und ist schematisch in Abbildung 7 wiedergegeben. Wenn die Polymerlösung das Säulensystem durchläuft, können die Moleküle in alle Teile der Matrix diffundieren, die ihnen aufgrund ihrer Größe zugänglich sind. Kleine Moleküle diffundieren tiefer in die Gelporen und werden länger auf der Säule zurückgehalten als die größeren Moleküle. Teilchen, die voluminöser als die größten Poren sind, werden überhaupt nicht zurückgehalten und eluieren als erstes. Über diesen Größenausschluss ist die obere Grenze der Fraktionierung festgelegt.

In der Vergangenheit fanden quervernetzte Polystyrole Anwendung als stationäre Phase, die aber heute durch Polysaccharide, wie Dextrane, Agarose oder Cellulosen ersetzt wurden^[52].

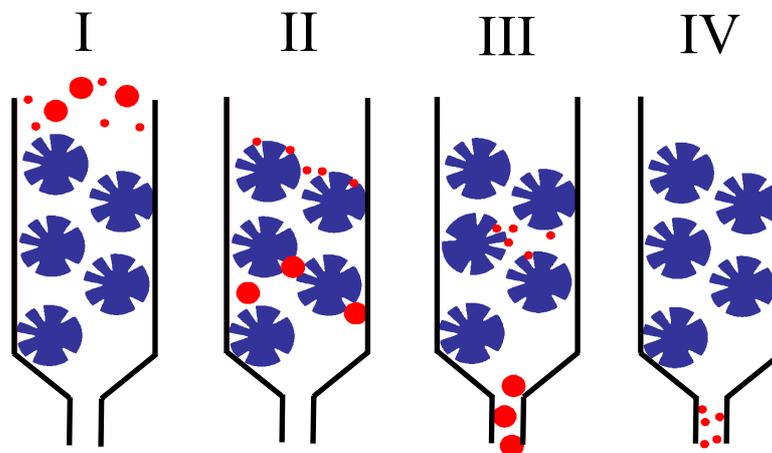


Abbildung 7 Schematische Darstellung des Trennprinzips der Größenausschlusschromatographie (SEC) für Moleküle mit unterschiedlichen hydrodynamischen Radien.

In Lösungen von Biopolymeren liegen neben molekular dispers gelösten Ketten auch Aggregate bzw. Assoziate vor, die eine Untersuchung der Lösung erschweren oder gar verhindern können. Mit der Größenausschlusschromatographie lassen sich solche Verbindungen häufig nicht untersuchen bzw. die Aggregate/Assoziate nicht nachweisen, da es durch Dehnströmungen zur Degradation der Assoziate kommt oder die Säule als Filter wirkt, die die Aggregate nicht passieren lässt. Die Wiederfindungsrate WR gibt an, welcher Mengenanteil des zu untersuchenden Polymers die Säule passiert hat.

3.3.3 Absolute Bestimmung der Molmassenverteilung

Der Nachteil der relativen Methoden zur Bestimmung der Molmassenverteilung besteht darin, dass im Vorwege schon Kenntnisse über die Substanzen vorliegen müssen und geeignete Standards zur Kalibrierung vorhanden sein müssen. Durch Kopplung der SEC mit einem Konzentrationsdetektor und zusätzlich mit einem molmassenspezifischen Detektor kann für jede Fraktion der Probe die Molmasse in zugehöriger Konzentration bestimmt werden. Dies erlaubt die absolute Bestimmung der Molmassenverteilung^[53].

Als Absolutmethode zur Detektion der Molmasse bietet sich die Lichtstreuung an, da die Lichtstreuzeile im Durchfluss betrieben werden kann und so eine Online-Detektion möglich

ist. Die Information über die Molmasse kann hier sofort als Funktion der winkelabhängigen Lichtstreuintensität erhalten werden. Der Einsatz von Vielwinkel-Laser-Lichtstreuphotometern (Multi Angle Laser Light Scattering, MALLS) hat den Vorteil, dass aus der Winkelabhängigkeit des Streulichts Informationen über den Trägheitsradius R_G von Molekülen, die größer als $\lambda/20$ sind, erhalten werden können.

Zur Bestimmung der Molmasse und des Trägheitsradius jeder Fraktion werden die Streulichtintensitäten unter verschiedenen Winkeln und die Konzentrationen simultan ermittelt. Sind die Volumina der Probenfraktionen klein genug, so kann vereinfacht davon ausgegangen werden, dass monodisperse Fraktionen vorliegen. Aus den einzelnen Molmassen M_i und ihren Konzentrationen c_i kann die gewichtsmittlere Molmasse M_w nach Gleichung 11 sowie die weiteren Mittelwerte M_n , und M_z der polydispersen Proben nach Gleichung 9 bestimmt werden. Analog lassen sich die Mittelwerte des Trägheitsradius ermitteln.

Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, ist es möglich die kritische Konzentration c^* aus dem Staudinger-Index zu berechnen (Gleichung 7). Durch die Verwendung der Lichtstreudaten aus den oben beschriebenen Experimenten kann ebenfalls eine kritische Konzentration berechnet werden, in die die gewichtsmittlere Molmasse M_w , der Gyrationradius R_G und die Avogadro-Konstante N_A eingehen^[54].

$$c_{LS}^* = \frac{M_w}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \cdot \langle R_G \rangle^3} \quad (15)$$

Diese kritische Konzentration der Lichtstreuung c_{LS}^* beschreibt im Gegensatz zur kritischen Konzentration der Viskosimetrie $c_{[\eta]}^*$ die realen Verhältnisse in Lösung, da im Fall von c_{LS}^* keine modellbehafteten Annahmen zur Berechnung nötig sind.

3.4 Rheologie

Der Begriff Rheologie leitet sich aus den griechischen Begriffen *rheos* (Fluss) und *logos* (Lehre) ab und kann somit als Wissenschaft des Fließens verstanden werden. Das Grundprinzip der Rheologie ist die Korrelation der Deformation eines Stoffes mit den dabei auftretenden Spannungen, insbesondere in Fließvorgängen. Hierbei kennzeichnen sich niedermolekulare Flüssigkeiten, wie beispielsweise Öle oder Wasser, durch eine von der Deformationsart und Deformationsgeschwindigkeit unabhängige Viskosität, während

insbesondere Fluide auf Polymerbasis (Lösungen und Schmelzen) ein differenziertes Fließverhalten aufweisen. Derartige Polymerlösungen und Polymerschmelzen besitzen Viskositäten, die abhängig von der Beanspruchungsform sind und zeichnen sich darüber hinaus durch das Auftreten von elastischen Phänomenen, wie dem der Strangaufweitung oder der Strömungsumkehr aus^[55]. Für die Aufklärung der visko-elastischen Eigenschaftsprofile von komplexen Fluiden stehen verschiedene rheologische Beanspruchungsformen zur Verfügung. Der in Abbildung 8 dargestellte rheologische Kreis beschreibt den Zusammenhang der drei wichtigsten Beanspruchungsformen des Scherfließens, der Oszillation und der Dehnströmung^[56]. Die Detektion der deformationsinduzierten Spannungszustände in einer Probe kann sowohl durch mechanische Kraftaufnehmer (Rheo-Mechanik), als auch durch die Änderungen in den optischen Eigenschaften der Probe (Rheo-Optik) realisiert werden.

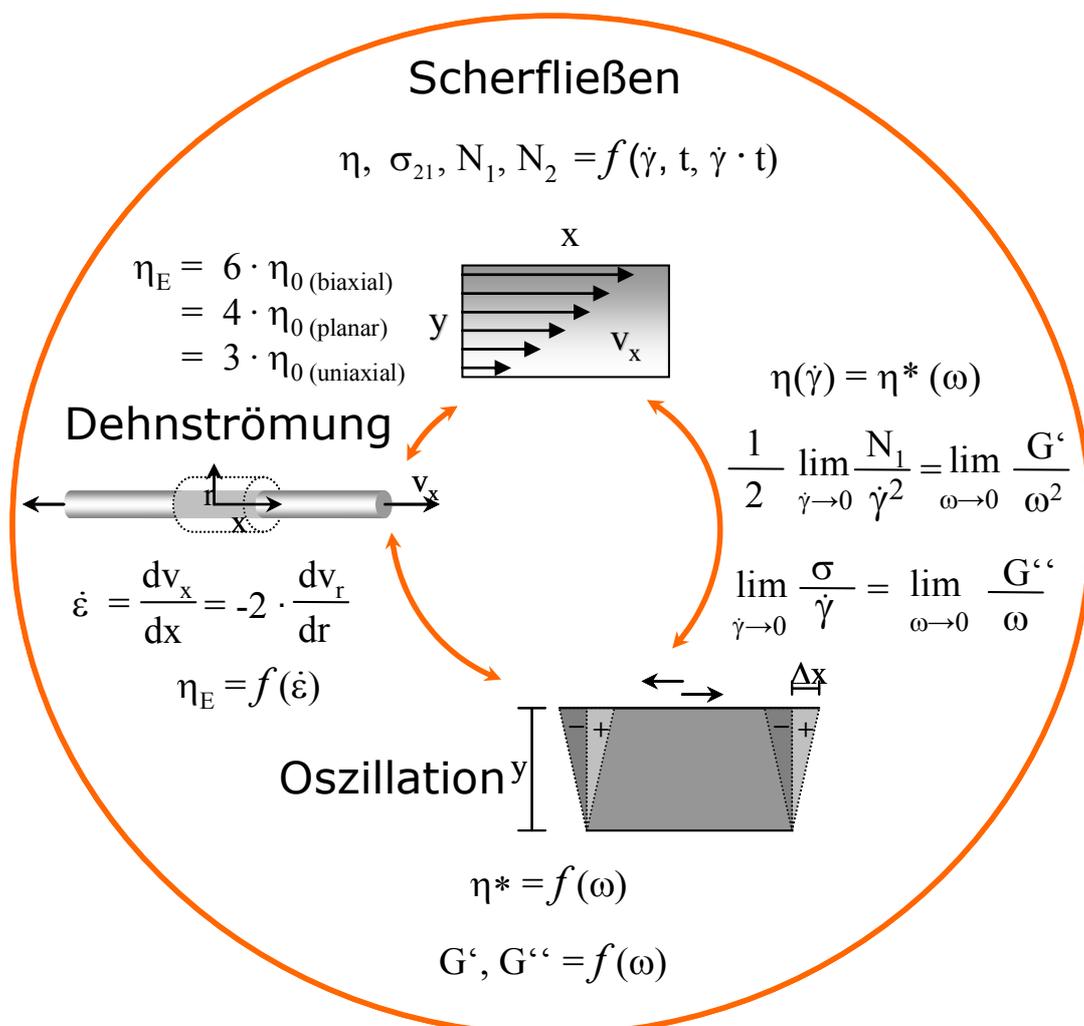


Abbildung 8 Rheologischer Kreis: schematische Darstellung der verschiedenen rheologischen Beanspruchungsformen.

3.4.1 Rheo-Mechanik

3.4.1.1 Stationäres Scherfließen

Die einfachste und am häufigsten zur Charakterisierung von flüssigen Systemen angewandete rheologische Beanspruchungsform ist die des stationären Scherfließens. Abbildung 9 zeigt eine schematische Darstellung des Scherfließens am Beispiel zweier Platten, zwischen denen sich eine Flüssigkeit befindet und von denen die eine parallel zu ihrer Oberfläche mit der Kraft F bewegt wird, während die andere fixiert ist (Geschwindigkeit $v = 0$). Im stationären Zustand bildet sich im Fluid zwischen diesen Platten ein laminares Strömungsprofil mit einem Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ aus. Die Spannung, die sich aus der Kraft F , die auf Fläche A wirkt, ergibt, wird Schubspannung σ_{21} genannt, während die Größe von $\dot{\gamma}$ als Schergeschwindigkeit bezeichnet wird und dem Quotienten aus der differentiellen Änderung der Geschwindigkeit dv über der differentiellen Änderung des Weges dx entspricht^[57].

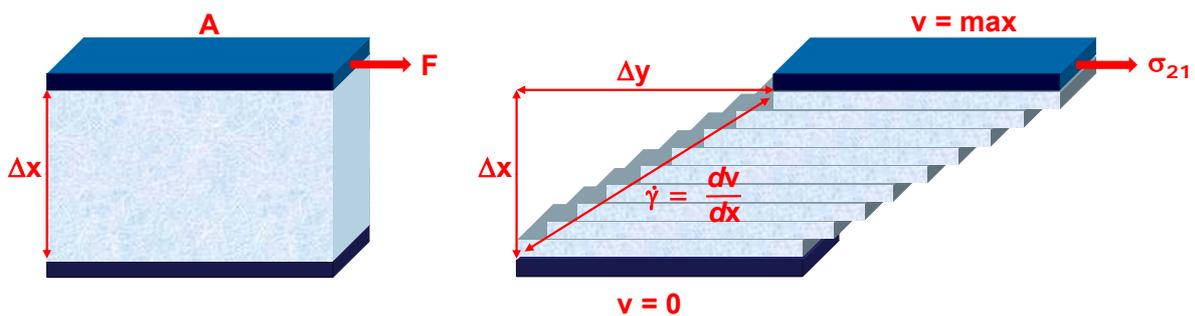


Abbildung 9 schematische Darstellung des stationären Scherfließens

Die zur Aufrechterhaltung des Geschwindigkeitsfalles an der einen Platte angelegte Kraft wird dabei zu einem gewissen Teil über die Flüssigkeit auf die andere Platte übertragen. Die übertragene Schubspannung σ_{21} ist proportional zur angelegten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$, der Proportionalitätsfaktor ist die Scherviskosität η . Dieser mathematische Zusammenhang wird als Newtonsches Gesetz bezeichnet:

$$\sigma_{21} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (16)$$

Für Newtonsche Fluide, wie beispielsweise Wasser oder Öle, ist die Scherviskosität eine temperaturabhängige Materialkonstante. Für nicht-Newtonsche Fluide, wie beispielsweise Polymerlösungen oder Polymerschmelzen, gilt dieser lineare Zusammenhang nur für den Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten. Oberhalb der so genannten kritischen Scherge-

schwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$ hängt die Viskosität von der anliegenden Schergeschwindigkeit bzw. Schubspannung ab und ist somit keine unabhängige Materialkonstante mehr. Stoffe, die eine abnehmende Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit aufweisen, werden als strukturviskos oder pseudoplastisch bezeichnet, während Materialien die eine Viskositätssteigerung mit zunehmender Schergeschwindigkeit zeigen, als dilatant bezeichnet werden. Bei derartigen Systemen wird im Gegensatz zu den Newtonschen Fluiden nicht die gesamte eingebrachte Energie durch das Fließen dissipiert, sondern es kommt zu einer elastischen Speicherung von Teilen der eingebrachten Energie. Die Materialcharakteristika derartiger Stoffe werden daher als visko-elastisch bezeichnet.

Zur Charakterisierung einer Polymerlösung in einem stationären Scherströmungsfeld reicht die Schubspannung nicht aus, da hier zusätzliche elastische Spannungskomponenten auftreten, die durch intermolekulare Polymerwechselwirkungen und hydrodynamische Wechselwirkungen des Polymers mit dem Lösungsmittel unter Beanspruchung hervorgerufen werden. Zur vollständigen Beschreibung des Spannungszustandes einer Polymerlösung wird deshalb ein Spannungstensor herangezogen.

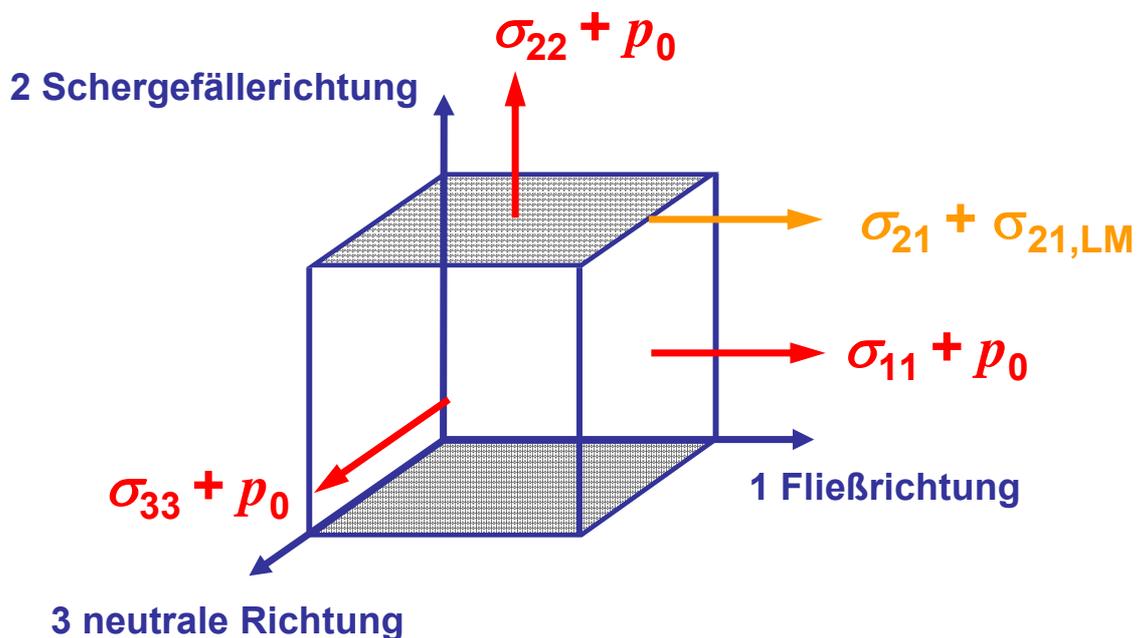


Abbildung 10 Schematische Darstellung des Spannungszustandes eines Fluidwürfels im Scherfließen.

Der in Abbildung 10 dargestellte Spannungszustand eines inkompressiblen, visko-elastischen Fluids zeigt diese elastischen Komponenten σ_{ii} (Normalspannungen) entlang der

Flächennormalen, die in einer stationären Scherströmung auftreten. Das Koordinatensystem wird durch die Fließrichtung (1-Achse), die Gefällerrichtung (2-Achse) und durch die neutrale Richtung (3-Achse) bestimmt.

Mit Hilfe der Tensorschreibweise kann ein beliebiger Spannungstensor σ durch folgende drei Summanden beschrieben werden^[57]:

$$\sigma = -p_0 \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & \sigma_{12,s} & 0 \\ \sigma_{21,s} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (17)$$

Der erste Term erfasst den hydrostatischen Druck p_0 , der für die hier betrachteten inkompressiblen Fluide vernachlässigt werden kann. Der zweite Term beschreibt den Spannungszustand des Lösungsmittels und der dritte Term den Spannungszustand des Polymeranteils der Lösung. Im Gegensatz zur Schubspannung σ_{21} sind die Absolutwerte der Normalspannungen der Polymerlösungen vom Umgebungsdruck abhängig. Um eine Unabhängigkeit zu erreichen, werden die Normalspannungsdifferenzen N_1 , N_2 und N_3 gebildet^[56]:

$$N_1 = (\sigma_{11} + p_0) - (\sigma_{22} + p_0) = \sigma_{11} - \sigma_{22} \quad (18)$$

$$N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} \quad (19)$$

$$N_3 = \sigma_{33} - \sigma_{11} = -(N_1 + N_2) \quad (20)$$

Ein symmetrischer Spannungstensor σ lässt sich in ein beliebiges anderes Koordinatensystem transformieren und somit in Form eines Spannungsellipsoiden darstellen.

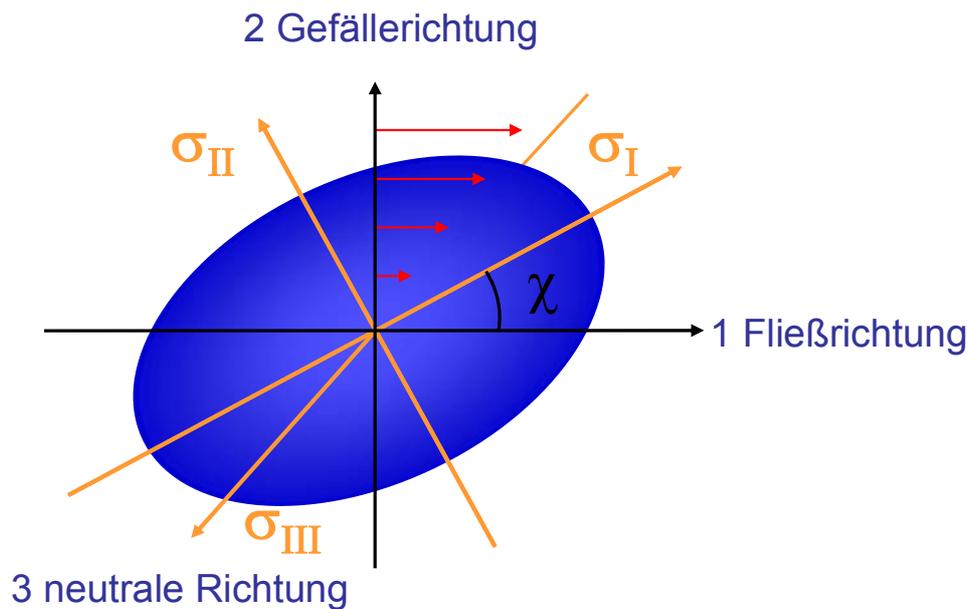


Abbildung 11 Schematische Darstellung des Hauptspannungsellipsoiden

Der Spannungsellipsoid enthält keine Schubspannungsanteile und wird vollständig durch die drei Hauptspannungen σ_I , σ_{II} und σ_{III} beschrieben^[58].

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_I & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{II} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{III} \end{bmatrix} \quad (21)$$

Die Ausrichtung der Hauptachsen des Ellipsoids zum kartesischen Koordinatensystem ist durch den Winkel χ gegeben. Werden die Tensorkomponenten des kartesischen Koordinatensystems durch die des Spannungsellipsoids ausgedrückt, ergeben sich hieraus folgende Ausdrücke:

$$\sigma_{21} = \frac{\sigma_I - \sigma_{II}}{2} \cdot \sin(2 \cdot \chi) = \frac{\Delta\sigma}{2} \cdot \sin(2 \cdot \chi) \quad (22)$$

$$N_1 = \sigma_I - \sigma_{II} \cdot \cos(2 \cdot \chi) = \Delta\sigma \cdot \cos(2 \cdot \chi) \quad (23)$$

Die dritte Hauptspannung σ_{III} und die dritte Normalspannung σ_{33} besitzen im Scherfeld identische Größen.

Durch den Orientierungswinkel χ des Spannungsellipsoiden besteht demnach ein Zusammenhang zwischen der 1. Normalspannungsdifferenz N_1 und der Schubspannung σ_{21} :

$$N_1 = \frac{2 \cdot \sigma_{21}}{\tan(2 \cdot \chi)} \quad (24)$$

3.4.1.2 Oszillation

Eine weitere Möglichkeit, die viskosen und elastischen Eigenschaften eines Stoffes zu bestimmen, besteht in der Durchführung von dynamischen Oszillationsexperimenten, in denen die Antwortfunktion der Substanz auf eine sinusförmige Deformation mit geringen Amplituden detektiert wird. Der Vorteil dieser Meßmethode liegt in der Möglichkeit scherempfindliche Materialien, wie beispielsweise gelierende Systeme, bei hinreichend kleinen Deformationsamplituden zerstörungsfrei zu charakterisieren. Dies ist mit Hilfe von stationären Scherexperimenten nicht möglich ist, da durch die Scherung Strukturveränderungen in den Fluiden induziert werden können.

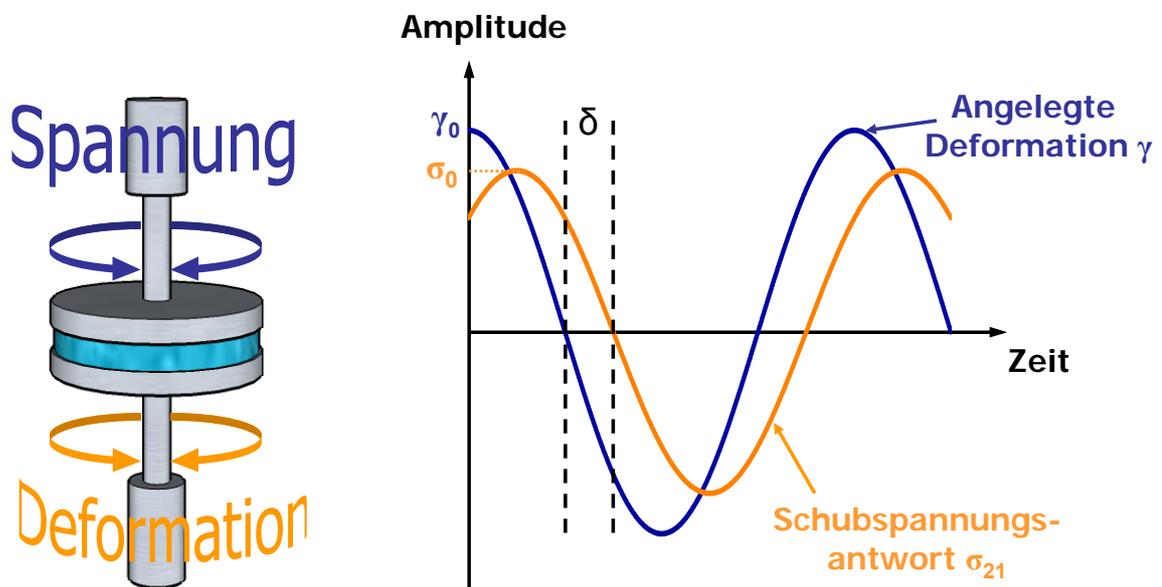


Abbildung 12 Schematische Darstellung des Oszillationsexperimentes mit den Verläufen des Deformationssignals γ , des Antwortsignals σ_{21} und der Phasendifferenz δ für visko-elastische Materialien.

Bei der Durchführung von Oszillationsexperimenten wird, wie in Abbildung 12 schematisch dargestellt, die sinusförmige Deformation über die visko-elastische Probe auf einen Kraftaufnehmer übertragen, wobei eine Phasendifferenz δ zwischen dem angelegten Deformationssignal γ und dem Antwortsignal σ_{21} auftritt. Diese Phasendifferenz ermöglicht die Charakterisierung des visko-elastischen Verhaltens der Materialien, da für rein viskoses Verhalten der Maximalwert der Phasendifferenz von 90° gefunden wird (Newtonsches Fluid) und bei rein elastischen Verhalten keine Phasenverschiebung auftritt. Derartige ideal elastische Materialien werden als Hooksche Fluide bezeichnet. Die Proportionalitätskonstante zwischen γ und σ ist für einen solchen Fall nach dem Hookschen Gesetz der Elastizitätsmodul G .

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (25)$$

Für visko-elastische Stoffe liegt der Wert der Phasendifferenz zwischen diesen Extremwerten ($0 < \delta < 90^\circ$), so dass analog zum Hookschen Gesetz ein komplexer Schubmodul G^* formuliert werden kann, welcher das Verhältnis der maximalen Schubspannung σ_0 zur maximalen Deformationsamplitude γ_0 unter Berücksichtigung der Phasendifferenz δ beschreibt.

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot e^{i\delta} \quad (26)$$

Dieser komplexe Schubmodul lässt sich mit Hilfe der Eulerschen Beziehung in zwei Komponenten zerlegen, den Realteil G' der als Speichermodul bezeichnet wird und den Imaginärteil G'' der als Verlustmodul bezeichnet wird^[59].

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (27)$$

Der Speichermodul G' ist ein Maß für den Teil der Energie, der von den untersuchten Materialien reversibel gespeichert wird. Die Werte von G' repräsentieren somit die elastischen Anteile eines Fluids und können durch Gleichung 28 berechnet werden.

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta \quad (28)$$

Der Verlustmodul G'' wird entsprechend seiner Definition (Gleichung 29) um 90° phasenverschoben zur angelegten Deformation ermittelt und entspricht dem Energieanteil, der durch viskoses Fließen irreversibel dissipiert wird.

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad (29)$$

Der Quotient aus Verlustmodul zu Speichermodul, der Verlustfaktor $\tan \delta$, gibt das Verhältnis der elastischen zu den viskosen Anteilen der Lösung wieder. Er ist somit eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung der Visko-Elastizität von Materialien und wird umso kleiner, je stärker die elastischen Eigenschaften der Stoffe dominieren.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (30)$$

Analog zum Newtonschen Gesetz (Gleichung 16) kann auch für die Oszillation eine so genannte komplexe Schwingungsviskosität η^* definiert werden, die wiederum in einen Realteil und einen Imaginärteil zerlegt werden kann. Da der komplexe Anteil physikalisch jedoch nicht messbar ist, wird der Betrag der komplexen Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ entsprechend Gleichung 31 definiert^[60].

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad (31)$$

Bei der Bestimmung der oszillatorischen Materialfunktionen muss sichergestellt sein, dass die gemessenen Materialfunktion nur von der angelegten Schwingungsfrequenz abhängen und nicht durch die Deformationsamplitude beeinflusst werden. Durch schrittweise Erhöhung der Amplitude bei konstanter Frequenz (Amplituden-Sweep) durchlaufen die Materialfunktionen zunächst einen Plateaubereich, in dem das beobachtete Verhalten unabhängig von der angelegten Deformation ist. In diesem so genannten linear visko-elastischen Bereich wird die innere Struktur der Materialien nicht durch anliegende Kräfte verändert und die Substanz kann so in ihrem Gleichgewichtszustand untersucht werden. Wird die Deformation weiter gesteigert und überschreitet eine kritische Deformation, so fallen die Materialfunktionen im Allgemeinen ab und werden so zusätzlich von der Deformationsamplitude beeinflusst.

Die Betrachtung der Frequenzabhängigkeit des Speicher- und Verlustmoduls bietet durch die Anwendung von Modellvorstellungen die Möglichkeit, die vorliegende Lösungsstruktur zu identifizieren. Abbildung 13 klassifiziert die möglichen Verläufe des Speicher- und Verlustmoduls in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω für unterschiedliche Materialien, wobei aus Gründen der Übersicht auf die Darstellung der Frequenzabhängigkeit des Verlustmoduls für permanente Netzwerke (b) und nicht vorhandene Netzwerkstrukturen (c) verzichtet wurde.

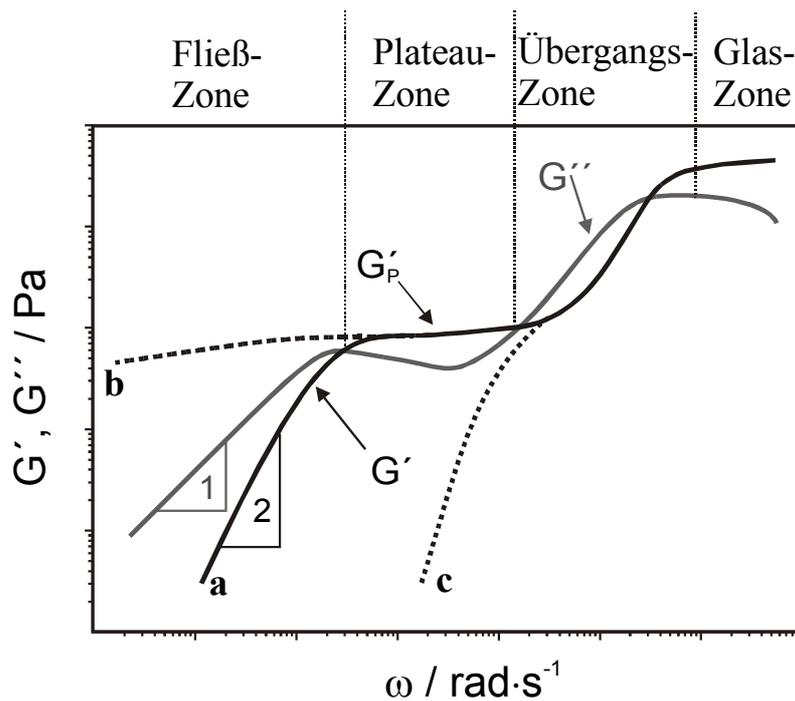


Abbildung 13 Schematische Darstellung des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' als Funktion der Kreisfrequenz ω für unterschiedliche Lösungsstrukturen (a: temporäres Netzwerk, b: permanentes Netzwerk, c: ohne Netzwerkstruktur)

Für temporäre Netzwerke, wie beispielsweise hochmolekulare Polymere, die in Lösung intermolekulare Verhakungen ausbilden, ist der Kurvenzug (a) charakteristisch und kann qualitativ in vier Bereiche unterteilt werden. Im Bereich der so genannten Fließzone liegen die Werte des Verlustmoduls G'' oberhalb der Werte des Speichermoduls G' . Bei diesen niedrigen Frequenzen dominiert das viskose Verhalten die Lösungscharakteristika. Die Schwingungsfrequenz ist so gering, dass die Moleküle aneinander abgleiten können und die eingebrachte Energie durch dieses Abgleiten der Ketten an den Verhakungspunkten dissipiert wird. In doppelt-logarithmischer Auftragung steigen die Werte von G' mit einer Steigung von

zwei mit der Frequenz an, während die Werte von G'' linear ansteigen. Die Schwingungsenergie wird mit ansteigender Frequenz zunehmend in Form von Deformations- und Rotationsenergien in den Molekülen gespeichert.

Bei einer weiteren Erhöhung der Frequenz sind die Polymerketten nicht mehr in der Lage aneinander abzugleiten und zu relaxieren. Es kommt zur Ausbildung der so genannten Plateauzone, in der ein quasi-permanentes Netzwerk ausgebildet wird. In diesem Bereich sind der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' weitestgehend unabhängig von der Frequenz, da die eingebrachte Deformationsenergie nur von den Kettensegmenten zwischen den Netzpunkten elastisch gespeichert werden kann.

Polymer-Systeme, die durch kovalente Vernetzung oder durch energetische Wechselwirkungen permanente Netzwerkstrukturen ausbilden (Kurvenverlauf b), besitzen hingegen keine Fließzone. Bei diesen Stoffen, ist ein Abgleiten der Polymerketten an den Verhakungstellen nicht möglich, so dass sich diese auch schon bei kleinen Frequenzen durch ein Plateaubereich von G' und G'' auszeichnen.

Aus der Theorie der Gummielastizität kann aus dem Wert des Plateaumoduls G'_p die Verhängungsmolmasse M_e zwischen zwei Netzpunkten berechnet werden, wenn die Einwaagekonzentration des Polymers c und die Temperatur T bekannt sind. Als Proportionalitätskonstante dieser Gleichung dient die allgemeine Gaskonstante eines idealen Gases R .

$$M_e = \frac{c \cdot R \cdot T}{G'_p} \quad (32)$$

Bei einer weiteren Steigerung der Frequenz sind auch die Kettensegmente nicht mehr in der Lage der Beanspruchung zu folgen. In dieser so genannten Übergangszone steigen die Materialfunktion aufgrund der Deformation von Bindungslängen und der Änderung der Bindungswinkel erneut an.

Makromoleküle, die aufgrund ihrer kleinen Molmasse nicht in der Lage sind Verschlaufungen untereinander auszubilden, sind durch den Kurvenverlauf c gekennzeichnet. Durch das Fehlen der Netzwerkstrukturen, wird die Schwingungsenergie direkt in eine Deformation der Molekülgeometrien umgesetzt, woraus ein stetiger Anstieg der Materialfunktionen mit der Frequenz resultiert.

Dieser Anstieg wird schließlich im Bereich der Glaszone beendet. Bei den hier anliegenden Schwingungsfrequenzen sind die Atome oder Molekülgruppen nicht mehr in der Lage der

hohen Deformationsgeschwindigkeit zu folgen. Ihre Bewegungsmöglichkeiten sind vollständig eingefroren^[61].

3.4.1.3 Korrelation zwischen stationärem Scherfließen und Oszillation

Der Vergleich der verschiedenen rheologischen Beanspruchungsformen ermöglicht es einen Zusammenhang zwischen der inneren Struktur und dem makroskopischen Zustand der Materialien herzustellen. So konnte für homogene Fluide von Cox und Merz ein empirischer Zusammenhang zwischen der komplexen Schwingungsviskosität η^* und der Scherviskosität η bei hohen Schwingungsfrequenzen ω bzw. hohen Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ im nicht-Newtonschen Bereich postuliert werden^[62]. So lange in Lösung ausschließlich mechanische Wechselwirkungen, wie beispielsweise Verhakungen vorliegen, entspricht der Betrag der komplexen Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ dem der Scherviskosität η .

$$|\eta^*|(\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{für} \quad \omega = \dot{\gamma} \quad (33)$$

Treten in Lösung energetische Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder kovalente Netzwerksysteme auf, so unterscheiden sich die beiden Materialfunktionen, was durch die Zerstörung oder durch den Aufbau von supramolekularen Überstrukturen durch den eingebrachten Scherkrafteintrag erklärt werden kann^[63].

Für den Bereich niedriger Schwingungsfrequenzen ω bzw. kleiner Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ gelten darüber hinaus folgende Korrelationen zwischen den elastischen und viskosen Charakteristika entsprechender Fluide^[64].

$$\frac{1}{2} \cdot \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega^2} \quad (34)$$

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega} \quad (35)$$

3.4.2 Rheo-Optik

3.4.2.1 Beschreibung der Polarisationszustände

Die Beschreibung einer elektromagnetischen Welle erfolgt über die elektrische Feldstärke \vec{E} , die Magnetfeldstärke \vec{H} , die elektrische Verschiebungsdichte \vec{D} und die magnetische Flussdichte \vec{B} . Zur Beschreibung des Polarisationszustandes einer Welle eignet sich der Vektor der elektrischen Feldstärke \vec{E} am besten, da die Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit einem optischen Medium deutlich größer ist, als die des magnetischen Feldes, zumal die Vektoren \vec{H} , \vec{D} und \vec{B} über die Maxwell'schen Feldgleichungen aus \vec{E} berechnet werden können^[65].

Allgemein bildet \vec{E} die Summe der Vektoren in den drei Raumrichtungen eines kartesischen Koordinatensystems x , y und z .

$$\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y + \vec{E}_z \quad (36)$$

Jeder einzelne dieser drei Vektoren beschreibt für sich eine lineare, harmonische Schwingung,

$$\vec{E}_j = A_j \cos(\omega t + \delta_j) \vec{j} \quad j = x, y, z \quad (37)$$

wobei $\omega = 2\pi\nu$ und ν der Frequenz, A_j der Amplitude und δ_j der Phasenverschiebung entspricht.

Zur einfacheren Handhabung werden die Vektoren über die Eulersche Beziehung

$$\cos \varphi + i \sin \varphi = \exp(i\varphi) \quad (38)$$

als Realteil der Exponentialfunktion beschrieben^[57]

$$\vec{E}_j = \operatorname{Re} \left\{ A_j \exp(i\omega t) \exp(i\delta_j) \right\} \cdot \vec{j} \quad j = x, y, z \quad (39)$$

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

Für eine sich in einer z -Richtung ausbreitende Welle oszilliert der elektrische Feldvektor nur in der x, y -Ebene, seine Komponente in z -Richtung ist gleich null. Sind die x - und y -

Komponente der Welle wie bei einem Laser am Ursprung in Phase, hängt die Phasendifferenz δ_j vom Brechungsindex n_j der jeweiligen Raumrichtung des Vektors, der Wellenlänge im Vakuum λ_0 und der Position z entlang der Ausbreitungsrichtung ab:

$$\delta_j = \frac{2\pi n_j}{\lambda_0} z \quad (40)$$

Für den Vektor des elektrischen Feldes einer sich in z -Richtung ausbreitenden Welle erhält man so:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} A_x \exp(i\omega t) \exp\left(i \frac{2\pi n_x}{\lambda_0} z\right) \\ A_y \exp(i\omega t) \exp\left(i \frac{2\pi n_y}{\lambda_0} z\right) \end{pmatrix} \quad (41)$$

Dieser zweidimensionale Vektor wird als Jones-Vektor bezeichnet. Für gleiche Brechungsindizes n_x und n_y ist das Licht linear polarisiert.

Tritt das Licht durch ein optisches Element, so verändert sich \vec{E} . Die Wirkung des optischen Elementes wird dabei durch die Multiplikation des Jones-Vektors mit der Jones-Matrix J , einer 2×2 Matrix, des optischen Elements beschrieben^[66]. Als einfaches Beispiel sind die Jones-Matrizen für ein $\lambda/4$ -Blättchen und einen Polarisator dargestellt:

$$J_{\lambda/4} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp\left(-i \frac{\lambda}{4}\right) \end{bmatrix} \quad (42)$$

$$J_{\text{Polarisator}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (43)$$

Durch Multiplikation von \vec{E} mit $J_{\lambda/4}$ erhält die y -Komponente von \vec{E} eine Phasenverschiebung von $\lambda/4$, durch Multiplikation mit $J_{\text{Polarisator}}$ wird sie vollständig ausgelöscht.

Die Änderung des elektrischen Feldvektors durch mehrere optische Elemente kann durch einfache Multiplikation des Jones-Vektors mit den jeweiligen Jones-Matrizen beschrieben werden:

$$E_n = J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 \cdot \dots \cdot J_n \cdot E_1 \quad (44)$$

Der Jones-Vektor ist im rheo-optischen Experiment allerdings nicht direkt messbar, sondern nur die Intensität I des eintreffenden Laserlichtes, das dem Quadrat von \vec{E} bzw. der Summe der Amplitudenquadrate entspricht.

$$I = |\vec{E}|^2 = \vec{E} \cdot \vec{E}^* = |A_x|^2 + |A_y|^2 \quad (45)$$

Für die Rheo-Optik wird deshalb zur Beschreibung der elektrischen Feldstärke \vec{E} eine andere Darstellung, der sog. Stokes-Vektor \vec{S} , gewählt, dessen Komponenten Observablen darstellen.

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\vec{E}_x|^2 + |\vec{E}_y|^2 \\ |\vec{E}_x|^2 - |\vec{E}_y|^2 \\ 2 \operatorname{Re}(\vec{E}_x^* \cdot \vec{E}_y) \\ 2 \operatorname{Im}(\vec{E}_x^* \cdot \vec{E}_y) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_x^2 + A_y^2 \\ A_x^2 - A_y^2 \\ 2A_x A_y \cos(\delta_x - \delta_y) \\ 2A_x A_y \sin(\delta_x - \delta_y) \end{pmatrix} \quad (46)$$

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

Die Wirkung der optischen Elemente auf den vierdimensionalen Stokes-Vektor kann man analog zur Jones-Matrix mit Müller-Matrizen M (4×4 Matrizen) beschreiben:

$$S_n = M_1 \cdot M_2 \cdot M_3 \cdot \dots \cdot M_n \cdot S_1 \quad (47)$$

3.4.2.2 Doppelbrechung und Dichroismus

Die Auswirkung eines optischen Elementes auf die elektrische Feldstärke \vec{E} des Lichtes lässt sich mit den unterschiedlichen Brechungsindizes in den Raumrichtungen des verwendeten Materials erklären. Der Brechungsindex n_a

$$n_a = n'_a + in''_a \quad a = x, y, z \quad (48)$$

beschreibt die Verringerung der Ausbreitungsgeschwindigkeit und die Intensitätsabnahme des Lichtes eines in der Raumrichtung a schwingenden Feldvektors \vec{E}_a , die durch die Wechselwirkung des Wellenfeldes mit den Teilchen hervorgerufen wird. Dabei wird die Geschwindigkeitsänderung durch den Realteil, die Intensitätsabnahme durch den Imaginärteil beschrieben^[66].

Zur vollständigen Charakterisierung der optischen Eigenschaften eines anisotropen Mediums in den drei Raumrichtungen verwendet man den Tensor \mathbf{n} des Brechungsindex. Dieser Tensor kann durch ein Brechungsindexellipsoid dargestellt werden, dessen Hauptachsen denen des Tensors entsprechen.

Zur optischen Verfolgung eines rheologischen Experimentes ist allerdings nicht die vollständige Bestimmung dieses Tensors nötig, es genügen die folgenden Materialfunktionen:

- Die Differenz der Realteile der Brechungsindizes der Hauptachsen des Brechungsindextensors bzw. Brechungsindexellipsoids n senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes, die als Doppelbrechung $\Delta n'$ bezeichnet wird.
- Die analoge Differenz der Imaginärteile $\Delta n''$, die als Dichroismus bezeichnet wird.
- Den Winkel, den die Hauptachse der Doppelbrechung bzw. des Dichroismus zur Fließrichtung einnimmt (Orientierungswinkel ϕ bzw. θ).

Die Änderung des elektrischen Feldvektors \vec{E} in einem doppelbrechenden Medium ist in Abbildung 14 schematisch dargestellt. Entsprechend der unterschiedlichen Brechungsindizes n_x' und n_x'' bzw. n_y' und n_y'' für die Polarisationsrichtungen der Komponenten \vec{E}_x und \vec{E}_y durchlaufen diese das Medium mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Die sich so ergebende Phasendifferenz führt nach der Vektoraddition zu elliptisch polarisiertem Licht.

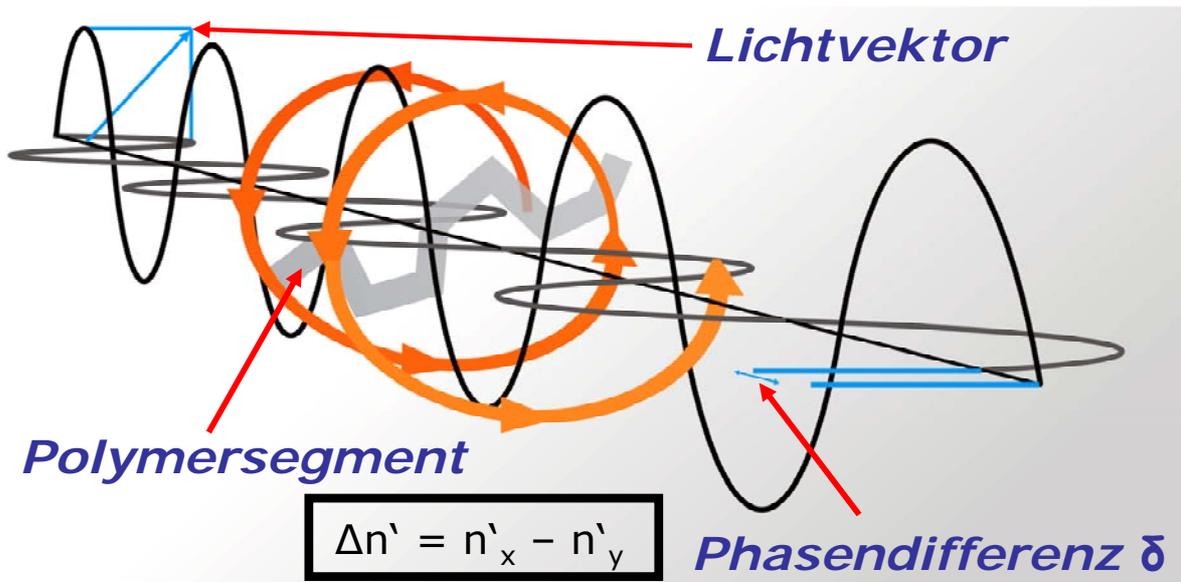


Abbildung 14 Schematische Darstellung der Phasenverschiebung des elektrischen Feldvektors beim Durchgang durch ein doppelbrechendes Medium

Die Änderung des elektrischen Feldvektors beim Durchgang durch ein dichroistisches Medium ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Geschwindigkeit der beiden Komponenten des elektrischen Feldvektors bleibt unverändert, lediglich die Amplitude wird, abhängig von der Polarisationsrichtung, verringert. Das Vektorprodukt nach dem Durchgang bildet wieder linear polarisiertes Licht, dessen Amplitude verringert und dessen Polarisationsrichtung gedreht wurde.

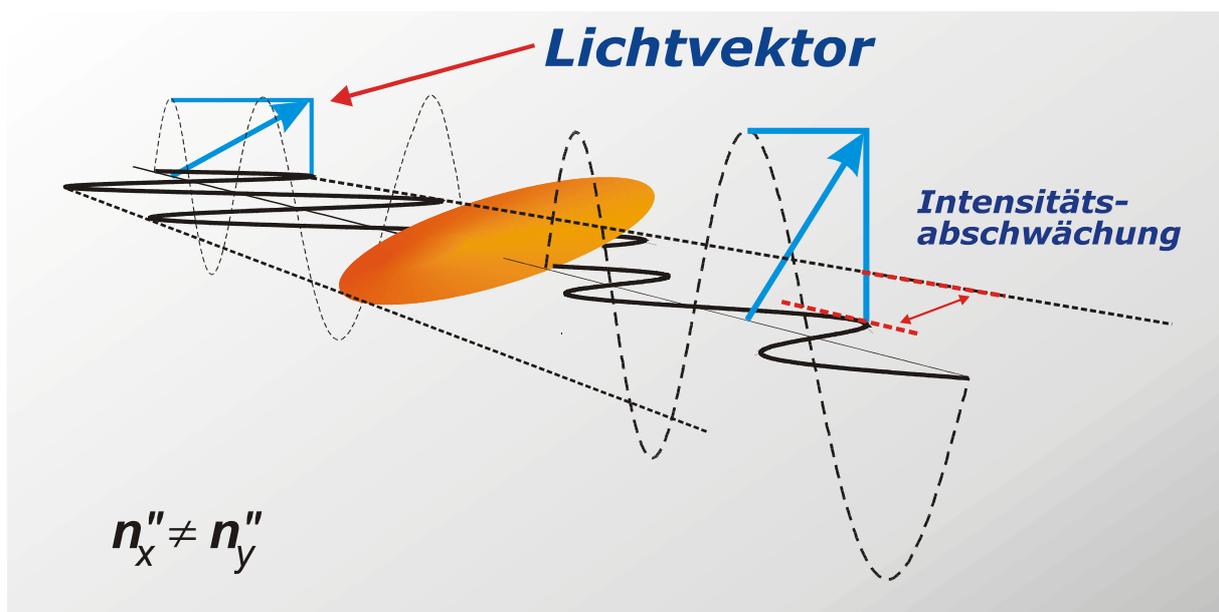


Abbildung 15 Schematische Darstellung der Intensitätsabschwächung des elektrischen Feldvektors beim Durchgang durch ein dichroistisches Medium.

3.4.2.3 Intrinsische und Formanteile des Brechungsindextensors

Es lassen sich zwei Arten der Wechselwirkung des Lichtes mit einem optisch aktiven Medium beschreiben, die beide in den Brechungsindextensor einfließen. Der Brechungsindextensor wird deshalb als Summe aus einem intrinsischen Anteil n_i und einem Formanteil n_f beschrieben.

$$n = n_i + n_f \quad (49)$$

Als den intrinsischen Anteil bezeichnet man die Wechselwirkung auf molekularer Ebene. Sie entspricht der Änderung des elektrischen Feldes \vec{E} durch die induzierte Polarisation \vec{P} der Molekülbindungen^[65].

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (50)$$

$$\vec{P} = \nu \langle \alpha_M \rangle \vec{E}_0 \quad (51)$$

Dabei entspricht ν der Anzahl der induzierten Dipole pro Volumeneinheit und $\langle \alpha_M \rangle$ dem Tensor der effektiven Polarisierbarkeit eines Dipols, wobei über die Orientierungen der Dipole, d.h. der polarisierbaren Bindungen gemittelt wird. $\nu \langle \alpha_M \rangle$ ist über die Lorentz-Lorenz-Gleichung mit dem intrinsischen Anteil des Brechungsindextensor n_i verknüpft^[66].

$$\langle \alpha_M \rangle = \frac{3 \cdot f}{4\pi \cdot \nu} \left(\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \right) \quad (52)$$

f ist hierbei ein Normierungsfaktor, der die Umrechnung von der Einheit der Polarisierbarkeit zum Brechungsindex erlaubt.

Der so genannte Formanteil des Brechungsindextensors n_f wird durch die Vorwärtsstreuung des Lichtes hervorgerufen. Streuung kann nur dann auftreten, wenn sich der mittlere, isotrope Brechungsindex des Streuteilchens wesentlich von dem der Umgebung unterscheidet. Die Formbrechung ist immer positiv. Die Änderung des elektrischen Feldes durch Vorwärtsstreuung beträgt nach van de Hulst^[67].

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - \left(\frac{4\pi^2 \cdot d \cdot f \cdot i \cdot \nu' \cdot \underline{\alpha}}{\lambda} \right) \vec{E}_0 \quad (53)$$

wobei d der optischen Weglänge, ν' der Streuteilchen pro Volumenelement und $\underline{\alpha}$ dem Tensor der Polarisierbarkeit eines Streuteilchens entspricht. Die Beziehung zwischen $\underline{\alpha}$ und dem Formanteil des Brechungsindextensor lautet:

$$\underline{\alpha} = \frac{n_f}{2\pi \cdot \nu' \cdot i \cdot f} \quad (54)$$

Der Brechungsindextensor lässt sich nun als Summe der intrinsischen und der Formanteile beschreiben:

$$n = (n_i' + n_f') + i(n_i'' + n_f'') \quad (55)$$

Ebenso werden der Doppelbrechung und dem Dichroismus intrinsische und Formanteile ($\Delta n' = \Delta n_i' + \Delta n_f'$ bzw. $\Delta n'' = \Delta n_i'' + \Delta n_f''$) zugeordnet.

Der intrinsische Anteil des Dichroismus $\Delta n_i''$ wird durch die Absorption des Lichtes durch die Moleküle hervorgerufen. Für Substanzen, die bei der eingestrahnten Wellenlänge nicht absorbieren, entfällt folglich der intrinsische Anteil. Der Dichroismus wird ausschließlich durch Formanteil $\Delta n_f''$ hervorgerufen. Das Verhältnis zwischen Formdoppelbrechung und Formdichroismus wird durch folgende Formel wiedergegeben^[66, 68].

$$\frac{\Delta n_f''}{\Delta n_f'} = \frac{4}{3 \cdot \lambda^3} \cdot \underline{\alpha} \quad (56)$$

Der Formdichroismus ist danach sehr viel kleiner als die Formdoppelbrechung und wird nur bei Teilchen auftreten, die eine sehr hohe Polarisierbarkeit besitzen, und damit im Allgemeinen wesentlich größer als die Wellenlänge sind. Der Dichroismus wird deshalb auf das Vorliegen von Aggregaten zurückgeführt.

Diese aggregierten Strukturen können allerdings nur in einem schmalen Konzentrationsbereich durch Dichroismusmessungen bestimmt werden, da einerseits in konzentrierten Lösungen die Aggregate so dicht beieinander liegen, dass sie keine einzelnen Streuteilchen mehr bilden, die durch eine definierte Grenze zwischen Lösungsmittel und

Aggregat zu Formdichroismus führen. Andererseits ist das Messsignal des Dichroismus relativ schwach, so dass eine relativ hohe Mindestkonzentration nötig ist, um auswertbare Ergebnisse zu erhalten. Auch kann kein Dichroismus bestimmt werden, wenn die Aggregate in der Größenordnung des Durchmessers des Laserstrahls liegen^[69].

Das Messsignal der Doppelbrechung ist um eine Größenordnung größer als das des Dichroismus, die Doppelbrechung ist auch bei geringeren Konzentrationen bestimmbar. Hier ist aber die Trennung zwischen intrinsischer- und Formdoppelbrechung aufwendiger als beim Dichroismus. Ein rheo-optisches Experiment liefert stets nur die Summe der beiden Anteile. Allerdings hängt nach Gleichung 53 die Änderung des elektrischen Feldes durch Formanteile von der Wellenlänge des Lichtes ab. Durch Messung bei verschiedenen Wellenlängen kann deshalb zwischen dem intrinsischen und dem Formanteil der Doppelbrechung unterschieden werden^[70].

3.4.2.4 Aufbau und Wirkungsweise der rheo-optischen Messanordnung

Eine Probe, die sowohl Doppelbrechung als auch Dichroismus zeigt, beinhaltet vier Variablen, die Doppelbrechung $\Delta n'$, die Orientierung ϕ der Doppelbrechungshauptachse (senkrecht zum Strahlengang) zur Fließrichtung, den Dichroismus $\Delta n''$ und die Orientierung θ der Dichroismushauptachse zur Fließrichtung. Eine Bestimmung der vier Unbekannten kann nicht mit einer Intensitätsmessung erfolgen. Die Durchführung der vier hierfür notwendigen Messungen mit unterschiedlicher Anordnung der festen optischen Elemente unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen ist bei rheologischen Untersuchungen häufig nicht möglich. Durch den Einsatz eines optischen Elementes mit schnell wechselnden optischen Eigenschaften, dem photoelastischen Modulator (PEM), können in sehr kurzer Zeit viele Polarisationszustände realisiert werden, die zu verschiedenen Intensitäten führen. Aus diesen können dann die vier Variablen errechnet werden.

Die in dieser Arbeit verwendete Anlage ist schematisch in Abbildung 16 dargestellt.

Als Lichtquelle diente ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8. Durch einen Glenn-Thompson-Polarisator (GTP) wurde das Polarisationsverhältnis des Lasers von 500:1 auf $4,5 \times 10^7:1$ erhöht.

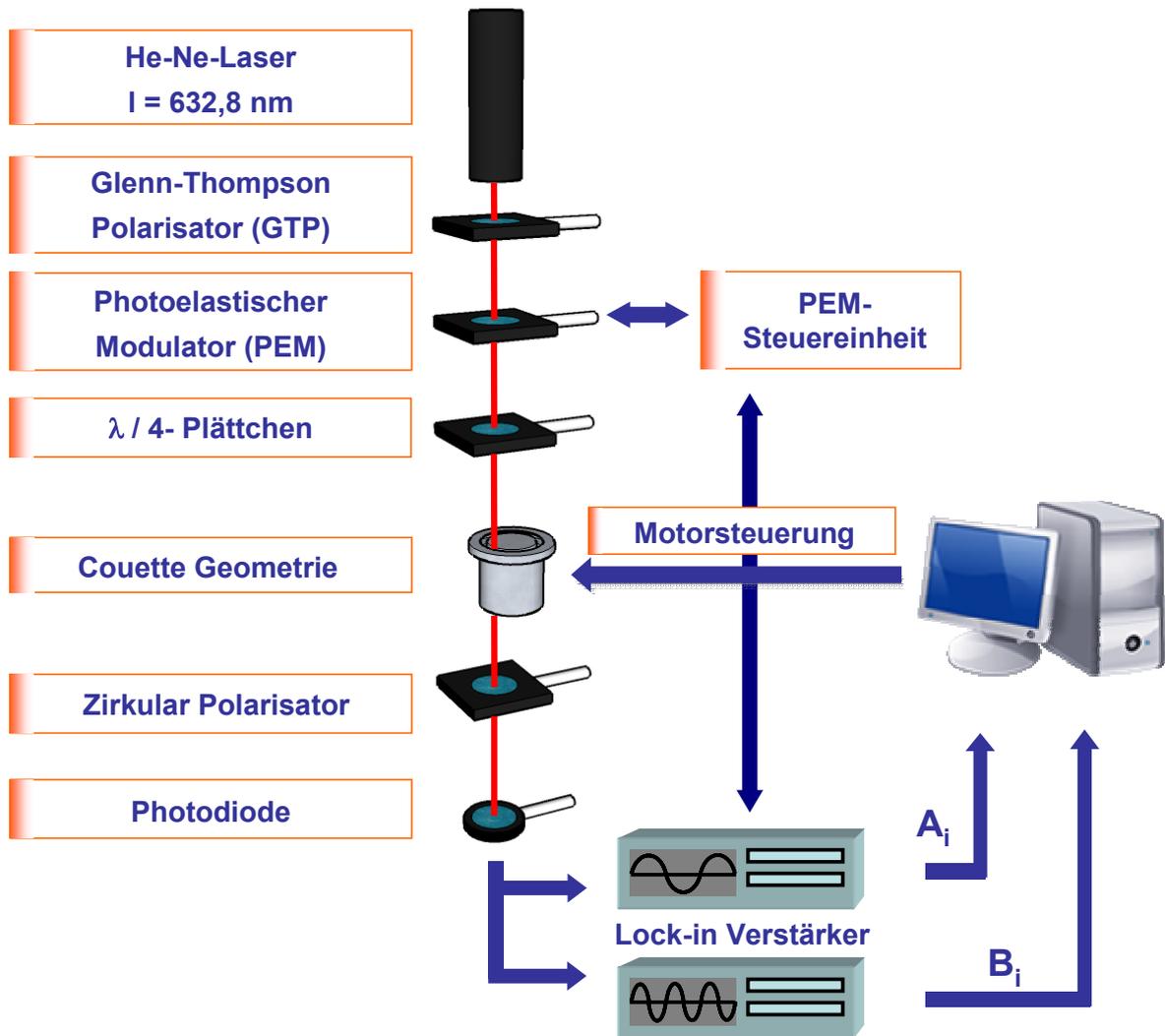


Abbildung 16 Schematische Beschreibung der rheo-optischen Messanlage

Der Stokes-Vektor \vec{S}_{GTP} des linear polarisierten, kohärenten Lichtes lautet:

$$\vec{S}_{GTP} = \begin{pmatrix} I_0 \\ I_0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (57)$$

Dabei entspricht I_0 der Intensität des Lichtes nach dem Polarisator.

Das Licht tritt anschließend durch den photoelastischen Modulator. Dieser besteht aus einem doppelbrechenden Calciumfluorid-Kristall, dessen optische Achsen in einem Winkel von 45° zur Polarisationsrichtung ausgerichtet sind. Durch die Deformation des piezoelektrischen Kristalls mit Hilfe einer sinusförmigen Spannung der Frequenz ω wird die Weglänge d des

Lichtes durch den Kristall und somit die Phasenverzögerung δ_{PEM} moduliert. Der durch die Müller-Matrix des PEM modifizierte Stokes-Vektor des austretenden Lichtes lautet:

$$S_{PEM} = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ \cos \delta_{PEM} \\ 0 \\ \sin \delta_{PEM} \end{pmatrix} \quad (58)$$

mit

$$\delta_{PEM} = A \sin \omega t \quad A = \frac{2\pi \Delta d_{\max} \Delta n'}{\lambda_0} \quad (59)$$

Dabei entspricht A der maximalen Phasenverzögerungsdifferenz durch die Weglängendifferenz Δd zwischen Ruhelage und maximaler Deformation des Kristalls.

Die Polarisation des Lichtes nach dem PEM-Durchgang wechselt mit der Modulationsfrequenz ω multipliziert mit $4A$ zwischen linearen über elliptischen zu zirkularen Zuständen.

Durch den Einsatz des nachfolgenden $\lambda/4$ -Plättchens werden alle Polarisationszustände in lineare umgewandelt. Die Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lichtes oszilliert mit der Frequenz ω . Der Stokes-Vektor $S_{\lambda/4}$ nach Multiplikation mit der Müller-Matrix $M_{\lambda/4}$ lautet:

$$M_{\lambda/4} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}; \quad S_{\lambda/4} = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ \cos \delta_{PEM} \\ \sin \delta_{PEM} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (60)$$

Der Lichtstrahl durchläuft die Couette-Geometrie mit der Probe in neutraler Richtung, die induzierte Fließrichtung steht senkrecht zur Polarisationsrichtung des Lasers. Die Müller-Matrix, die das durch das Scherfeld hervorgerufene anisotrope Verhalten der Probe beschreibt, ist sehr komplex. Mit der vereinfachenden Annahme, dass die Orientierung des Brechungsindexellipsoids mit der des Dichroismusellipsoids übereinstimmt, d.h. θ gleich ϕ ist, erhält man^[66]:

$$M_p = \begin{bmatrix} \cosh \delta'' & -\cos 2\theta \cdot \sinh \delta'' & -\sin 2\theta \cdot \sinh \delta'' & 0 \\ -\cos 2\theta \cdot \sinh \delta'' & \begin{pmatrix} \cos^2 2\theta \cdot \cosh \delta'' \\ + \sin^2 2\phi \cdot \cos \delta' \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \sin 2\theta \cdot \cos 2\phi \\ \cdot (\cosh \delta'' - \cos \delta') \end{pmatrix} & -\sin 2\phi \cdot \sin \delta' \\ -\sin 2\theta \cdot \sinh \delta'' & \begin{pmatrix} \sin 2\theta \cdot \cos 2\phi \\ \cdot (\cosh \delta'' - \cos \delta') \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \cos^2 2\theta \cdot \cosh \delta'' \\ + \sin^2 2\phi \cdot \cos \delta' \end{pmatrix} & \cos 2\phi \cdot \sin \delta' \\ 0 & \sin 2\phi \cdot \sin \delta' & -\cos 2\phi \cdot \sin \delta' & \cos \delta' \end{bmatrix} \quad (61)$$

mit

$$\delta' = \frac{2\pi\Delta n'}{\lambda_0} d; \quad \delta'' = \frac{2\pi\Delta n''}{\lambda_0} d \quad (62)$$

Zur Bestimmung des Strömungsdichroismus wird die Intensität I_D des aus der Probe austretenden Lichtes mit einer Photodiode gemessen. Sie entspricht der S_0 -Komponente des Stokes-Vektors S_{Probe} , der sich aus dem Produkt M_{Probe} mit $S_{\lambda/4}$ ergibt:

$$I_D = S_{Probe,0} = I_0 (\cosh \delta'' - \cos 2\theta \cdot \sinh \delta'' \cdot \cos \delta_{PEM} - \sin 2\theta \cdot \sinh \delta'' \cdot \sin \delta_{PEM}) \quad (63)$$

Zur Messung der Strömungsdoppelbrechung wird zusätzlich ein Zirkularpolarisator mit der Müller-Matrix M_{CP} in den Strahlengang zwischen Probe und Photodiode gebracht.

$$M_{CP} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (64)$$

Die an der Photodiode aufgenommene Intensität I_B entspricht dann der S_0 -Komponente des Stokesvektors aus:

$$S_{CP} = M_{Probe} \cdot M_{CP} \cdot S_{\lambda/4} \quad (65)$$

$$I_B = S_{CP,0} = \frac{1}{2} I_0 (\cosh \delta'' - \cos 2\theta \cdot \sinh \delta'' \cdot \cos \delta_{PEM} - \sin 2\theta \cdot \sinh \delta'' \cdot \sin \delta_{PEM} + \sin 2\phi \cdot \sin \delta' \cdot \cos \delta_{PEM} - \cos 2\phi \cdot \sin \delta' \cdot \sin \delta_{PEM}) \quad (66)$$

Die bei einem Strahlendurchgang durch die Messapparatur erzeugten Polarisationszustände sind in den Abbildungen 17 und 18 für eine Phasenverschiebung des PEM von $0 < \delta < \pi/2$ dargestellt. Dabei wird für das Doppelbrechungsexperiment eine ideale Probe mit einer Phasenverschiebung von $\pi/2$ und für das Dichroismusexperiment mit einer Intensitätsabschwächung von 50 % in einem Winkel von je 45° zur Polarisationsrichtung des Lasers angenommen.

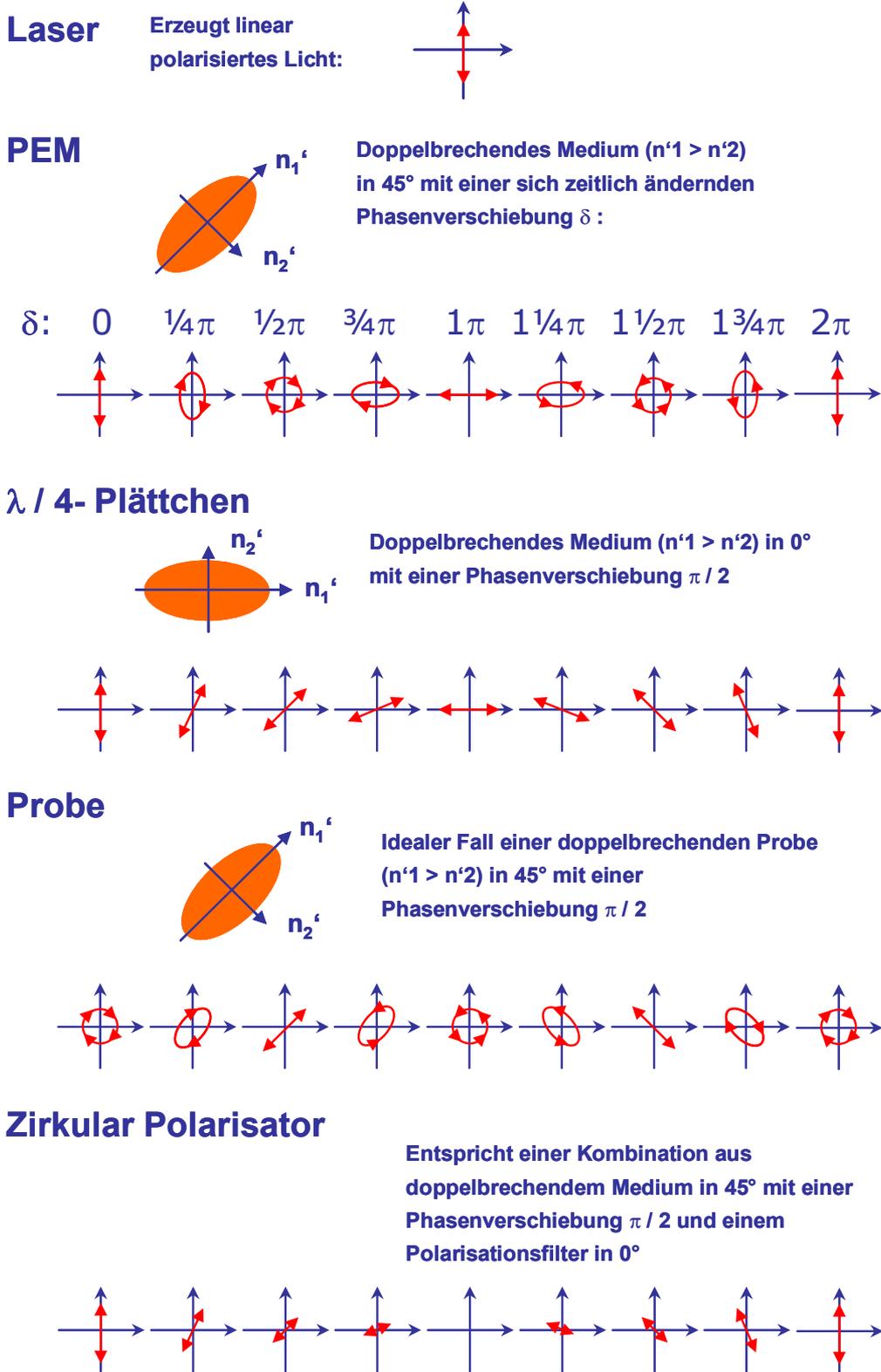


Abbildung 17 Beschreibung der Polarisationszustände des Feldvektors des Lichtes beim Durchgang durch die Messapparatur und ein doppelbrechendes Medium in 45° mit einer Phasenverschiebung von $\pi / 2$.

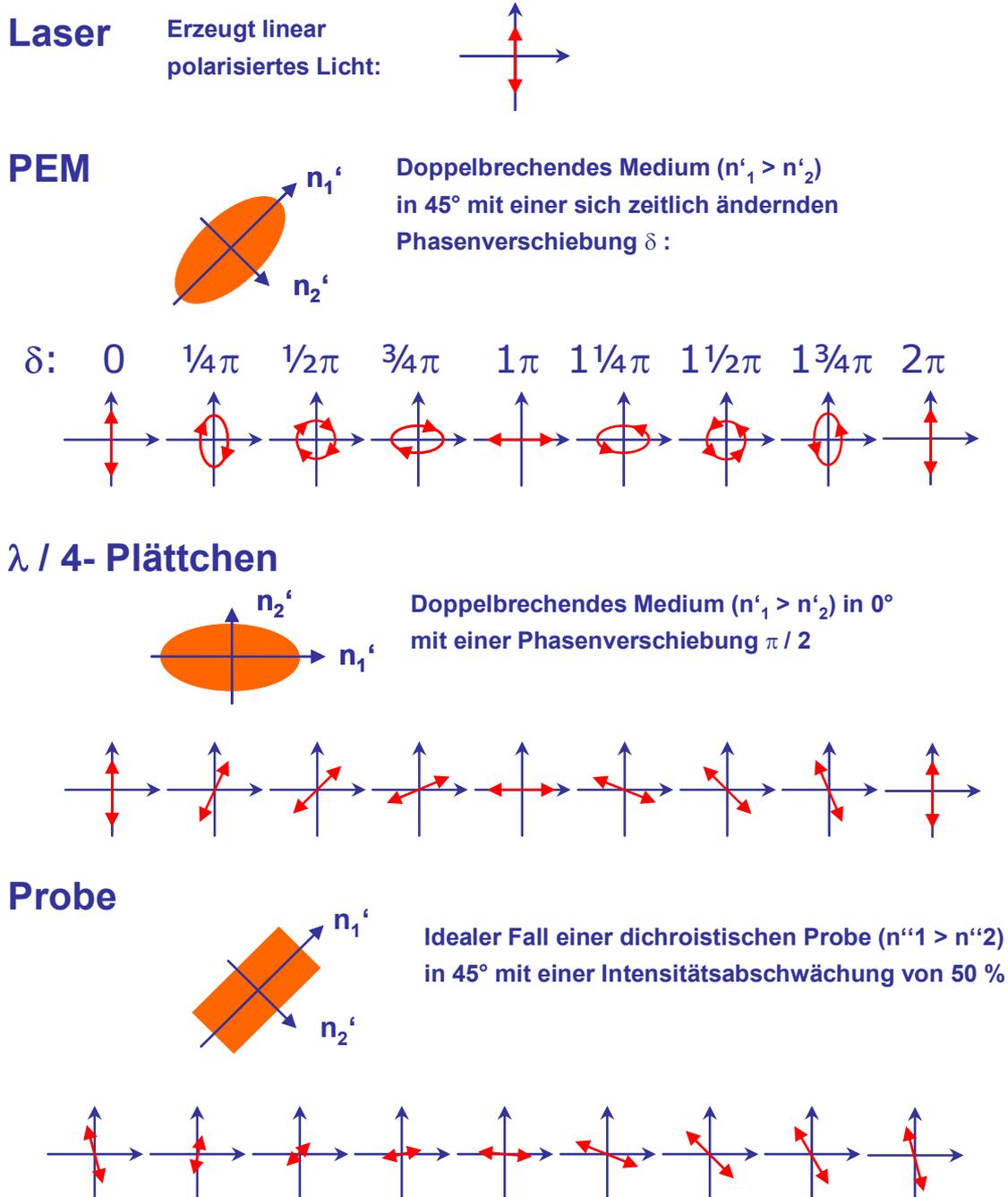


Abbildung 18 Beschreibung der Polarisationszustände des Feldvektors des Lichtes beim Durchgang durch die Messapparatur und ein dichroitisches Medium in 45° mit einer Intensitätsabschwächung von 50%.

Der Sinus bzw. Kosinus der Phasenverschiebung δ_{PEM} lässt sich auch beschreiben als^[66]:

$$\cos \delta_{PEM} = \cos(A \sin \omega t) = J_0(A) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} J_{2m}(A) \cos(2m\omega t) \quad (67)$$

$$\sin \delta_{PEM} = \sin(A \sin \omega t) = 2 \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m+1}(A) \sin((2m+1)\omega t) \quad (68)$$

$J_m(A)$ sind von der Phasenverzögerungsdifferenz des PEM abhängige Besselfunktionen. Wird die Phasenverzögerungsdifferenz am PEM auf $A = 2,4$ eingestellt, so wird $J_0(A)$ gleich null. Die Oberschwingungen des PEM können wegen der sehr schnell sehr klein werdenden Besselfunktionen höherer Ordnung vernachlässigt werden. Die Summenfunktionen werden deshalb nach dem ersten Glied abgebrochen.

Man erhält für die gemessene Intensität des Dichroismus:

$$I_D = I_0 \left\{ \cosh \delta'' + (-\cos 2\theta \cdot \sinh \delta'') \cdot 2J_2(A) \cos(2\omega t) \right. \\ \left. + (-\sin 2\theta \cdot \sinh \delta'') \cdot 2J_1(A) \sin(\omega t) \right\} \quad (69)$$

und für die Intensität der Doppelbrechungsmessung

$$I_B = \frac{1}{2} I_0 \left\{ \cosh \delta'' + (-\cos 2\theta \cdot \sinh \delta'' + \sin 2\phi \cdot \sin \delta') \cdot 2J_2(A) \cos(2\omega t) \right. \\ \left. + (-\sin 2\theta \cdot \sinh \delta'' - \cos 2\phi \cdot \sin \delta') \cdot 2J_1(A) \sin(\omega t) \right\} \quad (70)$$

Der erste Summand entspricht dem zeitunabhängigen Intensitätsanteil I_{DC}

$$I_{DC,D} = I_0 \cdot \cosh \delta'' \quad (71)$$

für die Dichroismusmessung bzw.

$$I_{DC,B} = \frac{1}{2} I_0 \cdot \cosh \delta'' \quad (72)$$

für die Doppelbrechungsmessung.

Da an der Photodiode die Intensität in eine proportionale Stromstärke umgewandelt wird, lässt sich der zeitunabhängige Gleichstromanteil mittels eines Low-pass-Filters bestimmen. Ersetzt man I_0 durch den entsprechenden I_{DC} -Term so erhält man die nachfolgenden Gleichungen. In den Summanden, die sich auf die Doppelbrechung beziehen, kann der Faktor $1/\cosh \delta''$ gleich 1 gesetzt werden, da δ'' sehr klein und $\delta'' \ll \delta'$ ist:

$$I_D = I_{DC,D} \left\{ 1 + J_1(A) \cdot A_D \cdot \sin \omega t + J_2(A) \cdot B_D \cdot \cos 2\omega t \right\} \quad (73)$$

bzw.

$$I_B = I_{DC,B} \left\{ 1 + J_1(A) \cdot A_B \cdot \sin \omega t + J_2(A) \cdot B_B \cdot \cos 2\omega t \right\} \quad (74)$$

mit

$$A_D = -\sin 2\theta \cdot \tanh \delta'' \quad (75)$$

$$A_B = A_D - \cos 2\phi \cdot \sin \delta' \quad (76)$$

$$B_D = -\cos 2\theta \cdot \tanh \delta'' \quad (77)$$

$$B_B = B_D + \sin 2\phi \cdot \sin \delta' \quad (78)$$

Mittels einer Fourier-Transformation des Intensitätssignals, die von zwei Lock-In-Verstärkern vorgenommen wird, erhält man die Amplituden der Winkelfunktionen, $I_{DC,x} \cdot J_1(A) \cdot A_x$ bzw. $I_{DC,x} \cdot J_2(A) \cdot B_x$ (mit $x = D, B$), die von den Lock-In-Verstärkern als Intensitätssignal ausgegeben werden.

Die Besselfunktionen $J_1(A)$ und $J_2(A)$ werden für den Dichroismus und die Doppelbrechung experimentell bestimmt. Dazu wird ein rotierender Linear-Polarisator als ideal dichroistisches Medium (mit $\delta'' = -\infty$) in den Strahlengang gebracht. Der jeweilige Quotient aus Amplitudenwert des Lock-In-Verstärkers und Gleichstromanteil wird dann mit einem Faktor a bzw. b multipliziert, so dass die Produkte R_1 bzw. R_2

$$R_1 = a \cdot \frac{I_{DC,D} \cdot J_1(A) \cdot A_D}{I_{DC,D}} \quad (79)$$

$$R_2 = b \cdot \frac{I_{DC,D} \cdot J_2(A) \cdot B_D}{I_{DC,D}} \quad (80)$$

während der Rotation einen maximalen Wert von 1 bzw. -1 annehmen.

Für die Dichroismusmessung entspricht dieser maximale Wert bei R_1 einem θ von $(2n+1)\frac{\pi}{2}$,

bei R_2 einem θ von $(2n)\frac{\pi}{2}$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Für A_D und B_D gilt für diese Winkel:

$$A_D = -\sin\left(2n+1\right)\frac{\pi}{2} \cdot \tanh(-\infty) = \pm 1 \quad (81)$$

$$B_D = -\cos\left(2n\right)\frac{\pi}{2} \cdot \tanh(-\infty) = \pm 1 \quad (82)$$

Die Faktoren a und b entsprechen dann dem Kehrwert der jeweiligen Besselfunktion und es gilt $R_1 = A_D$ bzw. $R_2 = B_D$

Da δ für einen Linear-Polarisator gleich null ist, gilt für die Doppelbrechungsmessung:

$$A_B = A_D - \cos 2\phi \cdot \sin \delta' = A_D \quad (83)$$

$$B_B = B_D + \sin 2\phi \cdot \sin \delta' = B_D \quad (84)$$

Die Kehrwerte der Besselfunktionen a und b können somit analog zur Dichroismuskalibrierung bestimmt werden und haben die gleiche Größe.

Mit den experimentell bestimmten Besselfunktionen, dem Gleichstromanteil I_{DC} und den Amplituden der Winkelfunktionen, $I_{DC,x} \cdot J_1(A) \cdot A_x$ bzw. $I_{DC,x} \cdot J_2(A) \cdot B_x$ (mit $x = D, B$), lassen sich A_x und B_x und mit ihnen nach Gleichung 75 bis 78 die Materialfunktionen berechnen.

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

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

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

Für die Doppelbrechung und deren Orientierung gilt:

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

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

Die so berechneten Winkel ϕ und θ stellen den Winkel zwischen Polarisationsrichtung des Lasers und der Hauptachse des Brechungsindex senkrecht zur Segmentausrichtung des Polymers dar. Sie entsprechen dem gesuchten Winkel zwischen der Hauptachse des Brechungsindex parallel zur Segmentausrichtung und der Fließrichtung. Um die Doppelbrechung bzw. den Dichroismus bezogen auf die Hauptachse parallel zur Segmentausrichtung zu erhalten, wird nachfolgend immer die negative Doppelbrechung bzw. Dichroismus der Messung angenommen:

$$\Delta n' = -\Delta n'_{\text{Messung}} \quad (89)$$

$$\Delta n'' = -\Delta n''_{\text{Messung}} \quad (90)$$

3.4.2.5 Messgrenzen der rheo-optischen Messanordnung

Als untere Messgrenze der beschriebenen Messanordnung kann eine Doppelbrechung von $|\Delta n'| = 2 \times 10^{-9}$ angenommen werden. Unterhalb dieses Wertes ist eine Trennung des Untergrundrauschens und des Intensitätssignals nicht mehr möglich. Die Orientierungswinkel ϕ der Doppelbrechung reagieren noch empfindlicher auf dieses Rauschen, eine genaue Zuordnung von ϕ ist deshalb erst ab einer Doppelbrechung von $|\Delta n'| = 5 \times 10^{-9}$ möglich. Als obere Messgrenze der Doppelbrechung gilt das Auftreten des over-order-Effektes. Er tritt auf, wenn ab einer bestimmten Doppelbrechung die Phasenverschiebung der Probe größer als $\pi/2$ wird. Nach Gleichung 76 und 78 liefert der Sinus der Phasenverschiebung dann zu kleine

Beträge und die Doppelbrechung nimmt nach Gleichung 87 zu kleine Werte an. Da nach Gleichung 62 die optische Weglänge der Probe in die Phasenverschiebung eingeht, kann durch die Verwendung kürzerer Geometrien der Messbereich erweitert werden. Die errechneten Orientierungswinkel werden durch den over-order-Effekt nicht beeinflusst, da nach Gleichung 86 der Sinus der Phasenschiebung zu ihrer Berechnung entfällt.

Die mechanischen Grenzen sind durch das Scherfeld gegeben, dass durch einen Schrittmotor in der Couette-Geometrie erzeugt wird. Es lässt sich so eine minimale Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ und eine maximale von $\dot{\gamma} = 700 \text{ s}^{-1}$ erzeugen.

3.4.2.6 Die spannungs-optische Regel

Eine Verknüpfung der mittels der Rheo-Optik bestimmbaren Materialfunktionen und den mechanisch gemessenen Spannungen erlaubt die spannungs-optische Regel. Grundlage dieser Regel ist die Annahme, dass sowohl der Spannungstensor σ_p , als auch der Brechungsindextensor n des Polymers auf die gleiche Ursache, nämlich die mittlere Orientierung der Polymersegmente, zurückzuführen sind.

Die Hauptachsen der beiden Tensoren werden deshalb als übereinstimmend, die Tensoren selbst als proportional zueinander angenommen.

$$n = C \cdot \sigma_p \quad (91)$$

Der Proportionalitätsfaktor C wird als spannungs-optischer Koeffizient bezeichnet. Entwickelt man den Brechungsindextensor nach Kuhn und Grun^[71] und den Spannungstensor nach Bird et al.^[72] erhält man analog zur Theorie des idealen Gummis für C :

$$C = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (92)$$

Dabei entspricht \bar{n} dem mittleren Brechungsindex des Mediums und α_1 und α_2 der Polarisierbarkeit eines Kuhnschen Kettensegments parallel und senkrecht zur Ausrichtung des Segmentes.

Die Orientierungswinkel der Hauptachsen der Tensoren werden als übereinstimmend angenommen (Abbildung 19).

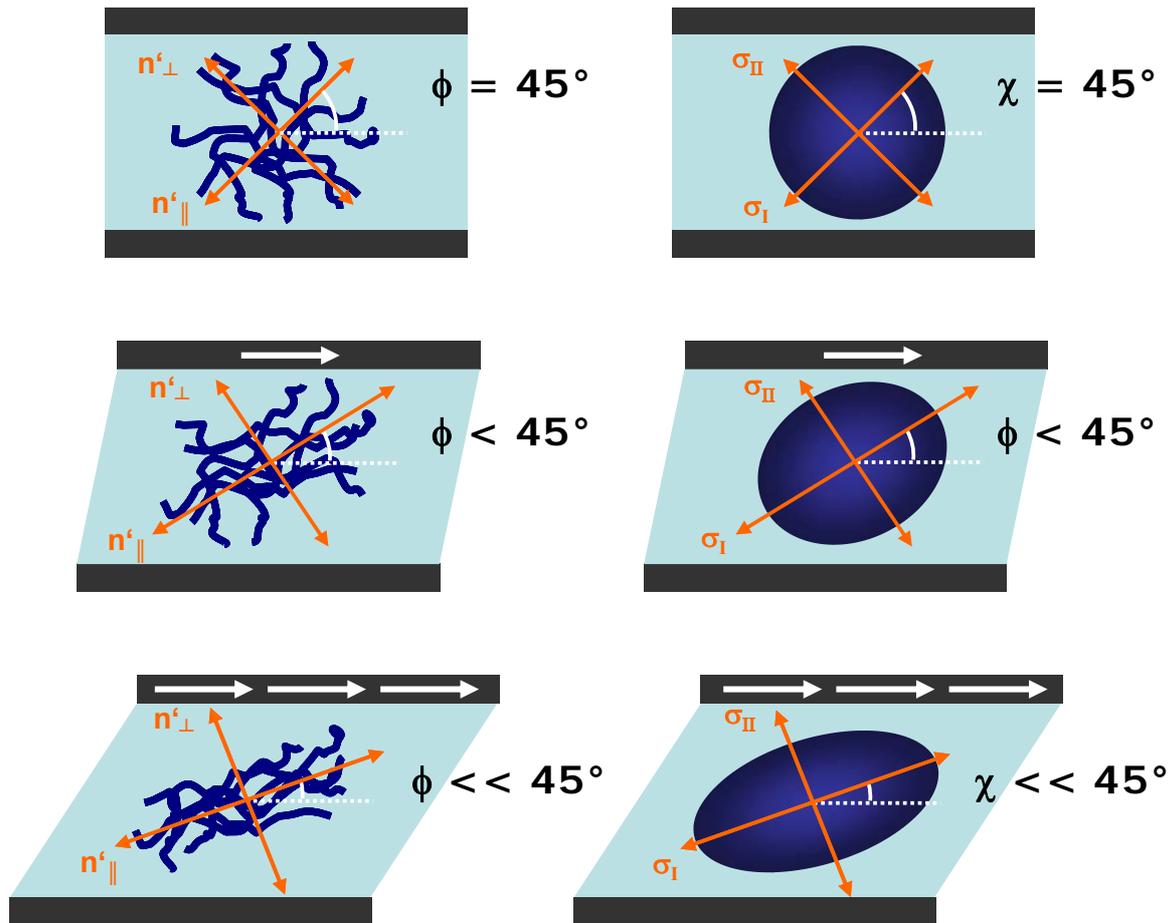


Abbildung 19 Darstellung des Verhaltens der Polymersegmente und des Spannungsellipsoiden im Scherfeld. Die Orientierungen ϕ und χ nehmen die gleiche Ausrichtung zum Scherfeld ein.

Man erhält für die Schubspannung σ_{21} und die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 durch Ersetzen der Spannungsanteile nach der spannungs-optischen Regel:

$$\sigma_{21} = \frac{\Delta\sigma}{2} \cdot \sin 2\phi = \frac{\Delta n'}{2C} \cdot \sin 2\phi \quad (93)$$

$$N_1 = \Delta\sigma \cdot \cos 2\phi = \frac{\Delta n'}{C} \cdot \cos 2\phi \quad (94)$$

Dabei wird davon ausgegangen, dass der Doppelbrechungsanteil wesentlich größer ist als der des Dichroismus, so dass Δn ausschließlich durch $\Delta n'$ beschrieben werden kann.

Aus den Gleichungen 93 und 94 folgt:

$$N_1^2 = \cos^2 2\phi \cdot \Delta\sigma^2 \quad (95)$$

$$4\sigma_{21}^2 = \sin^2 2\phi \cdot \Delta\sigma^2 \quad (96)$$

Als Summe ergibt sich aus Gleichung 95 und 96:

$$N_1^2 + 4\sigma_{21}^2 = \cos^2 2\phi \cdot \Delta\sigma^2 + \sin^2 2\phi \cdot \Delta\sigma^2 \quad (97)$$

Nach Ausklammern und Anwendung der bekannten Trigonometriesätze $\cos 2\phi = \cos^2 \phi - \sin^2 \phi$ und $1 = \cos^2 \phi + \sin^2 \phi$ folgt:

$$\Delta\sigma = \sqrt{N_1^2 + 4\sigma_{21}^2} \quad (98)$$

bzw.

$$C = \frac{\sqrt{N_1^2 + 4\sigma_{21}^2}}{\Delta n'} \quad (99)$$

Formt man die Gleichung 93 und 94 direkt nach $\Delta\sigma$ um, ergibt sich entsprechend

$$C = \frac{\sqrt{\frac{4\sigma_{21}^2}{\sin^2 2\phi}}}{\Delta n'} \quad (100)$$

$$C = \frac{\sqrt{\frac{N_1^2}{\cos 2\phi}}}{\Delta n'} \quad (101)$$

Nach den Gleichungen 99, 100 und 101 ergeben sich somit drei Möglichkeiten zur Bestimmung des spannungsoptischen Koeffizienten aus den rheo-optischen und den rheomechanischen Daten.

Ausgehend von Gleichung 99 lässt sich der spannungsoptische Koeffizient auch aus den Ergebnissen eines dynamischen Oszillationsexperiments bestimmen. Nach dem Kugel-Feder-Modell^[57] gilt nämlich im Bereich des linear visko-elastischen Limits (LVE):

$$\sigma_{21} = G \cdot \tau \cdot \dot{\gamma} \quad (102)$$

$$N_1 = 2 \cdot \tau^2 \cdot G \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (103)$$

mit τ als Relaxationszeit und G als dem Modul der Lösung.

Gemäß des Maxwell-Modells^[57] gilt weiterhin für die Größen des Oszillationsexperiments

$$G' = G \cdot \frac{(\tau \cdot \omega)^2}{1 + (\tau \cdot \omega)^2} \quad (104)$$

$$G'' = \eta_s \cdot \omega + G \frac{\tau \cdot \omega}{1 + (\tau \cdot \omega)^2} \quad (105)$$

Für die Grenzwerte hin zu kleinen Kreisfrequenzen ω (und damit ebenfalls für das linear visko-elastische Limit) folgt daraus:

Formt man Gleichung 104 und 105 nach G um, ergibt sich hieraus für das LVE:

$$G' = G \cdot \tau^2 \cdot \omega^2 \quad (106)$$

$$G'' = G \cdot \tau \cdot \omega \quad (107)$$

Formt man Gleichung 106 und 107 nach G um, ergibt sich hieraus für das LVE:

$$G = \frac{G'(\omega)}{\tau^2 \cdot \omega^2} \quad (108)$$

$$G = \frac{G''(\omega)}{\tau \cdot \omega} \quad (109)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 108 und 109 in die Gleichungen 102 und 103 folgt:

$$N_1 = 2 \frac{G'(\omega)}{\omega^2} \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (110)$$

$$\sigma_{21} = \frac{G''(\omega)}{\omega} \dot{\gamma} \quad (111)$$

Setzt man diese beiden Gleichungen abschließend in Gleichung 99 ein, erhält man für den spannungs-optischen Koeffizienten C folgenden Term:

$$C = \frac{\sqrt{\left(2 \frac{G'(\omega)}{\omega^2} \cdot \dot{\gamma}^2\right)^2 + 4 \left(\frac{G''(\omega)}{\omega} \cdot \dot{\gamma}^2\right)^2}}{\Delta n'} \quad (112)$$

Mit Hilfe von Gleichung 102 ist es nun möglich den spannungs-optischen Koeffizienten aus den Ergebnissen eines dynamischen Oszillationsexperiments für das LVE zu bestimmen.

Unter Annahme, dass der Doppelbrechungsanteil wesentlich größer ist als der des Dichroismus, lassen sich auch die korrigierten Amplitudensignale der Lock-In-Verstärker den mechanischen Spannungen zuordnen:

$$R_1 = A_B = -\cos 2\phi \cdot \sin \delta' = -\frac{C \cdot N_1}{-\Delta n'_{\text{Messung}}} \cdot \sin \delta' \quad (113)$$

$$R_2 = B_B = \sin 2\phi \cdot \sin \delta' = \frac{2C \cdot \tau_{12}}{-\Delta n'_{\text{Messung}}} \cdot \sin \delta' \quad (114)$$

Für die meisten Systeme ist die Phasenverzögerung δ' wesentlich kleiner als $\pi/2$. Die Lock-In-Signale sind dann, unter der Annahme, dass

$$\sin \delta \cong \delta \quad (115)$$

gilt, direkt proportional zur Schubspannung und der ersten Normalspannungsdifferenz N_1 :

$$A_B = 2\pi \cdot C \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot N_1 \quad (116)$$

$$B_B = -4\pi \cdot C \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \tau_{12} \quad (117)$$

Nach Gleichung 92 ist der spannungs-optische Koeffizient C abhängig von der Temperatur und, über den mittleren Brechungsindex \bar{n} , vom Lösungsmittel und der Konzentration. Er ist unabhängig von molekularen Parametern wie Molmasse, Molmassenverteilung und Verzweigung.

Das Auftreten von Formbrechungsanteilen führt zu Abweichungen von der spannungs-optischen Regel. Der experimentelle spannungs-optische Koeffizient lässt sich nach Doi^[73] als Summe aus dem intrinsischen Koeffizienten C und einem positiven Formanteil beschreiben:

$$\frac{\hat{n}_i + \hat{n}_f}{\hat{\tau}} = C + \frac{k_f}{RT} \cdot \bar{n} \cdot \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial c} \right)^2 \cdot \frac{M}{[\eta]} \quad (118)$$

Dabei entspricht k_f einer empirischen Konstante von 0,34.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Strukturanalyse der untersuchten Makromoleküle

4.1.1 Bestimmung der molekularen Parameter der Natrium-Hyaluronate

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Natrium-Hyaluronate wurden von der Firma Kräber GmbH & Co bezogen. Bei den verwendeten Proben handelte es sich ausschließlich um fermentativ gewonnene Produkte.

Um die rheologischen Charakteristika eines Polymers mit seinen strukturellen Eigenschaften korrelieren zu können, müssen zunächst die molekularen Dimensionen des Makromoleküls bestimmt werden. Hierzu eignet sich die in Kapitel 3.2 beschriebene Methode der Viskosimetrie. Als direktes Ergebnis dieser Untersuchungen erhält man zum einen den Staudinger-Index $[\eta]$, als Maß der Volumenbeanspruchung des entsprechenden Polymers im verwendeten Lösungsmittel und zum anderen die Huggins-Konstante k_H , die Rückschlüsse auf Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen zulässt. Mit Hilfe dieser Materialfunktionen lassen sich weitere Parameter wie Knäuelvolumen und -durchmesser sowie die kritische Konzentration $c^*_{[\eta]}$, die die Grenze zur mäßig konzentrierten Netzwerklösung darstellt, berechnen.

Da es sich bei Natrium-Hyaluronat um ein Polymer handelt, dessen Hauptanwendungsgebiet im Bereich medizinischer Applikation liegt, wurde als Lösungsmittel ein physiologischer Phosphatpuffer gewählt. Hierbei handelt es sich um eine 0,01 molare phosphatgepufferte isotonische Salzlösung, bestehend aus 0,138 mol/l Natriumchlorid und 0,0027 mol/l Kaliumchlorid. Der pH-Wert dieser Lösung liegt bei 25°C bei 7,4. Im Folgenden wird das Lösungsmittel nur noch als physiologischer Phosphatpuffer bezeichnet.

Der Huggins-Plot der untersuchten Natrium-Hyaluronat Proben ist in Abbildung 20 wiedergegeben. Die sich ergebenden Staudinger-Indizes, Huggins-Konstanten und die nach Gleichung 7 berechneten kritischen Konzentrationen $c^*_{[\eta]}$ sind in Tabelle 2 gezeigt.

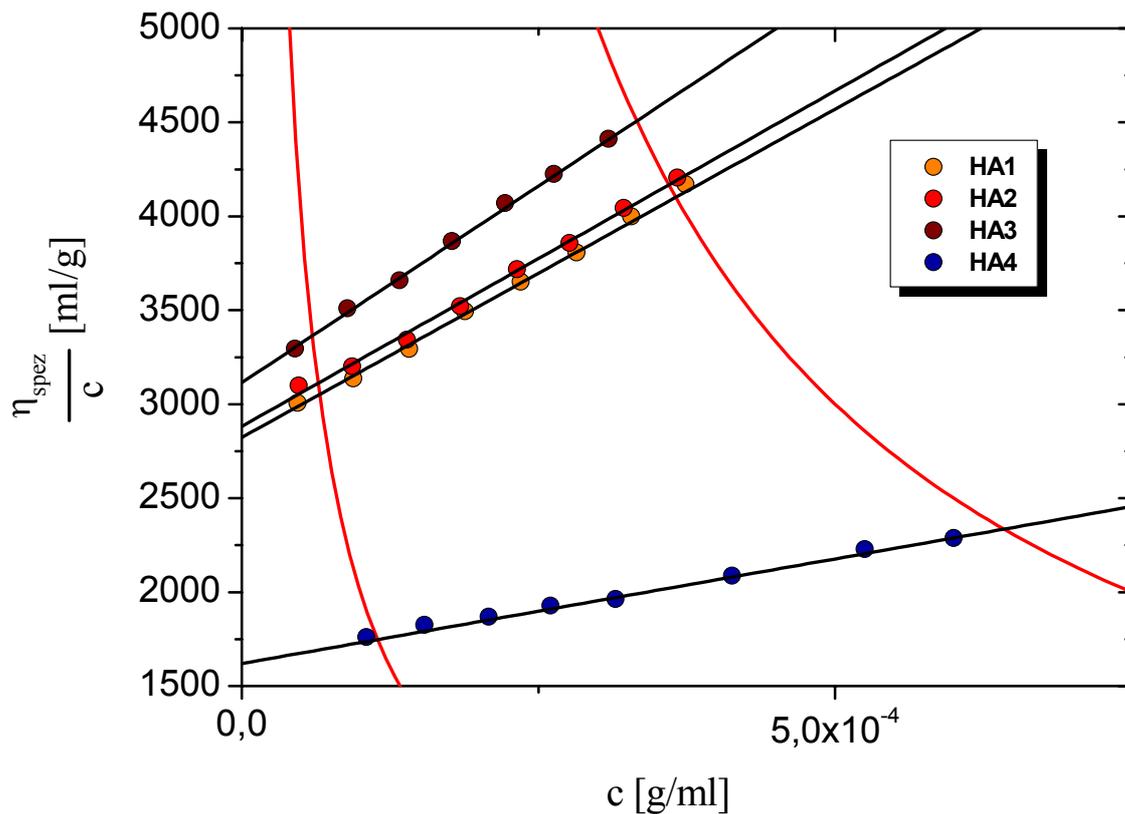


Abbildung 20 Huggins-Plot der untersuchten Natrium-Hyaluronate in physiologischem Phosphatpuffer.

Tabelle 2 Übersicht der viskosimetrischen Daten der verwendeten Natrium-Hyaluronate in physiologischem Phosphatpuffer.

	$[\eta]$ [cm ³ ·g ⁻¹]	k_H	$c^*_{[\eta]}$ [mg·ml ⁻¹]
HA1	2820	0,440	0,885
HA2	2880	0,438	0,867
HA3	3120	0,441	0,802
HA4	1620	0,420	1,54

Die Viskosimetrie liefert zwar Informationen über die Aufweitung und den Volumenbedarf der Makromoleküle, die zur Beschreibung der Lösungscharakteristika von Polymeren herangezogen werden können, allerdings ist man hierdurch nicht in der Lage, die absolute Molmasse der Makromoleküle direkt zu bestimmen, da es sich um eine relative Methode handelt. Über die Mark-Howink-Sakurada-Beziehung (Gleichung 8) ist zwar eine

Bestimmung der mittleren Molmasse aus den viskosimetrischen Daten möglich, allerdings ist hierzu die Kenntnis der entsprechenden Konstante K_η sowie des Exponenten a erforderlich. Da für das in dieser Arbeit verwendete Lösungsmittel keine Mark-Howink-Sakurada-Beziehung existierte, war über diesen Weg auch keine Bestimmung der Molmassen möglich. Die gewichtsmittleren Molmassen M_w sowie die entsprechenden Gyrationradien R_G konnten allerdings mit Hilfe der Vielwinkellaserlichtstreuung (MALLS) (siehe Kapitel 3.3) bestimmt werden. Aufgrund der hohen Molmassen der Hyaluronate HA1, HA2 und HA3 wurden diese Proben in einem Batch-Versuch ohne vorherige Auftrennung mittels SEC vermessen, da keine ausreichende Fraktionierung des hochmolekularen Anteils über den zur Verfügung stehenden Säulensatz erzielt werden konnte. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurden die in Tabelle 3 zusammen mit den nach Gleichung 15 berechneten kritischen Konzentrationen $c^*_{[LS]}$ aufgeführten gewichtsmittleren Molmassen M_w und Gyrationradien R_G erhalten.

Tabelle 3 Übersicht der MALLS-Daten der verwendeten Natrium-Hyaluronate in physiologischem Phosphatpuffer.

	M_w [g/mol]	R_G [nm]	$c^*_{[LS]}$ [mg·ml ⁻¹]
HA1	$1,54 \cdot 10^6$	189	0,22
HA2	$1,61 \cdot 10^6$	176	0,25
HA3	$1,78 \cdot 10^6$	188	0,22
HA4	$7,9 \cdot 10^5$	126	0,28

Vergleicht man die kritischen Konzentrationen, die mit Hilfe der Viskosimetrie bestimmt wurden (Tabelle 2), mit den Werten der kritischen Konzentration der Lichtstreuung, sind deutliche Unterschiede zwischen diesen beiden Werten zu erkennen. Bei allen Hyaluronaten liegen die Konzentrationen, die aus dem Lichtstreuexperiment ermittelt wurden unterhalb der viskosimetrischen Werte. Bei den Hyaluronsäuren HA1, HA2 und HA3 unterscheiden sich die beiden Werte in etwa um den Faktor 4 bei der Hyaluronsäure HA4 sogar um mehr als das Fünffache.

Die Differenzen der auf unterschiedliche Weise ermittelten Werte sind auf die Tatsache zurückzuführen, dass es sich bei den viskosimetrischen Größen um modellbehafte Daten handelt, die ausgehend von der Einstein-Gleichung (Gleichung 1) berechnet wurden,

wohingegen zur Bestimmung der kritischen Konzentration der Lichtstreuung die absoluten Größen des Gyrationradius R_G und der gewichtsmittleren Molmasse M_w benutzt wurden. Eine Möglichkeit zur Korrelation der molekularen Strukturparameter und der Molmasse ist durch die bereits erwähnte Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung (Gleichung 8), die es ermöglicht, die mittlere Molmasse aus dem viskosimetrisch bestimmten Staudinger-Index zu berechnen. Zur Erstellung einer solchen auch als $[\eta]$ - M - Beziehung bekannten Gleichung ist eine homologe Molmassenreihe nötig, von der im entsprechenden Lösungsmittel, die jeweiligen Staudinger-Indizes sowie die gewichtsmittleren Molmassen bestimmt werden müssen. Zu diesem Zweck wurde ausgehend von Hyaluronsäure HA2 Proben unterschiedlicher Molmasse mittels Ultraschallabbau (siehe Kapitel 3.1) hergestellt. Die Ergebnisse der viskosimetrischen Untersuchungen der Abbauprodukte in physiologischem Puffer sind in Abbildung 21 dargestellt.

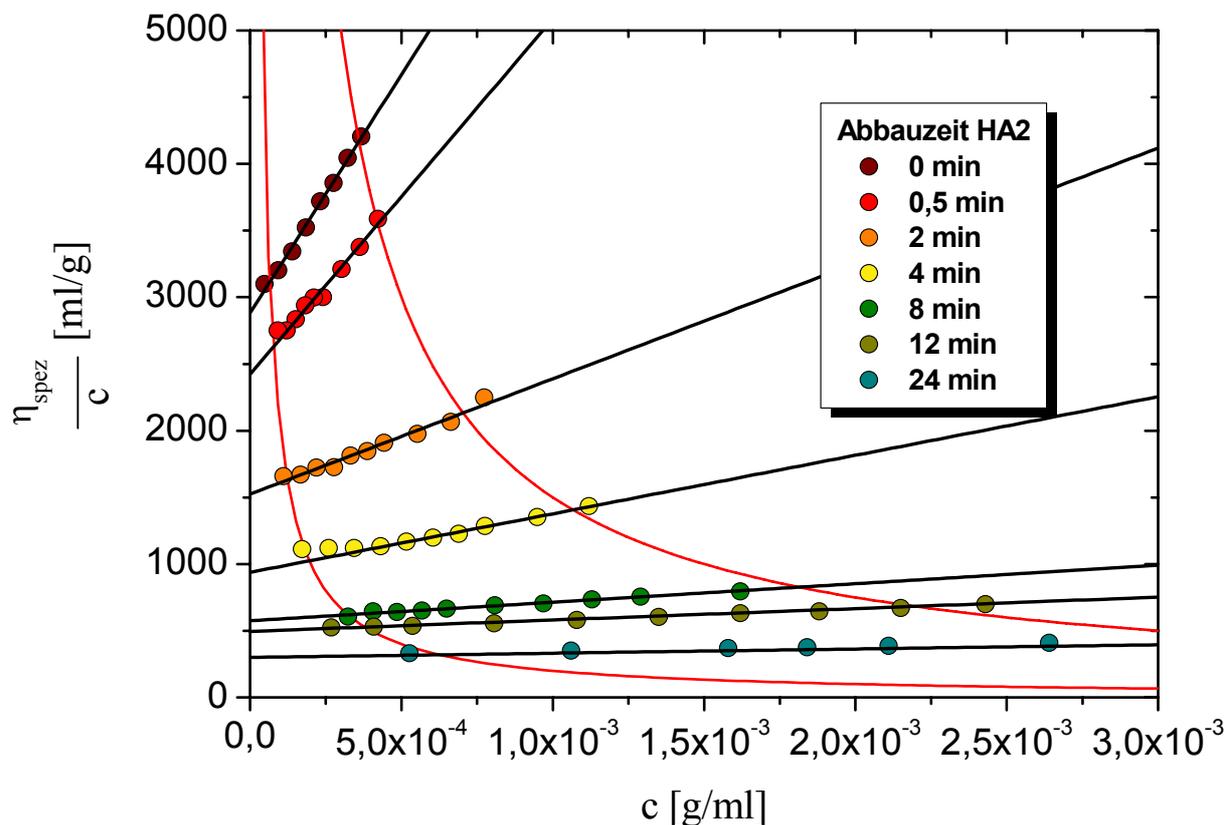


Abbildung 21 Huggins-Plot der abgebauten Natrium-Hyaluronate in physiologischem Phosphatpuffer.

Wie dem Huggins-Plot zu entnehmen ist, kommt es, resultierend aus einer mit steigender Beschallungszeit abnehmenden Molmasse, zu einer Verringerung des Staudinger-Index $[\eta]$ und somit zu einer Verkleinerung der Volumenbeanspruchung des entsprechenden Polymers

in Lösung. Die erhaltenen Ergebnisse der viskosimetrischen Messungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4 Übersicht der viskosimetrischen Daten der abgebauten Natrium-Hyaluronate in physiologischem Phosphatpuffer.

Abbauzeit min	$[\eta]$ [cm ³ ·g ⁻¹]	k_H	$c^*_{[\eta]}$ [mg·ml ⁻¹]
0	2820	0,438	0,885
0,5	2420	0,441	1,00
2	1470	0,411	1,60
4	950	0,409	2,70
8	570	0,415	4,40
12	490	0,361	5,00
24	300	0,353	8,30

Die abgebauten Proben wurden analog der unbehandelten Hyaluronate hinsichtlich ihrer gewichtsmittleren Molmassen M_w und Gyrationradien R_G mit Hilfe der Vielwinkellaserlichtstreuung untersucht. Da in diesem Fall die Molmassen durch die Einwirkung von Ultraschall deutlich verkleinert wurden, konnte eine Auftrennung der einzelnen Molmassenfaktionen mittels SEC durchgeführt werden. Als zusätzliche Information konnte dem entsprechend die absoluten Verteilungen der Molmassen erhalten werden. Diese sind in Abbildung 22 in kumulativer Form dargestellt. Die gewichtsmittleren Molmassen M_w und die Gyrationradien R_G sind zusammen mit der nach Gleichung 15 berechneten kritischen Konzentration $c^*_{[LS]}$ in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5 Übersicht der SEC/MALLS/DRI-Daten der abgebauten Natrium-Hyaluronate in physiologischem Phosphatpuffer.

Abbauzeit Min	M_w [g/mol]	R_G [nm]	$c^*_{[LS]}$ [mg·ml ⁻¹]
0	$1,6 \cdot 10^6$	176	0,22
0,5	$1,32 \cdot 10^6$	154	0,25
2	$6,94 \cdot 10^5$	118	0,3
4	$3,92 \cdot 10^5$	90	0,38
8	$2,04 \cdot 10^5$	56	0,82
12	$1,7 \cdot 10^5$	49	1,0
24	$9,70 \cdot 10^5$	31	2,3

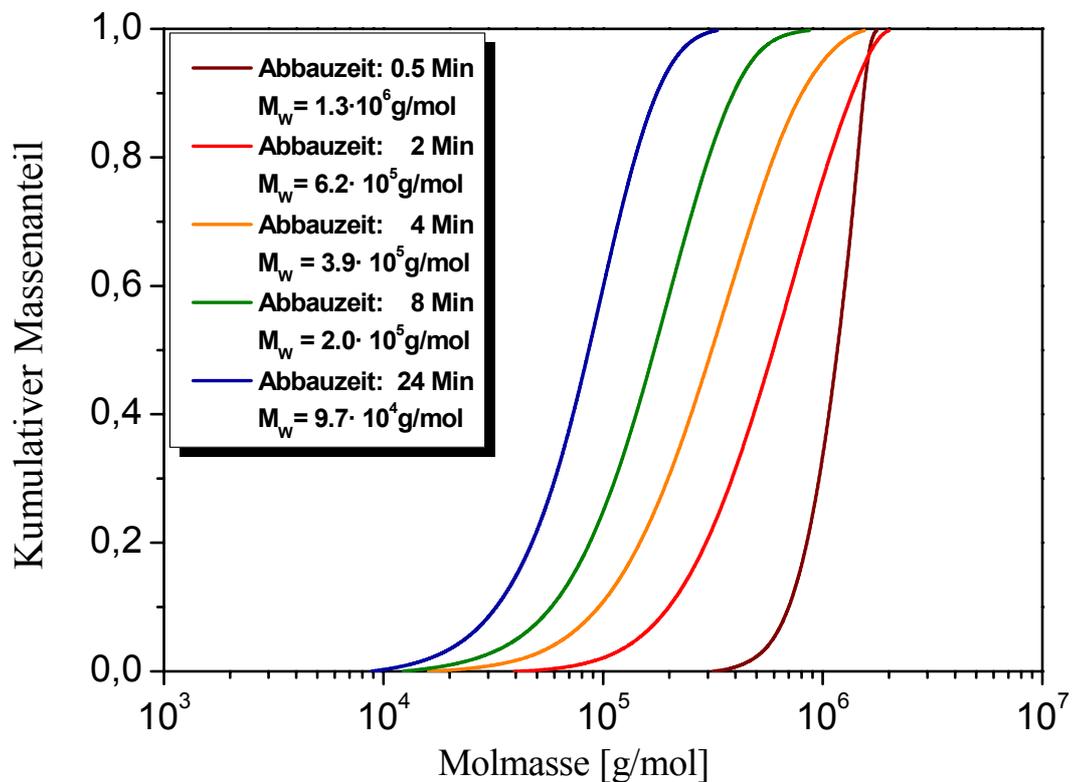


Abbildung 22 Kumulative Molmassenverteilungen der mittels Ultraschall abgebauten Natrium-Hyaluronate

Die Kenntnis der gewichtsmittleren Molmassen M_w und der entsprechenden Staudinger-Indizes $[\eta]$ ermöglichte die Aufstellung einer Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung gemäß Gleichung 8. In der doppelt-logarithmischen Auftragung resultiert ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen, der in Abbildung 23 illustriert wird.

Mit Hilfe einer linearen Regression konnte aus der Steigung der Geraden der Exponent a und aus der dem Ordinatenabschnitt die Konstante K_η bestimmt werden, so dass folgende $[\eta]$ - M -Beziehung für Natrium-Hyaluronat in physiologischer Phosphatpuffer-Lösung aufgestellt werden konnte.

$$[\eta] = 0,048 \cdot M^{0,79} \quad (119)$$

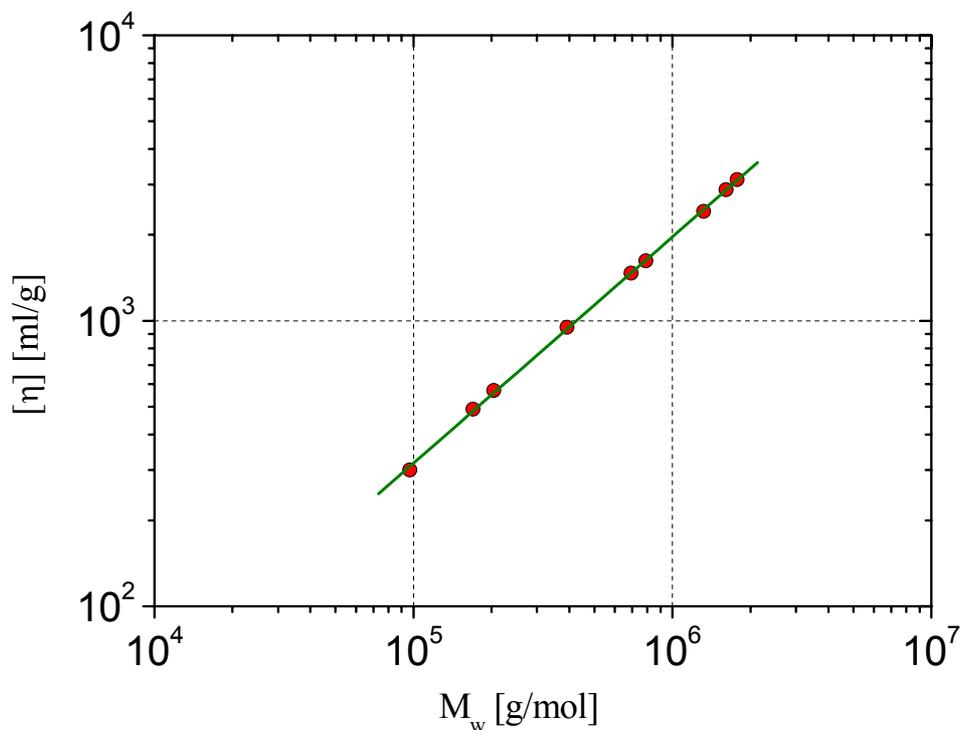


Abbildung 23 Staudinger-Index $[\eta]$ als Funktion der gewichtsmittleren Molmasse M_w für die untersuchten Natrium-Hyaluronate zur Erstellung einer $[\eta]$ - M -Beziehung

Wie der Staudinger-Index $[\eta]$ beschreibt auch der Gyrationradius R_G die Konformation von Makromolekülen in Lösung. Dieser Radius, der mit Hilfe der Lichtstreuung bestimmt wird, ist definiert als die Wurzel des massengewichteten Quadrates aller Abstände r_i des Schwerpunktes eines Grundbausteins mit der Masse m_i zum Schwerpunkt des Makromoleküls

und beschreibt somit die Ausdehnung des Knäuels in Lösung^[1]. Diese Größe kann ebenfalls mit der gewichtsmittleren Molmasse M_w in Relation gebracht werden, woraus die so genannte R_G - M -Beziehung resultiert, deren allgemeine Form

$$R_G = K_{R_G} \cdot M^a \quad (120)$$

lautet. Diese Gleichung stellt eine zweite Möglichkeit dar, die Lösungskonformation der Makromoleküle mit der Molmasse zu korrelieren.

Für die untersuchten Natrium-Hyaluronate ist diese Art der Struktur-Eigenschafts-Beziehung in Abbildung 24 durch doppellogarithmische Auftragung des Gyrationradius R_G gegen die gewichtsmittlere Molmasse M_w dargestellt.

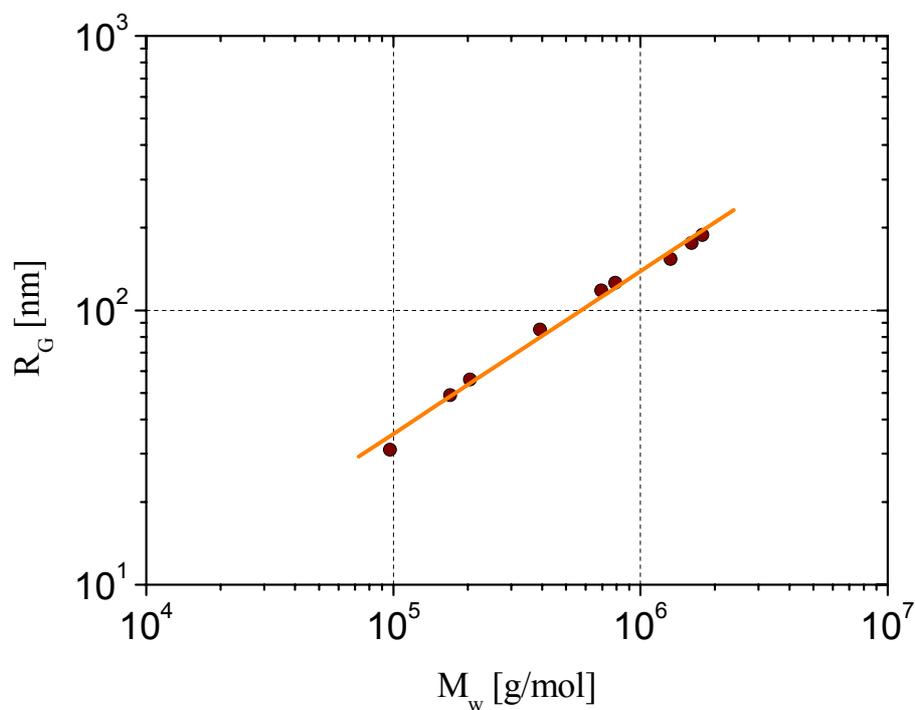


Abbildung 24 Gyrationradius R_G als Funktion der gewichtsmittleren Molmasse M_w für die untersuchten Natrium-Hyaluronate zur Erstellung einer R_G - M -Beziehung

Der Exponent a sowie die Konstante K_{R_G} aus Gleichung 120 konnten mittels linearer Regression bestimmt werden, was zu folgender R_G - M -Beziehung für Natrium-Hyaluronat in physiologischem Phosphatpuffer führte:

$$R_G = 0,039 \cdot M^{0,59} \quad (121)$$

Durch die Anwendung der Fox-Flory-Theorie^[74], die einen theoretischen Zusammenhang zwischen der $[\eta]$ - M - und der R_G - M -Beziehung herstellt, ist es möglich den Exponenten a aus dem Exponenten ν nach Gleichung 122 zu berechnen.

$$a = 3 \cdot \nu - 1 \quad (122)$$

Der auf diese Weise berechnete Wert des Exponenten a von 0,77 liegt in guter Übereinstimmung mit direkt aus der $[\eta]$ - M -Beziehung bestimmten Wert von $a = 0,79$. Zusammengefasst lässt sich aus diesen Ergebnissen ableiten, dass der verwendete physiologische Phosphatpuffer ein thermodynamisch gutes Lösungsmittel für Natrium-Hyaluronat darstellt.

4.1.2 Bestimmung der molekularen Parameter der Natrium-Carboxymethylcellulosen

Die untersuchten Carboxymethylcellulosen wurden von der Firma Dow Wolff Cellulosics bereitgestellt. Die vom Hersteller gelieferten Spezifikationen sind in Tabelle 6 gezeigt. Wie zu erkennen ist, handelt es sich bei den drei Proben um Carboxymethylcellulosen mit mittlerer bis hoher Viskositätsergiebigkeit und unterschiedlichen durchschnittlichen Substitutionsgraden (DS). Der Einfluss des DS auf das Fließverhalten wässriger Lösungen wurde bereits in Kapitel 2.2 beschrieben.

Tabelle 6 Übersicht der verwendeten Natrium-Carboxymethylcellulosen mit Herstellerspezifikationen.

	Durchschnittlicher Substitutionsgrad (DS)	Trockengehalt (% w/w)	Viskosität ¹⁾ [mPa·s]
Muster A	0,7	92	40.000
Muster B	0,9	92	40.000
Muster C	1,1	85	60.000

1) Viskosität einer 2,0 gew.-% wässrigen Lösung bei 20°C. Gemessen mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Schergeschwindigkeit von 2,55 s⁻¹.

Ebenso wie die Hyaluronate sind auch die verwendeten Carboxymethylcellulosen zunächst viskosimetrisch untersucht worden. Als Lösungsmittel wurde bei dieser und allen folgenden Untersuchungen eine 0,1 molare Natriumnitrat-Lösung gewählt, der zur Vermeidung von bakteriellem Befall der Cellulosen 200 ppm Natriumazid zugesetzt wurden. Der entsprechende Huggins-Plot ist in Abbildung 25 wiedergegeben.

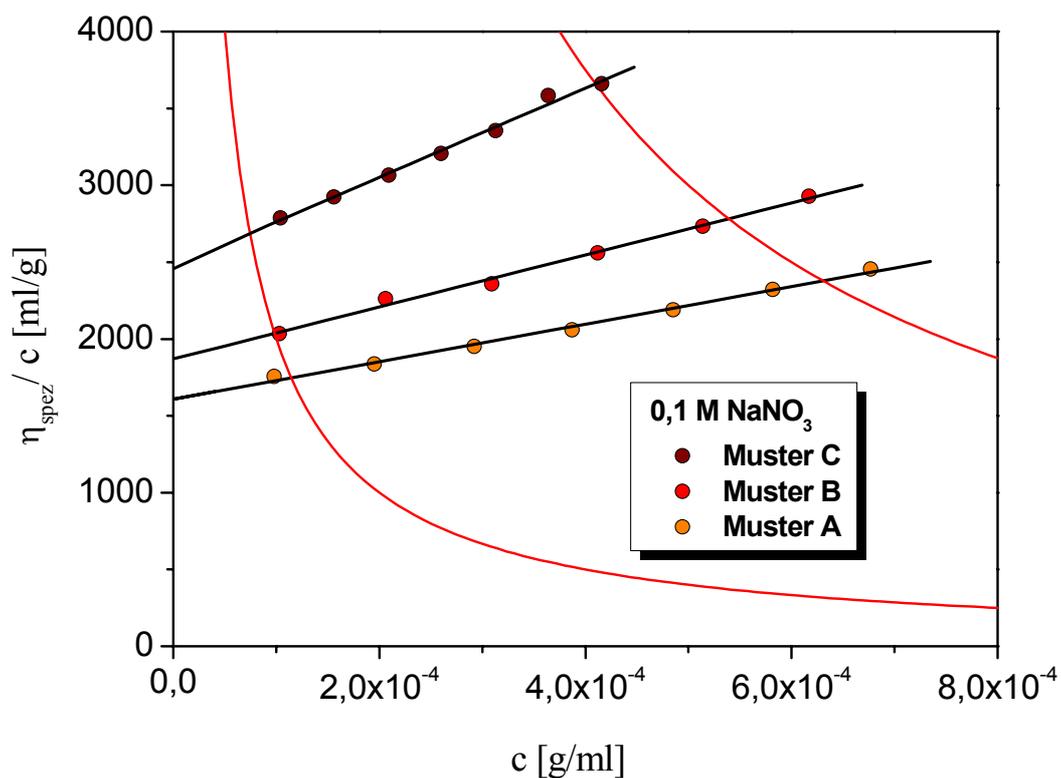


Abbildung 25 Huggins-Plot der untersuchten Natrium-Carboxymethylcellulosen in 0,1 M NaNO₃ + 200ppm NaN₃.

Die sich aus diesen Untersuchungen ergebenden Stoffkonstanten Staudinger-Index $[\eta]$, Huggins-Konstante k_H und kritische Konzentration $c^*_{[\eta]}$ sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7 Übersicht der viskosimetrischen Daten der verwendeten Natrium-Carboxymethylcellulosen in 0,1 M NaNO₃ + 200 ppm NaN₃.

	$[\eta]$ [cm ³ ·g ⁻¹]	k_H	$c^*_{[\eta]}$ [mg·ml ⁻¹]
Muster A	1618	0,451	1,5
Muster B	1870	0,484	1,3
Muster C	2457	0,493	1,0

Mit Hilfe der ermittelten Staudinger-Indizes ist die Bestimmung der mittleren Molmasse über die Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung für die entsprechenden Proben möglich. Für NaCMC sind verschiedene $[\eta]$ - M -Beziehungen in unterschiedlichen Salzlösungen bekannt.

Tabelle 8 Koeffizienten K_η und Exponenten a der $[\eta]$ - M -Beziehung für verschiedene NaCMC in wässrigen Lösungen unterschiedlichen Salzgehalts bei 25 °C.

Durchschnittlicher Substitutionsgrad DS	Lösungsmittel	$K_\eta \cdot 10^3$	a	Literatur
1,1	0,005 M NaCl	7,2	0,95	[75]
1,1	0,01 M NaCl	8,1	0,92	[75]
1,0	0,01 M NaCl	14,3	0,90	[76]
1,1	0,05 M NaCl	19,0	0,82	[75]
1,1	0,2 M NaCl	43,0	0,74	[75]
0,62-0,74	0,1 M NaCl	12,3	0,91	[77]
0,9	0,1 M NaNO ₃	10,9	0,89	[76]
1,1	0,1 M NaNO ₃	11,1	0,87	[76]
1,4	0,1 M NaNO ₃	10,1	0,87	[76]

Wie Tabelle 8 zu entnehmen ist, nimmt der Wert des Exponenten a mit steigender Salzkonzentration ab, d.h. der Anstieg des Volumenbedarfs eines Polyelektrolyts mit steigender Molmasse wird mit zunehmendem Gehalt an Gegenionen abgeschwächt. Erklärt werden kann dieses Phänomen mit der ansteigenden Abschirmung gleichnamiger Ladungen entlang der Polymerkette. Hierdurch werden die entsprechenden Coulombschen Abstoßungskräfte abgeschwächt und die Polymerstruktur wird kompakter.

Für die drei untersuchten NaCMC-Proben ergab sich aus den Staudinger-Indizes und den entsprechenden $[\eta]$ - M -Beziehungen aus Tabelle 8 folgende mittlere Molmassen.

Tabelle 9 Übersicht der mittels Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung bestimmten mittlere Molmassen der untersuchten Natrium-Carboxymethylcellulosen in 0,1 M NaNO₃ +200 ppm NaN₃.

	$[\eta]$ [ml/g]	a	$K_{\eta} \cdot 10^3$	$M_{[\eta]}$ [g/mol]
Muster A	1618	0,91	12,3	$4,25 \cdot 10^5$
Muster B	1870	0,89	10,9	$6,15 \cdot 10^5$
Muster C	2457	0,83	11,1	$1,33 \cdot 10^6$

Neben der Ermittlung der mittleren Molmassen über die Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung wurden die Proben mit Hilfe der Vielwinkellaserlichtstreuung untersucht. Eine Zusammenstellung der Daten, die aus den SEC/MALLS/DRI-Messungen erhalten wurden, ist in Tabelle 10 gegeben. Diese Übersicht wurde durch die Berechnung der kritischen Konzentration aus Lichtstreuendaten c_{LS}^* ergänzt.

Tabelle 10 Übersicht der SEC/MALLS/DRI-Daten der untersuchten Natrium-Carboxymethylcellulosen in 0,1 M NaNO₃ +200 ppm NaN₃.

	M_w [g/mol]	R_G [nm]	$c_{[LS]}^*$ [mg·m ⁻¹]
Muster A	$5,86 \cdot 10^5$	95	0,27
Muster B	$8,00 \cdot 10^5$	119	0,19
Muster C	$1,33 \cdot 10^6$	131	0,23

4.2 Rheologische Untersuchungen

4.2.1 Rheo-mechanische Untersuchungen der Natrium-Hyaluronate

4.2.1.1 Stationäres Scherfließen

Die in dieser Arbeit verwendeten Polymere wurden in Bezug auf ihre viskosen Eigenschaften in Lösungen einer vollständigen Charakterisierung unterzogen. Hierbei wurde zum einen der Einfluss der Konzentration und zum anderen der unterschiedlicher Molmassen auf das Fließverhalten untersucht.

In Abbildung 26 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Scherviskosität einer der untersuchten Natrium-Hyaluronate (HA1 $M_w = 1,5 \cdot 10^6$ g/mol) in physiologischer Pufferlösung dargestellt. Durch die Erhöhung der Konzentration steigt bei konstanter Molmasse die Viskosität um mehrere Dekaden an. Neben dem Newtonschen Fließbereich ist bei allen untersuchten Konzentrationen ein schergeschwindigkeitsabhängiger Viskositätsbereich detektierbar. In diesem Bereich, der ab der sog. kritischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$ beginnt, kommt es zu einer kontinuierlichen Abnahme der Viskosität. Der Wert der kritischen Schergeschwindigkeit, dessen Reziprokwert der längsten Relaxationszeit λ_0 der Polymerknäule in Lösung entspricht, nimmt hierbei mit steigender Konzentration ab. Die Natrium-Hyaluronat-Lösung mit der höchsten Konzentration (13,2 mg/ml) weist im nicht-Newtonschen Fließbereich ein abweichendes Verhalten zu den übrigen Proben auf. Im Bereich von 10 s^{-1} ist bei dieser Verdünnung ein leichtes Abknicken in der Viskositätskurve zu erkennen. Dieses Verhalten kann im Bereich hoher Konzentrationen und hoher Schergeschwindigkeiten mit dem Auftreten von Fließanomalien erklärt werden^[56]. Hierbei kommt es zu einer Abweichung vom idealen laminaren Flussprofil und es treten Verwirbelungen innerhalb der Probe auf. Dadurch kann es unter anderem zum Spaltaustritt des Fluids aus der Messgeometrie kommen und der Viskositätsabfall bei hohen Schergeschwindigkeiten ist ausgeprägter als bei sich ideal verhaltenden Proben.

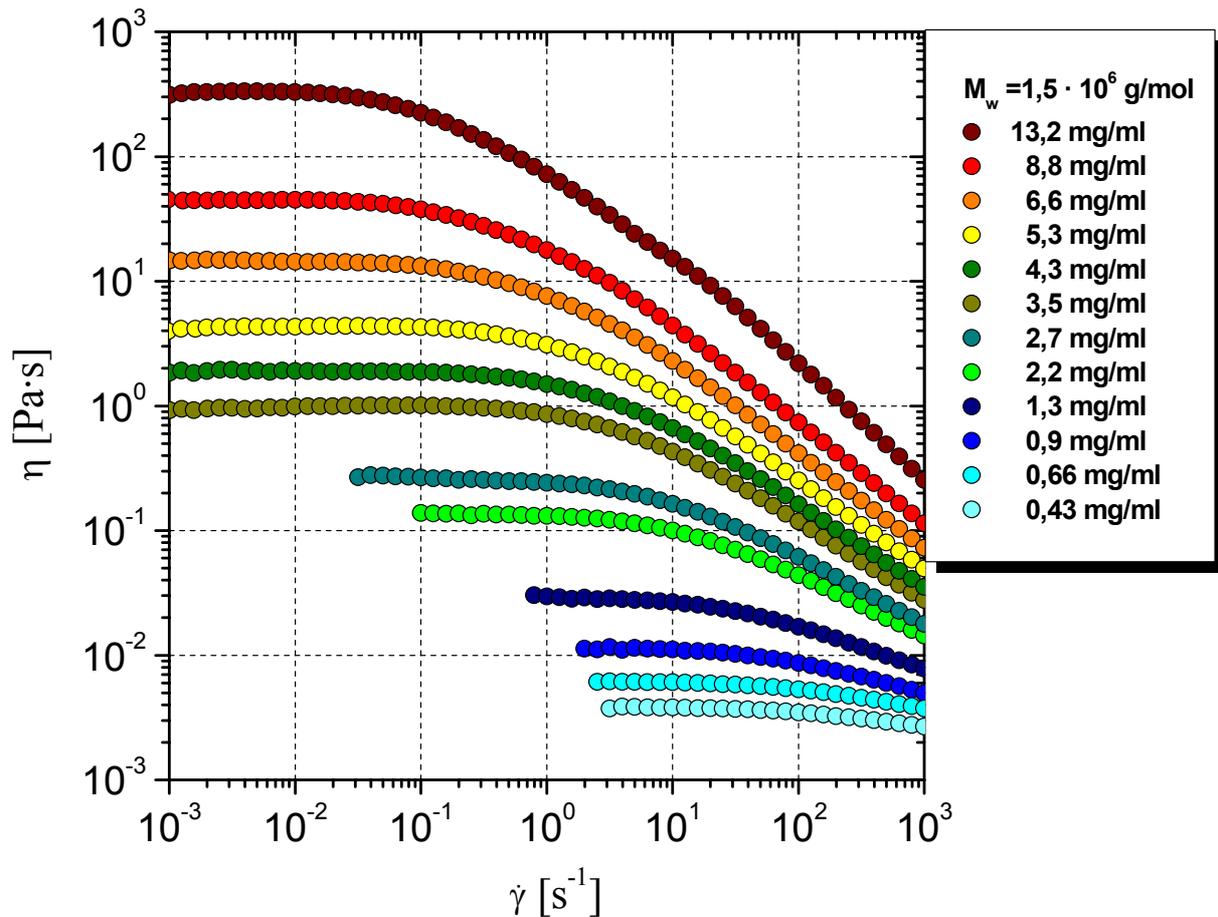


Abbildung 26 Einfluss der Konzentration auf die Scherviskositäten η für Natrium-Hyaluronat in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl.

Der beobachtete Viskositätsverlauf kann für mäßig konzentrierte Netzwerklösungen mit Hilfe des von Graessley entwickelten Entanglement-Konzeptes beschrieben werden^[78]. Demzufolge wird die Viskosität einer Lösung hauptsächlich durch das Auftreten von Verschlaufungen der Polymerketten untereinander bestimmt. Hierbei gilt, dass mit steigender Verschlaufungsdichte auch die Viskosität ansteigt.

Bei kleinen Schergeschwindigkeiten kommt es zu einem Lösen der Verhakungen zwischen den Makromolekülen, die aber sofort an gleicher oder anderer Stelle durch Relaxationsvorgänge zurückgebildet werden, so dass die mittlere Gesamtzahl der Verschlaufungen und damit die Viskosität der Lösung konstant bleibt. Wenn die Schergeschwindigkeit einen kritischen Wert überschreitet, der größer ist als der Reziprokwert der längsten Relaxationszeit λ_0 der Polymere, können die durch den Scherkräfteintrag gelösten Verschlaufungen nicht mehr vollständig zurückgebildet werden und es kommt zu

einer Abnahme der Verschlaufungsdichte. Dies äußert sich in einer Viskositätsabnahme, wie es in Abbildung 26 zu sehen ist.

Die mit steigender Konzentration zu beobachtende Verschiebung der kritischen Schergeschwindigkeit zu kleineren Werten und die daraus resultierende Zunahme der Relaxationszeiten sind durch den zunehmenden Aufbau eines Verhakungsnetzwerkes in Lösung zu erklären, wodurch die Polymerketten in ihren Relaxationsfreiheitsgraden eingeschränkt werden.

Darüber hinaus nimmt der Betrag der Steigung der Fließkurve im pseudoplastischen Bereich n mit zunehmender Konzentration zu und nähert sich bei hohen Konzentrationen dem von Graessley für Polymerschmelzen und konzentrierte Lösungen theoretisch abgeleiteten Grenzwert von 0,82 an^[79, 80].

Der Einfluss der Molmasse auf das viskose Eigenschaftsprofil von Natrium-Hyaluronat in physiologischem Puffer ist in Abbildung 27 für eine konstante Einwaagekonzentration von 8,8 mg/ml dargestellt. Aus dieser Betrachtung resultiert ein qualitativ ähnlicher Verlauf wie bei der Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit. Mit steigender Molmasse ist eine Erhöhung der Viskosität zu beobachten. Der Übergang in einen nicht-Newtonschen Fließbereich ab einer kritischen Schergeschwindigkeit ist allerdings erst ab einer Molmasse von $3,9 \cdot 10^5$ g/mol eindeutig zu erkennen. Proben mit einer geringeren Molmasse verhalten sich über den gesamten Messbereich nahezu Newtonsch. Bei den pseudoplastischen Viskositätsverläufen nimmt die kritische Schergeschwindigkeit mit steigender Molmasse ab. Zu erklären ist dieses Phänomen mit der zunehmenden Volumenbeanspruchung der Polymerknäule mit steigender Molmasse. Durch eine gleichzeitige Erhöhung der Verschlaufungsdichte bei gleich bleibender Konzentration werden die einzelnen Knäule in ihrem Relaxationsverhalten gehemmt und es kommt zu einem Anstieg der längsten Relaxationszeit λ_0 und damit zu einer Abnahme der kritischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$. Des Weiteren ist bei diesen Lösungen ein Zusammenlaufen der Viskositätskurven bei hohen Scherraten zu beobachten. Zu erklären ist dieses Verhalten mit der Unabhängigkeit der Viskosität von der Molmasse bei hohen Schergeschwindigkeiten. In diesem Bereich, in dem die Polymerknäule nahezu vollständig entschlauft sind, wird die Viskosität ausschließlich durch die Segmentdichte der Polymere bestimmt. Da diese Dichte bei konstanten Einwaagen ebenfalls gleich bleibt, ist somit auch eine identische Viskosität der entsprechenden Lösungen im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten zu erreichen.

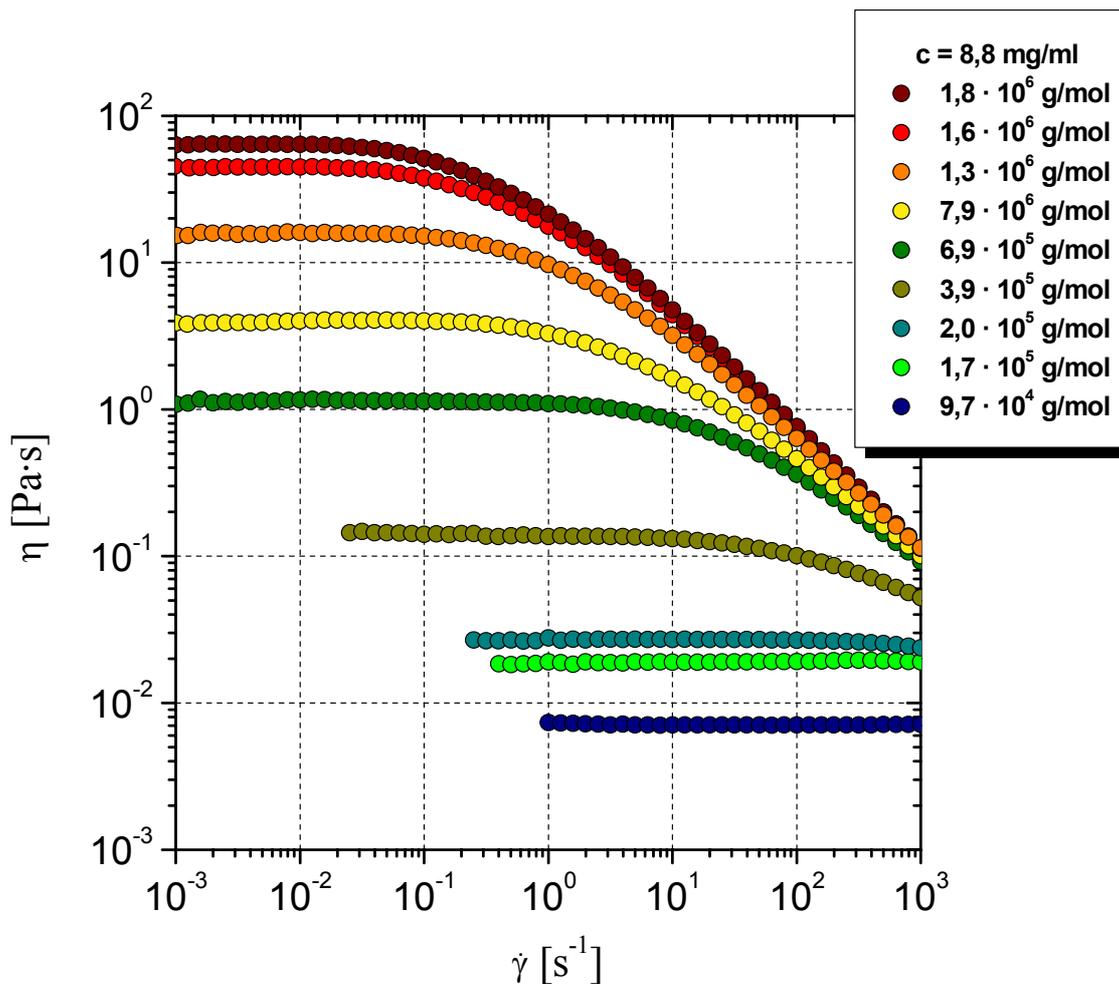


Abbildung 27 Einfluss der Molmasse auf die Scherviskositäten $\dot{\gamma}$ für Natrium-Hyaluronat in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl.

4.2.1.2 Struktur Eigenschafts-Beziehungen des Scherfließens

Für den Lösungsbereich der mäßig konzentrierten Lösungen kann das Fließverhalten in Form der Scherviskosität η mit einer Reihe von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen quantitativ erfasst werden. Als variabler Eigenschaftsparameter wird neben der Konzentration c in diesem Lösungsbereich der Staudinger-Index $[\eta]$ verwendet, der den Lösungsmiteleinfluss beinhaltet. Eine Umrechnung des Staudinger Index in die Molmasse ist mit Hilfe der Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung (Gleichung 8) möglich.

4.2.1.2.1 η_0 - $[\eta]$ -c-Beziehung

Nach einem Ansatz von Simha^[81] kann die Ruhescherviskosität als Funktion des Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ dargestellt werden. Der hieraus resultierende Kurvenverlauf

kann durch einen allgemeinen Virialansatz beschrieben werden, in dem alle Glieder mit einem Exponenten größer als zwei in einen Term zusammengefasst werden^[82].

$$\eta_{sp} = B_1 \cdot (c \cdot [\eta]) + B_2 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + B_n \cdot (c \cdot [\eta])^n \quad (123)$$

Bei Gleichung 123 handelt es sich um eine erweiterte Form des Huggins-Virialansatzes^[83] zur Bestimmung des Staudinger-Index. Die Konstanten der ersten beiden Glieder können demnach als $B_1 = 1$ und $B_2 = k_H$ beschrieben werden, wodurch folgende Gleichung erhalten wird

$$\eta_{sp} = (c \cdot [\eta]) + k_H \cdot (c \cdot [\eta])^2 + B_n \cdot (c \cdot [\eta])^n \quad (124)$$

Die Abhängigkeit der Ruhescherviskosität η_0 vom Überlappungsparameter ergibt sich gemäß Gleichung 2

$$\eta_0 = \eta_s \cdot (c \cdot [\eta] + k_H \cdot (c \cdot [\eta])^2 + B_n \cdot (c \cdot [\eta])^n + 1) \quad (125)$$

Für die Beschreibung der spezifischen bzw. Ruhescherviskosität werden somit neben der Huggins-Konstante k_H und des Staudinger-Index $[\eta]$, die Konstanten B_n sowie der Exponent n benötigt. Während die Größen k_H und $[\eta]$ durch viskosimetrische Messungen zugänglich sind, können die Werte von B_n und n durch lineare Regression des Kurvenverlaufs bei hohen Überlappungsparametern erhalten werden.

Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit des Exponenten n konnte durch empirische Untersuchungen an knäuelförmig gelösten Makromolekülen erbracht werden. Hiernach kann dieser Exponent n mit dem Exponenten a der $[\eta]$ - M -Beziehung über

$$n = \frac{3,4}{a} \quad (126)$$

korreliert werden und stellt somit ein Maß für die Lösungsmittelgüte dar.

Die Abhängigkeit der spezifischen Viskosität η_{sp} vom Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$ für die untersuchten Natrium-Hyaluronate in einer physiologischen Phosphatpuffer-Lösung ist in Abbildung 28 dargestellt. Auffällig hierbei ist, dass sich die spezifische Viskosität nicht mit einer einzigen Ausgleichskurve als Funktion des Überlappungsparameters darstellen lässt. Die Viskositäten der Lösungen mit den drei höchsten Molmassen zeigen insbesondere im Bereich

hoher Überlappungsparameter einen abweichenden Verlauf von den Lösungen niedriger Molmassen. Das bedeutet, dass sich das Lösungsverhalten von Natrium-Hyaluronat in dem gewählten Lösungsmittel mit der Molmasse ändert und sich andere Polymer-Solvent- bzw. Polymer-Polymer-Wechselwirkungen ausbilden, die zu einem unterschiedlichen Quellverhalten führen. Dieses Verhalten wird durch die Ergebnisse der viskosimetrischen Untersuchungen bestätigt. Vergleicht man die erhaltenen Werte der Huggins-Konstanten, die ein Maß für die Lösungsmittelgüte darstellen und für ein Polymer-Lösungsmittelsystem konstant sein sollten^[1], ist zu erkennen, dass auch hier eine Abhängigkeit von der Molmasse vorliegt. Die Hyaluronate mit den drei höchsten Molmassen, weisen in etwa einen gleichen Wert für k_H von etwa 0,44 auf (siehe Tabelle 4). Als nächstes folgen die Proben mit den mittleren Molmassen. Hier beträgt k_H im Mittel noch 0,410. Bei den Hyaluronaten mit kleinen Molmassen nimmt k_H nur noch einen Wert von 0,35 an. Zusammenfassend lässt sich demnach sagen, dass der gewählte isotonische Phosphatpuffer, für Hyaluronsäuren hoher Molmassen ein thermodynamisch besseres Lösungsmittel darstellt als für solche mit kleineren Molmassen.

Insgesamt lassen sich auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen zwei unterschiedliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die spezifische bzw. Nullscherviskosität aufstellen. Die erhaltenen Beziehungen, die sich aus den Kurvenverläufen gemäß den Gleichungen 105 und 106 ergeben, lauten für Hyaluronsäuren in einem Molmassenbereich zwischen $1,5 \cdot 10^6$ und $1,8 \cdot 10^6$ g/mol:

$$\eta_{sp} = (c \cdot [\eta]) + 0,440 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 5,37 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{4,29} \quad (127)$$

$$\eta_0 = \eta_s \cdot (c \cdot [\eta] + 0,440 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 5,37 \cdot 10^{-2} (c \cdot [\eta])^{4,29} + 1) \quad (128)$$

bzw. für Hyaluronsäuren mit Molmassen kleiner als $1,5 \cdot 10^6$ g/mol:

$$\eta_{sp} = (c \cdot [\eta]) + 0,420 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 1,07 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{4,45} \quad (129)$$

$$\eta_0 = \eta_s \cdot (c \cdot [\eta] + 0,420 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 1,07 \cdot 10^{-2} (c \cdot [\eta])^{4,45} + 1) \quad (130)$$

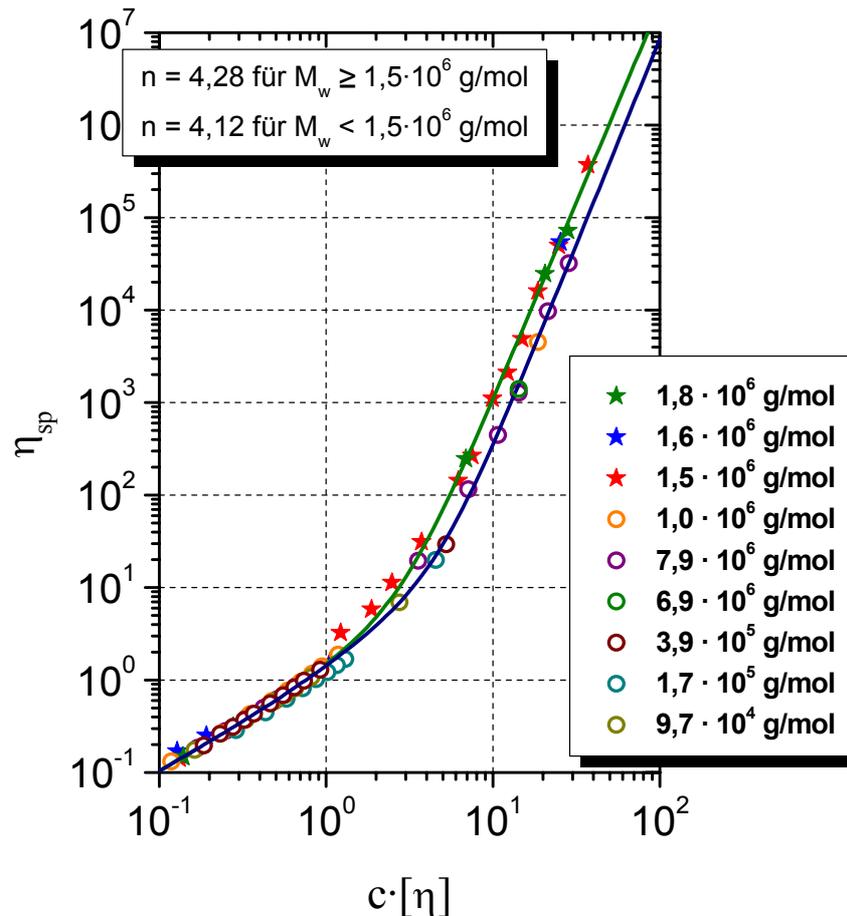


Abbildung 28 Spezifische Viskosität η_{sp} als Funktion des Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ für verschiedene Konzentrationen und Molmassen verschiedener Natrium-Hyaluronate in physiologischem Phosphatpuffer bei 25 °C.

Berechnet man den Formfaktor a mittels Gleichung 126 aus den Exponenten n aus Abbildung 28, so ergibt sich hieraus für hohe Molmassen ein Wert von $a = 0,79$ und für Molmassen unter $1,5 \cdot 10^6$ g/mol von $a = 0,82$. Bestimmt man in Abbildung 23 den Formfaktor a ausschließlich durch lineare Regression der vier kleinsten Molmassen, erhält man ebenfalls einen Wert von 0,82, woraus folgt, dass auch die Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung das abweichende viskose Verhalten von Natrium-Hyaluronat-Lösungen kleiner Molmassen bestätigen würde. Da aber eine lineare Regression aus nur vier unterschiedlichen Werten für die mittlere Molmasse möglicherweise zu fehlerbehaftet ist, müsste zur genaueren Überprüfung eine höhere Anzahl an Proben mit kleiner Molmasse untersucht werden. Bei der Untersuchung von abgebauten Hyaluronat-Proben in ungepufferten 0,2 M NaCl-Lösung haben Bothner *et al.* ebenfalls zwei unterschiedliche $[\eta]$ - M -Beziehungen in Abhängigkeit von der Molmasse aufgestellt. Für Molmassen unter $1,0 \cdot 10^6$ g/mol wurden $a = 0,779$ und $K_\eta = 3,46 \cdot 10^{-5}$ bestimmt und bei höheren Molmassen mit $a = 0,601$ und $K_\eta = 3,97 \cdot 10^{-4}$ ^[84].

4.2.1.2.2 λ_0 - $[\eta]$ - c -Beziehung

Die Abhängigkeit der Relaxationszeiten einer Polymerlösung von den molekularen Parametern wurde für verdünnte Lösungen schon von Rouse^[85] und Ferry^[86] aufgezeigt. Dabei interessiert vor allem die längste Relaxationszeit λ_0 , da diese als die reziproke kritische Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit.}$ angenommen wird und den Übergang vom Ruhescherviskositätsbereich zum strukturviskosen Fließen kennzeichnet. Sowohl verdünnte als auch konzentrierte Lösungen sind dabei direkt von der Molmasse abhängig^[87, 88]. Der Lösungsmiteleinfluss kann durch eine Modifikation des Rousemodells über den Staudinger-Index berücksichtigt werden^[89, 90].

$$\lambda_0 = K_\lambda \cdot c^{-(1+1/a)} \left((c \cdot [\eta])^2 + k_H \cdot (c \cdot [\eta])^3 + B_n \cdot (c \cdot [\eta])^{n+1} \right) \quad (131)$$

Durch die Auftragung von $\lambda_0 \cdot c^{-(1+1/a)}$ gegen den Überlappungsparameter $[\eta]$ kann demnach eine Mastercurve erhalten werden, die aber häufig nur den dritten Term von Gleichung 131 darstellen kann, da der nicht-Newtonsche Bereich in größerer Verdünnung meist nicht zugänglich ist. Die unbekannte Konstante K_λ kann aber auch durch lineare Regression nur des dritten Terms erhalten werden, da die Konstanten a , n , B_n und k_H schon aus der η_0 - $[\eta]$ - c und Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung bekannt sind. Die Auftragung von $\lambda_0 \cdot c^{-(1+1/a)}$ gegen den Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$ ist für die untersuchten Natrium-Hyaluronat-Lösungen in Abbildung 29 dargestellt. Auch in diesem Fall ist wieder ein Unterschied zwischen Lösungen von Hyaluronaten mit hoher Molmasse und solchen mit kleineren Molmassen zu erkennen. Daher sind ebenfalls zwei λ_0 - $[\eta]$ - c -Beziehungen nötig um die längste Relaxationszeit in Abhängigkeit vom Überlappungsparameter beschreiben zu können.

Die entsprechende λ_0 - $[\eta]$ - c -Beziehung für Molmassen kleiner $1,5 \cdot 10^6$ g/mol lautet:

$$\lambda_0 = 3,22 \cdot 10^{-11} \cdot c^{-(1+1/0,76)} \left((c \cdot [\eta])^2 + 0,42 \cdot (c \cdot [\eta])^3 + 1,07 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{3,96} \right) \quad (132)$$

Für Molmassen größer gleich $1,5 \cdot 10^6$ g/mol gilt:

$$\lambda_0 = 8,41 \cdot 10^{-11} \cdot c^{-(1+1/0,79)} \left((c \cdot [\eta])^2 + 0,440 \cdot (c \cdot [\eta])^3 + 5,37 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{3,97} \right) \quad (133)$$

Auch in diesem Fall ist durch Ersetzen des Staudinger-Index nach der Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung eine direkte Korrelation mit der Molmasse möglich.

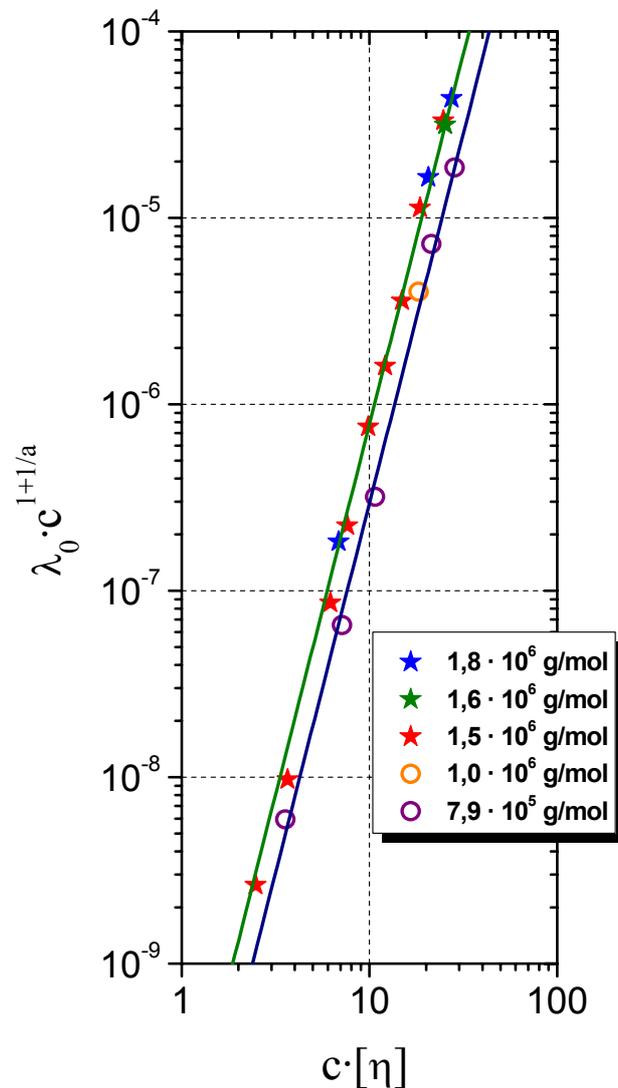


Abbildung 29 Produkt aus der längsten Relaxationszeit λ_0 und $c^{1+1/a}$ als Funktion des Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ für Natrium-Hyaluronat in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl.

4.2.1.2.3 n- $[\eta]$ c-Beziehung

Ein weiterer Parameter zur Beschreibung der Pseudoplastizität ist die Viskositätskurvensteigung im schergeschwindigkeitsabhängigen Viskositätsbereich der Fließkurve. Für konzentrierte Polymerlösungen und Schmelzen wurde von Graessley eine

theoretische Steigung von $-0,82$ postuliert^[79, 80], was durch experimentelle Ergebnisse für diese Lösungszustände bestätigt werden konnte^[91].

Im Gegensatz dazu sind die Kurvensteigungen im Bereich der mäßig konzentrierten Lösung häufig flacher und weisen eine Abhängigkeit von Konzentration und Molmasse auf.

In Abbildung 30 sind die Viskositätskurvensteigungen für Natrium-Hyaluronat-Lösungen als Funktion des Überlappungsparameters dargestellt. Auch bei dieser Auftragung ergeben sich für hohe und niedrige Molmassen zwei unterschiedliche Kurvenverläufe.

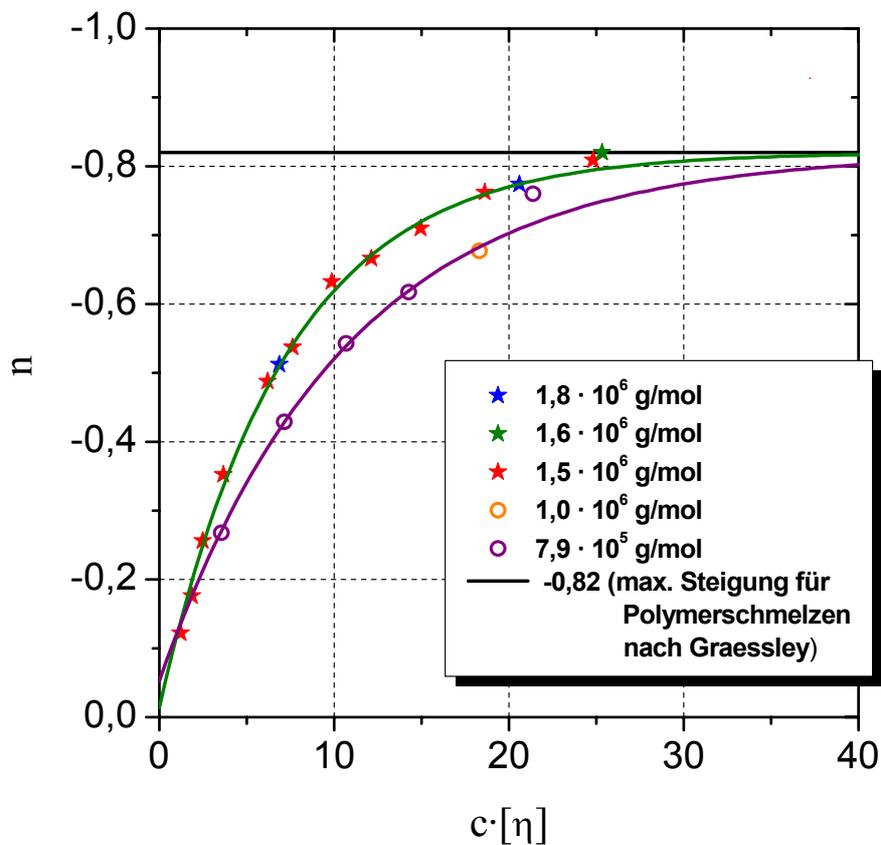


Abbildung 30 Fließkurvensteigung n als Funktion des Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ für Natrium-Hyaluronat in $0,01 \text{ M}$ Phosphatpuffer + $0,138 \text{ M}$ NaCl + $0,002 \text{ M}$ KCl.

Die Viskositätskurvensteigung n kann, wie Abbildung 30 zu entnehmen ist, als Exponentialfunktion des Überlappungsparameters dargestellt werden^[89]:

$$n = -0,818 + k_{n1} \cdot 10^{k_{n2} \cdot c \cdot [\eta]} \quad (134)$$

Die Bestimmung der Konstanten k_{n1} und k_{n2} erfolgte mit Hilfe einer linearen Regression entsprechend der Gleichung

$$\log(n+0,818) = \log k_{n1} + k_{n2} \cdot c \cdot [\eta] \quad (135)$$

durch die Auftragung der Viskositätskurvensteigung $n + 0,82$ gegen den Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$. Für die untersuchten Natrium-Hyaluronat-Lösungen ist dies in Abbildung 31 wiedergegeben.

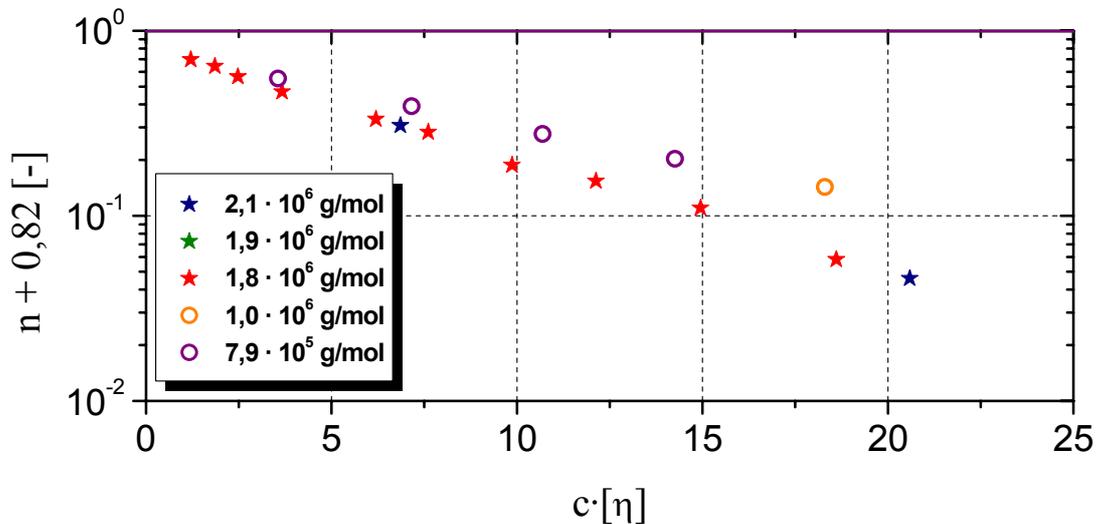


Abbildung 31 Fließkurvensteigung ($n + 0,818$) als Funktion des Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ für Natrium-Hyaluronat in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl.

Nach Gleichung 134 ergibt sich für Hyaluronat-Lösungen hoher Molmassen folgende Struktur-Eigenschafts-Beziehung für die Steigung n im nicht-Newtonschen Fließbereich

$$n = -0,82 + 0,806 \cdot 10^{-0,0604 \cdot c \cdot [\eta]} \quad (136)$$

Für Lösung mit Molmassen $< 1,5 \cdot 10^6$ g/mol folgt entsprechend

$$n = -0,82 + 0,767 \cdot 10^{-0,0408 \cdot c \cdot [\eta]} \quad (137)$$

Die bisher aufgeführten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bieten die Möglichkeit die Materialfunktionen des viskosen Fließens (Ruhescherviskosität η_0 , kritische

Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$ bzw. längste Relaxationszeit λ_0 und Viskositätskurvensteigung n im pseudoplastischen Bereich) der Natrium-Hyaluronate in Abhängigkeit des Staudinger-Indizes und der Konzentration zu beschreiben und vorherzusagen.

Durch die Kenntnis dieser Materialfunktionen ist es möglich eine reduzierte Darstellung zu schaffen, die es erlaubt die Fließkurven von verschiedenen Konzentrationen und Molmassen zu einer Mastercurve zusammenzuführen. Diese Art der Darstellung über die reduzierten

Größen von $\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)^{-\frac{0,818}{n}}$ gegen $\dot{\gamma} \cdot \lambda_0$ ist in Abbildung 32 illustriert

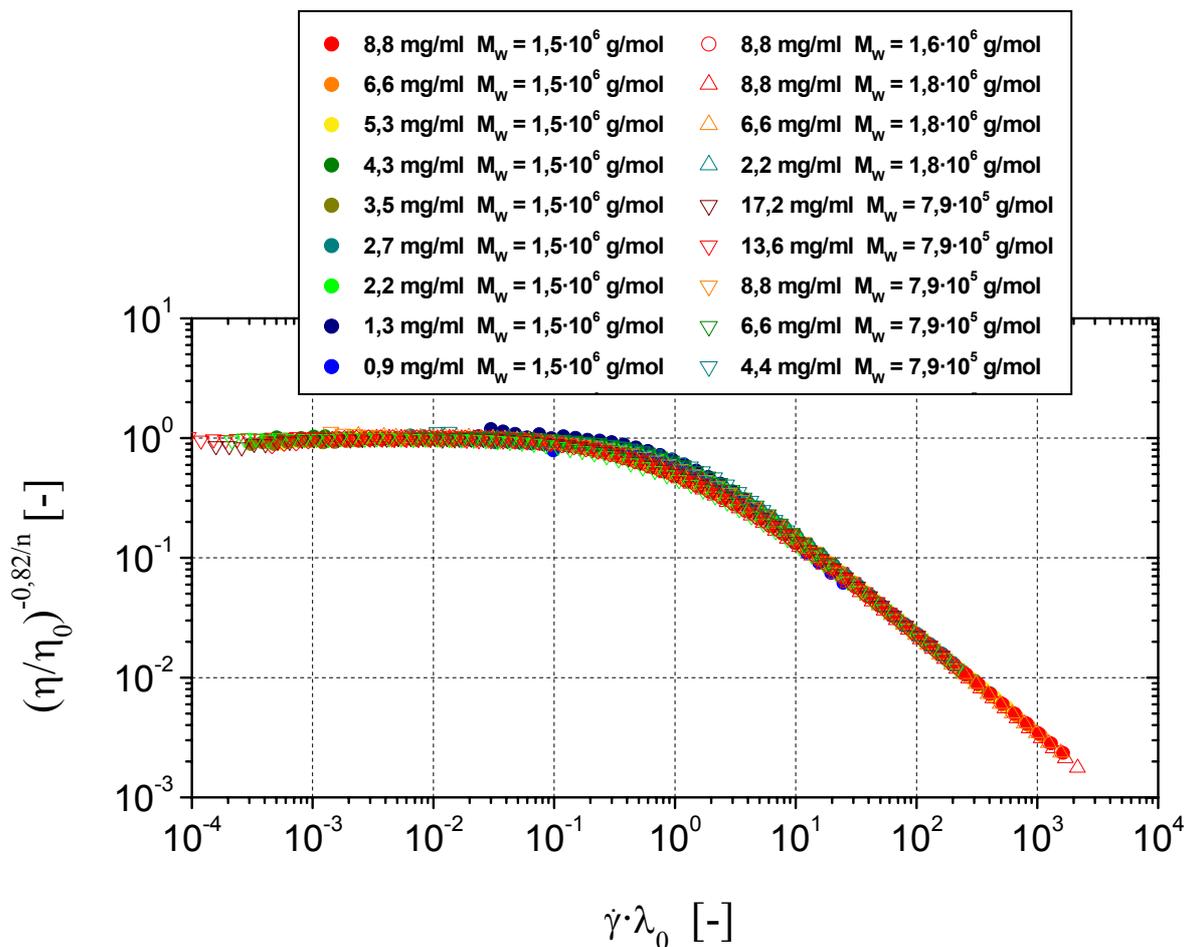


Abbildung 32 Reduzierte Viskosität $(\eta/\eta_0)^{-0,82/n}$ als Funktion der reduzierten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} \lambda_0$ für Natrium-Hyaluronat in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl.

Während im rein Newtonschen- bzw. rein nicht-Newtonschen Fließbereich diese Normierung ausreichend erscheint, weichen im Übergangsbereich, nahe einer reduzierten Schergeschwindigkeit von eins, die Kurven leicht voneinander ab, da die Breite des

Übergangsbereichs variiert. Um diesen Übergangsbereich näher zu beschreiben, kann das modifizierte Carreau-Modell genutzt werden^[92, 93].

$$\eta = \eta_0 \cdot \left[1 + (\dot{\gamma} \cdot \lambda_0)^b \right]^{\frac{n}{b}} \quad (138)$$

Neben den drei Parametern der Ruhescherviskosität η_0 , der längsten Relaxationszeit λ_0 und der Viskositätskurvensteigung im pseudoplastischen Bereich n beinhaltet dieses Modell zusätzlich den so genannten Übergangparameter b , der ein Maß für die Breite des Übergangsbereiches darstellt. Untersuchungen von Gahleitner haben gezeigt, dass die Größe von b unabhängig von der Molmasse und der Konzentration des Polymers ist und ausschließlich durch die Breite der Molmassenverteilung beeinflusst wird^[94].

In Tabelle 11 Zusammenstellung der Übergangparameter b der verwendeten Natrium-Hyaluronate mit ihren gewichtsmittleren Molmassen und Polydispersitäten. sind die Übergangparameter der vier Natrium-Hyaluronate, die durch nicht-lineare Regression der Fließkurven nach dem Carreau-Modell bestimmt wurden, zusammen mit ihren gewichtsmittleren Molmassen aufgelistet.

Tabelle 11 Zusammenstellung der Übergangparameter b der verwendeten Natrium-Hyaluronate mit ihren gewichtsmittleren Molmassen und Polydispersitäten.

	Übergangsparameter b	M_w [g·mol ⁻¹]
HA1	0,86 - 0,99	$1,5 \cdot 10^6$
HA2	0,83 - 0,97	$1,6 \cdot 10^6$
HA3	0,82 - 1,05	$1,8 \cdot 10^6$
HA4	0,82 - 1,07	$0,8 \cdot 10^5$

In Tabelle 12 sind die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Natrium-Hyaluronate in isotonischer 0,01 M Phosphatpuffer-Lösung zusammengefasst. Durch Ersetzen des Staudingerindex nach der Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung ist die direkte Korrelation mit der Molmasse möglich.

Tabelle 12 Übersicht über die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für Natrium-Hyaluronat-Lösungen in isotonischer Phosphatpuffer-Lösung

Natrium-Hyaluronat ($M_w < 1,5 \cdot 10^6$ g/mol) in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl	
$[\eta]$ -M	$[\eta] = 0,048 \cdot M_w^{0,79}$
η_0 -c- $[\eta]$	$\eta_0 = \eta_s \cdot (c \cdot [\eta] + 0,420 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 1,07 \cdot 10^{-2} (c \cdot [\eta])^{4,45} + 1)$
$\tilde{\lambda}_0$ -c- $[\eta]$	$\lambda_0 = 3,22 \cdot 10^{-11} \cdot c^{-(1+1/0,76)} \left((c \cdot [\eta])^2 + 0,42 \cdot (c \cdot [\eta])^3 + 1,07 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{3,96} \right)$
n-c- $[\eta]$	$n = -0,82 + 0,767 \cdot 10^{-0,0408 \cdot c \cdot [\eta]}$
η - η_0 - λ_0 -n- $\dot{\gamma}$	$\eta = \eta_0 \cdot \left[1 + (\dot{\gamma} \cdot \lambda_0)^{0,93} \right]^{\frac{n}{0,93}}$
Natrium-Hyaluronat ($M_w > 1,5 \cdot 10^6$ g/mol) in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl	
$[\eta]$ -M	$[\eta] = 0,048 \cdot M_w^{0,79}$
η_0 -c- $[\eta]$	$\eta_0 = \eta_s \cdot (c \cdot [\eta] + 0,440 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 5,37 \cdot 10^{-2} (c \cdot [\eta])^{4,29} + 1)$
$\tilde{\lambda}_0$ -c- $[\eta]$	$\lambda_0 = 8,41 \cdot 10^{-11} \cdot c^{-(1+1/0,79)} \left((c \cdot [\eta])^2 + 0,440 \cdot (c \cdot [\eta])^3 + 5,37 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{3,97} \right)$
n-c- $[\eta]$	$n = -0,82 + 0,806 \cdot 10^{-0,0604 \cdot c \cdot [\eta]}$
η - η_0 - λ_0 -n- $\dot{\gamma}$	$\eta = \eta_0 \cdot \left[1 + (\dot{\gamma} \cdot \lambda_0)^{0,93} \right]^{\frac{n}{0,93}}$

4.2.1.3 Bestimmung der elastischen Eigenschaftsprofils

Im Gegensatz zu Newtonschen Flüssigkeiten, die im Allgemeinen nur ein rein viskoses Verhalten zeigen, zeichnen sich Polymerlösungen zusätzlich durch elastische Eigenschaften aus. Diese beeinflussen das Verhalten der Fluide unter verschiedenen Beanspruchungsformen auf signifikante Weise und sind für eine vollständige Charakterisierung des Fließverhaltens in Hinblick auf verschiedene Verarbeitungsprozesse von entscheidender Bedeutung, da durch sie die Phänomene des Weissenberg-Effekts^[95], der Strangaufweitung oder der Strömungsumkehr^[55] erklärt werden können. Um die elastischen Eigenschaften von Fluiden aufzuklären, kann man sich des stationären Scherexperimentes bedienen, aus dem die erste Normalspannungsdifferenz N_1 als Materialfunktionen erhalten werden kann.

Abbildung 33 zeigt die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Hyaluronat mit einer mittleren Molmasse von $1,5 \cdot 10^6$ g/mol in physiologischem Phosphatpuffer für verschiedene Konzentration zusammen mit der Schubspannung σ_{21} , die als Maß für die viskosen Eigenschaften der Lösung angesehen werden kann.

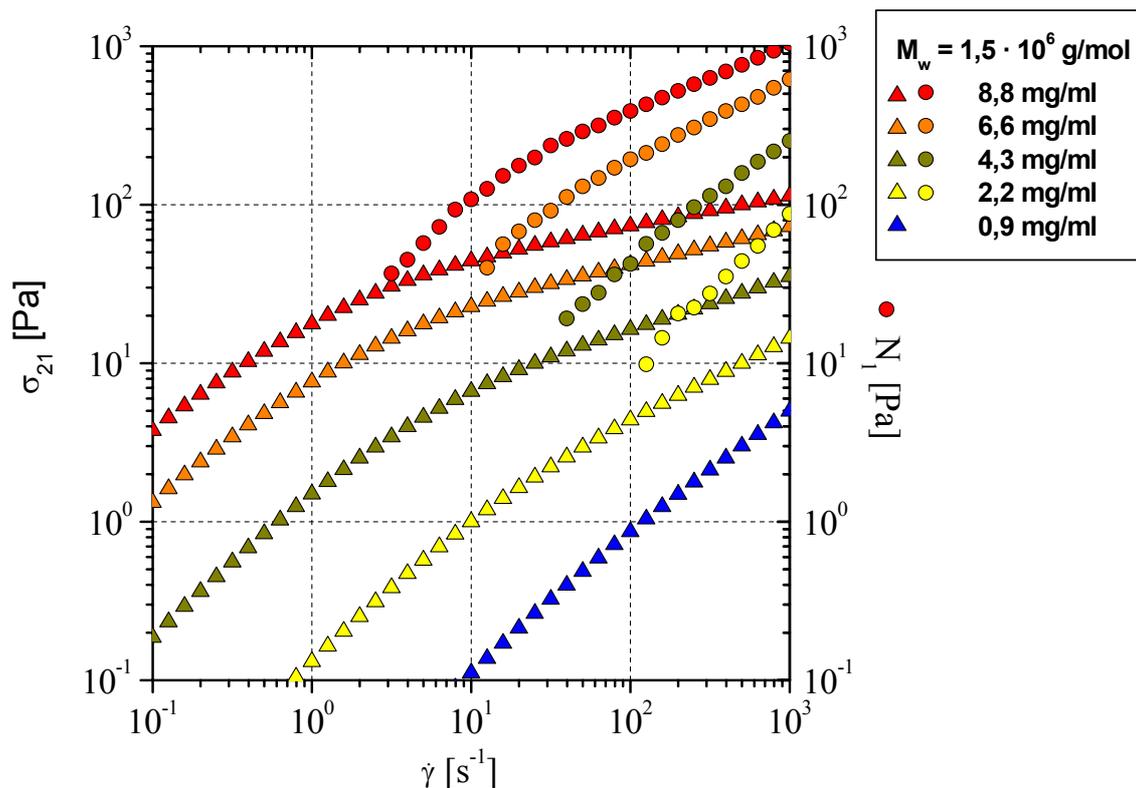


Abbildung 33 Einfluss der Konzentration auf die Schubspannung σ_{21} und die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 für Natrium-Hyaluronat in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

Wie Abbildung 33 zu entnehmen ist, steigt die Schubspannung mit zunehmender Schergeschwindigkeit in der doppelt-logarithmischen Auftragung zunächst mit einer Steigung von eins an, was durch die Proportionalität von Schubspannung und Scherviskosität nach dem Newtonsche Gesetz (Gleichung 16) dem Ruhescherviskositätsbereich dieser Fluide entspricht. Nachdem die kritische Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$ überschritten ist, verringert sich die Steigung der Schubspannung entsprechend der Abnahme der Viskosität im strukturviskosen Bereich der Fließkurve

Die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 konnte bei der Probe mit einer mittleren Molmasse von $1,5 \cdot 10^6$ g/mol nur im Bereich hoher Scherraten und ab Polymerkonzentrationen von 2,2 mg/ml mechanisch detektiert werden. Sie beschreibt den elastischen Anteil der Lösung und wird verursacht durch Polymerknäule, die unter Schereinfluss ihren entropiebegünstigten kugelförmigen Knäuelzustand verlassen und in ein deformiertes Knäuel übergehen. Die Normalspannungskräfte entsprechen somit einer Rückstellkraft, mit der die Polymere versuchen ihre entropiebegünstigte Konformation wieder zu erlangen. Sie wirken senkrecht zum angelegten Scherfeld. Da aber bereits niedrige Scherbeanspruchungen zu einer Deformation der Polymerknäule führen, sind auch bei kleinen Schergeschwindigkeiten elastische Kräfte vorhanden, die jedoch mit Hilfe mechanischer Messungen nicht erfasst werden können. Gleiches gilt ebenfalls für die Erfassung von Normalspannungen bei kleineren Polymerkonzentrationen.

Die mit steigender Konzentration detektierte Zunahme der elastischen Komponente ist durch die mit steigender Konzentration reduzierten Relaxationsmöglichkeiten der Polymerknäule zu erklären. Hierdurch werden die Knäuelzustände stärker deformiert, so dass die Fluide zunehmend elastisch reagiert.

Der Einfluss der Molmasse auf die Materialfunktionen von σ_{21} und N_1 ist exemplarisch in Abbildung 34 für Natrium-Hyaluronat-Lösungen mit einer Konzentration von 8,8 mg/ml als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ dargestellt. Für die Schubspannungen ist ein ähnlicher Verlauf wie bei der Konzentrationsabhängigkeit zu erkennen, allerdings laufen hier die Werte, wie bei den Viskositäten in Abbildung 27 beobachtet, bei hohen Scherraten zusammen.

Dieses Verhalten erklärt sich entsprechend mit der Unabhängigkeit der Schubspannung von der Molmasse bei hohen Schergeschwindigkeiten, wo die Viskosität und somit auch die Schubspannung ausschließlich durch die Segmentdichte der Polymere bestimmt werden. Für die Normalspannungen, die mit steigender Molmasse zunehmen, deutet sich ein solches Zusammenlaufen ebenfalls an, ein möglicher Schnittpunkt läge jedoch außerhalb des erfassten Messbereiches. Für die Hyaluronatlösung mit einer Molmasse von $2,0 \cdot 10^5$ g/mol konnte

einer Polymerkonzentration von 8,8 mg/ml mit rheo-mechanischen Methoden keine 1. Normalspannungsdifferenz detektiert werden.

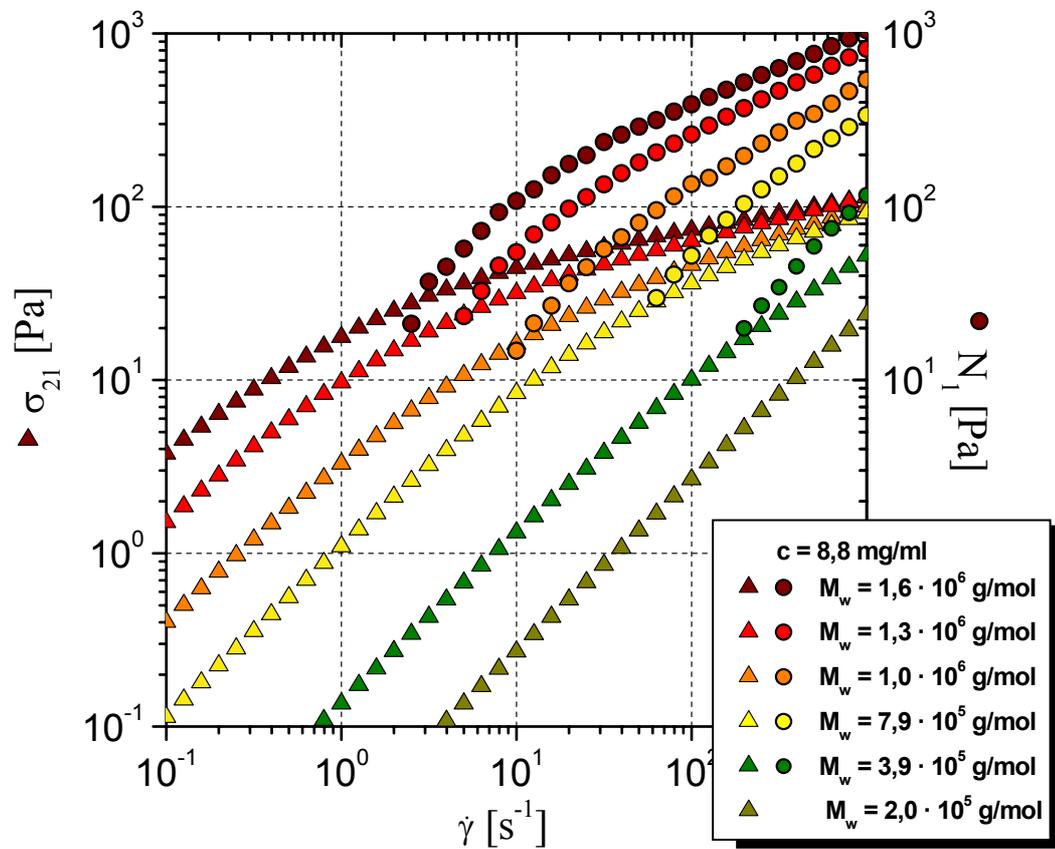


Abbildung 34 Einfluss der Molmasse auf die Schubspannung σ_{21} und die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 für Natrium-Hyaluronat in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

4.2.1.4 Mechanische Schwingungsmessungen

Eine weitere Möglichkeit zur Quantifizierung der visko-elastischen Eigenschaften von Polymerlösungen ist die Durchführung von Oszillationsmessungen. Als Maß für die elastischen Anteile einer Probe kann hierbei der direkt aus dem Experiment ermittelte Speichermodul G' angesehen werden. Der ebenfalls ermittelte Verlustmodul G'' repräsentiert die viskosen Eigenschaften der Lösung (siehe Kapitel 3.4.1.2). Beide Materialfunktionen werden im Oszillationsexperiment nach den Gleichungen 27 und 28 aus den maximalen Amplituden der Schubspannung σ_0 und der Deformation γ_0 sowie der Phasenverschiebung δ berechnet. Abbildung 35 zeigt die Ergebnisse der Oszillationsmessungen für Natrium-Hyaluronat-Lösungen mit konstanter Molmasse und variierender Konzentration.

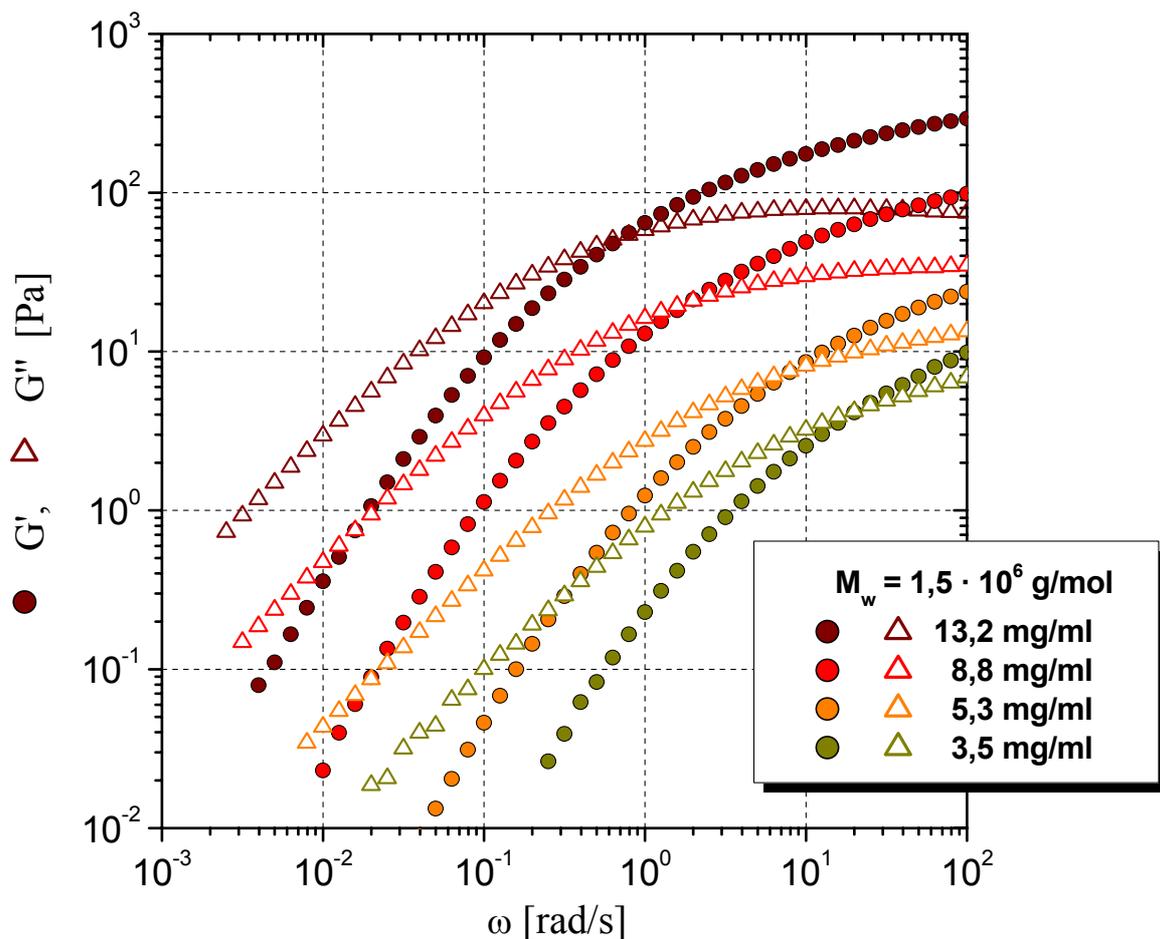


Abbildung 35 Speichermodul G' und Verlustmodul G'' als Funktion der Kreisfrequenz für Natrium-Hyaluronat der Molmasse $1,5 \cdot 10^6$ g/mol in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,13 M NaCl + 0,002 M KCl.

Die Modulverläufe in Abbildung 35 zeigen das typische Verhalten von Polymerlösungen. Im Bereich niedriger Frequenzen weist der Verlustmodul G'' in doppellogarithmischer Auftragung gegen die Kreisfrequenz ω eine Steigung von eins und der Speichermodul G' eine Steigung von zwei auf. Bei derartigen äußeren Belastungen dissipiert stets mehr Energie als vom System gespeichert werden kann, da die Kettensegmente genügend Zeit für Relaxationsbewegungen besitzen. Der Verlustmodul G'' ist daher stets größer als der Speichermodul G' . Mit steigender Kreisfrequenz ω nimmt jedoch die Fähigkeit eines temporären, auf Verschlaufungen basierenden Polymernetzwerks zur Relaxation durch Kettenbewegung ab. Der Speichermodul, als Maß für die Elastizität, nimmt deshalb schneller zu als der Verlustmodul G'' . Der Schnittpunkt beider Module, $G'(\omega) = G''(\omega)$, liegt bei einer Frequenz, deren Reziprokwert die charakteristische Relaxationszeit des Polymers in Lösung darstellt. Wie Abbildung 35 zu entnehmen ist, konnte dieser Schnittpunkt bei allen untersuchten Natrium-Hyaluronat-Proben detektiert werden. Die Änderung der Polymerkonzentration wirkt sich sowohl auf die Lage der Frequenz der Schnittpunkte als auch auf deren absolute Modulwerte aus. Mit steigender Konzentration nimmt auch die Zahl der Polymerverschlaufungen zu, wodurch ein temporäres Netzwerk höherer Festigkeit erhalten wird, was wiederum einen Anstieg des Betrags der Module verursacht. Des Weiteren wird durch die zunehmende Verschlaufungsdichte die Beweglichkeit der Polymersegmente vermindert. Die Relaxationszeit der Polymerketten wird damit verlängert, so dass sich der Schnittpunkt zu niedrigeren Frequenzen verschiebt.

Im Falle einer Gelierung bilden sich permanente Netzpunkte aus, die schon bei kleinen Frequenzen zu einem hohen Speichermodul führen, der über dem Verlustmodul liegt. Eine derart raumübergreifende Vernetzung ist allerdings im vorliegenden Fall nicht zu erkennen.

Abbildung 36 zeigt den Einfluss der Molmasse auf Speicher- und Verlustmodul bei einer konstanten Polymereinwaage von 8,8 mg/ml im Oszillationsexperiment. Der Modulverlauf der einzelnen Proben ähnelt dem Verhalten, das bereits bei der Konzentrationsabhängigkeit beobachtet werden konnte. Der Schnittpunkt aus Speicher- und Verlustmodul verschiebt sich jedoch bei variierender Molmasse auf nahezu gleich bleibendem Niveau entlang der Frequenzachse. In einer homologen Reihe ändert sich bei ansteigender Molmasse und gleich bleibender Konzentration die Gesamtdichte der Polymersegmente nicht. Da dadurch auch die Anzahl der Polymerverschlaufungen konstant bleibt ändern sich auch die Modulwerte an den Schnittpunkten von $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ nicht.

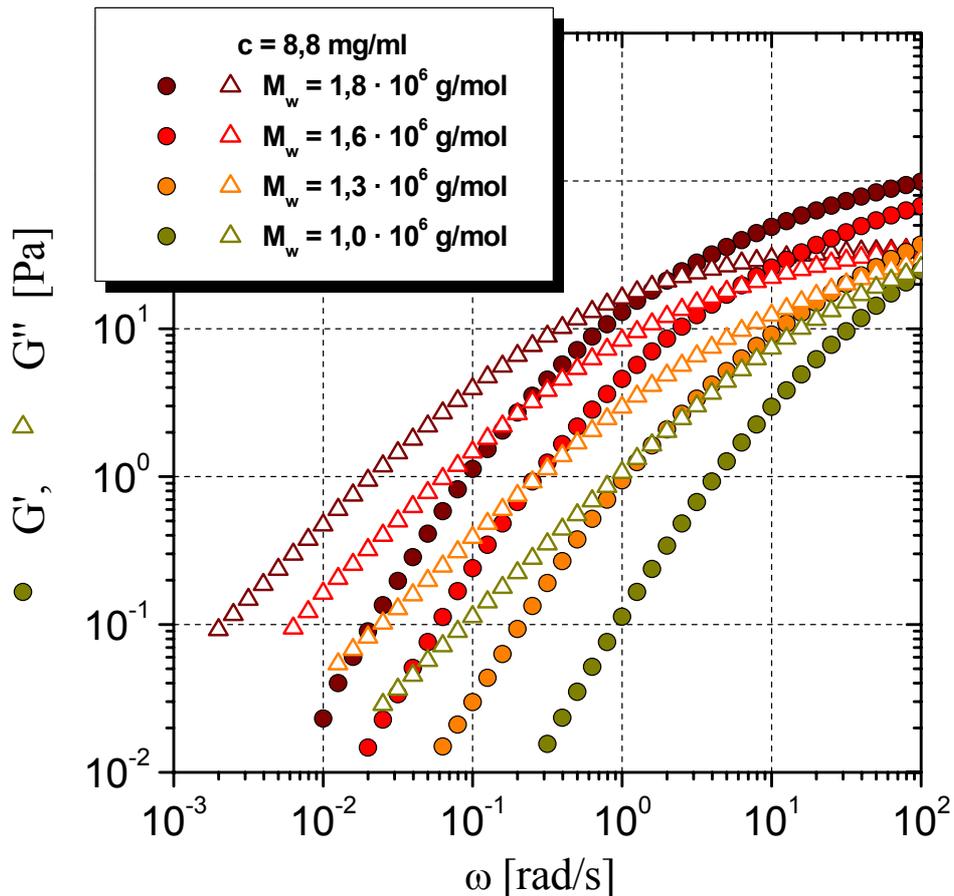


Abbildung 36 Speichermodul G' und Verlustmodul G'' als Funktion der Kreisfrequenz für Natrium-Hyaluronate unterschiedlicher Molmassen in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl

4.2.1.5 Korrelation zwischen stationärem Scherfließen und Oszillation

Wie in Kapitel 3.4.1.3 beschrieben ist der Vergleich von Scher- und Schwingungsmessungen über die Cox-Merz-Regel nach Gleichung 33 möglich^[62]. Hiernach ist der Betrag der komplexen Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ gleich der Scherviskosität η wenn in der entsprechenden Lösung ausschließlich mechanische Wechselwirkungen vorliegen. Die Abbildungen 37 und 38 zeigen den Vergleich von Scher- und Schwingungsmessungen für Natrium-Hyaluronat-Lösungen für unterschiedliche Konzentrationen bzw. verschiedene Molmassen.

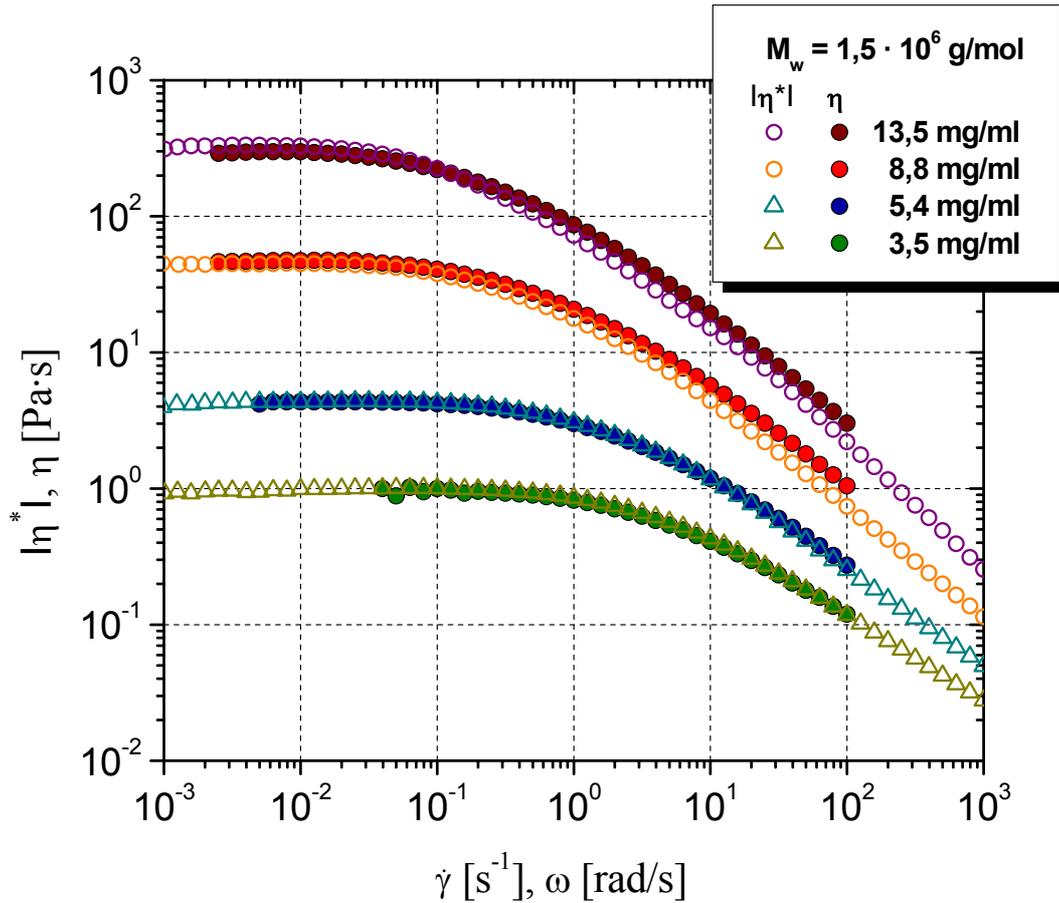


Abbildung 37 Vergleich der komplexen Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ und der Scherviskosität η als Funktion der Kreisfrequenz ω bzw. der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ nach der Cox-Merz-Regel für Natrium-Hyaluronate unterschiedlicher Konzentrationen in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl.

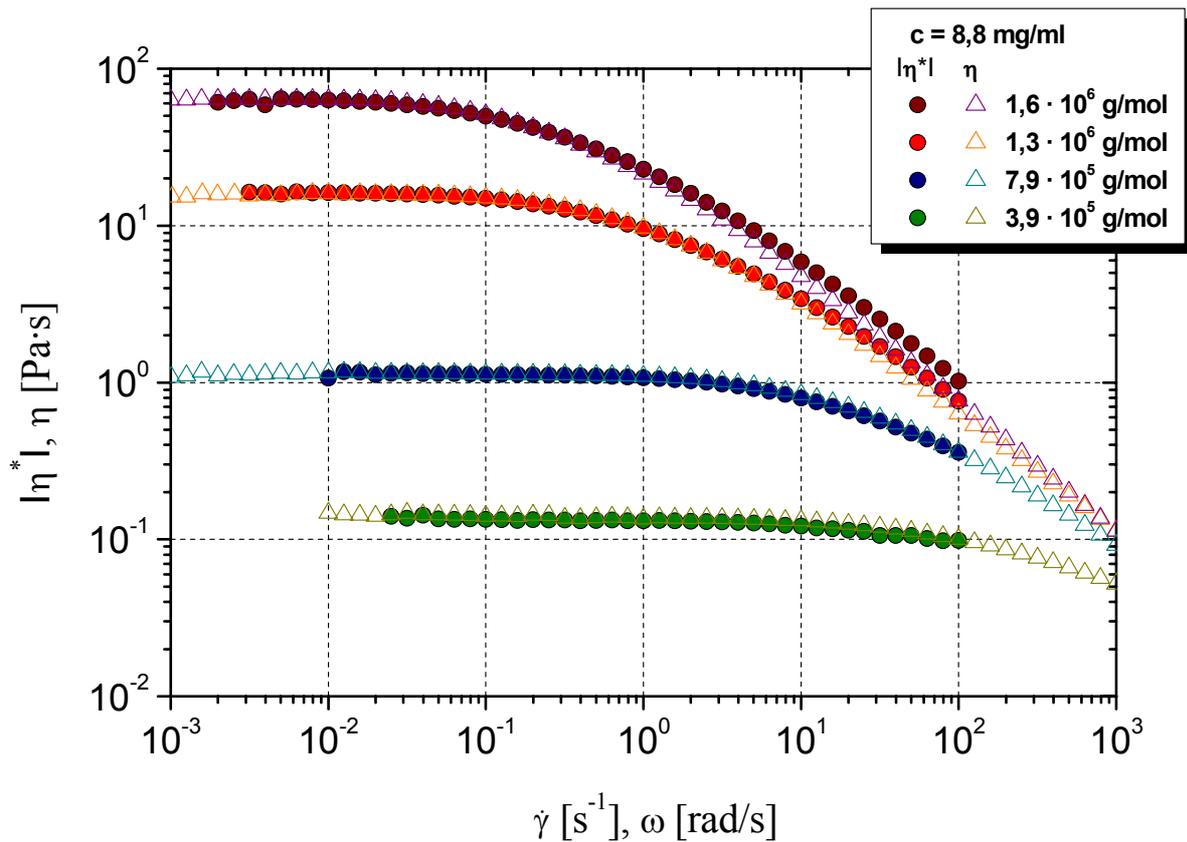


Abbildung 38 Vergleich der komplexen Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ und der Scherviskosität η als Funktion der Kreisfrequenz ω bzw. der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ nach der Cox-Merz-Regel für Natrium-Hyaluronate unterschiedlicher Konzentrationen in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl.

Der Vergleich der verschiedenen rheologischen Beanspruchungsformen zeigt, dass die vermessenen Proben in guter Übereinstimmung mit der Cox-Merz-Regel stehen. Im Newtonschen Fließbereich nehmen die komplexe Schwingungsviskosität η^* und die Scherviskosität η nahezu identische Werte an. Bei hohen Schergeschwindigkeiten ist insbesondere bei höheren Konzentrationen eine stärkere Abnahme der Scherviskosität zu beobachten. Dies ist jedoch möglicherweise auf Substanzverlust bedingt durch Fließanomalien zurückzuführen. Insgesamt lässt sich aber sagen, dass über die Korrelation von Oszillationsmessung und Scherfließen keine Hinweise auf Überstrukturen in den Lösungen ausgemacht werden konnten.

4.2.2 Rheo-mechanische Untersuchungen an Natrium-Carboxymethylcellulosen

4.2.2.1 Stationäres Scherfließen

Wie bei den Natrium-Hyaluronaten wurden auch von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Carboxymethylcellulosen Viskositätskurven aufgenommen. Abbildung 39 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Scherviskosität der NaCMC-Probe mit dem höchsten durchschnittlichen Substitutionsgrad (Muster 1, $M_w = 1,3 \cdot 10^6$ g/mol, DS = 1,1) in einer 0,1 M NaNO_3 -Lösung. Es ist wieder das typische Verhalten nicht-Newtonscher Fluide zu erkennen (vgl. Kapitel 4.2.1.1). Bei allen untersuchten Konzentrationen ist ein Ruhescherviskositätsbereich detektierbar. Semi-scherstabile, raumübergreifende Überstrukturen, die sich im Abfall einer durch die Vernetzung erhöhten Viskosität im Ruhescherviskositätsbereich äußern, sind nicht zu erkennen.

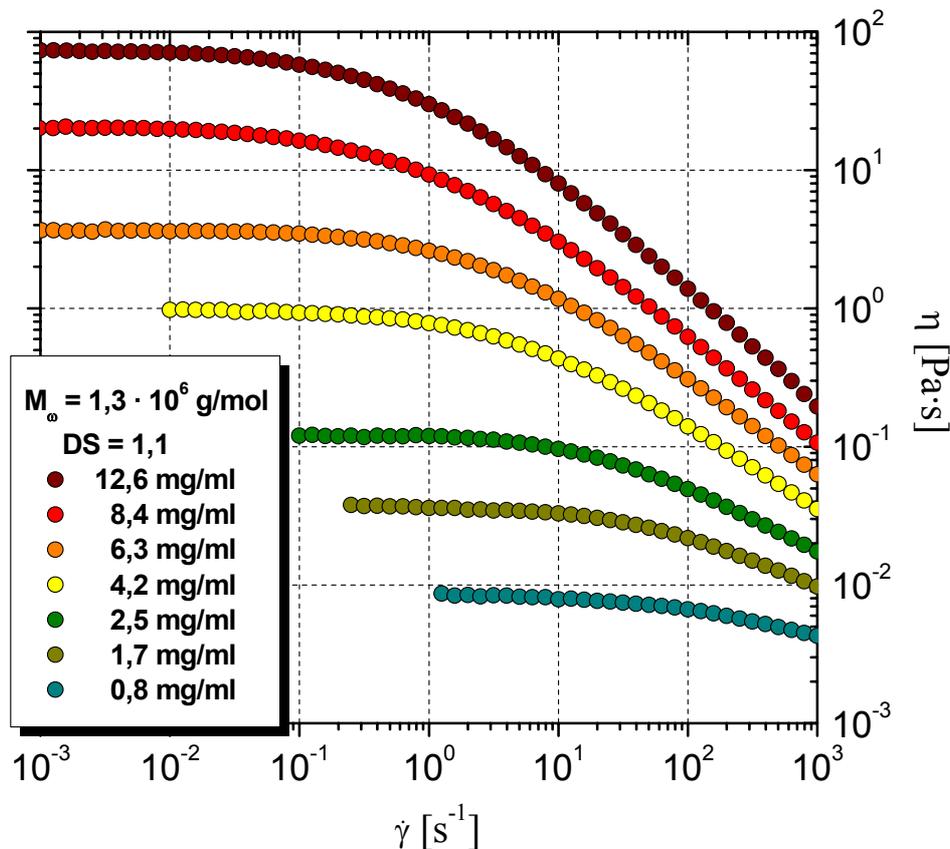


Abbildung 39 Einfluss der Konzentration auf die Scherviskositäten $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,1 in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 .

In Kapitel 2.2 wurde bereits erwähnt, dass der durchschnittlichen Substitutionsgrad DS von Carboxymethylcellulosen einen ausgeprägten Einfluss auf das Fließverhalten entsprechender Lösungen besitzt. Aufgrund der bei sinkendem DS ansteigenden Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kommt es zu Abweichungen vom idealen Verhalten nicht-Newtonischer Flüssigkeiten wie es in Abbildung 39 zu sehen ist. Durch den erhöhten Aggregatanteil kommt es zur Ausbildung von Fließgrenzen, die zu einem extremen Viskositätsanstieg im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten führen. Substanzen die eine solche Fließgrenze besitzen, beginnen erst dann zu fließen, wenn eine bestimmte Belastungsgrenze überschritten wird^[65, 96, 97]. Als praktische Beispiele für Fluide mit Fließgrenzen kann Zahnpasta oder auch Ketchup genannt werden.

In den Abbildungen 40 und 41 sind die konzentrationsabhängigen Viskositätskurven der Carboxymethylcellulosen mit einem DS von 0,7 und 0,9 gezeigt. Beide Proben weichen deutlich vom idealen Verhalten, das die CMC-Probe mit hohem DS aufweist, ab.

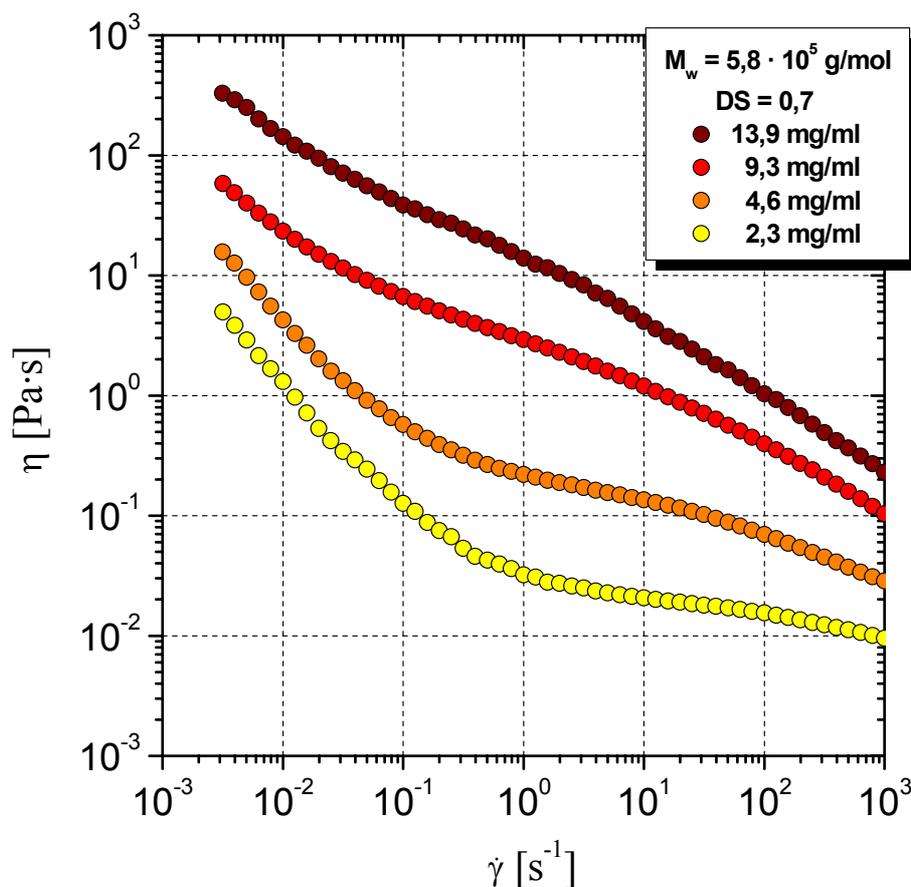


Abbildung 40 Einfluss der Konzentration auf die Scherviskositäten $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 0,7 in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 .

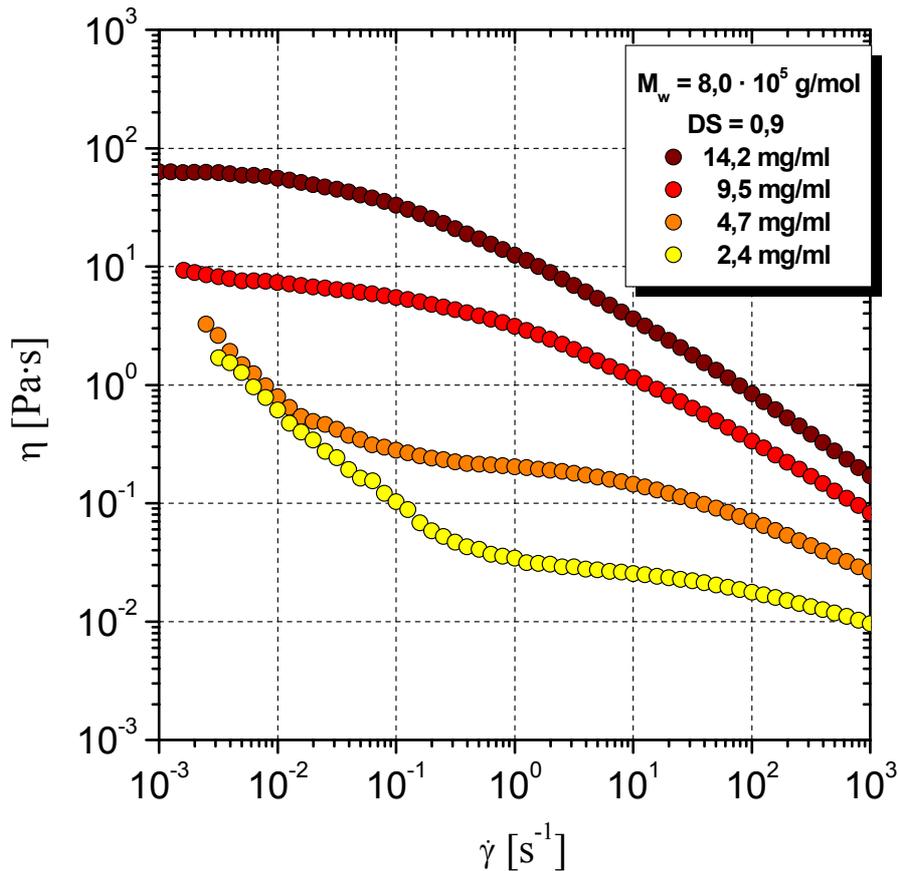


Abbildung 41 Einfluss der Konzentration auf die Scherviskositäten $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 0,9 in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 .

In beiden Abbildungen ist ein starker Anstieg der Viskosität hin zu kleinen Scherraten zu beobachten. Bei der CMC-Probe mit einem DS von 0,7 kann bei keiner der untersuchten Konzentration ein Newtonscher Fließbereich mit einer schergeschwindigkeitsunabhängigen Ruhescherviskosität η_0 detektiert werden. Die Viskosität im Bereich niedriger Scherraten, die überwiegend durch die Aggregatdichte innerhalb der Probe bestimmt wird, geht hier nahezu fließend in den pseudoplastischen Bereich über. Daher gleicht das Verhalten, insbesondere bei hohen Polymerkonzentrationen, eher einer vernetzten Substanz als dem eines viskoelastischen Fluids. Bei der CMC-Probe mit einem DS von 0,9 ist eine weniger stark ausgeprägte Abweichung vom idealen Fließverhalten homogener Lösungen zu beobachten, was auf eine geringere Aggregatdichte schließen lässt. Bei einer Polymerkonzentration von 15 mg/ml ist innerhalb des untersuchten Schergeschwindigkeitsbereichs kein Auftreten einer Fließgrenze mehr zu beobachten. Die Viskosität dieser Probe ist bereits so hoch, dass die erforderliche Schubspannung zum Anlegen einer Schergeschwindigkeit von $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ die entsprechende Fließgrenze überschreitet.

4.2.2.2 Bestimmung der elastischen Eigenschaftsprofils

Die elastischen Eigenschaften der untersuchten Carboxymethylcellulose-Proben wurden mittels stationärer Scherexperimente in Form der 1. Normalspannungsdifferenz N_1 bestimmt. Abbildung 42 zeigt die erhaltenen Werte für die CMC-Probe mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,1.

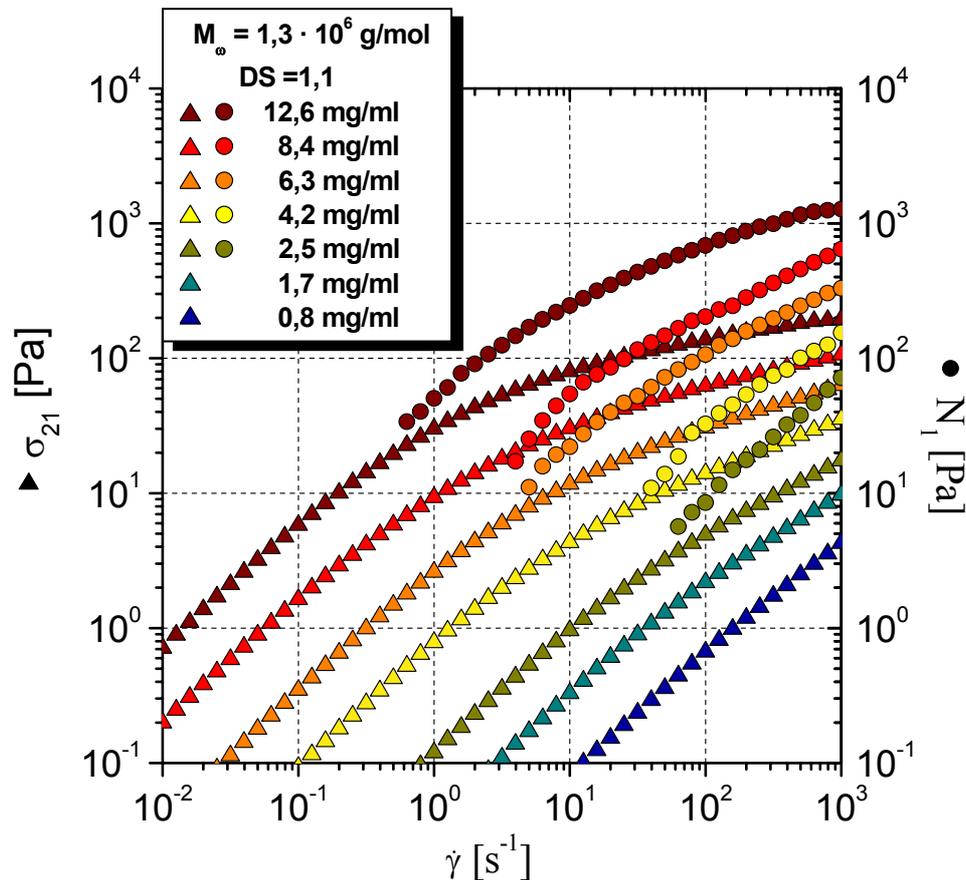


Abbildung 42 Schubspannung σ_{21} und 1. Normalspannungsdifferenz N_1 als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,1 in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 .

Die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 konnte analog zu den untersuchten Natrium-Hyaluronat-Lösungen nur bei hohen Scherraten $\dot{\gamma}$ und bei einer mittleren Molmasse von $1,3 \cdot 10^6$ g/mol ab einer Polymerkonzentration von 3,0 mg/ml mechanisch detektiert werden. In diesem Bereich dominieren bei allen Konzentrationen die elastischen Anteile über die viskosen, die durch die Schubspannung σ_{21} repräsentiert werden.

4.2.2.3 Mechanische Schwingungsmessungen

Die Schwingungsmessungen in Abbildung 43 zeigen das typische Oszillationsverhalten homogener aggregatfreier Polymerlösungen, das auch bei der Untersuchung von Natrium-Hyaluronat in physiologischem Puffer beobachtet werden konnte. Bei kleinen Frequenzen dominieren zunächst die viskosen Eigenschaften ($G'' > G'$), was auf ein Lösen von Verschlaufungen durch Abgleiten der Polymerketten bei geringen Beanspruchungsfrequenzen zurückzuführen ist. Mit ansteigender Frequenz werden die Polymerketten zunehmend am Abgleiten gehindert, wodurch es zu einer Zunahme und schließlich zu einer Dominanz der elastischen Komponente, dargestellt durch den Speichermodul G' , kommt.

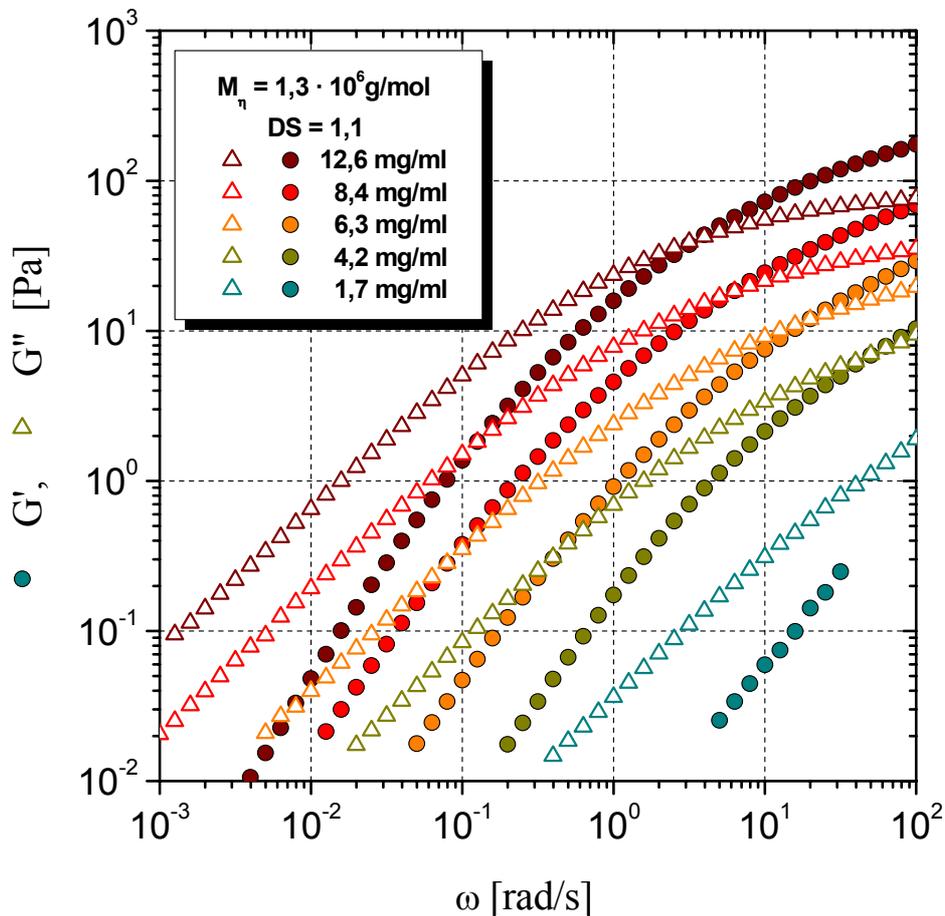


Abbildung 43 Speichermodul G' und Verlustmodul G'' als Funktion der Kreisfrequenz für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,1 in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 .

Die Abbildungen 44 und 45 zeigen die Schwingungsmessungen der Carboxymethylcellulosen mit den durchschnittlichen Substitutionsgraden von 0,9 bzw. 0,7. In beiden Fällen sind deutlich Abweichungen vom Verhalten der hochsubstituierten NaCMC auszumachen. Beschränken sich diese Unterschiede bei der in Abbildung 44 dargestellten Messung noch weitestgehend auf den Verlauf des Speichermoduls G' , welcher in der Fließzone nahezu parallel zum Verlustmodul G'' verläuft und bei kleinen Frequenzen in einem Plateau mündet, verlaufen bei der niedrigstsubstituierten Probe auch die Verlustmodule deutlich flacher als bei der idealen aggregatfreien Probe. Der Übergang des Speichermoduls in die frequenzunabhängige Plateauzone fällt bei beiden Proben zwar in den gleichen Frequenzbereich, findet jedoch bei der NaCMC mit dem Substitutionsgrad von 0,7 bei deutlich höheren Modulwerten statt. Bei der höchsten untersuchten Konzentration von 15,0 mg/ml dominiert das elastische Verhalten über den gesamten Messbereich ($G' > G''$).

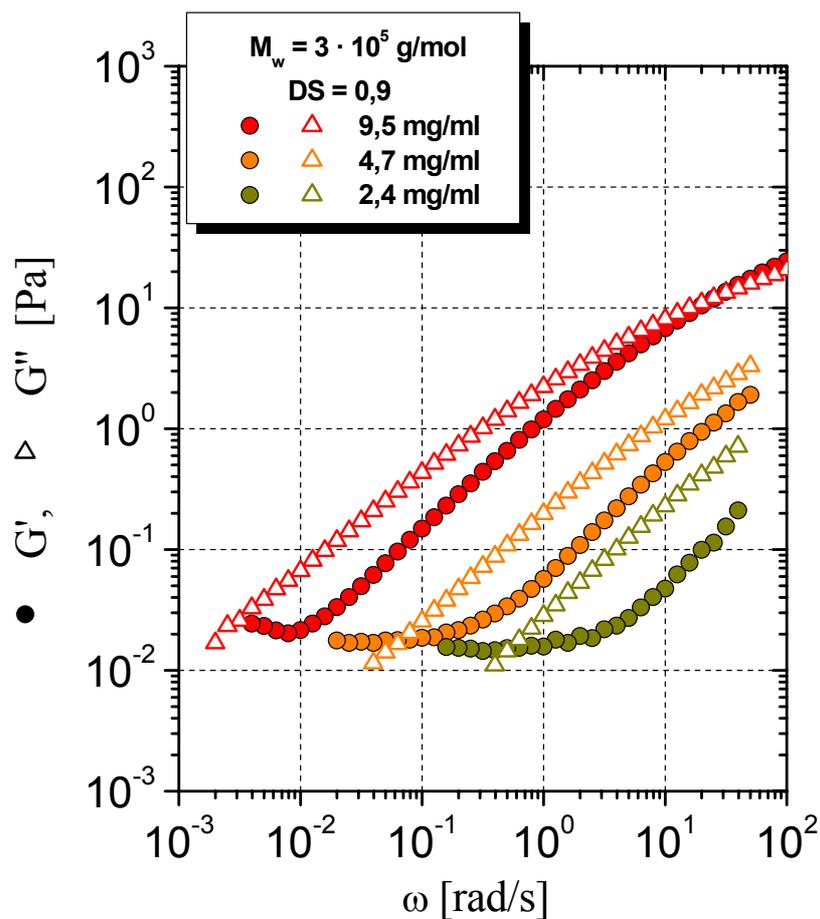


Abbildung 44 Speichermodul G' und Verlustmodul G'' als Funktion der Kreisfrequenz für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 0,9 in 0,1 M $\text{NaNO}_3 + 200 \text{ ppm NaN}_3$.

Als Erklärung für dieses abweichende Verhalten zu einer idealen homogenen Polymerlösung, ist wieder der ansteigende Aggregatanteil mit abnehmenden durchschnittlichen Substitutionsgrad zu nennen. Dieser verhindert insbesondere im niedrigen Frequenzbereich ein Abgleiten der Polymerketten voneinander. Aufgrund der über das Maß der Verschlaufungen stark angestiegenen intra- und intermolekularen Wechselwirkungen, nähert sich das Oszillationsverhalten mit abnehmendem DS und steigender Polymerkonzentration immer mehr dem eines permanent vernetzten Systems an. Wie bereits bei der Untersuchung des Scherverhaltens der entsprechenden Proben (Kapitel 4.2.2.1) beobachtet werden konnte, nimmt die Abweichung vom idealen Verhalten mit sinkender Scher- bzw. Oszillationsbelastung zu. Im hohen Belastungsbereich wird das Fließverhalten weiterhin von den freien Polymersegmenten dominiert.

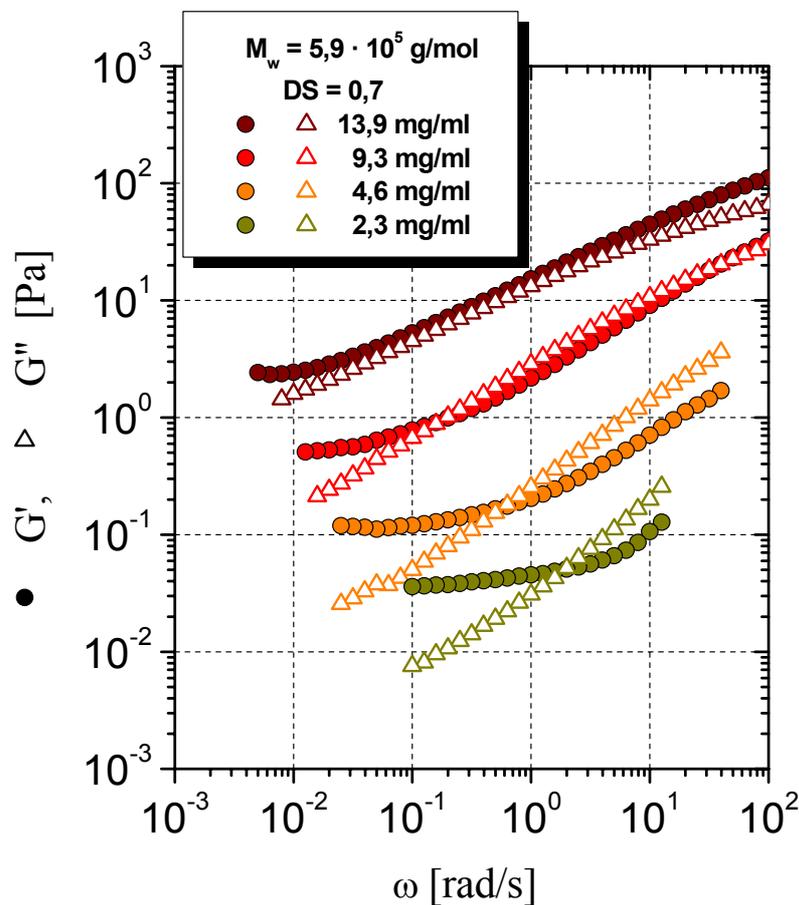


Abbildung 45 Speichermodul G' und Verlustmodul G'' als Funktion der Kreisfrequenz für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 0,7 in 0,1 M $\text{NaNO}_3 + 200 \text{ ppm NaN}_3$.

4.2.2.4 Korrelation zwischen stationärem Scherfließen und Oszillation

Der in Kapitel 3.4.1.3 beschriebene und in 4.2.1.5 angewandete Vergleich der Scherviskosität η mit der komplexen Schwingungsviskosität η^* über die Cox-Merz-Regel^[62], ist wie bereits erwähnt, immer dann gültig, wenn die in der untersuchten Lösung vorliegenden intra- und intermolekularen Wechselwirkungen ausschließlich auf die Ausbildung von Verschlaufungen der Polymerketten zurückzuführen ist. Kommt es darüber hinaus zu weiteren Wechselwirkungen beispielsweise durch kovalente oder durch Ladungen bedingte Vernetzungen, ist mit einer Abweichung von der Cox-Merz-Regel zu rechnen. Aufgrund der bisher erhaltenen Ergebnisse für das Fließverhalten der hochsubstituierten Carboxymethylcellulose, die keinen Hinweis auf die Ausbildung jedweder Aggregate lieferten, ist in diesem Fall mit einer Übereinstimmung der Scherviskosität und der komplexen Schwingungsviskosität zu rechnen. Diese Annahme konnte, wie Abbildung 46 zeigt, bestätigt werden.

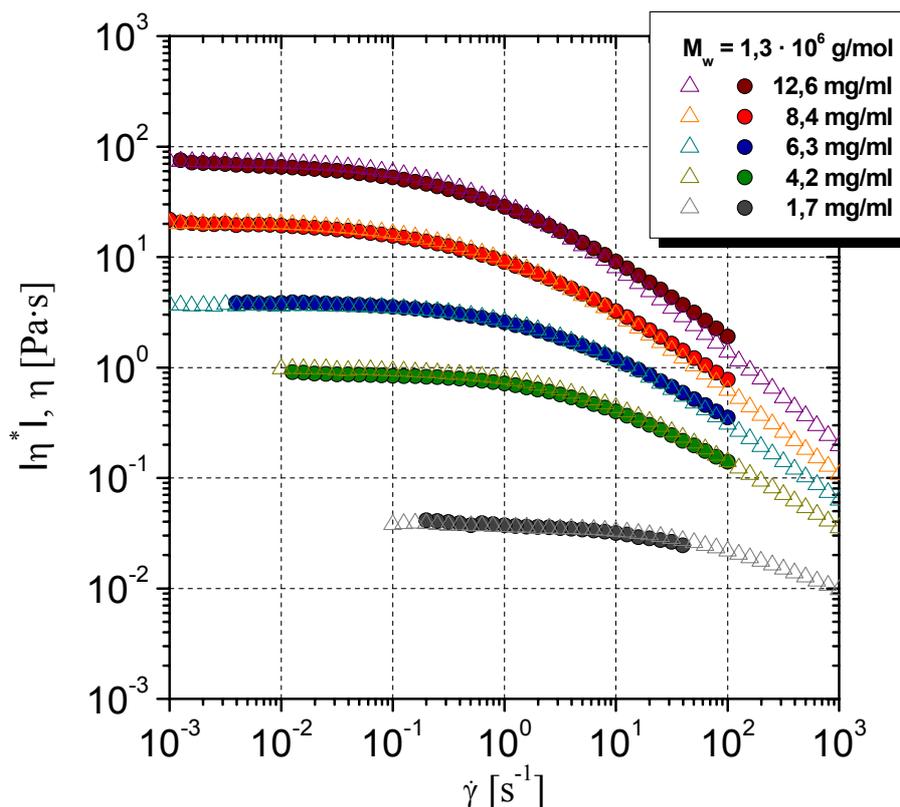


Abbildung 46 Vergleich der komplexen Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ und der Scherviskosität η als Funktion der Kreisfrequenz ω bzw. der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ nach der Cox-Merz-Regel für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,1 in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 .

Durch intramolekulare Verknüpfungen über Wasserstoffbrückenbindungen, die sich im Fall niedrigsubstituierter Carboxymethylcellulosen vermehrt ausbilden, ist mit einer Einhaltung der Cox-Merz-Regel nicht mehr zu rechnen. Im Gegensatz zum Scherfließen wird beim Oszillationsexperiment ausschließlich im linear-viskoelastischen Bereich gemessen. Die in der Lösung vorhandenen Aggregate werden dabei in ihrer verbrückenden Eigenschaft völlig unverändert belassen, wohingegen es bei der nicht-zerstörungsfreien Scherung zum Aufbrechen solcher Formationen kommen kann. In einer inhomogenen Lösung mit starken intermolekularen Verknüpfungen sollte demnach die komplexe Schwingungsviskosität η^* größere Werte annehmen als die Scherviskosität. Abbildung 47 zeigt den entsprechenden Vergleich der Viskositäten für die Natrium-Carboxymethylcellulosen mit einem DS von 0,7.

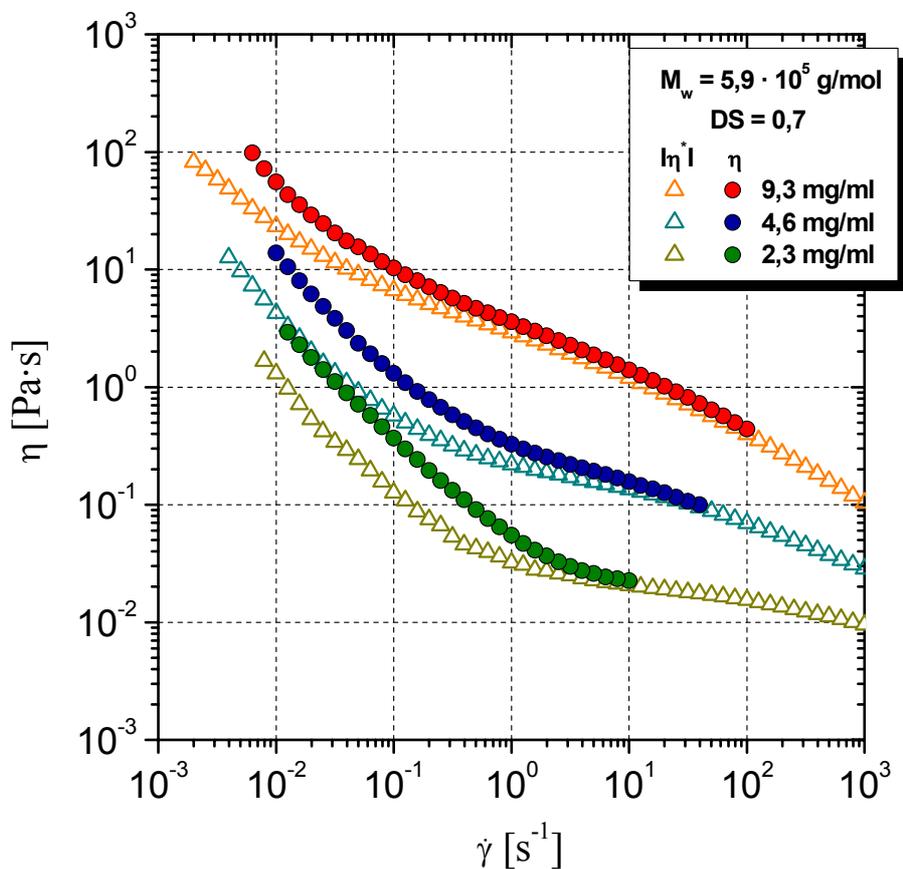


Abbildung 47 Vergleich der komplexen Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ und der Scherviskosität η als Funktion der Kreisfrequenz ω bzw. der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ nach der Cox-Merz-Regel für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,1 in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 .

Insbesondere im niedrigen Schergeschwindigkeits- bzw. Frequenzbereich sind hier deutliche Unterschiede zu erkennen. Aus beiden Messungen wird jedoch deutlich, dass die vermehrte Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen zur Ausbildung einer Fließgrenze führt. Wie bereits in Kapitel 4.2.2.3 festgestellt wurde, wird das Verhalten beim Anlegen hoher Frequenzen auch bei aggregierten Lösungen weitestgehend durch die freien Polymersegmente bestimmt. Daher kommt es, wie Abbildung 47 zu entnehmen ist, im hohen Belastungsbereich zu einer Übereinstimmung der Scherviskosität η und der komplexen Schwingungsviskosität η^* .

4.2.3 Rheo-optische Untersuchungen

4.2.3.1 Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung sowie deren Orientierung für Natrium-Hyaluronat

Neben dem rheo-mechanischen Messprinzip bieten rheo-optische Untersuchungsmethoden eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung des Fließverhaltens komplexer Fluide. Im Gegensatz zur Rheo-Mechanik, die ausschließlich integrale Ergebnisse über das gesamte viskoelastische Verhalten der Probe liefert, ist es mit rheo-optischen Methoden möglich molekulare bzw. supramolekulare Teilbereiche einer Probe differenziert zu betrachten. Als Ergebnis einer rheo-optischen Messung erhält man zum einen den Dichroismus $\Delta n''$ als Resultat der Orientierungsabhängigkeit der Intensitätsabnahme des eingestrahnten Laserlichts bzw. die Doppelbrechung $\Delta n'$ als Folge der Orientierungsabhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit sowie die jeweiligen Winkel θ bzw. ϕ der Hauptachsen von $\Delta n'$ und $\Delta n''$ zur Fließrichtung^[66] (siehe Kapitel 3.4.2.)

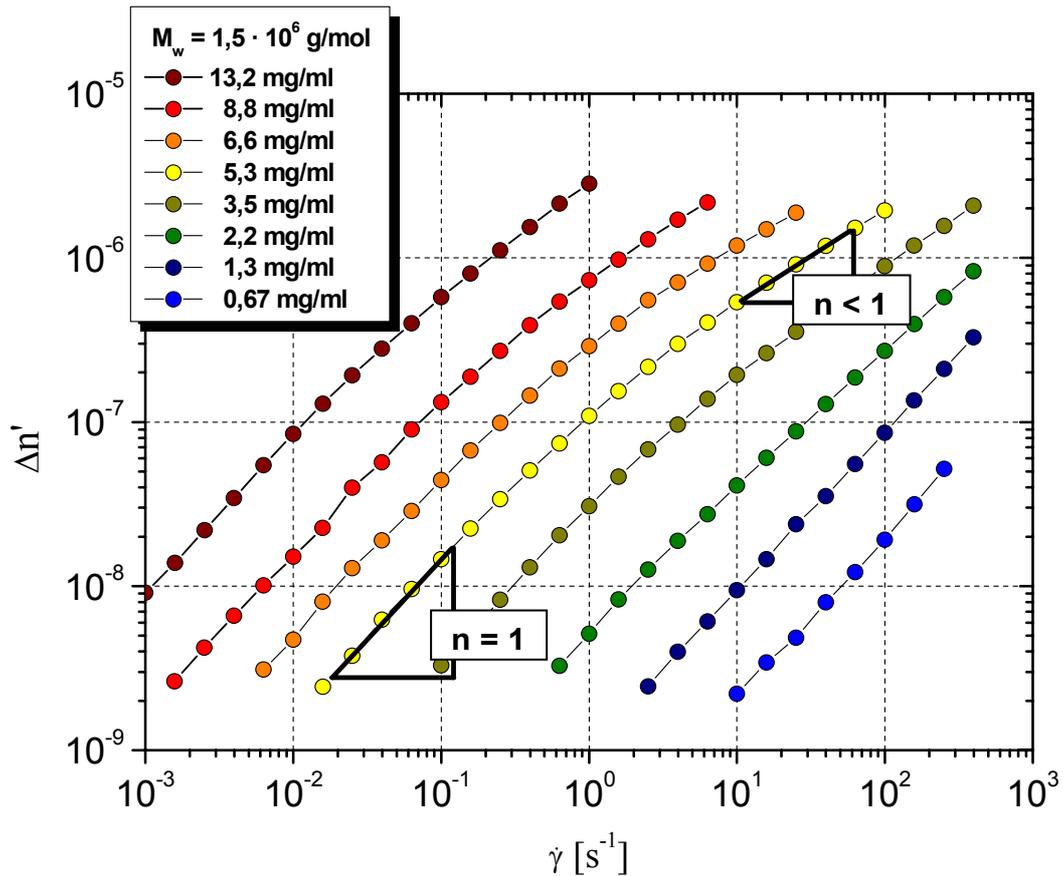


Abbildung 48 Strömungsdoppelbrechung $\Delta n'$ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Hyaluronat in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl

In den Abbildungen 48 und 49 sind die Strömungsdoppelbrechung für Natrium-Hyaluronat-Lösungen gleicher Molmasse aber unterschiedlicher Konzentrationen sowie konstanter Konzentration und unterschiedlicher Molmasse als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ dargestellt. Die dazugehörigen Viskositätskurven sind den Abbildungen 26 und 27 zu entnehmen. Wie in Abbildung 48 zu sehen ist, steigt bei einer konstanten Molmasse von $1,5 \cdot 10^6$ g/mol der Absolutwert der Doppelbrechung mit zunehmender Konzentration. Gleiches gilt, wie Abbildung 49 zeigt auch für steigende Molmassen bei einer konstant gehaltenen Konzentration von 8,8 mg/ml. Dieses Verhalten kann mit den erhöhten intermolekularen Wechselwirkungen erklärt werden, die sich aus einem ansteigenden Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$ ergeben^[17]. Des Weiteren ist den Abbildungen zu entnehmen, dass im Bereich des Newtonschen Fließens die Doppelbrechung in einer doppelt logarithmischen Auftragung linear mit einer Steigung von eins zunimmt. Das bedeutet, da die Doppelbrechung als Maß für die Deformation der Polymerknäule in Lösung angesehen

werden kann, dass sich bereits im Bereich der Ruhescherviskosität η_0 strukturelle Änderungen in der Lösung ergeben. Diese haben jedoch keine Auswirkungen auf die Viskosität des Gesamtsystems, die konstant bleibt.

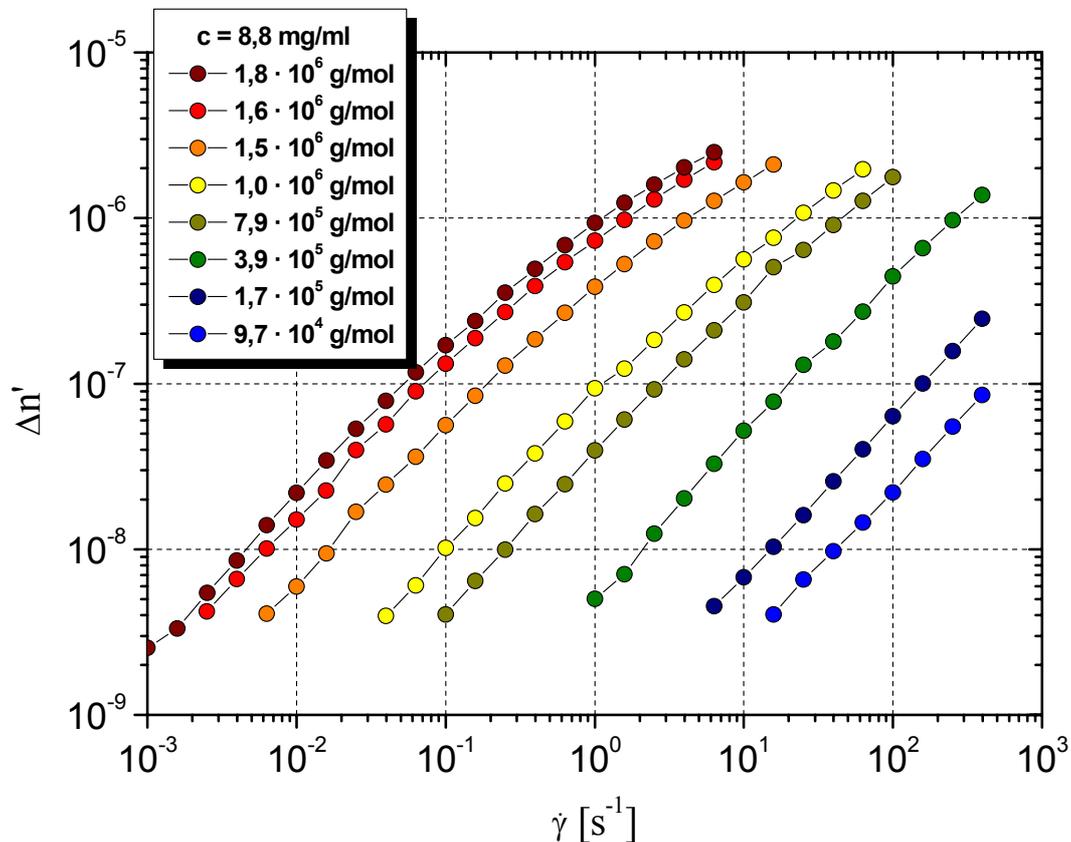


Abbildung 49 Strömungsdoppelbrechung $\Delta n'$ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Hyaluronate konstanter Molmasse in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl

Bei Konzentrationen über 1,3 mg/ml, bei denen innerhalb des Messbereichs pseudoplastisches Verhalten detektiert werden kann, ist im nicht-Newtonschen Bereich ebenfalls ein linearer Anstieg der Doppelbrechung zu beobachten, allerdings nimmt die Steigung hier einen Wert kleiner eins an. Gleiches gilt für den nicht-Newtonschen Bereich von Lösungen mit Molmassen größer als $1,7 \cdot 10^5$ g/mol, wie Abbildung 49 zu entnehmen ist.

Die abnehmende Steigung der Doppelbrechung im nicht-Newtonschen Fließbereich deutet auf einen geringeren Anstieg der Deformation der Polymerknäule hin. Erklärt werden kann dieses Phänomen mit der abnehmenden Verschlaufungsdichte im scherverdünnenden Bereich und der daraus resultierenden verbesserten Relaxationsmöglichkeit der Polymerknäule^[17].

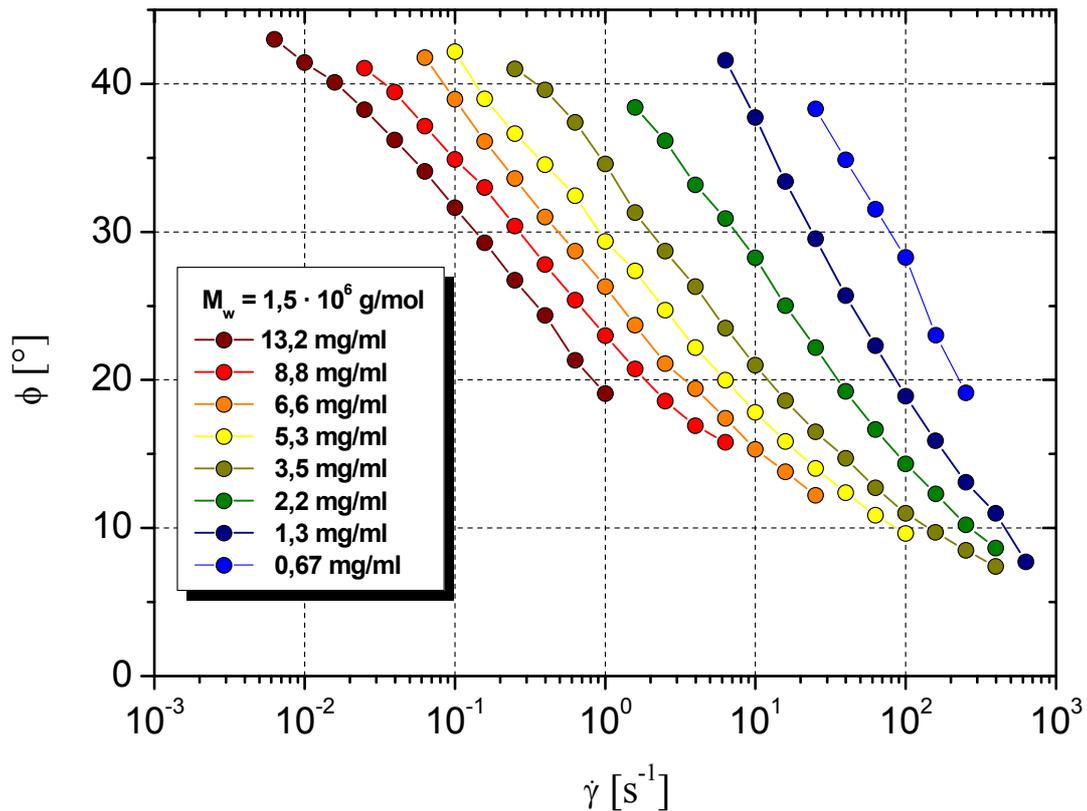


Abbildung 50 Orientierungswinkel ϕ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Hyaluronat in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl

Die Orientierungswinkel ϕ der Doppelbrechung $\Delta n'$ entsprechen der mittleren Orientierung der Polymersegmente im Scherfeld und somit auch der Orientierung der deformierten Polymerknäule (siehe Abbildung 19). Die Abbildungen 50 und 51 zeigen die Orientierungswinkel ϕ der untersuchten Natrium-Hyaluronat-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration und der Molmasse. Die Orientierungswinkel nehmen hierbei Werte zwischen 45° , was einer vollständigen statistischen Verteilung gleichkommt, und 0° , was einer Ausrichtung parallel zur Fließrichtung entspricht, an. Den Messungen der Orientierungswinkel ist zu entnehmen, dass eine ansteigende Schergeschwindigkeit eine höhere Deformation bzw. Ausrichtung der Polymerknäule zur Folge hat. Das Ausmaß der Orientierung nimmt hierbei im Newtonschen Fließbereich stärker zu als im nicht-Newtonschen. Bei hohen angelegten Schergeschwindigkeiten laufen die Messwerte der Orientierungswinkel zusammen, eine vollständige Orientierung der Polymersegmente parallel zur Fließrichtung wird allerdings innerhalb des untersuchten Messbereichs nicht erreicht. Der

Beginn der Ausrichtung verschiebt sich mit sinkender Konzentration und abnehmender Molmasse hin zu höheren Schergeschwindigkeiten, was durch die sinkende Verschlaufungsdichte und dem dadurch erhöhten Relaxationsvermögen der Polymerknäule erklärt werden kann^[17].

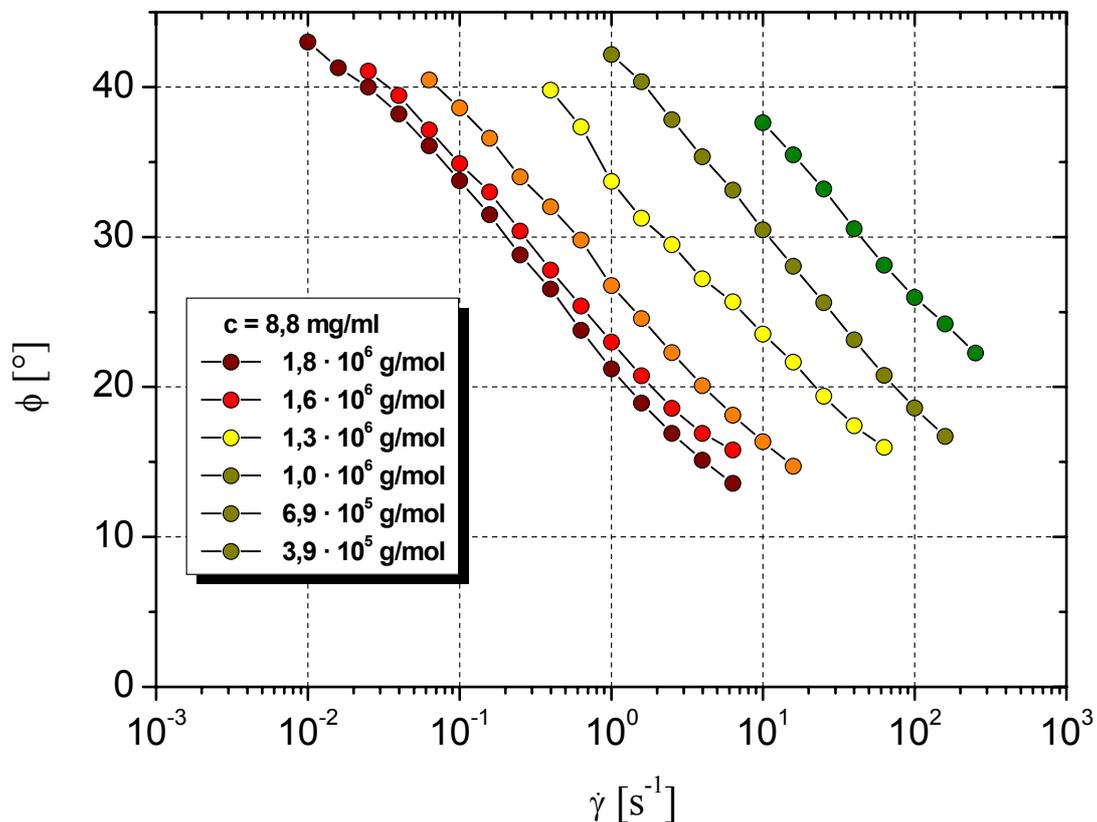


Abbildung 51 Orientierungswinkel ϕ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Hyaluronate unterschiedlicher Molmassen in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl

4.2.3.2 Korrelation rheo-optischer und rheo-mechanischer Materialfunktionen

Wie in Kapitel 3.4.2.6 beschrieben besteht zwischen den rheo-mechanisch detektierbaren Spannungszuständen und der rheo-optisch messbaren Doppelbrechung ein Zusammenhang, der als spannungs-optische Regel bezeichnet wird. Dem zufolge besteht zwischen dem Spannungstensor σ und dem Brechungsindextensor n eine Proportionalität mit dem spannungs-optischen Koeffizienten C als Proportionalitätsfaktor (Gleichung 91). Diese

Korrelation gilt sowohl für den Newtonschen als auch den nicht-Newtonschen Fließbereich, ist jedoch nicht auf jedes Polymer-Lösungsmittel-System anwendbar^[98]. In der Vergangenheit konnte von Kulicke et al. die Gültigkeit der Regel für verschiedene wasserlösliche Biopolymere bestätigt werden^[69]. Als Indiz für die Anwendbarkeit gilt die mögliche Normierung der Doppelbrechung $\Delta n'$ und deren Orientierung ϕ als reduzierte Größen. Gleichung 93 reduziert sich unter der Annahme, dass im Newtonschen Fließbereich $\phi \sim 45^\circ$ beträgt, auf folgenden Ausdruck für $\dot{\gamma} \ll \dot{\gamma}_{krit}$:

$$\Delta n'_{\dot{\gamma} \ll \dot{\gamma}_{krit}} = 2 \cdot C \cdot \eta_0 \cdot \dot{\gamma} \quad (139)$$

Abbildung 52 zeigt die reduzierte Größe $\Delta n'/\eta_0$ für Natrium-Hyaluronat-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen und mittlerer Molmassen als Funktion der angelegten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Für den Newtonschen Fließbereich liegt die reduzierte Doppelbrechung in der doppelt logarithmischen Auftragung auf einer Gerade mit einer Steigung von eins, die gemäß Gleichung 139 $2 \cdot C \cdot \dot{\gamma}$ beträgt. Bei großen Molmassen und höheren Konzentrationen geht die Steigung der Doppelbrechung mit zunehmender Schergeschwindigkeit zu Werten kleiner eins über (vgl. Abbildung 48). Dies spiegelt sich auch in der reduzierten Darstellung in einer Abweichung vom linearen Verlauf der entsprechenden Werte wieder. Im Gegensatz dazu liegen Lösungen die das Newtonsche Fließen über den gesamten Messbereich nicht verlassen, vollständig auf der normalisierten Gerade.

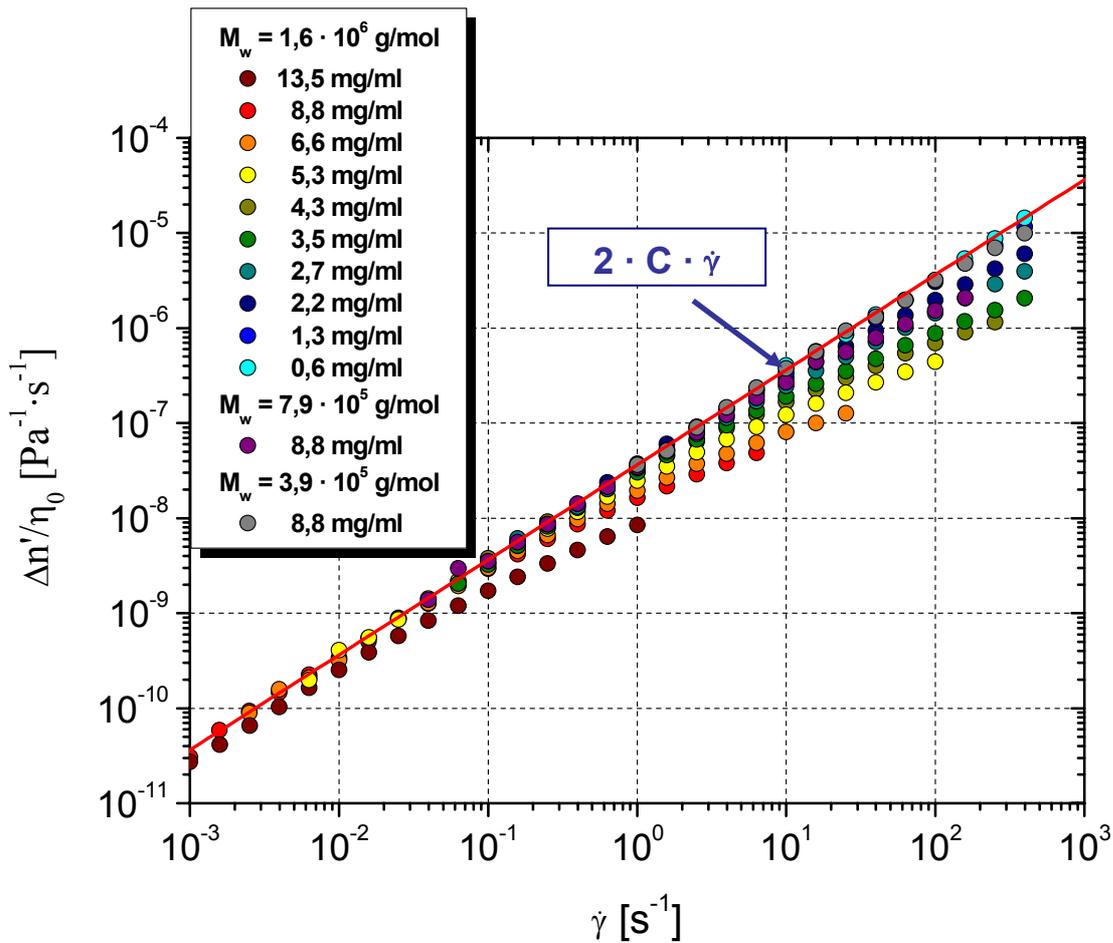


Abbildung 52 Reduzierte Doppelbrechung $\Delta n'/\eta_0$ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Hyaluronate unterschiedlicher Molmassen und Konzentrationen in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl. Die rote Linie entspricht dem rein Newtonschen Verhalten gemäß Gleichung 135.

Analog zur reduzierten Darstellung der Doppelbrechung kann dessen Orientierung als Funktion der reduzierten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{krit}$ dargestellt werden. In Abbildung 53 ist diese Art der Auftragung für verschiedene Konzentrationen und unterschiedliche Molmassen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass eine Normierung der Orientierung der Doppelbrechung über den gesamten Messbereich möglich ist.

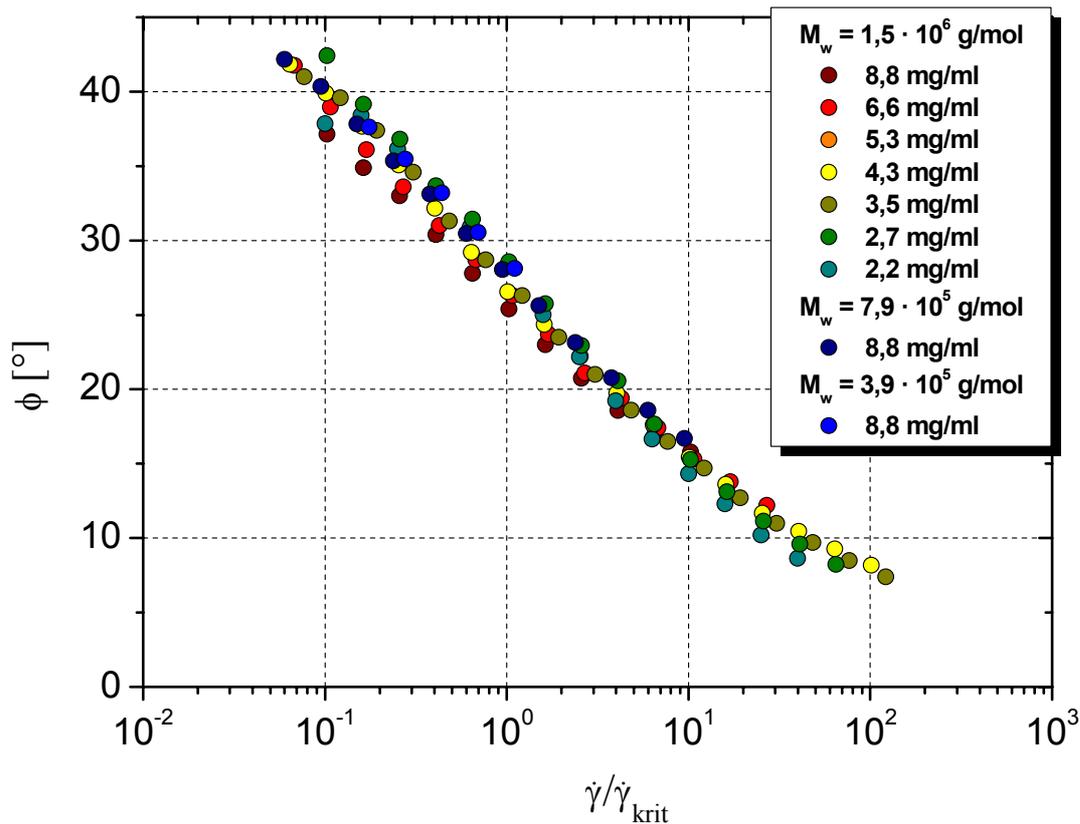


Abbildung 53 Orientierungswinkel ϕ der Strömungsdoppelbrechung als Funktion der reduzierten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ für Natrium-Hyaluronate unterschiedlicher Molmassen und Konzentrationen in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl.

Unter der Annahme das es sich bei den gemessenen Doppelbrechungen um rein intrinsische Signale handelt, besteht bei Gültigkeit der spannungs-optischen Regel eine Proportionalität zwischen der Doppelbrechung $\Delta n'$ und der ersten Hauptspannungsdifferenz $\Delta\sigma$. Die experimentell nur schwer zugänglichen Hauptspannungen können durch Transformation des Spannungstensors in die leichter zugänglichen Schub- und Normalspannungen überführt werden. Nach Gleichung 78 ist es somit möglich den spannungs-optischen Koeffizienten C für Natrium-Hyaluronat-Lösungen in physiologischem Phosphatpuffer zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Korrelation sind in Abbildung 54 dargestellt.

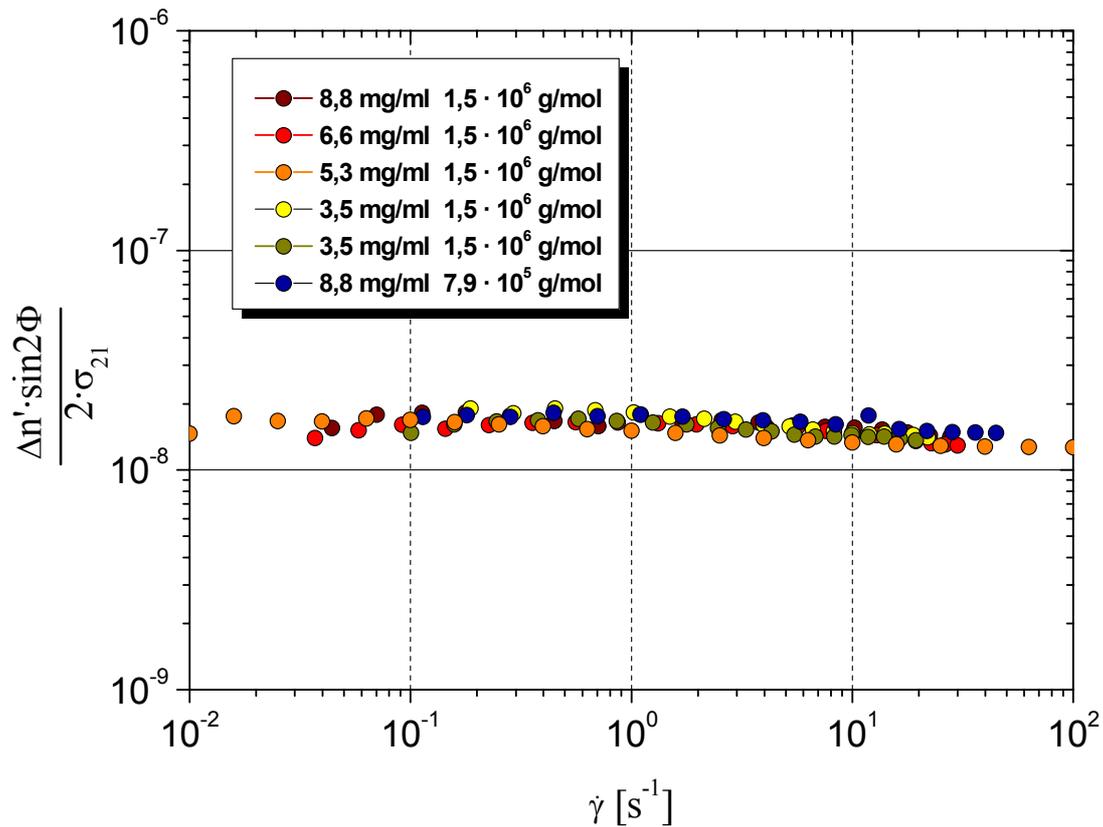


Abbildung 54 *Spannungs-optischer Koeffizient C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Hyaluronate verschiedener Konzentrationen und Molmassen in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl*

Aus der graphischen Auftragung war es möglich einen molmassen- und konzentrationsunabhängigen spannungs-optischen Koeffizienten C für Natrium-Hyaluronat in isotonischer Phosphatpuffer-Lösung zu ermitteln:

$$C = 1,82 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \quad (140)$$

Wie bereits in Kapitel 4.2.1.3 erwähnt, ist es mit Hilfe rheo-mechanischer Messungen häufig nur in einem beschränkten Konzentrations-, Schergeschwindigkeits- und Molmassenbereich möglich die elastische Komponente einer Polymerlösung, in Form der ersten Normalspannungsdifferenz, zu bestimmen. Bei Kenntnis des spannungs-optischen Koeffizienten C ist es jedoch möglich, durch Korrelation von rheo-optischen Daten, diesen Bereich zu erweitern. Bei Kenntnis der Stömungsdoppelbrechung $\Delta n'$ sowie deren Orientierung ϕ kann die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 gemäß Gleichung 94 bestimmt werden. Die Abbildungen 55 und 56 zeigen den Vergleich der 1. Normalspannungsdifferenz,

erhalten aus rheo-mechanischen Untersuchungen und den aus rheo-optischen Daten berechneten Werten für Natrium-Hyaluronat-Lösungen unterschiedlicher Konzentration und variierender Molmasse. Es ist zu erkennen, dass in beiden Fällen die korrelierten Daten, insbesondere bei hohen Konzentrationen bzw. hohen Molmassen gut mit den mechanisch detektierten Werten übereinstimmen. Bei kleineren Konzentrationen und niedrigen Molmassen kommt es zu leichten Abweichungen, was jedoch mit der geringeren Qualität der mechanisch detektierten Daten bei kleineren Normalkräften zu erklären ist. Insgesamt konnte der Messbereich der 1. Normalspannungsdifferenz der Natrium-Hyaluronat-Lösungen mit Hilfe der rheo-optischen Untersuchungen um mehr als zwei Dekaden, hin zu kleineren Schergeschwindigkeiten, erweitert werden.

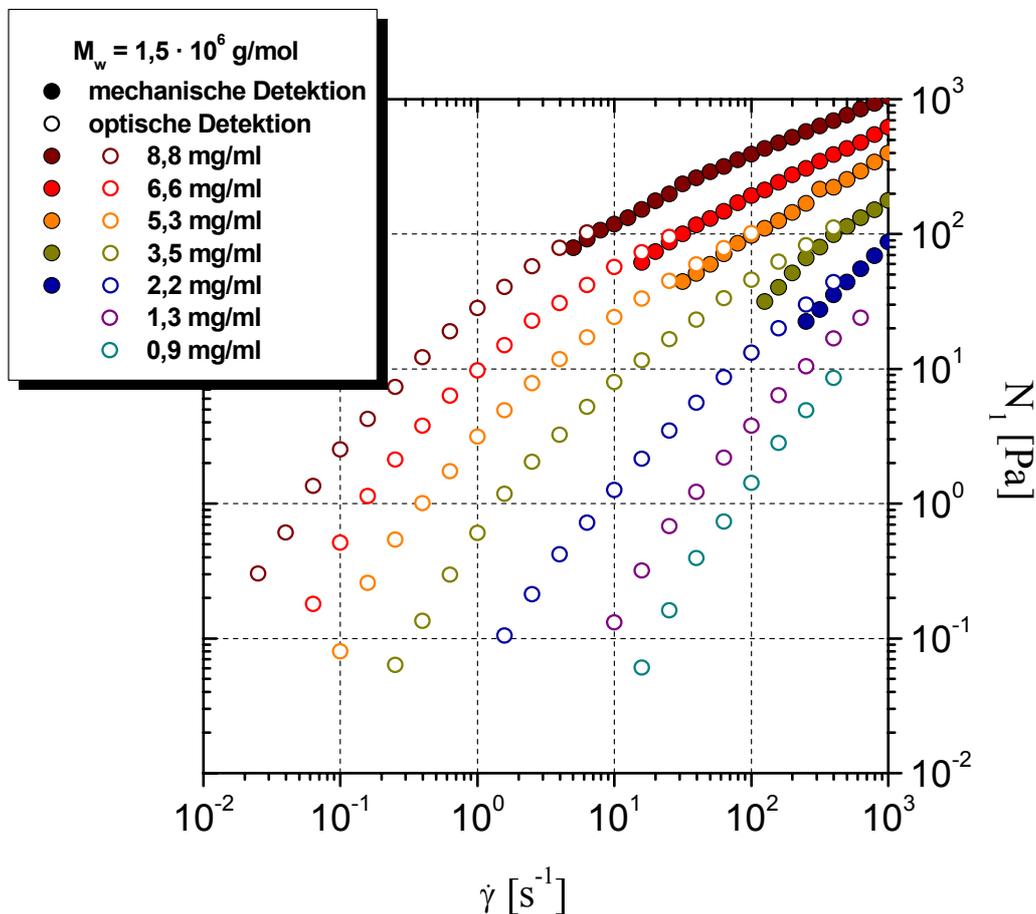


Abbildung 55 Vergleich der mechanisch gemessenen 1. Normalspannungsdifferenz N_1 mit den aus optischen Daten berechneten Werten als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Hyaluronate unterschiedlicher Konzentrationen in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl.

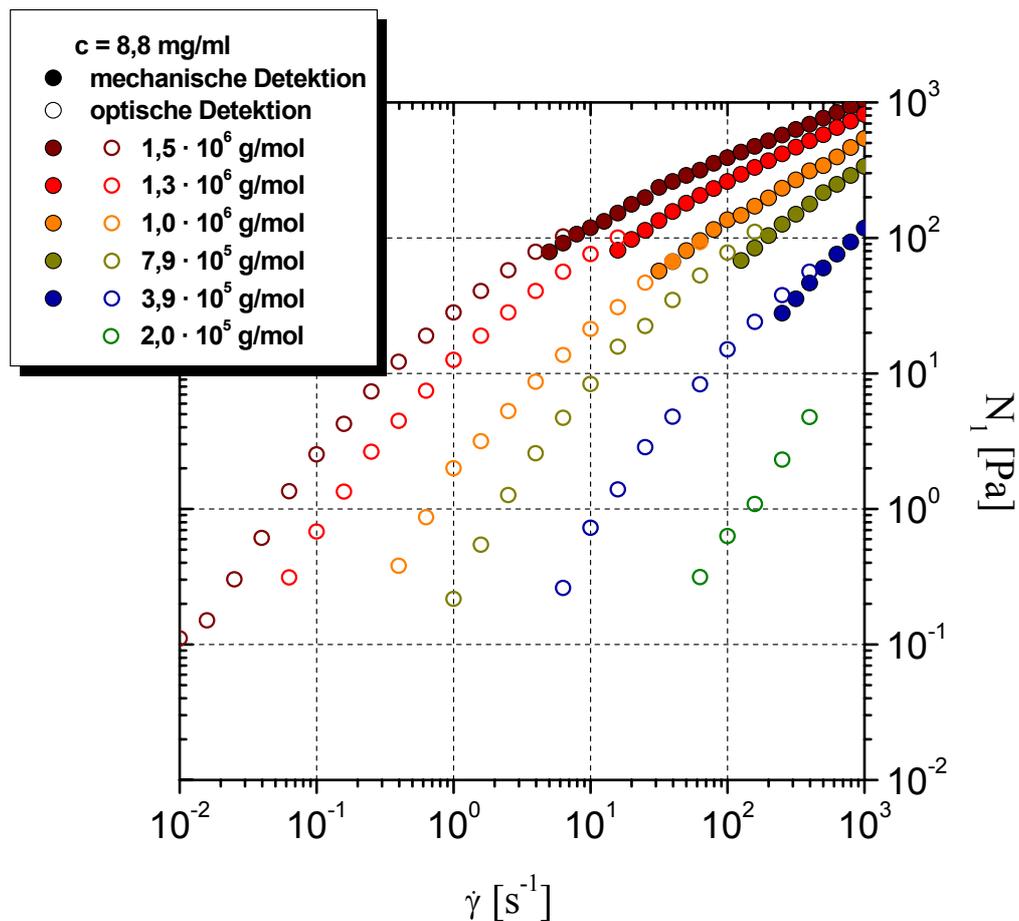


Abbildung 56 Vergleich der mechanisch gemessenen 1. Normalspannungsdifferenz N_1 mit den aus optischen Daten berechneten Werten als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Hyaluronate unterschiedlicher Molmassen in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl.

Für Konzentrationen unter 2,2 mg/ml konnten bei einer mittleren Molmasse von $1,5 \cdot 10^6$ g/mol mit mechanischen Messungen keine 1. Normalspannungsdifferenz bestimmt werden. Gleiches gilt für eine feste Polymerkonzentration von 8,8 mg/ml und einer mittleren Molmasse von unter $3,9 \cdot 10^5$ g/mol. Aus den rheo-optischen Experimenten geht jedoch eindeutig hervor, dass auch bei diesen Proben elastische Anteile vorhanden sind.

Gemäß Gleichung 19 ist möglich die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ bzw. Kreisfrequenzen mit dem Speichermodul G' der Oszillationsmessung zu korrelieren. Dabei gilt:

$$\frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} = \Psi_1 \quad (141)$$

bzw.

$$N_1 = \Psi_1 \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (142)$$

Ψ_1 wird als Normalspannungsdifferenzkoeffizient bezeichnet und beschreibt, wie Gleichung 122 zu entnehmen ist, das Verhältnis der Normalspannungsdifferenz zum Quadrat der Schergeschwindigkeit. Im linear-visko-elastischem Fließbereich ist der Normalspannungskoeffizient konstant und erhält den Suffix 0.

Abbildung 57 zeigt den Normalspannungsdifferenzkoeffizient Ψ_1 einiger Natrium-Hyaluronat-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ berechnet aus rheo-mechanischen und rheo-optischen Daten gemäß Gleichung 121 sowie dem Speichermodul G' nach Gleichung 19.

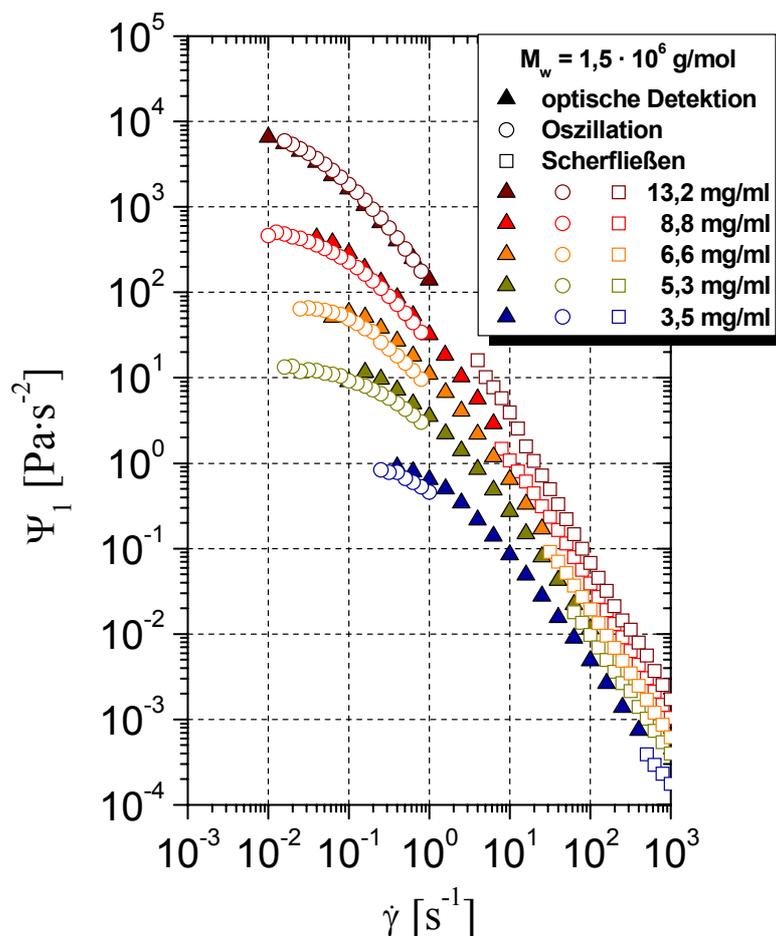


Abbildung 57 Vergleich der mechanisch gemessenen 1. Normalspannungsdifferenz N_1 mit den aus optischen Daten berechneten Werten als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Hyaluronat in 0,01 M Phosphatpuffer + 0,138 M NaCl + 0,002 M KCl.

Unter der Berücksichtigung, dass Gleichung 19 ausschließlich für den linear-visko-elastischen Bereich, in dem $\Psi_1 = \Psi_{1,0} = \text{konstant}$ gilt, strenge Gültigkeit besitzt, zeigen die Werte für den Normalspannungsdifferenzkoeffizienten Ψ_1 , berechnet aus dem Speichermodul G' , eine gute Übereinstimmung mit den aus rheo-optischen Daten korrelierten Koeffizienten. Wie Abbildung 57 zeigt, besitzt der Normalspannungsdifferenzkoeffizient einer Polymerlösung eine ähnliche Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit, wie die Viskosität. Im Bereich kleiner Beanspruchung ist der Normalspannungskoeffizient Ψ_1 als konstanter Proportionalitätsfaktor zwischen der ersten Normalspannungsdifferenz N_1 und dem Quadrat der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}^2$ anzusehen. Die entsprechenden Werte münden, wie in Abbildung 57 zu erkennen ist, bei kleinen Schergeschwindigkeiten in einem Plateaubereich. Wird der linear-viskoelastische Bereich verlassen, kommt es zu einem Abfall des Normalspannungsdifferenzkoeffizienten, der sich mit ansteigender Schergeschwindigkeit über mehrere Dekaden erstreckt.

Durch den Vergleich der rheo-optischen Daten, bzw. der aus ihnen berechneten Materialfunktionen, mit den Ergebnissen der rheo-mechanischen Untersuchungen, konnte gezeigt werden, dass hierdurch der Messbereich der ersten Normalspannungsdifferenz für die untersuchten Natrium-Hyaluronat-Lösungen deutlich erweitert werden konnte. Dies gilt sowohl für den Bereich kleinerer Schergeschwindigkeiten als auch für Lösungen mit geringeren Polymerkonzentrationen bzw. niedrigen mittleren Molmassen. Dadurch konnte auch der Scherbelastungsbereich im Hinblick auf die elastische Komponente von Polymerfluiden untersucht werden, in dem das viskose Verhalten noch als deutlich dominant zu beschreiben ist.

4.2.3.3 Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung sowie deren Orientierung für Natrium-Carboxymethylcellulosen

In den Abbildungen 58 bis 60 sind die Strömungsdoppelbrechungen $\Delta n'$ der drei untersuchten Natrium-Carboxymethylcellulosen mit unterschiedlichen durchschnittlichen Substitutionsgraden als Funktion der Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ dargestellt. Bei der NaCMC Probe mit einem DS von 1,1 ist ein Verlauf der Doppelbrechungen zu beobachten, der dem Verhalten der untersuchten Natrium-Hyaluronatproben entspricht (siehe Kapitel 4.2.3.1). Der Absolutwert der Doppelbrechung nimmt mit ansteigender Konzentration der Lösung und Erhöhen der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ zu. Beim Vergleich des Verlaufs der Doppelbrechungen mit den entsprechenden Viskositätskurven (Abbildung 39), ist außerdem festzustellen, dass die Doppelbrechungskurven im Gebiet des Newtonschen Fließens in der doppelt logarithmischen Darstellung mit einer Steigung von eins und im nicht-Newtonschen Bereich weniger steil ansteigen.

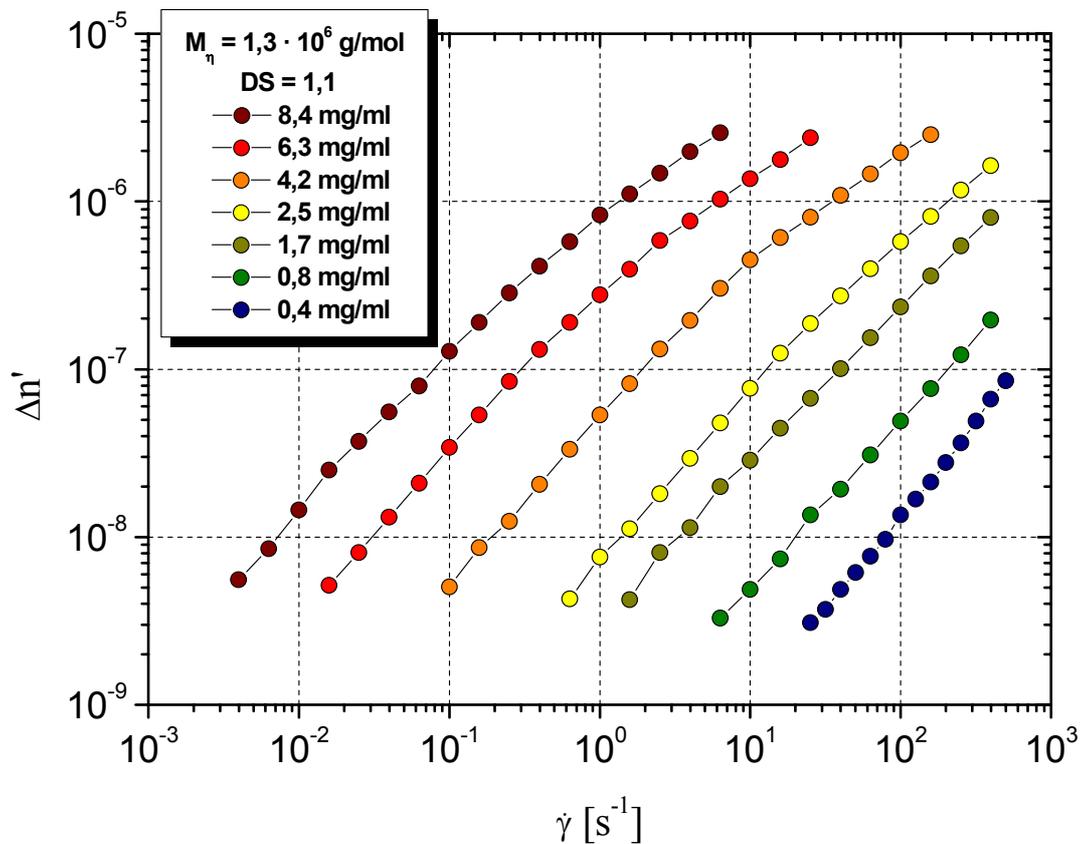


Abbildung 58 Strömungsdoppelbrechung $\Delta n'$ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,1 in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 .

Wie bereits bei den rheo-mechanischen Untersuchungen der NaCMC-Proben festgestellt werden konnte, besitzt der durchschnittliche Substitutionsgrad einen ausgeprägten Einfluss auf das Fließverhalten entsprechender Lösungen. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen der rheo-optischen Untersuchungen wieder. Insbesondere die Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 0,7 zeigt deutliche Abweichungen des Doppelbrechungsverlaufs von der Probe mit einem Substitutionsgrad von 1,1 bzw. den Natrium-Hyaluronatlösungen, wie Abbildung 60 zu entnehmen ist.

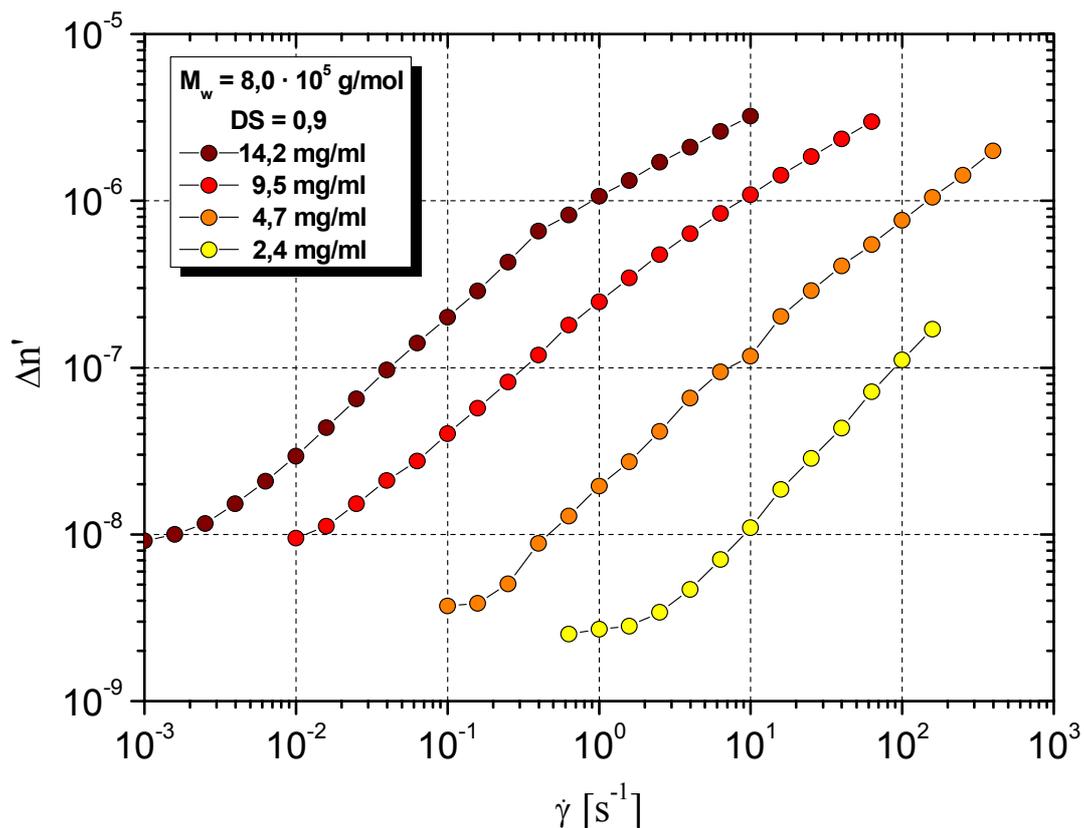


Abbildung 59 Strömungsdoppelbrechung $\Delta n'$ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 0,9 in 0,1 M $\text{NaNO}_3 + 200 \text{ ppm NaN}_3$.

Zeigen die Doppelbrechungen der NaCMC mit einem Substitutionsgrad von 0,9 abgesehen von der angedeuteten Plateaubildung bei niedrigen Schergeschwindigkeiten noch ein nahezu vergleichbares Verhalten mit den Proben aus Abbildung 58, ist in Abbildung 60 ein völlig unterschiedlicher Verlauf zu erkennen. Die Kurven steigen zunächst bei kleinen Schergeschwindigkeiten an, gehen dann in einen konstanten Bereich über, den sie bei höheren Schergeschwindigkeiten wieder verlassen. Die Lage des Plateaubereichs ist abhängig von der Konzentration der entsprechenden Lösung und steigt mit zunehmendem Polymergehalt.

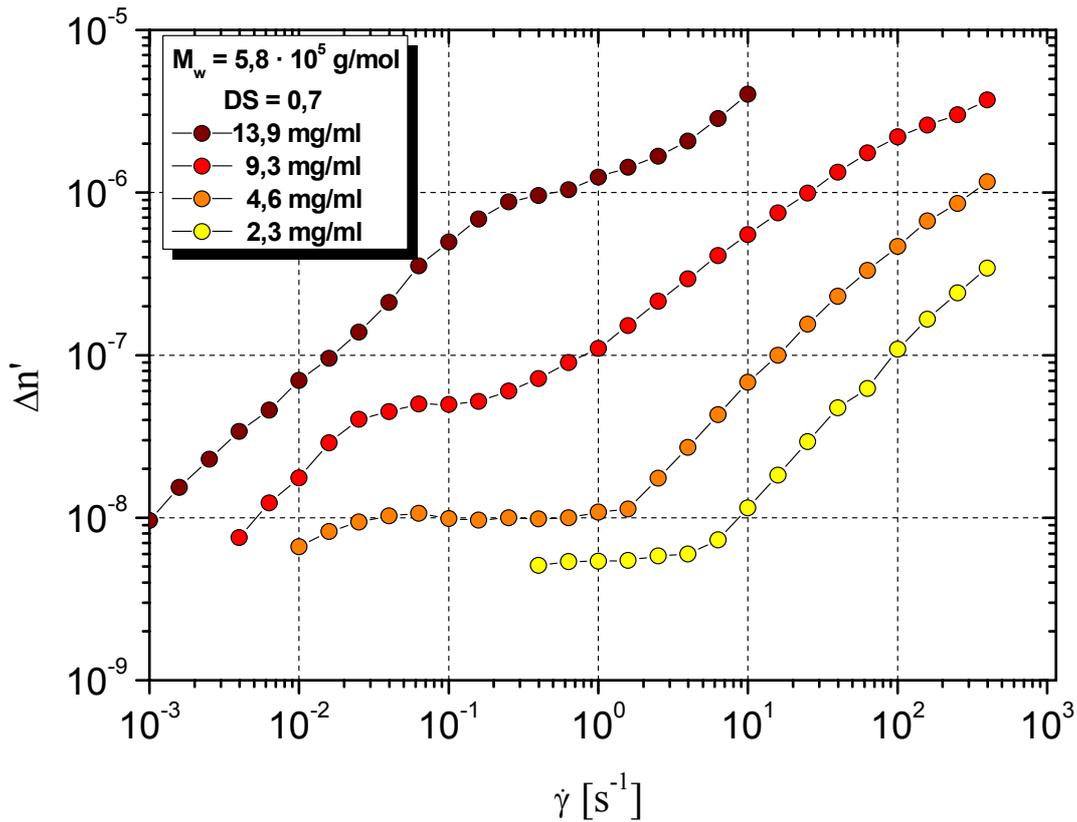


Abbildung 60 Strömungsdoppelbrechung $\Delta n'$ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 0,7 in 0,1 M $\text{NaNO}_3 + 200 \text{ ppm NaN}_3$.

Wie bereits in Kapitel 3.4.2.3 erwähnt wurde, setzt sich der Brechungstensor \mathbf{n} , aus einem intrinsischen und einem Formanteil zusammen, für dessen Summe nach Doi und Edwards folgender Ausdruck gilt^[73]:

$$n_i + n_f = C \cdot \sigma + \frac{c}{n} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \cdot \frac{N}{k_B \cdot T} \cdot \sigma \quad (143)$$

Für das Auftreten von Formdoppelbrechung ist eine inhomogene Verteilung der optischen Dichte senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserlichts erforderlich. Im Fall einer Polymerlösung wird diese Inhomogenität durch einen Konzentrationsgradienten $\Delta c/\Delta x$ senkrecht zu Strahlengang hervorgerufen, wenn für das betrachtete Polymer-Lösungsmittel-System gilt:

$$\frac{\partial n}{\partial c} \neq 0 \quad (144)$$

Wie in Abbildung 61 dargestellt, ist das Auftreten eines Konzentrationsgradienten vom Lösungsprofil eines entsprechenden Polymerfluids abhängig. Bei mäßig konzentrierten Partikellösungen ist an der Grenze zwischen Polymerknäuel und reinem Lösungsmittel ein großer Konzentrationsgradient gegeben. Gilt für die entsprechende Lösung Gleichung 144, so kann Formdoppelbrechung auftreten. Im Gegensatz dazu ist aufgrund der homogenen Verteilung der Polymersegmente in einer mäßig konzentrierten Netzwerklösung ein Konzentrationsgradient nur schwach ausgeprägt. Eine Formdoppelbrechung kann in diesem Fall nicht gemessen werden. Dies ändert sich jedoch durch das Auftreten von Aggregaten in einer mäßig konzentrierten Netzwerklösung. Da sich der Brechungsindex n innerhalb eines Aggregats aufgrund der höheren Dichte und der geordneten Segmentstrukturen von der umgebenen homogenen Lösung unterscheidet, kann auch in diesem Fall Formdoppelbrechung auftreten.

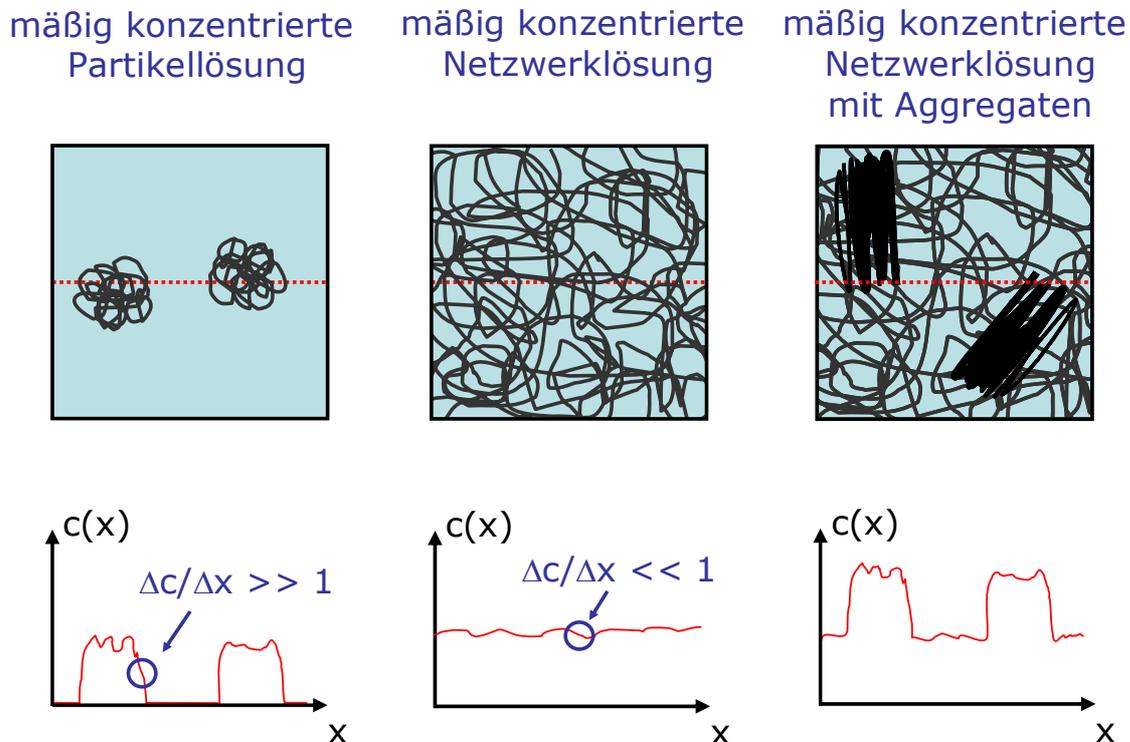


Abbildung 61 Darstellung des Konzentrationsprofils für mäßig konzentrierte Lösungszustände mit und ohne Aggregate.

Da sich alle Konzentrationen der untersuchten Natrium-Carboxymethylcellulose-Lösungen mit den durchschnittlichen Substitutionsgraden von 0,7 und 0,9 oberhalb der kritischen Konzentration c^* befinden (vgl. Tabelle 7) ist das Auftreten von Formdoppelbrechung ausschließlich auf lokale Aggregatbildung zurückzuführen.

Das Auftreten des Plateaus im Verlauf der Strömungsdoppelbrechung in Abbildung 59 und 60 kann durch die maximale Deformierbarkeit bzw. Orientierung der aggregierten Strukturen erklärt werden^[69]. Nach den Gleichungen 49 und 144 kann bei rheo-optischen Untersuchungen nur die Summe aus intrinsischer und Formdoppelbrechung gemessen werden^[99]. Aufgrund der erhöhten Segmentdichte von aggregierten Strukturen dominiert die durch deren Orientierung im Scherfeld verursachte Formdoppelbrechung n'_f . Ist jedoch oberhalb einer kritischen Schergeschwindigkeit ein Maximum der scherinduzierten Anisotropie dieser Strukturen erreicht, steigt der Formanteil nicht mehr weiter an, und die Doppelbrechung erreicht zunächst einen konstanten Wert. Da die Ausrichtung der freien Polymersegmente unabhängig vom Verhalten der Aggregate ist^[100], dominiert bei einer weiteren Erhöhung der Schergeschwindigkeit schließlich der intrinsische Anteil und das Doppelbrechungssignal nimmt wieder zu. Abbildung 62 zeigt die schematische Darstellung des typischen Verlaufs der Strömungsdoppelbrechung für Lösungen mit maximal deformierbaren Aggregaten.

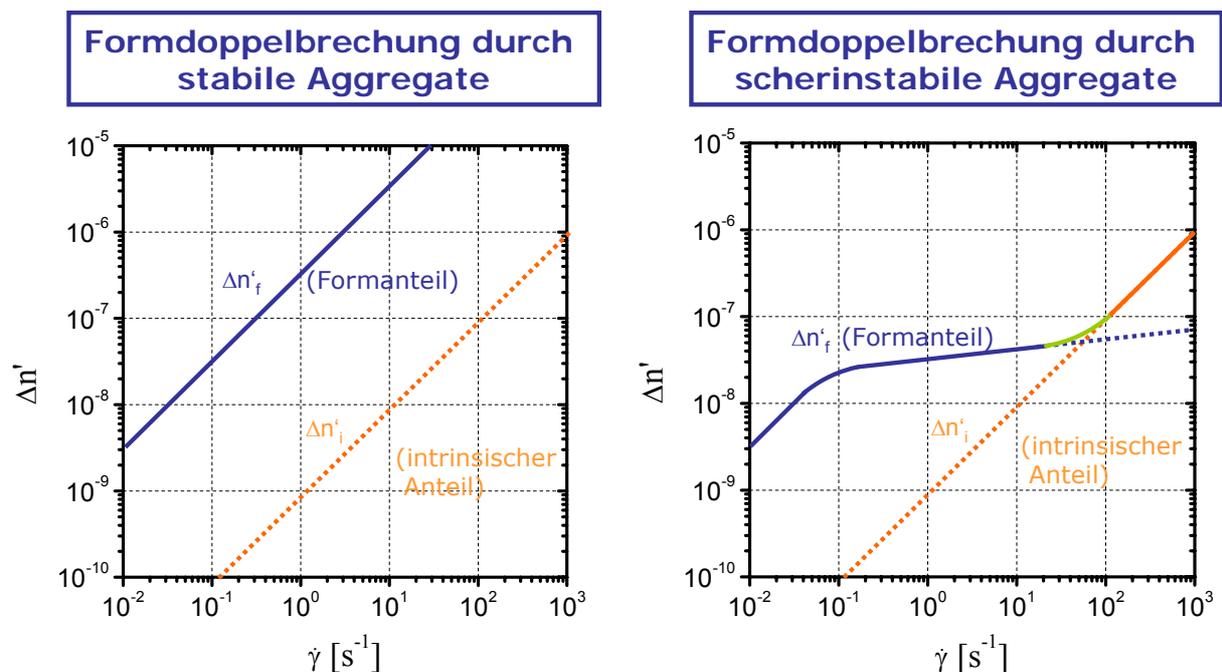


Abbildung 62 Schematische Darstellung der Formdoppelbrechung und der intrinsischen Doppelbrechung für aggregathaltige Systeme.

In den Abbildungen 63, 64 und 65 sind die Orientierungswinkel ϕ der Strömungsdoppelbrechung der untersuchten Natrium-Carboxymethylcellulose-Lösungen dargestellt. Beim Vergleich der Kurvenverläufe sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die NaCMC-Lösungen mit dem höchsten durchschnittlichen Substitutionsgrad (Abbildung 63) verhalten sich analog zu den in Kapitel 4.2.3.1 besprochenen Natrium-Hyaluronaten (Abbildung 50). Bei kleinen Scherraten sind die Polymerknäule wenig bzw. gar nicht orientiert und es ergibt sich ein entsprechender Winkel ϕ von 45° . Mit Erhöhung der Schergeschwindigkeit kommt zu einer ansteigenden mittleren Ausrichtung der Makromoleküle und der Orientierungswinkel den der Doppelrichtungsellipsoid zur Scherrichtung einnimmt wird kleiner.

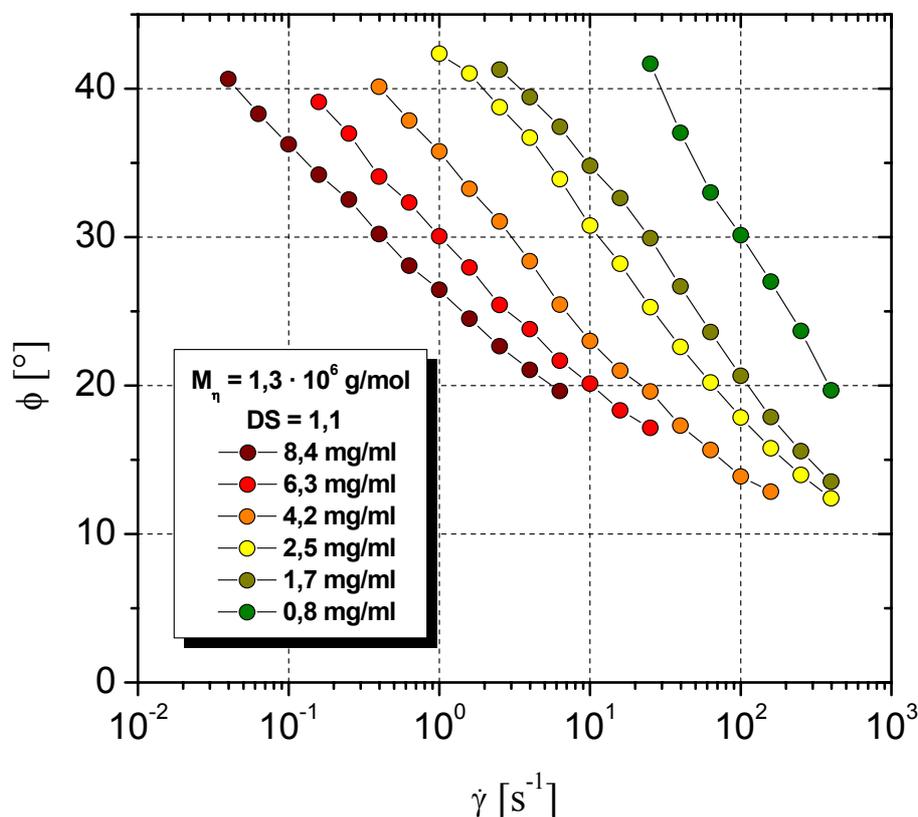


Abbildung 63 Orientierungswinkel ϕ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulosen mit einem DS von 1,1 unterschiedlicher Konzentrationen in 0,1 M $NaNO_3$ + 200 ppm NaN_3 .

Im Gegensatz zu diesem idealen Verhalten einer homogenen Polymerlösung, ist bei den Verläufen der Orientierungswinkel ϕ der Natrium-Carboxymethylcellulosen mit den

geringeren Substitutionsgraden ein völlig anderes Verhalten zu beobachten. Bei der höchsten Polymerkonzentration von 15 mg/ml ist zunächst bei kleinen Schergeschwindigkeiten ein abnehmender Orientierungswinkel ϕ zu beobachten, der im mittleren Geschwindigkeitsbereich wieder ansteigt, ein Maximum durchläuft und zu hohen Scherraten wieder abnimmt. Bei geringeren Polymereinwaagen konnte die anfängliche Abnahme des Orientierungswinkels ϕ nicht eindeutig detektiert werden, was durch die begrenzte Auflösungsfähigkeit der rheo-optischen Messstrecke bei kleinen Schergeschwindigkeiten erklärt werden kann. Alle untersuchten Proben weisen jedoch ein Orientierungswinkelmaximum im mittleren Schergeschwindigkeitsbereich auf.

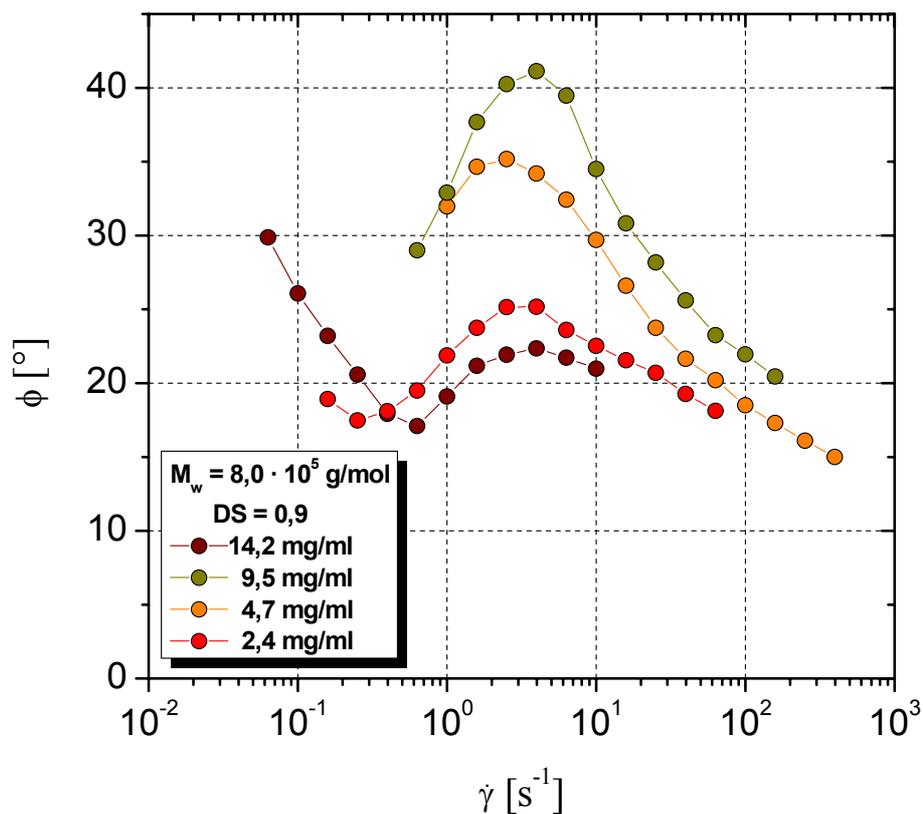


Abbildung 64 Orientierungswinkel ϕ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 0,9 unterschiedlicher Konzentrationen in 0,1 M NaNO₃ + 200 ppm NaN₃.

Erklärt werden kann dieser S-förmige Verlauf der Orientierungswinkel ϕ der Strömungsdoppelbrechung wieder durch das Auftreten von Formanteilen in aggregathaltigen Lösungen, die im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten den dominierenden Anteil an der Gesamtorientierung ausmachen. In Abbildung 66 sind schematisch die Orientierungswinkel zu den Doppelbrechungen nach Abbildung 62 für aggregathaltige Lösungen dargestellt. Für

den Fall einer Polymerlösung mit infinit deformierbaren Aggregaten erhält man ausschließlich die Orientierung der dominierenden Formdoppelbrechung, deren Form sich jedoch nicht von der intrinsischen Doppelbrechung unterscheidet. Für endlich deformierbare Aggregate wird die Formdoppelbrechung gemäß Abbildung 66 oberhalb einer kritischen Schergeschwindigkeit von der intrinsischen überkompensiert. Im unteren Schergeschwindigkeitsbereich ist demnach zunächst ausschließlich die Orientierung der Formdoppelbrechung zu beobachten. Bei hohen Schergeschwindigkeiten dominiert im Gegensatz dazu die Orientierung der intrinsischen Doppelbrechung. Im Übergangsbereich steigt die Orientierung von den niedrigen Winkeln der bereits stark orientierten Aggregate zu den hohen Winkeln der noch wenig orientierten Polymersegmente an. Im Bereich reiner intrinsischer Doppelbrechung nehmen die Orientierungswinkel dann wieder mit der Schergeschwindigkeit ab. Hier kann auch wieder das von den homogenen Polymerlösungen bekannte Verhalten beobachtet werden, dass die Orientierung mit steigender Polymerkonzentration zunimmt, was den erhöhten intermolekularen Wechselwirkungen zuzuschreiben ist.

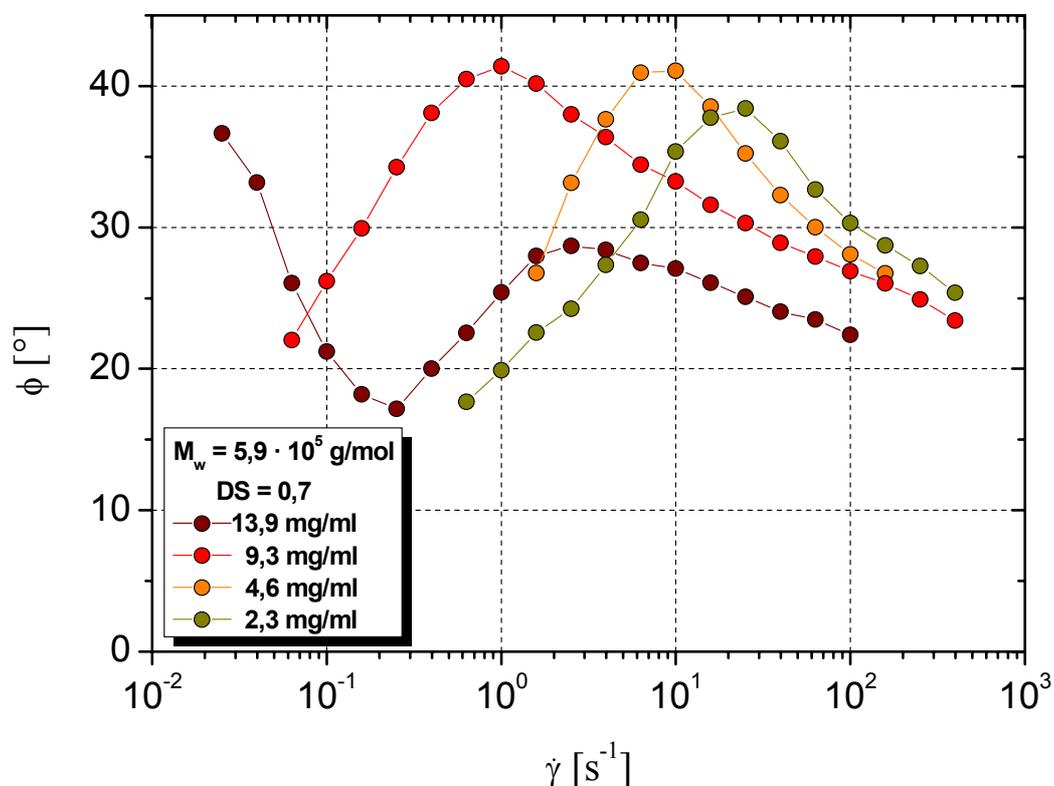


Abbildung 65 Orientierungswinkel ϕ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,1 unterschiedlicher Konzentrationen in 0,1 M NaNO₃ + 200 ppm NaN₃.

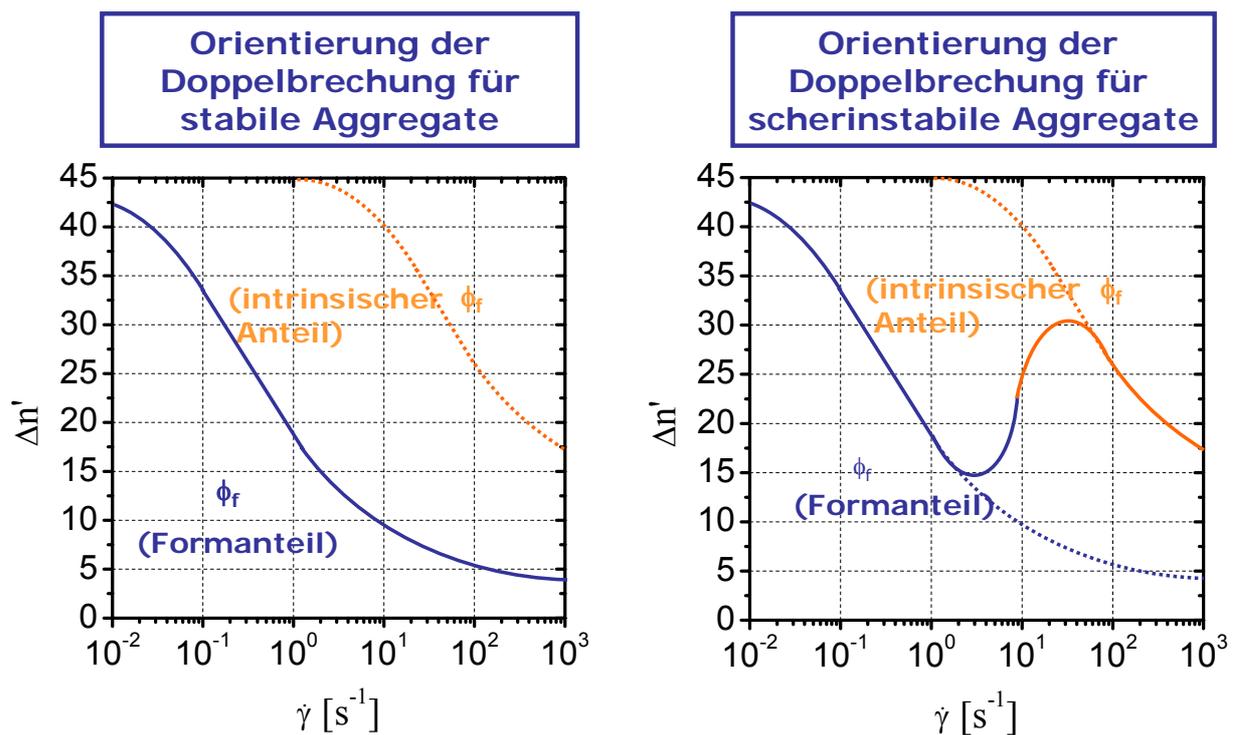


Abbildung 66 Schematische Darstellung der Orientierung Doppelbrechung für aggregathaltige Systeme.

4.2.3.4 Korrelation rheo-optischer und rheo-mechanischer Materialfunktionen

Da die spannungs-optische Regel, die bereits in Kapitel 4.2.2.4 zur Bestimmung der 1. Normalspannungsdifferenz N_1 aus den rheo-optischen Materialfunktionen genutzt wurde, nur bei rein intrinsischer Doppelbrechung Gültigkeit besitzt, kann im Falle der untersuchten Natrium-Carboxymethylcellulosen nur für die Probe mit einem DS von 1,1 ein spannungs-optischer Koeffizient C bestimmt werden. In den Abbildungen 67 und 68 sind zunächst wieder die bereits bei den Hyaluronaten angewendeten Normierungen der Doppelbrechung $\Delta n'$ sowie ihrer Orientierung ϕ dargestellt. Im Fall der reduzierten Strömungsdoppelbrechung $\Delta n'/\eta_0$ liegen die Werte im Newtonschen Fließbereich in der doppelt logarithmischen Auftragung wieder auf einer Geraden, mit der Steigung eins. Der Proportionalitätsfaktor zwischen der reduzierten Doppelbrechung und der Schergeschwindigkeit ist, nach Gleichung 135 als $2 \cdot C$ gegeben. Verlassen die Natrium-Carboxymethylcellulose-Lösungen den Newtonschen Fließbereich, weichen die Kurvenverläufe, wie es bereits bei den untersuchten Hyaluronaten der Fall war, vom linearen Verhalten ab und die Steigungen werden wieder kleiner als eins.

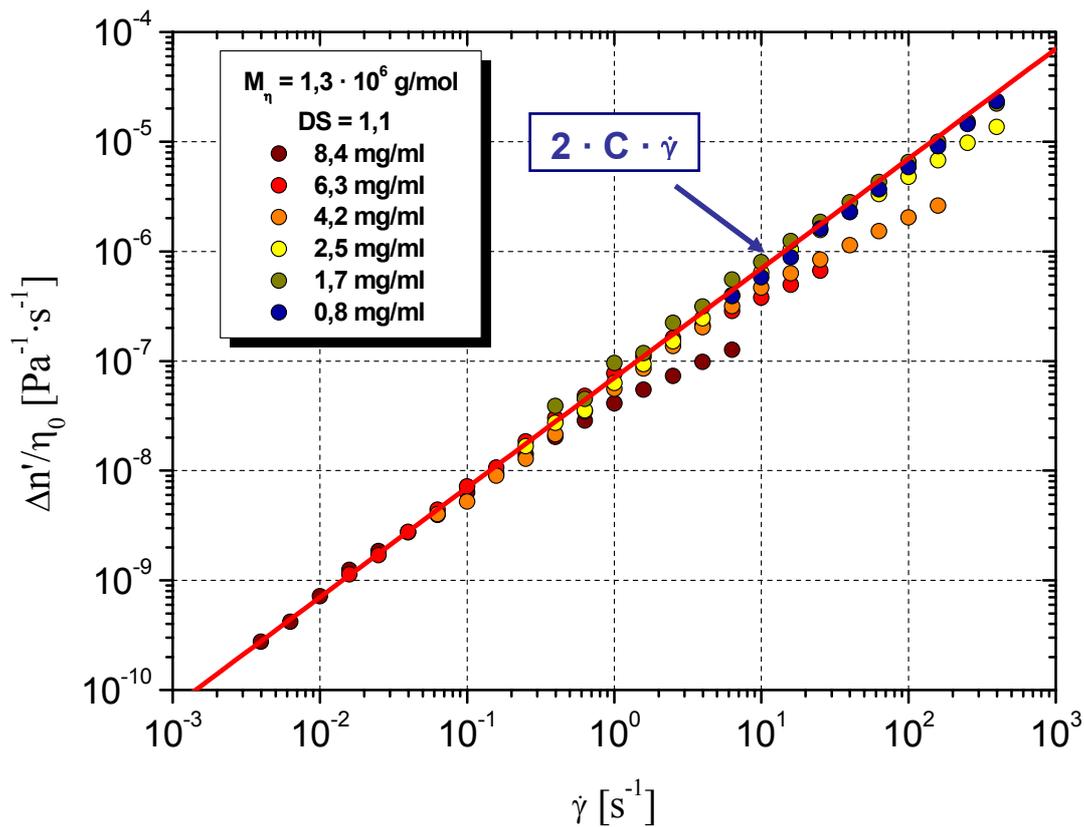


Abbildung 67 Reduzierte Doppelbrechung $\Delta n'/\eta_0$ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,1 unterschiedlicher Konzentrationen in 0,1 M NaNO₃ + 200 ppm NaN₃. Die rote Linie entspricht dem rein Newtonschen Verhalten gemäß Gleichung 135.

In Abbildung 68 ist für die Auftragung der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung ϕ als Funktion der reduzierten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{krit}$ ebenfalls wieder das Verhalten einer idealen homogenen Polymerlösung zu erkennen. Die erhaltenen Daten der untersuchten Lösungen weisen über den gesamten Messbereich einen im Rahmen der Messgenauigkeit gleichen Kurvenverlauf auf.

Die Gültigkeit der spannungs-optischen Regel wurde abschließend durch Abbildung 69 bestätigt, in der die Ergebnisse der Berechnung des spannungs-optischen Koeffizienten C nach Gleichung 100 für unterschiedlich konzentrierte NaCMC-Lösungen dargestellt sind. Für alle untersuchten Lösungen konnte ein konzentrations- und schergeschwindigkeits-unabhängiger Wert für C ermittelt werden:

$$C = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \quad (145)$$

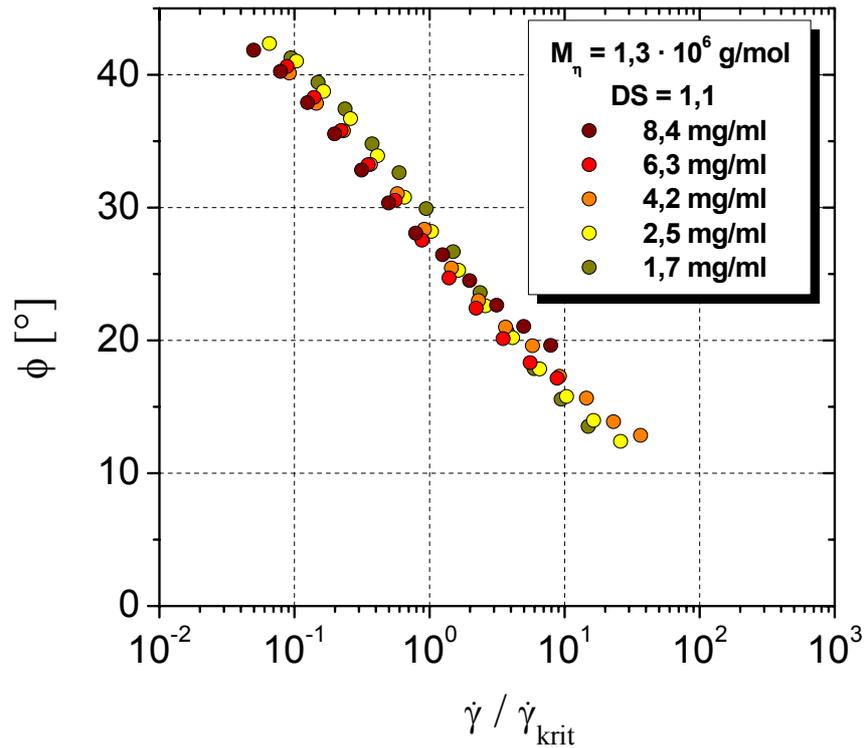


Abbildung 68 Orientierungswinkel ϕ der Strömungsdoppelbrechung als Funktion der reduzierten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,1 unterschiedlicher Konzentrationen in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 .

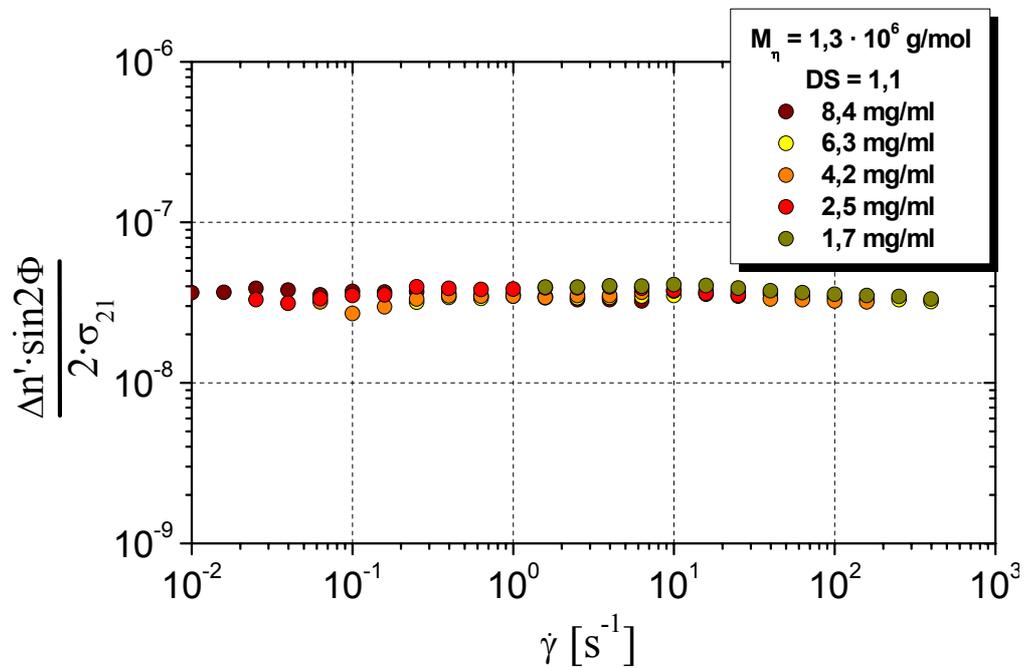


Abbildung 69 Spannungs-optischer Koeffizient C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,1 unterschiedlicher Konzentrationen in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 .

Mit Hilfe des aus Gleichung 145 erhaltenen spannungs-optischen Koeffizienten C war es wiederum möglich die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 aus den rheo-optischen Materialfunktionen Stömungsdoppelbrechung $\Delta n'$ sowie deren Orientierung ϕ nach Gleichung 94 zu berechnen. Wie in Abbildung 70 zu erkennen ist konnte auf diese Weise der Messbereich der 1. Normalspannungsdifferenz N_1 um mehr als zwei Dekaden hin zu kleineren Schergeschwindigkeiten erweitert werden. Des Weiteren war es durch rheo-optische Untersuchungen möglich, auch für kleinere Konzentrationen als 3,0 mg/ml, für die bei einer mittleren Molmasse von $1,3 \cdot 10^6$ g/mol auf mechanische Weise kein elastischer Anteil bestimmt werden konnte, Werte für die 1. Normalspannungsdifferenz zu berechnen.

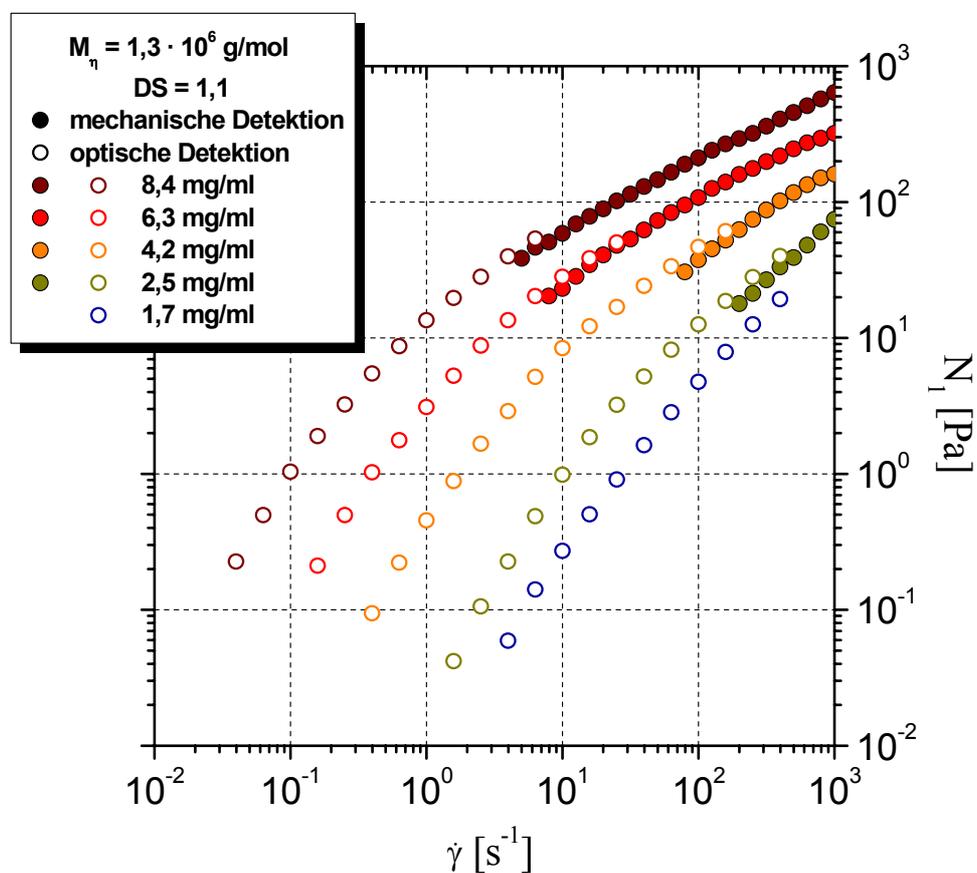


Abbildung 70 Vergleich der mechanisch gemessenen 1. Normalspannungsdifferenz N_1 mit den aus optischen Daten berechneten Werten als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,1 unterschiedlicher Konzentrationen in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 .

Entsprechend den rheo-optischen Untersuchungen Natrium-Hyaluronaten ist ein Vergleich der optischen Daten mit den Ergebnissen der Oszillationsmessung über den

1. Normalspannungsdifferenzkoeffizienten Ψ_1 möglich. Hierdurch war eine Überprüfung der berechneten 1. Normalspannungsdifferenzen im Bereich niedriger Belastungen möglich. Wie in Abbildung 71 zu erkennen ist, schließen die über die spannungs-optische Regel erhaltenen Normalspannungsdifferenzkoeffizienten in übereinstimmender Weise den Bereich, der über rheo-mechanische Untersuchungen nicht zugänglich war.

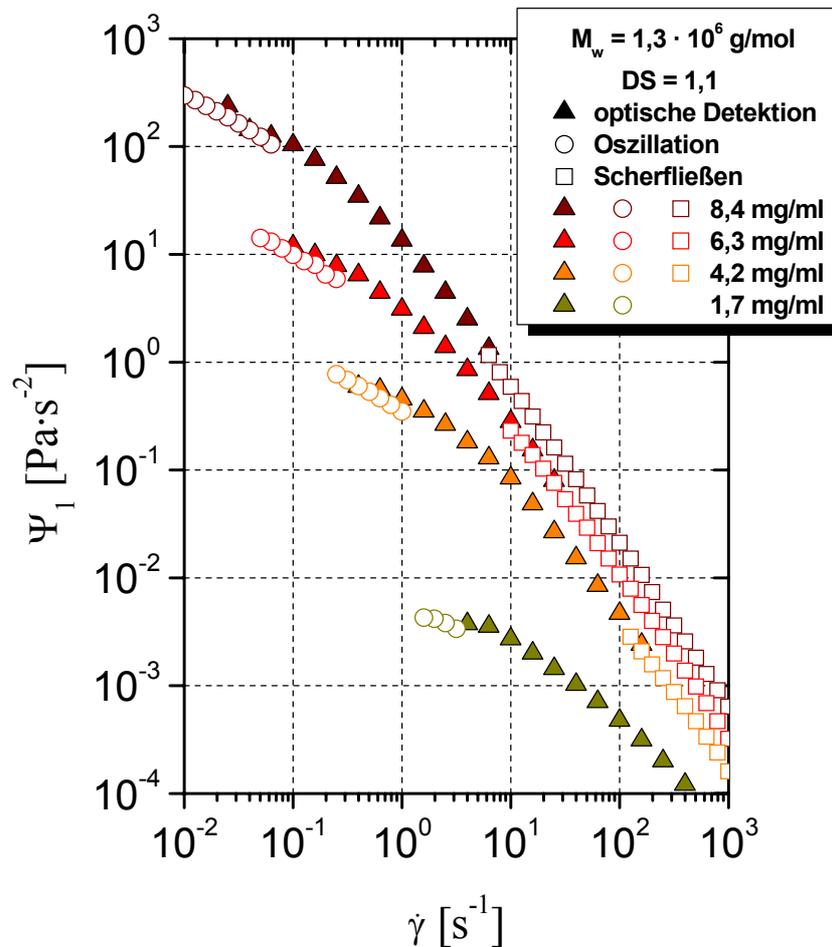


Abbildung 71 Vergleich der mechanisch gemessenen 1. Normalspannungsdifferenz N_1 mit den aus optischen Daten berechneten Werten als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für Natrium-Carboxymethylcellulose mit einem DS von 1,1 unterschiedlicher Konzentrationen in 0,1 M NaNO_3 + 200 ppm NaN_3 .

5 Ausblick

Für die untersuchten Natrium-Hyaluronat-Proben ergaben sich wie in Kapitel 4.2.1.2 beschrieben wurde zwei unterschiedliche Sätze von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die Molmassenbereiche größer und kleiner als $1,5 \cdot 10^6$ g/mol. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist das unterschiedliche Quellverhalten der Makromoleküle in Abhängigkeit von der Molmasse. Mit Hilfe des Staudinger-Index $[\eta]$ kann die Volumenbeanspruchung von Makromolekülen in Lösung quantifiziert werden. Die erhaltenen Werte gelten jedoch ausschließlich für das Verhalten isolierter Knäule in stark verdünnten Lösungen. Nimmt die Konzentration einer Lösung zu, liegen die einzelnen Makromoleküle nicht mehr isoliert vor und es bilden sich vermehrt Polymer-Polymer-Wechselwirkungen aus. Hierdurch weicht das tatsächliche Quellverhalten eines aufgeweiteten Knäuels immer deutlicher vom ungestörten Zustand ab und geht bei sehr hohen Konzentrationen in den theta-Zustand, wie er bei Polymerschmelzen vorliegt, über. Diese Schrumpfung des Polymerknäuels kann möglicherweise, abhängig von der Molmasse, zu unterschiedlichen Auswirkungen auf die Verschlaufungsdichte ν_e innerhalb der Lösung führen, wodurch ein abweichendes Fließverhalten niedermolekularer Proben erklärt werden könnte. Die Verschlaufungsdichte einer Polymerlösung kann nach Gleichung 146 aus den Plateauwerten des Speichermoduls G'_p im rheo-mechanischen Oszillationsexperiment bestimmt werden^[101].

$$\nu_e = \frac{G'_p \cdot N_A}{R \cdot T} \quad (146)$$

Wie in Abbildung 36 zu erkennen wird dieser Plateauwert bei hohen Frequenzen jedoch innerhalb des messbaren Bereichs insbesondere bei Lösungen mit niedrigen mittleren Molmassen nicht mehr erreicht. Durch Absenken der Messtemperatur verlängern sich die Relaxationszeiten der einzelnen Polymerknäule. Die Modulverläufe für G' und G'' würden die in Abbildung 13 gekennzeichnete Fließzone bei hohen Frequenzen verlassen und in die Plateauzone übergehen. Durch Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionprinzips können die angelegten Frequenzen, bei Kenntnis des entsprechenden Verschiebungsfaktor $a(T)$ auf eine Temperatur von 25°C umgerechnet werden^[86]. Hierdurch kann der Messbereich über die in Abbildung gezeigten maximalen 100 rad/s erweitert werden und auch für Polymerlösungen geringer Molmasse kann ein Plateauwert von G' bestimmt werden. Aus diesen Plateauwerten ließen sich anschließend die Verschlaufungsdichten ν_e bestimmen und deren potentielle Abhängigkeit von der molaren Masse könnte somit aufgezeigt werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Probenpräparation

Der saline Phosphatpuffer wurde als fertige Mischung in Pulverform von Sigma-Aldrich bezogen und in 1l Messkolben mit der entsprechenden Menge bidestilliertem Wasser versetzt. Das homogene Auflösen der Natrium-Hyaluronat-Proben erfolgte bei 25°C in Braunglasflaschen in kleinen Ansätzen bis maximal 40 ml. Der Phosphatpuffer wurde als Lösungsmittel vorgelegt, dem die gewünschte Menge des Polymers zugegeben wurde. Die Proben wurden anschließend mindestens drei Tage auf einem Schütteltisch belassen. Die Natrium-Carboxymethylcellulose-Proben wurden auf gleiche Weise hergestellt, allerdings wurde hier als Lösungsmittel eine vorher hergestellte wässrige 0,1 M NaNO₃-Lösung verwendet wurde, der zur Vermeidung bakteriellen Befalls 200 ppm NaN₃ zugesetzt wurden.

6.2 Ultraschallabbau

Der Molmassenabbau mittels Ultraschall erfolgte in einem Branson W-450 Sonifer Gerät der Firma Branson Schallkraft GmbH (Heustenstamm, Deutschland), mit 400 W bei mittlerer Leistungsstufe und einem ¾"-Titan-Resonator, der bei einer Frequenz von 20 kHz arbeitet. Das Probevolumen betrug 200 ml, wobei die Lösungen eine Konzentration von 0,4 % besaßen. Als Lösungsmittel wurde bidestilliertes Wasser verwendet. Die Temperatur der beschallten Lösungen wurde mit einem Thermostaten der Firma Haake (Karlsruhe, Deutschland) unter 20 °C gehalten, um eine thermische Degradation auszuschließen. Der Titanabrieb, der durch den Ultraschallabbau hervorgerufen wird, wurde durch Zentrifugation (15 Min bei 10.000 Umdrehungen / Min) in einer Zentrifuge des Typs Z383 der Firma Hermle (Wehkingen, Deutschland) entfernt. Anschließend wurden die Proben gefriergetrocknet.

6.3 Viskosimetrie

Die viskosimetrischen Untersuchungen der hochverdünnten Lösungen erfolgten mit einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter der Typ Ic der Firma Schott (Hofheim, Deutschland) in einem Schergeschwindigkeitsbereich von 500 bis 1500 s⁻¹ und bei einer Temperatur von 25 °C. Die Durchlaufzeiten wurden optoelektronisch mit einem Viscoboy der Firma Lauda (Königshofen, Deutschland) detektiert. Aufgrund der hohen Schergeschwindigkeiten, die in

der Kapillare auftraten, wurde durch rheo-mechanische Scherexperimente sichergestellt, dass der Ruhescherviskositätsbereich noch nicht verlassen wurde.

6.4 SEC/Lichtstreuung

Die Bestimmung der Molmasse, der Molmassenverteilung und des Gyrationradius erfolgte durch ein Lichtstreuphotometer, welches mit einer Größenausschlußchromatographie (SEC) gekoppelt ist. Für die Fraktionierung wurden vier SEC Säulen (TSK PWXL: G3000, G4000, G5000 & G6000) mit abnehmender Ausschlußgröße der Firma ToSoHass (Stuttgart, Deutschland) verwendet, die an ein DAWN-DSP light scattering Photometer der Firma Wyatt Technology (Santa Barbara, USA) und einen Konzentrationsdetektor SR-71 (DRI) der Firma Showa Denko (Tokyo, Japan) gekoppelt sind. Als Lösungsmittel wurde ein aus bidestilliertem Wasser angesetzter 0,01 M isotonischer Phosphatpuffer verwendet.

6.5 Mechanische Rheometrie

Die rheo-mechanischen Messungen wurden auf dem schergeschwindigkeitsgesteuerten Rheometer AR G2 der Firma TA Instruments (New Castle, Delaware, USA) durchgeführt. In Tabelle 13 sind die technischen Daten des verwendeten Rheometers und der verwendeten Messgeometrie aufgeführt.

Tabelle 13 Technische Daten des verwendeten mechanischen Rheometers

	AR G2
Motor	
Drehmomentbereich	0,01 $\mu\text{N} \cdot \text{m}$ bis 200 $\text{mN} \cdot \text{m}$
Frequenzbereich	$7,5 \cdot 10^{-7}$ bis 628 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$
Normalkraftbereich	0,005 bis 50 N
Temperierung	Peltier Element
Messgeometrie	Kegel-Platte 60 mm
Radius	30 mm
Kegelwinkel	1°
Spaltbreite	0,031 mm

Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 298 K durchgeführt. Als Verdunstungsschutz wurde eine Abdeckhaube verwendet. Die Oszillationsmessungen wurden im zuvor bestimmten linear-visko-elastischen Bereich durchgeführt.

6.6 Optische Rheometrie

Zur Messung der rheo-optischen Materialfunktionen wurde die in Kapitel 3.4.2.4 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-Photodiode verwendet. Die Temperierung erfolgte mit einem Wasserbad, mit dessen Hilfe die Messungen bei 25 °C durchgeführt werden konnten. Die Scherströmung wurde in Couette-Systemen erzeugt, wobei durch einen Schrittmotor verschiedene Schergeschwindigkeiten angesteuert werden konnten.

7 Sicherheitshinweise

Natriumazid

Gefahrenhinweise: T+ -sehr giftig beim Verschlucken (entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase)

R-Sätze: 28-32, S-Sätze: 28.1-45

therm. Zersetzung (K): 573

Entsorgung: 23

WGK: 2 – wassergefährdender Stoff

MAK mg/m³: 0,2, MAK ml/m³: 0,07

Natriumnitrat

Gefahrenhinweise: O – brandfördernd

R-Sätze: 8, S-Sätze: 16-41

Schmelzpunkt (K): 582, therm. Zersetzung (K): 653

Entsorgung: 14

WGK: 1 – schwach wassergefährdender Stoff

8 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	Exponent der $[\eta]$ -M-Beziehung (Aufweitungsparameter)
A	Amplitude
A	Flächen der Resonanzsignale
A_2	zweiten Virialkoeffizienten
A_B	R_2 bei der Messung der Doppelbrechung
A_D	R_2 bei der Messung des Dichroismus
b	Übergangsparameter des modifizierten Carreau-Modell
B_0	magnetische Flußdichte
B_B	R_1 bei der Messung des Dichroismus
B_D	R_1 bei der Messung der Doppelbrechung
B_{eff}	effektiv wirkende magnetische Flußdichte
B_n	Koeffizient des 3. Terms der η_0 -c- $[\eta]$ -Beziehung
c	Konzentration
C	spannungs-optischer Koeffizient
c^*	kritische Konzentration
$c_{[\eta]}^*$	kritische Konzentration der Viskosimetrie
$c_{[LS]}^*$	kritische Konzentration der Lichtstreuung
c· $[\eta]$	Überlappungsparameter
CMC	Carboxymethylcellulose
d	Durchmesser
D	elektrische Verschiebungsdichte
DRI	Konzentrationsdetektor (Differential Refraktometer)
DS	durchschnittlicher Substitutionsgrad
dv	differentiellen Änderung der Geschwindigkeit
dx	differentielle Änderung des Weges
E	elektrische Feldstärke
f	Funktion
G	Elastizitätsmodul
G^*	komplexes Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G'_{Gel}	Gelstärke
G'_p	Plateaumodul
GTP	Glen-Thompson-Polarisator
h	Planksches Wirkungsquantum
h	Abstand zum Detektor
H	Magnetfeldstärke
h	shift-Faktor
I	Intensität des Lichtstrahls

I_0	Intensitätssignal des eingestrahnten Lichtes
I_B	Intensität der Doppelbrechung
I_D	Intensität des Dichroismus
I_9	Streulichtintensität
$J_i(A)$	Bessel-Funktionen i-ter Ordnung
k	Geschwindigkeitskonstante
K	optische Konstante (Streulicht-Konstante)
k_H	Huggins-Konstante
K_η	Koeffizient der $[\eta]$ -M-Beziehung
K_λ	Koeffizient der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der längsten Relaxationszeit
k_{n1}	Exponent der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Fließkurvensteigung
k_{n2}	Koeffizient der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Fließkurvensteigung
K_{R_G}	Koeffizient der R_G -M-Beziehung
l	Weglänge
\log	Dekadischer Logarithmus
m	Masse
m	Magnetquantenzahl
M	Molmasse
$M_{[\eta]}$	viskositätsmittlere Molmasse
M_0	Gleichgewichtsmagnetisierung
MALLS	Vielwinkel-Laser-Lichtstreuung (Multi-Angle-Laser-Light-Scattering)
MC	Methylcellulose Proben
M_e	Verhängungsmolmasse
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_{SEC}	Molmasse der Größenausschlußchromatographie
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
M_w / M_n	Polydispersität
M_z	zentrifugenmittlere Molmasse
n	Brechungsindex
n	Fließkurvensteigung im pseudoplastischen Bereich
n	Exponent des 3. Terms der η_0 -c- $[\eta]$ -Beziehung
n'	Realteil des Brechungsindextensors
n''	Imaginärteil des Brechungsindextensors
n_0	Brechungsindex des reinen Lösungsmittels
N_1, N_2 & N_3	Erste, zweite & dritte Normalspannungsdifferenz
N_A	Avogadro-Zahl
n_f	Formanteile des Brechungsindextensors
n_{Gel}	Exponent der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Gelstärke
n_i	intrinsische Anteile des Brechungsindextensors
P	Polymerisationsgrad
p	Druck
p_0	hydrostatische Druck
PEM	Photoelastischer Modulator
ppm	parts per million
P_9	Streufunktion

R	allgemeine Gaskonstante eines idealen Gases
R_1	Amplitude der Intensität bei der PEM Anlage
R_2	Amplitude der Intensität bei der PEM Anlage
R_G	Gyrationsradius
R_9	reduzierte Streulichtintensität
SEC	Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography)
t	Zeit
T	Temperatur
$\tan \delta$	Verlustfaktor
v	Geschwindigkeit
$V_{\text{Lösung}}$	Volumen der Lösung
V_{Polymer}	Volumen der Polymerknäule
V_S	Streuolumen
x	Abstand
x, y & z	Raumrichtung

Griechische Symbole

α	Polarisierbarkeit
γ	Deformation
γ	gyromagnetischen Verhältnis
γ_0	maximale Deformationsamplitude
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_{krit}$	Kritische Schergeschwindigkeit
δ	chemische Verschiebung
δ	Phasendifferenz
δ'	Phasenverschiebung
δ''	Abschwächung
$\delta n / \delta c$	Brechungsindexinkrement
Δ	Differenz
Δd_{max}	optische Weglänge
$\Delta n'$	Doppelbrechung
$\Delta n''$	Dichroismus
$\Delta n'_f$	Formanteile der Doppelbrechung
$\Delta n'_i$	intrinsische Anteile der Doppelbrechung
η	Scherviskosität
$[\eta]$	Staudinger-Index
$ \eta^* $	Betrag der komplexen Schwingungsviskosität
η^*	Komplexe Schwingungsviskosität
η'	Realteil der komplexen Schwingungsviskosität
η''	Imaginärteil der komplexen Schwingungsviskosität
η_0	Ruhescherviskosität
η_{LM}	Viskosität des Lösungsmittels

η_{rel}	relative Viskositätserhöhung
η_{sp}	spezifische Viskosität
θ	Orientierungswinkel des Dichroismus
λ	Wellenlänge des Lichts
λ_0	Wellenlänge des Lichts im Vakuum
λ_0	längste Relaxationszeit (Reziprokwert von $\dot{\gamma}_{krit}$)
μ	magnetisches Moment
ν	Exponent der R _G -M-Beziehung
ν	Frequenz
ν_e	Verschlaufungsdichte
ρ	Dichte
$\rho_{Polymer}$	Dichte des Polymerknäuels in Lösung ohne die eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle
σ_0	maximale Schubspannung
$\sigma_{11}, \sigma_{22} \text{ \& } \sigma_{33}$	Erste, zweite & dritte Normalspannung
σ_{21}	Schubspannung
ϕ	Orientierungswinkel der Doppelbrechung
χ	Winkel der ersten Hauptspannung zur Fließrichtung
ϑ	Beobachtungswinkel
ω	Kreisfrequenz

9 Literaturverzeichnis

- [1] W.-M. Kulicke, C. Clasen, *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes*, Springer, Heidelberg, **2004**.
- [2] C. Roschinski, W.-M. Kulicke, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201, 2031.
- [3] G. Grigorescu, W.-M. Kulicke, *Advances in Polymer Science* **2000**, 152, 1.
- [4] N. Böhm, W. M. Kulicke, *Carbohydrate Research* **1999**, 315, 302.
- [5] M. Kix, S. Lenk, W. Kaminsky, W. M. Kulicke, *Polymer Bulletin* **1998**, 41, 349.
- [6] C. Seidel, Kulicke, W.-M., Hess, C., Hartmann, B., Lechner, M. D. & Lazik, W., *Starch-Stärke* **2001**, 53, 305.
- [7] O. Arendt, W. M. Kulicke, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1998**, 259, 61.
- [8] A. von Homeyer, W. M. Kulicke, *Angew. Makromol. Chemie* **1998**, 256, 29.
- [9] W. M. Kulicke, U. Reinhardt, *Polymeric Material Science and Engineering* **1993**, 69, 491.
- [10] W. M. Kulicke, R. Oertel, M. Otto, W. Kleinitz, W. Littmann, *Erdol & Kohle Erdgas Petrochemie* **1990**, 43, 471.
- [11] H. Janeschitz-Kriegl, *Advances in Polymer Science* **1969**, 6, 170.
- [12] R. Signer, *Zeitschrift für Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **1930**, A 150, 257.
- [13] A. S. Lodge, *Trans. Farraday Soc.* **1956**, 52, 120.
- [14] P. L. F. Frattini, G.G., *Journal of Rheology* **1984**, 28, 61.
- [15] M. Laschet, J. P. Plog, C. Clasen, W. M. Kulicke, *Colloid and Polymer Science* **2004**, 282, 373.
- [16] C. Clasen, W. M. Kulicke, *Journal of Rheology* **2003**, 47, 321.
- [17] C. Clasen, W. M. Kulicke, *Rheologica Acta* **2001**, 40, 74.
- [18] O. Arendt, *Applied Rheology* **1997**, 7, 259.
- [19] U. Reinhardt, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, 196, 63.
- [20] W. M. Kulicke, U. Reinhardt, G. G. Fuller, O. Arendt, *Rheologica Acta* **1999**, 38, 26.
- [21] U. Reinhardt, D. Eidam, W. M. Kulicke, *Getreide, Brot und Mehl* **1994**, 4, 56.
- [22] E. L. Meyer, G. G. Fuller, R. C. Clark, W. M. Kulicke, *Macromolecules* **1993**, 26, 504.
- [23] B. F. Chong, L. K. Nielsen, *Biochem. Eng.* **2003**, 16, 153.
- [24] K. Meyer, J. W. Palmer, *Journal of Biol. Chemistry* **1934**, 107.
- [25] M. O'Regan, I. Martini, F. Crescenzi, D. Luca, *Int J Biol Macromol* **1994**, 16, 283.

-
- [26] H. Zeidler, S. Altmann, B. John, R. Gaffga, W. M. Kulicke, *Rheologica Acta* **1979**, 18, 151.
- [27] S. Altmann, H. Zeidler, R. Gaffga, W. M. Kulicke, *Rheologica Acta* **1980**, 19, 642.
- [28] F. C. Chong, L. M. Blank, R. McLaughlin, N. L.K., *Appl Microbiol Biotechnol* **2005**, 66, 341.
- [29] G. Eisner, *Fortschritte der Ophthalmologie* **1989**, 86, 19.
- [30] A. Maltese, A. Borzachhiello, L. Mayol, C. Bucolo, F. Maugeri, L. Nicolais, L. Ambrosio, *Biomaterials* **2006**, 27, 5134.
- [31] S. A. Arshinoff, *J Cataract Refract Surg* **2005**, 31, 2167.
- [32] C. Clasen, W. M. Kulicke, *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, 1839.
- [33] P. Kauper, W. M. Kulicke, S. Horner, B. Saake, J. Puls, J. Kunze, H. P. Fink, U. Heinze, T. Heinze, E. A. Klohr, H. Thielking, U. Koch, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1998**, 260, 53.
- [34] W. M. Kulicke, A. H. Kull, W. Kull, H. Thielking, J. Engelhardt, J. B. Pannek, *Polymer* **1996**, 37, 2723.
- [35] J. R. Stokes, J. H. Telford, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **2004**, 124, 137.
- [36] S. Gautier, J. Lecourtier, *Polymer Bulletin* **1991**, 26, 457.
- [37] N. Schittenhelm, W. M. Kulicke, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201, 1976.
- [38] J. A. Odell, A. Keller, Y. Rabin, *Journal of Chemical Physics* **1988**, 88, 4022.
- [39] M. Marx-Figini, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1997**, 250, 85.
- [40] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1906**, 19, 289.
- [41] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1911**, 34, 591.
- [42] M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.* **1942**, 64, 2716.
- [43] B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie, Vol. 3*, E. Vollmert - Verlag, Karlsruhe, **1980**.
- [44] H. G. Elias, *Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, 6 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [45] P. Kratochvil, *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, New York, **1987**.
- [46] J. S. Rayleigh, *J. W., Philosophical Magazine* **1899**, 47, 246.
- [47] P. Debye, *Journal of Chemical Physics* **1959**, 31, 680.
- [48] G. Mie, *Annalen der Physik* **1908**, 25, 377.
- [49] W. Burchard, *Advances in Polymer Science* **1983**, 48, 1.

-
- [50] J. Klein, W.-M. Kulicke, J. Hollmann, in *Analytiker Taschenbuch, Vol. 19* (Ed.: H. Günzler), Springer, Berlin, **1998**, pp. 317.
- [51] D. Heins, W. M. Kulicke, P. Kauper, H. Thielking, *Starch-Starke* **1998**, 50, 431.
- [52] H. G. Barth, *Journal of Chromatographic Science* **1980**, 18, 409.
- [53] W. M. Kulicke, S. Lange, D. Heins, *ACS Symposium Series* **1999**, 731, 114.
- [54] W. W. Graessley, *Polymer* **1980**, 21, 258.
- [55] D. V. Boger, K. Walters, *Rheological phenomena in focus*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, **1993**.
- [56] W.-M. Kulicke, *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig und Wepf, Basel, Heidelberg, New York, **1986**.
- [57] C. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*, VCH Publishers, New York, **1994**.
- [58] P. J. Carreau, D. C. R. De Kee, R. P. Chhabra, *Rheology of polymeric systems: principles and applications*, Hanser Publishers, München, **1997**.
- [59] H. G. Zachmann, *Mathematik für Chemiker, 4 ed.*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1990**.
- [60] H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, *An Introduction to rheology*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [61] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [62] W. P. Cox, E. H. Merz, *J. Polym. Sci.* **1958**, 28, 619.
- [63] W.-M. Kulicke, R. S. Porter, *Rheol. Acta* **1980**, 19, 601.
- [64] Henzler, *Chemie Ingenieur Technik* **1988**, 60, 1.
- [65] H. Stroppe, *Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften, Vol. 10*, Fachbuchverlag, Leipzig, **1994**.
- [66] G. G. Fuller, *Optical Rheometry of Complex Fluids*, Oxford University Press, London, **1995**.
- [67] H. C. v. d. Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, John Wiley and Sons, New York, **1957**.
- [68] S. J. Johnson, G. G. Fuller, *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, 124, 441.
- [69] U. Reinhardt, *Universität Hamburg (Hamburg)*, **1996**.
- [70] M. J. Copic, *J Chem Phys* **1957**, 26, 1382.
- [71] W. G. Kuhn, F., *Kolloidzeitschrift* **1942**, 101, 248.

-
- [72] R. B. Bird, O. Hassager, R. C. Armstrong, C. F. Curtiss, *Dynamics of polymeric liquids - Kinetic theory*, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, **1987**.
- [73] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Vol. 73, Clarendon Press, Tokyo; Cambridge, **1989**.
- [74] P. J. Flory, T. G. Fox, Jr., *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, 1904.
- [75] W. Brown, D. Henley, *Makromol. Chem.* **1964**, 79, 68.
- [76] A. H. Kull, *Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie* **1996**.
- [77] G. Sitaramaiah, D. A. I. Goring, *J. Polym. Sci.* **1962**, 58, 1107.
- [78] W. W. Graessley, *Advances in Polymer Science* **1974**, 16, 179.
- [79] W. W. Graessley, *J Chem Phys* **1965**, 43, 2696.
- [80] W. W. Graessley, *J Chem Phys* **1967**, 47, 1942.
- [81] R. Simha, J. L. Zakin, *J. Coll. Sci.* **1962**, 58, 270.
- [82] W.-M. Kulicke, J. Klare, *Angew. Makromol. Chem.* **1980**, 84, 67.
- [83] W. M. Kulicke, R. Kniewske, *Rheologica Acta* **1984**, 23, 75.
- [84] H. Bothner, T. Waaler, W. O., *International Journal of Biological Macromolecules* **1988**, 10, 287.
- [85] P. E. Rouse, *Journal of Chemical Physics* **1953**, 21, 1272.
- [86] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 1 ed., John Wiley & Sons, New York, **1980**.
- [87] W. W. H. Graessley, R.; Lindemann, R., *Trans. Soc. Rheol.* **1967**, 11, 26.
- [88] J. D. L. Ferry, R.L.; Williams, M.L., *J. Appl. Phys.* **1955**, 26, 359.
- [89] W. M. Kulicke, R. Kniewske, R. J. Muller, M. Prescher, H. Kehler, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1986**, 142, 29.
- [90] M. Bouldin, W. M. Kulicke, H. Kehler, *Colloid and Polymer Science* **1988**, 266, 793.
- [91] R. Kniewske, W. M. Kulicke, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1983**, 184, 2173.
- [92] K. Yasuda, R. C. Armstrong, R. E. Cohen, *Rheologica Acta* **1981**, 20, 163.
- [93] M. Gahleitner, Sobczak, M., *Kunststoffe* **1989**, 79, 1213.
- [94] M. Gahleitner, *Kunststoffe* **1991**, 81, 651.
- [95] K. Weissenberg, *Nature* **1947**, 159, 310.
- [96] S. Adams, W. J. Frith, J. R. Stokes, *Journal of Rheology* **2004**, 48, 1195.
- [97] P. C. F. Moller, J. Mewis, D. Bonn, *Soft Matter* **2006**, 2, 275.
- [98] D. S. Pearson, *J. Rheol.* **1989**, 33, 517.
- [99] M. W. Johnson, G. G. Fuller, *Rheologica Acta* **1986**, 25, 405.

[100] S. J. Johnson, A. J. Salem, G. G. Fuller, *J Non-Newt Fluid Mech* **1990**, 24, 89.

[101] J. Schurz, *Rheologica Acta* **1975**, 14, 293.

Erklärung

Der Verfasser erklärt die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst zu haben. Andere als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen wurden nicht benutzt und die verwendeten wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Hamburg, den 23.05.2008 _____

(Fabian Meyer)

Curriculum Vitae

Name: Fabian Meyer
Geburtsdatum und -ort: 28.09.75 in Lüneburg
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Bildungsgang

09/1982 – 06/1986 Besuch der Grundschule in Barendorf
07/1986 – 06/1988 Besuch der Orientierungsstufe Kaltenmoor in Lüneburg
08/1988 – 05/1995 Besuch des Gymnasiums Johanneum in Lüneburg
08/1995 – 05/1996 Wehrdienst in Lüneburg
08/1996 – 01/1999 Ausbildung zum Chemikanten bei der Deutschen Shell AG im Raffineriestandort Hamburg Harburg
04/1999 – 05/2001 Grundstudium der Chemie an der Universität Hamburg
06/2001 – 05/2004 Hauptstudium der Chemie an der Universität Hamburg
08/2004 – 05/2005 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Ing. W.-M. Kulicke am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg
08/2005 – 05/2008 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Ing. W.-M. Kulicke am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg