

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:

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

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:

$$c^{1/a} = 5,44 \cdot 10^{-12} (c [\text{g/l}])^{5,27}$$

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

$$n = 0,82 - 0,821 \cdot 10^{0,0045 c [\text{g/l}]}$$

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

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

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

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:

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

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:

$$c^{1-1/a} = 5,44 \cdot 10^{-12} (c [\text{g/dl}])^{5,27}$$

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

$$n = 0,82 - 0,821 \cdot 10^{0,0045 c [\text{g/dl}]}$$

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

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

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.