

**Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung
wäßriger Lösungen von Hydroxyethylcellulosen und deren
hydrophob modifizierter Derivate im Hinblick auf
supramolekulare Strukturen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Marc Laschet

aus Hamburg

Hamburg 2002

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

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 9. August 2002

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1999 bis Juni 2002 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke angefertigt.

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

Herrn Prof. Dr. H. Lechert gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. Brede und Herrn Dipl.-Ing. Schmidt von der Firma Lehmann und Voss für die interessanten Diskussionen zum Thema Assoziativverdicker.

Allen Arbeitskreismitgliedern danke ich für die ständige Diskussionsbereitschaft und die freundliche Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. M. Knarr, Herrn Dipl.-Chem. C. Seidel, Herrn Dipl.-Chem. M.-O. Matthies, und Herrn J. P. Plog für die gute Zusammenarbeit.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

Mein besonderer Dank gilt Synke, die mir stets aufbauend und unterstützend zur Seite stand.

Zusammenfassung

In Biopolymerlösungen treten neben Polymer-Polymer-Wechselwirkungen und Interaktionen zwischen Nebervalenzen auch supramolekulare Strukturen auf. Polymere ohne Nebervalenzen verdicken Lösungen durch die Bildung von Verschlaufungen und Verhakungen der Makromoleküle. Sind hingegen Nebervalenzen vorhanden, können attraktive Kräfte zwischen diesen Substituenten auftreten. Am komplexesten sind die Lösungsstrukturen von Polymeren, die supramolekulare Strukturen ausbilden. Diese verändern die Lösungseigenschaften enorm, lassen sich aber qualitativ und quantitativ nur schwer beschreiben.

Ziel dieser Arbeit ist es ein besseres Verständnis von supramolekularen Strukturen zu erhalten. Dazu wurden wäßrige Lösungen von Hydroxyethylcellulose (HEC) und hydrophob modifizierter Hydroxyethylcellulose (hmHEC) untersucht. Während sich die Struktur von HEC-Lösungen durch Verhakungen und Verschlaufungen beschreiben lässt, treten in hmHEC-Lösungen supramolekulare Strukturen auf, die auf einen hydrophoben Alkylsubstituenten zurückzuführen sind.

Es wurden vier HEC- und drei hmHEC-Proben untersucht. Um einen Zusammenhang zwischen molekularem Aufbau und Lösungsstruktur zu analysieren wurden die Polymere zuerst polymeranalytisch untersucht. Die Bestimmung der Molmasse, der Molmassenverteilung und des Gyrationradius erfolgte über ein mit Größenausschlußchromatographie gekoppeltes Lichtstreuophotometer. Die untersuchten Polymere wiesen eine gewichtsmittlere Molmasse zwischen $0,36 \cdot 10^6$ und $1,66 \cdot 10^6$ g/mol auf. Mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnte der Substitutionsgrad bestimmt werden. Der molare Substitutionsgrad (MS) des Hydroxyethylsubstituenten lag zwischen 1,9 und 4,2 und der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) des hydrophoben Substituenten lag zwischen 0,012 und 0,063. Mit HEC 1 und hmHEC 2 standen hierbei zwei Polymere mit fast identischen polymeranalytischen Daten zur Verfügung, die deshalb für einen direkten Vergleich besonders gut geeignet waren. Beide besitzen eine gewichtsmittlere Molmasse von $1,5 \cdot 10^6$ g/mol und einen MS des Hydroxyethylsubstituenten von 3,1 (HEC 1) bzw. 3,2 (hmHEC 2). Sie unterscheiden sich nur durch den Alkylsubstituenten, dessen DS bei hmHEC 2 0,039 beträgt.

Die makroskopischen Fließeigenschaften von mäßig konzentrierten Polymerlösungen

können nach Kulicke et al. vorhergesagt werden. Die bisher unbekanntes Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von HEC-Lösungen wurden in dieser Arbeit aufgestellt. Dabei wurde die Ruhescherviskosität über den Überlappungsparameter normiert. Daraus ergibt sich folgende η_0 - $[\eta]$ -c-Beziehung:

$$\eta_0 = 9,35 \cdot 10^{-4} + 8,90 \cdot 10^{-4} c \cdot [\eta] + 1,42 \cdot 10^{-3} (c \cdot [\eta])^2 + 1,83 \cdot 10^{-4} (c \cdot [\eta])^{5,56}$$

Um das Fließverhalten der HECs in dem für die Verarbeitung von Polymerlösungen wichtigen pseudoplastischen Bereich zu beschreiben wurden zwei weitere Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt. Die n- $[\eta]$ -c-Beziehung gibt die Steigung der Fließkurve im strukturviskosen Bereich und die λ - $[\eta]$ -c-Beziehung die längste Relaxationszeit an.

λ - $[\eta]$ -c-Beziehung:

$$\lambda \cdot c^{1+1/a} = 5,44 \cdot 10^{-12} \cdot (c \cdot [\eta])^{5,27}$$

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

$$n = -0,82 + 0,821 \cdot 10^{-0,0045 \cdot c \cdot [\eta]}$$

Mit Hilfe der modifizierten Carreau-Beziehung gelingt es damit, die Fließeigenschaften der HECs bei Kenntnis von Staudingerindex und Konzentration vorherzusagen:

$$\eta = \left[9,35 \cdot 10^{-4} + 8,90 \cdot 10^{-4} c \cdot [\eta] + 1,42 \cdot 10^{-3} (c \cdot [\eta])^2 + 1,83 \cdot 10^{-4} (c \cdot [\eta])^{5,56} \right] \left[1 + \left(\dot{\gamma} \cdot 5,44 \cdot 10^{-12} \cdot c^{2,63} \cdot [\eta]^{5,27} \right)^{0,86} \right]^{\frac{-0,82 + 0,821 \cdot 10^{-0,0045 \cdot c \cdot [\eta]}}{0,86}}$$

Eine Normierung der spezifischen Viskositäten von hmHEC-Lösungen in einer einheitlichen η_{sp} - $[\eta]$ -c-Beziehung gelingt nicht. Obwohl die Unterschiede der molekularen Struktur gering sind, macht es die supramolekulare Lösungsstruktur der hmHECs unmöglich die spezifischen Viskositäten der hmHECs zu normieren. Ein Vergleich der Daten mit der η_{sp} - $[\eta]$ -c-Beziehung der HECs zeigt, daß die spezifische Viskosität bei Überlappungsparametern zwischen eins und zehn deutlich höher als die der HECs ist. Bei sehr hohen Überlappungsparametern von $c \cdot [\eta] > 20$ nivelliert sich der Unterschied wieder. Ein Vergleich der Fließkurvensteigung der hmHECs mit der n- $[\eta]$ -c-Beziehung der HECs ergibt, daß die Steigung der Fließkurve bei den hmHECs durchweg steiler als bei den HECs ist. Insbesondere eine logarithmische Darstellung verdeutlicht, daß es nicht möglich ist, für die hmHECs eine Normierung durchzuführen.

Ein Vergleich der kritischen Schergeschwindigkeit von hmHECs und HECs zeigt jedoch, daß sich beide Polymere mit derselben λ - $[\eta]$ - c -Beziehung beschreiben lassen.

Die hydrophoben Alkylsubstituenten erhöhen die Nullviskosität und die Steigung der Fließkurve, haben aber keinen Einfluß auf die längste Relaxationszeit. Sie bilden Überstrukturen aus, die sich in Form einer höheren Nullviskosität niederschlagen. Diese Strukturen werden aber bei höheren Schergeschwindigkeiten zerstört, was sich in einem stärkeren Abfall der Viskosität im pseudoplastischen Bereich zeigt.

In Gegenwart von Tensiden verändern sich die Fließeigenschaften der hmHECs beträchtlich stärker als die der HECs. Die Viskosität von 1%-igen hmHEC 2 Lösungen ist beispielsweise doppelt so groß, wie die von HEC 1 Lösungen. In Gegenwart des 1,5 fachen der kritischen Micellenkonzentration an Natriumdodecylsulfat (SDS) ist die Ruhescherviskosität von hmHEC 2 um den Faktor zehn größer als die der HEC-Lösung. Zusätzlich trat bei den hmHECs dilatantes Fließen auf. Dieses deutet auf den Aufbau einer scherinduzierten supramolekularen Struktur hin und wurde rheo-optisch untersucht.

Dabei wurden zwei ungewöhnliche Beobachtungen gemacht:

- Im unteren Bereich der Doppelbrechungskurve bildet die Doppelbrechung eine Gerade mit konstanter Steigung. Bei hohen Schergeschwindigkeiten nimmt die Steigung zu. Theoretische Betrachtungen und Experimenten an Polymer-Standards lassen aber eine abnehmende Steigung bei zunehmender Scherbelastung erwarten. Aus der spannungsoptischen Regel geht hervor, daß die Doppelbrechung an die erste Hauptspannung $\Delta\tau$ gekoppelt ist. Die wiederum setzt sich aus der Schubspannung und der ersten Normalspannungsdifferenz zusammen. Die maximale Steigung der Schubspannung liegt im Newtonschen Bereich und beträgt eins. Da die Normalspannung gegenüber der Schubspannung klein ist und im Gegensatz zur Schubspannung nur einfach gewichtet in die Berechnung eingeht wird erwartet, daß die maximale Steigung der Strömungsdoppelbrechung die der Schubspannung und damit den Wert 1 nicht wesentlich übersteigt. In den untersuchten Lösungen wurden Steigungen von bis zu 1,92 gefunden.
- Der Verlauf des Orientierungswinkels der Strömungsdoppelbrechung ϕ nimmt mit steigender Schergeschwindigkeit zunächst ab, steigt aber später wieder an. Die Theorie und experimentelle Ergebnisse von Polymerlösungen sagen aber voraus, daß der Winkel mit steigender Schergeschwindigkeit abnimmt und bei hoher Schergeschwindigkeit ein

Plateau bildet.

Die hohe Steigung der Doppelbrechung und der Verlauf des Orientierungswinkels lassen sich nicht durch bekannte Theorien erklären. Diese setzen aber voraus, daß ausschließlich intrinsische Doppelbrechung beobachtet wird. Dabei setzt sich die Doppelbrechung aus Formanteilen und intrinsischen Anteilen zusammen. In der Regel dominiert einer der beiden Anteile und überdeckt den anderen. Die beobachteten Phänomene können durch einen Übergang von intrinsischer Doppelbrechung zu Formdoppelbrechung hervorgerufen werden. Die Steigung der Formdoppelbrechung ist nicht wie die der intrinsischen Doppelbrechung auf eins begrenzt. Der ungewöhnliche Anstieg dieses Orientierungswinkels kann durch den Übergang plausibel erklärt werden.

Damit konnte erstmals experimentell der Übergang von intrinsischer Doppelbrechung zu Formdoppelbrechung beobachtet werden.

Die beschriebenen rheo-optischen Daten belegen durch das Auftreten von strömungsinduzierter Formdoppelbrechung und Strömungsdichroismus die Bildung von Aggregaten. Damit stimmen die Beobachtungen mit der von Witten und Cohen aufgestellten Theorie vom scherinduzierten Übergang von intra- zu intermolekularen Micellen überein. Diese geht davon aus, daß die hydrophoben Alkylsubstituenten sich zu micellenartigen Strukturen zusammenlagern. Dabei können die Micellen intra- oder intermolekularer Natur sein und es bildet sich in Ruhe ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Zuständen aus. Unter Scherbelastung verschiebt sich das Gleichgewicht und es tritt durch einen scherinduzierten Übergang von intra- zu intermolekularen Micellen eine Erhöhung der Anzahl intermolekularer Micellen auf. Dabei bilden die hmHECs ein dreidimensionales Netzwerk aus, dessen Knotenpunkte die intermolekularen Micellen bilden. In der optischen Detektion werden die über Micellen verbundenen hmHECs als Aggregate wahrgenommen und sind verantwortlich für die auftretende strömungsinduzierte Formdoppelbrechung und den Strömungsdichroismus.

Die ausgebildeten Überstrukturen sind nicht nur für die plötzliche Änderung der optischen Eigenschaften, sondern auch für Abweichungen von der Cox-Merz-Regel und das dilatante Verhalten verantwortlich. Die höhere Anzahl intermolekularer Micellen führt zu einer Verstärkung des in der Lösung vorliegenden dreidimensionalen Netzwerkes. Da dieses Netzwerk zur Viskosität der Lösung beiträgt, kommt es zu dilatantem Verhalten.

Summary

In addition to polymer-polymer-backbone interactions and attractive forces between side groups, supramolecular structures occur in solutions of biopolymers. Polymers without side groups thicken solutions by the formation of entanglements. In the presence of active side-groups additional attractive forces occur between these substituents. The most complex structures of polymer solutions are supramolecular structures. They are responsible for major changes in the solution structure, but are qualitative and quantitative difficult to describe.

It is the aim of this study to obtain a better understanding of supramolecular structures. For this reason aqueous solutions of Hydroxyethylcellulose (HEC) and hydrophobically modified Hydroxyethylcellulose (hmHEC) are examined. While HEC-solutions can be described by entanglements of the polymer chain, a supramolecular structure appears in hmHEC solutions, that can be traced back to the influence of the hydrophobic alkyl-substituent.

A set of four HEC and three hmHEC-Samples was characterized in this study. To detect a possible relationship between the molecular structure and the solution structure the polymeranalytical data of the samples were recorded. The molar mass, the molar mass distribution and the radius of gyration were detected by a multi-angle laser light scattering device coupled with a size exclusion chromatography apparatus. The weight average molecular weight of the analyzed polymers is between $0,51 \cdot 10^6$ g/mol and $1,66 \cdot 10^6$ g/mol. The degree of substitution was detected by means of ^{13}C -NMR-spectroscopy. The molar degree of Substitution (MS) of the hydroxyethylsubstituent was between 1.9 and 4.2 and the average degree of Substitution (DS) of the hydrophobic alkyl substituent was between 0.012 and 0.063. With HEC 1 and hmHEC 2 two polymers with approximately the same polymeranalytical data were available. Both had a weight average molar mass of $1.5 \cdot 10^6$ g/mol and a MS of the hydroxyethylsubstituent of 3.1 (HEC 1) respectively 3.2 (hmHEC 2). The difference is a slightly broader molecular weight distribution for HEC 1 and the alkylsubstituent, which had a DS of 0.039.

It is possible to predict the macroscopic flow properties of semi dilute solutions with the help of structure-property-relationships described by Kulicke et al. The so far unknown

relationships of HEC-solutions were established in this study. The zero-shear-viscosity was normalized with the overlap-parameter. The following η_0 - $[\eta]$ -c-relationship was established:

$$\eta_0 = 9,35 \cdot 10^{-4} + 8,90 \cdot 10^{-4} c \cdot [\eta] + 1,42 \cdot 10^{-3} (c \cdot [\eta])^2 + 1,83 \cdot 10^{-4} (c \cdot [\eta])^{5,56}$$

To predict the flow properties of polymer solutions in the non-newtonian range, which is important in technical processes, two additional structure-property-relationships, the n - $[\eta]$ -c-relationship, which gives the slope of the viscosity-curve in the shear-thinning area, and the λ - $[\eta]$ -c-relationship, which describes the longest relaxation time and thereby the critical shear-rate, were established.

λ - $[\eta]$ -c-relationship:

$$\lambda \cdot c^{1+1/a} = 5,44 \cdot 10^{-12} \cdot (c \cdot [\eta])^{5,27}$$

n - $[\eta]$ -c-relationship:

$$n = -0,82 + 0,821 \cdot 10^{-0,0045 \cdot c \cdot [\eta]}$$

Using the modified Carreau-Model it is possible to predict the flow-properties of HECs by knowledge of the intrinsic viscosity and the concentration.

$$\eta = \left[9,35 \cdot 10^{-4} + 8,90 \cdot 10^{-4} c \cdot [\eta] + 1,42 \cdot 10^{-3} (c \cdot [\eta])^2 + 1,83 \cdot 10^{-4} (c \cdot [\eta])^{5,56} \right] \left[1 + \left(\dot{\gamma} \cdot 5,44 \cdot 10^{-12} \cdot c^{2,63} \cdot [\eta]^{5,27} \right)^{0,86} \right]^{-\frac{-0,82 + 0,821 \cdot 10^{-0,0045 \cdot c \cdot [\eta]}}{0,86}}$$

The normalization of the zero-shear-viscosity of the hmHEC-solutions using a η_0 - $[\eta]$ -c-relationship was not successful. Even though the differences in molecular structure between HEC and hmHEC are small, it is impossible to normalize the flow properties due to the supramolecular structure of the hmHECs. A comparison of the hmHEC data with the η_{sp} - $[\eta]$ -c-relationship of the HECs reveals that the specific viscosity is significantly higher at overlap parameters between one and ten. At very high overlap parameters (>20) the difference decreases.

A comparison of the slope of the viscosity function of hmHEC-solutions with the n - $[\eta]$ -c-relationship of the HEC shows that the slope is higher throughout all concentrations for

hmHEC than for HEC. In particular, a logarithmic plot clarifies that it is impossible to normalize the data for hmHEC.

The longest relaxation time can be described for both polymers with the same λ - $[\eta]$ - c -relationship.

Conclusion: The hydrophobe alkylsubstituent leads to an increased zero-shear-viscosity. The alkylsubstituents build up supramolecular structures which are destroyed at high shear rate, leading to an increased slope of the viscosity function.

In the presence of surfactants the flow properties of hmHECs are modified stronger than that of HECs. The viscosity of a 1% surfactant free hmHEC 2 solution is twice as high as the viscosity of a HEC 1 solution of same concentration. In the presence of 1.5 times the critical micelle concentration of Sodiumdodecylsulfate the zero shear viscosity of hmHEC 2 is up to ten times higher than that of HEC 1, and the supramolecular structure is not destroyed by shear. In addition, shear-thickening flow behavior occurs in hmHEC solutions, which is a clear indication of the presence of a supramolecular structure. For that reason the dilatant flow behavior was analyzed rheo-optically.

Two unusual observations were made:

- The flow-birefringence function is a straight line with a constant slope. At higher shear rates the slope increases. Theoretical considerations as well as experiments using polymer standards expect a decreasing slope with increasing shear rate. The stress optical rule predicts that the flow birefringence is linked to the first main stress, which consists of the shear stress and the first normal stress difference. The maximum slope of the shear stress is one in the newtonian region. As the first normal stress difference is small compared to the shear stress, it is expected that the maximum slope of the flow birefringence does not substantially exceed the slope of the shear stress and thereby the value one. In the examined solutions slopes of up to 1.92 were found.
- The orientation angle of the flow birefringence decreases initially with increasing shear rate, but starts to rise again at high shear rates. Theoretical and experimental results of polymer solutions predict a decreasing orientation angle, which plateaus at high shear rates.

The unusual slope of the flow birefringence and the orientation angle of the flow birefringence cannot be explained with conventional theories. These theories presuppose the observation of intrinsic birefringence. In general flow birefringence consists of a

combination of intrinsic birefringence and form birefringence. Usually either the intrinsic or form part dominates and covers the other part. The observed phenomena can be caused by a transition from intrinsic to form birefringence. The slope of form birefringence is not limited to one as the slope of the intrinsic birefringence. The unusual run of the orientation angle can be explained feasibly by that transition from intrinsic birefringence to form birefringence.

This is the first experimental observation of the transition from intrinsic birefringence to form birefringence.

The rheo-optical data indicate the flow induced formation of aggregates by the occurrence of form birefringence and flow dichroism. These observations coincide with the theory of Witten and Cohen, which predicts a flow induced transition from intra-molecular micelles to intermolecular micelles. The theory assumes that the alkyl substituents form micelle-like structures, which can be either intra- or intermolecular. An equilibrium exists at rest between the inter- and intramolecular status. Under shear this equilibrium shifts and a shear induced transition occurs from intra to intermolecular micelles. This leads to the formation of a three-dimensional network, with intramolecular micelles as network junctions. In the rheo-optical detection the via micelles connected hmHECs are perceived as aggregates and are responsible for the observed form birefringence and the flow dichroism.

The formed supramolecular structure is not only responsible for the sudden change in the optical properties, but also for a variation from the Cox-Merz-rule and the dilatant flow behavior. The higher number of intermolecular micelles leads to a strengthening of the three-dimensional network. As this network contributes to the viscosity of the solution, a higher number of intermolecular micelles leads to shear thickening behavior.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Untersuchte Polymere	5
2.1	Hydroxyethylcellulose	5
2.2	Hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose	6
2.3	Assoziativverdicker	8
2.3.1	<i>Verdicker für wasserbasierte Systeme</i>	8
2.3.2	<i>Verdicker für lösungsmittelhaltige Systeme</i>	10
3	Polymere in Lösung	12
3.1	Einleitung	12
3.2	Lösungseigenschaften des Einzelmoleküls	13
3.3	Viskosimetrie	13
3.4	Lösungszustände von Polymeren	15
3.4.1	<i>Verdünnte Partikellösung</i>	15
3.4.2	<i>Mäßig konzentrierte Partikellösung</i>	16
3.4.3	<i>Mäßig konzentrierte Netzwerklösung</i>	17
3.4.4	<i>Konzentrierte Partikellösung</i>	17
3.4.5	<i>Konzentrierte Netzwerklösung</i>	18
3.5	Molekulare Theorien	18
3.5.1	<i>Das Rouse Modell</i>	18
3.5.2	<i>Das Entanglement Konzept</i>	19
3.5.3	<i>Das Reptation Konzept</i>	20
4	Polymeranalytik	22
4.1	Viskosimetrie	22
4.2	Bestimmung von Molmasse und Molmassenverteilung	22
4.2.1	<i>Größenausschlußchromatographie</i>	22
4.2.2	<i>Lichtstreuung</i>	25
4.2.3	<i>Ergebnisse der Messungen</i>	26
4.3	NMR-Spektroskopie	30
4.4	Diskussion der Polymeranalytik	34
5	Fließverhalten wäßriger HEC und hmHEC-Lösungen	39
5.1	Einführung in die Rheo-Mechanik	39
5.1.1	<i>Stationäres Scherfließen</i>	40
5.1.2	<i>Oszillationsmessungen</i>	45
5.2	Einführung in die Rheo-Optik	50
5.2.1	<i>Strömungsdoppelbrechung</i>	51
5.2.2	<i>Strömungsdichroismus</i>	53
5.2.3	<i>Orientierungswinkel</i>	54
5.2.4	<i>Die spannungs-optische Regel</i>	55
5.2.5	<i>Aufbau und Meßprinzip der rheo-optischen Anlage</i>	58
5.3	Fließverhalten wäßriger hmHEC und HEC-Lösungen	61
5.4	Struktur-Eigenschafts-Beziehungen	64
5.4.1	<i>η_0-$[\eta]$-c-Beziehung</i>	64
5.4.2	<i>λ-$[\eta]$-c-Beziehung</i>	70
5.4.3	<i>n-$[\eta]$-c-Beziehung</i>	73
5.4.4	<i>η-$[\eta]$-c-$\dot{\gamma}$-Beziehung</i>	75

5.5	Vergleich von HEC und hmHEC Lösungen über Struktur- Eigenschafts-Beziehungen	78
5.6	Wechselwirkungen mit Tensiden	83
5.6.1	<i>Diskussion der Wechselwirkungen mit Tensiden</i>	101
5.7	Vergleich der rheo-optischen und rheo-mechanischen Daten	107
5.7.1	<i>Einleitung</i>	107
5.7.2	<i>Analyse des dilatanten Verhaltens</i>	108
5.7.3	<i>Molekulare Interpretation der rheo-optischen Daten</i>	117
5.7.4	<i>Rheo-optische Untersuchungen in Abhängigkeit der Konzentration</i>	118
5.7.5	<i>Rheo-optische Untersuchungen in Abhängigkeit der Tensidzugabe</i>	127
6	Ausblick	128
7	Anhang	130
7.1	Experimenteller Teil	130
7.2	Fehlerbetrachtung	134
7.3	Sicherheitshinweise	136
7.4	Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole	137
7.5	Literaturverzeichnis	141

1 Einleitung

Neben Polymer-Polymer-Wechselwirkungen und Interaktionen zwischen Substituenten tragen supramolekulare Strukturen in Polymerlösungen zur Bildung eines charakteristischen viskoelastischen Eigenschaftsprofils bei.

Polymere ohne Nebervalenzen verdicken Lösungen durch Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes. Als Knotenpunkte treten dabei Verschlaufungen und Verhakungen der Makromoleküle, zum Beispiel bei Polystyrol in Toluol auf. Die Lösungsstruktur von Polymeren mit Nebervalenzen ist aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Substituenten deutlich komplexer. Polyelektrolyte werden beispielsweise durch die abstoßende Wirkung ihrer Ladungen in eine gestreckte Konformation gebracht. Dies kann zu ungewöhnlichen Effekten führen.

Am komplexesten sind die Lösungsstrukturen von Polymeren, die supramolekulare Strukturen ausbilden. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß geringfügige Änderungen im molekularen Aufbau zu fundamentalen Änderungen der Fließeigenschaften ihrer Lösungen führen.

Es ist gelungen, die durch Polymer-Polymer-Wechselwirkungen und Interaktionen der Nebengruppen hervorgerufenen viskoelastischen Eigenschaften von Polymerlösungen für kommerzielle Anwendungen nutzbar zu machen. Als Zusatzstoffe finden Polymere in einer großen Vielzahl von Produkten, wie zum Beispiel Lebensmitteln^{1,2} und Farben³ Anwendung, um die Fließeigenschaften zu verändern. So ist es beispielsweise möglich, das „mouthfeeling“ von Lebensmitteln durch die viskosen und elastischen Eigenschaften gezielt einzustellen.

Ein besonderes Interesse gilt den Polymeren, die supramolekulare Strukturen ausbilden. Diese führen oftmals zu einzigartigen und unerwarteten Fließeigenschaften, wie z. B. unerwartet hohen Viskositäten oder dilatantem Verhalten bei hohen Schergeschwindigkeiten. In diesem Zusammenhang sei hier die scherinduzierte Gelierung

1 Pomeranz, Y.; *Functional properties of food components*, Academic Press, San Diego (1991)

2 Belitz, H.-D., Grosch, W.; *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Berlin (1992)

3 Anwari, F. M., Schwab, F. G.; *Optimizing Latex Paint Rheology with Associative Thickeners: A Practical Approach*, in: *Polymers in Aqueous Media, Performance through Association*, J. E. Glass (Ed.), ACS, Washington D.C., 527-542 (1989)

von Glucanen im Bierbrau-Prozeß genannt¹. Supramolekulare Strukturen lassen sich qualitativ und quantitativ nur schwer beschreiben. Trotz ihrer fundamentalen Bedeutung ist die Kenntnis ihrer Bildung und ihres Aufbaus bis zum heutigen Zeitpunkt gering.

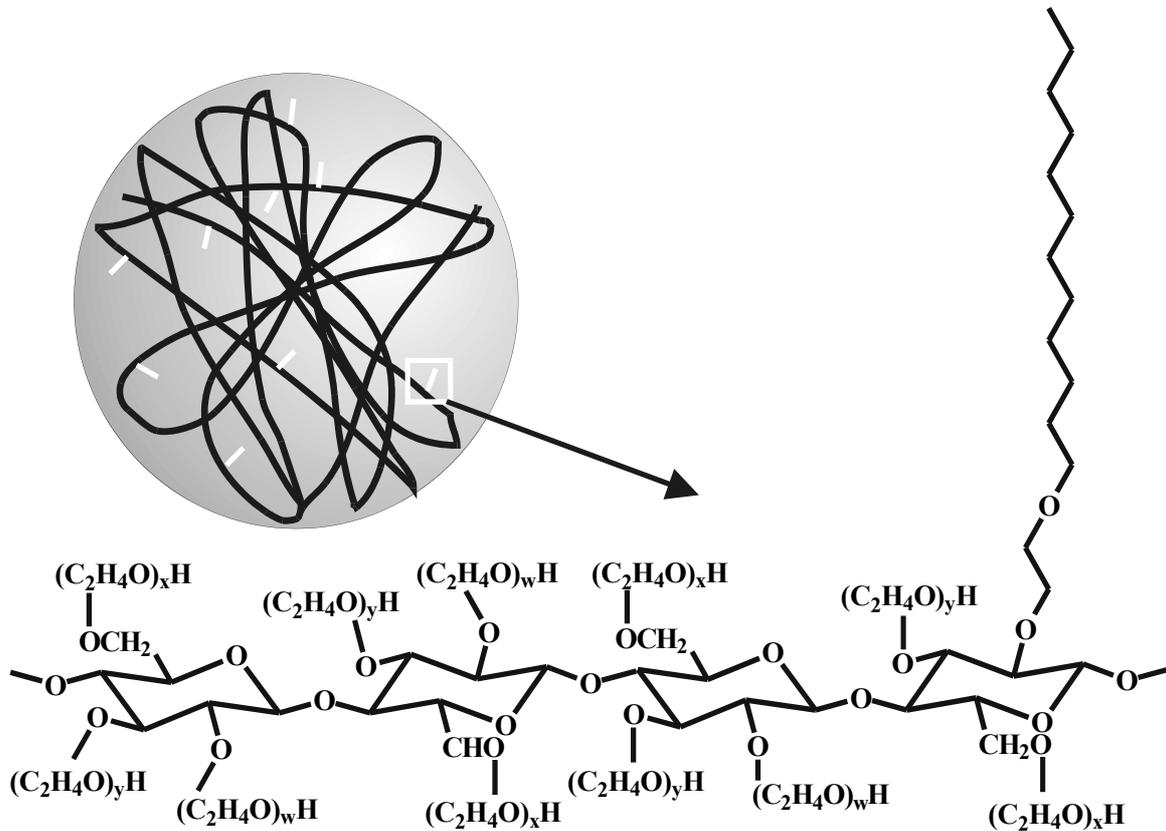


Abbildung 1
Schematische Darstellung einer hydrophob modifizierten Hydroxyethylcellulose.

Durch den Einsatz von Assoziativverdickern ist es erstmals gelungen, supramolekulare Strukturen zur gezielten Veränderung von Fließeigenschaften auszunutzen. Im Unterschied zu anderen Polymeren besitzen diese einen hydrophoben Substituenten bestehend aus einer Alkylkette mit 10-24 Kohlenstoffatomen. Dabei ist der Substitutionsgrad außerordentlich gering. Im Durchschnitt ist nur jede 50. Monomereinheit hydrophob modifiziert. Für eine hypothetische hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose² mit einer Molmasse von 100000g/mol bedeutet dies, daß nur 8 hydrophobe Substituenten pro Makromolekül auftreten. Trotzdem kommt es zu immensen Änderungen der Fließeigenschaften.

1 Clasen, C.; *Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolekularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheo-optischen Methoden*, Shaker Verlag, Aachen, (2001)

2 mit einer Molmasse von 100000g/mol und einem MS von 3

Neben den schon erwähnten Verhakungen und Verschlaufungen innerhalb der Polymerkette sind die Alkylsubstituenten verantwortlich für den Aufbau einer supramolekularen Struktur.

In der Farbenindustrie finden Assoziativverdicker aufgrund der beschriebenen Eigenschaften vielfältige Anwendungen in wasserbasierten Farben und Lacken. Aufgrund der Umweltproblematik gewinnen diese gegenüber den lösungsmittelbasierten Systemen mehr und mehr an Bedeutung¹. Zu der großen Klasse wasserlöslicher Assoziativverdicker zählen Verdicker auf Basis von Polyurethan (PUR, HEUR) und Polyacrylat (HASE) sowie hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulosen (hmHEC). Durch Verwendung von Assoziativverdickern können bei Farben unerwünschte Eigenschaften wie Verlaufen und Spritzen verringert werden².

In dieser Arbeit sollen wäßrige Lösungen von Hydroxyethylcellulosen (HEC) und von zur Klasse der Assoziativverdicker gehörenden hydrophob modifizierten Hydroxyethylcellulosen (hmHEC) untersucht werden. Während HEC-Lösungen keine supramolekulare Struktur bilden, ist bekannt, daß hmHEC-Lösungen Überstrukturen ausbilden, die auf einen hydrophoben Alkylethersubstituenten zurückzuführen sind. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Fließeigenschaften von HEC und hmHEC Lösungen miteinander zu vergleichen und die Überstrukturen rheo-optisch zu untersuchen, um ein besseres Verständnis der supramolekularen Strukturen zu erlangen und diese langfristig für breitere angelegte Anwendungen auszunutzen.

Im ersten Teil soll eine molekulare Charakterisierung der zu untersuchenden Polymere durchgeführt werden. Zur Bestimmung des Substitutionsgrades soll mittels NMR-Spektroskopie der molare Substitutionsgrad (MS) der Hydroxyethylsubstituenten und der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) des hydrophoben Substituenten ermittelt werden. Die Bestimmung der Lösungsstruktur soll über die Ermittlung der intrinsischen Viskosität erfolgen. Die Molmasse, die Molmassenverteilung und der Gyrationradius sollen mit Hilfe eines mit Größenausschlußchromatographie gekoppelten Lichtstreuophotometers durchgeführt werden.

1 Bielemann, J.; *Lackadditive*, Wiley-VCH, Weinheim (1998)

2 Glass, J. E.; *A Perspective on the History of and Current Research in Surfactant-Modified, Water-Soluble Polymers*, Journal of Coatings Technology, 73, 79-98 (2001)

Anhand dieser Daten sollen die Fließeigenschaften der HECs und hmHECs in Abhängigkeit der molekularen Parameter analysiert werden. Es sollen für beide Polymere Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt werden, mit denen die Fließeigenschaften bei Kenntnis von Staudingerindex und Einsatzkonzentration vorausberechnet werden können. Ein Vergleich der ermittelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen soll den Einfluß der Überstruktur auf die makroskopischen Eigenschaften zeigen.

Ein zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung der Wechselwirkung beider Polymere mit Tensiden. Da diese Einfluß auf die Ruhestruktur sowie auf die Fließeigenschaften bei höheren Schergeschwindigkeiten haben, soll untersucht werden wie stark sich ihr Einfluß in Gegenwart und in Abwesenheit einer Lösungsüberstruktur auswirkt.

Mit Hilfe der Rheo-optik soll schließlich die von den hmHEC-Lösungen ausgebildete Überstruktur untersucht werden. Diese Methode erlaubt, das Verhalten von Polymeren auf molekularer Ebene in einem angelegten Strömungsfeld zu beschreiben. Man erhält Informationen über in der Lösung vorliegende Assoziate und Aggregate. Außerdem kann man die Orientierung der Polymersegmente in einem angelegten Strömungsfeld erfassen.

2 Untersuchte Polymere

2.1 Hydroxyethylcellulose (HEC)

Cellulose ist ein aus D-Anhydroglycopyranose-Einheiten in β -1,4-glykosidischer Bindung aufgebautes Polysaccharid der formalen Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$. Die Molmasse dieses linear aufgebauten Polymeren liegt zwischen 50 000 und 500 000 $g \cdot mol^{-1}$. Im Gegensatz zu vielen anderen Biopolymeren ist Cellulose aufgrund seiner vielfältigen intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken nicht wasserlöslich. Dabei ist die freie Drehbarkeit der glykosidischen Bindung durch die Wasserstoffbrücke zwischen der 3-Hydroxygruppe und dem Ringsauerstoffatom benachbarter Anhydroglucoseeinheiten behindert. Sowohl von der Menge als auch von der Verbreitung her ist Cellulose das bedeutendste Biopolymer. Die Weltjahresproduktion durch Photosynthese wird auf $1,3 \cdot 10^9$ t geschätzt. Durch Substitution der Hydroxygruppen kann die Cellulose nicht mehr die durch Wasserstoffbrücken dominierte ausgesprochen stabile Grundkonformation einnehmen und wird bei geeigneter Substitution wasserlöslich. Dazu wird sie in wässriger Natronlauge zu Alkalicellulose gequollen, worauf eine Derivatisierung z.B. durch eine William'sche Ethersynthese erfolgen kann. Die C-6-Position ist dabei aufgrund ihrer sterisch bevorzugten Lage insbesondere für sterisch anspruchsvolle Substituenten die bevorzugte Angriffsposition gefolgt von der C-2- und C-3-Position. Aus elektronischen Gründen ist die C-2-Position durch die benachbarte Acetalgruppe aber aktiviert. Die Substituentenverteilung des Produktes hängt also von der Reaktivität und der Größe der Substituenten ab. Es wurde aber nachgewiesen, daß die bei der Quellung der Cellulose eingesetzte Natronlauge, sowie die Quelldauer, sowohl die Substituentenverteilung entlang

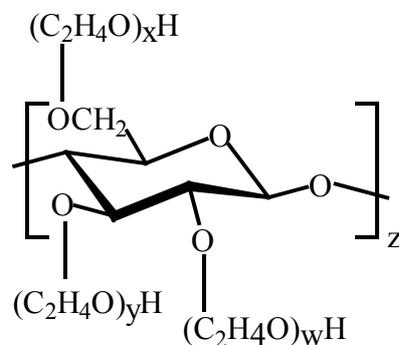


Abbildung 2
Strukturformel von Hydroxyethylcellulose

der Kette als auch den Substitutionsgrad beeinflussen¹.

Die in Abbildung 2 dargestellte Hydroxyethylcellulose wird technisch durch die Veretherung von Alkalicellulose mit Ethylenoxid hergestellt. Dabei entsteht an dem Hydroxyethylsubstituenten eine primäre Hydroxygruppe, die mit weiteren Ethylenoxid Molekülen zu einer Polyethylenoxid Seitenkette reagieren kann. Gegenüber den cellulosischen Hydroxygruppen ist die Reaktivität der eingeführten Gruppe erhöht, was zu bevorzugter Mehrfachsubstitution führt.

Um Cellulosederivate zu charakterisieren verwendet man den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS, der angibt wie viele der drei Hydroxyethylgruppen der Anhydroglucoseeinheit durchschnittlich substituiert sind. Zusätzliche Informationen erhält man aus dem molaren Substitutionsgrad MS, der angibt wie viele Hydroxyethylsubstituenten pro Anhydroglucoseeinheit vorliegen. Durch Mehrfachsubstitution ist der MS daher häufig größer als der DS. Während der DS auf Werte zwischen 0 und 3 begrenzt ist, hat der MS keine obere Grenze und kann deutlich höhere Werte einnehmen. Ab einem DS von ca. 0,6 und einem MS von 1 sind Hydroxyethylcellulosen wasserlöslich. Handelsübliche Polymere haben einen DS von 0,85-1,35 bzw. einen MS von 1,5-3². HECs werden als Verdickungsmittel, Bindemittel oder Schutzkolloid im Lack- und Farbensektor, in der Kosmetik und in der Pharmazie eingesetzt. Nach Carboxymethylcellulose und Methylcellulose ist Hydroxyethylcellulose mengenmäßig der bedeutendste Celluloseether.

2.2 Hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose

Eine Weiterentwicklung der HEC ist die in Abbildung 3 dargestellte hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (hmHEC). Zusätzlich zu den Hydroxyethylsubstituenten wird dort ein hydrophober Alkylsubstituent in das Polymer eingeführt^{3,4}. Dabei werden mehrere Synthesewege^{5,6,7}, wie z. B. die William'sche Ethersynthese, die Substitution eines Alkylhalogenids oder die Umsetzung mit einem

1 Dönges, R.; *Non-ionic Cellulose Ethers*, Br. Polym. J. 23, 315-326 (1990)

2 Davidson, *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*, New-York-London-Tokyo-Toronto, McGraw-Hill Book Company (1980)

3 Landoll, L. M.; *Modified nonionic cellulose ethers*, U.S. Patent, 4 228 277, (1980)

4 Landoll, L. M.; *Nonionic Polymer surfactants*, J. Polym. Sci. Polym. Chem. E. 20, 443 (1982)

5 Landoll, L. M.; *Hydrophobically modified Polymers*, U.S. Patent, (1985)

6 Hoy, K. L., Hoy, R. C.; *Polymers with hydrophobe bunches*, US Patent 4 426 485 (1984)

7 Evani, S.; *Water dispersible hydrophobic thickening agent*, US Patent, 4 432 881 (1984)

Epoxid verwendet^{1,2,3,4,5}. Der hydrophobe Substituent besteht aus einer Alkylkette mit 10-24 Kohlenstoffatomen. Bei einer längeren Kette nimmt die Löslichkeit des Polymeren in Wasser rapide ab und bei kleineren Ketten werden die erwünschten visko-elastischen Eigenschaften des Polymers nicht erzielt. Der Substitutionsgrad der hydrophoben Alkylsubstitution liegt in der Größenordnung von 0,05. Statistisch ist jede 20. Anhydroglucoseeinheit hydrophob substituiert.

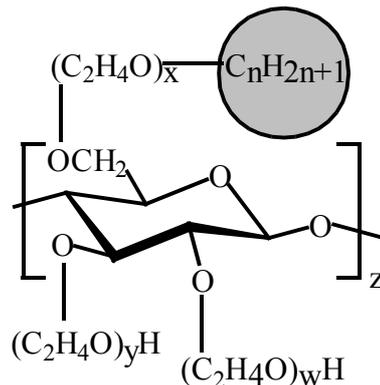


Abbildung 3

Struktur von hydrophob modifizierter Hydroxyethylcellulose (hmHEC). Der Substitutionsgrad der hydrophoben Alkylkette ist gering. Statistisch ist nur jede 50. Anhydroglucoseeinheit hydrophob substituiert. Der hydrophobe Substituent besteht aus einer Alkylkette mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen.

Neben HEC werden in der letzten Zeit vermehrt Synthesewege zur Darstellung von hydrophobierten CMCs, MCs und HPCs veröffentlicht^{6,7,8}.

hmHECs werden hauptsächlich in wasserbasierten Farben als Verdicker eingesetzt. Gegenüber den herkömmlich verwendeten HECs besitzen sie bei gleicher Molmasse eine größere Viskosität. Dadurch kann man dieselbe verdickende Wirkung bei gleicher

- 1 Meadows, J., Williams, P. A., Tanaka, R.; *Adsorption properties of hydrophobically associating water soluble polymers*, Macromolecular Reports A, 31, 777-785 (1994)
- 2 Tanaka, R.; *Characterization of hydrophobically modified cellulose derivatives and related natural polymers*, in Preprints of International Symposium on Cellulose and Lignocellulosics, 72-73 (1996)
- 3 Zhang, L.-M.; *Cellulosic associative thickeners*, Carbohydrate Polymers, 45, 1-10 (2001)
- 4 Sau, A. C., Landoll, L. M.; *Synthesis and solution properties of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose*, in *Polymers in aqueous media: Performance through association*, J. E. Glass (Ed.) ACS, Washington D. C., 343-364 (1989)
- 5 Goodwin, J. W., Hughes, R. W., Lam, C. K., Miles, J. A., Warren, B. C. H.; *The rheological properties of a hydrophobically modified cellulose*, in: *Polymers in aqueous media: performance through association*, Glass, J. E. (Ed.), ACS, Washington D.C., 365-378 (1989)
- 6 Zhang, L. M., Huang, S. J., Li, Z. M.; *A new hydrophobically-modified water-soluble cellulose derivative*, in Preprints of the 7th International Symposium on Fine Chemicals and Functional Polymers, 225-226 (1997)
- 7 Cohen-Stuart, M. A., Fokink, R. G., van der Horst, P. M., Lichtenbelt, J. W. Th.; *The adsorption of hydrophobically modified carboxymethylcellulose on a hydrophobic solid: effects of pH and ionic strength*, Colloid and Polymer Science, 278, 335-341 (1998)
- 8 Merle, L., Charpentier, D., Mocanu, G., Chapelle, S.; *Comparison of the distribution of associative carboxymethylcellulose derivatives*, European Polymer Journal, 35, 1-7 (1999)

Einsatzkonzentration mit einem Polymer von geringerer Molmasse erreichen. Je kleiner die Molmasse des eingesetzten Polymers, umso geringer sind aber auch die elastischen Eigenschaften, die das unerwünschte Spritzen der Farbe bei der Auftragung verursachen. Gleichzeitig bewirkt die geringere Molmasse, daß das Polymer deutlich weniger degradiert wird¹. Durch die höhere Viskosität bei höherer Schergeschwindigkeit gelingt es beim Auftragen dickere Filmdicken zu erreichen. Die geringere Viskosität bei kleinen Schergeschwindigkeiten ermöglicht ein besseres Verlaufen der Farbe. In der Körperpflege ist die Anwendung von hmHEC in Haarspray beschrieben². Der Vorteil von hmHEC gegenüber konventionellen Polymeren liegt darin, daß es die gleiche verdickende Wirkung, nicht aber deren „schleimige Konsistenz“ besitzt³. Weitere Anwendungen sind die Papier-Verarbeitung⁴, die Fließwiderstandserniedrigung (drag reduction⁵ und die tertiäre Erdölförderung⁶

2.3 Assoziativverdicker

2.3.1 Verdicker für wasserbasierte Systeme

hmHEC gehört in die Klasse der Assoziativverdicker. Aufgrund ihrer technischen Bedeutung soll hier ein Überblick über die kommerziell erhältlichen Produkte gegeben werden. Man unterscheidet Assoziativverdicker in wäßrigen Systemen und Assoziativverdicker für lösungsmittelhaltige Systeme. In wäßrigen Systemen sind die Polymere aus hydrophilen und hydrophoben Monomeren aufgebaute Copolymere. Dabei stellt das hydrophile Monomer den weitaus größeren Anteil und ermöglicht die Wasserlöslichkeit des Polymeren. Der hydrophobe Anteil ist in der Regel nur sehr klein, aber für die assoziativen Verdickungseigenschaften des Polymers verantwortlich. Man unterscheidet bei den wasserbasierten Assoziativverdickern drei Systeme⁷, die Assoziativen Acrylatverdickungsmittel (HASE), die Polyurethan Verdicker (PUR) und die

1 Glass, J. E.; *A Perspective on the History of and current research in surfactant-modified, water-soluble polymers*, Journal of Coatings Technology, 73, No. 913, 79-98 (2001)

2 Chan, A. N., Clayton, A. B., Modi, J. J.; *Low VOC hair sprays containing cellulose ethers*, U.S. Patent 5 804 166, (1998)

3 Bolich Jr., R. E., Norton, M. J., Russel, G. D.; *Vehicle Systems for use in cosmetic compositions*, U.S. Patent 5 104 646, (1992)

4 Majewicz, T. G. Young, T.-S.; *Hydrophobically modified cellulosic thickeners for paper coating*, U.S. Patent 4 994 112, (1991)

5 Bock, J., Kowalik, R. M., Siano, D. B., Turner, S. R.; *Aqueous drag reduction with novel acrylamide-N-alkyl acrylamide copolymers*, U.S. Patent H 577, (1989)

6 Landoll, L. M.; *Hydrophobically modified polymers*, U.S. Patent 4 529 523 (1985)

7 Bieleman, J.; *Lackadditive*, Wiley-VCH, Weinheim, (1998)

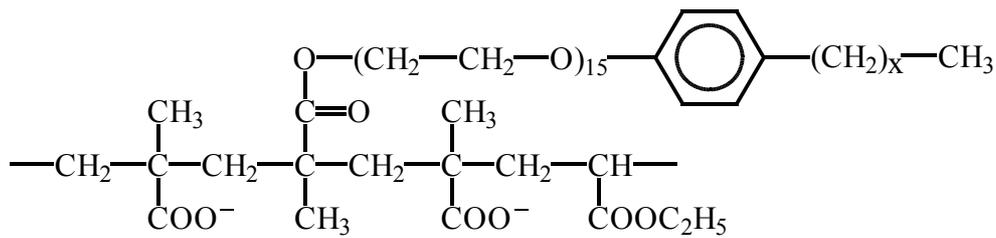


Abbildung 4

Ausschnitt eines assoziativen Acrylatverdickers (HASE). Häufig sind die HASE-Verdicker vernetzt um die Wasserlöslichkeit herabzusetzen.

hmHECs.

Die HASE-Verdicker werden auf Grundlage von Polyacrylsäure oder Methacrylsäure als hydrophilem Monomer hergestellt. Zusätzlich zu dem hydrophoben Monomer, einem Alkylvinylether wird in Form von Ethylacrylat, Butylacrylat oder Methylmethacrylat ein weiteres Monomer hinzugegeben, das für ein optimales Gleichgewicht zwischen Wasserempfindlichkeit und Wasserverträglichkeit sorgt. Häufig werden die HASE-Verdicker vernetzt um die Wasserlöslichkeit einzuschränken. Das Endprodukt ist eine wässrige Emulsion mit einer milchartigen Farbe. Außerhalb des idealen pHs zwischen 8 und 10 nimmt die verdickende Wirkung rapide ab. In alkalischer Lösung führt der anionische Charakter außerdem zu einer erhöhten Wasserempfindlichkeit. Daher können HASE-Verdicker nicht für Außenfarben verwendet werden. Trotz all dieser Nachteile haben HASE-Verdicker technische Bedeutung, da sie sehr günstig produziert werden können. Für wissenschaftliche Untersuchungen eignen sie sich nicht, da man in der Regel keine klar definierten Produkte erhält und die hydrophoben Monomere zu Clusterbildung neigen¹.

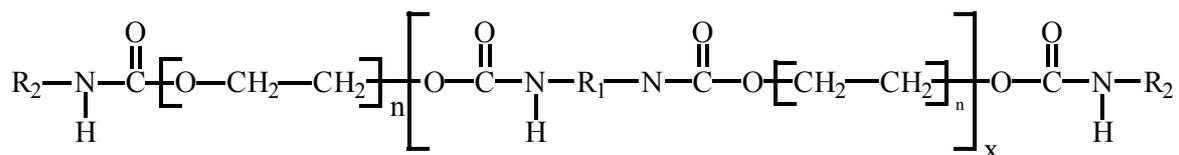


Abbildung 5

Strukturformel eines linearen Polyurethan-Verdickers. Das Rückgrat besteht aus Polyethylenoxid das über zwei Diisocyanate an hydrophobe Alkylketten gekoppelt ist. Bei den kommerziell erhältlichen Polymeren ist die terminale Substitution nicht quantitativ.

Die zweite Gruppe der wasserlöslichen Assoziativverdicker sind die in Abbildung 5 dargestellten PUR-Verdicker. Sie werden kommerziell durch eine Step-Growth-Polymerisation aus einem Diisocyanat in leichtem Überschuß und einem Polyethylenoxid

¹ Glass, J. E.; *A Perspective on the history of and current research in surfactant-modified, water-soluble polymers*, Journal of Coatings Technology, 73, No. 913, 79-98 (2001)

mit einer Molmasse von 6000-8000 g/mol hergestellt. Daraus resultiert ein Produkt mit einer breiten Molmassenverteilung, das aber in der Regel zwei terminale Isocyanat-Gruppen besitzt. Diese werden mit langkettigen Alkoholen umgesetzt, was zu einem terminal hydrophob modifizierten Polymer führt. Dabei erfolgt die terminale Umsetzung der Polymere nicht quantitativ, was für die technische Anwendung aber nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Eine Untergruppe der PUR-Verdicker sind die hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane, sogenannte HEUR¹. Sie besitzen eine enge Molmassenverteilung und werden quantitativ terminal hydrophob modifiziert^{2,3}.

Die dritte Gruppe der wasserlöslichen Assoziativverdicker sind die bereits oben besprochenen hmHECs. Diese haben gegenüber den HASE und PUR Verdickern den Vorteil, daß sie aus nachwachsenden Rohstoffen produziert werden.

2.3.2 Verdicker für lösungsmittelhaltige Systeme

Für lösungsmittelhaltige Systeme unterscheidet man anorganische Verdicker wie Schichtsilikate oder Kieselsäure und organische assoziative Verdickersysteme wie Polyamide, Harnstoffderivate und überbasische Sulfonate.

Eine Sonderstellung nehmen Verdicker auf Basis von hydriertem Ricinusöl ein, die sich keiner der Gruppen zuordnen lassen. Obwohl das Produkt seit Jahrzehnten verwendet wird, ist der genaue Verdickungsmechanismus noch nicht geklärt⁴. Beim dispergieren wird ein hoher Energieeintrag in die Lösung eingebracht. Dabei ist es entscheidend, daß die Temperatur einen gewissen Wert nicht übersteigt. Man vermutet, daß nicht vollständig gelöster, als Partikel in der Lösung vorliegender Verdicker eine entscheidende Rolle für die Fließeigenschaften der Lösung spielt.

Die assoziativen Verdicker auf Polyamid- oder Harnstoffbasis bilden über die Stickstoffatome der Amidbindung Wasserstoffbrücken aus, die für die verdickende Wirkung verantwortlich sind. Bei den überbasischen Sulfonaten adsorbieren

1 Wetzel, H. W., Chen, M., Glass, J. E.; *Associative thickeners, an overview with an emphasis on synthetic procedures*, in: *Hydrophilic Polymers*, Glass, J. E. (Ed.), ACS, Washington DC, 163-179, (1996)

2 Elliot, P., Xin, L., Wetzel, W. H., Glass, J. E.; *Behavior of Branched-Terminal, hydrophobe-modified, Ethoxylated Urethanes* in: *Associative Polymers in Aqueous Media*, Glass, J. E. (Ed.), ACS, Washington DC, 143-163 (2001)

3 M.-O. Matthies, W.-M. Kulicke; in Vorbereitung

4 J. Bieleman; *Lackadditive*, Wiley-VCH, Weinheim, (1998)

Calciumsulfonatmoleküle über die polare Sulfonatgruppe auf Calciumcarbonatteilchen. Van-der-Wals Wechselwirkungen zwischen den apolaren Segmenten der adsorbierten Sulfonatteilchen führen zur Ausbildung von Mikrostrukturen, die verdickend wirken. Die Bedeutung von lösungsmittelbasierten Farben nimmt mehr und mehr ab, da mit wasserbasierten Farben häufig vergleichbare Resultate bei deutlich geringerer Umweltbelastung erzielt werden können.

3 Polymere in Lösung

3.1 Einleitung

In Lösung können Polymere unterschiedliche Lösungszustände einnehmen. Wie in Abbildung 6 dargestellt liegen sie entweder als unsolvatisierte Kugeln, undurchspülte Knäuel, aufgeweitete Knäuel oder starre Stäbchen vor^{1,2}. Sie können auch supramolekulare Strukturen ausbilden, die zu komplexen Lösungsstrukturen führen.

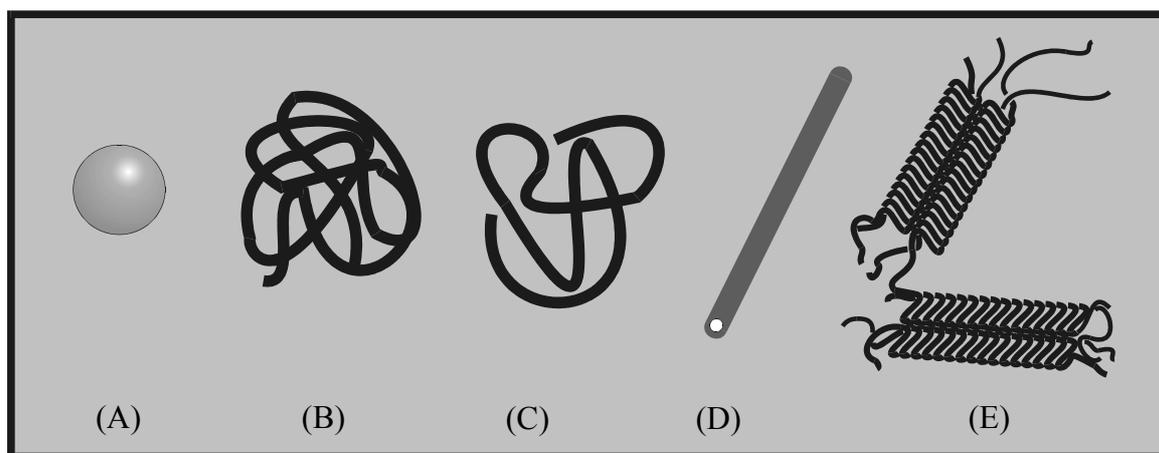


Abbildung 6

Schematische Darstellung der Konformationen von Makromolekülen in Lösung: (A) Unsolvatisierte Kugeln, (B) undurchspülte Knäule, (C) aufgeweitete Knäule, (D) starre Stäbchen, (E) Polymere mit supramolekularer Struktur

Unsolvatisierte Kugeln liegen vor, wenn zwischen Polymermolekül und Lösungsmittel keine Wechselwirkungen bestehen, wie es zum Beispiel bei der Suspendierung von Glaskugeln in wässriger Lösung der Fall ist.

In Abbildung 6 B ist ein undurchspültes Polymerknäuel dargestellt. Dieser Zustand liegt unter anderem unter θ -Bedingungen vor, wo die Wechselwirkungen zwischen Polymerknäulen genau so groß wie die Wechselwirkungen zwischen Makromolekül und Lösungsmittel sind. Aufgeweitete Knäule, wie sie in Abbildung 6 C dargestellt sind, treten in guten Lösungsmitteln auf. Ein Spezialfall ist die Stäbchen-Konformation, die von geladenen Makromolekülen in salzfreier Lösung angenommen werden kann. Die geladenen Polymereinheiten stoßen sich dabei voneinander ab und das Molekül nimmt eine

1 Flory, P. J.; *Die Konformation linearer Moleküle (Nobel-Vortrag)*, Angew. Chem., 22, 787 (1975)

2 Elias, H. G.; *Makromoleküle: Struktur, Eigenschaften, Synthesen, Stoffe, Technologie*, 4. Aufl., Hüttig und Wepf Verlag, Heidelberg, (1981)

Konformation ein, in der die Ladungen so weit wie möglich voneinander entfernt sind.

Komplexe Wechselwirkungen der Makromoleküle können zur Ausbildung von supramolekularen Strukturen führen. Das wohl bekannteste Beispiel dafür sind die Helix- oder Faltblattstrukturen von Proteinen.

Diese komplexen Strukturen können zu ungewöhnlichen Lösungseigenschaften, wie z. B. der scherinduzierten Gelierung von β -Glucan-Lösungen führen. Man kann sich die ungewöhnlichen Lösungseigenschaften aber auch zu Nutze machen, wie sich am Beispiel der Assoziativverdicker zeigt. Hervorgerufen werden die Lösungsstrukturen durch den chemischen Aufbau, die Konfiguration der Bindungen und die Konformation sowohl der Bindungen als auch der Polymersegmente.

3.2 Lösungseigenschaften des Einzelmoleküls

In stark verdünnten Lösungen können Polymer-Polymer Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Das Molekül nimmt somit die für das isolierte Einzelmolekül günstigste Konformation in dem betreffenden Lösungsmittel an. Die Viskosität der Lösung wird dabei nur von den Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel bestimmt. Ein Maß für den hydrodynamischen Volumenbedarf eines Polymerknäuels bietet der Staudingerindex $[\eta]$, der eine für ein Polymer-Lösungsmittelsystem charakteristische Größe darstellt. Er kann mit Hilfe der Viskosimetrie bestimmt werden kann.

3.3 Viskosimetrie

Einstein konnte zeigen, daß die relative Viskositätserhöhung, also das Verhältnis der Lösungsviskosität η_0 zur Lösungsmittelviskosität η_s , einer Suspension von Glaskugeln ausschließlich vom Volumenanteil ϕ der Kugeln bestimmt wird¹. Da Makromoleküle in verdünnten Lösungen in der Regel die Form eines kugelförmigen statistischen Knäuels einnehmen, kann das in Formel 1 beschriebene Ergebnis auf Polymere übertragen werden.

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

Ersetzt man das Polymervolumen $V_{polymer}$ durch den Quotienten aus Masse m und

1 Einstein, A.; *Eine neue Bestimmung der Moleküldimension*, Ann. Phys., 19, 289 (1906)

Polymerdichte ρ_{Polymer} erhält man als Ergebnis, daß die spezifische Viskosität η_{sp} eines Polymer-Lösungsmittel-Systems von der Konzentration des eingesetzten Polymers abhängt (Gleichung 2). Dabei entspricht die Dichte ρ_{Polymer} der Dichte des Polymerknäuels im Aufweitungszustand ohne die eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle

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

Der Quotient aus spezifischer Viskosität und Konzentration bildet ein Maß für die Volumenbeanspruchung des Polymers. Extrapoliert man diesen Wert gegen eine Konzentration von Null so erhält man den sogenannten Staudingerindex (Gleichung 3), eine für ein Polymer-Solvent-System spezifische Konstante, die anschaulich den Volumenbedarf eines isolierten Polymermoleküls beschreibt.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0, \dot{\gamma} \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} \right) = \frac{2,5}{\rho_{\text{polymer}}} \quad (3)$$

Dabei muß die Bestimmung des Staudingerindex im Bereich der Ruhescherviskosität erfolgen. In Kapillarviskosimetern treten Schergeschwindigkeiten von ca. 1000 s^{-1} auf. Es muß sichergestellt werden, daß man sich bei diesen hohen Scherbelastungen noch im Bereich der Nullviskosität befindet, was bei den verwendeten Verdünnungen in der Regel gegeben ist. Ist dies aber nicht der Fall, wie zum Beispiel bei Xanthan müssen die Messungen auf einem Zimm-Crothers Viskosimeter durchgeführt werden, welches bei Schergeschwindigkeiten von 1 bis 10 s^{-1} misst.

Der Staudingerindex kann durch eine graphische Auftragung nach Huggins oder Schulz-Blaschke bestimmt werden. Beim Huggins-Plot trägt man den Quotienten aus spezifischer Viskosität η_{sp} und Konzentration c gegen die Konzentration auf (Gleichung 4). Extrapoliert man die Konzentration gegen Null liefert der Achsenabschnitt den Staudingerindex $[\eta]$. Bei der Auftragung nach Schulz-Blaschke (Gleichung 5) trägt man den Quotienten aus spezifischer Viskosität η_{sp} und Konzentration c gegen die spezifische Viskosität η_{sp} auf und erhält wiederum durch Extrapolation den Staudingerindex $[\eta]$ ¹.

¹ Elias, H. G.; *Makromoleküle: Struktur, Eigenschaften, Synthesen, Stoffe, Technologie*, 4. Aufl., Hüttig und Wepf Verlag, Heidelberg (1981)

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad \text{HUGGINS} \quad (4)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_{sp} \quad \text{SCHULZ-BLASCHKE} \quad (5)$$

Über die Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada Beziehung (kurz Mark-Houwink-Beziehung, Gleichung 6) kann ein Zusammenhang zwischen Staudingerindex und Molmasse erstellt werden. Die Konstanten K_η und a müssen dabei für jedes Polymer-Lösungsmittelsystem einzeln bestimmt werden. Zusätzlich zur Molmasse erhält man über den Exponenten a weitere Informationen über die Konformation des Polymerknäuels und die Güte des Lösungsmittels. Ein undurchspültes Knäuel, das bei θ -Bedingungen vorkommt, liegt bei $a = 0,5$ vor. Bei $a = 2$ liegen starre Stäbchen vor, die von Polyelektrolyten in salzfreier Lösung ausgebildet werden. Werte unter $0,5$ werden nur bei verzweigten Polymeren erreicht, die eine kompaktere Knäuelstruktur ausbilden können als lineare Makromoleküle. Der Grenzfall von $a = 0$, wo der Staudingerindex unabhängig von der Molmasse ist tritt bei Glaskugeln auf. In diesem Fall geht die Mark-Houwink-Beziehung wieder in die ursprünglich von Einstein abgeleitete Beziehung (Gleichung 1) über.

$$[\eta] = K_\eta \cdot M^a \quad \text{Mark-Houwink Gleichung} \quad (6)$$

Mißt man den Exponenten a in verschiedenen Lösungsmitteln erhält man Informationen zur relativen Güte des Lösungsmittels. Je besser ein Lösungsmittel mit dem Polymer wechselwirkt, um so größer ist die Aufweitung des Polymerknäuels. Das heißt, ein größerer Exponent entspricht einem besseren Lösungsmittel.

3.4 Lösungszustände von Polymeren

Je nach Konzentration der Polymere unterscheidet man fünf Lösungszustände¹, die verdünnte Partikellösung, die mäßig konzentrierte Partikellösung, die mäßig konzentrierte Netzwerklösung, die konzentrierte Partikellösung und die konzentrierte Netzwerklösung.

3.4.1 Verdünnte Partikellösung

In der ideal verdünnten Partikellösung sind die Polymerknäule weit voneinander entfernt. Daher können Polymer-Polymer-Wechselwirkungen vernachlässigt und die

¹ Boudin, M., Kulicke, W.-M., Kehler, H. *Prediction of the non-Newtonian viscosity and shear stability of polymer solutions*, Colloid Polym. Sci., 266, 793 (1988)

Makromoleküle als isoliert voneinander betrachtet werden. Der Übergang von der verdünnten zur mäßig konzentrierten Partikellösung wird dort angesetzt wo das Produkt aus Konzentration und Staudingerindex gleich 0,01 geteilt durch die Hugginskonstante k_H entspricht (Gleichung 7).

$$\frac{0,01}{k_H} = (c \cdot [\eta])^+ \quad (7)$$

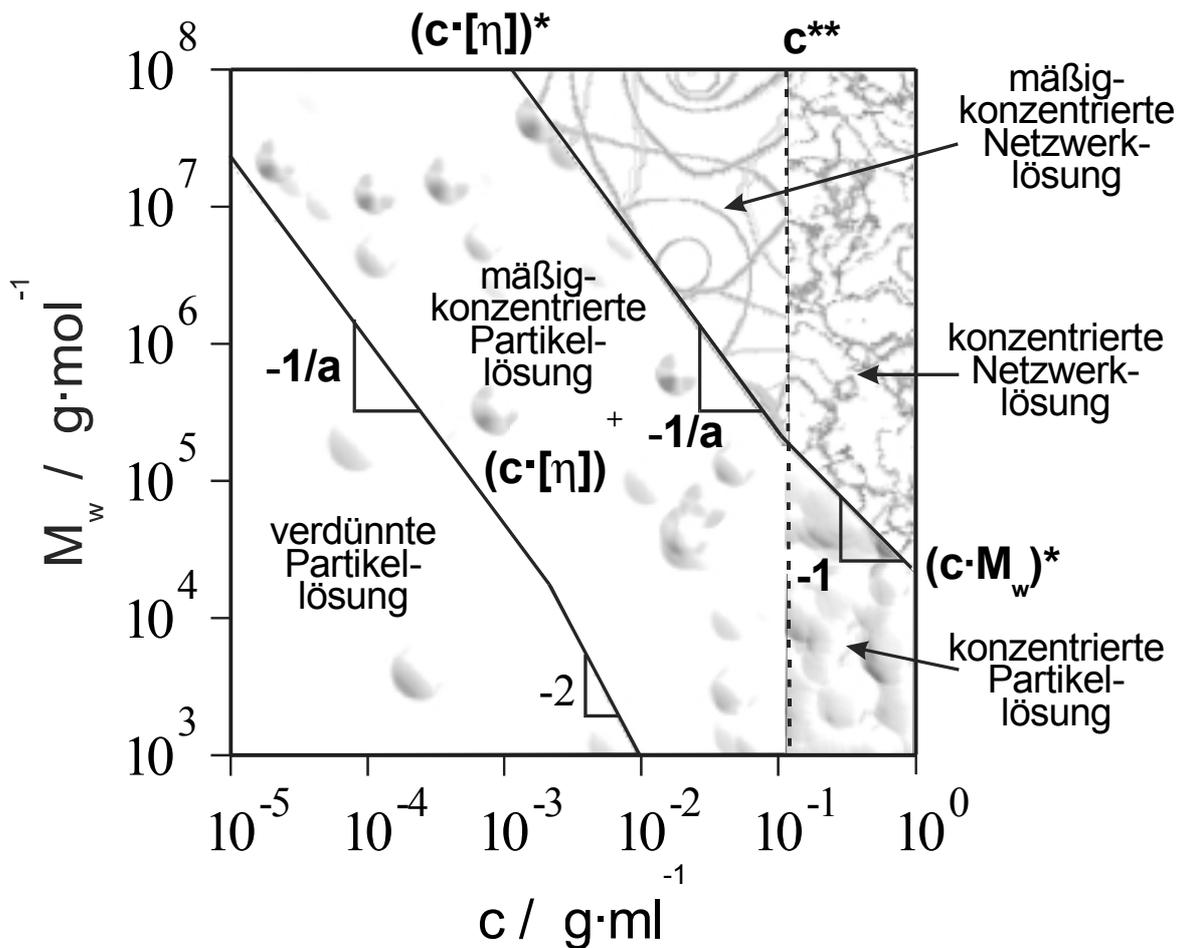


Abbildung 7

Darstellung der fünf Lösungszustände am Beispiel von Polystyrol in Toluol.

3.4.2 Mäßig konzentrierte Partikellösung

Im Bereich der mäßig konzentrierten und der konzentrierten Lösungen unterscheidet man jeweils zwischen einer Partikellösung und einer Netzwerklösung, die jeweils unterschiedliche Fließeigenschaften haben. Dementsprechend gibt es eine mäßig

konzentrierte Partikellösung und eine mäßig konzentrierte Netzwerklösung. In der mäßig konzentrierten Partikellösung können Polymer-Polymer Wechselwirkungen nicht mehr vernachlässigt werden. Obwohl die Polymere in diesem Lösungszustand nicht überlappen kann es zu einer Knäuelschrumpfung aufgrund von Polymer-Polymer Wechselwirkungen kommen. Dies ist insbesondere im hohen Konzentrationsbereich, nahe der Grenze zur konzentrierten Partikellösung und zur konzentrierten Netzwerklösung der Fall.

3.4.3 Mäßig konzentrierte Netzwerklösung

In diesem Lösungszustand wird die Viskosität durch Verhakungen zwischen verschiedenen Polymerknäulen bestimmt

Die kritische Konzentration kann nach Formel 8 aus dem Staudingerindex bestimmt werden. Sie entspricht der Konzentration bei der sich die Polymerknäule gerade gegenseitig berühren, sich aber noch nicht dauerhaft durchdringen. Dies entspricht der Konzentration bei dem das Volumen der Polymere dem Volumen der Lösung entspricht.

$$c_{[n]}^* = \frac{2,5}{[\eta]} \quad (8)$$

In einem thermodynamisch guten Lösungsmittel bildet sich ein inhomogenes Netzwerk aus. Ein Spezialfall liegt in pseudo-idealen Systemen (θ -Systeme) vor. Da die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen gleich groß wie die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen sind kommt es nicht zur Knäuelaufweitung. Es bildet sich ein homogenes Netzwerk, d. h. im pseudo-idealen Systemen ist der Zustand der gemäßigt konzentrierten Netzwerklösung nicht existent.

3.4.4 Konzentrierte Partikellösung

Oberhalb der zweiten kritischen Konzentration c^{**} beginnt der Bereich der konzentrierten Partikel- und Netzwerklösung. Die Polymerknäule sind auf θ -Dimensionen geschrumpft. Eine Partikellösung liegt vor, wenn die Polymerketten so kurz sind, daß sie sich nicht überlappen können. Die Nullviskosität ist in diesem Bereich Proportional zu dem Produkt aus Konzentration und Molmasse (Gleichung 9)

$$\eta_0 \propto c \cdot M_w \quad (9)$$

3.4.5 Konzentrierte Netzwerklösung

Im Bereich der konzentrierten Netzwerklösung überlappen sich die Polymerketten und bilden ein sich zeitlich veränderndes temporäres Netzwerk aus. Das führt im Vergleich zur konzentrierten Partikellösung zu einer deutlich erhöhten Viskosität. Die Nullviskosität ist proportional zu dem Produkt aus Konzentration und Molmasse zur 3,4-ten Potenz (Gleichung 10). Der Übergang von der konzentrierten Partikellösung zur konzentrierten Netzwerklösung wird durch ein kritisches Produkt $c \cdot M_w$ bestimmt.

$$\eta_0 \propto c \cdot M_w^{3,4} \quad (10)$$

3.5 Molekulare Theorien

Zur Modellierung des Fließverhaltens von Schmelzen und Lösungen wurden eine Reihe von molekularen Theorien aufgestellt. Ausgehend von der molekularen Struktur der Polymere wird dabei versucht, das makroskopische Fließverhalten durch Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zu beschreiben.

3.5.1 Das Rouse Modell

Die ersten molekularen Modelle bestanden aus zwei Kugeln, die durch eine Feder verbunden waren. Diese Gruppe von Modellen werden als Kugel-Feder Modell bezeichnet. Rouse entwickelte das Modell 1953 weiter, damit lineare unverhakte Polymere in verdünnter Lösung damit beschrieben werden können¹. Dabei wird das Makromolekül als eine Kette aus N Kugeln beschrieben, die durch N-1 Federn miteinander verbunden sind. Dadurch kann die Bewegung der ganzen Kette durch sogenannte Bewegungsmoden mit jeweils charakteristischen Relaxationszeiten τ_i beschrieben werden. Mit Hilfe des Rouse Modells können für kleine Deformationen der Speicher- (G') und der Verlustmodul (G'') in Abhängigkeit von der Konzentration c , der Molmasse M , der Temperatur T und der Schwingungsfrequenz ω berechnet werden (Gleichung 11, 12).

$$G' = \frac{c \cdot R \cdot T}{M} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{(\omega^2 \cdot \tau_i^2)}{(1 + \omega^2 \cdot \tau_i^2)} \quad (11)$$

¹ Rouse, P. E.; *A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers*, J. Chem. Phys., 21, 1272 (1953)

$$G'' = \frac{c \cdot R \cdot T}{M} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{(\omega \cdot \tau)}{(1 + \omega^2 \cdot \tau^2)} \quad (12)$$

Da das Rouse-Modell Polymer-Polymer Wechselwirkungen vernachlässigt, ist es auf verdünnte Lösungen beschränkt. Nichtlineare Effekte, wie z.B. pseudoplastisches Fließen können dabei nicht erfaßt werden.

3.5.2 Das Entanglement-Konzept

Auf Basis des Kugel-Feder-Modells stellte Bueche ein weiteres molekulares Modell auf. Er ging davon aus, daß die Polymermoleküle Rotationen ausführen, die zur Dehnung und Stauchung der Federn führt. Dies resultiert in einer Abhängigkeit des Verhaltens des Polymermoleküls von dem Verhältnis der Eigenfrequenz zu der Beanspruchungsfrequenz. Liegt die Beanspruchungsfrequenz über der Eigenfrequenz der Federn können diese nicht mehr relaxieren und erstarren. Verglichen mit einer flexiblen Kette bedeutet dies eine Abnahme der Viskosität. Damit gelang es Bueche eine schergeschwindigkeitsabhängige Viskosität zu beschreiben¹. Das Modell sagte voraus, daß die Nullviskosität und die Schubspannung proportional zur Molmasse sind. Experimentelle Befunde zeigten, daß diese Voraussagen bei kleinen Molmassen mit der Realität übereinstimmen. Oberhalb einer kritischen Molmasse nimmt die Nullviskosität aber mit der 3,4-ten Potenz der Molmasse zu. Daraufhin erweiterte Bueche sein Modell, indem er oberhalb einer kritischen Molmasse M_{kr} ein Mitschleppen von verhakten Nachbarmolekülen berücksichtigte, womit er eine korrekte Beschreibung der Abhängigkeit der Nullviskosität von der Molmasse beschreiben konnte. Damit legte er die Grundlage für das von Graessley entwickelte Entanglement-Konzept^{2,3}. Basis dieses Konzeptes war nicht mehr das Kugel-Feder Modell, sondern ein reines Verhakungsmodell. Er ging davon aus, daß Moleküle sich verhaken sobald sie sich auf einen gewissen Abstand genähert haben und wieder enthaken sobald sie einen entsprechenden Abstand voneinander haben. Über die Lösung gemittelt ergibt sich so eine konstante Anzahl an Verhakungen.

Bei kleinen Schergeschwindigkeiten existiert ein Gleichgewicht von neugebildeten und gelösten Verhakungen. Überschreitet die Schergeschwindigkeit jedoch einen kritischen Wert, die sogenannte kritische Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$ so lösen sich jedoch mehr

1 Bueche, F.; *Viscosity of polymers in concentrated solutions*, J. Chem. Phys., 25, 599 (1956)

2 Graessley, W. W.; *Molecular entanglement theory of flow behaviour in amorphous polymers*, J. Chem. Phys., 43, 2696 (1965)

3 Graessley, W. W.; *Viscosity of entangling polydisperse polymers*, J. Chem. Phys., 47, 1942 (1967)

Verhakungen als in gleicher Zeit neu gebildet werden können. Die Abnahme der Verhakungsdichte führt zu einer Viskositätsabnahme.

3.5.3 Das Reptation Konzept

Das Reptation Konzept ist eine Weiterentwicklung des Entanglement Konzeptes und wurde durch Veröffentlichungen von Doi und De Gennes ermöglicht^{1,2,3}. Doi's grundlegende Experimente zum Diffusionsverhalten linearer Makromoleküle in kovalent vernetzten Systemen wurden von De Gennes auf konzentrierte Lösungen mit temporären Verhakungen erweitert. Das Reptation Modell geht davon aus, daß sich ein zeitlich veränderndes Netzwerk in einer Polymerlösung ausbildet. Dabei bleibt die Anzahl der Verhakungen pro Volumenelement konstant. Die Bewegung des Polymers wird durch einen Schlauch begrenzt, der durch Verhakungen mit benachbarten Polymerketten gebildet wird. Das Polymer kann sich durch eine Reptationsbewegung (Schlängelbewegung) bewegen, für deren Beschreibung drei Relaxationszeiten genutzt werden. Unter der Relaxationszeit der Reptationsbewegung τ_{rep} , versteht man die Zeit, in der das Molekül einen Weg zurücklegt, der seiner eigenen Länge entspricht (Gleichung 13). Die Relaxationszeit τ_n beschreibt die Zeit in der sich eine Kettenverschlaufung durch Diffusion des angrenzenden Moleküls löst (Gleichung 14) und die Relaxationszeit τ_R gibt die Zeit an, in der der Schlauch seine Form vollständig verändert (Gleichung 15).

$$\tau_{rep} \propto N^3 \propto M^3 \quad \text{Mit } N = \text{Anzahl der Verhakungen} \quad (13)$$

$$\tau_n = \frac{\tau_{rep}}{6} \propto N^3 \propto M^3 \quad (14)$$

$$\tau_R = \frac{N^2 \cdot \tau_{rep}}{18 \cdot \pi} \propto N^5 \propto M^5 \quad (15)$$

Die experimentell zugänglichen Größen Viskosität, Elastizitätsmodul und Relaxationszeit sind proportional der Zeit, die ein Molekül zur vollständigen Änderung seiner Konformation benötigt. Diese Konformationsordnung kann allein durch Auftreten einer Reptationsbewegung erfolgen. Da diese proportional zur dritten Potenz der Molmasse ist

-
- 1 Doi, M., Edwards, S. F.; *Dynamics of concentrated polymer Systems II: Molecular motion under flow*, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 74/II-3, 1802 (1978)
 - 2 Doi, M., Edwards, S. F.; *Dynamics of concentrated polymer systems IV: Rheological properties*, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 75/II-1, 38 (1979)
 - 3 Carreau, P. J., De Kee, D. C. R., Chhabra, R. P.; *Rheology of Polymeric Systems, Principles and Applications*, Hanser Publishers, München (1997)

sagt das Modell vorher, daß auch die Nullviskosität proportional zur dritten Potenz der Molmasse ist. Die Abweichung von der experimentell ermittelten Abhängigkeit der Nullviskosität zur 3,4-ten Potenz von der Molmasse erklärte Doi durch die viskoelastisch unwirksamen Kettenenden und einer Bewegung längs des Schlauches. Die Relaxationszeit des Schlauches τ_R wird bei hohen Molmassen sehr groß. Da eine Konformationsänderung allein durch eine Reptationsbewegung erfolgen kann, hat sie aber keinen Einfluß auf die gemessene Viskosität.

4 Polymeranalytik

4.1 Viskosimetrie

Mit Hilfe der Viskosimetrie kann der Staudingerindex, der den Volumenbedarf der isolierten Polymere in dem betreffenden Lösungsmittel angibt, bestimmt werden¹. Aus dem Staudingerindex wird nach Gleichung 16 die kritische Konzentration errechnet.

$$c^* = \frac{2,5}{[\eta]} \quad (16)$$

Polymer	Staudingerindex [η] / cm ³ /g	Hugginskonstante k _H	kritische Konzentration c* / 10 ⁻³ g/ml
HEC 1	1231	0,45	2,0
HEC 2	1262	0,60	2,0
HEC 3	920	0,65	2,7
HEC 4	365	0,66	6,8
hmHEC 1	1053	2,10	2,4
hmHEC 2	1213	1,14	2,1
hmHEC 3	1138	0,54	2,2

Tabelle 1

Ergebnisse der viskosimetrischen Untersuchungen an HECs und hmHECs. Alle Experimente wurden bei 25° C in destilliertem Wasser durchgeführt.

4.2 Bestimmung von Molmasse und Molmassenverteilung

4.2.1 Größenausschlußchromatographie

Die Lichtstreuung ist eine Absolutmethode zur Bestimmung der Molmasse und des Trägheitsradius. Durch eine vorgeschaltete Fraktioniereinheit, wie zum Beispiel eine Flow-Field Fraktionierung oder eine Größenausschlußchromatographie (SEC), wird die Methode deutlich leistungsfähiger, da neben der Molmasse auch die Molmassenverteilung bestimmt werden kann. Aus diesem Grund wurde für die vorliegenden Untersuchungen eine kombinierte SEC-Lichtstreu-Anlage verwendet.

¹ Gelman, R. A. , Barth, H. G.; *Viscosity Studies of Hydrophobically Modified (Hydroxyethyl)cellulose*, in *Water soluble Polymers, Beauty with Performance*, Glass, J. E. (Ed.), ACS, Washington, 101-110 (1986)

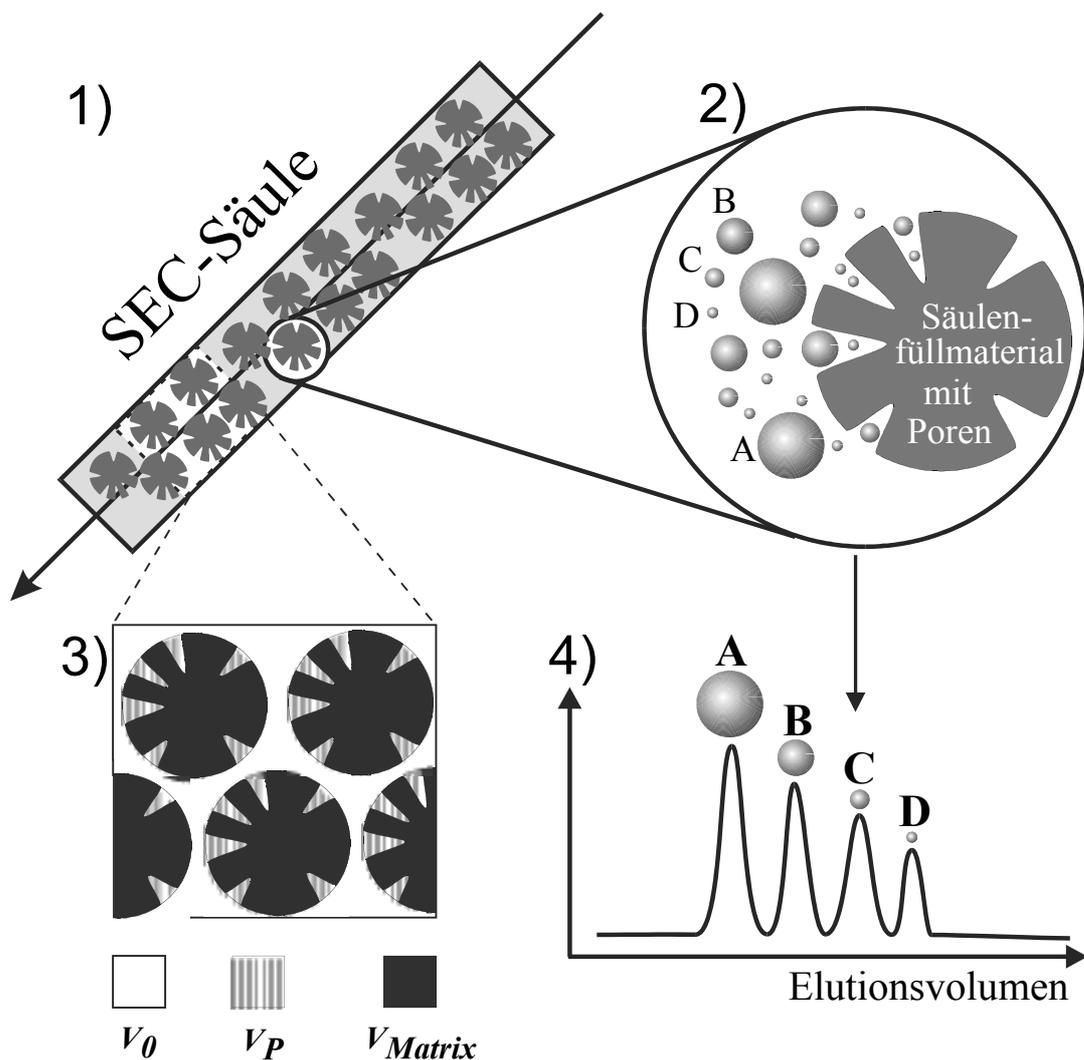


Abbildung 8

Darstellung einer SEC. Die zu untersuchende Lösung wird auf die SEC-Säule (1) aufgegeben. Darin befinden sich poröse Partikel (2). In Abhängigkeit vom hydrodynamischen Radius des Polymers können die Teilchen mehr oder weniger tief in das Porenvolumen (3) eindiffundieren. Im Elutionsdiagramm (4) stehen die Polymere mit dem größten hydrodynamischen Radius an erster Stelle.

Bei der SEC handelt es sich um eine Form der Chromatographie, bei der es zu keinen Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase und der zu analysierenden Lösung kommt¹. Der Trennprozeß beruht stattdessen auf den unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina der Polymere^{2,3}. Die Säule ist mit einem porösen Material gefüllt, in das

- 1 Tieke, B.; *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, VCH Weinheim, 213 (1997)
- 2 Klein, J., Kulicke, W.-M., Hollemann, J.; *Chromatographie zur Bestimmung der Molmassen und Teilchengrößenverteilungen von Polymeren*, in *Analytiker Taschenbuch*, Springer-Verlag Berlin Bd. 19, 317 (1998)
- 3 Provder, T. (Hrsg.); *Chromatography of Polymers*, ACS, Washington (1993)

die mobile Phase eindiffundieren kann. Die effektive Weglänge, die ein Teilchen zurück legen muß, hängt von der Eindringtiefe in die Poren und damit von seinem hydrodynamischen Volumen ab¹.

Überschreiten die Makromoleküle ein kritisches hydrodynamisches Volumen, wie es zum Beispiel in Abbildung 8 für Partikel A dargestellt ist, können sie überhaupt nicht in die Poren eindiffundieren. Ihnen steht nur das Volumen V_0 zwischen dem Säulenfüllmaterial zur Verfügung und sie eluieren zuerst. Oberhalb des kritischen Radius erfolgt daher auch keine Trennung der Moleküle. Liegt der hydrodynamische Radius unterhalb des kritischen Radius verteilen sich die Moleküle auf die mobile Phase und das Volumen in den Poren V_P . Dabei können die kleinen Teilchen tiefer in die Poren eindringen. Den kleinsten Teilchen D steht somit der größte Teil des Porenvolumens V_P zur Verfügung, diese Teilchen eluieren als letztes. Das Elutionsvolumen eines Teilchens hängt von dem Verteilungskoeffizient K_{SEC} , dem Bruchteil des Porenvolumens, das der eluierenden Teilchengröße zur Verfügung steht, ab und kann nach Gleichung 17 berechnet werden.

$$V_e = V_0 + K_{SEC} \cdot V_P \quad (17)$$

Mit Hilfe der SEC können relative Molmassen bestimmt werden. Dazu wird die SEC mit Standards geeicht, wobei die Kalibrierung mit dem gleichen Polymer-Lösungsmittelsystem am günstigsten ist. Für viele Polymere sind allerdings keine engverteilten Standard-Proben erhältlich, so daß man häufig auf eine universelle Kalibrierung über den Zusammenhang von hydrodynamischen Volumen, Staudingerindex $[\eta]$ und Molmasse M zurückgreifen muß. Dabei muß bei der universellen Kalibrierung für das zu untersuchende Polymer-Lösungsmittelsystem eine Mark-Houwink Beziehung vorliegen.

Für die relative Bestimmung der Molmasse ist es Voraussetzung, daß die unterschiedlichen Molmassen in den gleichen Lösungszuständen, das heißt mit linear von der Molmasse abhängigen hydrodynamischen Volumina vorliegen.

Begrenzt ist die SEC durch die Beschaffenheit der stationären Phase. Polymere mit hydrodynamischen Radien größer als die der größten Poren können beispielsweise nicht mehr getrennt werden, sondern eluieren als Größenausschluß vor den getrennten Fraktionen. Es besteht außerdem die Gefahr, daß die Polymere auf der stationären Phase adsorbieren oder durch die Dehnbeanspruchung² degradiert werden.

- 1 Mori, S., Barth, H. G.; *Size Exclusion Chromatography*, Springer-Verlag, Berlin (1999)
- 2 Kulicke, W.-M., Böse, N.; *Bestimmung der Molmassenverteilung sowie der Stabilitätsgrenze von Polyacrylamiden unter Benutzung einer kombinierten Ausschlußchromatographie-Kleinwinkel-Laser-Streulicht-Photometer-Anlage*, Colloid Polym. Sci, 262, 197 (1984)

4.2.2 Lichtstreuung

Bei der Lichtstreuung wird die Tatsache ausgenutzt, daß das gestreute Licht stark von den Eigenschaften des Streuzentrums abhängt. Daher wurde die Lichtstreuung schon früh zur Untersuchung von Partikeln herangezogen. Je nach Größe der untersuchten Teilchen unterteilt man man in Rayleigh-, Debye- und Mie-Streuung. Liegt der Durchmesser der untersuchten Teilchen unter einem zwanzigstel der Wellenlänge λ des verwendeten Lichtes ist man im Bereich der Rayleigh Streuung. Dort kann das Molekül als ein Streuzentrum aufgefaßt werden, und es ergibt sich eine isotrope Streulichtverteilung um das Streuzentrum¹. Bei der Untersuchung von Teilchen, deren Durchmesser größer als $\lambda/20$ ist spricht man von Debye Streuung. Dabei kann man ein Teilchen nicht mehr als singuläres Streuzentrum betrachten, was zu einer Abnahme der Streulichtintensität mit zunehmendem Streuwinkel führt^{2,3,4}. Liegt der Teilchendurchmesser im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, kommt es neben destruktiver auch zu konstruktiver Interferenz zwischen den Streuzentren, die erhebliche Probleme bei der Auswertung der Signale verursacht. Im Jahre 1908 gelang es Mie eine Theorie für diesen Bereich aufzustellen, die aber bis Heute nur für kugelförmige Teilchen gelöst werden konnte⁵. Im Bereich der Rayleigh-Debye-Näherung können Lichtstremessungen mit Hilfe von Gleichung 18 ausgewertet werden. Dabei geht die Streulichtintensität I_{ϑ} als reduzierte Größe R_{ϑ} (Gleichung 20) ein, die auf die Intensität des einfallenden Lichtstrahls I_0 und den Abstand des Detektors vom Streuvolumen normiert ist. Für jedes Polymer-Lösungsmittelsystem muß das Brechungsindexinkrement dn/dc neu bestimmt werden.

$$\frac{K \cdot c}{R_{\vartheta}} = \frac{1}{M \cdot P_{\vartheta}} \quad (18)$$

$$\text{mit } K = \frac{4\pi n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)_{p,T,\lambda}^2 \quad (19)$$

$$\text{und } R_{\vartheta} = \frac{I_{\vartheta}}{I_0} \cdot \frac{h^2}{V_S} \quad (20)$$

1 Rayleigh, J., Strutt, J. W.; *On James Bernoulli's theorem in probabilities*, Philos. Mag., 47(5), 246 (1899)

2 Debye, P.; *light scattering in solutions*, J. Appl. Phys., 15, 388 (1944)

3 Debye, P.; *Molecular-weight determination by light scattering*, Phys. Coll. Chem., 51, 18 (1947)

4 Debye, P.; *Angular dissymmetry of the critical opalescence in liquid mixtures*, J. Chem. Phys., 31, 680 (1959)

5 Mie, G.; *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen (An optical characteristics of turbid media with special reference to metallic solutions)*, Ann. Phys., 25, 377 (1908)

Die Streufunktion, die die Abhängigkeit der Streulichtintensität vom Beobachtungswinkel angibt und vom Gyrationradius der Teilchen abhängt, läßt sich unabhängig von der Teilchengometrie über eine Virialgleichung beschreiben. Nach Gleichung 21 kann dann die Auswertung erfolgen. Man erhält die Molmasse M_w aus dem y-Achsenabschnitt der graphischen Darstellung und den Gyrationradius R_G aus der Steigung.

$$\frac{K_C}{R_{90}} = \frac{1}{M} + \frac{16 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2}{3 \cdot M \cdot \lambda_0} \cdot R_G^2 \cdot \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) + \dots \quad (21)$$

Zwischen Gyrationradius R_G und Molmasse M kann, ähnlich wie in der Viskosimetrie zwischen Staudingerindex und Molmasse, der in Gleichung 22 beschriebene Zusammenhang hergestellt werden. Dem Exponenten ν kommt dabei eine ähnliche Bedeutung zu wie dem Exponenten a aus der Mark-Houwink Beziehung. Er beschreibt die Gestalt des Polymers in Lösung (Tabelle 2). Eine kompakte Kugel entspricht einem Exponenten von 0,33, ein undurchspültes Knäuel einem Exponenten von 0,5 und ein starres Stäbchen einem Exponenten von 1. Aufgeweitete Knäule verursachen je nach Ausmaß der Knäuelaufweitung einen Exponenten zwischen 0,5 und 1.

$$\langle R_G^2 \rangle^{0,5} = K_R \cdot M^\nu \quad (22)$$

Lösungsstruktur des Polymers	a (aus $[\eta] = K_{[\eta]} \cdot M^a$)	ν (aus $R_G = K_\nu \cdot M^\nu$)
Kompakte Kugel	0	0,33
Undurchspültes Knäuel	0,5	0,5
Aufgeweitetes Knäuel	$0,5 < a < 2$	$0,5 < \nu < 1$
Starres Stäbchen	2	1

Tabelle 2

Zusammenhang zwischen der Lösungsstruktur der Makromoleküle und dem Exponenten a der Mark-Houwink-Beziehung bzw. dem Exponenten ν der R_G - M -Beziehung.

4.2.3 Ergebnisse der SEC/MALLS/DRI-Untersuchungen

4.2.3.1 hmHECs

Sowohl das Streulicht- als auch das Konzentrationsdetektorsignal der Proben hmHEC 1-3 zeigen einen monomodalen Verlauf. Zur Auswertung der Streulichtuntersuchungen wurde der Brechungsindexinkrement zu $0,123 \text{ cm}^3/\text{g}$ für die Hydroxyethylcellulosen ermittelt.

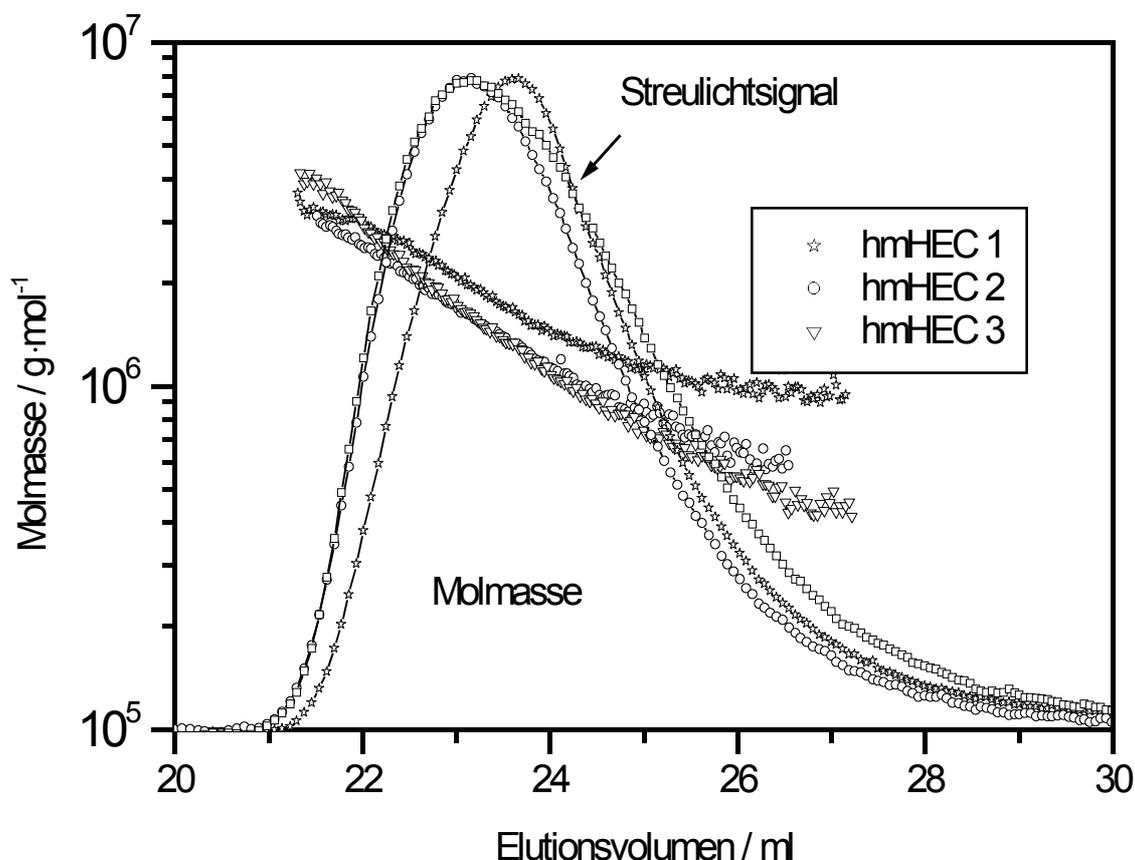


Abbildung 9

Ergebnisse der gekoppelten Größenausschlußchromatographie und Lichtstreuemessungen. Im Elutionsdiagramm der hydrophob modifizierten Celluloseether 1 bis 3 ist jeweils das Streulichtsignal, sowie die Molmassengerade dargestellt.

In Abbildung 9 sind die Elutionsdiagramme mit Streulichtsignal und Molmassenverlauf für die hmHECs 1-3 dargestellt. Die Molmassenkurven von hmHEC 1 und 2 verlaufen fast parallel zueinander, wobei die Molmasse von hmHEC 1 deutlich höher als die von hmHEC 2 liegt. Das Maximum des Streulichtsignals von hmHEC 2 liegt bei etwas kleineren Molmassen als das von hmHEC 1. Das Elutionsdiagramm von hmHEC 3 zeigt, daß das Polymer eine Fraktion mit sehr hohen Molmassen besitzt. Diese Fraktion ist aber sehr klein. Bereits im Bereich des Maximums des Streulichtsignals ist die Molmasse von hmHEC 3 kleiner als die von hmHEC 1. Im weiteren Verlauf des Diagramms liegt die Molmasse dann unter der von hmHEC 1 und 3. Dies spiegelt sich auch in der differentiellen Darstellung der Molmassen in Abbildung 10 wieder. Die Peaks von hmHEC 1 und 2 zeigen eine enge Molmassenverteilung, wobei der Peak von hmHEC 1 zu etwas

höheren Molmassen hin verschoben ist. Deutlich breiter ist dagegen die Molmassenverteilung von hmHEC 3. Die im Elutionsdiagramm detektierte Fraktion mit sehr großer Molmasse ist in dieser Darstellung nicht mehr zu erkennen, hat also einen vernachlässigbar geringen differentiellen Gewichtsanteil. Statt dessen ist der Gewichtsanteil im niedrigen Molmassenbereich deutlich größer als bei hmHEC 1 und 2.

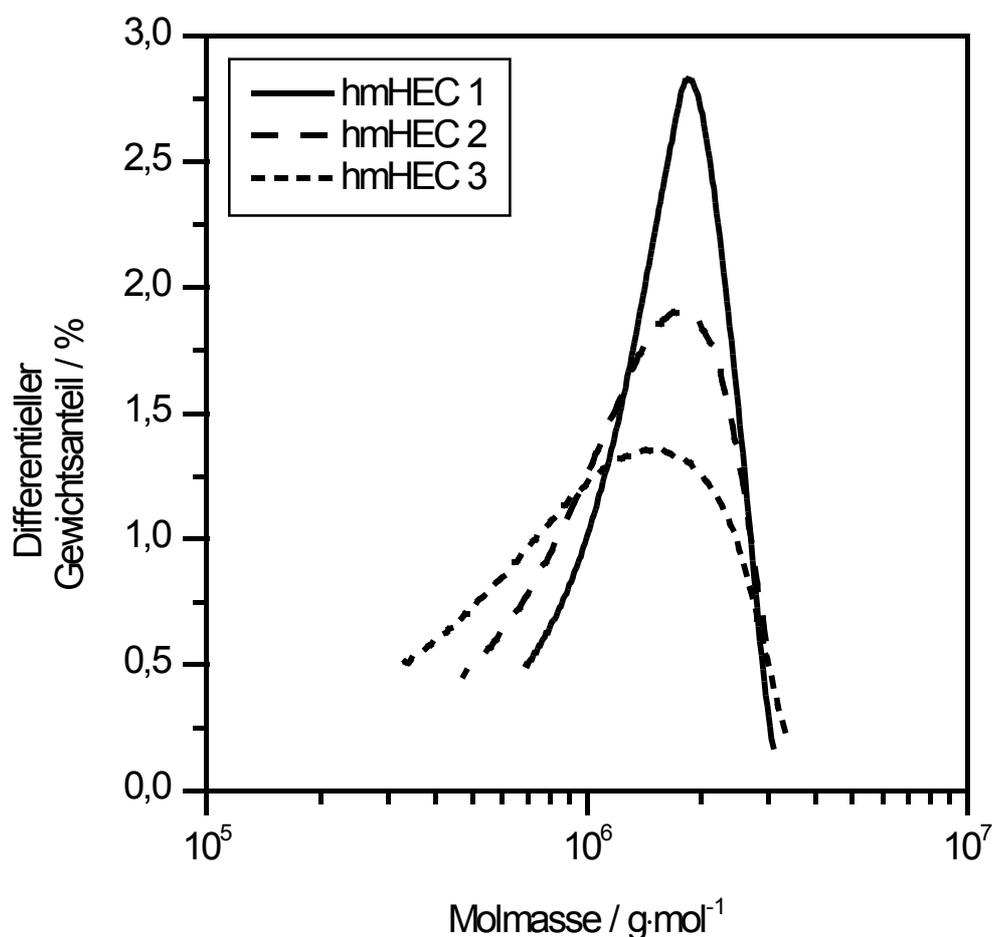


Abbildung 10
Differenzielle Molmassenverteilung der hmHECs 1-3.

Diese Beobachtung findet sich auch in der durch die Kennzahl M_w/M_n angegebenen Polydispersität wieder, die für hmHEC 3 zu 1,42 und für hmHEC 1 und 2 zu jeweils 1,13 und 1,20 bestimmt wurde. Der Mittelwert der Molmasse liegt für hmHEC 3 bei $1,3 \cdot 10^6$ g/mol, während die Molmasse für hmHEC 1 $1,7 \cdot 10^6$ g/mol und für hmHEC 2 $1,5 \cdot 10^6$ g/mol beträgt. Dies spiegelt sich auch im Gyrationradius wieder, der mit der Molmasse von 93 nm für hmHEC 3 über 95 nm für hmHEC 2 bis zu 98 nm für hmHEC 1 ansteigt.

	hmHEC 1	HMHEC 2	hmHEC 3
$M_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$1,47\cdot 10^6$	$1,28\cdot 10^6$	$0,91\cdot 10^6$
$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$1,66\cdot 10^6$	$1,53\cdot 10^6$	$1,30\cdot 10^6$
$M_z / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$1,85\cdot 10^6$	$1,78\cdot 10^6$	$1,69\cdot 10^6$
M_w/M_n	1,13	1,2	1,42
R_G / nm	98	95	93
Wiederfindung / %	79	80	77

Tabelle 3

Ergebnisse der Lichtstreuungsmessungen an den hmHECs 1-3.

4.2.3.2 HECs

In Abbildung 11 sind die differentiellen Molmassenverteilungen der untersuchten HECs dargestellt. Das Maximum von HEC 1 liegt bei geringfügig höheren Molmassen als das

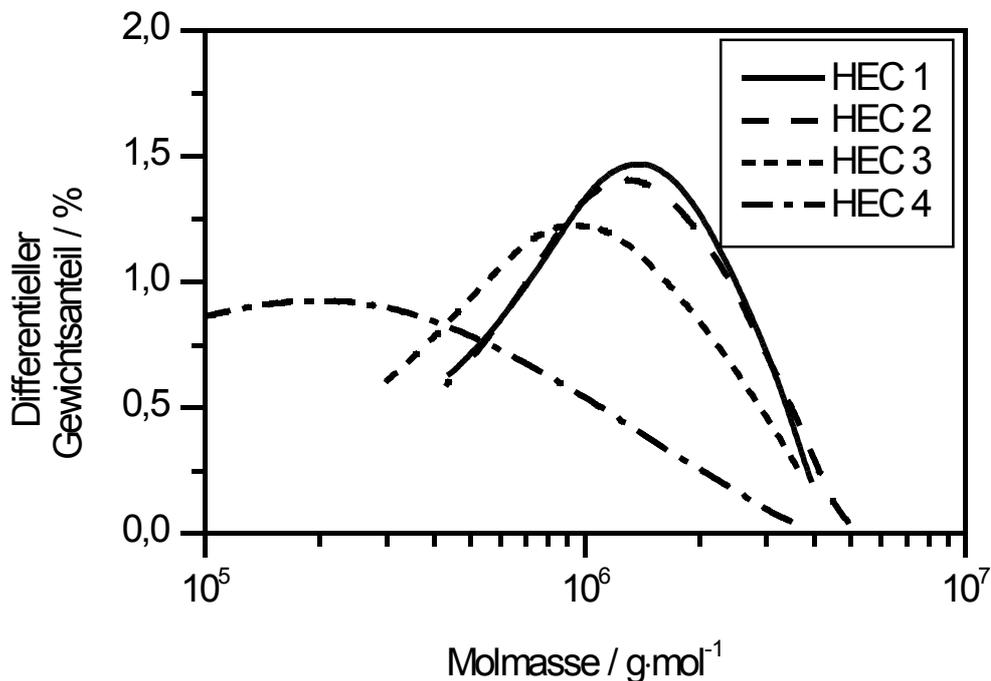


Abbildung 11

Differentielle Molmassenverteilung der analysierten HECs.

(Anm: HEC 4 wurde bis zu einer Molmasse von 10^4 g/mol ausgewertet.)

Maximum von HEC 2. Die Verteilung von HEC 2 ist etwas breiter als die von HEC 1. Das Maximum des Streulichtsignals von HEC 4 liegt bei sehr kleinen Molmassen. Die

Gyrationsradien nehmen mit der Molmasse von 75 nm für HEC 4 bis zu 95 nm für HEC 1 zu. Die durch die Kennzahl M_w/M_n beschriebene Breite der Molmassenverteilung liegt für HEC 1-3 zwischen 1,36 und 1,54 und ist damit im Vergleich zu synthetischen Polymeren sehr niedrig. Bei HEC G ist sie mit 3,3 höher, da das Polymer eine langgezogene hoch- und niedermolekulare Flanke aufweist.

	HEC 1	HEC 2	HEC 3	HEC 4
$M_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$1,08\cdot 10^6$	$1,00\cdot 10^6$	$0,72\cdot 10^6$	$0,11\cdot 10^6$
$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$1,46\cdot 10^6$	$1,38\cdot 10^6$	$1,11\cdot 10^6$	$0,36\cdot 10^6$
$M_z / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$1,91\cdot 10^6$	$1,80\cdot 10^6$	$1,60\cdot 10^6$	$0,823\cdot 10^6$
M_w/M_n	1,36	1,39	1,54	3,30
R_G / nm	95	94	92	75
Wiederfindung / %	77	81	78	60

Tabelle 4

Ergebnisse der Lichtstreuungsmessungen an den HECs 1-4.

4.3 NMR-Spektroskopie

4.3.1 Grundlagen

In der Chemie ist die Kernresonanz-Spektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance = NMR) derzeit eine der gängigsten Methoden zur Charakterisierung sowohl von Polymeren als auch von niedermolekularen Substanzen. Mittels NMR-spektroskopischer Experimente lassen sich vielfältige Fragestellungen, z.B. zur Sequenzanalyse, Konfigurations- und Konformationsbestimmung klären. Es lassen sich sogar Polymerisationsmechanismen und -kinetik mit geeigneten Untersuchungen aufklären.

Atome mit einem von Null verschiedenen Spin I besitzen ein magnetisches Moment μ . Dabei kann die Spinquantenzahl ausschließlich ganz- oder halbzahlige Werte einnehmen, die dazu führen, daß das resultierende magnetische Moment μ nur ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches des gyromagnetischen Verhältnis g darstellt $\mu = g \cdot I$.

Legt man ein homogenes Magnetfeld B_0 an, kann das magnetische Moment für den Spin = $\frac{1}{2}$ zwei Orientierungen, Parallel zum angelegten Magnetfeld und entgegen der Richtung des angelegten Magnetfeldes einnehmen. Dabei ist eine der Orientierungen gegenüber der anderen energetisch bevorzugt. Aufgrund des ausgesprochen geringen Energieunterschiedes zwischen den beiden Orientierungen ist der energieärmere Zustand

nur geringfügig stärker besetzt. Strahlt man elektromagnetische Strahlung in das System ein, deren Energie genau dem Unterschied zwischen den beiden Energieniveaus entspricht, kann ein Übergang von dem einen in den anderen Zustand erfolgen. Es tritt Resonanz ein. Mit Hilfe des Kernresonanzexperimentes können daher die Resonanzfrequenzen magnetischer Kerne registriert werden. Die Signalintensität hängt dabei von der relativen Häufigkeit des betreffenden Kerns im Molekül und der natürlichen Häufigkeit dieses Isotops ab. Besonderes Interesse hat die ^1H -Spektroskopie hervorgerufen, da Protonen ein großes magnetisches Moment besitzen und eine Isotopenhäufigkeit von 99,985 % aufweisen. Aus diesem Grund ist die NMR-Spektroskopie in der organischen Chemie eine weit verbreitete Methode zur Strukturaufklärung.

Mit Hilfe der chemischen Verschiebung δ , der Kopplungskonstanten J und der Intensitäten I können wertvolle Informationen über die Struktur chemischer Moleküle erlangt werden. In Abhängigkeit von der Elektronenverteilung und Dichte wird das äußere Magnetfeld durch die Induktionswirkung der Elektronen und durch Felder benachbarter Kerne abgeschwächt, so daß die effektiv wirkende Feldstärke B_{eff} geringer ist als die des angelegten Feldes B_0 . Dies wiederum führt dazu, daß die Resonanzfrequenz gegenüber der des nicht abgeschirmten Kernes leicht verschoben ist und bedeutet, daß die chemische Umgebung eine charakteristische Resonanzfrequenz hervorruft.

Die Lage der Resonanzfrequenz kann nicht absolut angegeben werden. Statt dessen setzt man eine Referenzsubstanz ein, auf die die Resonanzfrequenz bezogen wird. Die sich bei der Meßfrequenz ergebende Differenz in der Signallage zwischen untersuchtem Kern und der Referenzsubstanz wird auf einer Frequenzskala in Hz ausgedrückt und durch Quotientenbildung mit der Meßfrequenz zur dimensionslosen, von Meßfrequenz und Magnetfeldstärke unabhängigen chemischen Verschiebung umgerechnet. Da die Signallagedifferenzen bezüglich der Meßfrequenz sehr klein sind, wurde für die chemische Verschiebung der Faktor 10^6 eingeführt, so daß δ in parts per million (ppm) angegeben wird. Für ^1H -NMR-Spektren liegt die chemische Verschiebung in den meisten Fällen im Bereich von 0-10 ppm.

NMR-Signale spalten aufgrund von Spin-Spin-Kopplungen von Kernspins über kovalente Bindungen häufig in Multipletts auf. Als Kopplungskonstante bezeichnet man den Frequenzabstand von zwei Multiplettübergängen, die ausschließlich von der chemischen Umgebung der untersuchten Verbindung abhängt.

Integriert man die Fläche eines Signals erhält man ein Maß für die relative Zahl der beobachteten Kerne bei der entsprechenden Resonanzfrequenz.

Neben der ^1H -Spektroskopie hat die in dieser Arbeit verwendete ^{13}C -Spektroskopie Bedeutung erlangt. Gegenüber der ^1H -Spektroskopie hat sie aufgrund des niedrigen natürlichen ^{13}C -Isotopengehalts von 1,1 % und des kleinen magnetischen Moments von $0,702\mu_{\text{N}}$ eine um den Faktor 5700 geringere Empfindlichkeit. ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen werden aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit nur selten beobachtet. Statt dessen können heteronukleare Spin-Spin-Kopplungen mit Protonen auftreten, die auf der einen Seite zur Strukturaufklärung beitragen, auf der anderen Seite aber auch die ohnehin schon geringe Signalintensität in Multipletts aufspalten, was die Signalinterpretation erschwert.

Im Gegensatz zu niedermolekularen Stoffen ist die NMR-Spektroskopie an Polymeren aufgrund ihrer geringeren molekularen Beweglichkeit erschwert. Die viskositätserhöhende Wirkung von Polymeren bedingt, daß häufig nur gering konzentrierte Polymerlösungen vermessen werden können.

Diese haben aufgrund der eingeschränkten Molekularbeweglichkeit deutlich verbreiterte Resonanzsignale. Durch Erhöhung der Meßtemperatur oder durch Molmassenabbau des Polymers können diese Effekte zurückgedrängt werden, da jeweils die Polymerkettenbeweglichkeit erhöht und somit die Viskosität erniedrigt wird.

Der Polymerisationsgrad kann thermisch, chemisch, enzymatisch oder mechanisch verringert werden. In dieser Arbeit wurde der Molmassenabbau per Ultraschall durchgeführt. Die von dem Ultraschallresonator erzeugten Schallwellen verursachen Druckschwankungen in der Lösung. Durch lokale Druckunterschiede wird Lösungsmittel verdampft und es entstehen kleine Gasbläschen in der Lösung, die weiter expandieren. Ab einer gewissen Größe kollabieren diese Bläschen in einem Vorgang namens Kavitation. Dabei tritt ein sehr starkes Dehnströmfeld auf, das zum Molmassenabbau der Makromoleküle führt. Die Degradation erfolgt dabei nicht statistisch, sondern durch Kettenbrüche in der Mitte des Polymers, wo die Dehnkräfte maximal wirken. Sobald eine gewisse Grenzmolmasse unterschritten ist, sind die Kräfte des Dehnfeldes zu gering, um das Polymer weiter abzubauen. Gegenüber anderen Methoden hat der Ultraschallabbau den

Vorteil, daß Seitengruppen nicht abgebaut werden^{1,2}.

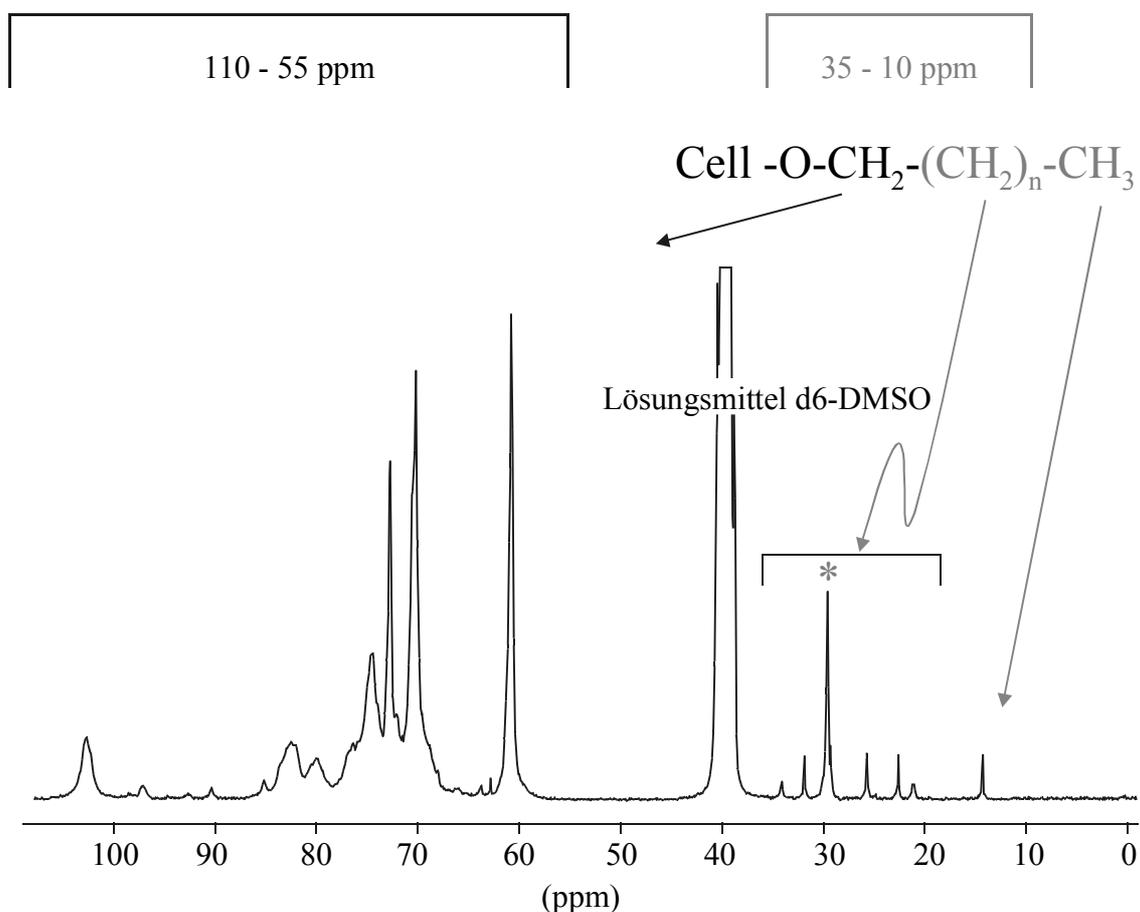


Abbildung 12

¹³C-NMR einer hydrophob modifizierten Hydroxyethylcellulose. Ein Alkylrest ist leicht von den Zucker- bzw Hydroxyethyl-Kohlenstoffatomen zu unterscheiden. Die Signale der C-Atome der Anhydroglucoseeinheit und der Hydroxyethylgruppen kommen zwischen 55 und 110 ppm, während die Signale der Alkylkette zwischen 10 und 35 ppm liegen.

Die NMR-Spektren von hydrophob modifizierten Hydroxyethylcellulosen lassen sich gut auswerten, da die Signale der Alkyl- und Hydroxyethylsubstitution gut voneinander getrennt sind. Die C-Atome des Zuckerringes und des Hydroxyethylsubstituenten haben jeweils ein Sauerstoff-Atom in direkter Nachbarschaft, welches für eine Verschiebung des Signals in den Bereich zwischen 55 und 110 ppm verantwortlich ist. Als Referenz dient in der Regel das anomere Kohlenstoffatom C₁ der Anhydroglucoseeinheit, dessen Signal bei ca. 105 ppm erscheint und das aufgrund der hohen chemischen Verschiebung nicht von

- 1 Baar, A., Kulicke, W.-M., Szablikowski, K., Kiesewetter, R.; *NMR Spectroscopic Characterization of Carboxymethylcellulose*, Makromol. Chem., 195, 1483 (1994)
- 2 Kulicke, W.-M., Otto, M., Baar, A.; *Improved NMR characterization of high-molecular-weight polymers and polyelectrolytes through the use of preliminary ultrasonic degradation*, Makromol. Chem., 194, 751 (1993)

anderen Signalen überlagert wird. Die Atome der Alkylsubstitution haben eine geringere Verschiebung, ihre Signale erscheinen zwischen 10 und 35 ppm. Dabei überlagern sich mehrere Signale von Methylen-Kohlenstoffatomen, die bei Kenntnis der Anzahl der C-Atome der Alkylsubstitution exakt ausgewertet werden können. Dadurch wird die

	DS (Alkyl-Seitenkette)	MS (Hydroxyethylgruppen)
hmHEC 1	0,063	4,2
hmHEC 2	0,039	3,2
hmHEC 3	0,012	1,9
HEC 1	-	3,1
HEC 2	-	3,1
HEC 3	-	3,0
HEC 4	-	3,0

Tabelle 5

Ergebnisse der ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Der durchschnittliche Substitutionsgrad DS bezieht sich auf die hydrophobe Kette und der molare Substitutionsgrad MS auf die Hydroxyethylsubstitution.

Bestimmung bis zu einem DS von 0,003 für eine langkettige Alkylsubstitution ermöglicht. Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind in Tabelle 5 dargestellt. Alle HECs haben einen vergleichbaren molaren Substitutionsgrad (MS), der bei ca. drei liegt. Das bedeutet, daß durchschnittlich drei Hydroxyethylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit vorhanden sind. Dabei kann aber nicht eindeutig bestimmt werden, ob und in welchem Maße Mehrfachsubstitution vorliegt. Nur wenn neben dem MS auch der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) bekannt ist, kann man solche Schlußfolgerungen ziehen. Der DS gibt an wie viele der drei Hydroxylgruppen durchschnittlich substituiert sind. Er kann dabei Werte zwischen null und drei annehmen. Ist keine Mehrfachsubstitution möglich, so sind DS und MS identisch, wie es für die hydrophobe Alkylsubstitution der Fall ist. Der DS für die hydrophobe Modifikation liegt zwischen 0,012 für hmHEC 3 und 0,063 für hmHEC 1.

4.4 Diskussion der Polymeranalytik

In Tabelle 6 sind Ergebnisse der durchgeführten polymeranalytischen Untersuchung

zusammengefasst. Mit HEC 1 und hmHEC 2 stehen zwei Polymere zur Verfügung die eine vergleichbare Molmasse von $1,5 \cdot 10^6$ g/mol aufweisen. Die durch die Kenngröße M_w/M_n

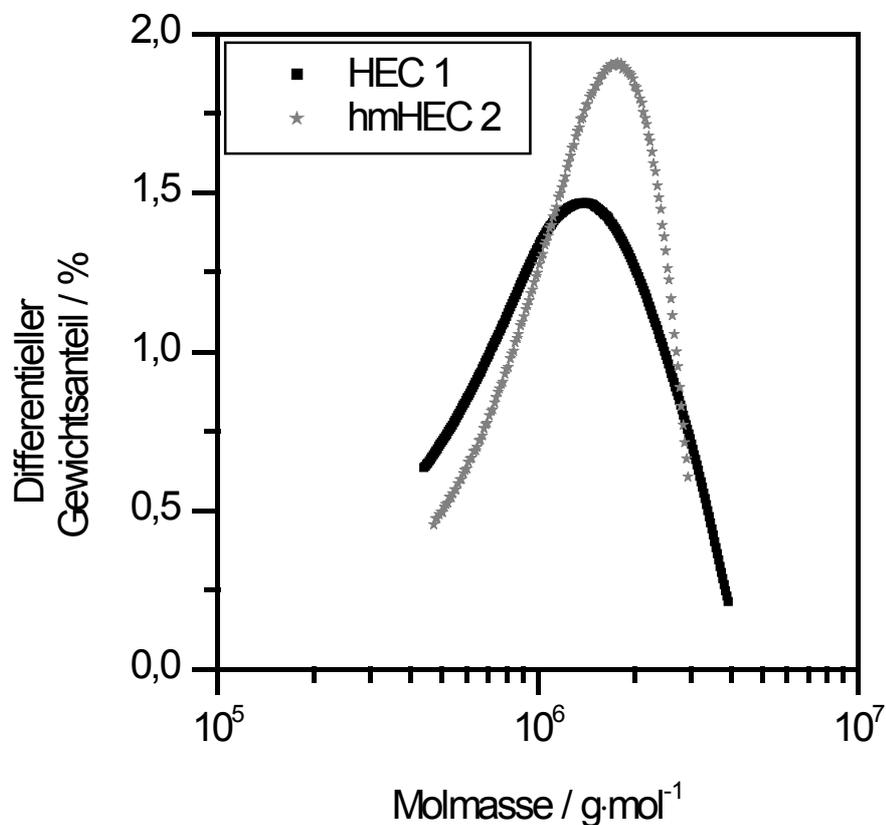


Abbildung 13
Molmassenverteilung von HEC 1 und hmHEC 2

angegebene Breite der Molmassenverteilung ist bei HEC 1 mit 1,20 etwas kleiner als die von hmHEC 2 mit 1,36. Der in Abbildung 13 dargestellte Vergleich der differentiellen Molmassenverteilung zeigt aber, daß sich die Polymere nur geringfügig unterscheiden. Sie besitzen außerdem mit 3,1 (HEC 1) und 3,2 (hmHEC 2) einen vergleichbaren Substitutionsgrad der Hydroxyethylsubstitution. Das bedeutet, daß der einzige Unterschied zwischen den Polymeren die hydrophobe Alkylsubstitution ist, die mit 0,039 einen sehr kleinen Substitutionsgrad besitzt. Es stehen mit HEC 1 und hmHEC 2 zwei Polymere zur Verfügung, die sich für den Vergleich von HEC und hmHEC besonders gut eignen. Aus dem Gyrationradius läßt sich analog der Viskosimetrie nach Gleichung 23 die kritische Konzentration errechnen.

$$c_{LS}^* = 1,31 \cdot 10^{-25} \cdot \frac{M_W}{R_G^3} \quad (23)$$

	hmHEC1	hmHEC 2	hmHEC 3
$M_W / 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,7	1,5	1,3
M_W/M_n	1,13	1,20	1,42
R_G / nm	98	95	93
MS	4,2	3,2	1,9
DS	0,063	0,039	0,012
$[\eta] / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	1053	1213	1138
$c_{LS}^* / \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$	2,3	2,3	2,1
$c_{[\eta]}^* / \cdot 10^{-3} \text{ g/ml}$	2,4	2,1	2,2

	HEC 1	HEC 2	HEC 3	HEC 4
$M_W / 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,5	1,4	1,1	0,4
M_W/M_n	1,36	1,39	1,54	“3,3“
R_G / nm	95	94	92	75
MS	3,1	3,1	3,0	3,0
$[\eta] / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	1231	1262	920	365
$c_{LS}^* / \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$	2,2	2,2	1,9	1,1
$c_{[\eta]}^* / \cdot 10^{-3} \text{ g/ml}$	2,0	2,0	2,7	6,8

Tabelle 6
Übersicht der polymeranalytischen Daten.

	$\nu / -$	K_ν / nm	$a / -$	K_η
Bartsch	0,59	$2,6 \cdot 10^{-2}$	0,73	$4,1 \cdot 10^{-2}$
Jacobs	0,55	$3,3 \cdot 10^{-2}$	0,65	0,1
Brown	-	-	0,87	$9,5 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 7
Konstanten der in der Literatur angegebene R_G -M und $[\eta]$ -M-Beziehungen von Hydroxyethylcellulose. Bei keiner der angegebenen Beziehungen war der Substitutionsgrad der untersuchten Proben angegeben.

Die aus den Lichtstremessungen ermittelte kritische Konzentration $c_{[LS]}^*$ liegt in der Regel um den Faktor 10 niedriger als die aus der Viskosimetrie ermittelte kritische Konzentration $c_{[\eta]}^*$. Die gängige Erklärung dafür ist, daß die Viskosimetrie modellbehaftet

ist und die erhaltenen Ergebnisse daher mit Fehlern behaftet sind. Dennoch sind die viskosimetrisch berechneten Daten in der Praxis hilfreich, da die Viskosimetrie im Gegensatz zur Lichtstreuung eine einfache und weit verbreitete Methode ist. Den korrekten

[η]-M- Beziehung	M (gemessen) / $\cdot 10^6$ g/mol	M nach Bartsch / $\cdot 10^6$ g/mol	M nach Brown / $\cdot 10^6$ g/mol	M nach Jacobs / $\cdot 10^6$ g/mol
HEC 1	1,50	1,36	0,75	1,90
HEC 2	1,40	1,40	0,77	2,00
HEC 3	1,1	0,91	0,54	1,25
HEC 4	0,4	0,26	0,19	0,30

R_G -M- Beziehung	M (gemessen) / $\cdot 10^6$ g/mol	M nach Bartsch / $\cdot 10^6$ g/mol	M nach Brown / $\cdot 10^6$ g/mol	M nach Jacobs / $\cdot 10^6$ g/mol
HEC 1	1,50	1,10	-	1,90
HEC 2	1,40	1,10	-	1,90
HEC 3	1,10	1,00	-	1,80
HEC 4	0,4	0,7	-	1,3

Tabelle 8

Berechnung der Molmasse der analysierten HECs aus den in der Literatur gefundenen [η]-M beziehungsweise R_G -M-Beziehungen.

Wert für die kritische Konzentration erhält man hingegen aus der Lichtstreuung, die als Absolutmethode direkt den Partikeldurchmesser mißt und somit genaue Vorhersagen über die Raumerfüllung der Teilchen gibt.

Auf den ersten Blick ist es überraschend, daß hmHEC 1 eine größere Molmasse, gleichzeitig aber ein kleineres hydrodynamisches Volumen als hmHEC 2 besitzt. Der Substitutionsgrad der Alkylsubstitution ist mit 0,063 für hmHEC 1 mehr als eineinhalb mal so groß wie der von hmHEC 2. Dies führt zu einer stärker geknäuelten Form von hmHEC 1, die sich in einem geringeren hydrodynamischen Volumen widerspiegelt. Dieses Verhalten wurde bereits von Sau und Landoll¹ beschrieben und beweist, daß der hydrophobe Substituent zu einer kompakteren Lösungsstruktur der hmHECs im Vergleich zu den HECs führt.

¹ Sau, A. C., Landoll, L. M.; *Synthesis and solution properties of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose*, in *Polymers in aqueous media: Performance through association*, J. E. Glass (Ed.) ACS, Washington D. C., 343-364 (1989)

In der Literatur sind mehrere Mark-Houwink-Beziehungen^{1,2,3} für Hydroxyethylcellulose beschrieben, die in Tabelle 7 dargestellt sind. Dabei weichen die ermittelten Konstanten teilweise erheblich voneinander ab. Keine der angegebenen Beziehungen gibt den molaren Substitutionsgrad MS der untersuchten Proben an. Wie bereits an Carboxymethylcellulose (CMC) gezeigt wurde, hat dieser einen großen Einfluß auf das hydrodynamische Volumen⁴. Daher verwundert es nicht, daß die Beziehungen, wie in Tabelle 8 dargestellt voneinander abweichende Ergebnisse liefern. Die besten Ergebnisse erhält man aus den von Bartsch ermittelten Beziehungen.

-
- 1 Brown, W., Henley, D., Oehman, J.; *Studies on Cellulose Derivatives. Part III: Undisturbed Derivatives Aqueous Solvents*, Makrom. Chem. 75, 179-189 (1963)
 - 2 Bartsch, S.; *Charakterisierung kolloidaler Systeme mittels Größenausschlußchromatographie, Querflußfraktionierung und Lichtstreuung*, Shaker-Verlag, Aachen, (1999)
 - 3 Jacobs, A.; *Charakterisierung und Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen synthetischer und biologischer Polymere und Polyelektrolyte*, Dissertation, Universität Hamburg, (1995)
 - 4 Kulicke, W.-M.; Kull, A. H.; Kull, W., Thielking, H., Engelhardt, J., Pannek, J.-B.; *Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour*, Polymer, 37(3), 2723-2731 (1996)

5 Fließverhalten wäßriger HEC und hmHEC-Lösungen

5.1 Einführung in die Rheo-Mechanik

Die Rheologie ist die „Lehre vom Fließen“ und beschäftigt sich mit der Reaktion eines Stoffes auf eine von außen angelegte Deformation. Dadurch tragen rheologische Untersuchungen zur Charakterisierung des inneren Substanzaufbaus bei und ermöglichen ein tieferes Verständnis von Polymerschmelzen und -fluiden. Dies ermöglicht die Vorhersage von Produkteigenschaften, wie z. B. das Verhalten von Farben und Lacken bei der Auftragung. Man unterscheidet bei rheologischen Experimenten die drei in Abbildung

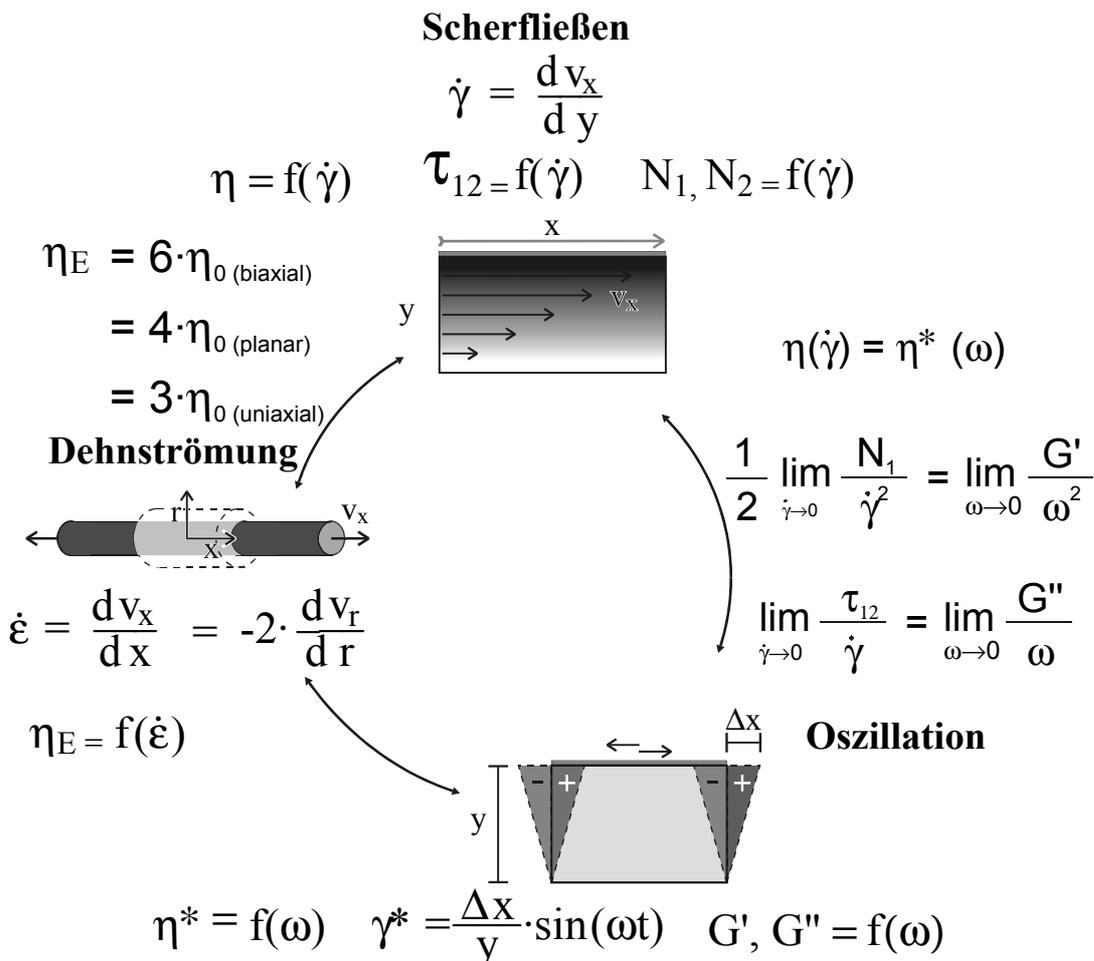


Abbildung 14 Der rheologische Kreis

Darstellung der Zusammenhänge zwischen den drei in der Rheologie verwendeten Beanspruchungsformen: Scherung, Oszillation und Dehnung.

14 dargestellten Beanspruchungsformen, Scherung, Oszillation und Dehnung¹. Bei der Scherung bringt man die Substanz zwischen zwei parallele Platten und bewegt eine der beiden Platten. Versetzt man diese Platte aber nicht in eine konstante Bewegung, sondern läßt sie periodisch schwingen, so hat man eine Oszillationsbeanspruchung. Staucht man die Probe, beziehungsweise zieht sie auseinander, so liegt eine Dehnbelastung vor. Vor allem Oszillations- und Schermessungen haben für Polymerfluide eine technische Bedeutung gewonnen. Dehnmessungen können bisher an Flüssigkeiten nicht in einem zeitlich befriedigenden Rahmen durchgeführt werden und sind deshalb noch keine Standardmethode. In der Technik sind rheologische Messungen ein unverzichtbares Hilfsmittel für die Qualitätssicherung und werden zur Charakterisierung von Polymerschmelzen, Farben und Lacken, Kosmetika und Körperpflegeprodukten eingesetzt. Es ist mittlerweile akzeptiert, daß eine umfassende rheologische Charakterisierung in der Entwicklung neuer Produkte eine wichtige Rolle spielt, da Faktoren wie die Textur oder das Mouthfeeling von Lebensmitteln mit rheologischen Untersuchungen vorausgesagt werden können.

5.1.1 Stationäres Scherfließen

Das Scherfließen ist die gängigste Untersuchungsmethode für Polymerfluide. Die Probe wird dabei zwischen zwei parallele Platten gegeben. Durch eine der beiden Platten wird ein Geschwindigkeitsgefälle in der Lösung induziert und es bildet sich ein laminares Strömungsprofil aus. Dabei mißt man die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und die Schubspannung τ_{21} . Unter der Schergeschwindigkeit versteht man das Geschwindigkeitsgefälle in der Lösung, das sich durch den Quotienten von differentieller Änderung der Geschwindigkeit und differentieller Veränderung des Weges ergibt. Die Schubspannung τ_{21} gibt die auf die Geometrie wirkende Kraft an. Welcher der Parameter vorgegeben wird hängt vom verwendeten Gerät ab. Es gibt sowohl Geräte, die die Schubspannung (CS) vorgeben als auch Geräte, die die Schergeschwindigkeit (CR) vorgeben und die jeweils andere Größe messen. Nach dem in Gleichung 24 dargestellten Newton'schen Gesetz ist die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ der Schubspannung τ_{21} direkt proportional, mit der Viskosität η als Proportionalitätsfaktor.

¹ Kulicke, W.-M. (Hrsg.); *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg (1986)

$$\tau_{21} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{NEWTON'SCHES GESETZ} \quad (24)$$

Ist die Gültigkeit des Newton'schen Gesetzes über den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich erfüllt, spricht man von einer Newton'schen Flüssigkeit. In diesem Fall ist die Viskosität eine Materialkonstante. Für Polymerlösungen ist das Newton'sche Gesetz in der Regel aber nur bei kleinen Schergeschwindigkeiten erfüllt. Oberhalb einer sogenannten kritischen Schergeschwindigkeit hängt die Viskosität häufig von der angelegten Schergeschwindigkeit ab und ist damit keine unabhängige Materialkonstante.

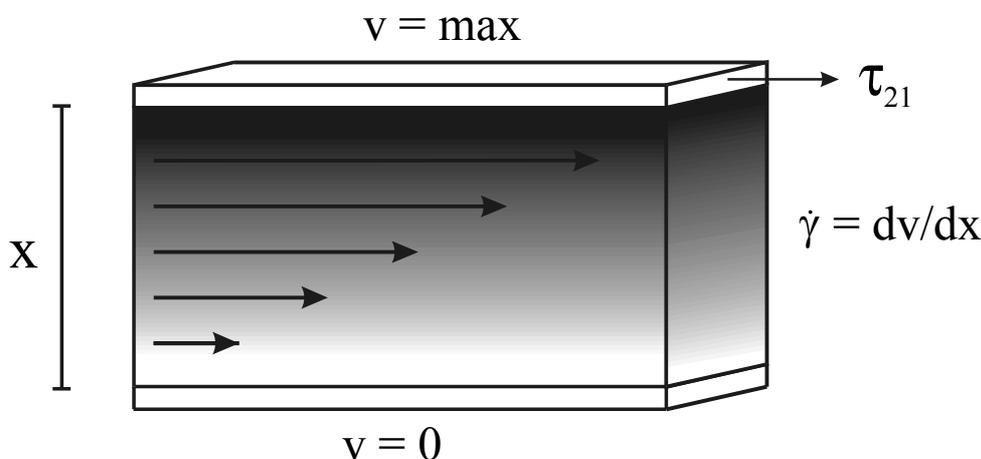


Abbildung 15

Darstellung des Scherfließens. Die Probe befindet sich zwischen zwei parallelen Platten. Die eine Platte wird bewegt und übt eine Schubspannung τ_{21} auf die Lösung auf. Dadurch baut sich in der Lösung ein Schergeschwindigkeitsgefälle auf, daß der angelegten Schubspannung proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor ist die Viskosität η .

Neben den rein viskosen Eigenschaften besitzen die meisten Proben auch elastische Eigenschaften. Diese können mit Hilfe der Schubspannung, die nur die viskosen Materialfunktionen charakterisiert, aber nicht erfasst werden. Eine vollständige Beschreibung wird nur erreicht, indem die elastischen Spannungskomponenten, die in Richtung der Flächennormalen wirken, mit in die Betrachtung einbezogen werden. Der Spannungszustand eines Polymerfluids läßt sich mit Hilfe eines Spannungstensors τ_{ij} beschreiben^{1,2,3,4}. Er ist in Gleichung 25 dargestellt und setzt sich aus dem hydrostatischen

- 1 Macosko, C. W.; *Rheology-principles, measurements and applications*, VCH, Weinheim, (1994)
- 2 Bird, R. B., Hassenger, O., Armstrong, R. C.; *Dynamics of polymeric liquids in Fluid Mechanics*, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York (1977)
- 3 Mezger, T.; *Das Rheologie-Handbuch*, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover (2000)
- 4 Carreau, P. J., De Kee, D. C. R., Chhabra, R. P.; *Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications*, Hanser Publishers, München (1997)

Druck p_0 und den durch die Deformation verursachten Spannungen zusammen. Die auftretenden Spannungszustände der Lösung sind in Abbildung 16 dargestellt.

$$\tau_{ij} = -p_0 \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{21} & 0 \\ \tau_{12} & \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{33} \end{bmatrix} \quad (25)$$

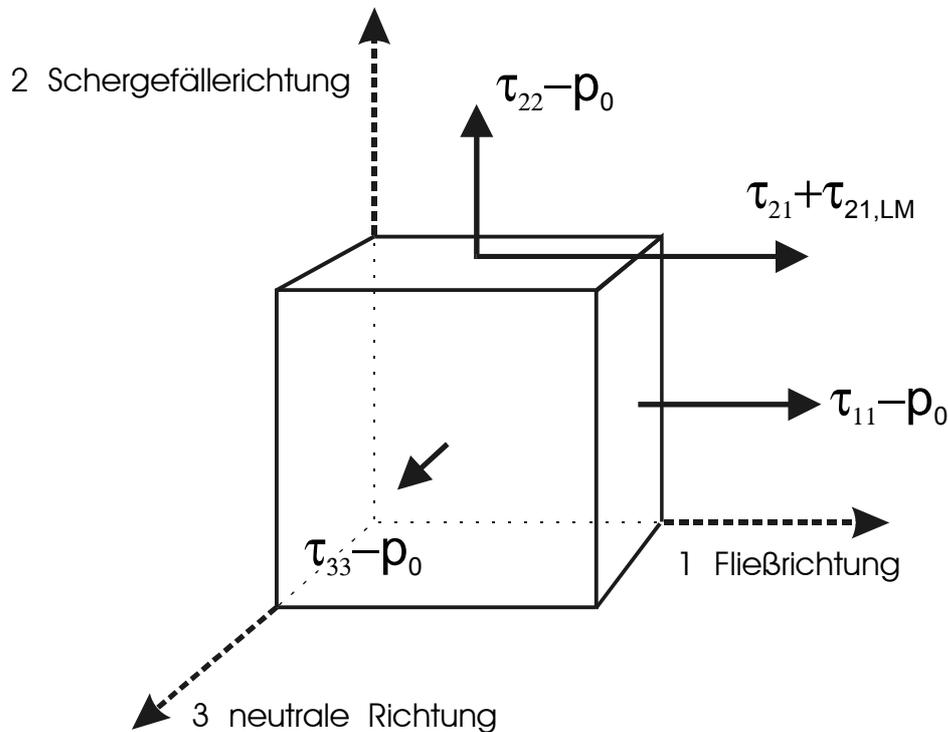


Abbildung 16
Schematische Darstellung der Spannungszustände beim Scherfließen.

Die Normalspannungen der Polymerlösung beinhalten neben den Polymeranteilen τ_{11} , τ_{22} und τ_{33} auch den Umgebungsdruck p_0 . Deshalb gibt man die Normalspannungen in Form von Normalspannungsdifferenzen an, die unabhängig vom Umgebungsdruck sind (Gleichung 27-29). Zusammen mit der Schubspannung (Gleichung 26) läßt sich dann eine eindeutige Beschreibung des Fließzustandes der Polymerlösung erreichen.

$$\tau_{21} = \tau_{12} = f_1(\dot{\gamma}) \quad (26)$$

$$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} = f_2(\dot{\gamma}) \quad (27)$$

$$N_2 = \tau_{22} - \tau_{33} = f_3(\dot{\gamma}) \quad (28)$$

$$N_3 = \tau_{11} - \tau_{33} = N_1 + N_2 = f_4(\dot{\gamma}) \quad (29)$$

Die elastischen Eigenschaften können zu zahlreichen Fließphänomenen führen, so kann beispielsweise das Auftreten der 1. Normalspannung zu Schmelzbruch und Strangaufweitung führen, während das Auftreten der 2. Normalspannung zu Problemen bei

der Beschichtung von Drähten führen kann.

Der Spannungstensor kann unter der Annahme, daß er symmetrisch ist, in ein beliebiges anderes Koordinatensystem transformieren. Wählt man dabei ein System das durch die Achsen eines Ellipsoiden aufgespannt ist, besitzt der Ellipsoid nur noch Diagonalelemente, da er entlang der der Achsen frei von Schubspannungsanteilen ist. Der Spannungstensor läßt sich dann vollständig durch die Hauptspannungen τ_I , τ_{II} , τ_{III} in einer einfachen Diagonalform schreiben und als Spannungsellipsoid darstellen (Gleichung 30). Hierbei stimmt das neue Koordinatensystem nicht mit den geometrischen Gegebenheiten des xyz-Koordinatensystems der Scherströmung überein.

$$\tau_{ij} = \begin{bmatrix} p_0 + \tau_I & 0 & 0 \\ 0 & p_0 + \tau_{II} & 0 \\ 0 & 0 & p_0 + \tau_{III} \end{bmatrix} \quad (30)$$

In Abbildung 17 ist der Spannungsellipsoid in Form einer Projektion auf die XY-Ebene bei einer in X-Richtung angelegten Scherströmung dargestellt.

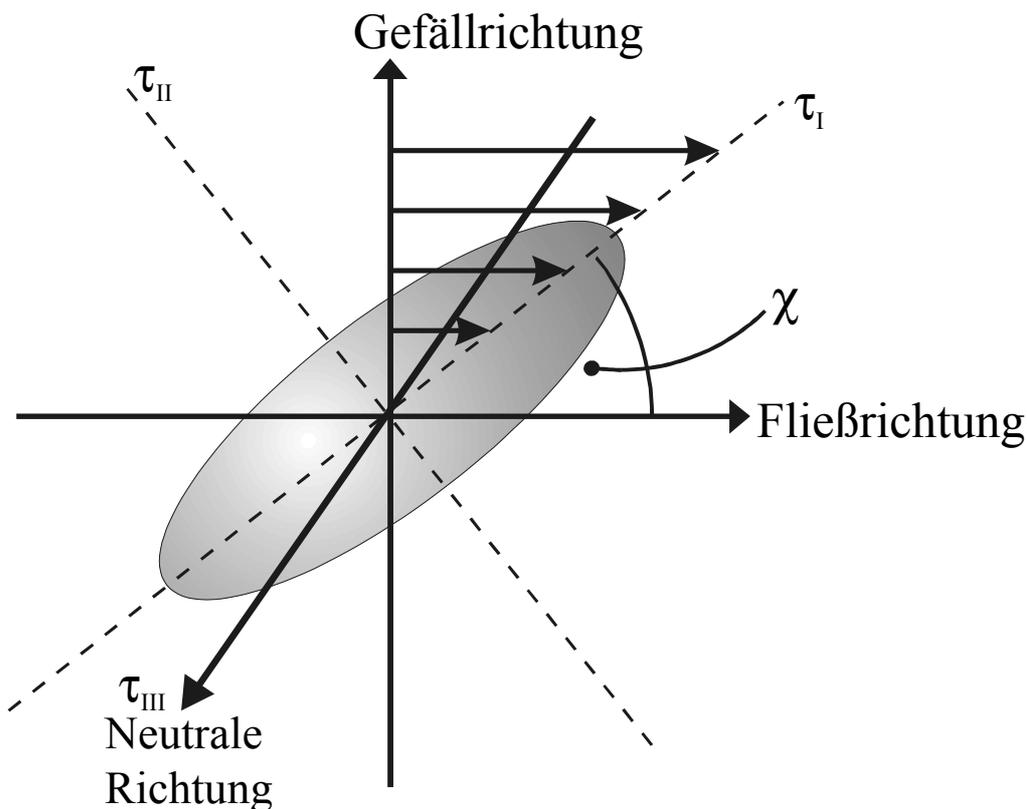


Abbildung 17
 Projektion des Spannungsellipsoiden auf die xy-Ebene bei angelegter Scherströmung in x-Richtung.

Dabei bildet die Hauptachse des Ellipsoids mit dem durch die angelegte Scherung geometrisch bedingten xyz Koordinatensystem den Winkel χ . Drückt man nun die bei einer angelegten Scherströmung auftretende Schubspannung und erste Normalspannungsdifferenz durch die Tensorkomponenten des in Abbildung 17 dargestellten Koordinatensystem aus, so erhält man folgende Ausdrücke (Gleichung 31 und 32):

$$\tau_{21} = \frac{\tau_I - \tau_{II}}{2} \cdot \sin(2 \cdot \chi) = \Delta \frac{\tau}{2} \cdot \sin(2 \cdot \chi) \quad (31)$$

$$N_1 = \tau_I - \tau_{II} \cdot \cos(2 \cdot \chi) = \Delta \tau \cdot \cos(2 \cdot \chi) \quad (32)$$

Über den Orientierungswinkel χ ist somit ein Zusammenhang zwischen Schubspannung und der ersten Normalspannungsdifferenz gegeben (Gleichung 33).

$$\tan(2 \chi) = \frac{2 \cdot \tau_{21}}{N_1} \quad (33)$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß der Winkel χ bei kleinen Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ maximal 45° betragen kann. Die erste Normalspannungsdifferenz N_1 ist dann gleich null und die Schubspannung τ_{21} entspricht $\Delta\tau/2$. Bei unendlich großen Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ wird τ_{21} gleich null und damit die Viskosität der Lösung in diesem Bereich nur von der Viskosität des Lösungsmittels bestimmt. Das bedeutet, daß bei hohen Schergeschwindigkeiten ein 2. Newton'scher Bereich mit konstanter Viskosität erwartet wird. Diese theoretische Vorhersage konnte in der Praxis bisher nicht beobachtet werden und es wird bezweifelt, daß dieser Bereich überhaupt existiert¹.

In Abbildung 18 ist der typische Verlauf einer Fließkurve mit den zur Beschreibung der Kurve verwendeten Parameter wiedergegeben. Bei kleinen Schergeschwindigkeiten ist die Viskosität häufig unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Man befindet sich im Newton'schen Bereich. Dabei bezeichnet man die konstante Viskosität in diesem Bereich auch als Ruhescherviskosität η_0 . Ab einer gewissen Schergeschwindigkeit, der sogenannten kritischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$, nimmt die Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit ab, und man befindet sich im pseudoplastischen Bereich. Die

¹ Kulicke, W.-M., Porter, R. S.; *On the high-shear-viscosimetry of polymer solutions*, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 19, 1173 (1981)

Steigung der Fließkurve n , beschreibt den Verlauf der Kurve in dieser Zone.

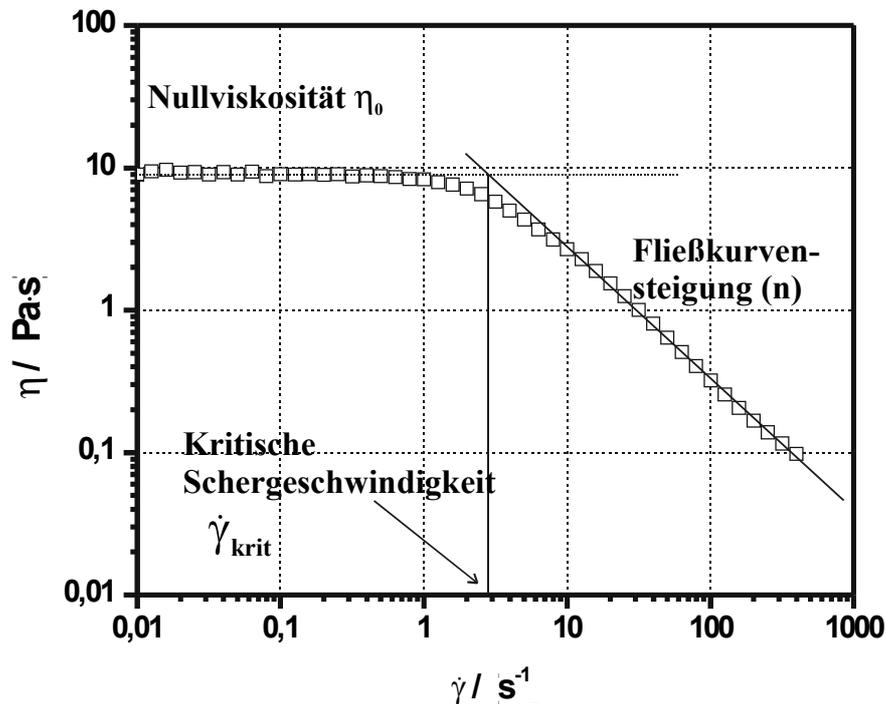


Abbildung 18

Zur Beschreibung einer Fließkurve verwendet man drei Parameter. Die Nullviskosität η_0 gibt die Viskosität im Newton'schen Bereich an, während die kritische Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$ den Übergang vom Newton'schen in den pseudoplastischen Bereich anzeigt. Der Wert n gibt die Fließkurvensteigung an

5.1.2 Oszillationsmessungen

Bei den rheologischen Oszillationsmessungen wird die Probe einer geringen Deformation γ ausgesetzt, die sich sinusförmig mit der Zeit verändert. Das Antwortsignal der Probe oszilliert mit derselben Frequenz, besitzt aber eine geringere Amplitude und ist in der Regel um den Winkel δ Phasenverschoben. Aus diesen beiden Werten können die Materialfunktionen der Probe, der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und die Schwingungsviskosität η^* ermittelt werden. Gegenüber den Schermessungen haben die Schwingungsmessungen dabei den Vorteil, daß sie zerstörungsfrei sind und nicht nur die viskosen, sondern auch die elastischen Eigenschaften der Probe erfassen. Die Phasenverschiebung δ ermöglicht eine Separation der Antwortfunktion in einen elastischen und einen viskosen Teil. Liegt die Verschiebung zwischen Vorgabe und Antwortfunktion bei dem Maximalwert $\pi/2$ so ist die Materialfunktion rein viskos. Dies ist häufig bei

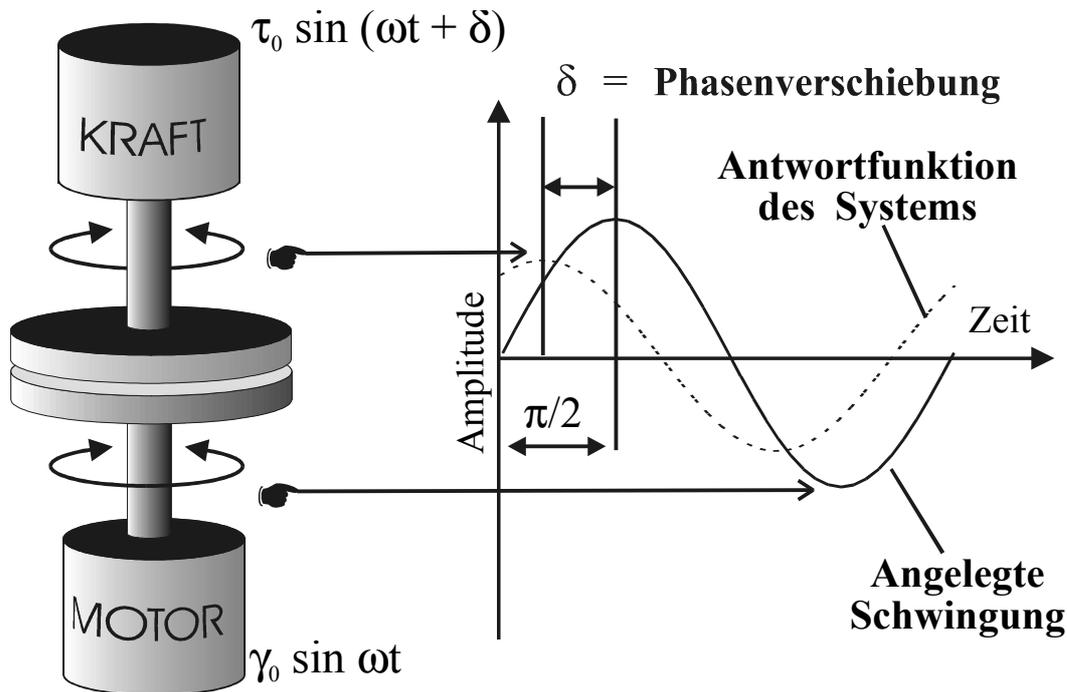


Abbildung 19

Schematische Darstellung der Oszillationsmessung. Bei Schwingungsmessungen ist die ermittelte Antwortfunktion gegenüber der angelegte Schwingung um den Winkel δ phasenverschoben. Dadurch kann das Signal in einen elastischen und einen viskosen Anteil zerlegt werden.

niedermolekularen Stoffen mit Newton'schem Fließverhalten, wie zum Beispiel Wasser oder Öl der Fall. Liegt keine Phasenverschiebung vor ($\delta=0$) ist der untersuchte Stoff rein elastisch, wie zum Beispiel ideale Festkörper oder einige hochvernetzte Harze. Bei den meisten Polymerlösungen liegen sowohl viskose als auch elastische Eigenschaften mit einem Phasenwinkel δ zwischen null und $\pi/2$ vor.

Es muß sichergestellt werden, daß die bei einem Frequenzsweep gemessenen Werte nur von der Frequenz, nicht aber von der Deformation abhängen. Erhöht man langsam die Amplitude bei unveränderter Frequenz, so bleibt das Antwortsignal bei kleinen Deformationsamplituden konstant. In diesem Bereich ist das rheologische Verhalten der Substanz unabhängig von der angelegten Amplitude, so daß die Struktur der Probe nicht verändert wird. Erhöht man die Deformationsamplitude aber weiter, verläßt man den sogenannten linear-viskoelastischen Bereich und die Materialfunktionen zeigen eine Abhängigkeit von der angelegten Amplitude.

Unter oszillatorischer Beanspruchung kann man ein komplexes Schubmodul G^* ermitteln, der den Zusammenhang zwischen Deformation und Schubspannung beschreibt. Er besteht aus einer realen Komponente, die den elastischen Anteil und einer imaginären Komponente, die den viskosen Anteil beschreibt. Mit Hilfe des Phasenwinkels kann der komplexe Schubmodul G^* (Gleichung 35) in zwei Moduln, den Speichermodul G' und den Verlustmodul G'' zerlegt werden (Gleichung 36). Der Speichermodul G' entspricht dabei der elastisch gespeicherten Energie, die bei einem Phasenwinkel von null gemessen wird. Der Verlustmodul G'' wird dagegen bei einem Phasenwinkel von $\pi/2$ gemessen und ist ein Maß für die viskos dissipierte Energie.

$$\tau^* = G^* \cdot \dot{\gamma}^* \quad (34)$$

mit $\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma}_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$; $\tau^* = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta)$

$$G^* = |G^*| \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \quad (35)$$

$$G' = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \cdot \cos \delta \quad \text{und} \quad G'' = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \cdot \sin \delta \quad (36)$$

Der in Gleichung 37 dargestellte Quotient aus Verlustmodul und Speichermodul $\tan \delta$ gibt das Verhältnis von viskosen zu elastischen Eigenschaften der Probe an und ist somit eine wichtige Kenngröße für die Beschreibung der Viskoelastizität. Die elastischen Eigenschaften der Probe dominieren dabei um so mehr, je kleiner der Verlustfaktor $\tan \delta$ ist.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (37)$$

Analog der Scherviskosität kann man für die Oszillation eine komplexe Schwingungsviskosität formulieren (Gleichung 38). Diese besteht aus einem Real- und einem Imaginärteil, die nach Gleichung 39 ausgewertet werden können.

$$\eta^* = \frac{G^*}{i \cdot \omega} \quad (38)$$

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad (39)$$

Ein Vergleich der verschiedenen rheologischen Meßmethoden ermöglicht es einen Zusammenhang zwischen inneren Aufbau und makroskopischen Zustand der Substanz

abzuleiten. Dabei liefern die unterschiedlichen Beanspruchungsformen miteinander korrelierbare Ergebnisse. Nach der empirisch ermittelten Cox-Merz-Regel (Gleichung 40) ist die Scherviskosität gleich der komplexen Schwingungsviskosität¹. Die Gültigkeit der Regel wurde für viele Polymerschmelzen, nicht aber für Dispersionen bestätigt. Solange in der Lösung nur mechanische Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Verhakungen für die Viskosität verantwortlich sind, ist die Cox-Merz Regel meistens erfüllt. Liegen aber energetische Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrücken, ionische Wechselwirkungen, chemische oder physikalische Netzwerke oder supramolekulare Strukturen vor, gibt es häufig Abweichungen von der Regel.

$$|\eta^*|(\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{für} \quad \omega = \dot{\gamma} \quad \text{COX-MERZ-REGEL} \quad (40)$$

Für den Bereich kleiner Deformationen und Schwingungsfrequenzen gelten außerdem die beiden folgenden theoretisch vorhergesagten Beziehungen:

$$\frac{1}{2} \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{G'}{\omega^2} \quad (41)$$

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{G'}{\omega} \quad (42)$$

In Abbildung 20 ist schematisch der Verlauf des Speichermoduls in Abhängigkeit von der angelegten Frequenz dargestellt. Man unterscheidet bei einer Schwingungsmessung vier Bereiche, die Fließzone, die Plateauzone, die Übergangszone und die Glaszone.

Bei niedrigen Kreisfrequenzen verhält sich die Probe überwiegend viskos. Die Beanspruchungsfrequenz ist so niedrig, daß die Ketten vollständig relaxieren können und die eingetragene Energie durch eine Abgleiten der Ketten an den Verhakungspunkten dissipiert wird. Die Steigung des Speichermoduls beträgt in diesem Bereich zwei und die des Verlustmoduls eins. Dabei liegen die Werte des Speichermoduls deutlich unter denen des Verlustmoduls. Bei zunehmender Beanspruchungsfrequenz schneiden sich Speicher- und Verlustmodul. Im Plateaubereich ist die Oszillationsfrequenz so groß, daß die Makromoleküle nicht mehr relaxieren können und sich ein Netzwerk in der Lösung ausbildet. Aus dem Speichermodul im Plateaubereich, dem sogenannten Plateaumodul G_p , kann man mit Hilfe der Theorie der Gummielastizität die Netzwerkparameter, wie zum Beispiel das Verhängungsmolekulargewicht, die Netzpunktdichte und den

¹ Cox, P. W., Merz, E. H.; *Correlation of dynamic and steady flow viscosities*, J. Polm. Sci. 28, 619 (1958)

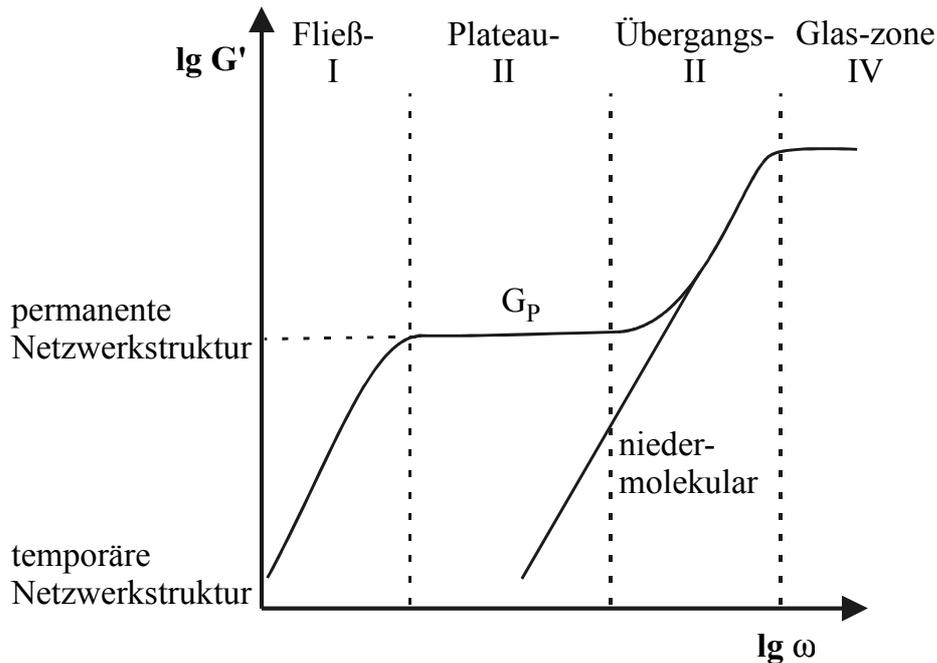


Abbildung 20

Verlauf des Speichermoduls G' in Abhängigkeit von der angelegten Oszillationsfrequenz ω .

Netzpunktabstand berechnen¹. Bei weiterer Erhöhung der Frequenz sind nur die kleinen und beweglicheren Moleküle noch deformierbar. In der Glaszone ist die angelegte Schwingungsfrequenz so groß, daß es keine Bewegungsmöglichkeiten von Molekülsegmenten mehr gibt. Die Schwingungsenergie wird in diesem Bereich durch Deformation von Bindungsabständen und Bindungswinkeln gespeichert.

Untersucht man eine Substanz mit einem permanenten Netzwerk entfällt die Fließ- und bei Stoffen mit geringem Molekulargewicht die Plateauzone.

¹ Kulicke, W.-M. (Hrsg.); *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wepf, Heidelberg, 1986

5.2 Einführung in die Rheo-Optik

Während rheo-mechanische Untersuchungen Informationen über die makroskopischen Eigenschaften der Probe liefern, kann man mit rheo-optischen Methoden Hinweise auf das Verhalten der einzelnen Moleküle in einem angelegten Strömungsfeld erhalten. Dadurch ist es zum Beispiel möglich Aggregate in der Lösung zu detektieren und den Orientierungswinkel der Polymersegmente zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Untersuchungen konnten Fließphänomene, wie z. B. die scherinduzierte Gelierung von β -Glucanen aufgeklärt werden¹. In dieser Arbeit können die komplexen Zusammenhänge der optischen Rheometrie nur oberflächlich dargestellt werden. Für eine detailliertere Beschreibung sei auf die Bücher von Fuller² und Macosko³ verwiesen.

Erste Untersuchungen zur optischen Doppelbrechung wurden schon Ende des 19. Jahrhunderts in strömenden Medien durchgeführt. Der direkte Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften des Polymers und der mechanischen Beanspruchung wurde erst später entdeckt.⁴ Dabei wurde die These aufgestellt, daß gleiche doppelbrechende Eigenschaften auf gleiche Orientierung von Molekülsegmenten zurückzuführen sei. Grundlegende Versuche von Janeschitz Kriegl, die zur Entdeckung der empirischen spannungsoptischen Regel und die Entwicklung neuer rheo-optischer Anlagen durch Fuller ermöglichten den Durchbruch der Rheo-Optik^{5,6,7,8,9}. Mit Hilfe der Rheo-optik erhält man zusätzlich zu den rheo-mechanischen Daten vier weitere Materialfunktionen, die Strömungsdoppelbrechung und deren Orientierung, sowie den Strömungsdichroismus und dessen Orientierungswinkel. Dabei geben die Strömungsdoppelbrechung und deren Orientierungswinkel Informationen über die Orientierung von Polymersegmenten und der

-
- 1 Clasen, C., Kulicke, W.-M.; *Rheo-optical studies of barley (1 \rightarrow 3(1 \rightarrow 4)- β -glucan solution : detection of the flow behaviour of aggregates in the sol state*, in Vorbereitung
 - 2 Fuller, G. G.; *Optical Rheometry of complex Fluids*, Oxford University Press, New York, (1995)
 - 3 Macosko, Chr. M.; *Rheology-Principles, Measurements and Applications*, Verlag Chemie, Weinheim, (1994)
 - 4 Kuhn, W., Grün, F.; *Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe*, Kolloid Z., 101, 248-271 (1942)
 - 5 Janeschitz-Kriegl, H.; *Flow birefringence of visco-elastic polymer systems*, Adv. Polym. Sci., 6, 170-318 (1969)
 - 6 Janeschitz-Kriegl, H.; *Measurement and theory of the concentration dependence of flow birefringence*, Makromol. Chem., 40, 140 (1960)
 - 7 Janeschitz-Kriegl, H.; *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*, Springer-Verlag, New-York, 1983
 - 8 Fuller, G. G., Leal, L. G.; *Flow Birefringence of concentrated Polymer Solutions in two-dimensional Flows*, J. Polym. Sci. Phy. Ed., 19, 557-587 (1981)
 - 9 Fuller, G. G., Mickelsen, K. J., *Optical Rheometry Using a Rotary Polarization Modulator*, J. Rheol., 33, 761-769 (1989)

Strömungsdichroismus und dessen Orientierungswinkel Informationen über die Bildung von Aggregaten im Scherfeld.

5.2.1 Strömungsdoppelbrechung

Ein Lichtstrahl ist durch seine Ausbreitungsgeschwindigkeit c , seine Wellenlänge λ , seine Polarisation δ und seine Amplitude A charakterisiert. Breitet sich der Lichtstrahl in z -Richtung aus, läßt er sich über seinen elektrischen Feldvektor E_0 , d. h. über die Orientierung der Polarisation und die zugehörigen Amplituden A_x und A_y in x - und y -Richtung eindeutig beschreiben (Gleichung 43).

$$E_0 \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_x e^{i\delta_x - i\omega t} \\ A_y e^{i\delta_y - i\omega t} \end{pmatrix} \quad (43)$$

Der Jones -Vektor ist die einfachste Beschreibung eines Lichtstrahls. Er geht dabei nur von einer Wellenlänge und kohärentem perfekt polarisiertem Licht aus. Durchläuft ein solcher Lichtstrahl ein Medium mit anisotropen optischen Eigenschaften treten Wechselwirkungen auf, die die Strahlungscharakteristika verändern. Mit Hilfe der Jones-Matrix, die die Anisotropie des Mediums beschreibt können die Auswirkungen auf den durchlaufenden Strahl mathematisch errechnet werden. Da leicht differierende Polarisationszustände und Kohärenzschwankungen berücksichtigt werden müssen, läßt sich ein realer Lichtstrahl nicht über einen Jones Vektor beschreiben. Statt dessen muß ein Stokes Vektor verwendet werden, dessen Wechselwirkung mit optisch anisotropen Material dann mittels der Müller-Matrix beschrieben wird.

Mit Hilfe eines Brechungsindextensors n (Gleichung 44) läßt sich die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie beschreiben. Dabei ist der Brechungsindex eines Mediums als das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 zu der im Medium c definiert:

$n = c_0/c$. Unterschiedliche Brechungsindizes bedeuten dabei eine unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes:

$$n = n' + i \cdot n'' \quad (44)$$

Der Brechungsindextensor n läßt sich mathematisch in einen Realteil n' und einen Imaginärteil n'' zerlegen. Der Realteil n' führt zu einer Phasenverzögerung δ des Lichtes, während der Imaginärteil n'' eine Intensitätsabnahme verursacht. Bei einem optisch anisotropen Medium müssen zusätzlich die Raumrichtungen beachtet werden, so daß der Brechungsindextensor in x - und y -Richtung nicht identisch ist ($n_x \neq n_y$). Dies führt zu einer

Abhängigkeit der Phasenverzögerung und der Intensitätsabnahme von der Polarisationssebene des eingestrahnten Lichtes. Man bezeichnet die Differenz der Eigenwerte des Realteils $\Delta n'$ als Doppelbrechung und die des Imaginärteils $\Delta n''$ als Dichroismus.

Chemische σ -Bindungen sind in der Regel ellipsenförmig und erfüllen damit die Bedingung eines optisch anisotropen Mediums. Durch ihre Beweglichkeit kann bei kleinen Molekülen keine Doppelbrechung gemessen werden. Polymere hingegen besitzen eine deutlich verringerte Beweglichkeit und ermöglichen dadurch die Messung von Doppelbrechung und Dichroismus. Im ruhenden Zustand richten sich die Bindungen der Polymere durch Brown'sche Bewegung so aus, daß sie im zeitlichen Mittel in alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilt vorliegen. Daher kann in einer ruhenden Lösung keine Doppelbrechung bestimmt werden. Durch ein angelegtes Strömungsfeld kommt es zu einer Vorzugsausrichtung von Polymersegmenten, die sich makroskopisch als Doppelbrechung messen läßt. Man spricht dabei von einer strömungsinduzierten Doppelbrechung oder von der Strömungsdoppelbrechung¹.

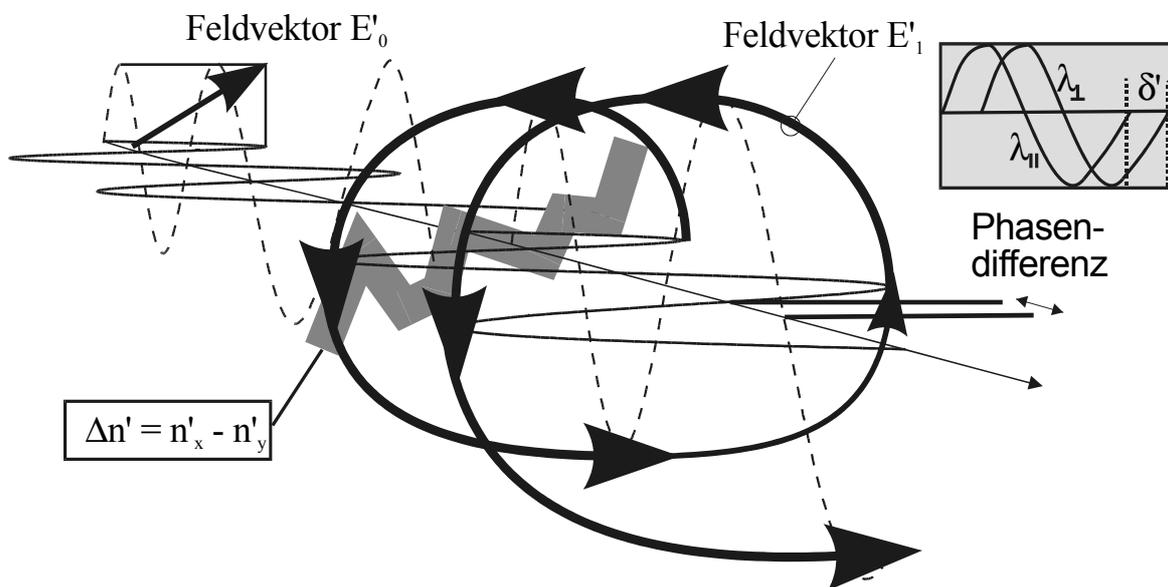


Abbildung 21

Schematische Darstellung der Doppelbrechung. Der elektrische Feldvektor linear polarisierten Lichtes E_0 , kann in eine x - und eine y -Komponente aufgeteilt werden. Trifft der Lichtstrahl auf ein optisch anisotropes Medium breiten sich die x - und y -Komponente des elektrischen Feldvektors parallel zu den Hauptachsen des Brechungsindex n_x und n_y unterschiedlich schnell aus, so daß eine Phasendifferenz resultiert.

¹ Zimm, B. H., Stockmeyer, W. H.; *Dynamics of polymer molecules in dilute solution: Viscoelasticity, flow birefringence and dielectric Loss*, J. Chem. Phys., 24, 269-278 (1956)

In Abbildung 21 ist die Wirkung auf den Realteil des Brechungsindextensors anschaulich dargestellt. Linear polarisiertes Licht, dargestellt durch den elektrischen Feldvektor E_0 läßt sich in eine horizontale und eine vertikale Komponente zerlegen. Diese breiten sich parallel zu den Hauptachsen des Brechungsindex n_x' und n_y' aus. Trifft das linear polarisierte Licht auf ein doppelbrechendes Medium treten Wechselwirkungen zwischen der elektromagnetischen Welle und den Elektronen der Polymersegmente auf. Eine der beiden Komponenten des elektrischen Feldvektors wird stärker verzögert als die andere. Es resultiert elliptisch polarisiertes Licht mit einer Phasendifferenz zwischen x- und y-Komponente des elektrischen Feldvektors. Zur Messung der Doppelbrechung muß diese Phasendifferenz über einen geeigneten optischen Aufbau in eine meßtechnisch zugängliche Intensitätsdifferenz umgewandelt werden.

Die Doppelbrechung setzt sich aus intrinsischen Anteilen und Formanteilen zusammen. Die intrinsischen Anteile sind permanent vorhanden, da sie durch die Wechselwirkung des linear polarisierten Lichtes mit der Elektronendichte der Polymersegmente hervorgerufen werden. Die Formanteile treten nur bei der Bildung optisch anisotroper Aggregate auf. Bei der Doppelbrechung dominiert in der Regel die durch die Orientierung der Polymersegmente erzeugte intrinsische Doppelbrechung. Wenn in der Lösung Aggregate vorhanden sind kann es zum Auftreten von Formdoppelbrechung kommen. Durch Untersuchungen mit verschiedenen Wellenlängen des eingestrahltten Lichtes können Form- und intrinsische Anteile der Doppelbrechung voneinander separiert werden^{1,2}.

5.2.2 Strömungsdichroismus

Mittels des Dichroismus kann man größere anisotrope Strukturen in Lösungen detektieren, wie sie zum Beispiel durch gestreckte Aggregate oder Helices gebildet werden. Die räumlichen Ausrichtungen der anisotropen Strukturen sind dabei im zeitlichen Mittel statistisch verteilt, so daß makroskopisch isotrope Eigenschaften detektiert werden. In Analogie zu den Polymersegmenten können unter dem Einfluß eines Strömungsfeldes anisotrope Strukturen induziert werden oder eine Ausrichtung von Aggregaten stattfinden, so daß man von strömungsinduzierten Dichroismus bzw. Strömungsdichroismus spricht.

-
- 1 Chow, A. W., Fuller, G. G.; *Response of moderately concentrations of Xanthan Gum solutions to time-dependent flows using two-color flow birefringence*, J. Rheol. 28, 23-43 (1984)
 - 2 Onuki, A., Doi, M.; *Flow birefringence and dichroism of polymers. 1. General theory and application to the dilute case*, J. Chem. Phys., 85, 1190-1197 (1986)

Der elektrische Feldvektor linear polarisierten Lichtes kann wiederum in eine x- und eine y-Komponente aufgeteilt werden. Aufgrund der anisotropen Beschaffenheit des streuenden Teilchens werden die Feldvektoren je nach räumlicher Ausrichtung mehr oder weniger stark gestreut. Es erfolgt also eine anisotrope Intensitätsabschwächung, die direkt detektiert werden kann. In Abbildung 22 ist die Wirkung des Strömungsdichroismus auf den Imaginärteil des Brechungsindexensors anschaulich dargestellt.

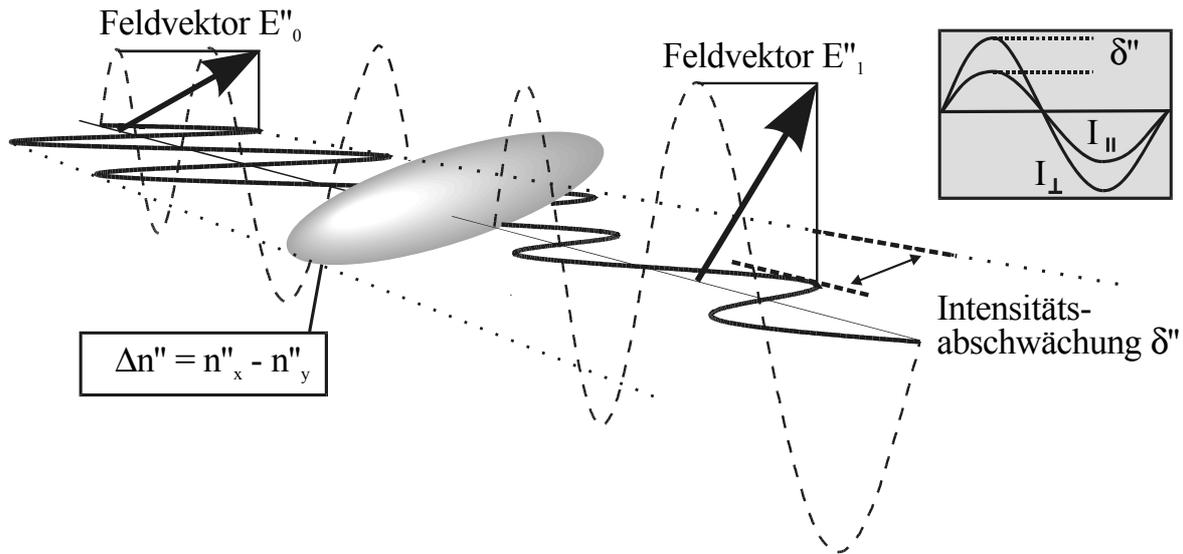


Abbildung 22

Schematische Darstellung des Dichroismus. Trifft der elektrische Feldvektor E_0 linear polarisierten Lichtes auf ein optisch anisotropes Medium, so wird die x- bzw. y-Komponente stärker gestreut. Man misst die Intensitätsdifferenz zwischen der x- und y-Komponente des eingestrahnten Lichtes.

Man unterscheidet wiederum zwischen intrinsischem und Formdichroismus. Intrinsischer Dichroismus entspricht einer Absorption des eingestrahnten Lichtes. Diese kann man durch die Wahl eines geeigneten Lasers aber umgehen, so daß man in der Regel nur Formdichroismus mißt

5.2.3 Orientierungswinkel

Aus rheo-optischen Experimenten werden neben der Strömungsdoppelbrechung und dem Strömungsdichroismus zusätzlich die jeweiligen Orientierungswinkel ϕ (Doppelbrechung) und θ (Dichroismus) bestimmt. Diese ergeben sich aus dem Gleichgewicht der Scherkraft, die die Segmente und Aggregate auszurichten versucht und der Brown'schen Bewegung, die zu einer statistischen Verteilung der Segmente und

Aggregate führt. Aufgrund der gegensätzlichen Bewegungen ergibt sich eine unregelmäßige Knäuelrotation, die im zeitlichen Mittel zu einer Vorzugsrichtung führt, in der sich die Segmente und Aggregate am häufigsten aufhalten¹. Für den Grenzfall kleiner Schergeschwindigkeiten kann die Winkelverteilungsfunktion nach Gleichung 45 berechnet werden²:

$$\theta = \frac{\pi}{4} - \frac{\dot{\gamma}}{12 \cdot D_R} \quad (45)$$

Dabei gibt θ den Orientierungswinkel und D_R den Rotationsdiffusionskoeffizienten an. Der Orientierungswinkel ist eine Funktion der Schergeschwindigkeit. Er kann Werte zwischen 0° , was einer vollständigen Orientierung und 45° , was einer isotropen Lösung entspricht einnehmen. Die Orientierung im Scherfeld wird bei gegebener Schergeschwindigkeit durch den Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R bestimmt, der wiederum von der Größe des Moleküls abhängt. Für eine formanisotrope Molekülgestalt mit großem Längen-Breiten Verhältnis kann er näherungsweise als Funktion der Temperatur, der Lösungsmittelviskosität und der Kettenlänge nach Gleichung 46 berechnet werden³:

$$D_R = \frac{T}{\eta \cdot l^3} \quad (46)$$

Aus der Kombination von Gleichung 45 und 46 kann man die Schlußfolgerung ziehen, daß große Moleküle stärker ausgerichtet werden als kleinere. Die maximale Ausrichtung hängt bei gleichen äußeren Bedingungen demnach nur von der Kettenlänge l ab. Durch die in Gleichung 47 Peclet-Zahl Pe wird die Ausrichtung der Polymersegmente in einem wechselwirkungsfreien Zustand wiedergegeben.

$$Pe = \frac{\dot{\gamma}}{D_R} \quad (47)$$

5.2.4 Die spannungs-optische Regel

Die spannungs-optische Regel beruht auf der Erkenntnis, daß die Ursache von Spannungszustand und Doppelbrechung einer Polymerlösung identisch ist^{4,5}. Sowohl die optische Anisotropie der Lösung als auch die Spannungszustände können auf die mittlere

- 1 Jeffrey, G. B.; *The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid*, Proc. Roy. Soc., 102, 161-179 (1922)
- 2 Peterlin, A.; *Hydrodynamics of Linear Macromolecules*, Pure Appl. Chem., 12, 563-586 (1966)
- 3 Perrin, F.; *Mouvement Brownien D'un Ellipsoïde. Dispersion Diélectrique Pour Des*, J. Phy. Rad., 5, 497-511 (1934)
- 4 Lodge, A. S.; *A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymer solutions*, Trans. Faraday Soc. 52, 120 (1956)

Orientierung der Segmente zurückgeführt werden. Das heißt, die Orientierung der Hauptspannungsachsen stimmen, wie in Abbildung 23 dargestellt, mit den Orientierungen der Achsen des Brechungsindextensors überein. Der Orientierungswinkel des ersten Hauptspannungsvektors χ ist mit dem Orientierungswinkel der Doppelbrechung ϕ

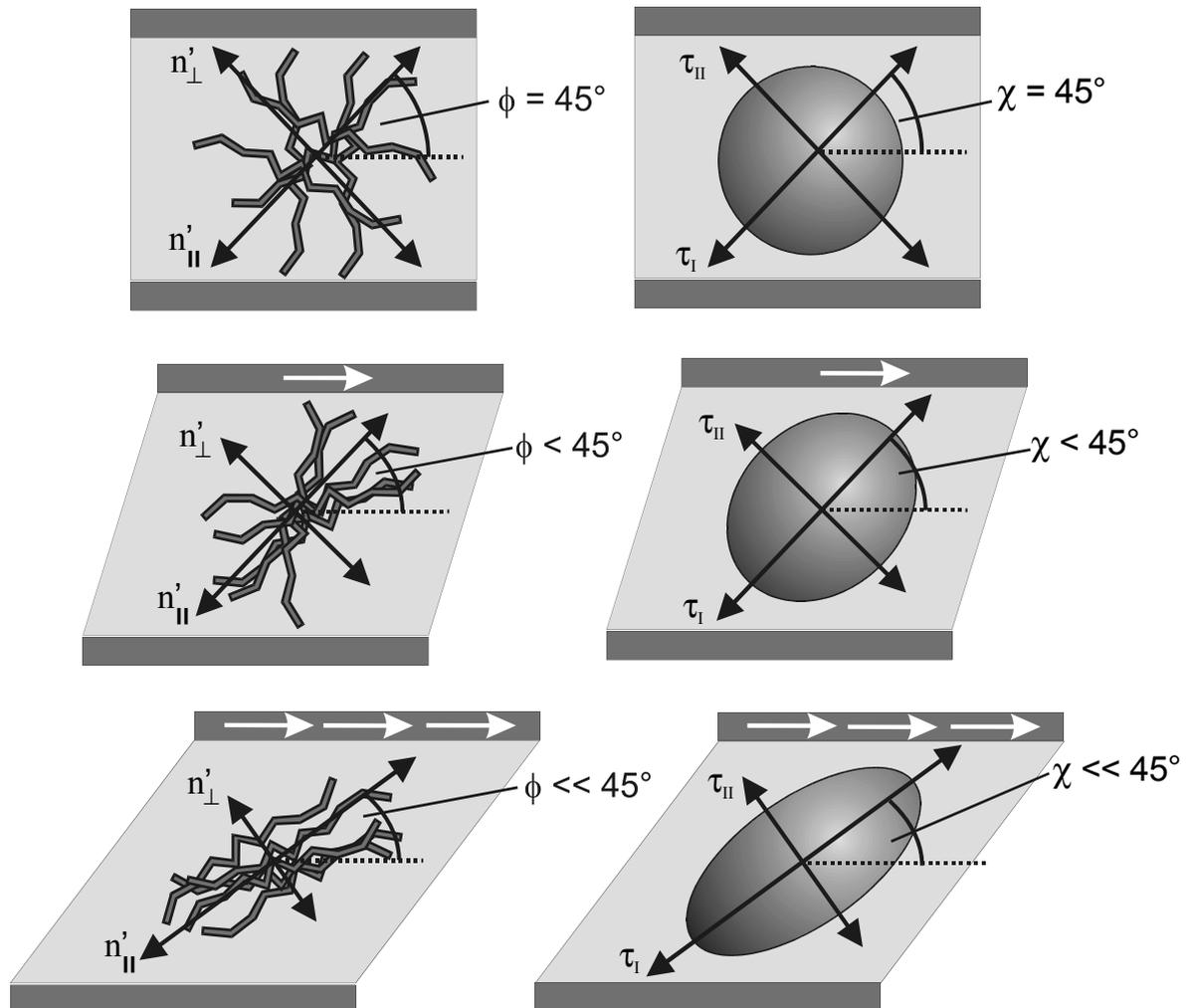


Abbildung 23

Die spannungs-optische Regel geht davon aus, daß die Orientierung des Spannungsellipsoids χ und die Orientierung der Polymersegmente und damit die Orientierung der Doppelbrechung ϕ identisch sind.

identisch. Zwischen dem Spannungstensor τ und dem Brechungsindextensor n wird von der spannungs-optischen Regel nach Gleichung 48 eine Proportionalität postuliert, bei der die Proportionalitätskonstante C als spannungsoptischer Koeffizient bezeichnet wird.

$$n = C \cdot \tau \quad (48)$$

5 Janeschitz-kriegl, H.; *Flow birefringence of elastic-viscous polymer systems*, Adv. Polym. Sci. 6, 170 (1969)

Dieser ist von der Konzentration, der Art des Lösungsmittels, der Temperatur, und den experimentell unzugänglichen polarisierbarkeiten senkrecht und parallel zur Polymerkette, nicht aber von molekularen Parametern wie Molmasse, Polydispersität und Verzweigungsgrad abhängig¹.

Die Regel ist sowohl im Newton'schen als auch im pseudoplastischen Fließbereich gültig. Dabei treten Abweichungen in inhomogenen, flüssigkristallinen, aggregierten und Mehrphasensystemen auf. Ursache können zum Beispiel Formdoppelbrechung bei aggregierten Systemen oder ein unterschiedlicher spannungsoptischer Koeffizient für die einzelnen Phasen bei flüssigkristallinen Substanzen sein.

Die erste Hauptspannung $\Delta\tau$ kann nach der spannungs-optischen Regel mit der intrinsischen Doppelbrechung $\Delta n'$ nach Gleichung 49 verknüpft werden.

$$\Delta n' = C \cdot \Delta\tau \quad (49)$$

Verbindet man diese Gleichung mit der Korrelation zwischen der ersten Hauptspannungsdifferenz und Schubspannung bzw. erste Normalspannungsdifferenz erhält man unter der Annahme, daß die Winkel ϕ und χ sich entsprechen Gleichung 50 und 51.

$$\tau_{21} = \frac{\Delta\tau}{2} \cdot \sin(2 \cdot \chi) = \frac{\Delta n'}{2 \cdot C} \cdot \sin(2 \cdot \phi) \quad (50)$$

$$N_1 = \Delta\tau \cdot \cos(2 \cdot \chi) = \Delta \frac{n'}{C} \cdot \cos(2 \cdot \phi) \quad (51)$$

Zwischen N_1 , $\Delta\tau$ und τ_{12} kann man mit Hilfe der Additionstheoreme der Trigonometrie nach Gleichung 52 eine Relation erstellen. Dadurch kann nach Gleichung 53 eine neue Form der spannungs-optischen Regel formuliert werden, die die Schubspannung bzw. die

$$\Delta\tau = \sqrt{4 \cdot \tau_{21}^2 + N_1^2} \quad (52)$$

$$\frac{\Delta n'}{C} = \sqrt{4 \cdot \tau_{21}^2 + N_1^2} \quad (53)$$

1. Normalspannungsdifferenz mit der Doppelbrechung verknüpft ohne jedoch eine Winkelabhängigkeit mit einzubeziehen.

Die spannungs-optische Regel ermöglicht die Bestimmung der 1. Normalspannungsdifferenz aus optischen Daten. Damit werden Bereiche zugänglich in

¹ Ishikawa, T., Nagai, K.; *Stress-optical coefficient of cis-1,4-polybutadiene and cis-1,4-polyisoprene networks. Measurements on cis-1,4-polybutadiene networks and theoretical interpretations*, J. Polym. Sci., 7, 1123 (1969)

denen die Elastizität so gering ist, daß sie rheo-mechanisch nicht detektiert werden kann. Daneben können die optischen Daten mit den mechanischen Daten verglichen und Abweichungen von idealisierten Systemen aufgeklärt werden. Daraus kann man auch Hinweise erhalten ob die Doppelbrechung aus Form- oder intrinsischen Anteilen besteht.

5.2.5 Aufbau und Meßprinzip der rheo-optischen Anlage mit photoelastischem Modulator

Die Bestimmung zweier unbekannter Größen, der Doppelbrechung und ihrer Orientierung bzw. des Dichroismus und seiner Orientierung kann nicht über eine einzelne Intensitätsmessung erfolgen. Hierfür sind mindestens zwei Messungen mit unterschiedlicher Anordnung von Polarisatoren und Analysatoren unter ansonsten identischen Versuchsbedingungen notwendig. Obwohl dieses Meßprinzip für viele rheologische Untersuchungen zu langsam ist, stellte die Verwendung von gekreuzten Polarisatoren und Analysatoren in der Anfangszeit der Rheo-optik eine apparativ einfache und kostengünstige Methode zur Ermittlung der rheo-optischen Kenngrößen dar¹. Im folgenden soll die in dieser Arbeit verwendete Meßstrecke erläutert werden, die deutlich komplizierter aufgebaut ist, aber präzisere Daten liefert. Die Meßstrecke arbeitet mit einem photoelastischen Modulator (PEM) zur Erzeugung von wechselnden Polarisations Ebenen^{2,3}. Kernstück der Anlage ist der photoelastische Modulator, der es ermöglicht die Phasenverschiebung des eingestrahnten Lasers mit hoher Frequenz zu modulieren. Ein Calciumfluorid Kristall im inneren des PEM dehnt bzw. kontrahiert sich aufgrund des Piezoelektrischen Effektes in Richtung der polaren Achse. Anhand Abbildung 24 in der die Polarisationszustände für die Messung der Strömungsdoppelbrechung dargestellt sind soll die Anlage im folgenden erläutert werden: Der Laser strahlt linear polarisiertes Licht der Wellenlänge 632,8 nm ab, dessen Polarisationsverhältnis durch den Glan-Thompson Polarisator um den Faktor $9 \cdot 10^5$ gesteigert wird. Der PEM ruft eine sich zeitlich verändernde Phasenverzögerung hervor, die zur Umwandlung des linear polarisierten in zirkular polarisiertes Licht führt. Beim Durchlauf des $\lambda/4$ -Plättchens entsteht wieder linear polarisiertes Licht mit einer sich

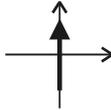
1 Quizani, L. M., Armstrong, R. C., Brown, R. A.; *Use of coupled birefringence and LDV studies of flow through a planar contraction to test constitutive equations for concentrated polymer solutions*, J. Rheol., 39,1201-1228 (1995)

2 Johnson, S. J., Frattini, L., Fuller, G. G.; *Simultaneous dichroism and birefringence measurements of dilute colloid suspensions in transient shear flow*, J. Colloid Interface Sci., 104, 440-455 (1985)

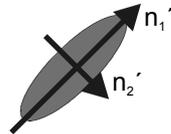
3 Reinhardt, U. T., Meyer de Groot, E. L., Fuller, G. G., Kulicke, W.-M.; *Rheo-optical characterisation of the tobacco mosaic virus*, Macromol. Chem. Phys., 196, 63-74 (1995)

zeitlich verändernden Polarisations Ebene. Sofern sie strömungsinduzierte

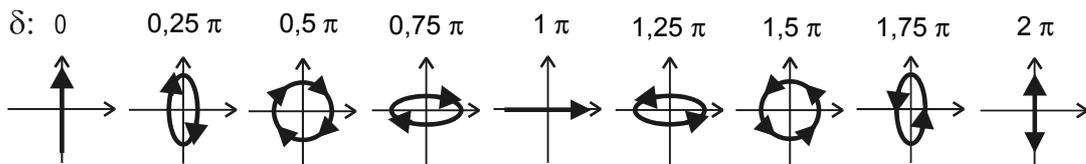
Laser Erzeugt linear polarisiertes Licht:



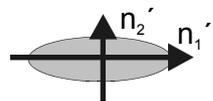
PEM



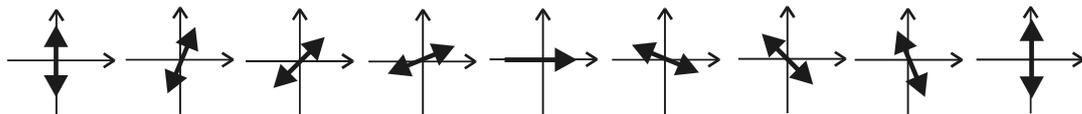
Doppelbrechendes Medium ($n'_1 > n'_2$) in 45° mit einer sich zeitlich ändernden Phasenverschiebung δ von:



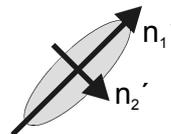
$\lambda/4$ Plättchen



Doppelbrechendes Medium ($n'_1 > n'_2$) in 0° mit einer Phasenverschiebung von $\pi/2$



Probe



Idealer Fall einer doppelbrechenden Probe ($n'_1 > n'_2$) in 45° mit einer Phasenverschiebung von $\pi/2$



Zirkularpolarisator

Entspricht einer Kombination aus doppelbrechendem Medium in 45° mit einer Phasenverschiebung von $\pi/2$ und einem Polarisationsfilter in 0°

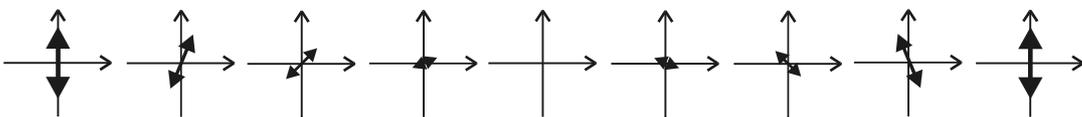


Abbildung 24

Darstellung der verschiedenen Polarisations Ebenen für die Messung der Doppelbrechung mit Hilfe eines Photoelastischen Modulators (PEM)

doppelbrechende Eigenschaften besitzt induziert die zu analysierende Probe wieder eine Phasenverzögerung, und es entsteht wiederum zirkular polarisiertes Licht. Dessen Phasenverzögerung wird durch einen Zirkularpolarisator, der eine Kombination aus $\lambda/4$ -

Plättchen und Polarisationsfilter darstellt in entsprechende Intensitäten umgewandelt, die mit einer Si-Photodiode detektiert werden. Das gemessene Signal wird mit zwei Lock-In-Verstärkern, die mit dem PEM Controller in Phase liegen, ausgewertet. Der Aufbau der Rheo-optik mit PEM ist in Abbildung 25 dargestellt.

Der Zirkularpolarisator wird nur zur Messung der Strömungsdoppelbrechung verwendet um die auftretende Phasendifferenz in eine Intensitätsdifferenz umzuwandeln. Zur Messung des Dichroismus wird mit Ausnahme des Zirkularpolarisators derselbe Versuchsaufbau verwendet.

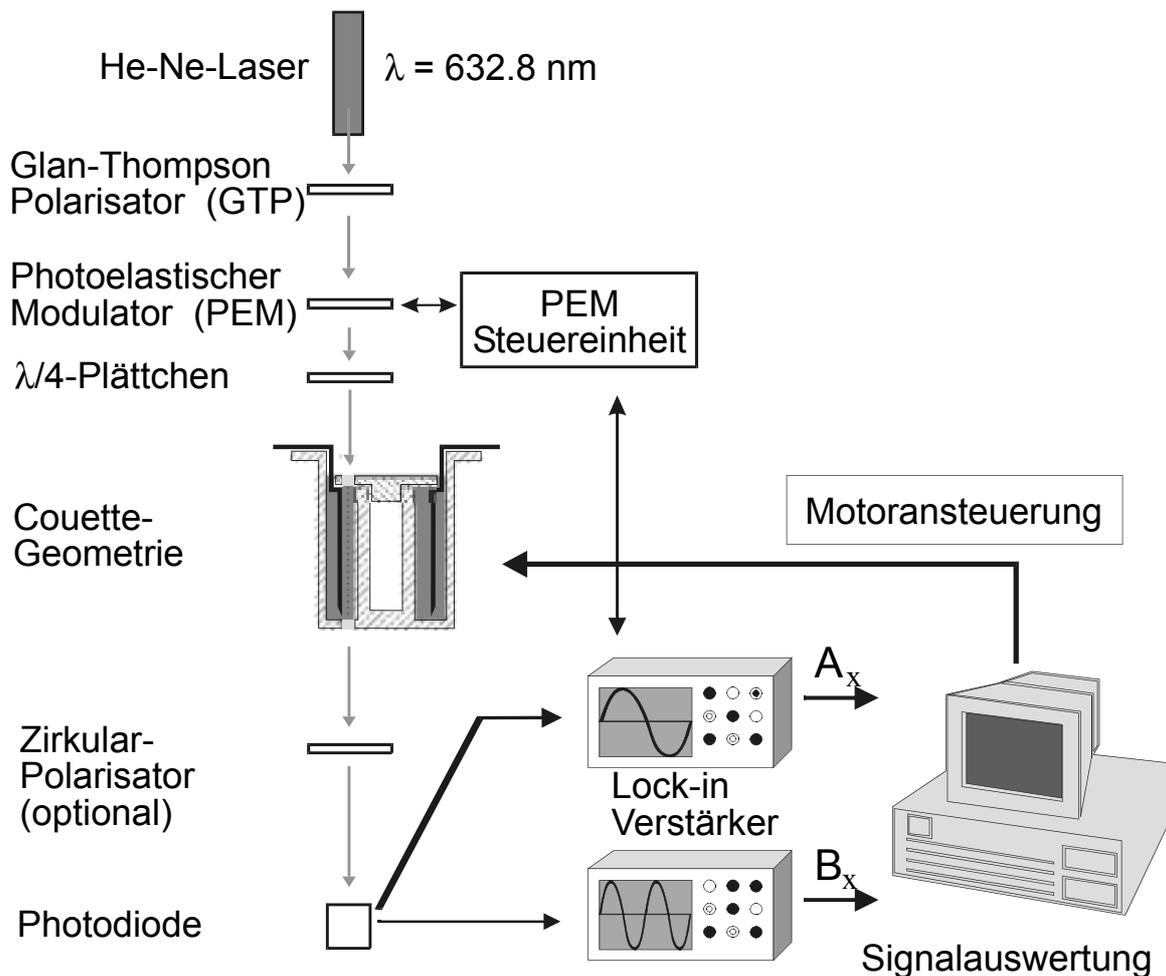


Abbildung 25
Schematische Darstellung der rheo-optischen Meßstrecke mit photoelastischem Modulator. Der Zirkularpolarisator wird bei Doppelbrechungs-, nicht aber bei Dichroismus Messungen verwendet.

5.3 Fließverhalten wäßriger hmHEC und HEC-Lösungen

Die Fließeigenschaften eines Polymer-Lösungsmittel-Systems werden von Molmasse, Konzentration und Substitutionsgrad des Polymers beeinflusst. Mechanistische Untersuchungen von Assoziativverdickern wurden bisher an HEUR-Modellsystemen durchgeführt^{1,2,3}, und beschrieben den Einfluß unterschiedlicher Parameter, wie Molmasse des Backbones, sowie Art und Länge des hydrophoben Substituenten auf die Fließeigenschaften^{4,5}.

Nullviskosität / Pa·s	Polymerkonzentration / %							
	0,01	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	1	2
HEC 1	0,0011	0,0017	0,002	0,036	0,13	1,2	2,1	66,0
HEC 2	0,0011	0,0019	0,003	0,014	0,14	0,8	2,3	52,0
HEC 3	0,0010	0,0016	0,002	0,008	0,04	0,20	0,5	9,5
HEC 4				0,003	0,005	0,01	0,02	0,1
hmHEC 1	0,0011	0,0021	0,004	0,019	0,38	1,3	8,2	120,0
hmHEC 2	0,0012	0,0019	0,003	0,030	0,21	1,1	4,0	75,0
hmHEC 3	0,0012	0,0012	0,003	0,021	0,07	0,7	2,0	58,0

Tabelle 9

Nullviskositäten der untersuchten Polymere in Abhängigkeit der Einsatzkonzentration.

In dieser Arbeit wurden mäßig konzentrierte HEC und hmHEC Lösungen untersucht. Mit einem Vergleich beider Polymersysteme soll der Einfluß der Alkylsubstitution ermittelt werden. In Tabelle 9 sind die Nullviskositäten der untersuchten HECs und hmHECs aufgeführt. Die verdickende Wirkung der Hydroxyethylcellulosen steigt mit zunehmender

- 1 Annable, T., Buscall, R., Ettalie, R., Whittlestone, D.; *The rheology of solutions of associating polymers: Comparison of experimental behavior with transient network theory*, J. Rheol., 37(4), 695-727 (1993)
- 2 Tam, K. C., Jenkins, R. D., Winnik, M. A., Basset, D. R.; *A structural model of hydrophobically modified Urethane-Ethoxylate (HEUR) associative Polymers in shear flow*, Macromolecules, 31, 4149-4159 (1998)
- 3 Jenkins, R. D., Silebi, C. A., El-Asser, M. S.; *Steady-shear and linear-viscoelastic material properties of Model associative Polymer solutions*, in: *Polymers as Rheology Modifiers*, Glass, J. E., ACS, Washington DC, 222-233 (1991)
- 4 Elliot, P., Xin, L., Wetzal, W. H., Glass, J. E.; *Behavior of Branched-Terminal, hydrophobe-modified, Ethoxylated Urethanes* in: *Associative Polymers in Aqueous Media*, Glass, J. E. (Ed.), Washington DC, 143-163 (2000)
- 5 May, R., Kaczmariski, J. P., Glass, J. E.; *Influence of molecular weight distributions on HEUR aqueous solution Rheology*, Macromolecules, 29, 4745-4753 (1996)

Molmasse von HEC 4 zu HEC 1 an. Die Viskositätsergiebigkeit von HEC 4 ist sehr gering. Die Ruhescherviskosität der 2%-igen HEC 4 Lösung ist um den Faktor 50 kleiner als die der HEC 1 Lösung. Dabei ist die Molmasse von HEC 1 mit $1,5 \cdot 10^6$ g/mol nur um den Faktor 4 größer als die von HEC 4 mit $0,4 \cdot 10^6$ g/mol. Ebenso nimmt die Nullviskosität der hmHECs mit steigender Molmasse zu. Die stärker verdickende Wirkung von hmHEC 1 gegenüber hmHEC 2 ist aber nicht nur auf die um ca. 10 % größere Molmasse zurück zu führen. Statt dessen muß zusätzlich der mit 0,06 (hmHEC 1) gegenüber 0,04 (hmHEC 2) größere DS des Alkylsubstituenten in die Betrachtung mit einbezogen werden.

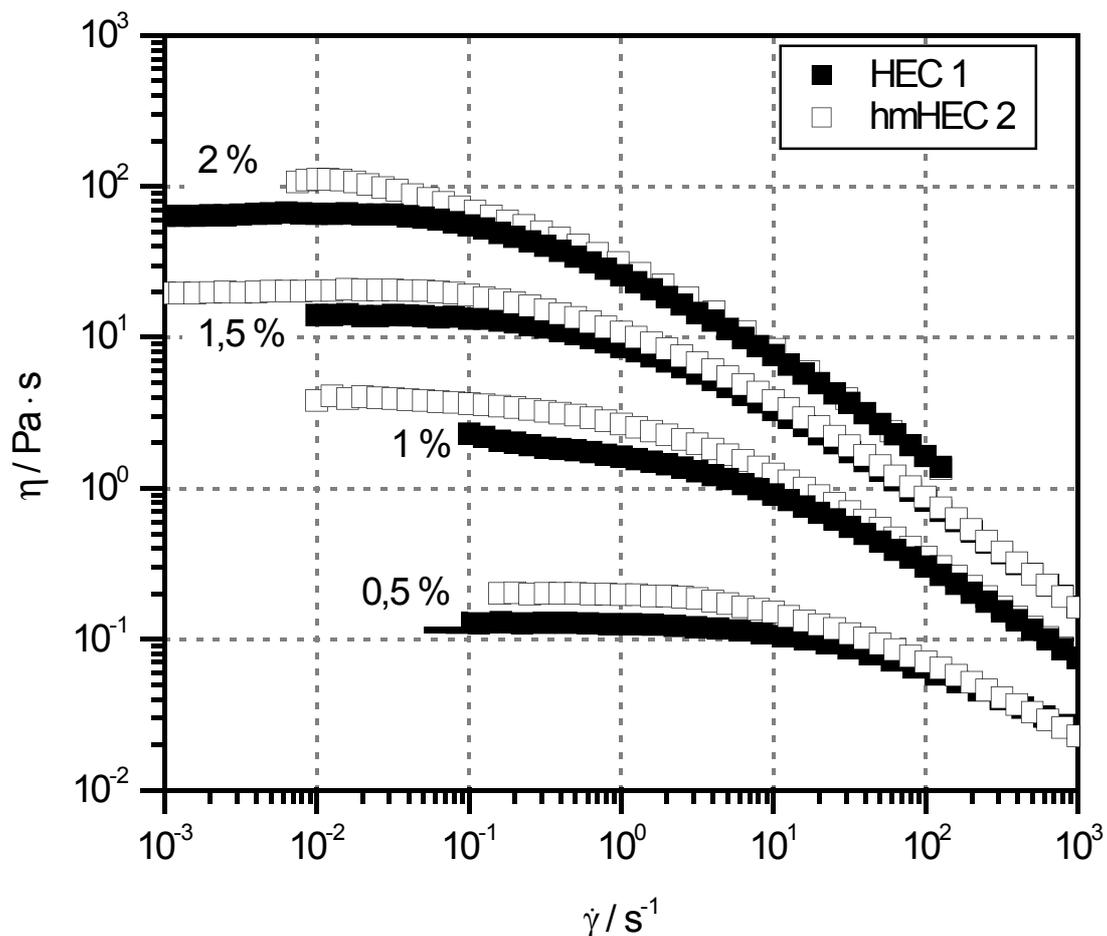


Abbildung 26

Vergleich der Fließeigenschaften von HEC 1 und hmHEC 2. Beide Polymere haben eine Molmasse von $1,5 \cdot 10^6$ g/mol und einen MS von 3,1 (HEC 1) bzw. 3,2 (hmHEC 2).

In Abbildung 26 sind die Fließkurven von HEC 1 und hmHEC 2 bei mehreren Konzentrationen aufgetragen. Die Polymere sind gut miteinander vergleichbar, da beide eine Molmasse von $1,5 \cdot 10^6$ g/mol und einen MS von 3,1 (HEC 1) bzw. 3,2 (hmHEC 2) besitzen. Über den gesamten Konzentrationsbereich ist die Viskosität des hydrophob

modifizierten Polymers größer als die der HEC. Im rein nicht-Newton'schen Bereich sind die Viskositäten beider Polymere wieder vergleichbar^{1,2,3}. Neben den beobachteten Effekten ist bekannt, daß die Ruhescherviskosität von hmHEC-Lösungen in Gegenwart von Partikeln oder Pigmenten noch weiter ansteigt^{4,5,6} und die der HEC-Lösungen weitgehend konstant bleibt.

-
- 1 Sau, A., Landoll, L. M. Odell, J. A., Keller, A., Muller, A. J.; *Synthesis and Solution properties of Hydrophobically Modified (Hydroxyethyl)cellulose*, in: *Polymers in Aqueous Media, Performance through Association*, Glass, J. E. (Ed), ACS, Washington DC, 343-364 (1989)
 - 2 Goodwin, J. W., Hughes, R. W., Lamm, C. K., Miles, J. A., Warren, B. C. H., Odell, J. A., Keller, A., Muller, A. J.; *The Rheological Properties of a Hydrophobically Modified Cellulose*, in: *Polymers in Aqueous Media, Performance through Association*, Glass, J. E. (Ed), ACS, Washington DC, 365-378 (1989)
 - 3 Maestro, A., Gonzalez, C., Gutierrez, J. M.; *Rheological behavior of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose solutions: A linear viscoelastic model*, *J. Rheol.*, *46*, 127-143 (2002)
 - 4 Ma, Z., Kaczmarzski, P., Glass, J. E.; *Associative thickener interactions with latex particles*, *Progress in Organic Coatings*, *21*, 69-77 (1992)
 - 5 Karunasena, A., Glass, J. E.; *Interactions in associative thickener/methylmethacrylate Latex Dispersions*, *Progress in Organic Coatings*, *17*, 301-320 (1989)
 - 6 Fu, E., Young, T.-S.; *Associative Behavior of Hydrophobically modified Hydroxyethylcellulose in Latex coatings*, *Polymeric Materials Science and Engineering*, *61*, 614-618 (1989)

5.4 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

5.4.1 η_0 - $[\eta]$ -c-Beziehung

Zur Beschreibung der viskosen Eigenschaften von Polymerlösungen ist es notwendig die Ruhescherviskosität, den pseudoplastischen Bereich und den Übergangsbereich zwischen diesen beiden Zonen zu charakterisieren.

Znächst muß eine Normierung durchgeführt werden, die es gestattet die Ruhescherviskosität in Abhängigkeit der Molmasse und der Konzentration zu beschreiben. Im Bereich der ideal verdünnten Lösung eignet sich das Kugel-Feder-Modell zur Beschreibung der Eigenschaften der ungestörten Einzelmoleküle. In konzentrierten Lösungen wird die Bewegung des einzelnen Moleküls durch die benachbarten Moleküle beeinflusst. Über das Entanglement und Reptation Konzept, die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen berücksichtigen, gelingt eine quantitative Beschreibung dieses Bereiches. Eine von Bueche für Polymerschmelzen eingeführte Normierung der Ruhescherviskosität als Funktion der Molmasse kann auf konzentrierte Polymerlösungen übertragen werden^{1,2}. Dabei wird die Nullviskosität über das Produkt aus Konzentration und Molmasse ($c \cdot M_w$) normiert. Oberhalb eines kritischen Produktes $(c \cdot M_w) > (c \cdot M_w)^*$ beträgt die Steigung der Nullviskosität 3,4 und darunter $(c \cdot M_w) < (c \cdot M_w)^*$ beträgt sie eins. Verläßt man den Bereich der konzentrierten Lösung und befindet sich im Bereich der mäßig konzentrierten Lösung ergibt diese Auftragung unbefriedigende Ergebnisse. Ursache dafür ist, daß eine freie Durchdringbarkeit der Polymermoleküle und damit die Ausbildung eines homogenen Netzwerkes in diesen Lösungszuständen nicht mehr gegeben ist. DeGennes konnte dies experimentell durch Lichtstreuungsmessungen beweisen. Er zeigte, daß die Gyrationradien von Polymerknäulen mit zunehmender Konzentration kleiner werden³. Damit sind die für die Bueche Normierung geforderten θ -Bedingungen, die unter anderem konstante Knäueldimensionen fordern, nicht gegeben.

Nach einem Ansatz von Simha, kann die spezifische Viskosität η_{sp} in mäßig konzentrierten Lösungen als Funktion des Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ dargestellt werden⁴. Eine

-
- 1 Bueche, F.; *Viscosity, self-diffusion, and allied effects in solid polymers*; J. Chem. Phys., 20, 1959 (1952)
 - 2 Bueche, F.; *Viscosity of polymers in concentrated solutions*, J. Chem. Phys., 25, 599 (1956)
 - 3 Daoud, M., Coton, J. P., Farnoux, B., Jannink, G., Sarma, G., Benoit, M., Dupressix, R., Picot, C., DeGennes, P. G.; *Solutions of flexible polymers. Neutron experiments and interpretations*, Macromolecules, 6, 804 (1975)
 - 4 Simha, R., Zakin, L.; *Solution Viscosities of Linear Flexible High Polymers*, J. Coll. Sci. 17, 270-287 (1962)

mathematische Beschreibung des Kurvenverlaufs ist nach einem Virialansatz (Gleichung 54) möglich:

$$\eta_{sp} = B_1 c \cdot [\eta] + B_2 (c \cdot [\eta])^2 + B_3 (c \cdot [\eta])^3 + \dots + B_n (c \cdot [\eta])^n \quad (54)$$

Dabei können mit hinreichender Genauigkeit alle Exponenten größer als 2 zu einem Term zusammengefasst werden (Gleichung 55)¹.

$$\eta_{sp} = B_1 c \cdot [\eta] + B_2 (c \cdot [\eta])^2 + B_n (c \cdot [\eta])^n \quad (55)$$

Ein Vergleich der Huggins-Gleichung (Gleichung 56) mit Formel 55 zeigt, daß beide Formeln mit Ausnahme des dritten Terms identisch sind². Dieser Term beschreibt den Einfluß von Polymer-Polymer-Wechselwirkungen in mäßig konzentrierten Lösungen. Die Huggins-Gleichung stammt aus der Viskosimetrie und ist nur für den Bereich verdünnter Lösungen und mäßig konzentrierter Partikellösungen gültig. Ein Koeffizientenvergleich ermöglicht es, die Konstante B_1 als eins und B_2 als k_H zu identifizieren.

$$\eta_{sp} = c \cdot [\eta] + k_H (c \cdot [\eta])^2 \quad \text{HUGGINS-Gleichung} \quad (56)$$

Damit ergibt sich Gleichung 55 zu:

$$\eta_{sp} = c \cdot [\eta] + k_H (c \cdot [\eta])^2 + B_n (c \cdot [\eta])^n \quad (57)$$

Zur Beschreibung der spezifischen Viskosität in Abhängigkeit vom Überlappungsparameter fehlen also nur die Konstanten B_n und n . Diese können über eine lineare Regression aus den Daten für einen hohen Überlappungsparameter bestimmt werden. Empirisch wurde von Kulicke gefunden, daß der Exponent n mit dem Exponenten a der Mark-Houwink-Beziehung für ideal molekular dispers gelöste Systeme über Gleichung 58 zusammenhängt³.

$$n = \frac{3,4}{a} \quad (58)$$

Damit muß theoretisch nur die Konstante B_n über eine Einzelmessung einer mäßig konzentrierten Netzwerklösung bestimmt werden. In der Praxis lassen sich jedoch deutlich bessere Ergebnisse erzielen, wenn die Konstanten n und B des dritten Terms durch eine graphische Auftragung bestimmt werden. Insbesondere bei der Untersuchung von Cellulosederivaten, bei denen die Konstanten der Mark-Houwink Beziehung stark von DS

-
- 1 Kulicke, W.-M., Klare, J.; *Eine $[\eta]$ - c - M -Beziehung für Polymerlösungen*, angew. Makromol. Chem., 84, 67 (1980)
 - 2 Elias, H. G.; *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel (1971)
 - 3 Kulicke, W.-M., Kniewske, R.; *The shear viscosity dependence on concentration, molecular weight, and shear rate of polystyrene solutions*, Rheol. Acta, 23(1), 75 (1984)

und MS beeinflußt werden, treten häufig Probleme auf¹, da diese in der Literatur meistens nicht angegeben sind. Häufig ist es vorteilhaft, nicht die aus der Viskosimetrie ermittelte Huggins-Konstante k_H zu verwenden, sondern diese durch lineare Regression der Daten zu bestimmen. Umgekehrt kann man aber bei unbekannter Mark-Houwink-Beziehung und bekanntem n aus Gleichung 58 Informationen über a und damit über die Lösungskonformation des Polymers erhalten.

Durch Verwendung der Definitionsgleichung der spezifischen Viskosität (Gleichung 59) kann die η_{sp} - $[\eta]$ -c-Beziehung in eine η_0 - $[\eta]$ -c-Beziehung (Gleichung 60) umgerechnet werden, mit deren Hilfe man die in der Praxis wesentlich wichtigere Nullviskosität bei Kenntnis des Staudingerindex und der Einsatzkonzentration errechnen kann. Wegen ihrer einfachen Handhabung sind η_0 - $[\eta]$ -c-Beziehungen bereits für viele Polymer-Lösungsmittel Systeme aufgestellt worden².

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s} \quad (59)$$

$$\eta_0 = \eta_s \cdot \left(c \cdot [\eta] + k_H \cdot (c \cdot [\eta])^2 + B_n \cdot (c \cdot [\eta])^n + 1 \right) \quad \eta_0\text{-}[\eta]\text{-c-Beziehung} \quad (60)$$

In Abbildung 27 ist die spezifische Viskosität η_{sp} verschiedener wäßriger HEC-Lösungen gegen den entsprechenden Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$ aufgetragen. Daraus wurde die in Gleichung 61 aufgeführte η_{sp} - $[\eta]$ -c-Beziehung bestimmt.

$$\eta_{sp} = 0,05 + c \cdot [\eta] + 1,6 (c \cdot [\eta])^2 + 0,205 \cdot 10^{-3} (c \cdot [\eta])^{5,56} \quad (61)$$

Daraus errechnet sich die η_0 - $[\eta]$ -c-Beziehung (Gleichung 62) zu:

$$\eta_0 = 9,35 \cdot 10^{-4} + 8,90 \cdot 10^{-4} c \cdot [\eta] + 1,42 \cdot 10^{-3} (c \cdot [\eta])^2 + 1,83 \cdot 10^{-4} (c \cdot [\eta])^{5,56} \quad (62)$$

Dabei wurde die Lösungsmittelviskosität der Literatur entnommen³ und die konstanten k_H , B_n und n wurden aus der graphischen Auftragung des betreffenden Abschnitts von Abbildung 27 ermittelt.

In Abbildung 28 ist der Bueche-Plot, also die Normierung der Nullviskosität über das Produkt aus Molmasse und Konzentration aufgetragen. Die HECs 1-4 liegen alle auf einer Gerade. Die Steigung der Nullviskosität stimmt aber nicht mit dem für konzentrierte

-
- 1 Clasen, C., Kulicke, W.-M.; *Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives*, Prog. Polym. Sci., 26, 1839-1919 (2001)
 - 2 Grigoresco, G., Kulicke, W.-M.; *Prediction of viscoelastic properties and shear-stability of Polymers in solution*, Advances in Polymer Science, 152, 1-45 (2000)
 - 3 Brandrup, J.(Ed.), Immergut, E. H.(Ed.), Grulke, E. A.(Ed.); *Polymer Handbook*, 4. Edition, Wiley Interscience Publication, New-York,

Polymerlösungen und Schmelzen experimentell ermittelten Wert überein. Dieser ist im Bereich kleiner Werte von $c \cdot M_w$ gleich eins und im Bereich großer Werte von $c \cdot M_w$ gleich 3,4. Im unteren Bereich ist die Steigung zu flach, da die freie Durchdringbarkeit der Polymerknäule nicht gegeben ist und sich dadurch weniger Verhakungen als unter θ -Bedingungen bilden können. Im oberen Bereich ist die Kurve zu steil, da die Polymerknäule mit zunehmender Konzentration schrumpfen bis sie θ -Dimensionen annehmen. Dies geht mit einer besseren Durchdringbarkeit der Polymerknäule und damit mit der zusätzlichen Ausbildung von Verhakungen zwischen Polymerketten einher.

Berechnet man nach Gleichung 58 den Wert a aus der Steigung des dritten Terms der η_{sp} - $[\eta]$ - c -Beziehung, der dem Exponenten aus der Mark-Houwink-Beziehung entspricht, erhält man Informationen über die Lösungskonformation des Polymers. Für wäßrige HEC-Lösungen erreicht a einen Wert von 0,61 und entspricht damit einer leicht aufgeweiteten Knäuelstruktur.

Die in Abbildung 27 dargestellten drei Ausgleichsgeraden repräsentieren jeweils einen Konzentrationsbereich. Während die Gerade bei kleinem Überlappungsparameter den Zustand der ideal verdünnten Partikellösung beschreibt, stellt die mittlere Ausgleichsgerade den Bereich der mäßig konzentrierten Partikellösung und die obere Ausgleichsgerade den Bereich der mäßig konzentrierten Netzwerklösung dar. Sie entsprechen jeweils einem Term in Gleichung 61, der den entsprechenden Konzentrationsbereich repräsentiert. Der Übergang zwischen dem Bereich der ideal verdünnten Partikellösung und der mäßig konzentrierten Partikellösung läßt sich hier über einen kritischen Überlappungsparameter beschreiben, bei dem der erste Term von Gleichung 61 gleich dem zweiten Term ist (Gleichung 63). Dieser kann als Schnittpunkt der unteren und mittleren Geraden aus Abbildung 27 entnommen werden.

$$c \cdot [\eta] = k_H (c \cdot [\eta])^2 \quad (63)$$

Für HECs liegt der kritische Überlappungsparameter bei:

$$c \cdot [\eta] = 0,75 \quad \text{daraus folgt:} \quad c^* = \frac{0,75}{[\eta]}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich aus der η_{sp} - $[\eta]$ - c -Beziehung kritische Konzentrationen bestimmen, die für die untersuchten Hydroxyethylcellulosen in Tabelle 9 dargestellt sind.

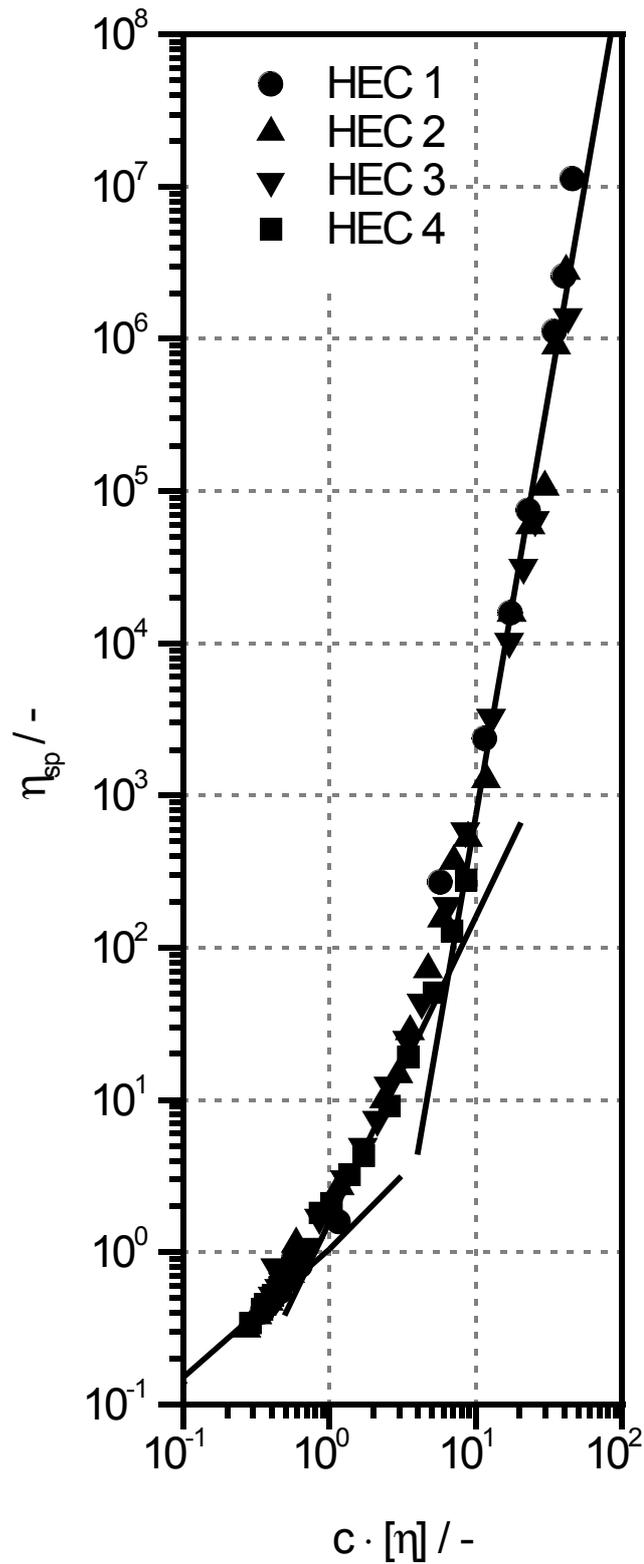


Abbildung 27

Spezifische Viskosität η_{sp} als Funktion des Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ für verschiedene wässrige HEC-Lösungen bei 298 K.

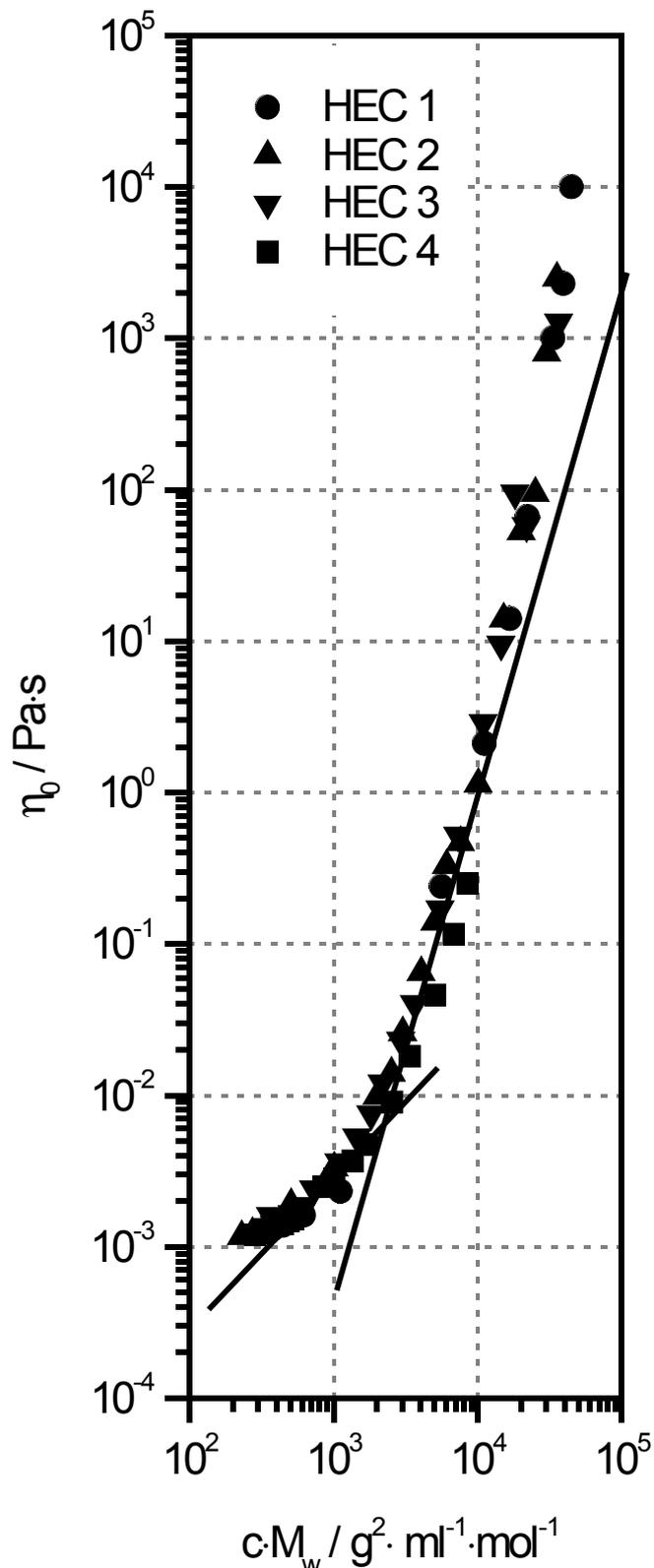


Abbildung 28

Bueche-Plot: Nullviskosität η_0 in Abhängigkeit von dem Produkt aus Konzentration und Molmasse $c \cdot M_w$ für wässrige Lösungen verschiedener HECs bei 298 K. Die Geraden geben die für konzentrierte Lösungen und Schmelzen gefundenen Steigungen von eins im Bereich kleiner $c \cdot M_w$ bzw. 3,4 im Bereich großer $c \cdot M_w$ wieder.

	HEC 1	HEC 2	HEC 3	HEC 4
$c^*_{SEB} / \cdot 10^{-4}$ g/ml	6,1	5,9	8,2	20,5
$c^*_{[\eta]} / \cdot 10^{-3}$ g/ml	2,0	2,0	2,7	6,8
$c^*_{LS} / \cdot 10^{-4}$ g/ml	2,2	2,2	1,9	1,1

Tabelle 9

Kritische Konzentrationen verschiedener HECs aus der Viskosimetrie $c^*_{[\eta]}$, der Lichtstreuung c^*_{LS} und der $\eta_{sp}-[\eta]$ -c-Beziehung c^*_{SEB} .

Die aus der $\eta_{sp}-[\eta]$ -c-Beziehung bestimmte kritische Konzentration c^*_{SEB} liegt damit zwischen der aus der Lichtstreuung und aus der Viskosimetrie bestimmten kritischen Konzentration.

Die Lichtstreuung und die Viskosimetrie bestimmen das Volumen des Einzelmoleküls in ideal verdünnter Lösung und bestimmen daraus die kritische Konzentration. Wie bereits oben erwähnt konnte von DeGennes¹ gezeigt werden, daß mit zunehmender Konzentration die Gyrationradien der Polymerknäule abnehmen und damit die Annahmen bei der Bestimmung der kritischen Konzentration aus der Viskosimetrie und Lichtstreuung nicht korrekt sind. Im Gegensatz dazu ermöglicht die Bestimmung der kritischen Konzentration aus der $\eta_{sp}-[\eta]$ -c-Beziehung eine Bestimmung unter realen Bedingungen.

5.4.2 $\lambda-[\eta]$ -c-Beziehung

Neben dem Ruhescherviskositätsbereich der durch die $\eta_{sp}-[\eta]$ -c-Beziehung beschrieben wird, liegt häufig ein schergeschwindigkeitsabhängiger Viskositätsbereich vor. Dazwischen liegt ein Übergangsbereich, der durch zwei Parameter beschrieben wird. Der erste Wert ist die kritische Schergeschwindigkeit, bei der ein Übergang von dem Newton'schen in den pseudoplastischen Bereich erfolgt. Dabei entspricht die kritische Schergeschwindigkeit dem Reziprokwert der längsten Relaxationszeit der Polymere in Lösung². Der zweite Wert b beschreibt die Breite des Übergangsbereiches und wird in einem späteren Kapitel beschrieben.

Erste Ansätze, die Abhängigkeit der Relaxationszeit einer ideal verdünnten Polymerlösung

- 1 Daoud, M., Coton, J. P., Farnoux, B., Jannink, G., Sarma, G., Benoit, M., Dupressix, R., Picot, C., DeGennes, P. G.; *Solutions of flexible polymers. Neutron experiments and interpretations*, *Macromolecules*, 6, 804 (1975)
- 2 Kulicke, W.-M.; *Aussagemöglichkeiten rheologischer Messungen zur Kettenbeweglichkeit von Makromolekülen*, *Makromol. Chem.* 180, 543 (1979)

von den molekularen Parametern zu beschreiben, erfolgten von Rouse und Ferry^{1,2,3}. Er beschrieb das Verhalten von Makromolekülen durch N-1 Bewegungsmoden, von denen jede eine charakteristische Relaxationszeit $\lambda_{R,p}$ besitzt (Gleichung 64). Die Zahl p ist eine Laufzahl, die Werte zwischen 1 und N-1 annehmen kann. Dabei gibt N die Anzahl der Atome des Polymers an. Die Relaxationszeit ist dann von der Temperatur (T), der Molmasse (M_w), der Konzentration (c) und der Differenz zwischen Nullviskosität η_0 und Lösungsmittelviskosität η_s abhängig. Von besonderem Interesse ist die längste Relaxationszeit λ_0 , die wie oben beschrieben mit der kritischen Schergeschwindigkeit korreliert werden kann.

$$\lambda_{R,p} = \frac{6}{\pi^2} \cdot \frac{(\eta_0 - \eta_s) M_w}{p^2 \cdot c \cdot R \cdot T} \quad p=1,2,\dots,(N-1) \quad (64)$$

Im Bereich der mäßig konzentrierten und der konzentrierten Lösungen liefert das Modell keine befriedigenden Ergebnisse. Die in konzentrierteren Lösungen auftretende Formierung eines Polymernetzwerkes führt zu einer Verschiebung der längsten Relaxationszeit, die aber mit Hilfe eines Shift-Faktors h mathematisch erfasst werden kann (Gleichung 65)⁴.

$$\lambda_0 = h \cdot \lambda \quad (65)$$

Dabei hängt die Veränderung der längsten Relaxationszeit in konzentrierten Polystyrol-Lösungen von der Anzahl der ausgebildeten Verhakungen ab, woraus gefolgert werden kann, daß die längste Relaxationszeit proportional zur 3,4-ten Potenz der gewichtsmittleren Molmasse ist (Gleichung 66). Dies kann unabhängig davon auch aus dem Reptation Konzept theoretisch vorhergesagt werden^{5,6}. Diese Ergebnisse gelten aber nur unter idealen Bedingungen, die insbesondere die freie Durchdringbarkeit der Polymerknäule voraussetzen.

$$\lambda_0 \in M_w^{3,4} \quad (66)$$

-
- 1 Rouse, P. E.; *A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymer*, J. Chem. Phys., 21, 1272-1280 (1953)
 - 2 Ferry, J. D.; *Viscoelastic Properties of Dilute Polymer Solutions*, Pure Appl. Chem., 50, 299-308 (1978)
 - 3 Grigorescu, G., Kulicke, W.-M.; *Prediction of Viscoelastic Properties and Shear Stability of Polymers in Solution*, Advances in Polymer Science, 152, 1-40 (2000)
 - 4 Ferry, J. D., Landel, R. F., Williams, M. L.; *Extension to the Rouse theory of viscoelastic properties to undiluted linear polymers*, J. Appl. Phys., 26, 359-362 (1955)
 - 5 Doi, M., Edwards, S. F.; *Dynamics of concentrated polymer Systems II: Molecular motion under flow*, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 74/II-3, 1802 (1978)
 - 6 Doi, M.; *Explanation for the 3.4-Power Law for Viscosity of Polymeric Liquids on the Basis of the Tube Model*, J. Polym. Sci, Poly. Phy. Ed. 21, 667-684 (1983)

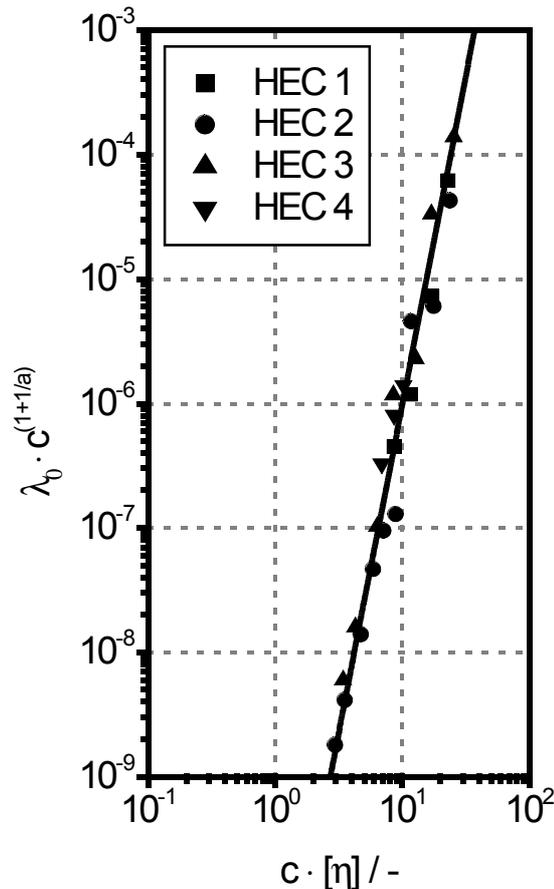


Abbildung 29

Graphische Auftragung zur Bestimmung λ - $[\eta]$ - c -Beziehung für wässrige HEC-Lösungen.

In mäßig konzentrierten Lösungen wird die Relaxationszeit nicht allein durch die Molmasse und Konzentration, sondern auch durch die thermodynamische Lösungsmittelgüte bestimmt. Der Shift Faktor h (Gleichung 67) ist eine Funktion der Molmasse M_w , der Konzentration c und der Lösungsmittelgüte, die über den Exponenten a der Mark-Houwink Beziehung in Gleichung 67 eingeht.

$$h = \frac{\text{const.} \cdot [\eta]}{M_w \cdot c^{1/(a-1)}} \quad (67)$$

Substituiert man in Gleichung 64 ($\eta_0 - \eta_s$) mit der η_0 - $[\eta]$ - c -Beziehung erhält man die λ - $[\eta]$ - c -Beziehung (Gleichung 68) mit der man die längste Relaxationszeit bei Kenntnis von Staudingerindex und Konzentration errechnen kann. In Abbildung 29 ist die Auftragung zur Bestimmung der λ - $[\eta]$ - c -Beziehung für HECs dargestellt.

$$\lambda_0 = K_\lambda \cdot c^{-(1+1/a)} \cdot \left(c \cdot [\eta]^2 + k_H \cdot (c \cdot [\eta])^3 + B_n \cdot (c \cdot [\eta])^{n+1} \right) \quad \lambda\text{-}[\eta]\text{-}c\text{-Beziehung} \quad (68)$$

Durch Auftragung von $\lambda_0 \cdot c^{(1+1/a)}$ gegen den Überlappungsparameter kann die Konstante K_λ bestimmt werden. Häufig kann aus der graphischen Darstellung aber nur der dritte Term von Gleichung 68 erfasst werden, da der nicht-Newton'sche Bereich für kleine Verdünnungen mit den gängigen Meßgeräten nicht zugänglich ist. Da die Konstanten a , n , B_n und k_H aus der Mark-Houwink- und η_0 - $[\eta]$ - c -Beziehung bekannt sind, kann die Konstante K_λ dennoch durch lineare Regression des dritten Terms bestimmt werden¹. Aus diesen Daten konnte folgende λ - $[\eta]$ - c -Beziehung für den oberen Bereich bestimmt werden (Gleichung 69):

$$\lambda \cdot c^{1+1/a} = 5,44 \cdot 10^{-12} \cdot (c \cdot [\eta])^{5,27} \quad \text{mit } a = 0,61 \quad (69)$$

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

Neben der Nullviskosität und dem Übergangsbereich wird die Steigung n im nicht-Newton'schen Bereich benötigt, um eine Fließkurve vollständig zu beschreiben. In Abbildung 30 sind die Fließkurvensteigungen für Hydroxyethylcellulosen als Funktion des Überlappungsparameters dargestellt. Der größte mathematisch mögliche Grenzwert für die

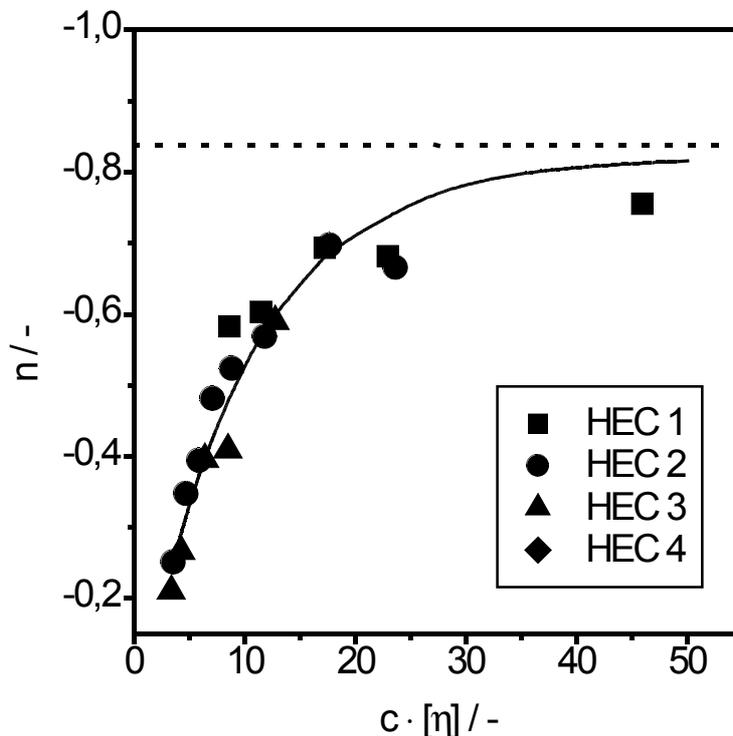


Abbildung 30

Fließkurvensteigung n verschiedener Hydroxyethylcellulosen HEC in Abhängigkeit vom Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$.

¹ Kulicke, W.-M.; Kniewske, R., Müller, R. J., Prescher, M., Kehler, H.; *Scherung und Degradation von Polymerlösungen*, Ang. Makromol. Chem. 142, 29 (1986)

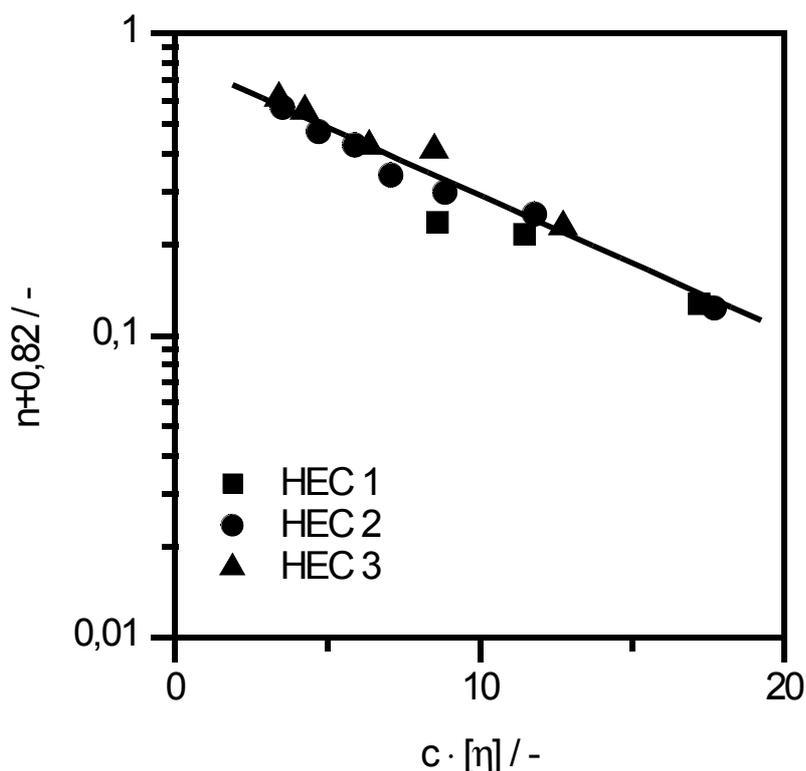


Abbildung 31

Auftragung der Fließkurvensteigung n gegen den Überlappungsparameter verschiedener wässriger HEC-Lösungen. Die ermittelte n - $[\eta]$ - c -Beziehung ist als Ausgleichsgerade in der Abbildung enthalten.

Steigung beträgt minus eins. Für konzentrierte Lösungen und Schmelzen findet man in Experimenten eine konstante Fließkurvensteigung im Bereich von maximal $-0,82$. Dieser Wert wurde von Graessley durch theoretische Untersuchungen von physikalischen Verhängungsnetzwerken, in der er einen maximalen Grenzwert von $-0,82$ errechnete bestätigt^{1,2}. In mäßig konzentrierten Lösungen werden diese Werte deutlich unterschritten und können nicht theoretisch vorhergesagt werden. Durch Aufstellung einer empirischen Struktur-Eigenschafts-Beziehung ist die Berechnung der Fließkurvensteigung dennoch möglich. Sie kann nach Gleichung 70 als Funktion des Überlappungsparameters dargestellt werden³. Die beiden unbekanntenen Konstanten k_{n1} und k_{n2} können, wie in Abbildung 31 dargestellt durch eine graphische Auftragung von $\log(n+0,82)$ gegen den Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$ nach Gleichung 71 ermittelt werden. Die Steigung entspricht

- 1 Graessley, W. W.; *Molecular entanglement theory of flow behaviour in amorphous polymers*, J. Chem. Phys., 43, 2696 (1965)
- 2 Graessley, W. W.; *Viscosity of entangling polydisperse polymers*, J. Chem. Phys., 47, 1942 (1967)
- 3 Kulicke, W.-M. Kniewske, R., Müller, R. J., Prescher, M., Kehler, H.; *Scherung und Degradation von Polymerlösungen*, Ang. Makromol. Chem. 142, 29 (1986)

der Konstante k_{n1} und der Achsenabschnitt dem dekadischen Logarithmus der Konstante k_{n2} .

$$n = -0,82 + k_{n1} \cdot 10^{k_{n2} \cdot c \cdot [\eta]} \quad \text{n-}[\eta]\text{-c-Beziehung} \quad (70)$$

$$\log(n + 0,82) = \log k_{n1} + k_{n2} \cdot c \cdot [\eta] \quad (71)$$

Die für Hydroxyethylcellulosen bestimmte n- $[\eta]$ -c-Beziehung ist in Gleichung 72 dargestellt:

$$n = -0,82 + 0,821 \cdot 10^{-0,0045 \cdot c \cdot [\eta]} \quad (72)$$

5.4.4 n- $[\eta]$ -c- $\dot{\gamma}$ -Beziehung

Die Einführung von reduzierten Variablen ermöglicht die Normierung von Fließkurven durch die Auftragung der reduzierten Viskosität $(\eta/\eta_0)^{-0,82/n}$ gegen die reduzierte

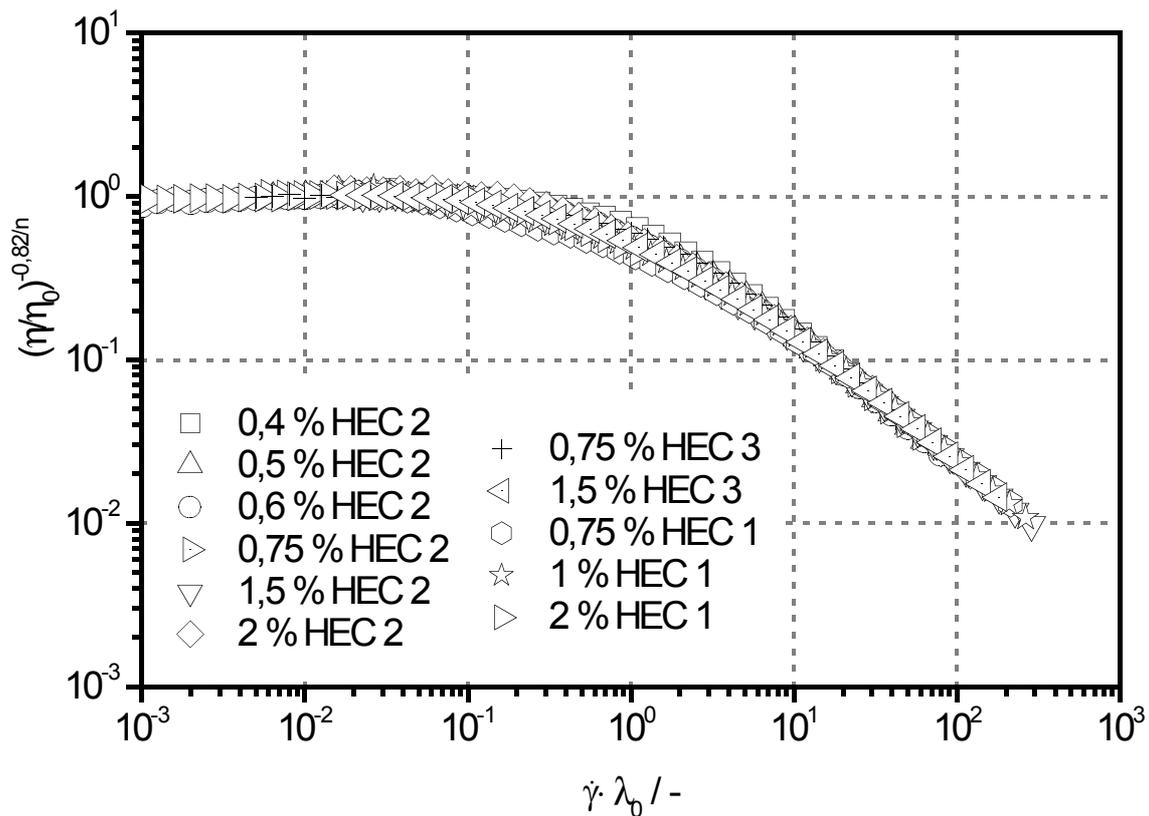


Abbildung 32

Normierung der Fließkurven wäßriger HECs nach Graessley. Es wird die reduzierte Viskosität $(\eta/\eta_0)^{-0,82/n}$ als Funktion der reduzierten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} \cdot \lambda_0$ aufgetragen.

Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} \cdot \lambda_0$. Wie in Abbildung 32 zu erkennen ist, liefert die Normierung sowohl im rein Newton'schen als auch im rein pseudoplastischen Fließbereich gute Ergebnisse. Eine deutliche Abweichung tritt allerdings im Übergangsbereich nahe einer reduzierten Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} \cdot \lambda_0$ gleich eins auf. Die Breite des Übergangs zwischen Newton'schen und nicht Newton'schen Bereich hängt von der Polydispersität der Probe ab und kann mit der durchgeführten Normierung nicht erfasst werden. Um diesen Bereich mathematisch zu beschreiben kann unter anderem das modifizierte Carreau-Modell (Gleichung 73) herangezogen werden¹:

$$\eta = \eta_0 \cdot \left[1 + (\dot{\gamma} \cdot \lambda_0)^b \right]^{\frac{n}{b}} \quad \text{Carreau-Modell} \quad (73)$$

	b(minimal)- b(maximal)	b (Mittelwert)
HEC 1	0,59-0,80	0,7
HEC 2	0,67-1,03	0,86
HEC 3	0,74-1,05	0,87
HEC 4	0,99-1,02	1,02
HECs	Mittelwert =	0,86

Tabelle 10

Es sind die b-Werte der untersuchten HECs angegeben, die die Breite des Überganges von Newton'schem zu nicht Newton'schem Fließverhalten beschreiben.

Dieses erfaßt neben den kritischen Parametern Fließkurvensteigung n , längster Relaxationszeit λ_0 und der Ruhescherviskosität η_0 zusätzlich die Breite des Übergangsbereiches über den Parameter b . In Tabelle 10 sind die Übergangsparameter der verschiedenen HECs dargestellt.

Da die Abweichungen in den Werten von b aber in der Regel gering sind, wird häufig nur ein Mittelwert angegeben. Mit Hilfe des modifizierten Carreau-Modells ist dann eine vollständige Beschreibung der Viskositätsfunktion möglich. Dabei werden die kritischen Parameter Ruhescherviskosität, Fließkurvensteigung und längste Relaxationszeit aus der η_0 - $[\eta]$ -c-Beziehung, der n - $[\eta]$ -c-Beziehung und der λ - $[\eta]$ -c-Beziehung ermittelt. In Tabelle 11 sind die ermittelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wäßriger HEC-Lösungen noch einmal zusammengefasst.

¹ Gahleitner, M., Sobczak, M.; Modifiziertes Carreau-Modell, *Kunststoffe*, 81, 651 (1991)

η_0 - $[\eta]$ -c-Beziehung

$$\eta_0 = 9,35 \cdot 10^{-4} + 8,90 \cdot 10^{-4} c \cdot [\eta] + 1,42 \cdot 10^{-3} (c \cdot [\eta])^2 + 1,83 \cdot 10^{-4} (c \cdot [\eta])^{5,56}$$

λ - $[\eta]$ -c-Beziehung

$$\lambda \cdot c^{1+1/a} = 5,44 \cdot 10^{-12} \cdot (c \cdot [\eta])^{5,27} \quad \text{mit } a = 0,61$$

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

$$n = -0,82 + 0,821 \cdot 10^{-0,0045 \cdot c \cdot [\eta]}$$

η - $[\eta]$ -c-Beziehung

$$\eta = \left[9,35 \cdot 10^{-4} + 8,90 \cdot 10^{-4} c \cdot [\eta] + 1,42 \cdot 10^{-3} (c \cdot [\eta])^2 + 1,83 \cdot 10^{-4} (c \cdot [\eta])^{5,56} \right] \cdot \left[1 + \left(5,44 \cdot 10^{-12} \cdot c^{2,63} \cdot [\eta]^{5,27} \right)^{0,86} \right]^{\frac{-0,82 + 0,821 \cdot 10^{-0,0045 \cdot c \cdot [\eta]}}{0,86}}$$

Tabelle 11

Übersicht der ermittelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wäßriger HEC-Lösungen.

5.5 Vergleich von HEC und hmHEC-Lösungen über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Im vorhergehenden Kapitel wurden die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für HECs ermittelt. Um den Einfluß der hydrophoben Alkylsubstitution zu beschreiben, sollen die Daten der hmHECs mit den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der HECs verglichen werden. Diese ermöglichen den übersichtlichen Vergleich großer Datenmengen in Bezug auf die Ruhescherviskosität, die Fließkurvensteigung und die kritische Schergeschwindigkeit. In Abbildung 33 ist die spezifische Viskosität hydrophob modifizierter Hydroxyethylcellulosen gegen den Überlappungsparameter aufgetragen. Im Bereich kleiner Überlappungsparameter, in denen die Daten aus der Viskosimetrie stammen, sind die Werte von HECs und hmHECs vergleichbar. Die Polymere liegen in der Lösung als isolierte Moleküle vor, dementsprechend kann sich kein Netzwerk der hydrophoben Alkylketten ausbilden. Oberhalb eines Überlappungsparameters von 1 sind die spezifischen Viskositäten von hmHECs größer als die der HECs. Zusätzlich zu den Verschlaufungen und Verhakungen bilden sich intramolekulare Mizellen aus, die einen Beitrag zur Viskosität leisten. Im Bereich der hohen Überlappungsparameter $c \cdot [\eta] > 10$ wird die Differenz der spezifischen Viskositäten wieder geringer. Hier ist der absolute Betrag der Viskosität so hoch, daß der zusätzliche Beitrag durch die hydrophoben Alkylketten gering ist und nur noch zu einer kleinen Viskositätserhöhung führt. Die Werte der hmHECs streuen deutlich stärker als die der HECs.

Die Steigung der Fließkurve n ist in Abbildung 34 in Abhängigkeit vom Überlappungsparameter dargestellt. Die Fließkurven der hmHECs verlaufen dabei im pseudoplastischen Bereich deutlich steiler als die der HECs. Insbesondere bei Überlappungsparametern von $c \cdot [\eta] = 10$ weichen die Fließkurvensteigungen deutlich von der für HECs aufgestellten Ausgleichsgerade ab. Die Ursache liegt darin, daß die hydrophoben Wechselwirkungen der hmHECs leichter durch Scherkräfte gelöst werden können als Verhakungen. Somit resultiert eine stärkere Abnahme der Viskosität im Scherfeld als bei nicht modifizierten Polymeren. Die Werte der Fließkurvensteigung streuen stark. In der in Abbildung 35 dargestellten logarithmischen Auftragung der Summe aus Fließkurvensteigung und 0,82 gegen den Überlappungsparameter wird ersichtlich, daß es unmöglich ist, eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung für die Fließkurvensteigung

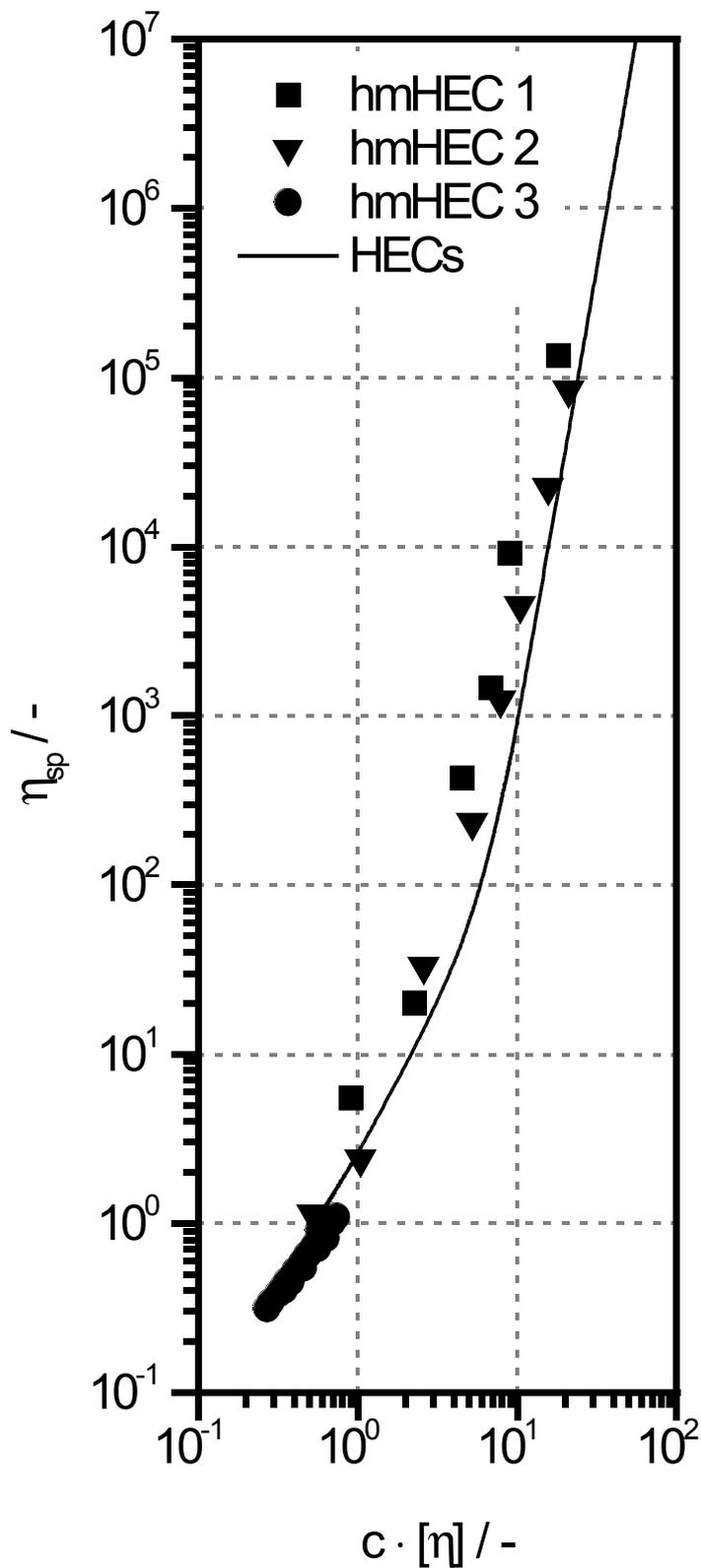


Abbildung 33

Auftragung der spezifischen Viskosität η_{sp} der hmHECs gegen den Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf der η_{sp} - $[\eta]$ - c -Beziehung der HECs.

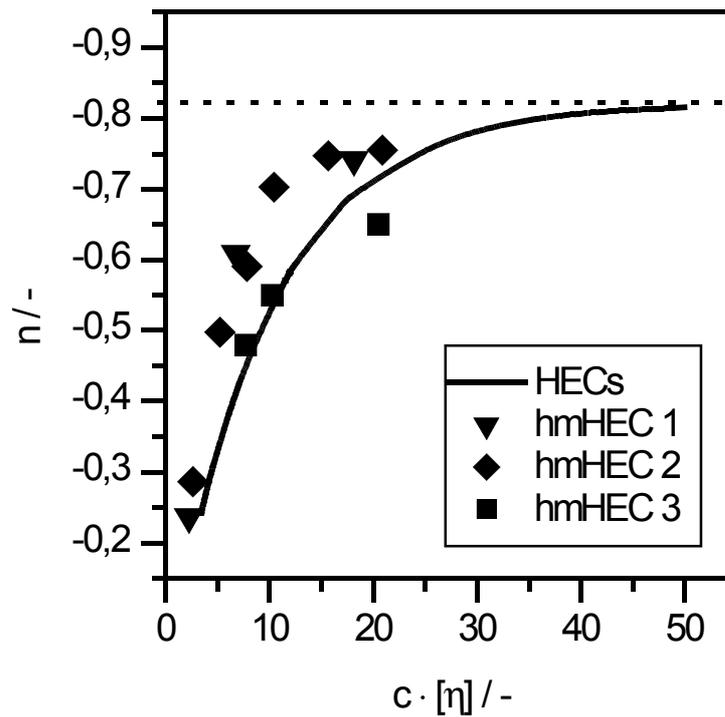


Abbildung 34

Auftragung der Fließkurvensteigung n gegen den Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$ für verschiedene hmHECs. Die durchgezogene Linie entspricht dem Verlauf der HEC n - $[\eta]$ - c -Beziehung.

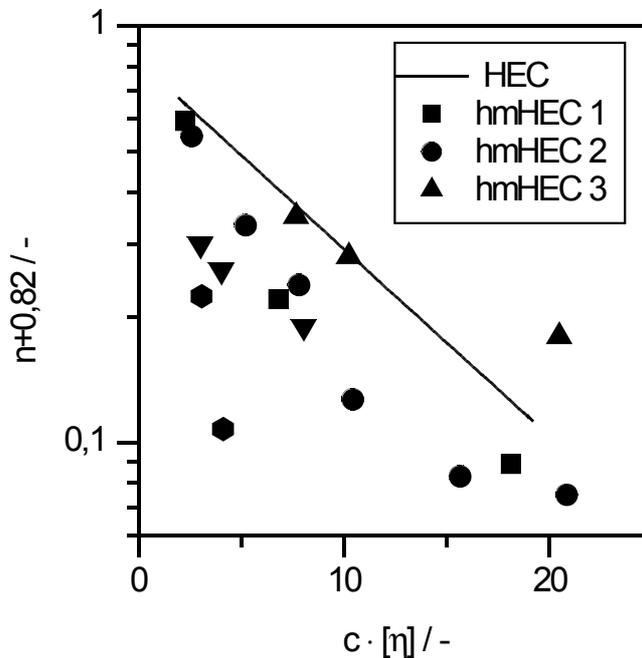


Abbildung 35

Auftragung der Summe aus Fließkurvensteigung n und 0,82 gegen den Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$ zur Erstellung einer n - $[\eta]$ - c -Beziehung. Die durchgezogene Linie entspricht dem Verlauf der n - $[\eta]$ - c -Beziehung der HECs.

aufzustellen. Die starken Abweichungen der Werte werden vermutlich von den hydrophoben Resten verursacht. Schon geringe Unterschiede im Substitutionsgrad führen zu großen Unterschieden der Fließkurvensteigung.

In Abbildung 36 ist die Auftragung zur Ermittlung der λ - $[\eta]$ - c -Beziehung dargestellt. Die für die hmHECs ermittelten Werte liegen dabei genau auf der für die HECs ermittelten Regressionsgerade.

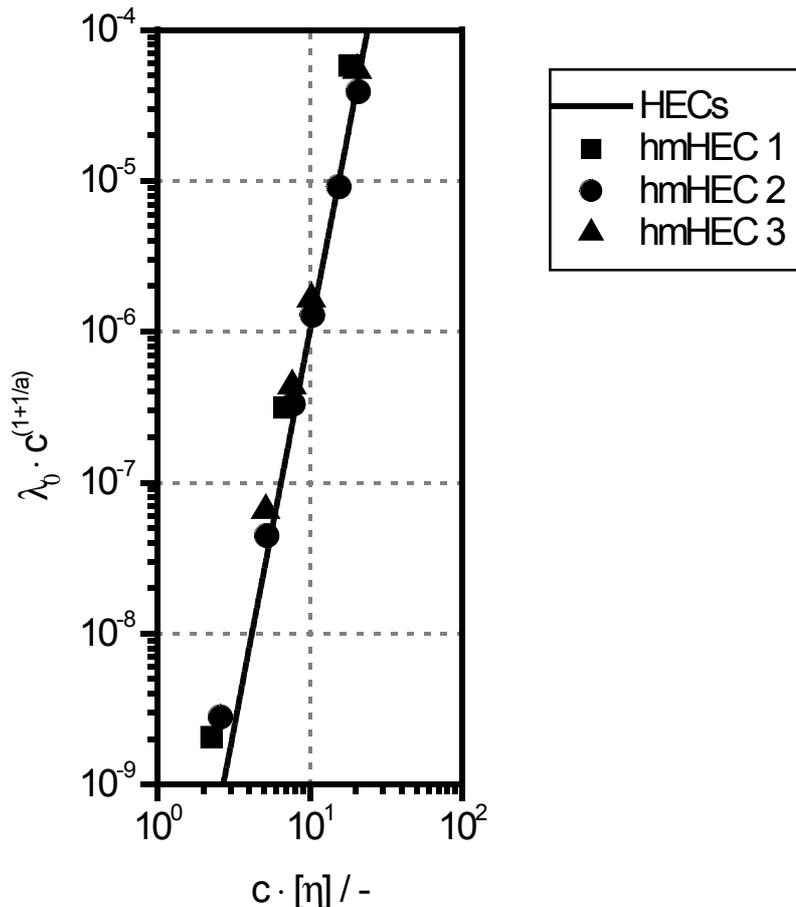


Abbildung 36

Auftragung zur Normierung der längsten Relaxationszeit. Die durchgezogene Linie entspricht der λ - $[\eta]$ - c -Beziehung der HECs.

Der Vergleich der Nullviskositäten und der Fließkurvensteigung hat ergeben, daß bei diesen Parametern keine Übereinstimmungen vorliegen. Dennoch lassen sich die längsten Relaxationszeiten von HECs und hmHECs miteinander korrelieren. Die assoziativen Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten besitzen folglich eine geringere Relaxationszeit, als die durch Verhakungen und Entschlaufungen der Polymerketten hervorgerufenen Prozesse. Da HECs und hmHECs dasselbe Backbone besitzen, sind die Relaxationszeiten beider Polymere vergleichbar und lassen sich mit derselben Struktur-

Eigenschafts-Beziehung beschreiben.

Die hydrophoben Alkylketten verursachen also einen zusätzlichen Beitrag zur Lösungviskosität, der sich in einer höheren Nullviskosität zeigt. Die hydrophoben Wechselwirkungen sind aber im Scherfeld leichter zerstörbar als Verhakungen zwischen Polymermolekülen. Dadurch ergibt sich eine stärkere Abnahme der Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit. Die Relaxationsprozesse der hydrophoben Wechselwirkungen spielen keine Rolle bei der Ermittlung der längsten Relaxationszeit, was sich in einer unveränderten kritischen Schergeschwindigkeit widerspiegelt.

5.6 Wechselwirkungen mit Tensiden

Polymere und Tenside können vielfältige Wechselwirkungen miteinander eingehen^{1,2}. Diese werden durch den Charakter des eingesetzten Polymers und Tensides bestimmt. Es ist entscheidend ob ein inertes Polymer, ein Polyelektrolyt oder ein assoziatives Polymer bzw. ein nichtionisches, ionisches oder zwitterionisches Tensid verwendet wird. Eine ausführliche Zusammenfassung der auftretenden Wechselwirkungen wurde von Hoffman erstellt³.

Neutrale Polymere, wie z. B. Polyvinylpyrrolidon gehen Wechselwirkungen mit Tensiden ein, wenn sie über hydrophile und hydrophobe Bereiche entlang ihrer Kette besitzen und über eine ausreichende Flexibilität verfügen, sich an Tensidmizellen anzulagern. Mit anionischen Tensiden wird eine Viskositätszunahme beobachtet, deren Wert von der Polymerkonzentration und der Kettenlänge des Tensides bestimmt wird. Wechselwirkungen mit kationischen Tensiden sind in der Regel schwächer und fehlen für nichtionische Tenside ganz. Polyelektrolyte sind aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte sehr hydrophil und daher nicht oberflächenaktiv. Dennoch können über entgegengesetzte Ladungszentren Wechselwirkungen entstehen.

Hydrophob modifizierte Polymere besitzen Alkylsubstituenten, die sowohl mit ionischen als auch mit nichtionischen Tensiden wechselwirken. Aufgrund ihrer Struktur sind die Kräfte dabei größer als bei nichtmodifizierten Polymeren. Dies spiegelt sich unter anderem in der Nullviskosität, die bei Tensidzugabe das zehnfache des Wertes der tensidfreien Lösung erreichen kann. Die Verdickungseigenschaften von herkömmlichen Polymeren beruhen auf Verschlaufungen und Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Polymermolekülen. Im Gegensatz dazu haben Assoziativverdicker zusätzlich systemverdickende Eigenschaften. Darunter versteht man die Wechselwirkungen der Alkylsubstituenten mit anderen hydrophoben Substituenten bzw. Partikeln, wie es in Abbildung 37 dargestellt ist^{4,5}. Die Assoziativverdicker bilden in der Lösung ein dreidimensionales Netzwerk aus, deren Knotenpunkte Mizellen, Pigmente und Partikel

-
- 1 Goddard, E. D.; *Polymer-Surfactant Interaction Part II Polymer and Surfactant of Opposite Charge*, Colloids and Surfaces, 19, 301-329 (1986)
 - 2 Goddard, E. D.; *Polymer-Surfactant Interaction Part I Uncharged Water-soluble Polymers and charged surfactants*, Colloids and Surfaces, 19, 255-300 (1986)
 - 3 Hoffmann, H.; Polymere und Tenside, Tenside Surf. Det., 32(6), 462-469 (1995)
 - 4 Bieleman, J.; Lackadditive, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1998)
 - 5 Glass, J. E.; A Perspective on the History of and Current Research in Surfactant-Modified, Water-Soluble Polymers, Journal of Coatings Technology, 73, 79-98 (2001)

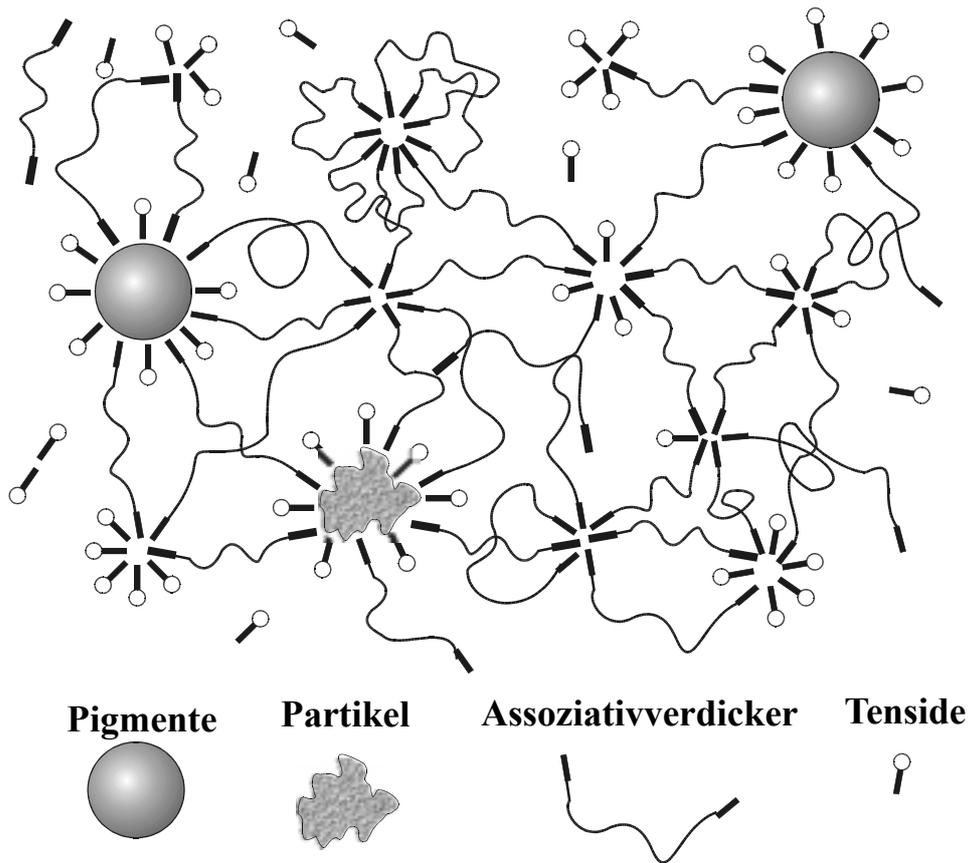


Abbildung 37

Schematische Darstellung der systemverdickenden Eigenschaften von Assoziativverdickern. Neben den wasserphasenverdickenden Eigenschaften bilden Assoziativverdicker über die hydrophoben Alkylsubstituenten ein dreidimensionales Netzwerk in der Lösung aus. Als Knotenpunkte können Partikel, Pigmente und Polymer-Tensid-Mischmizellen dienen.

sein können. Dieses Netzwerk leistet einen signifikanten Beitrag zur Viskositätselastizität. In dieser Arbeit werden die systemverdickenden Eigenschaften durch Untersuchungen in Gegenwart von Tensiden beschrieben. Diese besitzen den Vorteil, daß reproduzierbare Lösungseigenschaften erzeugt werden können und es möglich ist, optisch klare Lösungen zu erzeugen, die für die rheo-optischen Untersuchungen unabdingbar sind. Das Haupteinsatzgebiet von assoziativ verdickenden Polymeren sind wasserbasierende Farben, in denen Pigmente, Partikel und Tenside vorhanden sind. In anderen Anwendungsgebieten, wie z. B. Haarfestiger sind häufig Tenside zugegen. Daher ist die Untersuchung der Wechselwirkungen von assoziativ verdickenden Systemen mit Tensiden besonders interessant.

In Abbildung 38 ist die Ruhescherviskosität von hmHEC 1 in Abhängigkeit von der SDS-Zugabe dargestellt. Bei einer Polymerkonzentration von 1% nimmt die Nullviskosität mit steigender Tensidkonzentration ab, geht durch ein Minimum und steigt wieder an. Ein

Maximum wird bei einer Tensidkonzentration von 9 mmol erreicht. Dies entspricht in etwa der kritischen Mizellenkonzentration von 8,3 mmol/l¹. Mit weiterer Tensidzugabe fällt die Nullviskosität wieder ab.

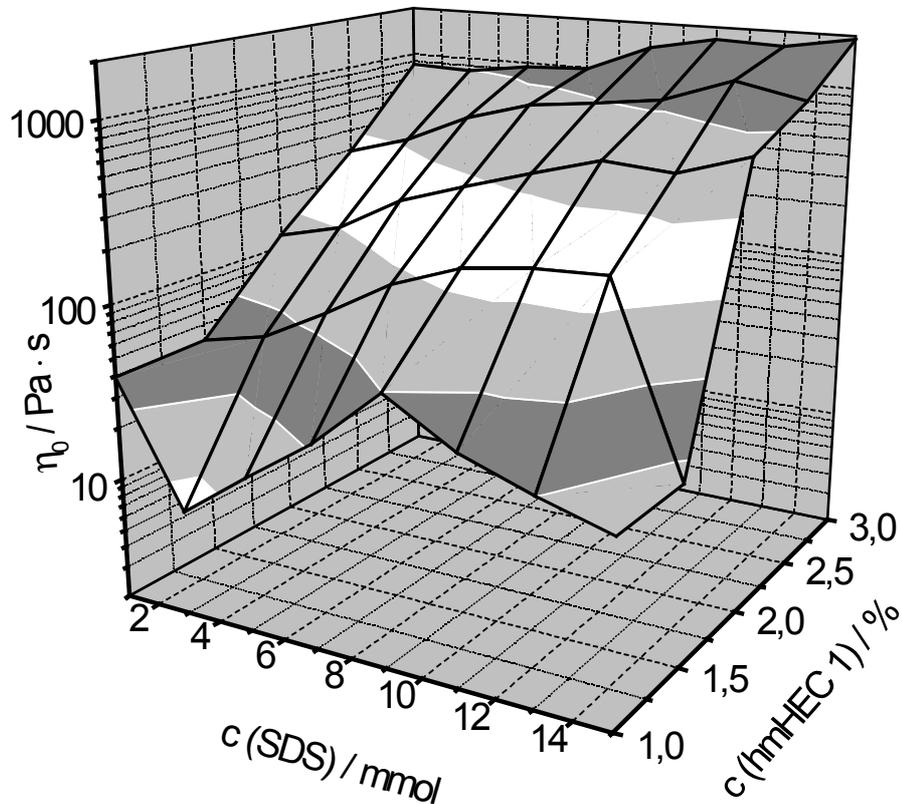


Abbildung 38
Nullviskositäten von hmHEC 1 in Abhängigkeit der SDS-Konzentration.

Bei der 1,5%-igen Lösung ist das Maximum der Nullviskosität zu höheren Tensidkonzentrationen hin verschoben und das Minimum bei sehr kleinen Tensidzugaben kann nicht beobachtet werden. Mit weiter steigender Polymerkonzentration bleibt der Verlauf der Kurve konstant, das Maximum verschiebt sich aber weiter zu steigenden Polymerkonzentrationen. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden Versuche bis zu einer Tensidkonzentration von 15 mmol durchgeführt, was in etwa dem zweifachen der kritischen Mizellenkonzentration entspricht. Dabei konnte das Maximum für die oberen Polymerkonzentrationen nicht erfasst werden. Dennoch konnte gezeigt werden, daß sich das Maximum der Viskositätsergiebigkeit mit steigender Polymerkonzentration zu höheren

¹ Zugenmaier, P., Aust, N.; *Rheological investigations on the interaction of cellulose derivatives with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution*, Makromol. Chem. Rapid Commun., 11, 95 (1990)

Tensidkonzentration hin verschiebt. An einer 2,5 %-igen HPMC-Lösung konnte bereits gezeigt werden, daß die Viskosität erst bei dem 50-fachen der kritischen Mizellenkonzentration ein Maximum erreicht.

η_0 / Pa·s	SDS-Konzentration / cmc*				
	0	0,5	1	1,5	2
Polymer					
hmHEC 1	0,38	0,32	1,1	0,19	0,03
hmHEC 2	0,21	0,13	0,48	0,12	0,03
hmHEC 3	n.b.	0,08	0,04	0,04	0,03
HEC 1	0,13	0,13	0,15	0,12	0,08
HEC 2	0,13	0,15	0,17	0,11	0,07
HEC 3	0,05	0,04	0,05	0,03	0,02

Tabelle 12

Nullviskositäten 0,5 %-iger Polymerlösungen in Abhängigkeit der in Einheiten der kritischen Mizellenkonzentration (cmc*) angegebenen Tensidkonzentration. (n.b. = nicht bestimmbar)

In Tabelle 12 sind die Nullviskositäten 0,5 %-iger Lösungen verschiedener HECs und hmHECs in Gegenwart von SDS dargestellt. Die Ruhescherviskosität der hmHECs nimmt bei SDS Zugabe erst zu, geht durch ein Maximum und sinkt dann unter den Wert der tensidfreien Lösung ab. Dabei ist dieses Verhalten umso ausgeprägter, je größer der DS des Alkylsubstituenten ist.

Die Ruhescherviskosität von HEC 2 verändert sich mit der SDS Konzentration. Sie durchläuft ein Maximum bei einer SDS-Konzentration von einer kritischen Mizellenkonzentration. In Gegenwart eines SDS-Überschusses nimmt die Nullviskosität ab und fällt bei 2 cmc* unter die der tensidfreien Lösung. Ursache dafür sind assoziative Wechselwirkungen der Seitenketten von HEC 2. Obwohl die Substituentenlänge der Hydroxyethylsubstitution gering ist, kann es durch Mehrfachsubstitution zur Ausbildung längerer, zu assoziativen Wechselwirkungen befähigten Hydroxyethylketten kommen. Im vorliegenden Fall ist der MS der HECs mit 3 relativ gering. Für hmHECs konnte bereits gezeigt werden, daß assoziative Wechselwirkungen von Alkylsubstituenten erst bei einer minimalen Substituentenlänge von acht Kohlenstoffatomen auftreten. Aufgrund des Sauerstoffatoms besitzen die Substituenten einen polareren Charakter und bilden damit geringere hydrophobe Wechselwirkungen als die Alkylsubstituenten der hmHECs aus. Dementsprechend bilden sich bei HECs durch Mehrfachsubstitution Ketten mit mindestens drei Hydroxyethyleinheiten aus. Aufgrund der starken Wechselwirkungen, die zu einer

Verdopplung der Ruhescherviskosität führt, läßt sich vermuten, daß weitaus längere Substituenten gebildet werden.

η_0 / Pa·s	SDS-Konzentration / cmc*				
Polymer	0	0,5	1	1,5	2
hmHEC 1	8	9,5	28	35	19,5
hmHEC 2	3,8	6	14	37	12,3
hmHEC 3	n.b.	1,8	70	n.b.	n.b.
HEC 1	2,1	2,4	2,9	3,6	3,2
HEC 2	2,4	3,6	3,7	4,4	3,3
HEC 3	0,5	0,5	0,7	0,7	0,6

Tabelle 13

Nullviskositäten 1 %-iger Polymerlösungen in Abhängigkeit der in Einheiten der kritischen Mizellenkonzentration (cmc) angegebenen SDS-Konzentration. (n.b. = nicht bestimmbar)*

In Tabelle 13 sind die Nullviskositäten 1%-iger Polymerlösungen in Abhängigkeit der Tensidkonzentration angegeben. Die Viskosität geht bei steigender Tensidzugabe wiederum durch ein Maximum. Bei hmHEC 2 kommt es zu einer verzehnfachung der Ruhescherviskosität gegenüber der tensidfreien Lösung. In Gegenwart eines SDS-Überschusses sinkt die Viskosität aber nicht mehr unter die der tensidfreien Lösung.

Ein Vergleich von hmHEC 2 und HEC 1 ist besonders interessant, da beide die gleiche Molmasse und den gleichen DS in Bezug auf den Hydroxyethylsubstituenten haben, sich also hmHEC 2 nur durch den hydrophoben Alkylsubstituenten von HEC 1 unterscheidet. Bei einer Konzentration von 0,5 % haben beide Polymere eine vergleichbare Nullviskosität, die der HEC liegt sogar leicht über der der hmHEC. Bei Zugabe von einer kritischen Mizellenkonzentration verdoppelt sich die Nullviskosität der hmHEC-Lösung, während die der HEC leicht abnimmt. Liegt SDS im Überschuss vor, nehmen sowohl die Ruhescherviskosität von hmHEC 2 als auch die von HEC 1 ab. Dabei liegt die Viskosität von hmHEC 2 mit 0,03 Pa·s um mehr als den Faktor sechs unter der der tensidfreien Lösung. Die Viskositätsergiebigkeit von HEC 1 nimmt ebenso mit der Tensidkonzentration ab, liegt mit 0,08 Pa·s aber um mehr als den Faktor zwei über der hmHEC 2 Lösung.

Erst bei einer Polymerkonzentration von einem Prozent treten die Unterschiede deutlich hervor. Die Nullviskosität der tensidfreien hmHEC 2 Lösung ist um den Faktor zwei höher

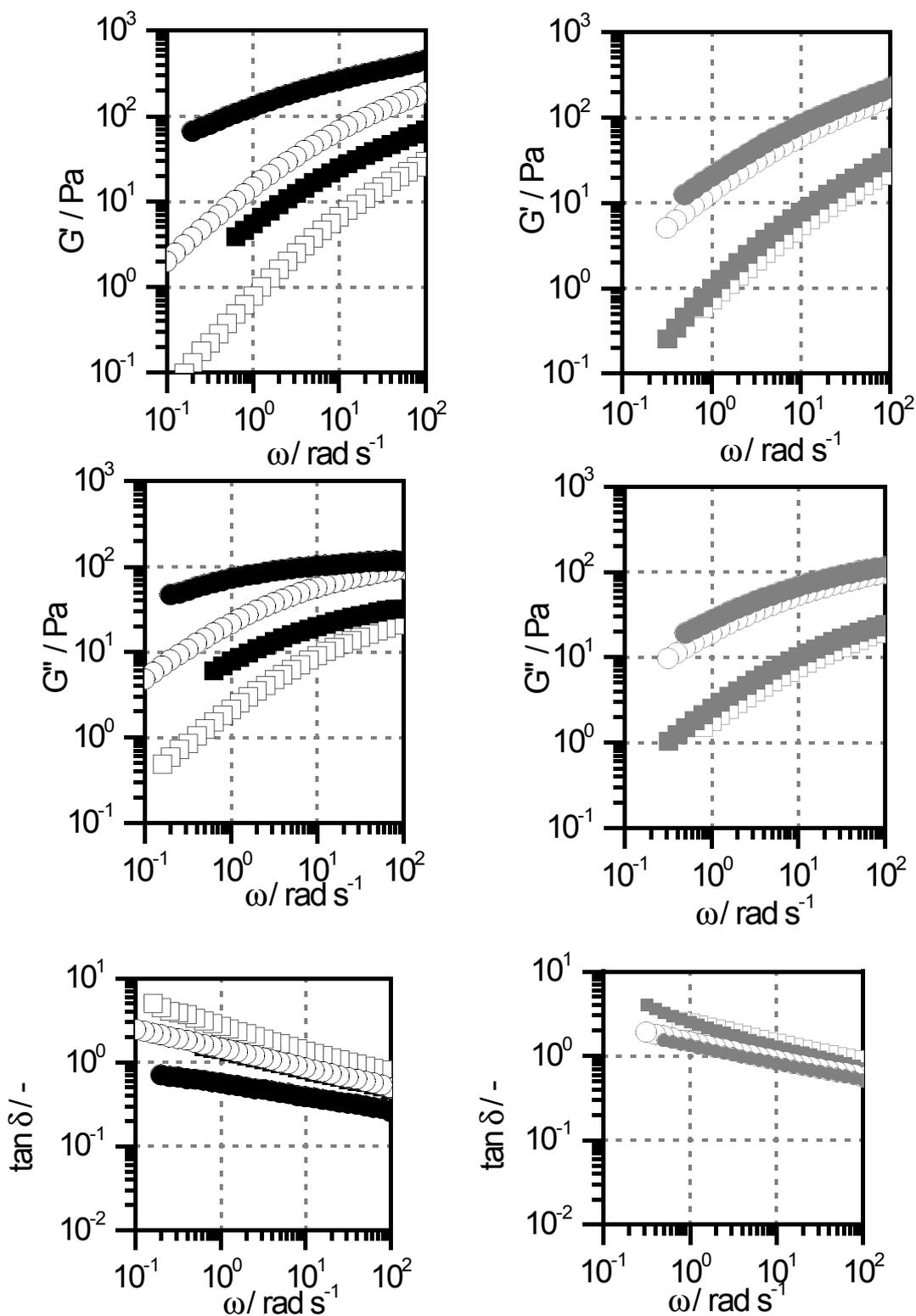
als die der HEC 1-Lösung. In Gegenwart von 1,5 cmc* SDS liegt die Viskosität der hmHEC 2 Lösung sogar um den Faktor zehn über der HEC 1. Bei einem Überschuss von Tensid nimmt die Viskosität von hmHEC 2 zwar stärker ab als die von HEC 1, ist aber bei 2 cmc * immer noch viermal so groß wie die von HEC 1.

In Abbildung 3 sind die Ergebnisse der Oszillationsmessungen von HEC 1 und hmHEC 2 mit und ohne Tensidzusatz dargestellt. Der Speichermodul G' der 1- und 2%-igen HEC 1 Lösung nimmt bei SDS Zugabe minimal zu. Hingegen nimmt der Speichermodul G' der 1 %-igen hmHEC 2 Lösung bei niedrigen Frequenzen den fünffachen und der der 2 %-igen Lösung sogar den zehnfachen Wert der tensidfreien Lösung an.

Der Verlustmodul G'' der HEC Lösungen bleibt ähnlich wie der Speichermodul G' konstant. Bei Tensidzugabe nimmt der Verlustmodul G'' der hmHEC-Lösung bei niedrigen Frequenzen zu. Die Steigung der Auftragung des Verlustmoduls G'' gegen die Frequenz sinkt aber. Dadurch sind der Verlustmodul der tensidhaltigen und tensidfreien Lösungen bei hohen Frequenzen fast identisch.

Aus dem Verlustfaktor $\tan \delta$, dem Verhältnis von Verlust- und Speichermodul, kann man entnehmen, ob bei Tensidzugabe mehr Energie viskos dissipiert oder elastisch gespeichert wird. Mit zunehmender Konzentration sinkt der Wert von $\tan \delta$, die elastischen Eigenschaften der HEC- und hmHEC-Lösung steigen. Bemerkenswert ist dabei, daß die Werte der tensidfreien Lösung für HEC und hmHEC vergleichbare Werte ergeben. Hingegen nimmt $\tan \delta$ für die SDS-haltigen hmHEC Lösungen deutlich ab, und zeigt damit eine überproportionale Zunahme der elastischen Eigenschaften an. Die tensidhaltigen HEC Lösungen haben ein nahezu unverändertes Verhältnis von Verlust- und Speichermodul.

Wie bereits gezeigt werden konnte, erhöht die Zugabe von Tensiden bei hmHECs die Ruhescherviskosität. Das Maximum der Viskositätsergiebigkeit verschiebt sich dabei mit zunehmender Polymerkonzentration zu höheren Tensidkonzentrationen. Anhand von Oszillationsmessungen konnte gezeigt werden, daß die Viskositätserhöhung in erster Linie auf eine Zunahme der elastischen Eigenschaften zurückzuführen ist.



□	1 % hmHEC 2, 0 cmc* SDS	□	1 % HEC 1, 0 cmc* SDS
■	1 % hmHEC 2, 1,5 cmc* SDS	■	1 % HEC 1, 1,5 cmc* SDS
○	2 % hmHEC 2, 0 cmc* SDS	○	2 % HEC 1, 0 cmc* SDS
●	2 % hmHEC 2, 1,5 cmc* SDS	●	2 % HEC 1, 1,5 cmc* SDS

Abbildung 39

Oszillationsmessung von HEC 1 und hmHEC 2 mit und ohne Tensidzusatz. Es sind der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und das Verhältnis aus Verlust und Speichermodul $\tan \delta$ gegen die Kreisfrequenz aufgetragen. Während sich die elastischen und viskosen Eigenschaften der HEC-Lösung kaum verändern, steigen die elastischen Eigenschaften der hmHEC 2-Lösung bei Tensidzusatz.

In Tabelle 14 sind die Schnittpunkte von Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von Polymer und Tensidkonzentration aufgetragen. Sowohl bei HEC 1 als auch bei hmHEC 2 nimmt die Frequenz des Schnittpunktes mit steigender Konzentration ab und verschiebt

c (Polymer) / %	c(SDS) / cmc	Polymer	
		G'/G''-Schnittpunkt (hmHEC 2) / rad s ⁻¹	G'/G''-Schnittpunkt (HEC 1) / rad s ⁻¹
1	0	32	47
1	1,5	4,2	29,3
2	0	5	6
2	1,5	<0,2	3,7

Tabelle 14

Schnittpunkt von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') für tensidhaltige und tensidfreie HEC 1 und hmHEC 2 Lösungen.

sich damit zu kürzeren Relaxationszeiten. Diese Einschränkung der Beweglichkeit wird durch eine Zunahme der Verhakungsanzahl hervorgerufen. Bei SDS-Zugabe verschiebt sich der Schnittpunkt der untersuchten HEC Lösungen nur wenig, wohingegen er bei den hmHEC-Lösungen stark abnimmt. Die Beweglichkeit von hmHEC 2 wird also durch einen Anstieg der Verhakungspunkte stark eingeschränkt. Als Verknüpfungspunkte kommen durch hydrophobe Wechselwirkungen der Seitenketten gebildete Mizellen und Verhakungen der Polymerkette in Frage. Durch Tensidzugabe werden die hydrophoben Kräfte verstärkt, was die Zunahme der Anzahl der Wechselwirkungen und damit der Anzahl der Polymer-Tensid-Mischmizellen nahelegt. Es ist möglich, daß sich erst bei Tensidzugabe ein dreidimensionales Netzwerk in der Lösung ausbildet. Hingegen würde eine reine Verstärkung der Kräfte bestehenden Polymer-Tensid-Mizellen nicht zu einer Beschränkung der Bewegungsfreiheit führen und ist damit als Ursache für die Abnahme des Schnittpunktes von G' und G'' auszuschließen.

Bisher wurde in diesem Kapitel der Einfluss von SDS auf die Ruhescherviskosität und auf

das Verhältnis der elastischen und viskosen Eigenschaften diskutiert. Im folgenden soll der Einfluß von SDS auf die Lösungseigenschaften unter Scherbeanspruchung betrachtet werden. In Abbildung 40 sind die Fließkurven 0,4%-iger Lösungen der drei untersuchten hydrophob modifizierten Polymere in Gegenwart von 2 cmc* SDS bei 10 °C dargestellt.

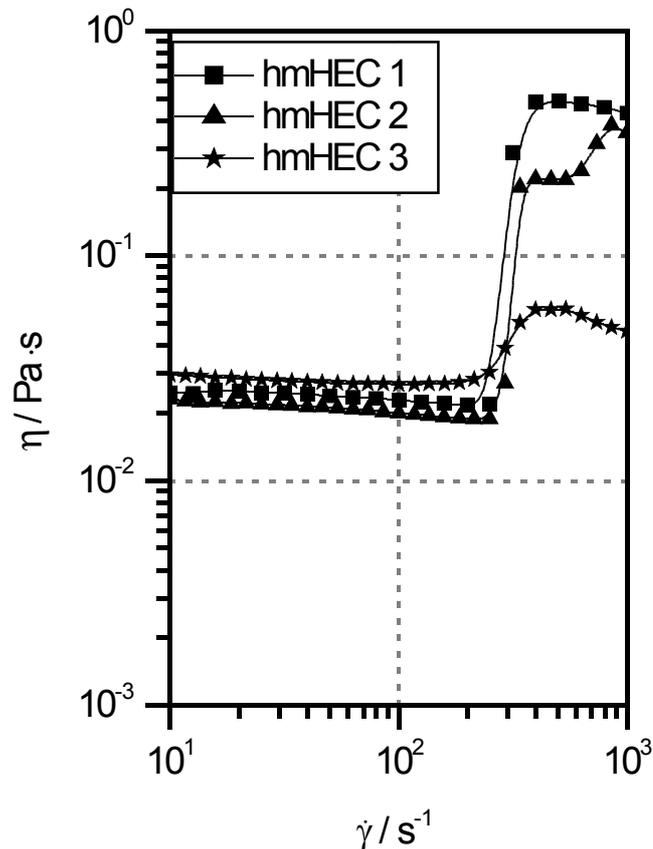


Abbildung 40

Fließkurven 0,4%-iger Lösungen der drei untersuchten hmHECs in Gegenwart des 2-fachen der kritischen Mizellenkonzentration SDS bei 10 °C

Bei keinem der drei Polymere tritt das für Polymerlösungen bei hohen Schergeschwindigkeiten übliche pseudoplastische Fließverhalten auf. Die Viskosität von hmHEC 1-3 ist bei niedrigen Schergeschwindigkeiten konstant, und nimmt später mit steigender Schergeschwindigkeit zu. Der Viskositätsanstieg führt bei hmHEC 1 zu einer um den Faktor zehn höheren Viskosität. Bei hmHEC 1 und zwei tritt ein scharfer Anstieg und bei hmHEC 3 ein gradueller Übergang auf.

Das beschriebene dilatante Verhalten wurde bereits bei verschiedenen assoziativ

verdickenden Systemen beobachtet¹, ist für Polymerlösungen aber sehr ungewöhnlich² und soll daher mit rheo-mechanischen und rheo-optischen Experimenten näher untersucht werden.

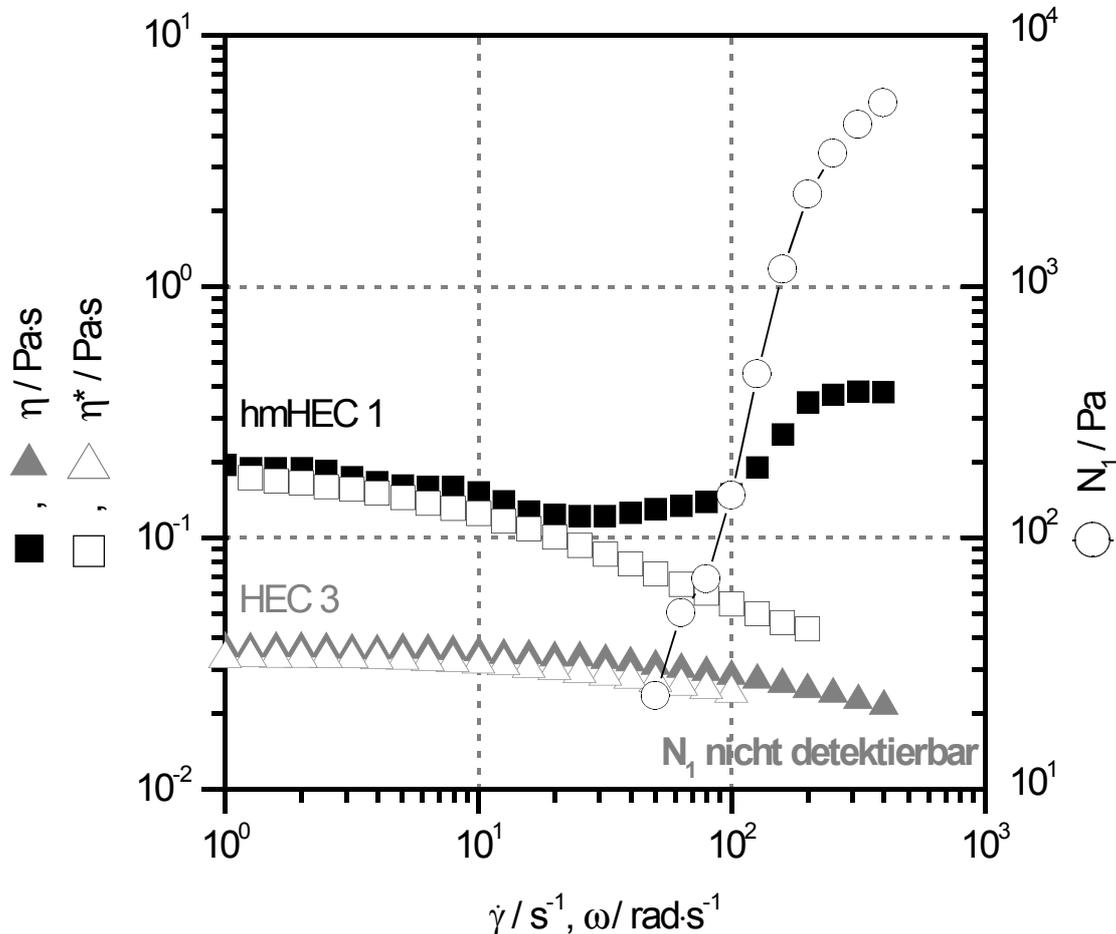


Abbildung 41
 Vergleich der Scher- und Schwingungviskosität von 0,4 %-iger HEC- und hmHEC Lösungen in Gegenwart von 1,5 cmc* SDS bei 10 °C. Während HEC, einen für Polymerlösungen üblichen Kurvenverlauf aufweist treten bei der hmHEC 1 Lösung scherinduzierte supramolekulare Strukturen auf, die zu dilatantem Verhalten und Auftreten von Normalspannungen führen.

In Abbildung 41 sind die Fließeigenschaften von hmHECs und HECs in Gegenwart von SDS dargestellt. Die Fließkurve einer 0,4-%igen Lösung von HEC 3 in Gegenwart von 1,5 cmc* SDS bei 10 °C verläuft wie es von einer reinen Polymerlösung erwartet wird. Sie besitzt einen Ruhescherbereich und einen breiten Übergangsbereich. Die Cox-Merz-Regel

- 1 Jenkins, R. D., Silebi, C. A., El-Asser, M. S.; *Steady-shear and linear-viscoelastic material properties of Model associative Polymer solutions*, in: *Polymers as Rheology Modifiers*, Glass, J. E., ACS, Washington DC, 222-233
- 2 Kulicke, W.-M., Arendt, O., Berger, M.; *Rheological characterization of the dilatant flow behavior of highly substituted hydroxypropylmethylcellulose solutions in the presence of sodium lauryl sulfate*, *Coll. Polym. Sci.*, 276, 617-626 (1998)

ist über den gesamten Scherbereich erfüllt. Im Gegensatz dazu zeigt die hmHEC 1-Lösung bei vergleichbaren Bedingungen die Ausbildung scherinduzierter Strukturen. Bei kleinen Schergeschwindigkeiten besitzt die Fließkurve wie erwartet eine Ruhescherviskosität, zeigt aber bei großer Scherbeanspruchung dilatantes Verhalten. Die für dieses Verhalten verantwortlichen scherinduzierten Strukturen können durch einen Vergleich von Scher- und Schwingungsviskosität schon deutlich früher detektiert werden. Bei niedrigen Schergeschwindigkeiten ist die Cox-Merz-Regel erfüllt, Scher- und komplexe Schwingungsviskosität sind identisch. Ab einer Schergeschwindigkeit von 20 s^{-1} ist die Scher- größer als die Schwingungsviskosität und zeigt damit die Bildung von scherinduzierten supramolekularen Strukturen an.

Parallel zu dem dilatanten Verhalten nimmt die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 bei hohen Schergeschwindigkeiten stark zu. Dabei überschreitet die Steigung die theoretisch vorhergesagte maximale Steigung von 2 deutlich. Dieses Verhalten war bisher nur bei dem Auftreten von Trägheitskräften bekannt¹. Dabei kann es nach einem ursprünglichen Anstieg zu einem Abfall der ersten Normalspannungsdifferenz bis hin zu einem negativen Meßwert kommen. Bei hohen Schergeschwindigkeiten kann die Steigung dabei sehr groß werden. Die Trägheitskräfte $N_{\text{träg}}$ können nach Formel 74 berechnet werden und hängen von der Winkelgeschwindigkeit ω und dem Radius r der Geometrie ab.

$$N_{\text{träg}} = \frac{-3 \rho \cdot \omega^2 \cdot r^2}{20} \quad \text{mit } \rho = \text{Dichte} \quad (74)$$

In Abbildung 42 sind die erste Normalspannungsdifferenz N_1 und die berechneten Trägheitskräfte für zwei verschiedene Kegel-Platte-Geometrien dargestellt. Die gemessenen Normalspannungen sind um mehrere Dekaden größer als die berechneten Trägheitskräfte. Daher kann ausgeschlossen werden, daß die ungewöhnlich hohe Steigung auf Trägheitskräfte zurückzuführen ist. Scheinbar verstößt die Steigung damit gegen die theoretischen Vorhersagen. Diese wurden aber für eine Standardfließkurve aufgestellt. Im vorliegenden Fall tritt aber mit dem dilatanten Verhalten eine Fließanomalie auf und damit wird der Gültigkeitsbereich der gängigen Theorien verlassen. Die ungewöhnlich große Steigung wird daher nicht durch die theoretischen Vorhersagen verboten.

¹ Kulicke, W.-M., Kiss, G., Porter, R. S.; *Inertial normal-force corrections in rotational rheometry*, Rheol. Acta, 16, 568-572 (1977)

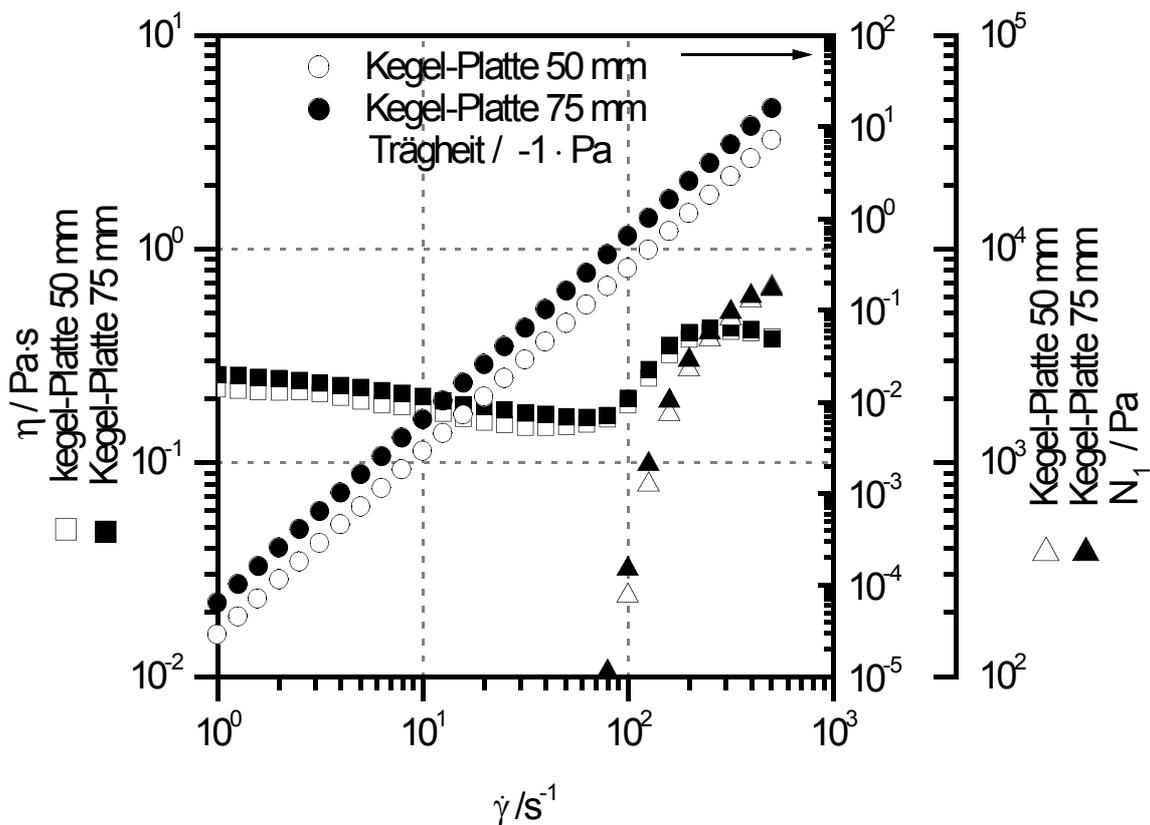


Abbildung 42

Gemessene erste Normalspannungsdifferenz N_1 einer 0,4 %-igen hmHEC 1 Lösung in Gegenwart von 1,5 cmc* SDS bei 10 °C und nach Formel 74 berechnete Trägheitskräfte. Da die Trägheitskräfte auch bei hohen Schergeschwindigkeiten um zwei Dekaden kleiner als die erste Normalspannungsdifferenz sind, ist sichergestellt, daß die ungewöhnlich hohe Steigung der ersten Normalspannungsdifferenz nicht auf Trägheitskräften beruht.

In Abbildung 43 ist die Normalspannung N_1 und Viskosität η von hmHEC 1 Lösungen in Abhängigkeit der Konzentration aufgetragen. Dabei nimmt das dilatante Verhalten mit steigender Konzentration ab. Bei der 0,7 %-igen Lösung kann kein scherverdickendes Verhalten mehr detektiert werden. Die Bildung einer scherinduzierten Struktur kann durch das Auftreten der ersten Normalspannungsdifferenz nachgewiesen werden. Unabhängig von Konzentration und Viskosität der Lösungen erreichen die Normalspannungen aller drei Lösungen einen vergleichbaren Wert. Das Ausmaß des beobachteten Effektes ist weitestgehend unabhängig von der Konzentration zu sein.

Bei der 0,3 %-igen Lösung ist eine meßbare Normalspannungsdifferenz erst mit Eintreten des dilatanten Effektes vorhanden, wohingegen bei der 0,5 %-igen Lösung bereits vor dem scherverdickenden Fließverhalten eine Normalspannung detektiert wird. Dabei nimmt die Schergeschwindigkeit, bei der Normalspannungen zu detektieren sind, mit steigender

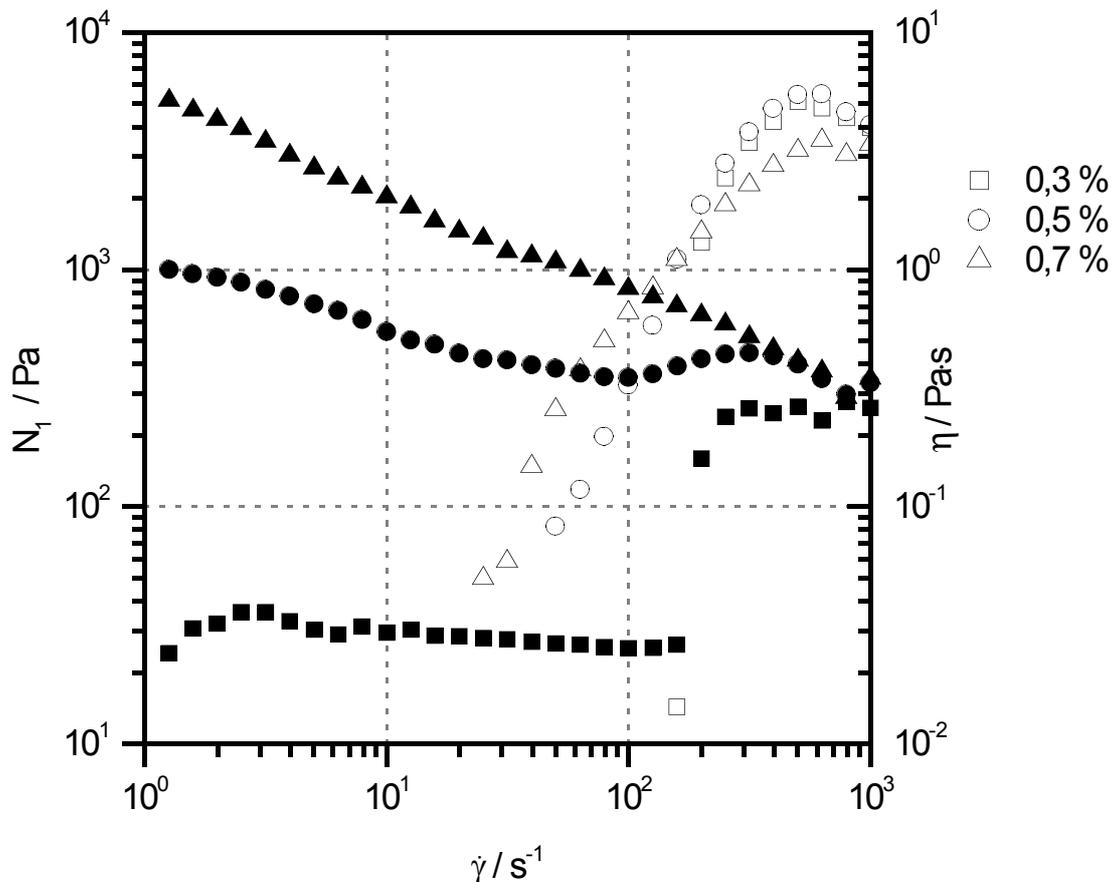


Abbildung 43

Abhängigkeit der Normalspannung N_1 von der hmHEC 1 Konzentration. Alle Messungen wurden in Gegenwart des 1,5-fachen der kritischen Mizellenkonzentration SDS bei 10°C ausgeführt. Obwohl bei 0,7 % kein dilatantes Verhalten zu detektieren ist, macht sich die scherinduzierte Struktur durch das Auftreten von Normalspannungen bemerkbar.

hmHEC1 Konzentration ab.

In Abbildung 44 ist das dilatante Verhalten 0,5 %-iger hmHEC 1 Lösungen in Abhängigkeit der SDS-Konzentration dargestellt. Die Viskositätsergiebigkeit steigt mit Zunahme der Tensidmenge, bis ein Maximum bei einer SDS-Konzentration von einer kritischen Mizellenkonzentration durchlaufen wird. Ist das Tensid im Überschuss vorhanden nimmt die Viskosität wieder ab und sinkt in Gegenwart des doppelten der kritischen Mizellenkonzentration auf ein zehntel der Viskosität der tensidfreien Lösung. Das dilatante Verhalten tritt erst oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration auf und steigt im Verhältnis zur Viskosität mit zunehmender Tensidkonzentration an. Dabei nimmt der Viskositätsanstieg mit steigender Tensidkonzentration zu. Durch die geringere Grundviskosität fällt dieser Effekt zusätzlich stärker auf.

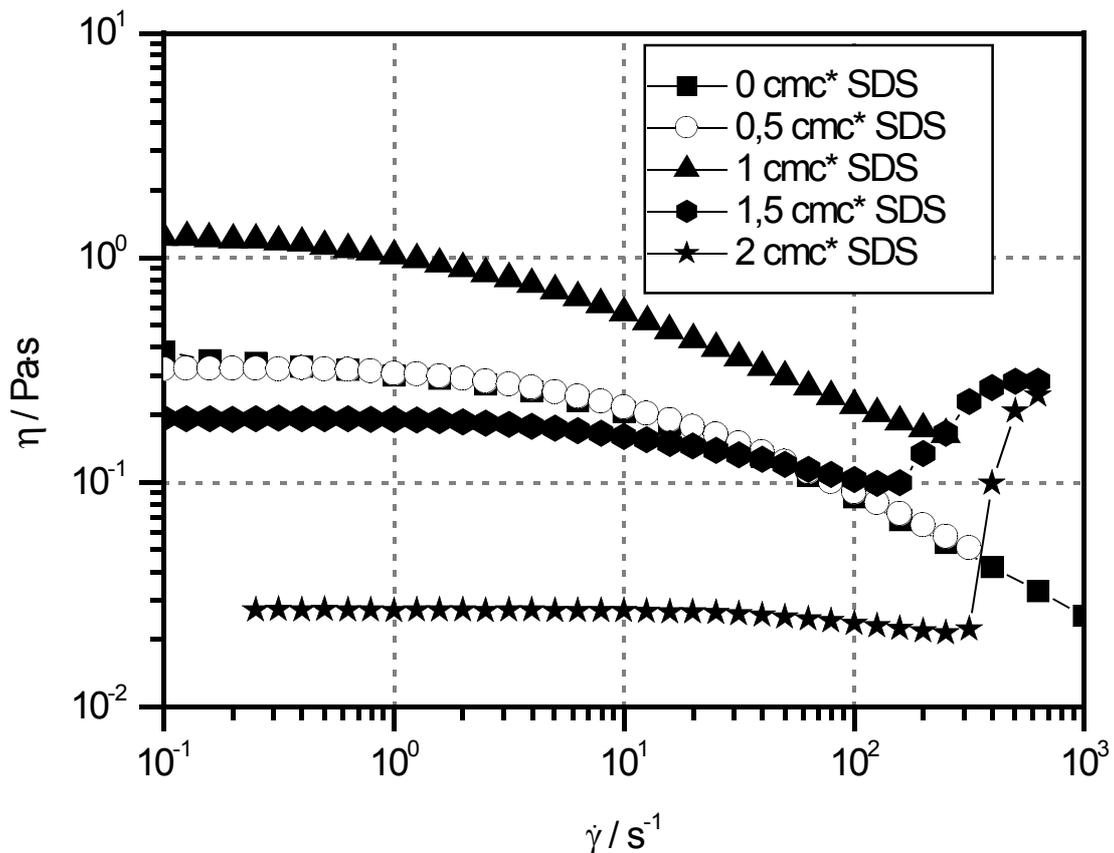


Abbildung 44

Dilatantes Verhalten von 0,5%-igen hmHEC 1 Lösungen in Abhängigkeit der SDS-Konzentration (in Einheiten der kritischen Mizellenkonzentration). Das dilatante Verhalten tritt erstmals oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration auf und nimmt mit steigender SDS Konzentration zu.

In Abbildung 45 ist das dilatante Verhalten von hmHEC 1 Lösungen in Gegenwart des 1,5-fachen der kritischen Mizellenkonzentration SDS bei 10 °C dargestellt. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Schergeschwindigkeit, bei der scherverdickendes Verhalten beginnt, ab. Bereits bei der 0,2 %-igen Lösung tritt bei hohen Schergeschwindigkeiten dilatantes Verhalten auf. Noch kleinere Polymerkonzentrationen konnten nicht vermessen werden. Das Einsetzen des dilatanten Fließens wird mit sinkender Konzentration zu höheren Schergeschwindigkeiten verschoben, die außerhalb des Meßbereichs des Rheometers liegt.

Mit zunehmender Konzentration wird das Ausmaß des dilatanten Verhaltens im Verhältnis zur Viskosität kleiner und kann bei der 0,7 %-igen Lösung nicht mehr detektiert werden.

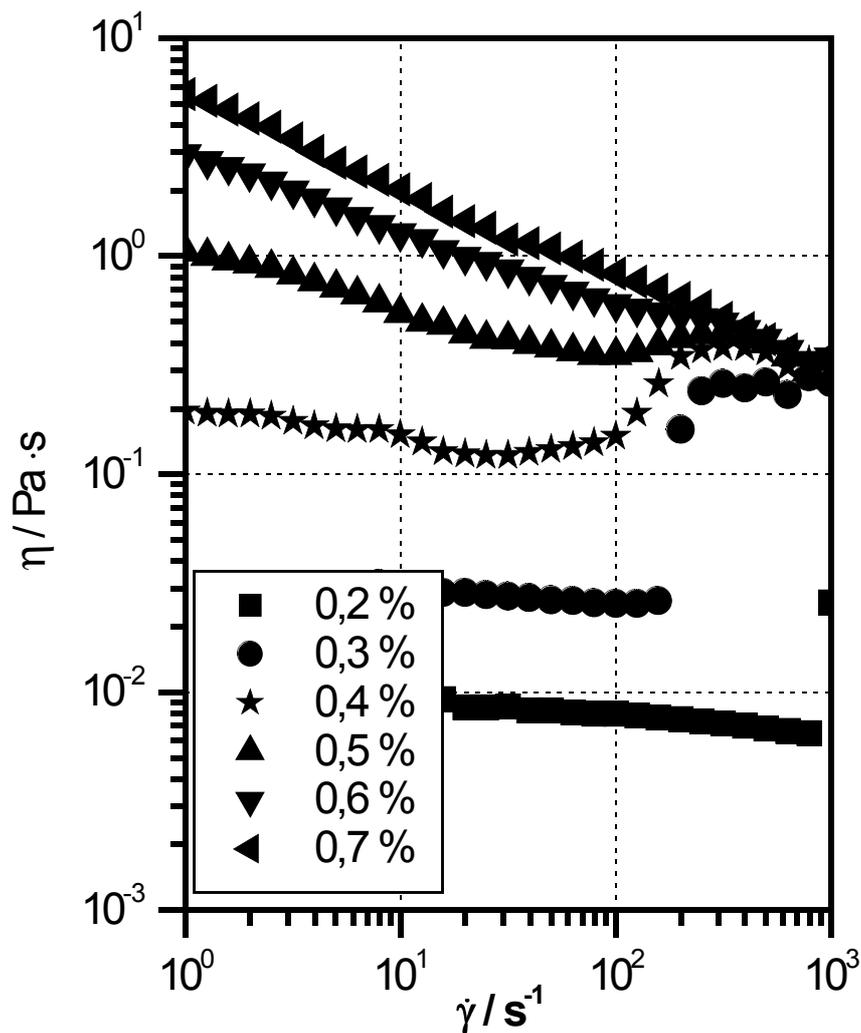


Abbildung 45

Dilatantes Verhalten von hmHEC 1 Lösungen in Gegenwart des 1,5-fachen der kritischen Mizellenkonzentration bei 10 °C.

In Abbildung 46 ist die Temperaturabhängigkeit des dilatanten Verhaltens einer 0,5 %-igen hmHEC 1 Lösung in Gegenwart von 2,5 cmc* SDS dargestellt. Die Schergeschwindigkeit, bei der das dilatante Verhalten einsetzt, nimmt mit steigender Temperatur zu. Gleichzeitig wird der Effekt deutlich kleiner. Während sich die Viskosität bei 10 ° nahezu verzehnfacht, ist bei 15 °C nur noch eine Verdopplung festzustellen.

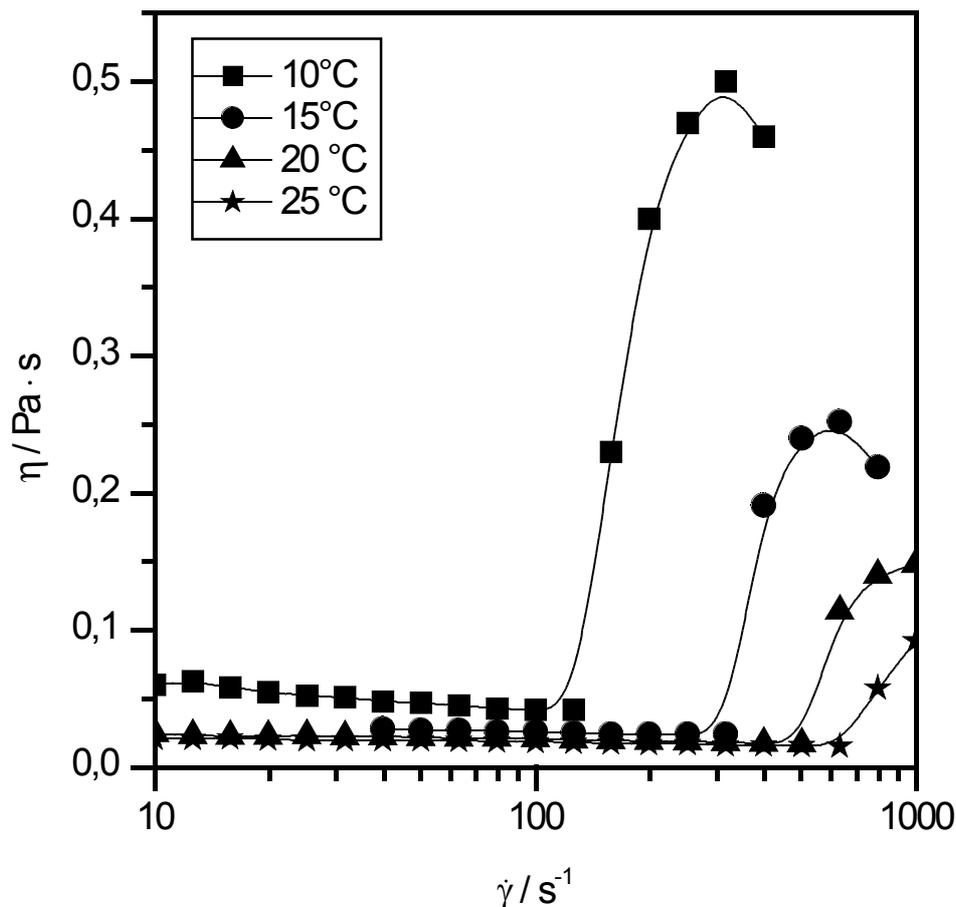


Abbildung 46

Temperaturabhängigkeit des dilatanten Verhaltens einer 0,5 %-igen hmHEC 1 Lösung in Gegenwart von 2,5 cmc* SDS.

Die Verschiebung des Effektes bei sinkenden Temperaturen zu kleineren Schergeschwindigkeiten spricht dafür, daß ein Relaxationsprozeß eine Rolle für den dilatanten Effekt spielt. Mit steigender Temperatur beschleunigen sich die Relaxationsprozesse und das dilatante Verhalten tritt erst bei schnelleren Beanspruchungen, also höheren Schergeschwindigkeiten auf. Parallel dazu nimmt das Ausmaß des Effektes mit zunehmender Temperatur ab, d. h. die Größe des dilatanten Effektes wird durch denselben Relaxationsprozeß gesteuert. Je höher die Temperatur, desto schneller verlaufen die Relaxationsprozesse, desto höher ist die Scherbeanspruchung bei der Dilatanz auftritt und desto geringer ist der Effekt.

Zur systematischen Beschreibung des dilatanten Verhaltens soll ein umfangreicher Probensatz in Abhängigkeit der Tensid und Polymerkonzentration auf dilatantes Verhalten untersucht werden. Um die Dilatanz beschreiben zu können sollen mit den in Abbildung 47 dargestellten Größen Dilatanz-Faktor und Startschergeschwindigkeit zwei Größen

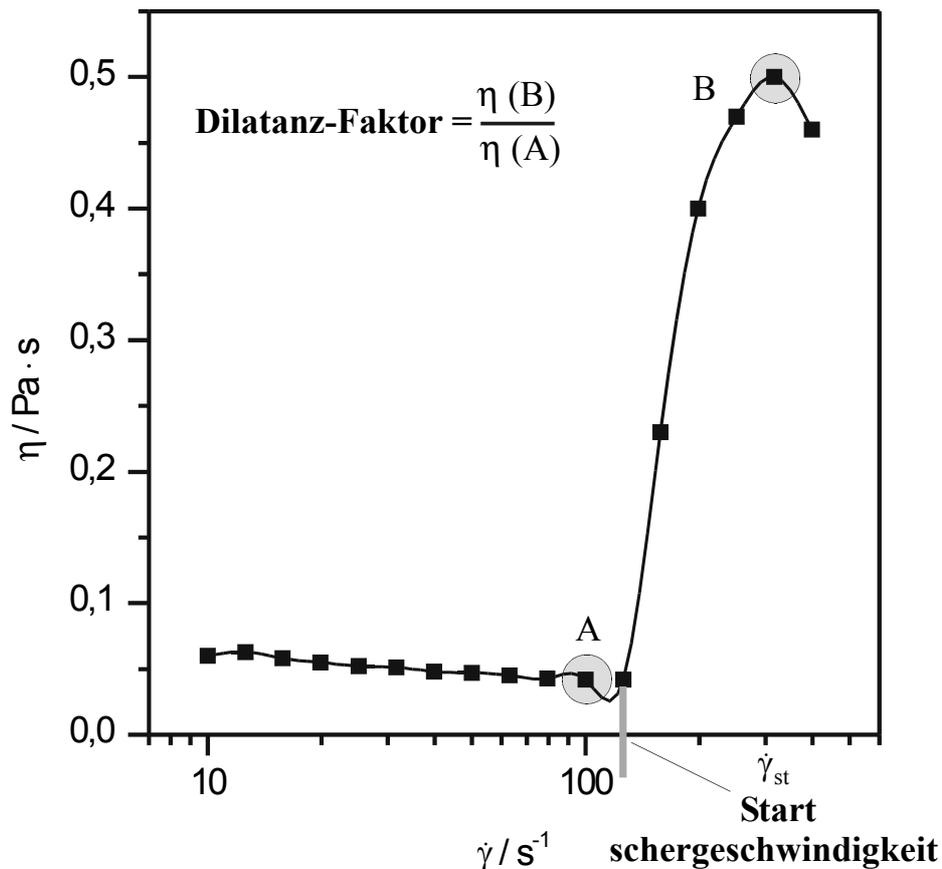


Abbildung 47

Definitionen des Dilatanz-Faktors und der Starterschergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{st}$ zur Beschreibung des dilatanten Verhaltens.

eingeführt werden, die eine einfache Beschreibung des dilatanten Verhaltens erlauben. Als Starterschergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{st}$ ist die Schergeschwindigkeit definiert, bei der die Viskosität höher als die des vorhergehenden Meßpunktes ist. Unter dem Dilatanz-Faktor versteht man den Quotienten aus der Viskosität am Punkt B, dem Maximum und am Punkt A, dem letzten Meßpunkt vor Einsatz des dilatanten Verhaltens.

Der untere Teil von Tabelle 15 zeigt die Starterschergeschwindigkeit des dilatanten Verhalten. Sie nimmt für die 0,4%-ige Lösung mit steigender SDS-Konzentration zu. Dabei ist die Zunahme der Starterschergeschwindigkeit bei einer SDS-Konzentration zwischen einer und zwei kritischen Mizellenkonzentrationen sehr gering. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration erfolgt ein Sprung von 75 s^{-1} auf 307 s^{-1} . Dieses Verhalten kann auch bei der 0,2 und 0,3%-igen Lösung beobachtet werden.

Mit zunehmender Polymerkonzentration nimmt die Starterschergeschwindigkeit z. B. bei den Lösungen mit 2 cmc^* SDS von 390 s^{-1} auf 33 s^{-1} ab, steigt dann aber wieder leicht auf

Wechselwirkungen mit Tensiden

Dilatanz-Faktor							
c (hmHEC 1) / %	c (SDS) / cmc*						
		0	0,5	1	1,5	2	2,5
	0,2	-	-	1,1	15,2	4,2	-
	0,3	-	-	1,2	9,9	9,3	-
	0,4	-	-	2	1,6	12,7	9,7
	0,5	-	-	-	-	2,7	10,9
	0,6	-	-	-	-	1,3	3,7
	0,7	-	-	-	-	-	1,5

$\dot{\gamma}_{St} / s^{-1}$							
c (hmHEC 1) / %	c (SDS) / cmc*						
		0	0,5	1	1,5	2	2,5
	0,2	-	-	83,8	307	552	-
	0,3	-	-	28,9	58,8	389	-
	0,4	-	-	41,2	52,5	74,7	307
	0,5	-	-	-	-	32,6	41,2
	0,6	-	-	-	-	46,4	36,7
	0,7	-	-	-	-	-	41,2

Tabelle 15

Untersuchung des dilatanten Verhaltens wässriger hmHEC 1/SDS Lösungen über die Startschergeschwindigkeit und den Dilatanz-Faktor bei 5 °C.

46 an. Sobald ein Minimum der Startschergeschwindigkeit erreicht ist, verändern sich die Werte nur geringfügig. Häufig durchläuft die Kurve ein Minimum und steigt dann wieder leicht an.

Der Dilatanz-Faktor durchläuft mit steigender Tensidkonzentration ein Maximum und fällt dann wieder ab. Bei Tensidüberschuss ist der dilatante Effekt nicht mehr zu detektieren. Bei der 0,2 %-igen Lösung nimmt der Dilatanz-Faktor zum Beispiel von 1,1 auf 15,2 zu, fällt anschließend auf 4,2 ab und ist in Gegenwart des 2,5-fachen der kritischen Mizellenkonzentration nicht mehr zu detektieren. Betrachtet man das dilatante Verhalten bei einer konstanten Tensidkonzentration von 2 cmc* mit steigender Polymerkonzentration, dann beginnt das scherverdickende Verhalten mit einem hohen Dilatanz-Faktor, nimmt bei zunehmender Polymerkonzentration leicht zu, fällt dann aber rapide ab. Oberhalb einer Polymerkonzentration von 0,6 % tritt kein dilatantes Verhalten

auf.

Auffällig ist, daß sich das Maximum des Dilatanz-Faktors ähnlich wie das Maximum der Nullviskosität mit steigender Polymerkonzentration zu höheren Tensidkonzentrationen verschiebt.

5.6.1 Diskussion der Wechselwirkungen mit Tensiden

Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Tensiden sind seit längerem bekannt und gut untersucht. Als Adsorptionsstellen der Tenside können entweder Seitenketten wie bei den hmHECs oder die Hauptkette, wie zum Beispiel bei Polyethylenoxid dienen. In Gegenwart von Tensiden treten bei Assoziativverdickern im Gegensatz zu nicht modifizierten Polymeren hydrophobe Anziehungskräfte zwischen den Alkylsubstituenten und den Alkylketten der Tenside auf^{1,2}. Dabei bilden sich Polymer-Tensid-Mischmizellen^{3,4}, deren Existenz durch Fluoreszenz-Spektroskopie direkt nachgewiesen werden konnte^{5,6}. Die Analyse dieser Wechselwirkungen ist von Interesse, weil dieselben Kräfte auch für die strukturbildenden Eigenschaften von Assoziativverdickern verantwortlich sind, außerdem enthalten viele technische Produkte sowohl Polymere als auch Tenside. Aus diesem Grund ist der Struktur von Lösungen, die sowohl Tenside als auch hydrophob modifizierte Polymere enthalten, ein besonderes Interesse entgegengebracht worden^{7,8}.

In Abbildung 48 ist schematisch die Struktur von Lösungen, die sowohl Tenside als auch hydrophob modifizierte Polymere in unterschiedlichen Zusammensetzungen enthalten, dargestellt. In Lösungen von Polymeren mit hydrophoben Substituenten bilden sich aufgrund hydrophober Wechselwirkungen Brücken zwischen den Seitenketten aus. Gibt

-
- 1 Shinoda, K.; Principles of Solution and Solubility, Marcel Dekker Inc.
 - 2 Carlson, A., Karlström, G., Lindman, B.; *Characterization of the Interaction between a Nonionic Polymer and a Cationic Surfactant by the Fourier Transform NMR Self-Diffusion Technique*, J. Phys. Chem., 93, 3673-3677 (1989)
 - 3 Winnik, F. M., Winnik, M. A., Tazuke, S.; *Interaction of Hydroxypropylcellulose with Aqueous Surfactants: Fluorescence Probe Studies and a look at Pyrene-Labeled Polymer*, J. Phys. Chem, 91, 594-597 (1987)
 - 4 Binana-Limbele, W., Zana, R.; *Fluorescence Probing of Microdomains in Aqueous Solutions of Polysoaps. 2. Study of the Size of the Microdomains*, Macromolecules, 23, 2731-2739 (1990)
 - 5 Wang, Y., Winnik, M. A.; *Onset of aggregation for water-soluble polymeric associative thickeners- A fluorescence study*, Langmuir, 6, 1437-1439 (1990)
 - 6 Yektka, A., Duhamel, J., Adiwidjaja, H., Brochard, P. Winnik, M. A.; *fluorescence studies of associating polymers in water: Determination of the chain end aggregation number and a model for the association process*, Macromolecules, 28, 956-966 (1995)
 - 7 Piculell, L., Nilsson, S., Sjöström, J., Thuresson, K.; *How Much Surfactant binds to an Associating Polymer? The HMHEC/SDS Case Revisited*, in: *Associative Polymers in Aqueous Media*, Glass, J. E. (Ed.), ACS, Washington DC, 317-335 (2000)
 - 8 Sivadasan, K., Somasundaran, P.; *Polymer-surfactant Interactions and the Association Behavior of Hydrophobically Modified Hydroxyethylcellulose*, Colloids and Surfaces, 49, 229-239 (1990)

man Tensid in kleiner Konzentration ($c < cmc^*$) hinzu, kann die Viskosität in einigen Fällen abnehmen. Als Ursache für diesen Effekt wird die Adsorption einzelner Tensidmoleküle an die hydrophoben Seitenketten angenommen

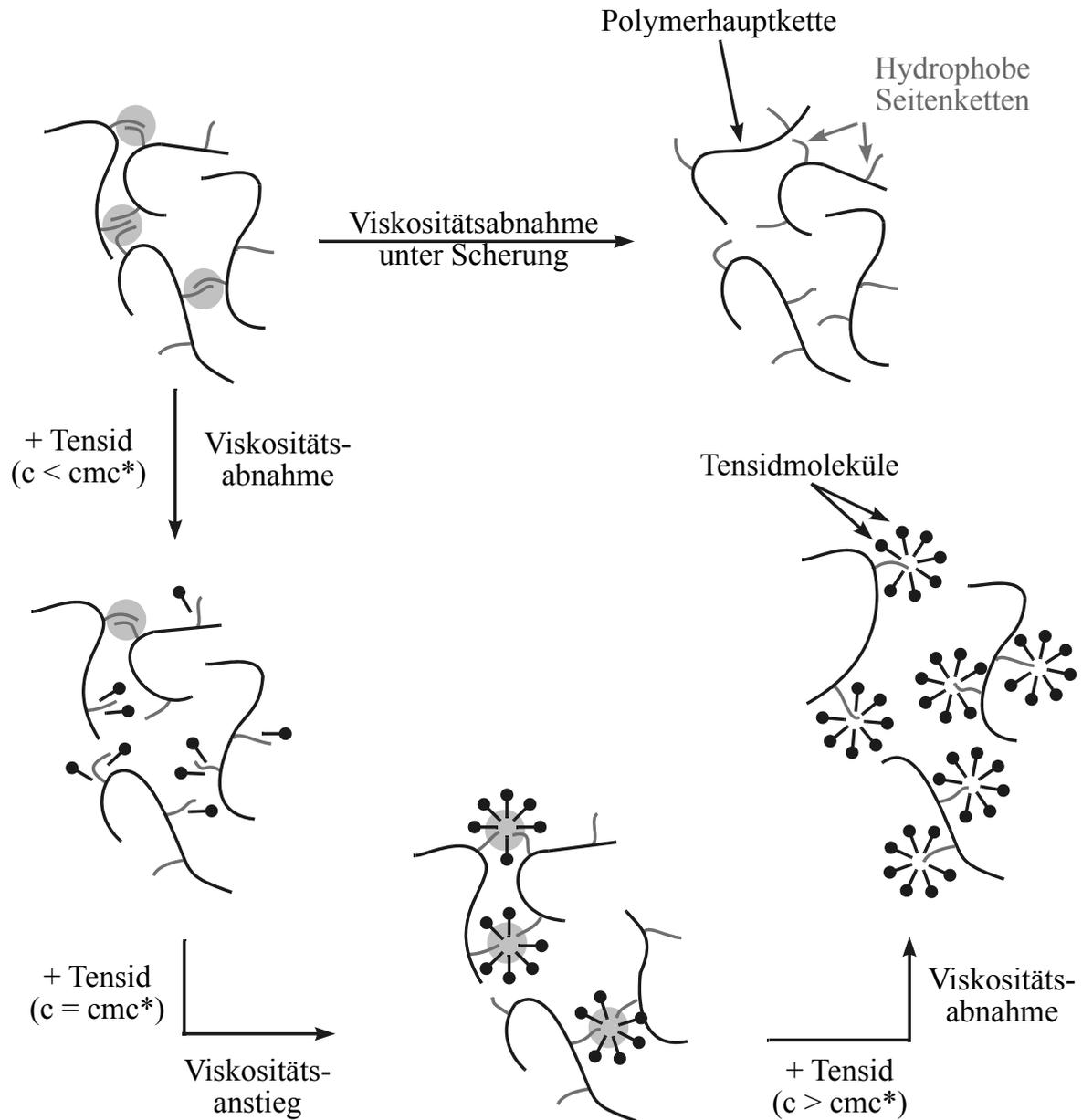


Abbildung 48
Schematische Darstellung der Struktur von tensidhaltigen Polymerlösungen in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration.

Erhöht man die Tensidkonzentration weiter ($c = cmc^*$), bildet sich ein Netzwerk mit

gemischten Polymer-Tensid-Mizellen als Knotenpunkten aus¹, das zu einer Erhöhung der Ruhescherviskosität führt. Mit weiter steigender Tensidkonzentration durchläuft die Viskosität ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Bei großem Tensidüberschuß ($c \gg c_{mc}^*$) ist die Nullviskosität geringer als die der tensidfreien Lösung. Die mit der Zunahme der Tensidkonzentration einhergehende Erhöhung der Anzahl der Mizellen führt zu einer Abnahme der durchschnittlichen Anzahl der hydrophoben Polymersubstituenten pro Mizelle und damit zu einer Schwächung des Netzwerkes. Bei sehr hohem Tensidüberschuß bricht das Netzwerk auf und leistet keinen Beitrag mehr zur Lösungsviskosität.

Bei Untersuchung von verschiedenen Polymer-Tensid Systemen, bei denen Polymere mit vergleichbaren Monomer-Einheiten untersucht wurden, zeigte sich, daß die Steifheit des Polymer-Backbone die Fließeigenschaften beeinflusst. Bei flexiblen Dextran und Amylose Derivaten nimmt die Viskosität beispielsweise linear mit der SDS Konzentration zu. Die Tenside adsorbieren an den hydrophoben Alkylketten und drängen das flexible Polymer durch abstoßende Wechselwirkungen zwischen gleichgeladenen Tensidmolekülen in eine gestrecktere Konformation.

Dilatantes Verhalten tritt bei Suspensionen mit einem hohen Feststoffanteil und bei nicht deformierbaren Partikeln auf². In einem schwachen Scherfeld orientieren sich die Partikel einer Suspension in Richtung der angelegten Strömung. Mit steigender Schergeschwindigkeit nimmt die Zeit, die den Partikeln zur Verfügung steht statistische Störungen des Gleichgewichtes auszugleichen, ab. Oberhalb einer kritischen Scherbeanspruchung ist es nicht mehr möglich die Orientierung in Richtung des Scherfeldes aufrechtzuerhalten, durch das Strömungsfeld wird eine „Unordnung“ in die Lösung induziert. Daraus resultiert eine Erhöhung der Viskosität. Bei weiterer Erhöhung der Schergeschwindigkeiten erreicht die Viskosität einen Plateauwert. In der Anwendungstechnik werden dilatante Substanzen gezielt in der Dämpfungs- und Kupplungstechnik eingesetzt³. Beispiele für dilatantes Fließverhalten sind nasser Sand und Lehm.

-
- 1 Vorobyova, O., Winnik, M. A.; *Determination of Aggregation Numbers in Aqueous Solutions of Hydrophobically Modified Polymers by Fluorescent Probe Techniques*, in *Associative Polymers in Aqueous Media*, Glass, J. E., ACS, Washington DC, 143-163 (2000)
 - 2 Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K.; *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam (1989)
 - 3 Antonietti, M, *Spektrum der Wissenschaft*, 8, 92 (1994)

Bei Polymer- und Tensidlösungen^{1,2,3,4,5} ist dilatantes Fließverhalten sehr ungewöhnlich und wurde bisher nur bei selbstassoziiierenden Systemen, wie Assoziativverdickern und hochsubstituierten HPMCs beobachtet⁶. Es wird vermutet, daß beiden Systemen derselbe Mechanismus zugrunde liegt, da sowohl Assoziativverdicker als auch hochsubstituierte HPMCs lange, in die Lösung ragende hydrophobe Substituenten besitzen. Zur Erklärung des dilatanten Fließverhaltens existieren verschiedene mechanistische Abhandlungen⁷, die sich im wesentlichen alle auf die Theorien von Witten und Cohen⁸ oder Vrahopoulou und McHugh⁹ zurückführen lassen.

Witten und Cohen betrachten Assoziativverdicker als ein dynamisches Netzwerk. Darunter versteht man ein Netzwerk, dessen Knotenpunkte sich permanent neu bilden und wieder lösen. Entspricht die Lebenszeit eines Knotenpunktes in etwa der hydrodynamischen Relaxationszeit kann ein dynamisches Netzwerk dieselben Eigenschaften wie ein permanentes Netzwerk aufweisen. Besitzt das Netzwerk nur eine endliche Ausdehnung oder liegt ein dynamisches Netzwerk vor, kann die fehlende Fließgrenze bei Assoziativverdickern erklärt werden. Das scherverdickende Verhalten führten Witten und Cohen auf einen in Abbildung 49 schematisch dargestellten scherinduzierten Übergang von intra- zu intermolekularen Polymermizellen zurück. Nach der Theorie liegt im Ruhezustand ein Gleichgewicht aus intra- und intermolekularen Mizellen vor¹⁰, bei dem die intramolekularen Mizellen deutlich überwiegen. Die Knotenpunkte des dynamischen Netzwerkes werden permanent zerstört und neu gebildet. Im Strömungsfeld werden die

-
- 1 Hofmann, S., Rauscher, A., Hoffmann, H.; *Shear Induced Micellar Structures*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 95, 153-164 (1991)
 - 2 Berret, J.-F., Gamez-Corrales, R., Lerouge, S., Decruppe, J.-P.; *Shear thickening transition in surfactant solutions: new experimental features from rheology and flow birefringence*, in: *Proceedings of the XIIIth International Congress on Rheology*, Binding, D. M. (Ed), 3, 270-272 (2000)
 - 3 Rehage, H., Wunderlich, I., Hoffmann, H.; *Shear induced phase transitions in dilute aqueous surfactant solutions*, Progress in Colloid & Polymer Science, 72, 51-59 (1986)
 - 4 Wheeler, E. K., Fischer, P., Fuller, G. G.; *Time periodic flow induced structures and instabilities in a viscoelastic surfactant solution*, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 75, 193-208 (1998)
 - 5 Hu, Y. T., Boltzenhagen, P.; *Shear thickening in low concentration solutions of wormlike micelles. I. Direct visualization of transient behavior and phase transitions*, J. Rheol., 42, 1185-1208 (1998)
 - 6 Kulicke, W.-M., Arendt, O., Berger, M.; *Rheological characterization of the dilatant flow behavior of highly substituted hydroxypropylmethylcellulose solutions in the presence of sodium lauryl sulfate*, Coll. Polym. Sci, 276, 617-626 (1998)
 - 7 Ahn, K. H., Osaki, K.; *A Network Model Predicting the Shear Thickening Behavior of a Poly(vinyl alcohol) / Sodium Borate Aqueous Solution*, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 55, 215 (1994)
 - 8 Witten Jr., T. A., Cohen, M. H., *Cross-Linking in Shear-Thickening Ionomers*, Macromolecules, 18, 1915-1918 (1985)
 - 9 Vrahopoulou, E. P., McHugh, A. J.; *A Consideration of the Yamamoto Network Theory with Non-Gaussian Chain Segments*, Journal of Rheology, 31(5), 371-384 (1987)
 - 10 Semenov, A. N., Joanny, J. F., Kmokhlov, A. R.; *Associating polymers: Equilibrium and linear viscoelasticity*, Macromolecules, 28, 1066-1072 (1995)

Intramolekulare Mizellen

Intermolekulare Mizellen

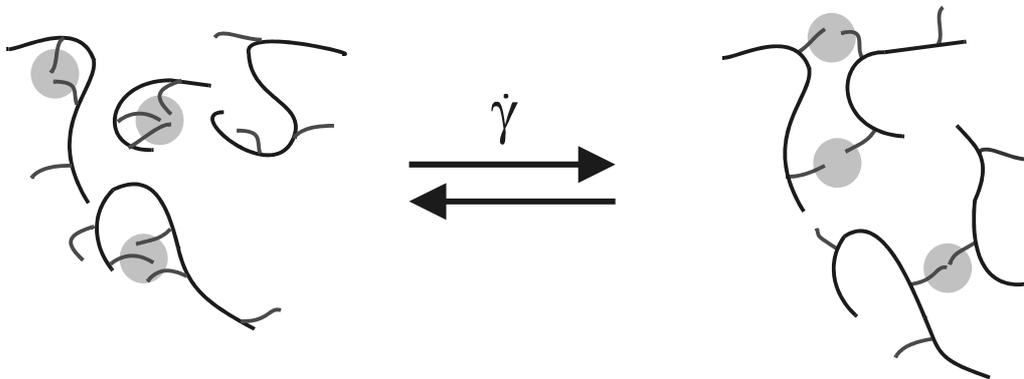


Abbildung 49

Nach der Theorie von Witten und Cohen kann dilatantes Verhalten bei Assoziativverdickern auf einen scherinduzierten Übergang von intra- zu intermolekularen Mizellen zurückgeführt werden.

Polymermoleküle durch Scherkräfte aber in einen gestreckteren Zustand gezwungen. Dies fördert die Bildung von intermolekularen Mizellen¹, die in Lösung ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden. Somit leistet das dynamische Netzwerk einen Beitrag zur Lösungsviskosität und führt zu dilatantem Verhalten.

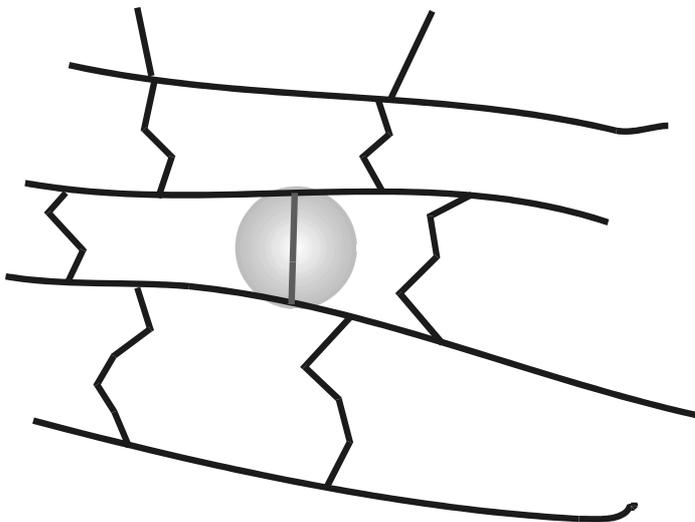


Abbildung 50

Vollständig gestreckte Netzwerksegmente leisten einen höheren Beitrag zur Viskosität und können somit nach der Theorie von Vrahopoulou und McHugh dilatantes Fließverhalten verursachen.

Um denselben Streckungsgrad eines Polymers zu erreichen, muß bei höherer Lösungsviskosität eine geringere Schergeschwindigkeit verwendet werden, dementsprechend setzt das scherverdickende Verhalten mit zunehmender Konzentration

¹ Ahn, K. H., Osaki, K.; *A Network Model Predicting the Shear Thickening Behavior of a Poly(vinyl alcohol) / Sodium Borate Aqueous Solution*, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 55, 215 (1994)

bei niedrigeren Schergeschwindigkeiten ein. Im gleichen Maße nimmt die Scherverdickung ab, da bei höherer Konzentration das Verhältnis von intra- zu intermolekularen Mizellen im Ruhezustand zugunsten der intermolekularen Mizellen verschoben wird.

In der Theorie von Vrahopoulou und McHugh werden Assoziativverdicker wiederum als ein dreidimensionales Netzwerk betrachtet. Die Scherverdickung wird durch Streckung des Netzwerkes erklärt. Dabei erreichen kurze Ketten ihre maximale Dehnbarkeit schneller als lange Ketten. Sobald die Ketten aber nicht weiter gedehnt werden können setzen sie einer eingetragenen Scherkraft einen höheren Widerstand entgegen und dilatantes Verhalten entsteht. In Abbildung 50 ist der Mechanismus schematisch dargestellt.

5.7 Vergleich der rheo-optischen und rheo-mechanischen Daten

5.7.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der rheo-optischen Untersuchungen dargestellt. Durch einen Vergleich der rheo-optischen mit den rheo-mechanischen Daten soll zur Aufklärung des dilatanten Fließverhaltens bei Tensidzusatz beigetragen werden.

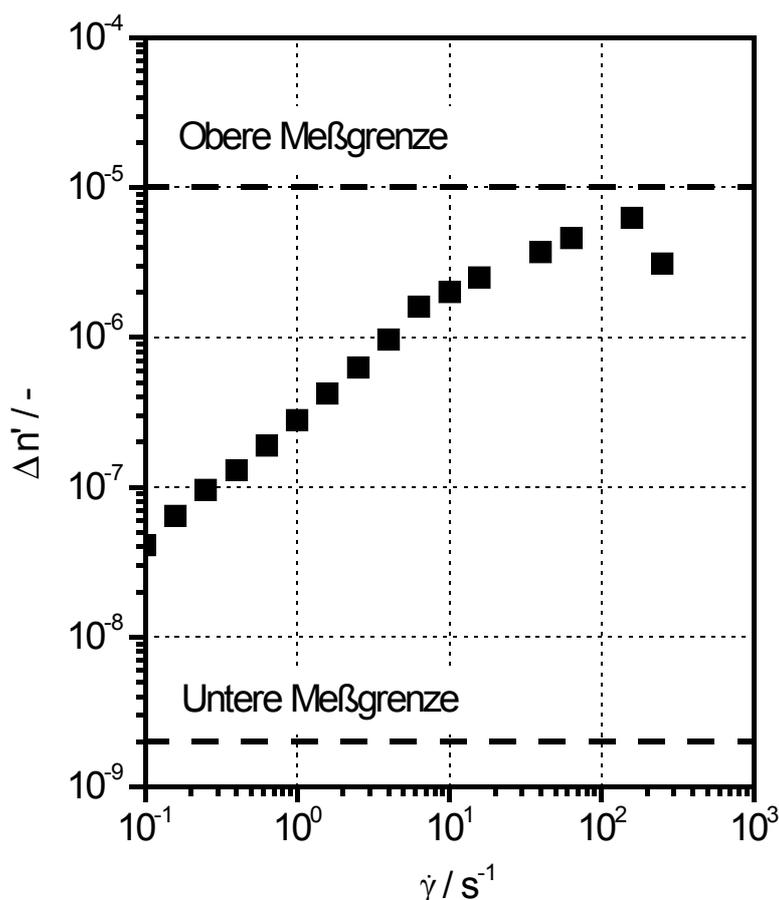


Abbildung 51
Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit.

Anhand der in Abbildung 51 dargestellten Strömungsdoppelbrechungskurve soll der typische Verlauf, sowie die Grenzen der Anlage mit photoelastischem Modulator aufgezeigt werden. In der Regel ist der Verlauf der Strömungsdoppelbrechung linear. Dabei ist die Steigung im Bereich der Ruhescherviskosität maximal. In der rein pseudoplastischen Fließzone ist der Kurvenverlauf immer noch linear, besitzt aber eine geringere Steigung. Die maximal zu detektierende Doppelbrechung ist durch die Meßzelle und deren optische Weglänge auf $\Delta n' = 1,3 \cdot 10^{-5}$ begrenzt. Bei diesem Wert liegt

die Phasenverzögerung δ der beiden Lichtstrahlen bei π und nimmt damit den maximal mit dieser Anlage meßbaren Wert ein. Erzeugt man eine größere Phasenverzögerung als π so nimmt die detektierte Lichtintensität ab und es wird eine zu geringe Doppelbrechung gemessen. Es kommt zu periodisch schwankenden Werten der Doppelbrechung, da sich die Phasendifferenz der beiden Lichtstrahlen ebenfalls periodisch mit ganzzahligen vielfachen von π wiederholt. Messungen bei denen dieser sogenannte over-order-Effekt auftritt lassen sich in diesem Bereich nicht mehr direkt auswerten. Mit Hilfe von entsprechenden Rechnungen lassen sich die korrekten Werte ermitteln, sofern man eine vielfache Phasenverschiebung von $\delta = n \cdot \pi$ annimmt. Nach exakter Ausrichtung und Justierung der Anlage konnte die untere Meßgrenze zu $2 \cdot 10^{-9}$ bestimmt werden. Die Grenzen der untersuchbaren Schergeschwindigkeit werden von dem verwendeten Motor vorgegeben und liegen zwischen 10^{-2} und 400 s^{-1} .

In dieser Arbeit soll mit Hilfe der rheo-optischen Untersuchungen das ungewöhnliche Fließverhalten der hmHECs untersucht werden. Dafür wird anhand einer Einzelmessung das dilatante Verhalten über den Verlauf von Strömungsdoppelbrechung, Strömungsdichroismus und den betreffenden Orientierungswinkeln im Detail analysiert. Danach werden rheo-optische Untersuchungen bei variierender Polymerkonzentration durchgeführt. Um das dilatante Verhalten und damit auch seinen Einfluß auf die rheo-optischen Daten zu maximieren wurden die Messungen in Gegenwart des Tensides Natriumdodecylsulfat (SDS) durchgeführt. Anhand von Normierungen und der spannungsoptischen Regel können daraus weitere Informationen über die supramolekulare Architektur der hmHECs erhalten werden.

5.7.2 Analyse des dilatanten Verhaltens

In Abbildung 52 sind die Ergebnisse der rheo-optischen und rheo-mechanischen Daten einer 0,4 %-igen hmHEC 1 Lösung in Gegenwart von dem 1,5-fachen der kritischen Micellenkonzentration an SDS bei $10 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Die Cox-Merz-Regel ist bei kleinen Scherbelastungen erfüllt. Bei höheren Schergeschwindigkeiten bildet sich in der Rotationsmessung eine scherinduzierte supramolekulare Struktur aus, die zu einer Erhöhung der Scherviskosität im Vergleich zur Schwingungsviskosität führt. Oberhalb einer Schergeschwindigkeit von 20 s^{-1} tritt dilatantes Verhalten auf, das zu einem Anstieg der Viskosität führt.

Die Strömungsdoppelbrechung zeigt einen linearen Verlauf mit einer Steigung von 0,85

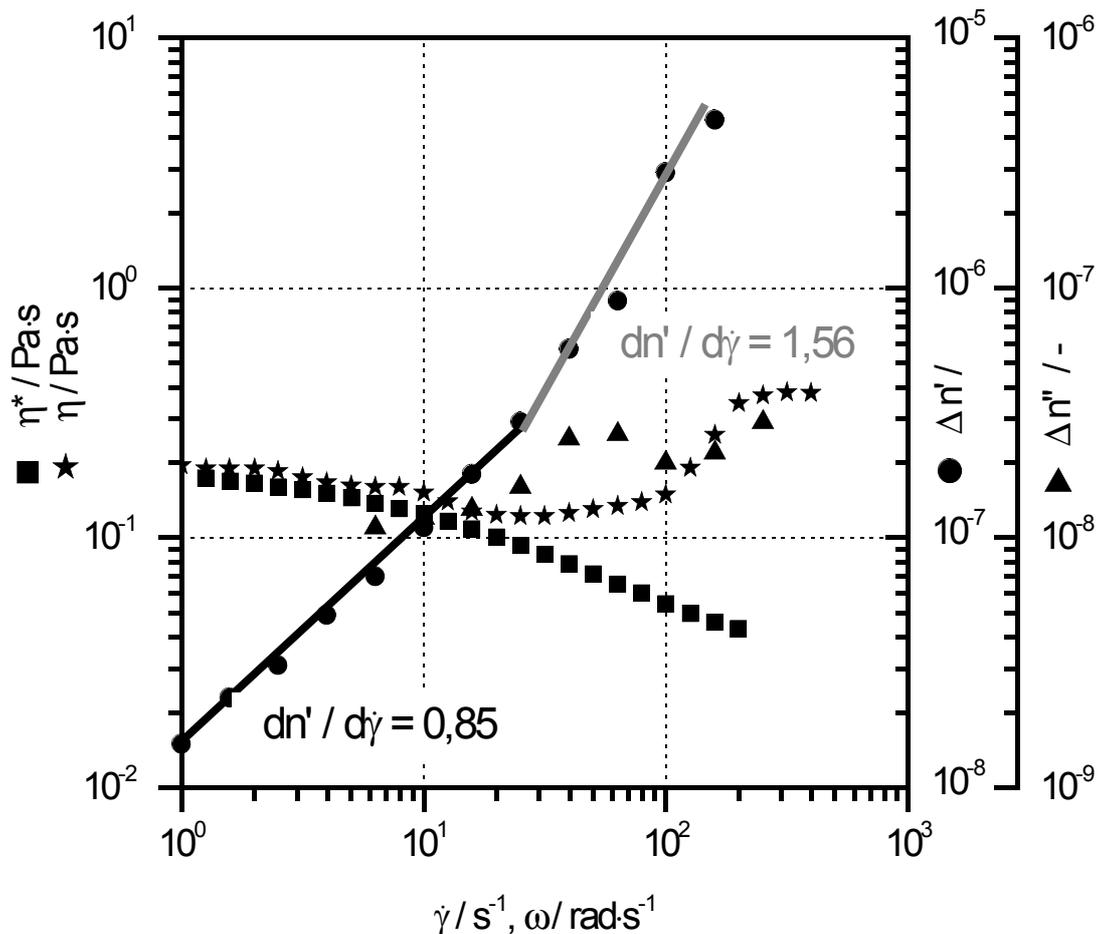


Abbildung 52

Rheo-optische und rheo-mechanische Daten einer 0,4 %-igen hmHEC 1 Lösung in Gegenwart von 1,5 cmc* SDS bei 10°C. Die Steigung der Doppelbrechung $\Delta n'$ liegt im unteren Bereich bei 0,85. Parallel zum Auftreten des dilatanten Fließverhaltens nimmt sie deutlich zu und liegt bei hohen Schergeschwindigkeiten bei 1,56. Der Dichroismus $\Delta n''$ zeigt die Existenz von Aggregaten an.

bei kleinen Schergeschwindigkeiten. Parallel zum Auftreten des dilatanten Fließverhaltens nimmt die Steigung zu und liegt bei hohen Schergeschwindigkeiten bei 1,56. Dieses Verhalten konnte auch bei Lösungen anderer Konzentration beobachtet werden. Ungewöhnlich an diesem Verlauf ist, daß die Steigung der Doppelbrechung mit zunehmender Schergeschwindigkeit größer wird. An Polystrolstandards wurde gezeigt, daß die Steigung der Doppelbrechung im Bereich der Ruhescherviskosität maximal ist und im pseudoplastischen Bereich abnimmt¹.

Aus der spannungsoptischen Regel geht hervor, daß die Doppelbrechung nach Gleichung

¹ Clasen, C., Kulicke, W.-M.; *A convenient way of interpreting steady shear rheo-optical data of semi-dilute polymer solutions*, Rheologica Acta, 40, 74-85 (2001)

$$\Delta n' = C \cdot \Delta \tau$$

75

75 an die erste Hauptspannung $\Delta \tau$ gekoppelt ist.

Diese setzt sich wiederum aus der Schubspannung und der ersten Normalspannungsdifferenz zusammen. Die Strömungsdoppelbrechung kann nach Formel 76 errechnet werden.

$$\frac{\Delta n'}{C} = \sqrt{4 \cdot \tau_{21}^2 + N_1^2}$$

76

Dabei geht die Schubspannung mit dem vierfachen und die erste Normalspannungsdifferenz einfach in die Berechnung ein. Die Doppelbrechung wird also im unteren Schergeschwindigkeitsbereich in erster Linie durch die Schubspannung bestimmt¹. Die maximale Steigung der Schubspannung liegt im Newtonschen Bereich und beträgt eins. Man erwartet, daß die maximale Steigung der Strömungsdoppelbrechung die der Schubspannung nicht wesentlich übersteigt. Es ist verwunderlich, daß die Steigung in dem beobachteten Fall bei 1,56 liegt und damit weit größer ist, als die der Schubspannung ist.

Der Orientierungswinkel der Strömungsdoppelbrechung ϕ gibt die Orientierung relativ zur Richtung des angelegten Strömungsfeldes an. Liegt rein intrinsische Doppelbrechung vor, so entspricht der Winkel der Orientierung der Polymersegmente und ist identisch mit dem Orientierungswinkel des Spannungsellipsoiden. Im Fall von Formdoppelbrechung gibt der Winkel die Orientierung der Aggregate zum angelegten Scherfeld an. Ein Orientierungswinkel von 45° entspricht einer statistischen Verteilung, während ein Winkel von 0° vollständiger Orientierung in Richtung des angelegten Strömungsfeldes entspricht. Bei kleinen Schergeschwindigkeiten ist die Orientierung der Polymere in der Regel statistisch verteilt und der Orientierungswinkel liegt bei 45° . Mit steigender Schergeschwindigkeit orientieren sich die Polymersegmente (intrinsische Doppelbrechung) bzw. die Aggregate (Formdoppelbrechung) mehr und mehr in Richtung der angelegten Strömung und der entsprechende Orientierungswinkel nimmt ab, bis er bei hohen Schergeschwindigkeiten einen konstanten Wert zwischen 0 und 10° einnimmt.

Der in Abbildung 53 dargestellte Verlauf der experimentell ermittelten Orientierung stimmt aber nicht mit dem theoretisch erwarteten Verlauf überein. Bei kleinen

¹ Fuller, G. G.; *Optical Rheometry of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York (1995)

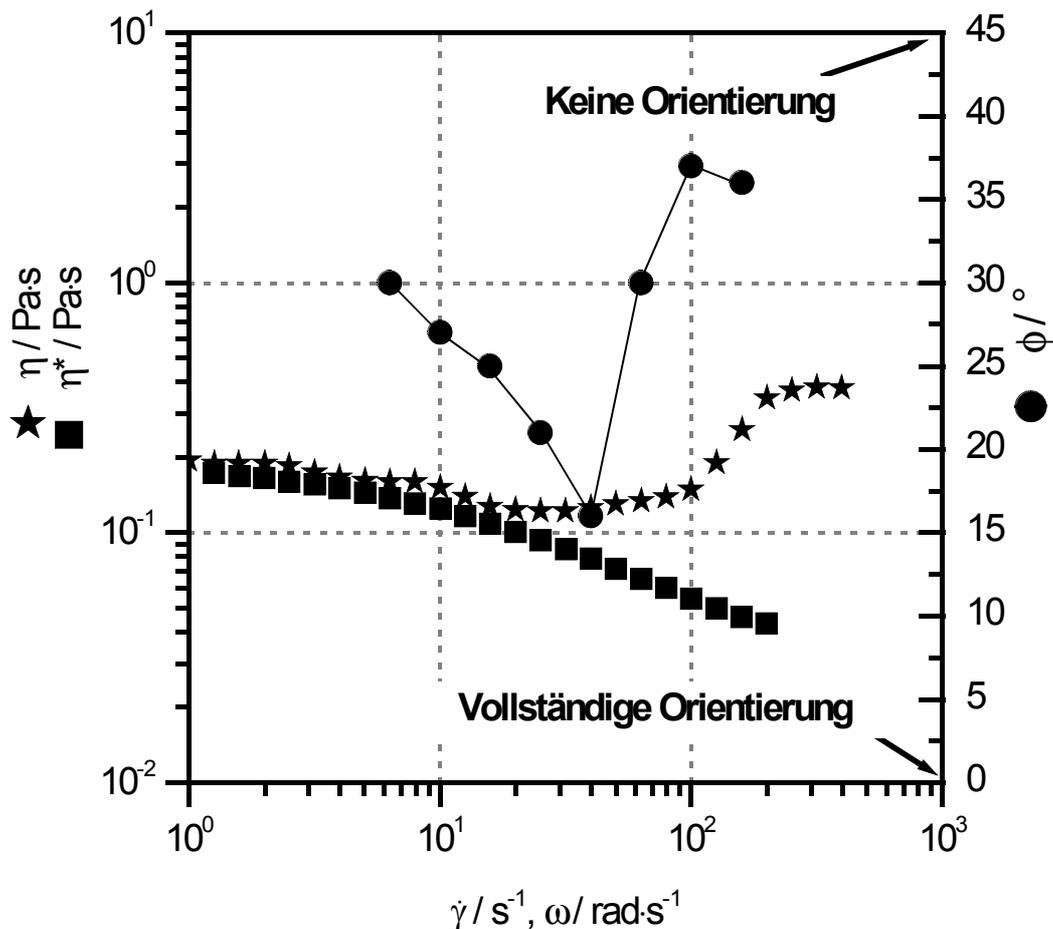


Abbildung 53

Orientierungswinkel der Doppelbrechung ϕ einer 0,4 %-igen hmHEC 1 Lösung in Gegenwart von 1,5 cmc* SDS bei 10°C. Bei kleinen Schergeschwindigkeiten nimmt der Winkel mit steigender Scherbelastung ab. Entgegen den theoretischen Vorhersagen steigt er mit weiter steigender Schergeschwindigkeit wieder an.

Schergeschwindigkeiten nimmt der Orientierungswinkel wie erwartet mit steigender Schergeschwindigkeit ab. Entgegen den theoretischen Vorhersagen steigt er mit zunehmender Schergeschwindigkeit wieder an.

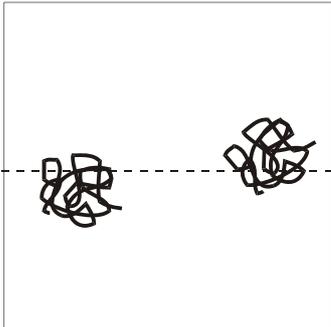
Die hohe Steigung der Doppelbrechung und der Verlauf des Orientierungswinkels lassen sich nicht durch intrinsische Doppelbrechung erklären. Es wird statt dessen erstmals experimentell ein Übergang von intrinsischer zu Formdoppelbrechung beobachtet.

Im allgemeinen setzt sich die Doppelbrechung aus einem intrinsischen Anteil n_i und einem Formanteil n_f zusammen, der nach Doi und Edwards nach Gleichung 77 beschrieben werden kann. Die Doppelbrechung hängt dabei vom spannungsoptischen Koeffizienten C ,

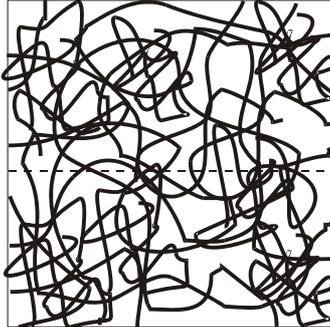
dem Brechungsindex n , der Konzentration c , der Schubspannung τ und der Temperatur T ab.

$$n_i + n_f = C \cdot \tau + \frac{c}{n} \left(\frac{\delta n}{\delta c} \right)^2 \cdot \frac{N}{k_B \cdot T} \cdot \tau \quad (77)$$

mäßig konzentrierte
Partikellösung



mäßig konzentrierte
Netzwerklösung



mäßig konzentrierte
Netzwerklösung
mit Aggregaten

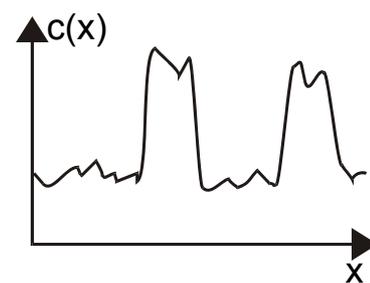
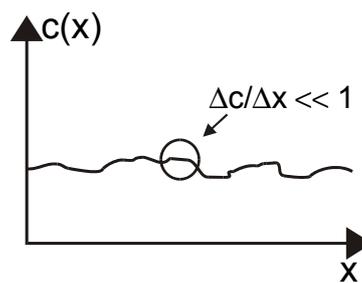
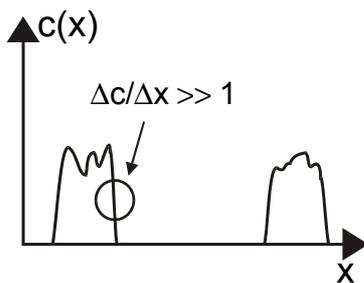
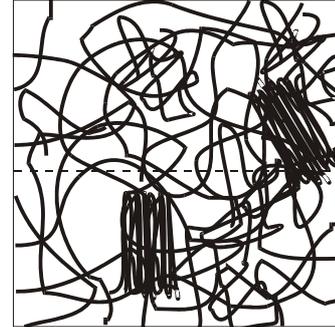


Abbildung 54
Konzentrationsprofil mäßig konzentrierter Lösungen.

Für das Auftreten von Formdoppelbrechung ist eine inhomogene Verteilung der optischen Dichte senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserlichtes eine notwendige Bedingung. Diese kann in Polymerlösungen hervorgerufen werden, wenn die differentielle Änderung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der differentiellen Änderung der Konzentration ungleich Null ist (Gleichung 78)¹.

$$\frac{\delta n}{\delta c} \neq 0 \quad 78$$

In mäßig konzentrierten Partikellösungen ist, wie in Abbildung 54 dargestellt an den Grenzflächen zwischen Partikeln und Lösungsmittel ein Konzentrationsgradient vorhanden. Da sich der Brechungsindex des Polymeren und der Lösung in der Regel

¹ Tsvetkov, V. N., Andreeva, L. N.; *Flow and electric birefringence in rigid-chain polymer solutions*, Adv. Polym. Sci., 39, 95 (1981)

voneinander unterscheiden ist Gleichung 78 für die mäßig konzentrierten Partikellösungen erfüllt und bei einer anisotropen Partikelstruktur tritt Formdoppelbrechung auf. Dagegen kann in mäßig konzentrierten Netzwerklösungen aufgrund der Homogenität der Polymersegmentverteilung kein Konzentrationsgradient und damit auch keine Formdoppelbrechung auftreten. Liegen in einer mäßig konzentrierten Netzwerklösung Aggregate vor, ist die Lösung nicht mehr homogen und ein Konzentrationsgradient tritt auf. Dabei unterscheidet sich der Brechungsindex in den Aggregaten von dem der umgebenden Polymer-Lösungsmittelmatrix, da die Polymersegmente in den Aggregaten eine größere Dichte aufweisen und über intermolekulare Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. Die Aggregate können über das Auftreten von Formdoppelbrechung in der Lösung nachgewiesen werden. Während intrinsische Doppelbrechung durch Polymersegmente immer vorhanden ist, tritt Formdoppelbrechung nur in mäßig konzentrierten Partikellösungen bzw. bei Aggregaten in mäßig konzentrierten Netzwerklösungen auf. Experimentell ist nach Gleichung 77 nur die Summe aus Formdoppelbrechung und intrinsischer Doppelbrechung zugänglich. Der Meßwert wird dabei von dem größeren Summanden dominiert.

In Abbildung 55 ist der Regelfall dargestellt. In der Messung treten sowohl intrinsische Doppelbrechung als auch Formdoppelbrechung auf. In dem dargestellten Schema ist die intrinsische Doppelbrechung mehrere Dekaden größer als die Formdoppelbrechung. In Abbildung 56 hingegen ist der Spezialfall eines Überganges von intrinsischer Doppelbrechung zu Formdoppelbrechung dargestellt, der mit der gemessenen Strömungsdoppelbrechung übereinstimmt. Es ist dort sowohl ein intrinsischer Anteil als auch ein Formanteil der Doppelbrechung vorhanden. Bei kleinen Schergeschwindigkeiten dominiert der intrinsische Teil. Bei höheren Schergeschwindigkeiten bilden sich scherinduzierte Aggregate, mit anisotroper Struktur die Formdoppelbrechung hervorrufen. Da die Steigung der Formdoppelbrechung viel größer als die der intrinsischen Doppelbrechung ist, dominiert die Formdoppelbrechung bei hohen Schergeschwindigkeiten und verursacht eine ungewöhnlich hohe Steigung der Doppelbrechung. Neben Formdoppelbrechung können Aggregate einen strömungsinduzierten Dichroismus hervorrufen, dessen Messung für die untersuchte Lösung in Abbildung 52 dargestellt ist. Er zeigt einen Anstieg bei einer Schergeschwindigkeit von 10 s^{-1} und zeigt damit die Bildung von Aggregaten an. Da der Dichroismus dieselben Ursachen besitzt wie der Formanteil der Doppelbrechung,

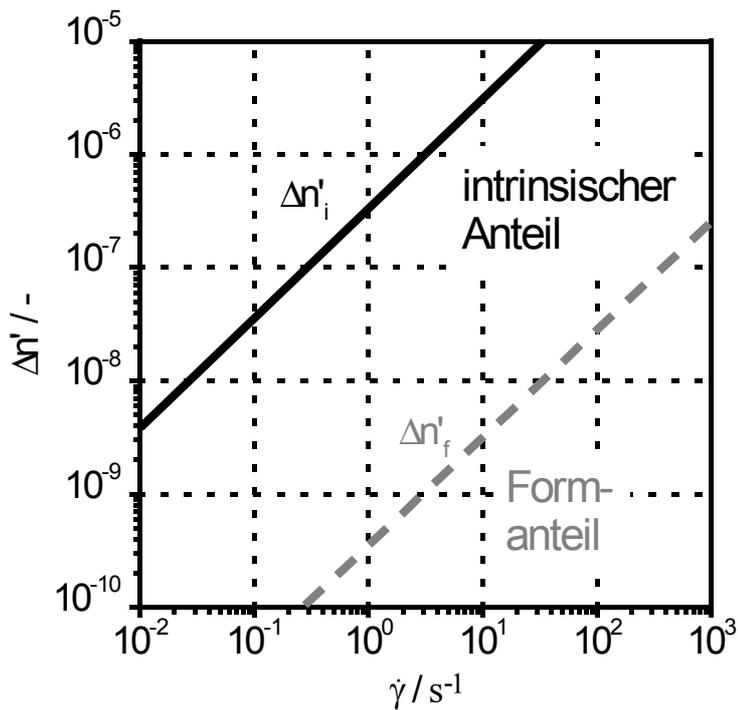


Abbildung 55
Schematische Darstellung von Formdoppelbrechung $\Delta n'_f$ und intrinsischer Doppelbrechung $\Delta n'_i$.

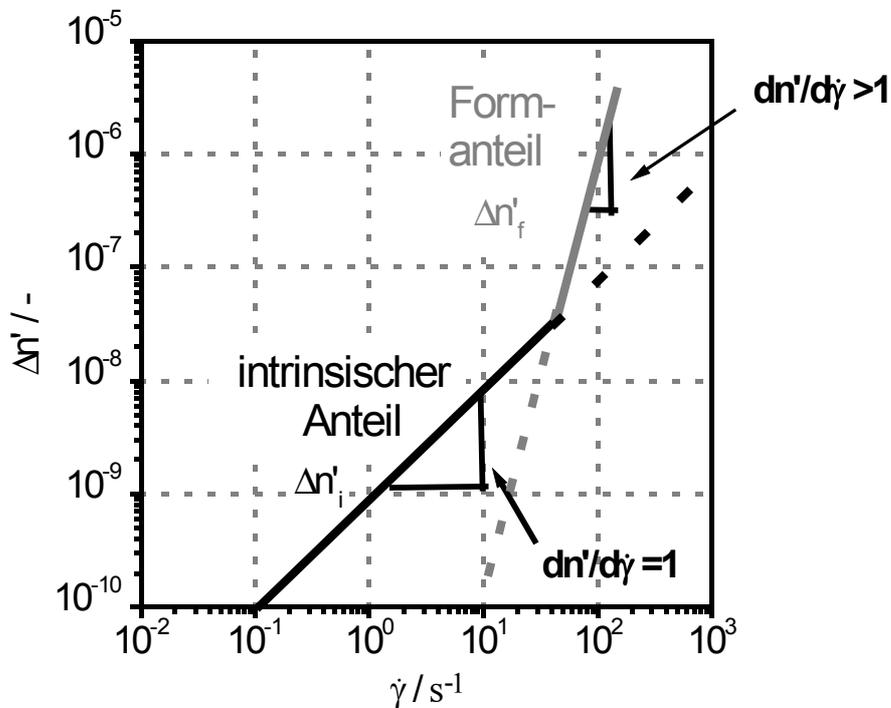


Abbildung 56
Interpretation der gemessenen Strömungsdoppelbrechung. Im unteren Schergeschwindigkeitsbereich wird die Doppelbrechung vom intrinsischen Anteil und im oberen Schergeschwindigkeitsbereich vom Formanteil dominiert.

unterstützt er die oben aufgestellte Theorie des Überganges von intrinsischer Doppelbrechung zu Formdoppelbrechung. Im Vergleich zur Doppelbrechung ist der Dichroismus schon bei kleineren Schergeschwindigkeiten zu detektieren, da er nicht wie die Doppelbrechung von intrinsischen Anteilen überlagert wird.

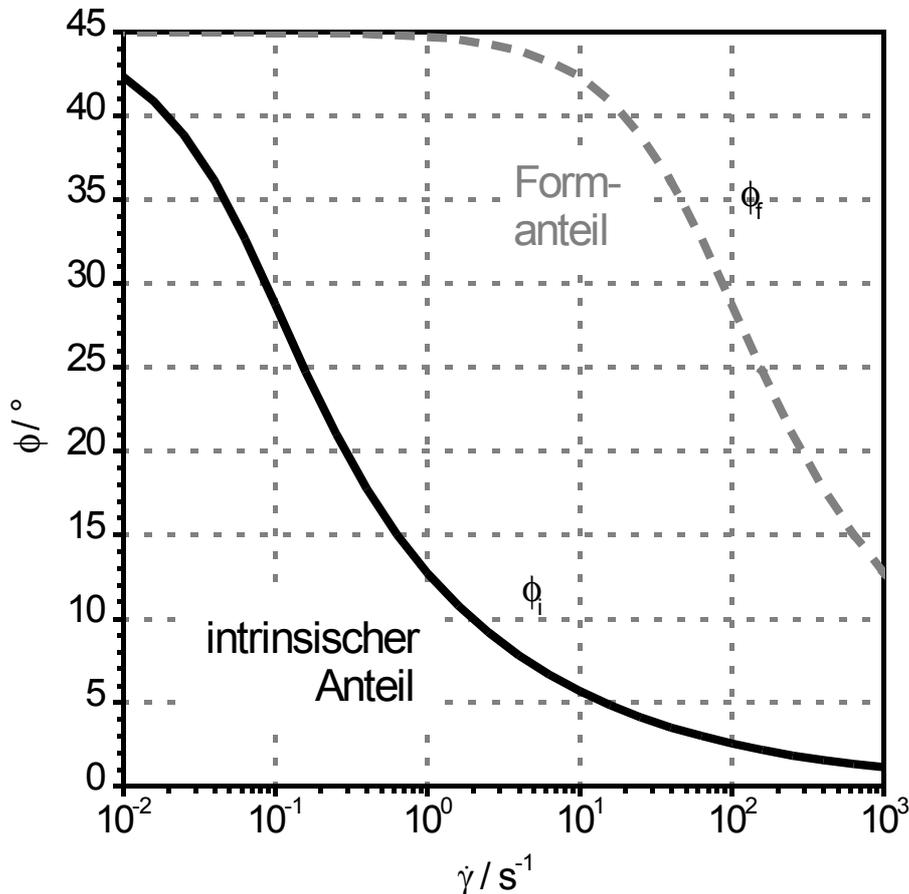


Abbildung 57

Schematischer Verlauf des Orientierungswinkels der Doppelbrechung ϕ .

In Abbildung 57 ist der schematische Verlauf des Orientierungswinkels der Doppelbrechung dargestellt. Sowohl intrinsische Doppelbrechung als auch Formdoppelbrechung weisen eine umgekehrt sigmoide Form auf. Da in der Regel einer der beiden Anteile dominiert, ist normalerweise der Verlauf des Orientierungswinkels der Formdoppelbrechung oder der intrinsische Doppelbrechung zu sehen. Das gemessene Verhalten lässt sich anhand von Abbildung 58 erläutern. Bei kleinen Schergeschwindigkeiten dominiert die intrinsische Doppelbrechung und dementsprechend wird auch der Orientierungswinkel der intrinsischen Doppelbrechung gemessen. Im Gegensatz dazu dominiert bei hohen Schergeschwindigkeiten die Formdoppelbrechung

und man erfaßt experimentell den dazugehörigen Orientierungswinkel. Die Formdoppelbrechung wird von Aggregaten hervorgerufen, die erst bei höheren Schergeschwindigkeiten gebildet werden und zum Zeitpunkt ihres Entstehens keine

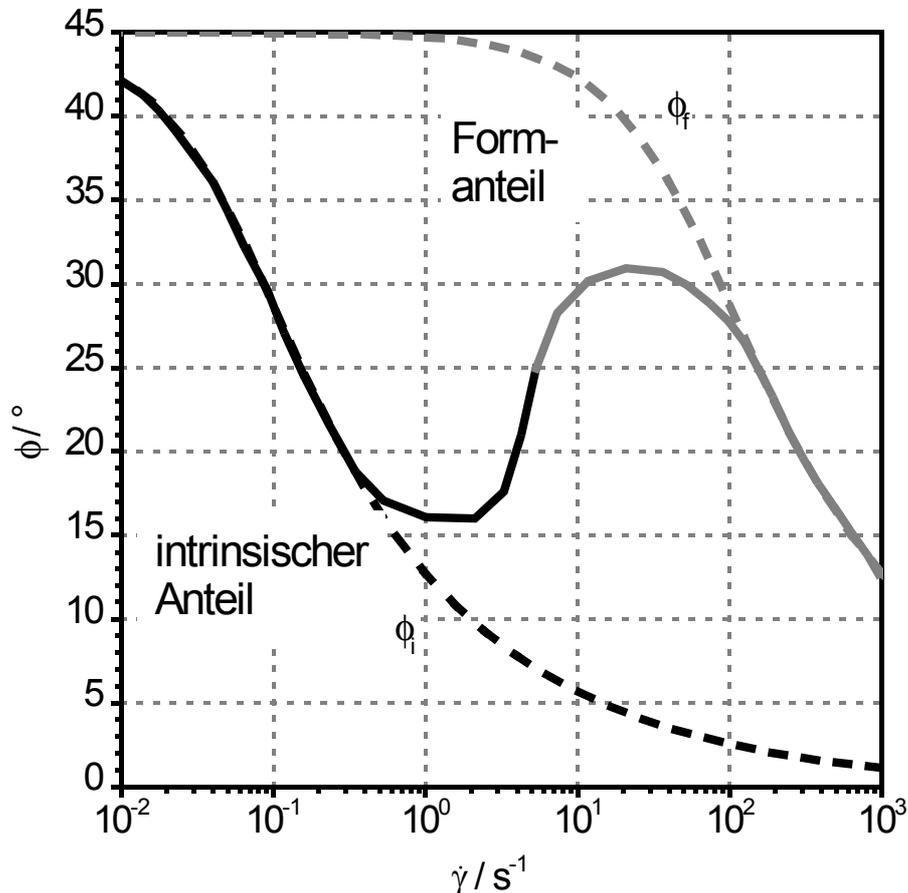


Abbildung 58

Ein Ansteigen des Orientierungswinkels der Doppelbrechung deutet scheinbar auf eine Abnahme der Orientierung mit steigender Schergeschwindigkeit hin, wird aber durch den Übergang von intrinsischer zu Formdoppelbrechung hervorgerufen.

Vorzugsorientierung besitzen. In der Regel liegt der Orientierungswinkel der Formdoppelbrechung daher bei höheren Werten als der der intrinsischen Doppelbrechung. Im Übergangsbereich geht der Orientierungswinkel der intrinsischen Doppelbrechung in den Winkel der Formdoppelbrechung über und es resultiert ein Bereich in dem der Orientierungswinkel mit steigender Schergeschwindigkeit zunimmt. Ein solcher Anstieg des Orientierungswinkels wurde schon in anderem Zusammenhang von McHugh für

HPC/Essigsäure¹ und Clasen für (1,3)(1,4)- β -Glucan² beobachtet.

5.7.3 Molekulare Interpretation der rheo-optischen Daten

Die beschriebenen rheo-optischen Daten zeigen durch das Auftreten von strömungsinduzierter Formdoppelbrechung und Strömungsdichroismus die Bildung von Aggregaten. Damit stimmen die Beobachtungen mit der von Witten und Cohen aufgestellten Theorie vom scherinduzierten Übergang von intra- zu intermolekularen Micellen überein³. Die Theorie geht davon aus, daß die hydrophoben Alkylsubstituenten sich zu micellenartigen Strukturen zusammenlagern. Diese können intra- oder intermolekularer Natur sein und es bildet sich in Ruhe ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Zuständen aus. Unter Scherbelastung verschiebt sich das Gleichgewicht und es tritt durch einen scherinduzierten Übergang von intra- zu intermolekularen Micellen eine Erhöhung der Anzahl intermolekularer Micellen auf. Dabei bilden die hmHECs ein dreidimensionales Netzwerk aus, dessen Knotenpunkte die intermolekularen Micellen bilden. In der optischen Detektion werden die über Micellen verbundenen hmHECs als Aggregate wahrgenommen und sind verantwortlich für die auftretende strömungsinduzierte Formdoppelbrechung und den Strömungsdichroismus.

Die ausgebildeten Überstrukturen sind nicht nur für die Änderung der optischen Eigenschaften, sondern auch für Abweichungen von der Cox-Merz-Regel und das dilatante Verhalten verantwortlich. Die höhere Anzahl intermolekularer Micellen führt zu einer Verstärkung des in der Lösung vorliegenden dreidimensionalen Netzwerkes. Da dieses Netzwerk zur Viskosität der Lösung beiträgt kommt es zu dilatantem Verhalten.

Aufgrund der geringen Deformationen findet der Übergang von intra- zu intermolekularen Micellen im Oszillationsexperiment nicht statt. Dadurch wird die Cox-Merz Regel ab der Schergeschwindigkeit bei der erstmals ein scherinduzierter Übergang von intra- zu intermolekularen Micellen stattfindet verletzt.

1 Edwards, B. J., McHugh, A. J.; *A rheo-optical study of flow-induced pretransitional ordering in solutions of lyotropic semirigid macromolecules*, J. Rheol., 37, 743-773 (1993)

2 Clasen, C., *Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolekularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheo-optischen Methoden*, Shaker Verlag, Aachen (2001).

3 Witten Jr., T. A., Cohen, M. H. *Cross-Linking in Shear-Thickening Ionomers*, Macromolecules, 18, 1915-1918 (1985)

5.7.4 Rheo-optische Untersuchungen in Abhängigkeit der Konzentration

Nachdem im vorherigen Kapitel die rheo-optische Einzelmessung betrachtet wurde, soll im folgenden die Abhängigkeit der rheo-optischen Daten von der Konzentration untersucht werden. Durch Normierungen und über rheo-optische Struktur-Eigenschafts-Beziehungen können dabei weitere Informationen erhalten werden. Zum Vergleich der rheo-optischen

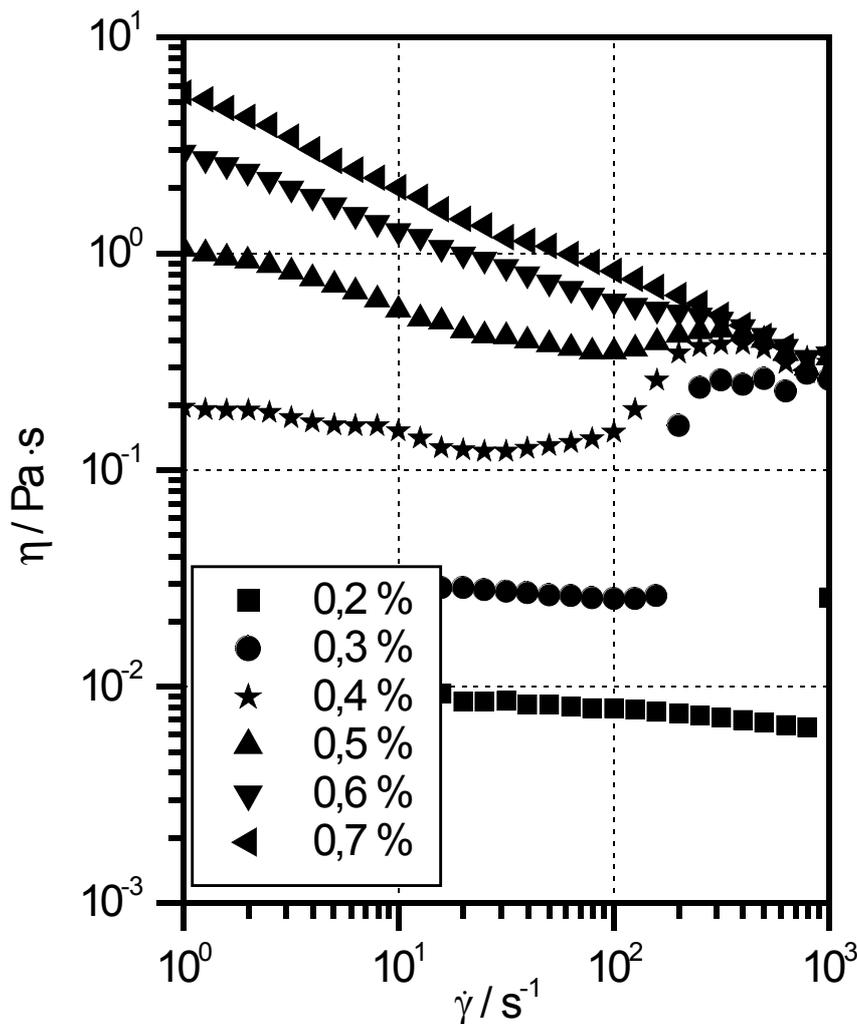


Abbildung 59

Viskositäten wäßriger hmHEC 1 Lösungen in Gegenwart von 1,5 cmc* SDS bei 10 °C.

mit den rheo-mechanischen Daten sind in Abbildung 59 die Fließkurven der untersuchten hmHEC 1 Lösungen zusammengestellt. Bei hohen Konzentrationen von 0,7 % und 0,6 % konnte kein dilatantes Verhalten mehr festgestellt werden. Hingegen war der Effekt bei den mittleren Konzentrationen zwischen 0,3 und 0,5 % maximal. Selbst bei der 0,2 %-igen

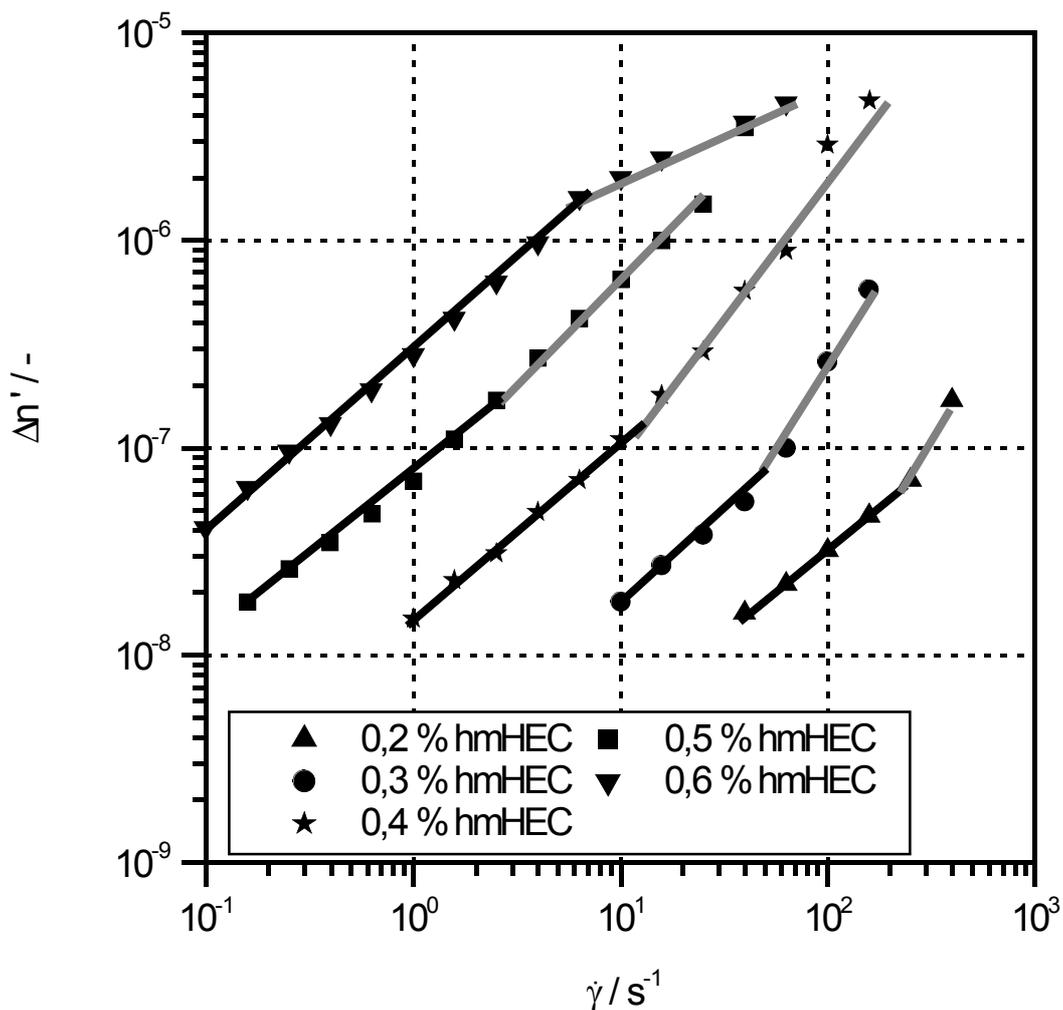


Abbildung 60

Strömungsinduzierte Doppelbrechung $\Delta n'$ wässriger hmHEC I Lösungen in Gegenwart von 1,5 cmc* SDS bei 10 °C.

Lösung konnte bei hohen Schergeschwindigkeiten Dilatanz festgestellt werden.

In Abbildung 60 ist die Strömungsdoppelbrechung der betreffenden Lösungen dargestellt. Zur Interpretation soll die Konzentrationsabhängigkeit der Doppelbrechung untersucht werden. Wie erwartet nimmt die Doppelbrechung mit steigender Konzentration zu. In Tabelle 16 sind die Steigungen der Doppelbrechungskurven dargestellt. Im unteren Bereich liegt die Steigung aller Kurven im Bereich von 0,8. Bei hohen Schergeschwindigkeiten ist Formdoppelbrechung zu detektieren und die Steigung nimmt zu. Dabei nimmt die Schergeschwindigkeit bei der Formdoppelbrechung zu detektieren ist, mit steigender Konzentration ab. Hingegen wird die Steigung umso größer je kleiner die Konzentration ist. Bei der 0,6 %-igen Lösung ist keine Formdoppelbrechung zu

Konzentration	Steigung der Doppelbrechung	
	unterer Bereich	oberer Bereich
0,60%	0,82	0,42
0,50%	0,76	1,04
0,40%	0,85	1,56
0,30%	0,8	1,92
0,20%	0,78	1,92

Tabelle 16

Steigungen der Doppelbrechung in Abhängigkeit der Konzentration.

detektieren. Daher wurde von einer Untersuchung höherer Konzentrationen abgesehen.

Entscheidend für die Formdoppelbrechung ist eine Änderung des Brechungsindexinkrement, also eine Änderung der optischen Dichte zwischen Aggregat und Lösung. Mit steigender Konzentration nimmt die Anzahl der Polymersegmente pro Volumeneinheit und damit die optische Dichte der umgebenden Lösung zu. Dadurch wird das Brechungsindexinkrement zwischen Aggregat und umgebenden Lösung mit steigender Konzentration und damit auch die gemessene Formdoppelbrechung geringer. Aus diesem Grund nimmt die Steigung Formdoppelbrechung bei hohen Schergeschwindigkeiten mit der Konzentration ab. Eine mögliche Erklärung für die Abwesenheit von Formdoppelbrechung bei der 0,6 %-igen Lösung ist, daß die Konzentration so groß ist, daß die Unterschiede der optischen Struktur von Aggregaten und umgebender Lösung verschimmen und Formdoppelbrechung nicht mehr detektiert werden kann.

In Abbildung 61 ist der Quotient aus Doppelbrechung und Konzentration gegen die Schergeschwindigkeit aufgetragen. Die einzelnen Doppelbrechungswerte konnten durch diese Auftragung nicht normiert werden. Bei steigender Polymerkonzentration nahm die Doppelbrechung stärker zu als durch die Konzentrationszunahme erwartet wurde. Die Ausbildung der supramolekularen Architektur wird im Bereich mäßig konzentrierter Partikellösungen überproportional durch steigende Konzentrationen begünstigt. Im Gegensatz dazu konnte zum Beispiel bei λ -Carrageenan für niedrigkonzentrierte Lösung eine entsprechende Normierung erfolgreich durchgeführt werden¹.

¹ Knarr, M.; *Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung der Viskoelastizität von κ - und λ -Carrageenan Lösungen in wässrigen Medien*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, (2001)

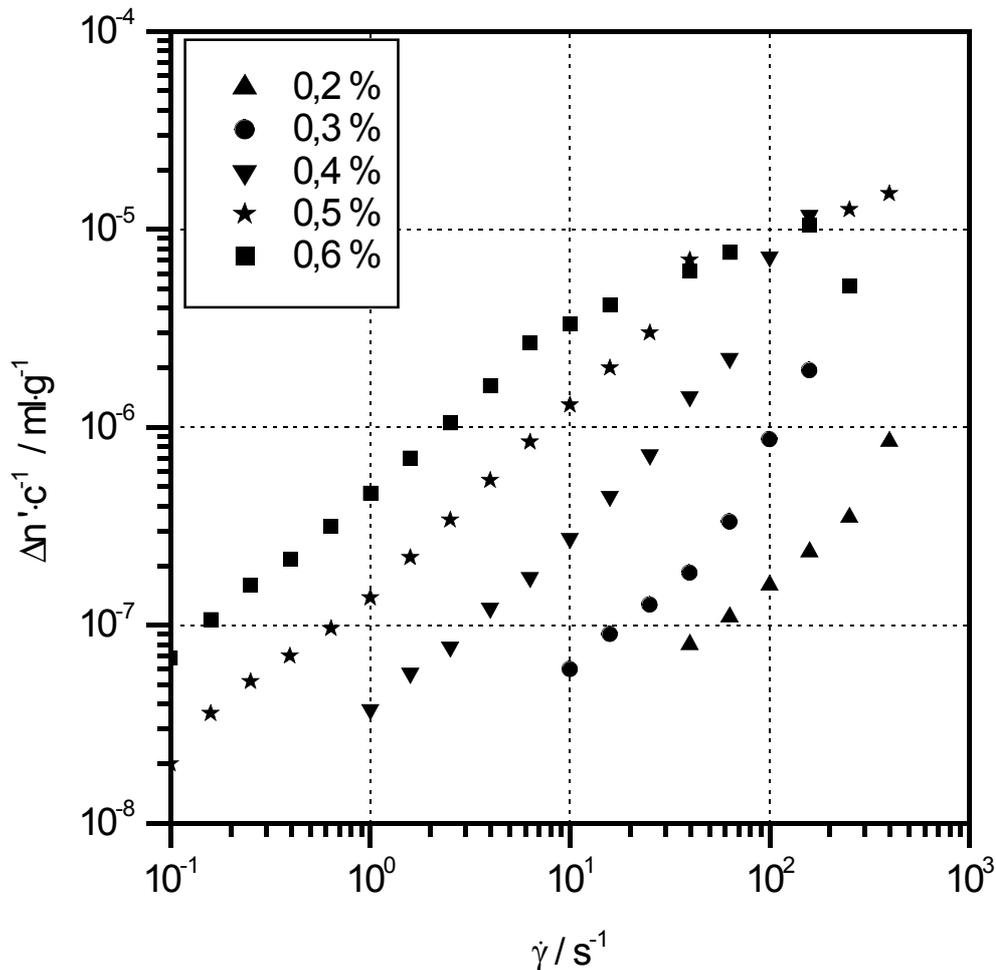


Abbildung 61

Über die Konzentration c normierte Doppelbrechung $\Delta n'$ wässriger hmHEC 1 Lösungen in Gegenwart von $1,5 \text{ cmc}^*$ SDS bei $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ein weiterer Versuch die Doppelbrechung über die Konzentration zu normieren ist in Abbildung 62 dargestellt. Im Bereich der mäßig konzentrierten Partikellösung ist die Nullviskosität in der η_0 - $[\eta]$ - c -Beziehung proportional zu dem Quadrat des Überlappungsparameters. In Analogie dazu wurde die Doppelbrechung durch das Quadrat der Konzentration geteilt und gegen die Schergeschwindigkeit aufgetragen. Für wässrige HPMC-Lösungen, die eine ähnliche supramolekulare Architektur wie die untersuchten hmHECs aufweisen konnte diese Normierung bei niedrigen Konzentrationen erfolgreich durchgeführt werden¹. Es gelang über dieses Verfahren aber nicht die untersuchten hmHECs zu normieren.

¹ Berger, M.; *Molekulare, rheomechanische und rheooptische Charakterisierung wässriger Hydroxypropyl-Methylcellulose-Lösungen/Emulsionen*, Shaker Verlag, Aachen (1998)

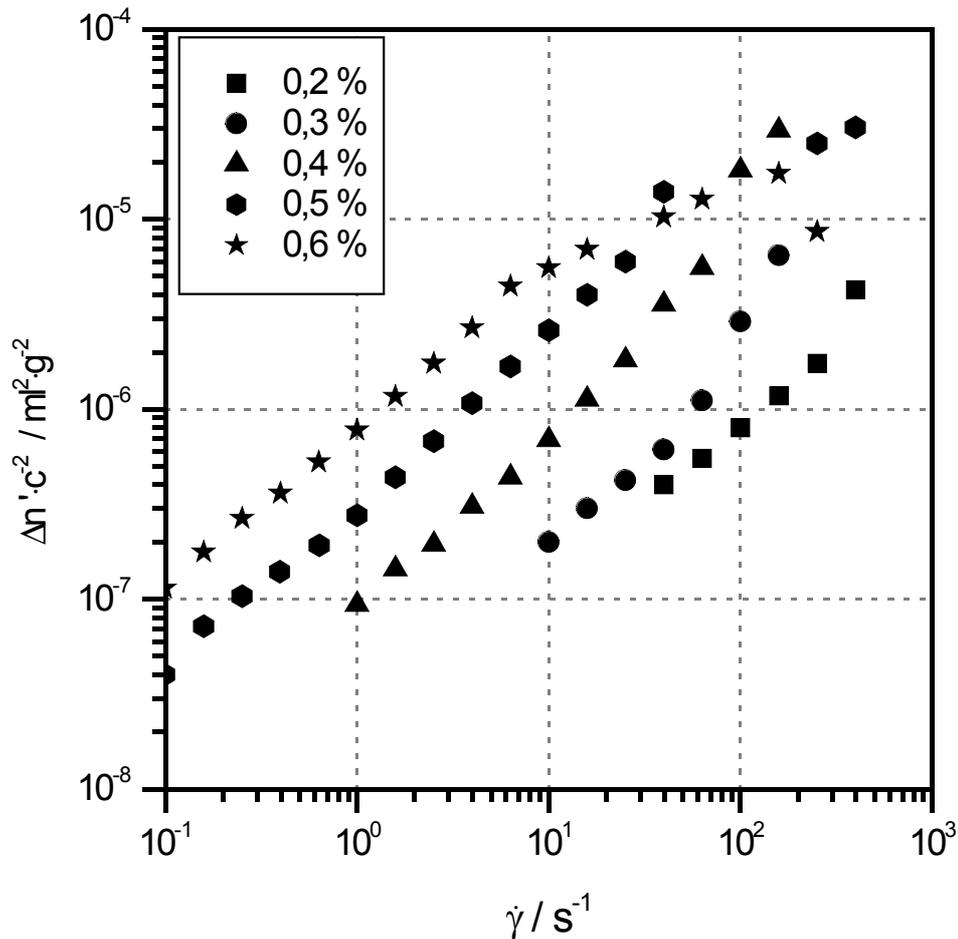


Abbildung 62

Über das Quadrat der Konzentration c normierte Doppelbrechung $\Delta n'$ wäßriger hmHEC 1 Lösungen in Gegenwart von $1,5 \text{ cmc}^* \text{ SDS}$ bei $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Solange die erste Normalspannungsdifferenz N_1 gegenüber der Schubspannung vernachlässigbar gering ist, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Schubspannung τ_{21} und Doppelbrechung $\Delta n'$. Aus diesem Grund soll analog der Viskosität η , die sich als Quotient aus Schubspannung τ_{21} und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ errechnet, eine reduzierte Doppelbrechung $\Delta n'_{\text{red}}$ als Quotient aus Doppelbrechung $\Delta n'$ und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ eingeführt werden (Gleichung 79). Mit Hilfe einer Darstellung der reduzierten Doppelbrechung gegen die Schergeschwindigkeit läßt sich somit die Schergeschwindigkeitsabhängigkeit der Doppelbrechung gut betrachten.

$$\eta = \frac{\tau_{21}}{\dot{\gamma}} \quad \text{und} \quad \tau_{21} \propto \Delta n' \quad (\text{bei kleinen } N_1) \quad \text{daraus folgt} \quad \eta \propto \frac{\Delta n'}{\dot{\gamma}} = \Delta n'_{\text{red}} \quad (79)$$

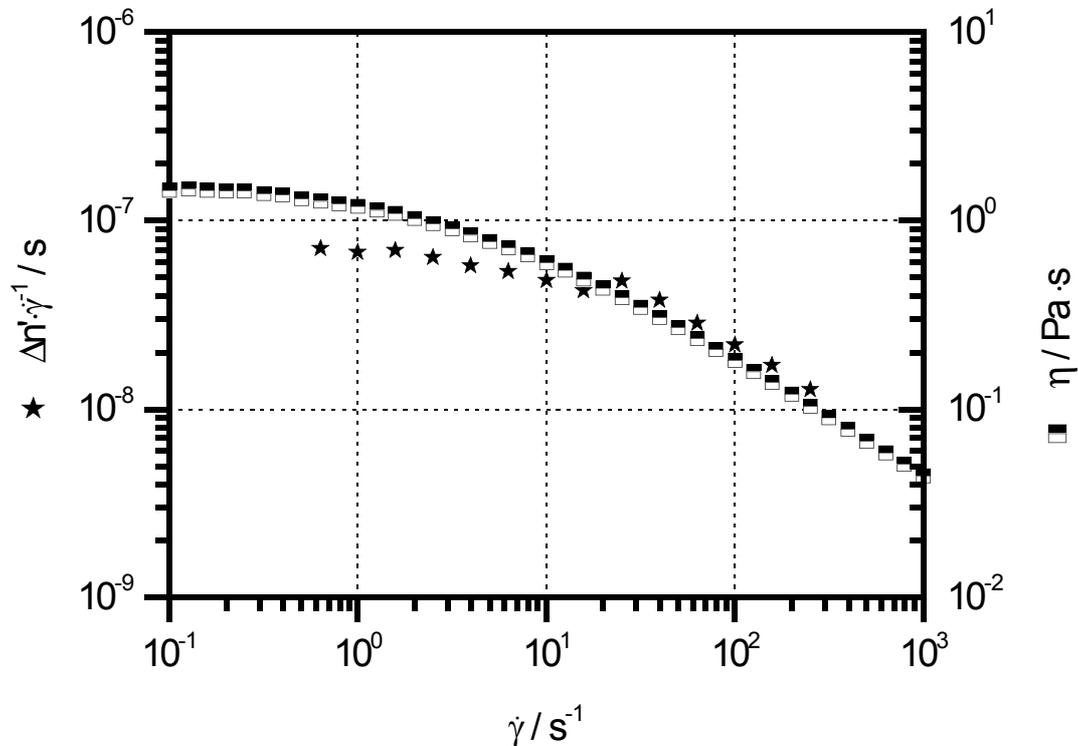


Abbildung 63

Reduzierte Doppelbrechung und Viskosität einer 0,6 %-igen hmHEC 1-Lösung bei 10 °C.

Die in Abbildung 63 dargestellte reduzierte Doppelbrechung einer SDS freien 0,6 %-igen hmHEC 1 Lösung bei 10 ° C hat sowohl im schergeschwindigkeitsabhängigen als auch im -unabhängigen Bereich einen vergleichbaren Verlauf wie ihre Viskosität. Damit liefert diese Darstellung eine geeignete Ergänzung zur Betrachtung des dilatanten Fließverhaltens.

In Abbildung 64 sind die reduzierte Doppelbrechung und die Viskosität der analysierten hmHEC 1 Konzentrationsreihe aufgetragen. Die Viskosität und die reduzierte Doppelbrechung nehmen dabei mit steigender Konzentration zu. Die reduzierte Doppelbrechung hat einen vergleichbaren Verlauf wie die Viskosität der dilatanten Lösungen. Sie nimmt erst mit der Schergeschwindigkeit leicht ab und steigt dann an. Dabei erfolgt der Anstieg bei allen Konzentrationen ca. eine halbe Dekade bevor die Viskosität ansteigt. Mit der reduzierten Doppelbrechung ist es also möglich, das dilatante Verhalten

vorherzusagen.

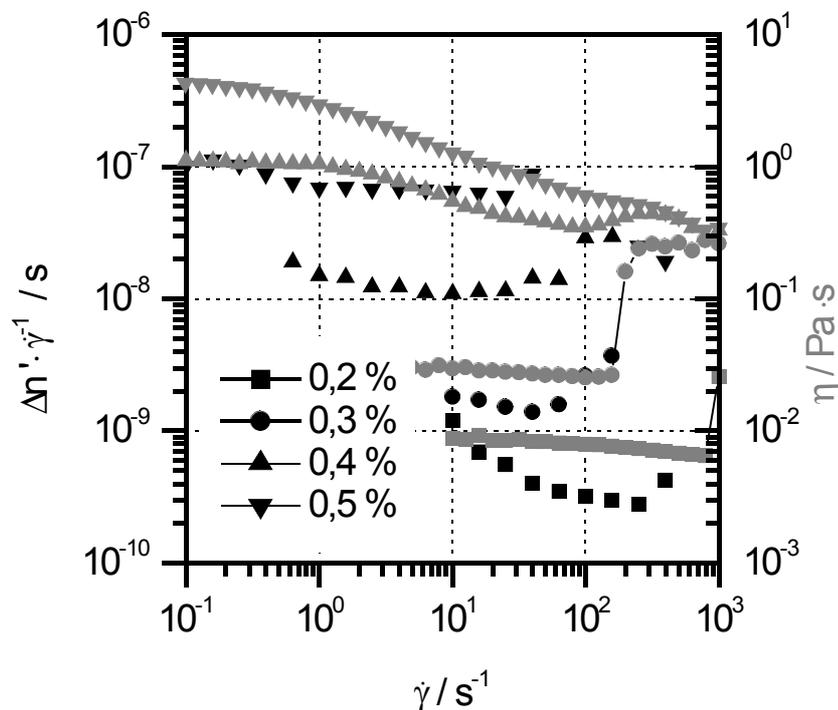


Abbildung 64

Über die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ normierte Doppelbrechung $\Delta n'$ (reduzierte Doppelbrechung) wäßriger hmHEC 1 Lösungen in Gegenwart von 1,5 cmc* SDS bei 10 °C

In Abbildung 65 ist der nach der spannungsoptischen Regel berechnete spannungsoptische Koeffizient C dargestellt. In die Berechnung gehen sowohl die Doppelbrechung als auch der Orientierungswinkel der Doppelbrechung ein. Es sind nur die Daten für rein intrinsische Doppelbrechung ausgewertet, da die spannungsoptische Regel bei Auftreten von Formdoppelbrechung nicht anwendbar ist. Der spannungsoptische Koeffizient nimmt für die untersuchten hmHEC 1 Lösungen in Gegenwart des 1,5-fachen der kritischen Micellenkonzentration bei 10 °C Werte zwischen $1,5 \cdot 10^{-8}$ und $5 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ an. Dabei ist er für die einzelnen Lösungen jeweils konstant und damit unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Mit steigender Konzentration nimmt der spannungsoptische Koeffizient aber zu. Für HPMC¹, Carrageenan² und (1,3)(1,4)- β -Glucan³ wurde gezeigt,

- 1 Berger, M.; *rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wäßriger Hydroxypropyl-Methylcellulose-Lösungen/Emulsionen*, Shaker Verlag, Aachen, (1998)
- 2 Knarr, M.; *Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung der Viskoelastizität von κ - und λ -Carrageenan Lösungen in wässrigen Medien*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, (2001)
- 3 Clasen, C.; *Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolekularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheo-optischen Methoden*, Shaker Verlag, Aachen, (2001)

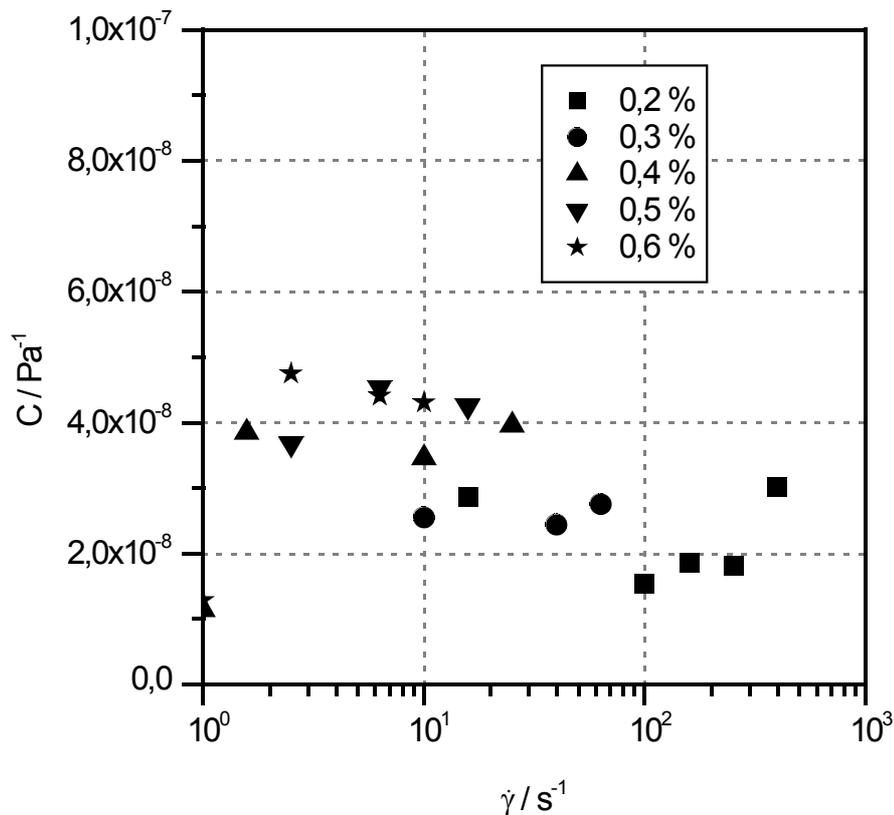


Abbildung 65

Spannungsoptischer Koeffizient C in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit von wäßrigen hmHEC 1 Lösungen in Gegenwart von 1,5 cmc* SDS bei 10 °C.

daß der spannungsoptische Koeffizient unabhängig von der analysierten Konzentration ist. Aus diesem Grund kann nicht angenommen werden, daß die spannungsoptische Regel für hmHEC uneingeschränkt gültig ist.

Dementsprechend bringen von der spannungsoptischen Regel abgeleitete Normierungen keine zusätzlichen Informationen und auf eine detaillierte Auswertung ist verzichtet worden.

In Abbildung 66 ist der Dichroismus wäßriger hmHEC 1 Lösungen in Gegenwart von 1,5 cmc* SDS bei 10 °C dargestellt. Bei allen Lösungen steigt der Dichroismus an, geht durch ein Maximum und steigt bei hohen Schergeschwindigkeiten noch einmal an. Das Maximumverhalten ist bei der 0,3 %-igen Lösung nur sehr gering ausgeprägt. Da der gleiche Kurvenverlauf bei der 0,4 und 0,5 %-igen Lösung auftritt, ist sichergestellt, daß es sich um einen reproduzierbaren Effekt handelt.

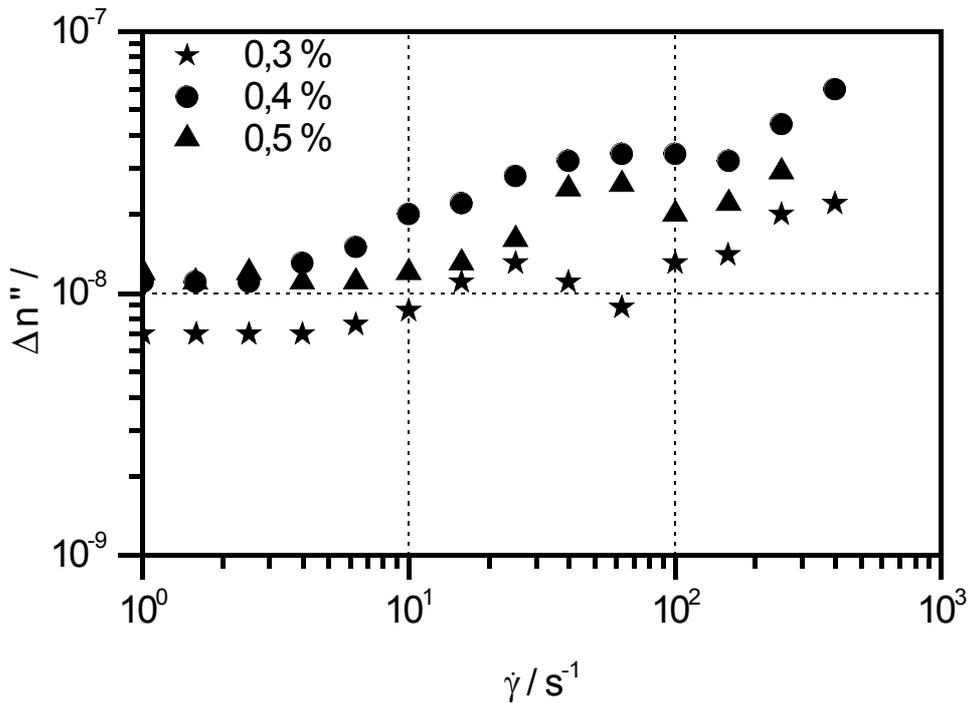


Abbildung 66

Strömungsdichroismus wäßriger hmHEC 1 Lösungen in Gegenwart von 1,5 cmc* SDS bei 10 °C.

Das Auftreten von Dichroismus ist auf die Bildung von scherinduzierten Aggregaten zurückzuführen. Molekular wird dies durch eine Erhöhung der Anzahl an intermolekularen Micellen auf Kosten der Anzahl der intramolekularen Micellen aufgefasst. Eine mögliche Erklärung für das beobachtete Phänomen ist, daß zwei scherinduzierte Gleichgewichtsänderungen beobachtet werden. Das heißt entweder können mehrere stabile Gleichgewichtszustände zwischen intra- und intermolekularen Micellen beobachtet werden, die bei einer Grenzscherengeschwindigkeit in einander übergehen oder das Gleichgewicht verschiebt sich zwar wie erwartet graduell mit der Schergeschwindigkeit, aber die Geschwindigkeitskonstante ändert sich bei zwei Schergeschwindigkeiten rapide.

Aufgrund der durch den Motor der verwendeten rheo-optischen Anlage begrenzten Schergeschwindigkeit, ist es nicht möglich bei noch höheren Scherbelastungen zu messen. Gerade diese Werte könnten aber Aufschluß darüber geben ob hier eine Meßwertschwankung vorliegt oder erste Anzeichen für einen zweiten scherinduzierten Übergang beobachtet werden.

5.7.5 Rheo-optische Untersuchungen in Abhängigkeit der Tensidzugabe

Bei der Untersuchung der rheo-optischen Daten in Abhängigkeit von der Tensid-Konzentration wurden die in Abbildung 67 dargestellten Ergebnisse erhalten.

Obwohl die Substanzmenge mit steigender Tensidkonzentration zunimmt, nimmt die Doppelbrechung ab. Eine mögliche Erklärung ist, daß die Tensidmoleküle Micellen ausbilden, die bei angelegtem Strömungsfeld keine Vorzugsrichtung ausbilden und dementsprechend keinen Beitrag zur Doppelbrechung leisten. Vielmehr führt eine Erhöhung der Micellenkonzentration zu einer Steigerung der Micellenanzahl und damit zu einer Abnahme der Anzahl der hydrophoben Alkylketten pro Micelle. Dadurch wird bei hoher Micellenkonzentration die Anzahl der Aggregate runtergesetzt. Die Aggregate richten sich aber aufgrund ihrer Größe stärker in Richtung der angelegten Strömung aus als einzelne Polymermoleküle. Aus diesem Grund nimmt die gemessene Strömungsdoppelbrechung mit sinkender Aggregatanzahl ab.

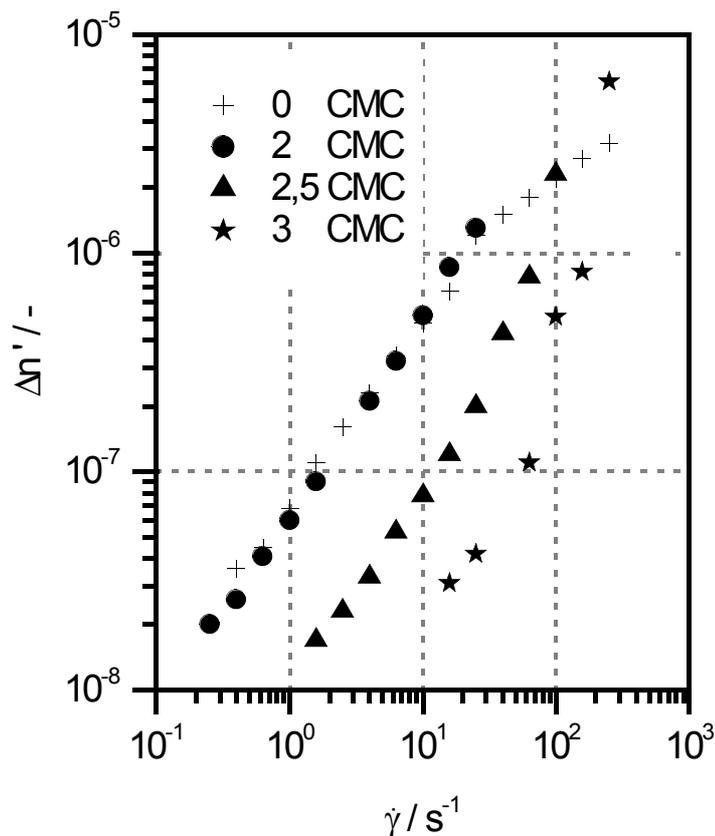


Abbildung 67
Strömungsdoppelbrechung 0,6 %-iger hmHEC Lösungen bei 10°C und variierender Tensidkonzentration.

6 Ausblick

In dieser Arbeit wurden wäßrige HEC und hmHEC Lösungen untersucht. Ein besonderes Augenmerk galt dabei der von den hmHECs ausgebildeten scherinduzierten Strukturen. Ein Vergleich der Daten der beiden Polymere erlaubt es den Einfluß des für die gebildeten supramolekularen Strukturen verantwortlichen Alkylsubstituenten zu bestimmen. Damit wurde die Grundlage für das Verständnis der Überstrukturen gelegt. Es bieten sich vielfältige Ansätze zur weiteren Untersuchung:

- Zusätzlich zu den durchgeführten Rotations- und Oszillationsexperimenten können durch Dehnexperimente weitere Informationen erlangt werden. Insbesondere die Untersuchung des dilatanten Fließverhaltens verspricht interessante Ergebnisse.
- Die rheo-optischen Untersuchungen können mit den vorhandenen Anlagen nur bei Rotationsmessungen durchgeführt werden. Zur Zeit wird eine Anlage aufgebaut mit der rheo-optische Dehnmessungen durchgeführt werden können. Ein weiterer interessanter Ansatz ist der Aufbau einer Anlage mit der rheo-optische Schwingungsmessungen durchgeführt werden können. Damit wäre es möglich alle drei rheologischen Beanspruchungsformen abzudecken.
- Neben Polymerlösungen kann dilatantes Verhalten bei Tensidlösungen detektiert werden. Diese Tenside bilden ähnlich eine wie die hmHECs eine supramolekulare Lösungsstruktur aus. Bei den Tensiden beruht diese Struktur auf der Bildung von wurmartigen Micellen, die durch Verhakungen ein dreidimensionales Netzwerk in der Lösung ausbilden. Ein Vergleich zwischen dem Fließverhalten von hmHECs und den Tensidlösungen könnte weitere Informationen ergeben.
- Es konnte gezeigt werden, daß sich zwischen hmHEC Lösungen und Tensiden starke Wechselwirkungen ausbilden, die zu Synergieeffekten führen. So lag die Ruhescherviskosität einer tensidhaltigen Lösung um den Faktor 10 höher als die der tensidfreien Lösung. Es gibt einige Tenside, die durch die Ausbildung von wurmartigen Micellen ein Netzwerk in der Lösung bilden. Dies kann zu Lösungen mit sehr hohen Viskositäten und sogar zur Ausbildung eines festen Gels führen

Aus diesem Grund wäre es interessant Mischungen dieser Tenside mit hmHECs auf Synergieeffekte hin zu untersuchen.

7 Anhang

7.1 Experimenteller Teil

7.1.1 Probenpräparation

Die Polymere wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur in das Lösungsmittel gegeben und mindestens 12 h gerührt. Als Lösungsmittel wurde für die rheologischen Messungen destilliertes Wasser verwendet. Die Proben wurden innerhalb von 7 Tagen vermessen.

Alle Prozentangaben entsprechen Gewichtsprozent (w/w)

7.1.2 Trockengewichtsbestimmung

Es wurden jeweils ca. 1g der entsprechenden Probe in ein Becherglas eingewogen und im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

7.1.3 Viskosimetrie

Die viskosimetrischen Messungen wurden mit einem Mikro-Ubbelohde-kapillarviskosimeter vom Typ Ic der Firma Schott-geräte GmbH (Hofheim am Ts., Deutschland) durchgeführt. Dabei wurden die Durchlaufzeiten mit einem Viscoboy der Firma Lauda (Königshofen, Deutschland) optoelektronisch detektiert. Die Temperierung wurde mit Hilfe eines Thermostaten (Unikontrol R325, Meßgeräte Werke Lauda) und einer Gegenkühlung vom Typ OK100 der Firma Schott-Geräte GmbH auf $\pm 0,1$ ° eingeregelt. Alle Messungen wurden in destilliertem Wasser bei 25 °C durchgeführt.

Aufgrund der hohen Schergeschwindigkeiten von bis zu 2000 s^{-1} , die in der Kapillarströmung auftraten wurde durch rheologische Messungen sichergestellt, daß man sich bei den Meßbedingungen im benötigten Ruhescherviskositätsbereich befindet.

7.1.4 Ultraschallabbau

200 ml einer 04 %-igen Polymerlösung wurden für 180 Minuten mit einem Branson W-450 Sonifier der Firma Branson Schallkraft GmbH (Heustenstamm, Deutschland) behandelt. Dabei wurde ein $\frac{3}{4}$ "-Titan Resonator bei einer Frequenz von 20 KHz im

gepulsten Modus verwendet, dessen Leistung bei mittlerer Stufe 400 Watt betrug. Die Temperatur der Lösung wurde mittels eines auf -20 °C thermostatisierten Ethanolbad unter 25 °C gehalten.

Der Titanabrieb wurde durch eine 30-minütige Zentrifugation bei 10 000 Umdrehungen pro Minute in einer Zentrifuge des Typs Z383 der Firma Hermle (Wehkingen, Deutschland) entfernt. Der Überstand wurde dekantiert und die Proben anschließend bis zur Gewichtskonstanz gefriergetrocknet.

7.1.5 NMR

Die NMR-Proben wurden durch Ultraschallabbau in der Molmasse reduziert, in deuteriertem DMSO gelöst und innerhalb von 72 Stunden vermessen.

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 4000 (Bruker, Rheinsten, Deutschland) NMR-Spektrometer mit einem 10 mm SEX ¹³C-¹H-Dual-Probenkopf aufgenommen. Zur quantitativen Auswertung wurden IGATED-Spektren bei 100 Mhz und einer Entkopplerfrequenz von 400 Mhz gemessen.

Die Proben wurden bei 373 K mit einem Relaxationsdelay von 10 s aufgenommen. Als Referenz der chemischen Verschiebung diente das Signal von Trimethylsilyl-d4-propionsäure Natriumsalz (TSP, $\delta = -2,78$).

Als Referenz bei der Bestimmung des Substitutionsgrades diente das Signal des Kohlenstoffatoms an Position 1 der Anhydroglucoseeinheit. Zur Bestimmung des DS des Alkylsubstituenten wurde das Integral des Methylgruppensignals ermittelt und durch das Integral des Signals des Referenzkohlenstoffatoms geteilt.

Zur Bestimmung des MS des Hydroxyethylsubstituenten wurde das Integral sämtlicher Kohlenstoffatome ermittelt und durch das Integral des Signals des Referenzkohlenstoffatoms geteilt. Da die Anzahl der Kohlenstoffatome der Anhydroglucoseeinheit bekannt ist konnte daraus der MS der Hydroxyethylsubstitution errechnet werden¹.

7.1.6 Mechanische Rheometrie

Die rheo-mechanischen Untersuchungen wurden auf einem schubspannungsgesteuerten Rheometer UDS 200 der Firma Physica Messtechnik GmbH (Stuttgart, Deutschland) und

¹ Schittenhelm, N.; *Herstellung homologer Molmassenreihen mittels Ultraschalldegradation zur Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wasserlöslicher Polymere*, Dissertation, Universität Hamburg (2000)

dem schergeschwindigkeitsgesteuerten Rheometer ARES der Firma Rheometric Scientific

	Rheometer	
	ARES	UDS 200
Motor:		
Geschwindigkeitsbereich / s ⁻¹	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-4} - 4,8 \cdot 10^{-3}$
Frequenzbereich / rad/s	$1 \cdot 10^{-3} - 6,3 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^{-4} - 6,3 \cdot 10^2$
Kraftaufnehmer:		
Drehmomentbereich	$4 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{m}$	$5 \cdot 10^{-7} - 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ N}\cdot\text{m}$
Thermostatisierung:	Peltier / Wasserbad	Peltier

Tabelle 17

Technische Daten der verwendeten Rheometer

	Rheometer	
	ARES	UDS 200
Kegel-Platte-Geometrien:	Groß / Klein	MK 24 / MK 22
Radius / mm	50 / 25	37,5 / 25
Kegelwinkel / rad	2,29 / 2,30	1 / 1
Spaltabstand / mm	0,0483 / 0,0660	0,05 / 0,05
Zylindergeometrie:		
Typ	Couette	
Radius Becher / mm	17	
Radius Meßkörper / mm	16	
Länge Meßkörper / mm	33,3	

Tabelle 18

Technische Daten der verwendeten Geometrien

(New Jersey, USA) durchgeführt. Die Daten der beiden Geräte können Tabelle 17 und 18 entnommen werden.

7.1.7 Optische Rheometrie

Es wurde eine von Fuller¹ entwickelte rheo-optische Meßstrecke mit Photoelastischem Modulator verwendet, deren technischen Daten in der unten stehenden Tabelle aufgeführt sind. Die Messungen wurden in einer Doppelspaltgeometrie vorgenommen. Dabei wurde

¹ Mikkelsen, K. J., Fuller, G. G.; Rheo-optische Untersuchung von Polymerlösungen, J. Rheol. 33, 761 (1989)

die Schergeschwindigkeit über einen computergesteuerten Schrittmotor vorgegeben, der Scherraten zwischen $0,01\text{s}^{-1}$ und 400s^{-1} ansteuern konnte. Alle Messungen wurden als Anlaufmessungen in beide Drehrichtungen durchgeführt. Um die Verfälschung von Ergebnissen z. B. durch Luftblasen zu minimieren wurden alle Meßwerte, die weniger als 10 % des Mittelwerts erreichten oder diese um das zehnfache überstiegen nicht ausgewertet.

Technische Daten:	
Laser	He-Ne- Laser, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ W}$
Polarisationsverhältnis	$4,5 \cdot 10^{-7} : 1$
PEM, Orientierung	CaF_2 , Hinds Instruments, 45°
Orientierung $\lambda/4$ -Plättchen	0°
Intensitätsmessung	Si-Photodiode
Lock-In-Verstärker	Stanford Research Systems
Motor	Servo-Antriebstechnik
Doppelspalt-Geometrien:	Klein/Groß
Radius / mm	15/14,975
Spaltbreite / mm	1,0/1,625
Ringspaltlänge / mm	12/24,4

Tabelle 19

Technische Daten der rheo-optischen Anlage.

7.1.8 SEC/Lichtstreuung

Die Bestimmung der Molmasse, der Molmassenverteilung und des Gyrationradius wurde durch ein mit Größenausschlußchromatographie gekoppeltes Lichtstreuophotometer durchgeführt. Für die Fraktionierung wurden vier SEC-Säulen mit abnehmender Ausschlußgröße (TSK PW_{XL}: G3000, G4000, G5000, G6000, TosoHaas, Stuttgart, Deutschland) verwendet, die an ein DAWN-F light scattering Photometer der Firma Wyatt Technology (Santa Barbara, CA, USA) und einen Konzentrationsdetektor (Shodex RI SE-71, Showa Denko, Tokyo, Japan) gekoppelt sind.

Als Lösungsmittel wurde eine aus deionisiertem und filtrierten ($0,1 \mu\text{m}$ Porendurchmesser, Cellulose Filter, Sartorius) Wasser angesetzte $0,1 \text{ M NaNO}_3$ Lösung mit 200 PPM NaN_3 verwendet.

7.2 Fehlerbetrachtung

In der Analytik ist es nicht möglich exakte Messungen durchzuführen. Mit jedem Experiment sind statistische und systematische Fehler verbunden, die zu einer Ungenauigkeit, bzw. zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führen. Im Rahmen dieses Kapitels soll der Fehler der verwendeten Meßmethoden abgeschätzt werden.

Unter systematischen Fehlern, versteht man wiederholtes Abweichen der Meßwerte in eine Richtung. Diese können durch fehlerhafte oder mangelhaft kalibrierte Analysegeräte, falsche Analyseverfahren und Ablesefehler hervorgerufen werden. Sie sind schwer zu erkennen und können auch durch eine größere Anzahl an Messungen nicht reduziert werden. Hingegen treten statistische Fehler bei jeder Messung auf. Die Messwerte schwanken in beide Richtungen um den richtigen Wert und werden durch Umwelteinflüsse, die Meßgeräte und den Experimentator hervorgerufen. Durch wiederholte Messungen und Mittelwertbildung läßt sich der statistische Fehler minimieren¹.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden viskosimetrische Messungen, Lichtstreu-Experimente und rheologische Untersuchungen vorgenommen. Bei der Bestimmung des Staudingerindex können Fehler bei der Bestimmung der Konzentration und bei der Messung von Durchlaufzeiten auftreten. Die Konzentration kann durch Wägefehler, Fehler bei der Bestimmung des Trockengehaltes oder nicht molekular dispers gelöste Polymere verfälscht werden. Die Fehler bei der Bestimmung der Durchlaufzeiten der Lösungen sind durch die Verwendung einer optoelektronischen Meßmethode in der Regel relativ gering. Da die in dieser Arbeit untersuchten Polymerlösungen oberflächenaktiv sind, kam es zur Ausbildung von Bläschen, die zu einer größeren Standardabweichung der Durchlaufzeiten geführt haben. Der Fehler des Staudingerindex liegt in der Regel bei 5 %, ist in diesem Fall wegen der durch oberflächenaktive Substanzen verursachten Schwankungen aber um etwa 3 % größer.

Der Fehler der rheo-mechanischen Messungen kann durch eine unkorrekte Bestimmung der Konzentration, falsch befüllte Geometrien und Gerätefehler hervorgerufen werden.

¹ Otto, M. *Analytische Chemie*, VCH, Weinheim, 21-30 (1995)

Insbesondere bei Kegel-Platte und Platte-Platte-Geometrien kann eine fehlerhafte Befüllung zu verfälschten Meßergebnissen führen. Gerätefehler können durch ungenaue Kalibrierung und Justierung der Rheometer auftreten. Im Bereich sehr kleiner Deformationen und Schergeschwindigkeiten und niedrig viskosen Lösungen tritt ein zusätzlicher Fehler durch Erschütterungen des Rheometers z. B. durch vorbeilaufende Personen auf. Ein Fehler von etwa 5 % ist bei rheologischen Untersuchungen als realistisch anzusehen.

Mit Hilfe der Streulichtgleichung lassen sich die Fehler bei der Bestimmung der Molmassen und Teilschengrößen bestimmen. In diese Gleichung geht die Konzentration und das Brechungsindexinkrement ein.

Das Brechungsindexinkrement wird durch die Temperatur, den Druck und die Wellenlänge des verwendeten Lasers beeinflußt.

Die Genauigkeit der Messung des relativen Streulichtsignals hängt von der Eichung des Lichtstreuophotometers und den Schwankungen des Streulichtsignals ab. Dadurch wird ein Fehler von ca. 10 % hervorgerufen¹.

¹ Dumelow, T., Holding, S. R., Maisey, L. J.; *Low angle laser light scattering for determination of molecular weights- an interlaboratory comparison*, Polym. Commun. 24, 308 (1983)

7.3 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	
thermische Zersetzung:	573 K	
Entsorgung:	23	
WGK	2	wassergefährdender Stoff
MAK mg/m ³ :	0,2	
MAK ml/m ³ :	0,07	

Natriumnitrat

Gefahrenhinweise:	O	brandfördernd
R-Sätze:	8	
S-Sätze:	16-41	
Schmelzpunkt:	582 K	
thermische Zersetzung:	653 K	
Entsorgung:	14	
WGK:	1	schwach wassergefährdender Stoff

7.4 Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

7.4.1 Lateinische Buchstaben

a	Exponent der Mark Houwink Beziehung
A	Amplitude
b	Konstante aus dem Carreau Modell, die die Breite des Überganges vom newton'schen zum pseudoplastischen Fließen angibt.
c	Konzentration
c	Lichtgeschwindigkeit
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c^*	Kritische Konzentration
c^*_{LS}	Aus der Lichtstreuung bestimmte kritische Konzentration
$c^*_{[\eta]}$	Aus der Viskosimetrie bestimmte kritische Konzentration
c^*_{SEB}	Aus der η_0 - $[\eta]$ -c-Beziehung bestimmte kritische Konzentration
C	Spannungsoptischer Koeffizient
cmc^*	kritische Micellenkonzentration
CMC	Carboxymethylcellulose
CR	Controlled Rate
CS	Controlled Stress
dn/dc	Brechungsindexinkrement
D_R	Rotationsdiffusionskoeffizient
DS	Durchschnittlicher Substitutionsgrad
E_0	Elektrischer Feldvektor
E_x	x-Komponente des elektrischen Feldvektors
E_y	y-Komponente des elektrischen Feldvektors
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G^*	Komplexes Schwingungsmodul
G_p	Plateaumodul
h	Shift Faktor
h	Fadenabstand
HASE	Hydrophobically modified alkali-swellaable emulsions

HEC	Hydroxyethylcellulose
HEUR	Hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane
HPC	Hydroxypropylcellulose
hmHEC	hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose
I_{\emptyset}	Streulichtintensität
I_0	Intenstität des einfallenden Lichtstrahls
k_{η}	Konstante der Mark Houwink Beziehung
k_B	Boltzmann Konstante
k_H	Huggins-Konstante
k_{n1}, k_{n2}	Konstanten der n- $[\eta]$ -c-Beziehung
k_{SB}	Schulz-Blaschke-Konstante
K_{SEC}	Verteilungskoeffizient der SEC
K_R	Konstante der R_G -M-Beziehung
m	Masse
M_n	Zahlenmittlere Molmasse
M_w	Gewichtsmittlere Molmasse
M_z	Zentrifugemittlere Molmasse
M_{η}	Viskositätsmittlere Molmasse
M_{kr}	Kritische Molmasse
MC	Methylcellulose
MS	Molarer Substitutionsgrad
n	Fließkurvensteigung
n	Brechungsindex
n	Exponent der η_0 - $[\eta]$ -c-Beziehung
n'	Realteil des Brechungsindex
n''	Imaginärteil des Brechungsindex
n_i	Intrinsischer Anteil der Doppelbrechung
n_f	Formanteil der Doppelbrechung
n_x	Brechungsindextensor in x-Richtung
n_y	Brechungsindextensor in y-Richtung
n_0	Brechungsindex der Lösung
N	Anzahl der Verhakungen
N_A	Avogardo-Konstante

N_1	Erste Normalspannungsdifferenz
N_2	Zweite Normalspannungsdifferenz
N_3	Dritte Normalspannungsdifferenz
$N_{\text{träg}}$	Trägheitskraft
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie
p_0	Luftdruck
P_{ϑ}	Streuungsfunktion
Pe	Peclet-Zahl
PEM	Photoelastischer Modulator
PPM	Parts Per Million
PUR	Polyurethan Assoziativverdicker
r	Radius
R	Allgemeine Gaskonstante
R_{ϑ}	Reduzierte Streulichtintensität
R_G	Gyrationsradius
SDS	Natriumdodecylsulfat
SEC	Size Exclusion Chromatography oder Größenausschlußchromatographie
T	Temperatur
t	Zeit
V_0	Volumen zwischen dem SEC Säulenfüllmaterial
$V_{\text{lösung}}$	Lösungsvolumen
V_P	Porenvolumen
V_{Polymer}	Polymervolumen
V_s	Streuolumen, Strahlteilverhältnis

7.4.2 Griechische Buchstaben

α	axiale Stellung am C-1 Atom der Anhydroglucoseeinheit
β	equatoriale Stellung am C-1 Atom der Anhydroglucoseeinheit
γ	Deformationen
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_{\text{krit}}$	Kritische Schergeschwindigkeit

$\Delta n'$	Doppelbrechung
$\Delta n''$	Dichroismus
δ	Phasenverschiebung
δ	Polarisation
ϕ	Volumenanteil
ϕ	Orientierung der Polymersegmente
ν	Exponent der R _G -M-Beziehung
η	Viskosität
η^*	komplexe Schwingungsviskosität
η_E	Dehnviskosität
η_{rel}	Relative Viskosität
η_s	Lösungsmittelviskosität
η_{sp}	Spezifische Viskositätsabnahme
η_0	Ruhescherviskosität
$[\eta]$	Staudingerindex
λ	Wellenlänge
λ_0	Längste Relaxationszeit
$\rho_{Polymer}$	Polymerdichte
τ	Relaxationszeit
τ_{rep}	Relaxationszeit der Reptationsbewegung
τ_{ij}	Spannungstensor
τ_{21}	Schubspannung
$\tau_{11,22,33}$	Erste, zweite und dritte Normalspannung
$\tau_{I,II,III}$	Erste, zweite und dritte Hauptspannung
θ	Orientierungswinkel
θ	Theta-Bedingungen
ω	Kreisfrequenz
ω	Winkelgeschwindigkeit
χ	Winkel der ersten Hauptspannung zur Fließrichtung

7.5 Literaturverzeichnis

- Ahn, K. H., Osaki, K.; *A Network Model Predicting the Shear Thickening Behavior of a Poly(vinyl alcohol) / Sodium Borate Aqueous Solution*, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 55, 215 (1994)
- Annable, T., Buscall, R., Ettalie, R., Whittlestone, D.; *The rheology of solutions of associating polymers: Comparison of experimental behavior with transient network theory*, J. Rheol., 37(4), 695-727 (1993)
- Anwari, F. M., Schwab, F. G.; *Optimizing Latex Paint Rheology with Associative Thickeners: A Practical Approach*, in: *Polymers in Aqueous Media, Performance through Association*, J. E. Glass (Ed.), ACS, Washington D.C., 527-542 (1989)
- Baar, A., Kulicke, W.-M., Szablikowski, K., Kiesewetter, R.; *NMR Spectroscopic Characterization of Carboxymethylcellulose*, Makromol. Chem, 195, 1483 (1994)
- Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K.; *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam (1989)
- Bartsch, S.; *Charakterisierung kolloidaler Systeme mittels Größenausschlußchromatographie, Querflußfraktionierung und Lichtstreuung*, Shaker-Verlag, Aachen, (1999)
- Belitz, H.-D., Grosch, W.; *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Berlin (1992)
- Berger, M.; *Molekulare, rheomechanische und rheooptische Charakterisierung wäßriger Hydroxypropyl-Methylcellulose-Lösungen/Emulsionen*, Shaker Verlag, Aachen, (1998)
- Berret, J.-F., Gamez-Corrales, R., Lerouge, S., Decruppe, J.-P.; *Shear thickening transisition in surfactant soulutions: new experimental features from rheology and flow birefringence*, in: *Proceedings of the XIIIth International Congress on Rheology*, Binding, D. M. (Ed), 3, 270-272 (2000)

- Bielemann, J.; *Lackadditive*, Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- Binana-Limbele, W., Zana, R., *Fluorescence Probing of Microdomains in Aqueous Solutions of Polysoaps. 2. Study of the Size of the Microdomains*, *Macromolecules*, **23**, 2731-2739 (1990)
- Bird, R. B., Hassenger, O., Armstrong, R. C.; *Dynamics of polymeric liquids in Fluid Mechanics*, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York (1977)
- Bock, J., Kowalik, R. M., Siano, D. B., Turner, S. R.; *Aqueous drag reduction with novel acrylamide-N-alkyl acrylamide copolymers*, U.S. Patent H 577, (1989)
- Bolich Jr., R. E., Norton, M. J., Russel, G. D.; *Vehicle Systems for use in cosmetic compositions*, U.S. Patent 5 104 646, (1992)
- Boudin, M., Kulicke, W.-M., Kehler, H.; *Prediction of the non-Newtonian viscosity and shear stability of polymer solutions*, *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 793 (1988)
- Brandrup, J.(Ed.), Immergut, E. H.(Ed.), Grulke, E. A.(Ed.); *Polymer Handbook*, 4. Edition, Wiley Interscience Publication, New-York,
- Brown, W., Henley, D., Oehman, J.; *Studies on Cellulose Derivatives. Part III: Undeturbed Derivatives Aqueous Solvents*, *Makrom. Chem.* **75**, 179-189 (1963)
- Bueche, F.; *Viscosity, self-diffusion, and allied effects in solid polymers*, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1959 (1952)
- Bueche, F.; *Viscosity of polymers in concentrated solutions*, *J. Chem. Phys.*, **25**, 599 (1956)
- Carlson, A., Karlström, G., Lindman, B.; *Characterization of the Interaction between a Nonionic Polymer and a Cationic Surfactant by the Fourier Transform NMR Self-*

- Diffusion Technique*, J. Phys. Chem., 93, 3673-3677 (1989)
- Carreau, P. J., De Kee, D. C. R., Chhabra, R. P.; *Rheology of Polymeric Systems, Principles and Applications*, Hanser Publishers, München (1997)
- Chan, A. N., Clayton, A. B., Modi, J. J.; *Low VOC hair sprays containing cellulose ethers*, U.S. Patent 5 804 166, (1998)
- Chow, A. W., Fuller, G. G.; *Response of moderately concentrations of Xanthan Gum solutions to time-dependent flows using two-color flow birefringence*, J. Rheol. 28, 23-43 (1984)
- Clasen, C.; *Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolekularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheo-optischen Methoden*, Shaker Verlag, Aachen, 2001
- Clasen, C., Kulicke, W.-M.; *A convenient way of interpreting steady shear rheo-optical data of semi-dilute polymer solutions*, Rheologica Acta, 40, 74-85 (2001)
- Clasen, C., Kulicke, W.-M.; *Rheo-optical studies of barley (1→3)(1→4)-β-glucan solution: detection of the flow behaviour of aggregates in the sol state*, in Vorbereitung
- Clasen, C., Kulicke, W.-M.; *Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives*, Prog. Polym. Sci., 26, 1839-1919 (2001)
- Cohen-Stuart, M. A., Fokkink, R. G., van der Horst, P. M., Lichtenbelt, J. W. Th.; *The adsorption of hydrophobically modified carboxymethylcellulose on a hydrophobic solid: effects of pH and ionic strength*, Colloid and Polymer Science, 278, 335-341 (1998)
- Cox, P. W., Merz, E. H.; *Correlation of dynamic and steady flow viscosities*, J. Polym. Sci. 28, 619 (1958)

- Daoud, M., Coton, J. P., Farnoux, B., Jannink, G., Sarma, G., Benoit, M., Dupressix, R., Picot, C., DeGennes, P. G.; *Solutions of flexible polymers. Neutron experiments and interpretations*, *Macromolecules*, *6*, 804 (1975)
- Davidson; *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*, New-York-London-Tokyo-Toronto, McGraw-Hill Book Company (1980)
- Debye, P.; *light scattering in solutions*, *J. Appl. Phys.*, *15*, 388 (1944)
- Debye, P.; *Molecular-weight determination by lightscattering*, *Phys. Coll. Chem.*, *51*, 18 (1947)
- Debye, P.; *Angular dissymmetry of the critical opalescence in liquid mixtures*, *J. Chem. Phys.*, *31*, 680 (1959)
- Doi, M.; *Explanation for the 3.4-Power Law for Viscosity of Polymeric Liquids on the Basis of the Tube Model*, *J. Polym. Sci, Poly. Phy. Ed.* *21*, 667-684 (1983)
- Doi, M., Edwards, S. F.; *Dynamics of concentrated polymer Systems II: Molecular motion under flow*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, *74/II-3*, 1802 (1978)
- Doi, M. , Edwards, S. F.; *Dynamics of concentrated polymer systems IV: Rheological properties*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, *75/II-1*, 38 (1979)
- Dönges, R.; *Non-ionic Cellulose Ethers*, *Br. Polym. J.* *23*, 315-326 (1990)
- Dumelow, T., Holding, S. R., Maisey, L. J.; *Low angle laser light scattering for determination of molecular weights - an interlaboratory comparison*, *Polym. Commun.* *24*, 308 (1983)
- Edwards, B. J.,McHugh, A. J.; *A rheo-optical study of flow-induced pretransitional ordering in solutions of lyotropic semirigid macromolecules*, *J. Rheol.*, *37*, 743-773 (1993)

- Einstein, A.; *Eine neue Bestimmung der Moleküldimension*, Ann. Phys., 19, 289 (1906)
- Elias, H. G.; *Makromoleküle: Struktur, Eigenschaften, Synthesen, Stoffe, Technologie*, 4. Aufl., Hüttig und Wepf Verlag, Heidelberg, (1981)
- Elliot, P., Xin, L., Wetzell, W. H., Glass, J. E.; *Behavior of Branched-Terminal, hydrophobe-modified, Ethoxylated Urethanes in: Associative Polymers in Aqueous Media*, Glass, J. E. (Ed.), ACS, Washington DC, 143-163 (2001)
- Evani, S.; *Water dispersible hydrophobic thickening agent*, US Patent, 4 432 881 (1984)
- Ferry, J. D.; *Viscoelastic Properties of Dilute Polymer Solutions*, Pure Appl. Chem., 50, 299-308 (1978)
- Ferry, J. D., Landel, R. F., Williams, M. L.; *Extension to the Rouse theory of viscoelastic properties to undiluted linear polymers*, J. Appl. Phys., 26, 359-362 (1955)
- Flory, P. J.; *Die Konformation linearer Moleküle (Nobel-Vortrag)*, Angew. Chem., 22, 787 (1975)
- Fu, E., Young, T.-S.; *Associative Behavior of Hydrophobically modified Hydroxyethylcellulose in Latex coatings*, Polymeric Materials Science and Engineering, 61, 614-618 (1989)
- Fuller, G. G.; *Optical Rheometry of complex Fluids*, Oxford University Press, New York, (1995)
- Fuller, G. G., Leal, L. G.; *Flow Birefringence of concentrated Polymer Solutions in two-dimensional Flows*, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 19, 557-587 (1981)
- Fuller, G. G., Mickelsen, K. J., *Optical Rheometry Using a Rotary Polarization Modulator*, J. Rheol., 33, 761-769 (1989)

Gahleitner, M., Sobczak, M.; Modifiziertes Carreau-Modell, *Kunststoffe*, 81, 651 (1991)

Gahleitner, M., Sobczak, M.; *Bedeutung der Nullviskositätsbestimmung für das Modelieren von Fließkurven Kunststoffe*, 79, 1213-1216 (1989)

Gelman, R. A. , Barth, H. G.; *Viscosity Studies of Hydrophobically Modified (Hydroxyethyl)cellulose*, in *Water soluble Polymers, Beauty with Performance*, Glass, J. E. (Ed.), ACS, Washington, 101-110 (1986)

Glass, J. E.; *A Perspective on the History of and Current Research in Surfactant-Modified, Water-Soluble Polymers*, *Journal of Coatings Technology*, 73, 79-98 (2001)

Goddard, E. D.; *Polymer-Surfactant Interaction Part I Uncharged Water-soluble Polymers and charged surfactants*, *Colloids and Surfaces*, 19, 255-300 (1986)

Goddard, E. D., *Polymer-Surfactant Interaction Part II Polymer and Surfactant of Opposite Charge*, *Colloids and Surfaces*, 19, 301-329 (1986)

Goodwin, J. W., Hughes, R. W., Lam, C. K., Miles, J. A., Warren, B. C. H.; *The rheological properties of a hydrophobically modified cellulose*, in: *Polymers in aqueous media: performance through association*, Glass, J. E. (Ed.), ACS, Washington D.C., 365-378 (1989)

Graessley, W. W.; *Molecular entanglement theory of flow behaviour in amorphous polymers*, *J. Chem. Phys.*, 43, 2696 (1965)

Graessley, W. W.; *Viscosity of entangling polydisperse polymers*, *J. Chem. Phys.*, 47, 1942 (1967)

Grigorescu, G., Kulicke, W.-M.; *Prediction of Viscoelastic Properties and Shear Stability of Polymers in Solution*, *Advances in Polymer Science*, 152, 1-45 (2000)

Hofmann, S., Rauscher, A., Hoffmann, H.; *Shear Induced Micellar Structures*, Ber.

- Bunsenges. Phy. Chem., 95, 153-164 (1991)
- Hoffmann, H.; Polymere und Tenside, Tenside Surf. Det., 32(6), 462-469 (1995)
- Hoy, K. L., Hoy, R. C.; *Polymers with hydrophobe bunches*, US Patent 4 426 485 (1984)
- Hu, Y. T., Boltenhagen, P.; *Shear thickening in low concentration solutions of wormlike micelles. I. Direct visualization of transient behavior and phase transitions*, J. Rheol., 42, 1185-1208 (1998)
- Ishikawa, T., Nagai, K.; *Stress-optical coefficient of cis-1,4-polybutadiene and cis-1,4-polyisoprene networks. Measurements on cis-1,4-polybutadiene networks and theoretical interpretations*, J. Polm . Sci., 7, 1123 (1969)
- Jacobs, A.; *Charakterisierung und Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen synthetischer und biologischer Polymere und Polyelektrolyte*, Dissertation, Universität Hamburg, (1995)
- Janeschitz-Kriegl, H.; *Flow birefringence of visco-elastic polymer systems*, Adv. Polym. Sci., 6, 170-318 (1969)
- Janeschitz-Kriegl, H.; *Measurement and theory of the concentration dependence of flow birefringence*, Makromol. Chem., 40, 140 (1960)
- Janeschitz-Kriegl, H.; *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*, Springer-Verlag, New-York, 1983
- Jeffrey, G. B.; *The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid*, Proc. Roy. Soc., 102, 161-179 (1922)
- Jenkins, R. D., Silebi, C. A., El-Asser, M. S.; *Steady-shear and linear-viscoelastic material properties of Model associative Polymer solutions*, in: *Polymers as Rheology Modifiers*, Glass, J. E., ACS, Washington DC, 222-233

- Johnson, S. J., Frattini, L., Fuller, G. G.; *Simultaneous dichroism and birefringence measurements of dilute colloid suspension in transient shear flow*, J. Colloid Interface Sci., 104, 440-455 (1985)
- Karunasena, A., Glass, J. E.; *Interactions in associative thickener/methylmethacrylate Latex Dispersions*, Progress in Organic Coatings, 17, 301-320 (1989)
- Klein, J., Kulicke, W.-M., Hollemann, J.; *Chromatographie zur Bestimmung der Molmassen und Teilchengrößenverteilungen von Polymeren*, in *Analytiker Taschenbuch*, Springer-Verlag Berlin Bd. 19, 317 (1998)
- Knarr, M.; *Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung der Viskoelastizität von κ - und λ -Carrageenan Lösungen in wässrigen Medien*, Diplomarbeit, Universität Hamburg (2001)
- Kuhn, W., Grün, F.; *Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe*, Kolloid Z., 101, 248-271 (1942)
- Kulicke, W.-M. (Hrsg.); *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wepf, Heidelberg (1986)
- Kulicke, W.-M.; *Aussagemöglichkeiten rheologischer Messungen zur Kettenbeweglichkeit von Makromolekülen*, Makromol. Chem., 180, 543 (1979)
- Kulicke, W.-M., Arendt, O., Berger, M.; *Rheological characterization of the dilatant flow behavior of highly substituted hydroxypropylmethylcellulose solutions in the presence of sodium lauryl sulfate*, Coll. Polym. Sci., 276, 617-626 (1998)
- Kulicke, W.-M., Böse, N.; *Bestimmung der Molmassenverteilung sowie der Stabilitätsgrenze von Polyacrylamiden unter Benutzung einer kombinierten Ausschlußchromatographie-Kleinwinkel-Laser-Streulicht-Photometer-Anlage*, Colloid Polym. Sci, 262, 197 (1984)

- Kulicke, W.-M., Kiss, G., Porter, R. S.; *Inertial normal-force corrections in rotational rheometry*, Rheol. Acta, 16, 568-572 (1977)
- Kulicke, W.-M., Klare, J.; *Eine $[\eta]$ - c - M -Beziehung für Polymerlösungen*, Angew. Makromol. Chem., 84, 67 (1980)
- Kulicke, W.-M., Kniewske, R.; *The shear viscosity dependence on concentration, molecular weight, and shear rate of polystyrene solutions*, Rheol. Acta, 23(1), 75 (1984)
- Kulicke, W.-M., Kniewske, R., Müller, R. J., Prescher, M., Kehler, H.; *Scherung und Degradation von Polymerlösungen*, Ang. Makromol. Chem. 142, 29 (1986)
- Kulicke, W.-M., Kull, A. H., Kull, W., Thielking, H., Engelhardt, J., Pannek, J.-B.; *Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour*, Polymer, 37(3), 2723-2731 (1996)
- Kulicke, W.-M., Otto, M., Baar, A.; *Improved NMR characterization of high-molecular-weight polymers and polyelectrolytes through the use of preliminary ultrasonic degradation*, Makromol. Chem., 194, 751 (1993)
- Kulicke, W.-M., Porter, R. S.; *On the high-shear-viscosimetry of polymer solutions*, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 19, 1173 (1981)
- Landoll, L. M.; *Modified nonionic cellulose ethers*, U.S. Patent, 4 228 277, (1980)
- Landoll, L. M.; *Nonionic Polymer surfactants*, J. Polym. Sci. Polm. Chem. E. 20, 443 (1982)
- Landoll, L. M.; *Hydrophobically modified polymers*, U.S. Patent 4 529 523 (1985)
- Le Mein, J. F., Tassin, J. F., Corpart, J.-M.; *Optical Behavior of an associating polymer*

- under shear flow*, J. Rheol., 43, 1423-1436 (1999)
- Lodge, A. S.; *A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymer solutions*, Trans. Faraday Soc. 52, 120 (1956)
- Ma, Z., Kaczmarek, P., Glass, J. E.; *Associative thickener interactions with latex particles*, Progress in Organic Coatings, 21, 69-77 (1992)
- May, R., Kaczmarek, J. P., Glass, J. E.; *Influence of molecular weight distributions on HEUR aqueous solution Rheology*, Macromolecules, 29, 4745-4753 (1996)
- Macosko, C. W.; *Rheology - principles, measurements and applications*, VCH, Weinheim, (1994)
- Majewicz, T. G., Young, T.-S.; *Hydrophobically modified cellulosic thickeners for paper coating*, U.S. Patent 4 994 112 (1991)
- Maestro, A., Gonzalez, C., Gutierrez, J. M.; *Rheological behavior of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose solutions: A linear viscoelastic model*, J. Rheol., 46, 127-143 (2002)
- May, R., Kaczmarek, J. P., Glass, J. E.; *Influence of molecular weight distributions on HEUR aqueous solution Rheology*, Macromolecules, 29, 4745-4753 (1996)
- Meadows, J., Williams, P. A., Tanaka, R.; *Adsorption properties of hydrophobically associating water soluble polymers*, Macromolecular Reports A, 31, 777-785 (1994)
- Merle, L., Charpentier, D., Mocanu, G., Chapelle, S.; *Comparison of the distribution of associative carboxymethylcellulose derivatives*, European Polymer Journal, 35, 1-7 (1999)
- Mezger, T.; *Das Rheologie-Handbuch*, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover (2000)

- Mie, G.; *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen (An optical characteristics of turbid media with special reference to metallic solutions)*, Ann. Phys., 25, 377 (1908)
- Mori, S., Barth, H. G.; *Size Exclusion Chromatography*, Springer-Verlag, Berlin (1999)
- Onuki, A., Doi, M.; *Flow birefringence and dichroism of polymers. 1. General theory and application to the dilute case*, J. Chem. Phys., 85, 1190-1197 (1986)
- Otto, M.; *Analytische Chemie*, VCH, Weinheim, 21-30 (1995)
- Perrin, F.; *Mouvement Brownien D'un Ellipsoïde. Dispersion Diélectrique Pour Des*, J. Phy. Rad., 5, 497-511 (1934)
- Peterlin, A.; *Hydrodynamics of Linear Macromolecules*, Pure Appl. Chem., 12, 563-586 (1966)
- Piculell, L., Nilsson, S., Sjöström, J., Thuresson, K.; *How Much Surfactant binds to an Associating Polymer ? The HMHEC/SDS Case Revisited*, in: *Associative Polymers in Aqueous Media*, Glass, J. E. (Ed.), ACS, Washington DC, 317-335 (2000)
- Pomeranz, Y.; *Functional properties of food components*, Academic Press, San Diego (1991)
- Provdor, T. (Hrsg.); *Chromatography of Polymers*, ACS, Washington (1993)
- Quizani, L. M., Armstrong, R. C., Brown, R. A.; *Use of coupled birefringence and LDV studies of flow through a planar contraction to test constitutive equations for concentrated polymer solutions*, J. Rheol., 39, 1201-1228 (1995)
- Rayleigh, J., Strutt, J. W.; *On James Bernoulli's theorem in probabilities*, Philos. Mag., 47(5), 246 (1899)
- Rehage, H., Wunderlich, I., Hoffmann, H.; *Shear induced phase transitions in dilute*

- aqueous surfactant solutions*, Progress in Colloid & Polymer Science, 72, 51-59 (1986)
- Reinhardt, U. T., Meyer de Groot, E. L., Fuller, G. G., Kulicke, W.-M.; *Rheo-optical characterisation of the tobacco mosaic virus*, Macromol. Chem. Phys., 196, 63-74 (1995)
- Rouse, P. E.; *A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers*, J. Chem. Phys., 21, 1272 (1953)
- Sau, A. C., Landoll, L. M.; *Synthesis and solution properties of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose*, in *Polymers in aqueous media: Performance through association*, J. E. Glass (Ed.) ACS, Washington D. C., 343-364 (1989)
- Sau, A., Landoll, L. M., Odell, J. A., Keller, A., Muller, A. J.; *Synthesis and Solution properties of Hydrophobically Modified (Hydroxyethyl)cellulose*, in: *Polymers in Aqueous Media, Performance through Association*, Glass, J. E. (Ed), ACS, Washington DC, 343-364 (1989)
- Schittenhelm, N.; *Herstellung homologer Molmassenreihen mittels Ultraschalldegradation zur Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wasserlöslicher Polymere*, Dissertation, Universität Hamburg (2000)
- Semenov, A. N., Joanny, J. F., Kmokhlov, A. R.; *Associating polymers: Equilibrium and linear viscoelasticity*, Macromolecules, 28, 1066-1072 (1995)
- Shinoda, K.; *Principles of Solution and Solubility*, Marcel Dekker Inc.
- Simha, R., Zakin, L.; *Solution Viscosities of Linear Flexible High Polymers*, J. Coll. Sci. 17, 270-287 (1962)
- Sivadasan, K., Somasundaran, P.; *Polymer-surfactant Interactions and the Association Behavior of Hydrophobically Modified Hydroxyethylcellulose*, Colloids and Surfaces, 49, 229-239 (1990)

- Tam, K. C., Jenkins, R. D., Winnik, M. A., Basset, D. R.; *A structural model of hydrophobically modified Urethane-Ethoxylate (HEUR) associative Polymers in shear flow*, *Macromolecules*, 31, 4149-4159 (1998)
- Tanaka, R.; *Characterization of hydrophobically modified cellulose derivatives and related natural polymers*, in *Preprints of International Symposium on Cellulose and Lignocellulosics*, 72-73 (1996)
- Tieke, B.; *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, VCH Weinheim, 213 (1997)
- Tsvetkov, V. N., Andreeva, L. N.; *Flow and electric birefringence in rigid-chain polymer solutions*, *Adv. Polym. Sci.*, 39, 95 (1981)
- Vorobyova, O., Winnik, M. A.; *Determination of Aggregation Numbers in Aqueous Solutions of Hydrophobically Modified Polymers by Fluorescent Probe Techniques*, in *Associative Polymers in Aqueous Media*, Glass, J. E., ACS, Washington DC, 143-163 (2000)
- Vrahopoulou, E. P., McHugh, A. J.; *A Consideration of the Yamamoto Network Theory with Non-Gaussian Chain Segments*, *Journal of Rheology*, 31(5), 371-384 (1987)
- Wang, Y., Winnik, M. A.; *Onset of aggregation for water-soluble polymeric associative thickeners- A fluorescence study*, *Langmuir*, 6, 1437-1439 (1990)
- Wheeler, E. K., Fischer, P., Fuller, G. G.; *Time periodic flow induced structures and instabilities in a viscoelastic surfactant solution*, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 75, 193-208 (1998)
- Winnik, F. M., Winnik, M. A., Tazuke, S.; *Interaction of Hydroxypropylcellulose with Aqueous Surfactants: Fluorescence Probe Studies and a look at Pyrene-Labeled Polymer*, *J. Phys. Chem.*, 91, 594-597 (1987)

- Witten Jr., T. A., Cohen, M. H.; *Cross-Linking in Shear-Thickening Ionomers*,
Macromolecules, 18, 1915-1918 (1985)
- Yektka, A., Duhamel, J., Adiwidjaja, H., Brochard, P., Winnik, M. A.; *fluorescence studies of associating polymers in water: Determination of the chain end aggregation number and a model for the association process*, Macromolecules, 28, 956-966 (1995)
- Zimm, B. H., Stockmeyer, W. H.; *Dynamics of polymer molecules in dilute solution: Viscoelasticity, flow birefringence and dielectric Loss*, J. Chem. Phys., 24, 269-278 (1956)
- Zhang, L.-M.; *Cellulosic associative thickeners*, Carbohydrate Polymers, 45, 1-10 (2001)
- Zhang, L. M., Huang, S. J., Li, Z. M.; *A new hydrophobically-modified water-soluble cellulose derivative*, in Preprints of the 7th International Symposium on Fine Chemical and Functional Polymers, 225-226 (1997)
- Zugenmaier, P.; Aust, N.; *Rheological investigations on the interaction of cellulose derivatives with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution*, Makromol. Chem. Rapid Commun., 11, 95 (1990)

Lebenslauf

Marc Laschet
Geboren am 17. April 1972
in Hamburg

Schulausbildung

8/82 - 6/91
6/91

Gymnasium Farmsen
Abitur

Hochschulausbildung

10/92 - 2/95
2/95

Grundstudium Chemie, Universität Hamburg
Vordiplom

3/95 - 1/99
2/99 - 9/99

Hauptstudium Chemie, Universität Hamburg
Diplomarbeit bei Prof. Kulicke, Universität Hamburg
zum Thema: Untersuchungen zum Stabilitäts- und
Entwässerungsverhalten von mit Polyelektrolyten
geflockten Hafenschlicksuspensionen
Diplom

9/99

10/99 – 8/02

Promotion
Bei Prof. Kulicke, Universität Hamburg
zum Thema: Rheo-mechanische und rheo-optische
Charakterisierung wäßriger Lösungen von
Hydroxyethylcellulosen und deren hydrophob
modifizierter Derivate im Hinblick auf
supramolekulare Strukturen

Auslandsaufenthalte

8/96 - 5/97

Studium an der Central Michigan University, USA
mit einem Stipendium vom "Verband der Deutsch-
Amerikanischen Clubs"

7/98 - 9/98

Praktikum bei Procter & Gamble, Belgien

Beruflicher Werdegang

7/91 - 9/92

Zivildienst
Hamburger Werkstatt, Werkstatt für Behinderte

10/99 - 3/2002

Wissenschaftlicher Mitarbeiter
an der Universität Hamburg

PUBLIKATIONSLISTE

Vorträge:

M. Laschet, W.-M. Kulicke

"Rheologische Untersuchung von Cellulosederivaten"

DFG-Workshop Celluloseanalytik,

Braunschweig, 23. - 24. November 2001

M. Laschet

„Grundlagen der Schwingungsmessung“

Workshop „Praktische Rheologie“ der Firma Rheometric Scientific

Hamburg, 6. - 7. Juni 2000

Publikationen:

M. Laschet, M.-O. Matthies, W.-M. Kulicke

„Rheo-mechanical and rheo-optical determination of supramolecular structures in polymer solutions“

In: D. M. Binding (Ed) Proceedings of the XIIIth International Congress on Rheology, 1 (2000), 411-413 (ISBN: 0-9538904-0-6)

Posterbeiträge:

M. Laschet, W.-M. Kulicke

„Rheo-mechanische und rheo-optische Untersuchung von dilatantem Fließverhalten am Beispiel eines Assoziativverdickers“

Tagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft (DRG),

Berlin, 14. - 16. Mai 2001

C. Seidel, C. Clasen, M. Knarr, M. Laschet, W.-M. Kulicke

"Kombinierte rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung von ausgewählten Polysaccharid-Derivaten in Lösung"

7. Symposium Nachwachsende Rohstoffe für Chemie

Dresden, 20. - 22. März 2001

M. Laschet, M.-O. Matthies, W.-M. Kulicke

„Rheo-mechanical and rheo-optical determination of supramolecular structures in polymer solutions“

XIIIth International Congress on Rheology,

Cambridge, England, 20. - 25. August 2000

G. Oelmeyer, O. Krentz, M. Laschet, W.-M. Kulicke

„Einfluß der Polyelektrolytstruktur auf die Entwässerung einer Hafenschlicksuspension unter Einsatz dualer Polyanion/Polykation-Systeme“

XXIII. Hamburger Makromolekulares Symposium

Hamburg, 25. - 26. September 2000

G. Oelmeyer, O. Krentz, M. Laschet, W.-M. Kulicke

„Einsatz und Charakterisierung von Polyelektrolyten zur Destabilisierung von kolloidalen Systemen in der Fest/Flüssig-Trennung“

XXII. Hamburger Makromolekulares Symposium

Hamburg, 27. - 28. September 1999