Für Christel, Jürgen & Olaf In Erinnerung, meinem Vater

Wenn wir alles erforschen, werden wir die Wahrheit manchmal da finden, wo wir sie am wenigsten erwarten.

MARCUS FABIUS QUINTILIAN

Rheologische Untersuchung und Modellierung der Sol-Gel-Charakteristika von Methylcellulose und κ-Carrageenan

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

MATTHIAS KNARR

aus Pinneberg

Hamburg 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 2001 bis Oktober 2003 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky

Tag der Disputation: 28. November 2003

Herrn Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke danke ich für die Schaffung optimaler Arbeitsbedingungen und für die Möglichkeit Teile der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse an verschiedener Stelle zu präsentieren.

Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. C. Benndorf und Herrn Dr. C. Clasen danke ich für die freundliche Übernahme der Gutachten der Disputation.

Herrn Dr. W. Kleinitz von der Firma Preussag Energie GmbH, Lingen danke ich für die vertieften Diskussionen über Gelstabilitätskriterien.

Herrn Dr. F. Meyberg und seinem Team an der Universität Hamburg gebührt mein Dank für die Bestimmung der Fremdelektrolytengehalte der Polysaccharide.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises Kulicke für die freundliche und produktive Atmosphäre sowie die stetige Diskussionsbereitschaft bedanken.

Abschließend möchte ich bei meiner Familie, Angelika, Eva & Gernot, Nadine, Kathleen & Oliver sowie Susanne & Tom bedanken, die mir während der gesamten Zeit stets hilfreich und aufbauend zur Seite gestanden haben.

Publikationen

M. Knarr, W.-M. Kulicke

"Calculation of the shear viscosity from λ -Carrageenan in aqueous media by using moleculare parameters"

RheoFuture 2002 "Young scientist Award" der Firma Thermo Haake [http://www.rheofuture.de/papers2002/120902 de 01.pdf]

M. Knarr, W.-M. Kulicke

"Einstellung viskoelastischer Eigenschaften zur Produktoptimierung"

Tagungsband des Symposiums "Hydrokolloide V" der Gesellschaft Deutscher Lebensmitteltechnologen e.V.

in press

Vorträge

W.-M. Kulicke, M. Knarr
"Makromolekulare Matrixstrukturen"
1. FEI-Kooperationsforum "Perspektiven für die Lebensmittelproduktion"
Bonn, 16. April 2002

M. Knarr, W.-M. Kulicke "Einstellung viskoelastischer Eigenschaften zur Produktoptimierung" Symposium "Hydrokolloide V" der Gesellschaft Deutscher Lebensmitteltechnologen e.V. Bonn, 28. Februar – 1. März 2002

M. Knarr, W.-M. Kulicke "Untersuchung der Viskoelastizität von wässrigen Carrageenan-Lösungen mit Hilfe rheomechanischer und rheo-optischer Meßmethoden" GDL-Kongress "Lebensmitteltechnologie 2001" Berlin, 8. – 10. November 2001

Posterbeiträge

J. P. Plog, M. Knarr, C. Clasen, W.-M. Kulicke "Charakterisierung der Viskoelastizität und Gelbildung nativer Rohstoffe via rheomechanischer und rheo-optischer Methoden" Hamburger Makromolekulares Symposium 2003 Hamburg, 8. – 9. September 2003

M. Knarr, J. P. Plog, W.-M. Kulicke "Rheo-mechanical and rheo-optical description of the solution characteristics of semi-dilute and concentrated hydrocolloid solutions" 6th European Conference on Rheology (EuroRheo 2002) Erlangen, 1 – 6. September 2002

M. Knarr, C. Clasen, W.-M. Kulicke "Charakterisierung der Viskoelastizität und Gelbildung nativer Rohstoffe via rheomechanischer und rheo-optischer Methoden" Jubiläumstagung 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

Zusammenfassung

Polymere in wässriger Lösung haben aufgrund ihrer besonderen visko-elastischen Eigenschaftsprofile eine große Bedeutung in der industriellen Applikation. Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten Methylcellulosen (E 460) und κ -Carrageenane (E 407) zeichnen sich durch thermisch induzierte Sol-Gel Übergänge aus. Dabei liegen die Methylcellulosen bei Raumtemperatur im Sol-Zustand vor und werden aufgrund ihrer viskositätssteigernden Wirkung als Verdickungsmittel und Stabilisatoren eingesetzt. Mit *steigender* Temperatur sind diese Celluloseether befähigt Gele auszubilden, weshalb sie auch als Texturbildner Anwendung finden. Die κ -Carrageenane hingegen liegen bei hoher Temperatur im Solzustand vor und bilden beim *Abkühlen* Gele. Da die gewünschten Profile (Verdickung, Textur) in der industriellen Applikation nur empirisch eingestellt werden können, sollte es das Ziel dieser Arbeit sein, die visko-elastischen Charakteristika (u.a. Gelbildung) dieser Polysaccharide mit Hilfe von molekularen Modellen zu beschreiben.

Aufgrund der Tatsache, daß das visko-elastische Verhalten von Polymerlösungen stark durch ihre Molmasse bzw. ihre Molmassenverteilung, ihre chemische Struktur und die Menge an Begleitstoffen bestimmt wird, wurden die Polysaccharide zunächst einer Strukturanalyse unterworfen. So konnte mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie und Ionenchromatographie der prozentuale Anteil an Fremdelektrolyten bestimmt werden. Darüber hinaus wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie der durchschnittliche Substitutionsgrad der Methylcellulosen mit Werten zwischen 1,8 und 2,1 bestimmt. Bei den κ -Carrageenanen konnte der Anteil anderer Carrageenan-Modifikationen (ι -Carrageenan) mit Hilfe dieser Methode quantifiziert werden (κ - / ι - Verhältnis von 100 % / 0 % bis zu 44 % / 56 %).

Daneben konnte durch die Anwendung der Viskosimetrie bzw. durch eine kombinierte Anlage aus Größenausschlußchromatographie (SEC), Vielwinkellaserlichtstreuung (MALLS) und Konzentrationsdetektor (DRI), die absoluten Molmassenverteilungen sowie die Gyrationsradien R_G der Methylcellulosen bestimmt werden. Durch die Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des Einzelmoleküls konnte ein Zusammenhang zwischen diesen molekularen Parametern hergestellt werden, die im folgenden in Form der [η]-M-Beziehung und R_G -M-Beziehung für die Methylcellulosen in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C wiedergegeben sind.

$$[\eta] = 3,05 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0,81} \qquad \qquad R_G = 5,17 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0,57}$$

Aufgrund ihrer Aggregationstendenz konnten die κ -Carrageenane bei Raumtemperatur nur viskosimetrisch untersucht werden, so daß zu ihrer Charakterisierung nur der STAUDINGER-Index [η] zur Verfügung stand.

Für die unterschiedlichen technischen Anwendungen der Methylcellulosen ist die Viskositätsergiebigkeit ein wichtiger Parameter. Zur Analyse der verdickenden Eigenschaften wurden stationäre, rheo-mechanisch detektierte Scherexperimente herangezogen. Hierbei konnte neben der Ruhescherviskosität η_0 bei niedrigen Schergeschwindigkeiten, ab einer kritischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$ (Reziprokwert der längsten Relaxationszeit λ_0) auch der pseudoplastische Fließbereich mit einer Fließkurvensteigung *n* detektiert werden. Diese viskosen Parameter konnten neben der Aufstellung einer η_0 - M_w -c-Beziehung auch durch die η_0 -c- $[\eta]$, die λ_0 -c- $[\eta]$ und die *n*-c- $[\eta]$ -Beziehung erfolgreich modelliert werden. Diese Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des Scherfließens sind im folgenden für die unterschiedlichen Konzentrationen und Molmassen der Methylcellulose in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C aufgeführt.

$$\eta_{0} = 8,91 \cdot 10^{-4} \cdot \left(c \cdot [\eta] + 0,35 \cdot (c \cdot [\eta])^{2} + 2,97 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{4,31} + 1\right)$$

$$\lambda_{0} = \frac{3,16 \cdot 10^{-10} \cdot \left((c \cdot [\eta])^{2} + 0,35 \cdot (c \cdot [\eta])^{3} + 2,97 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{5,31}\right)}{c^{2,27}} \qquad n = -0,818 + 0,84 \cdot 10^{0,026c \cdot [\eta]}$$

Neben diesen viskosen Charakteristika zeichnen sich Makromoleküle in Lösung zudem durch das Auftreten von elastischen Phänomenen aus. Während diese Elastizität in Form der 1. Normalspannungsdifferenz N_1 im rheo-mechanischen Scherexperiment nicht für alle Methylcellulosen meßtechnisch erfaßt werden konnte, war eine vollständige Bestimmung dieser elastischen Komponente durch die Anwendung der spannungs-optischen Regel aus den rheo-optischen Daten möglich.

Für die Untersuchung der Sol-Gel-Charakteristika der Methylcellulosen wurden temperaturabhängige rheo-mechanische Oszillationsexperimente im linear visko-elastischen Bereich angewendet. Mit Hilfe dieser Experimente konnte nach einer Pre-Gelbildungszone ein starker Anstieg des Speichermoduls *G'* detektiert werden. In diesem Temperaturbereich von 50 bis 60 °C überstiegen die Werte des Speichermoduls die des Verlustmoduls *G''*, so daß die entsprechende Temperatur des Schnittpunktes der dynamischen Materialfunktionen als Gelbildungstemperatur *T*_{Gel} definiert wurde. Für die Charakterisierung der Gelstruktur wurden frequenzabhängige Oszillationsexperimente bei einer Temperatur von 85 °C durchgeführt, wobei der bei dieser Temperatur frequenzunabhängige Speichermodul *G'*_{Gel} als Maß für die Gelstabilität herangezogen wurde. Die Abhängigkeit dieser Charakteristika von der Konzentration und von der Molmasse konnte durch die Aufstellung von neuen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Gelbildung erfaßt werden. Diese mathematischen Abhängigkeiten der Methylcellulose in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung sind in folgendem wiedergegeben.

Darüber hinaus konnte durch rheo-optische Untersuchungen in der Pre-Gelbildungszone der Methylcellulose bereits bei Raumtemperatur (25 °C) das Vorliegen von aggregierten Strukturen nachgewiesen werden, deren Materialfunktionen im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ durch die Orientierung der Polymersegmente überkompensiert werden. Für diese Überkompensation wurden zwei mechanistische Vorstellungen benutzt, die es gestatteten den sigmoiden Verlauf des Orientierungswinkels anhand der Präsenz von supermolekularen Strukturen mit einer endlichen Deformierbarkeit bzw. der Existenz von scherinstabilen Aggregaten in Lösung zu erklären. Mit steigender Temperatur nahm die Dominanz der Materialfunktionen, die das Verhalten der Aggregate beschreiben, weiter zu.

Durch die Übertragung der allgemeinen Form der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Gelbildung auf das beim Abkühlen gelierende κ -Carrageenan sollte die Gültigkeit dieser mathematischen Abhängigkeiten überprüft werden. Hierbei zeigten jedoch sowohl die unterschiedlichen Kaliumionengehalte dieser Polysaccharide als auch die unterschiedlichen t-Carrageenan Anteile einen starken Einfluß auf die Sol-Gel-Charakteristika. Die Gelbildungstemperatur T_{Gel} konnte durch eine Erweiterung des Gleichungsansatzes um den Kaliumionengehalt $c_{\text{[Kalium]}}$ erfolgreich beschrieben werden, während die Gelstabilitäten G'_{Gel} der Carrageenane, die t-Anteile beinhalteten unter dem durch die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen beschriebenen Kurvenverlauf lagen. Bei hohen Einwaagekonzentrationen konnten jedoch auch diese Biopolymere durch die nachfolgenden mathematischen Funktionen beschrieben werden.

$$T_{Gel} = 209,04 \cdot \left(\frac{c \cdot c_{[Kalium]}}{\sqrt[3]{[\eta]}}\right)^{0,16} \qquad \qquad G'_{Gel} = 7,42 \cdot 10^5 \cdot \left(c \cdot \sqrt[3]{[\eta]}\right)^{1,56}$$

Summary

Because of their significant visco-elastic properties polymers in aqueous solutions have a high relevance in industrial applications. Methylcellulose (E 460) and κ -carrageenan (E 407), which were investigated in this dissertation, are characterised by thermic induced solgel transition. The methylcellulose is in a sol-state at room temperature and is used as thickening agent and stabiliser, because of the viscosity increasing effect. With *rising* temperature these cellulose ethers form gel structures, and are therefore used as texture creators. The κ -carrageenans, which are in the sol-state at high temperatures, form gels when the temperature is *decreased*. Due to the fact that so far the desired visco-elastic properties are adjusted only empirically, the aim of this work was to describe their visco-elastic properties with molecular models.

Since the visco-elastic properties of polymer solutions are decisively influenced by the molar mass, the molar mass distribution, the chemical structure and the amount of accompanying substances, these polysaccharides were firstly investigated with structural analysis methods. The ues of atomic absorption spectroscopy (AAS) and ion chromatography (IC) quantifies the percentage of extraneous electrolytes. Furthermore, the degree of substitution (DS) of the methylcellulose samples was determinated by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy to lie between 1.8 and 2.1. In addition to this, the percentage of other carrageenan modification in the κ -carrageenan samples was evaluated by this method (κ - / 1-ratio from 100 % / 0 % to 44 % / 56 %).

In addition, the intrinsic viscosity $[\eta]$, the molar mass distribution and the radius of gyration $R_{\rm G}$ of the methylcellulose was determinated by viscosimetry, size exclusion chromatography (SEC) coupled with multi angle laser light scattering (MALLS) and the differential refractive index (DRI). The formulation of structure-property relationships of the single molecule offers the possibility to obtain a relation between these molecular parameters. For methylcellulose in 0.1 M sodium nitrate at 25 °C the following $[\eta]$ -*M*- and $R_{\rm G}$ -*M*-relationships were established.

$$[\eta] = 3,05 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.81} \qquad \qquad R_G = 5,17 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.57}$$

Because of the aggregation tendency of κ -carrageenans at room temperature these macromolecules could only be investigated by viscosimetry, and can therefore only be characterised by the intrinsic viscosity [η].

For the different technical applications of methylcellulose, the viscosity yield is an important parameter. Rheo-mechanically detected shear experiments were carried out to analyse the thickening properties. In addition to the zero-shear viscosity η_0 at low shear rates, the onset of a power-law region with a slope *n* was detected at a critical shear rate $\dot{\gamma}_{crit}$ (reciprocal value of the longest relaxation time λ_0). These viscous parameters could be modelled by η_0 - M_w -c-relationship or by η_0 -c- $[\eta]$, λ_0 -c- $[\eta]$ and *n*-c- $[\eta]$ relationships. The structure-property relationships of the shear flow for different concentrations and molar masses of methylcellulose in 0.1 M sodium nitrate at 25 °C are given below.

$$\eta_{0} = 8,91 \cdot 10^{-4} \cdot \left(c \cdot [\eta] + 0,35 \cdot (c \cdot [\eta])^{2} + 2,97 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{4,31} + 1\right)$$

$$\lambda_{0} = \frac{3,16 \cdot 10^{-10} \cdot \left((c \cdot [\eta])^{2} + 0,35 \cdot (c \cdot [\eta])^{3} + 2,97 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{5,31}\right)}{c^{2,27}} \qquad n = -0,818 + 0,84 \cdot 10^{0,026 \cdot c[\eta]}$$

Besides the viscous characteristics, macromolecules in solution are distinguished by elastic properties. Since the elasticity in form of the first normal stress difference N_1 could not be detected for all methylcellulose samples in the rheo-mechanical shear flow, this material function was calculated from the rheo-optical data by using the stress-optical rule.

For the investigation of the sol-gel transition of methylcellulose, temperature-sensitive rheomechanical oscillation experiments in the linear visco-elastic range were used. After a pre-gelation zone, an increase of the storage modulus G' was detected. In this temperature area of 50 °C to 60 °C the values of the storage modulus G' exceed the values of the loss modulus G''. The temperature, where the cross-over of the two modulus was detected, was defined as the gelation temperature T_{Gel} . To describe the gel structure, frequency-dependent oscillation experiments were performed at 85 °C. The storage modulus G'_{Gel} , which was frequency-independent at this temperature, was used to describe the stability of the gels. The dependence of the values of T_{Gel} and G'_{Gel} on the concentration and the molar mass of the methylcellulose samples could be acquired by new structure-property relationships of the gelation, which are listed below for the methylcellulose in 0.1 M sodium nitrate.

To describe the characteristic in the pre-gelation zone, rheo-optical shear experiments were performed. These measurements show already at room temperature (25 °C) the presence of aggregated structures, whose material functions are dominated at high shear rates by the orientation process of the polymer segments. The sigmoidal curve of the orientation can either be explained by finitely stretchable aggregates or a break-up of these aggregates. With rising temperature the dominance of the characteristics of the aggregates increased.

To verify the validity of the structure-property relationship of the gelation process, its general form was used to describe the gelation of κ -carrageenan. In this investigation the different potassium concentrations and the different 1-carrageenan fractions show a dominat effect on the characteristics of the gelation. The temperature of the gelation T_{Gel} could be modelled by including the potassium concentration $c_{[\text{Kalium}]}$ in the equation. The gel stability G'_{Gel} of the κ -carrageenans, which contained 1-carrageenan fractions, was below the stability of the pure κ -carrageenans and could not be described by the structure-property relationship of the gel stability. For high concentration these material function converge, so that the equations, which are shown below, describe all κ -carrageenan samples at high concentrations.

$$T_{Gel} = 209,04 \cdot \left(\frac{c \cdot c_{[Kalium]}}{\sqrt[3]{[\eta]}}\right)^{0.16} \qquad G'_{Gel} = 7,42 \cdot 10^5 \cdot \left(c \cdot \sqrt[3]{[\eta]}\right)^{1.56}$$

1	EINLEITUNG	
2	HYDROKOLLOIDE	6
	2.1 Methylcellulose	6
	2.2 CARRAGEENAN	
3	POLYMERANALYTISCHE METHODIK	16
	3.1 NMR-Spektroskopie	
	3.2 ULTRASCHALLDEGRADATION	
	3.3 Bestimmung von Fremdelektrolyten	
	3.4 VISKOSIMETRIE	
	3.5 MOLMASSE UND MOLMASSENVERTEILUNG	
	3.5.1 Lichtstreuung	
	3.5.2 Größenausschlußchromatographie	
	3.5.3 Absolute Bestimmung der Molmassenverteilung	
	3.6 Rheologie	
	3.6.1 Rheo-Mechanik	
	3.6.1.1 Stationäres Scherfließen	
	3.6.1.2 Oszillation	
	3.6.1.3 Korrelation zwischen stationärem Scherfließen und Oszillation	
	3.6.2 Rheo-Optik	48
	3.6.2.1 Doppelbrechung und Dichroismus	
	3.6.2.2 Intrinsische und Formanteile des Brechungsindextensors	
	3.6.2.3 Orientierung der Makromoleküle im Scherfeld	
	3.6.2.4 Spannungs-optische Regel	
	3.6.2.5 Aufbau und Meßprinzipien der rheo-optischen Apparaturen	
4	MOLEKULARE THEORIEN DER VISKO-ELASTIZITÄT	
	4.1 KUGEL-FEDER-MODELL	
	4.2 ENTANGLEMENT-KONZEPT	71
	4.3 Reptation-Konzept	
	4.4 MOLEKULARE MODELLIERUNG DER VISKOSITÄT	
	4.4.1 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Ruhescherviskosität	79
	4.4.2 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Pseudoplastizität	81

5	STRU	KTURANALYSE DER HYDROKOLLOIDE	84
	5.1 NM	R-spektrokopische Strukturbestimmung der Methylcellulosen	86
	5.2 NM	R-SPEKTROSKOPISCHE STRUKTURBESTIMMUNG DER CARRAGEENANE	92
	5.3 CHA	ARAKTERISIERUNG DER MOLEKULAREN DIMENSIONEN DER METHYLCELLULOSI	en 99
	5.4 Сна	ARAKTERISIERUNG DER MOLEKULAREN DIMENSIONEN DER κ-CARRAGEENANE	107
6	RHEO	DLOGISCHE CHARAKTERISIERUNG DER METHYLCELLULOSE	109
	61 Сна	ARAKTERISIERUNG DES VISKOSEN EIGENSCHAFTSPROFILS	109
	6.1.1	Einfluß der Konzentration	109
	6.1.2	Einfluß der Molmasse.	115
	6.1.3	Modellierung der viskosen Charakteristika	118
	6.2 Сна	ARAKTERISIERUNG DES VISKO-ELASTISCHEN EIGENSCHAFTSPROFILS	126
	6.3 Сна	ARAKTERISIERUNG DES THERMISCH INDUZIERTEN SOL-GEL-ÜBERGANGS	136
	6.3.1	Einfluß der Konzentration	138
	6.3.2	Einfluß der Molmasse	145
	6.3.3	Modellierung der Gelbildungscharakteristika	150
	6.4 Сна	ARAKTERISTIKA DER METHYLCELLULOSE IN DER PRE-GELBILDUNGSZONE	156
7 RHEOLOGISCHE CHARAKTERISIERUNG DER K-CARRAGEEN/		DLOGISCHE CHARAKTERISIERUNG DER κ-CARRAGEENANE	170
	7.1 0		170
	7.1 CHA	ARAKTERISIERUNG DES THERMISCH-INDUZIERTEN SOL-GEL-UBERGANGS	170
	/.1.1	Einfluß der Konzentration	1/2
	7.1.2	Einfluß der Molmasse und der chemischen Struktur	1//
	/.1.3	Modellierung der Gelbildungscharakteristika	185
8	AUSB	EICK	194
9	ANHA	ANG	196
	9.1 Авк	KÜRZUNGSVERZEICHNIS	196
	9.2 Exp	ERIMENTELLER TEIL	200
	9.3 Sich	HERHEITSHINWEISE	205
	9.4 Feh	LERBETRACHTUNG	206
1	0 LITE	RATUR:	208

1 Einleitung

Sol-Gel-Übergänge sind ein weit verbreitetes Phänomen, welches in vielen Vorgängen des täglichen Lebens auftritt. So ist die Transformation des Eiweißes beim Kochen ein irreversibler Sol-Gel-Übergang, genau wie die Schorfbildung bei Wunden, die Koagulation von Proteinen bei der Käseherstellung oder der Übergang eines dünnflüssigen Films bei der Autolackierung zu einem harten und kompakten Lack^[1]. Die besondere Bedeutung derartiger Vorgänge wird durch ihre Anwendung im Bereich der Pharmazie ("controlled drug release")^[2] oder Lebensmittelindustrie^[3] noch unterstrichen.

Diese Vorgänge beruhen auf dem Aufbau von supermolekularen Architekturen in Lösung, die durch verschiedenste Wechselwirkungen (chemische Vernetzungen, ionische oder hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen sowie VAN-DER-WAALS-Kräfte) zu dreidimensionalen Netzwerken führen. Entscheidende Voraussetzung hierfür ist jedoch eine Kompatibilität in der chemischen Struktur der beteiligten Moleküle^[4].

Für den Bereich der Pharmazie, der Medizin und der Lebensmittelindustrie, wo die physiologische Unbedenklichkeit eine entscheidende Rolle für die Auswahl der geeigneten Ingredienzien der Produkte spielt, haben insbesondere Polysaccharide aus nachwachsenden Rohstoffen einen hohen Stellenwert^[5]. Derartige Biopolymere haben zudem den Vorteil, daß sie im Gegensatz zu synthetischen Makromolekülen eine ausgeglichene Umweltbilanz aufweisen. So sind sie vollständig biologisch abbaubar^[6] und besitzen eine CO₂-Neutralität, d.h. bei ihrer Synthese wird genau soviel Kohlendioxid verbraucht, wie bei ihrer Verbrennung entsteht^[7].

^[1] Nishinari, K.; Rheological and DSC study of sol-gel transition in aqueous dispersions of industrially important polymers and colloids. *Colloid and Polymer Science*, **275** (1997), 1093-1107.

^[2] Kikuchi, A. & Okano, T.; Pulsatile rug release control using hydrogels. *Advanced drug delivery reviews*, **54** (2002), 53-77.

^[3] Gabriele, D., de Cindio, B. & D'Antona, P.; A weak gel model for foods. *Rheologica Acta*, **40** (2001), 120-127.

^[4] Harada, T. & Harada, A.; Gel formation and ultrastructure in food polysaccharides. In Walter, R. H. *Polysaccharide association structures in food*. (1998) Marcel Dekker Inc., New York.

^[5] van de Velde, K. & Kiekens, P.; Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer testing*, **21** (2002), 433-442.

^[6] Griffith, L. G.; Polymeric biomaterials. *Acta Materialia*, **48** (2000), 263-277.

^[7] Lenz, R. W.; Biodegradable Polymers. *Advances in Polymer Science*, **107** (1993), 3-39.

Dieses Eigenschaften führen dazu, daß Biopolymere in unterschiedlichen industriellen Applikationen Anwendung finden. So können beispielsweise in der Ultraschalldiagnostik chemisch vernetzte Stärkegele als Kontaktmedium eingesetzt werden, die eine Alternative zu den Gelen darstellen, die auf der Basis von Polyacrylsäure synthetisiert wurden^[8]. In der Farben- und Lackindustrie, wo Assoziativverdicker eingesetzt werden um die unerwünschten Eigenschaften (Verlaufen & Spritzen) zu verringern, können beispielsweise hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulosen als Ersatz für die synthetischen Assoziativverdicker auf der Basis von Polyurethanen oder Polyacrylaten angewendet werden^[9]. Darüber hinaus finden Methylcellulosen, die bei Raumtemperatur im Solzustand vorliegen, als Bindemittel und Stabilisator Anwendung in der Pharmazie^[10], während die gelbildenden Eigenschaften von κ -Carrageenanen beispielsweise gezielt bei der Produktion von Süßspeisen zum Einsatz kommen^[11].

Damit die Akzeptanz der Verbraucher für die Produkte möglichst positiv ausfällt, kommt der Formulierung eine besondere Bedeutung zu. Um die Eignung der Produkte in Hinblick auf ihre Anwendbarkeit, Stabilität und Ästhetik zu bewerten, ist es möglich unterschiedliche rheologische Materialfunktionen heran zu ziehen^[12]. So kann durch die Durchführung von rheologischen Experimenten eine Vielzahl von anwendungsrelevanten Prozessen simuliert werden, wodurch diese quantitativ erfaßt werden können. Tabelle 1 bietet einen Überblick über die von WINDHAB^[13] und MEZGER^{[14] [15] [16]} veröffentlichten Korrelationen zwischen

^[8] Seidel, C., Kulicke, W.-M., Hess, C., Hartmann, B., Lechner, M. D. & Lazik, W.; Influence of the cross-linking agent on the gel structure of starch derivatives. *Starch-Stärke*, **53** (2001), 305-310.

^[9] Laschet, M.; Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wäßriger Lösungen von Hydroxyethylcellulosen und deren hydrophob modifizierter Derivate in Hinblick auf supramolekulare Strukturen. (2002) Dissertation Universität Hamburg.

^[10] Just, E. K. & Majev, T. G.; Cellulose ethers. In Kroschwitz, J. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 3rd Edition (1985) 226 - 269. John Wiley & Sons, New York.

^[11] Stanley, N. F.; Carrageenans. In Harris, P. *Food gels*. (1990) 79-119. Elsevier Applied Science, London.

^[12] Clarke, M. T.; Rheological additives. In Laba, D. *Rheological properties of cosmetics and toiletries*. (1993) 55-152. Marcel Dekker Inc., New York.

^[13] Windhab, E.; Einfluß von Hydrokolloiden auf das Fließverhalten von Feinkostsoßen. *Lebensmitteltechnik*, **7-8/90** (1990), 404-414.

^[14] Mezger, T. & Neuber, S.; Untersuchungen des Fließ- und Deformationsverhaltens an Lebensmitteln. *Zeitschrift für die Lebensmittelwirtschaft (ZFL)*, **43** (1992), 170-177.

^[15] Mezger, T. & Scholl, C.; Rheologie in der Lebensmitteltechnik. Zeitschrift für die Lebensmittelwirtschaft (ZFL), **45** (1994), 34-37.

^[16] Mezger, T. & Wollny, K.; Die richtige Thixotropie. *Phänomen Farbe*, **4** (1998), 33-38.

unterschiedlichen Verarbeitungs- bzw. Produktmerkmalen und den dazugehörigen rheologischen Materialfunktionen.

Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, das visko-elastische Verhalten von Methylcellulose in wässriger Phase, die in verschiedenen Bereichen der Industrie (Nahrungsmittelproduktion, Pharmazie, Kosmetik & Baustoffindustrie) Anwendung als Verdickungsmittel findet^[10], in Abhängigkeit der Konzentration, der Molmasse sowie der Scherbelastung zu untersuchen. Hierdurch sollten gezielte Aussagen zur Viskositätsergiebigkeit und zum Auftreten von elastischen Phänomenen möglich werden.

Tabelle 1:Verarbeitungs- & Produktmerkmale mit den dazugehörigen rheologischen
Materialfunktionen nach WINDHAB^[13] & MEZGER.^{[14] [15] [16]}

Verarbeitungs- & Produktmerkmale	Rheologische Materialfunktionen
Verdickende Wirkung im Ruhezustand	Ruhescherviskosität η_0
Fließfähigkeit bei Transport-	Viskosität η in Abhängigkeit der
& Verarbeitungsprozessen	Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$
Auftreten von Schleimigkeit	Vergleich von Schubspannung σ_{21}
beim Fließen ("mouth feeling")	& 1. Normalspannungsdifferenz N_1
Festigkeit & Flexibilität	Vergleich von Speichermodul G´
von Gelen	& Verlustmodul G´´
Bestimmung der	Speichermodul G' in Abhängigkeit von
Gelbildungskinetik	Zeit t oder Temperatur T
Größe des Strukturabbaus	Aufsteigende sowie abfallende
in der Anwendung	Scherbelastung (Hysteresefläche)
Regenerationszeit für Strukturaufbau	Vergleich von Speichermodul G' in Abhängigkeit der Zeit t mit dem Speichermodul G' in Deformationsphase

Den publizierten Arbeiten von KULICKE ist des weiteren zu entnehmen, daß die Scherviskosität einer molekular dispers vorliegenden Polymerlösung mit Hilfe von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen über die Konzentration c und den STAUDINGER-Index [η] voraus berechnet werden kann^{[17] [18]}. Diese Modelle sollen auf Methylcellulose in wässriger Phase angewendet werden, wodurch eine quantitative Vorhersage der Viskosität bei unterschiedlichen Scherbeanspruchungen möglich werden sollte.

Die Methylcellulosen zeichnen sich darüber hinaus dadurch aus, daß sie einen thermisch induzierten Sol-Gel-Übergang zeigen. Diese Fähigkeit elastische Gele zu bilden, führt dazu das dieser Celluloseether in unterschiedlichen Anwendungsgebieten als Texturbildner zum Einsatz kommt^[19].

Um den Einfluß unterschiedlicher Konzentrationen und Molmassen auf die thermisch induzierten Gelierung dieser Cellulosederivate näher zu untersuchen, sind rheologische Experimente nötig, die zu keiner Zerstörung der supermolekularen Architektur der Proben führen. Wie in Tabelle 1 erwähnt eignen sich rheo-mechanische Oszillationsexperimente für eine zerstörungsfreie Charakterisierung der Netzwerkstruktur. Mit Hilfe dieser Meßtechnik ist es möglich, den thermisch induzierten Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerkes durch die Erfassung des Speichermoduls G' als Funktion der Temperatur zu detektieren. Durch die Betrachtung der Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' können zudem Aussagen über die Stabilität bzw. Flexibilität der Gele gewonnen werden^[15].

Diese aus der Konzentrations- und Molmassenabhängigkeit gewonnenen Erkenntnisse sollen dazu genutzt werden auf der Basis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des Scherfließens neue Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Gelbildung aufzustellen. Damit sollen die Gelbildungstemperatur als auch die resultierende Gelstärke mit Hilfe der Konzentration und des STAUDINGER-Indexes modelliert werden. Die Gültigkeit dieses Modellansatzes solle durch die Übertragung auf das in der Kälte gelierende κ-Carrageenan verifiziert werden.

^[17] Grigorescu, G. & Kulicke, W. M.; Prediction of viscoelastic properties and shear stability of polymers in solution. *Advances in Polymer Science*, **152** (2000), 1-40.

^[18] Clasen, C. & Kulicke, W. M.; Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. *Progress in Polymer Science*, **26** (2001), 1839-1919.

^[19] Bochek, A. M., Zabivalova, N. M., Lavrent'ev, V. K., Lebedeva, M. F., Sukhanova, T. E. & Petropavlovskii, G. A.; Formation of physical thermally reversible gels in solutions of methyl cellulose in water and dimethylacetamide and properties of films thereof. *Russian Journal of applied chemistry*, **74** (2001), 1358-1363.

Mit Hilfe rheo-optischer Detektionsmethoden ist es darüber hinaus möglich die molekulare Dynamik von Polymersegmenten bzw. aggregierten Strukturen unter Scherbeanspruchungen differenziert zu betrachten. So konnte beispielsweise durch die Anwendung dieser Methodik die assoziativen Wechselwirkungen zwischen den (1,3)(1,4)-β-D-Glucanen im wässrigen Medium detailiert betrachtet werden und die Aggregatstruktur in dem spontanen werden^[20]. Gelbildungsprozeß Polysaccharide aufgeklärt Aufgrund dieser dieser veröffentlichten Resultate sollen temperaturabhängige, rheo-optisch detektierte Scherexperimente herangezogen werden, um so vertiefte Einblicke auf die Aggregatstruktur der Methylcellulosen in der Pre-Gelbildungszone zu erhalten.

^[20] Clasen, C. & Kulicke, W.-M.; Rheo-optical studies of barely (1-3)(1-4)-β-D-glucan solution: Detection of the flow behaviour of aggregates in the sol-state. *Journal of Rheology*, **47** (2003), 321-335.

2 Hydrokolloide

Unter dem Begriff Hydrokolloide werden natürliche und synthetische Makromoleküle zusammengefaßt, die in wässriger Lösung löslich oder quellbar sind. Dabei rufen sie physikalische Wirkungen hervor, d.h. sie bewirken aufgrund ihrer Funktionalität eine bestimmte Beschaffenheit und Struktur der Produkte^[21]. Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften sollen die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Hydrokolloide im folgenden näher beschrieben werden.

2.1 Methylcellulose

Unter dem Begriff Methylcellulose werden die durch chemische Modifikationen synthetisierten Methylether der Cellulose zusammengefaßt. Das Ausgangsmaterial Cellulose stellt das am häufigsten vorkommende Kohlenhydrat dar und ist Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwände, in denen es gerüstaufbauende Funktionalität besitzt. Pflanzenfasern, wie Baumwolle, Jute, Flachs und Hanf bestehen aus annähernd reiner Cellulose, während das Holz von Laub- und Nadelbäumen als natürlicher Verbundwerkstoff angesehen werden muß. Dieses Holz besteht zu 35 - 45 % aus Cellulose und zu 20 – 30 % aus Lignin. Lignin ist ein komplexes Biopolymer, das biosynthetisch aus Coniferylalkohol (4-Hydroxy-3-methoxy-zimtalkohol) gebildet wird und die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt, wodurch dieses zum Holz wird (Verholzung)^[22].

Im natürlichen Zustand besitzen die Cellulosen aus Pflanzenfasern und aus Hölzern einen ähnlichen durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP_w) von $\approx 10.000^{[23]}$. Dieser durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP_w) gibt die Anzahl der Anhydroglucoseeinheiten in der Polymerkette an und ist bezogen auf die gewichtsmittlere Molmasse M_w , auf die in Kapitel 3.5 näher eingegangen werden soll. Aufgrund unterschiedlicher Aufarbeitungen wird für die Cellulose aus Pflanzenfasern ein DP_w von 1.000 - 7.000 erreicht, während für die Cellulose

^[21] Ternes, W.; Naturwissenschaftliche Grundlagen der Lebensmittelzubereitung. 2. Auflage. (1994) Behr's Verlag, Hamburg.

^[22] Beyer, H. & Walter, W.; Lehrbuch der organischen Chemie. 22. Auflage. (1991) Hirzel Verlag, Stuttgart.

^[23] Goring, D. A. I. & Timell, T. E.; Molecular weight of native celluloses. *Tappi*, **45** (1962), 454-460.

aus Hölzern ein DP_w von 500 – 2.000 erhalten wird. Diese Unterschiede in den Molmassen der erhaltenen Cellulosen werden von den Herstellern von Celluloseethern zur Einstellung der Viskosität ihrer Produkte ausgenutzt. So werden für die Einstellung hoher Viskositäten Cellulosen verwendet, deren Ursprung im Bereich der Pflanzenfasern zu finden ist, während für die Einstellung niedriger Viskositäten auf Cellulosen zurückgegriffen wird, die aus Hölzern stammen^[24].

Aus chemischer Sicht handelt es sich bei der Cellulose um ein polydisperses lineares Polymer, das aus β -(1,4) verknüpften D-Glucopyranose-Ringen aufgebaut ist. Ihre Strukturformel ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Wiederholungseinheit ist das Disaccharid 4-*O*- β -D-Glucopyranosyl-D-glucopyranose (Cellubiose). Die Anhydroglucoseeinheit in der Polymerkette besitzt drei reaktive Hydroxylgruppen, an denen eine Methylierung denkbar ist.



Cellubiose-Einheit

Abbildung 1: Ausschnitt aus der Cellulose-Kette mit der Darstellung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Hydroxylgruppe am C₃ Atom und dem Ringsauerstoffatom.

Diese Hydroxylgruppen bilden bei der Biosynthese der Cellulose eine große Anzahl von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen aus, die zu einer hohen Starrheit der Polymerkette führen. Darüber hinaus wird die Reaktivität der Hydroxylgruppe an der C_3 Position aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen zum Ringsauerstoffatom stark verringert.

Durch das Vorliegen dieser Wasserstoffbrückenbindungen ist Cellulose in rein wässrigen Systemen unlöslich und zeichnet sich als Feststoff durch kristalline und amorphe Bereiche aus. Diese Charakteristika der Cellulose bedürfen einer besonderen Vorgehensweise bei der chemischen Modifikation. So wird zu Beginn der Umsetzungen die Cellulose in situ mit Natriumhydroxid aktiviert und im Anschluß mit Methylierungsreagentien wie Methylchlorid, Methyliodid oder Dimethylsulfat unter erhöhtem Druck zur Reaktion gebracht.

^[24] Just, E. K. & Majev, T. G.; Cellulose ethers. In Kroschwitz, J. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 3rd Edition (1985) 226 - 269. John Wiley & Sons, New York.

In der großtechnischen Herstellung von Methylcellulose wird hingegen ausschließlich Methylchlorid verwendet. Diese in heterogener Phase betriebene Reaktion, welche eine WILLIAMSON-Ethersynthese darstellt und durch Abbildung 2 illustriert wird, führt zu hochsubstituierten (hydrophoben) Bereichen entlang der hydrophilen Cellulosekette, wodurch die resultierenden Produkte als statistische Blockcopolymere angesehen werden müssen^[25].



Abbildung 2: Reaktion zur Darstellung von Methylcellulose

Da Cellulose zusätzlich als idealer Dämmstoff wirkt und die Umsetzung zum Methylether exotherm ist, muß bei der Reaktion für adäquate Wärmeabfuhr gesorgt werden. Aufgrund dieser beschriebenen Reaktionsparameter ist die Herstellung derartiger Celluloseether mit großen thermodynamischen Energieumwandlungen in der Größenordnung von 30 - 35 MJ / kg verbunden^[26].

Toxikologisch sind Methylcellulosen als unbedenklich eingestuft, so daß sie auch als Lebensmittelzusatzstoff E 460 zugelassen sind. In Lösung sind sie über einen pH-Bereich von 3 bis 11 stabil, wobei sie jedoch anfällig gegen mikrobakteriellen Befall sind, was durch die Zugabe von Konservierungsmitteln unterdrückt werden kann^[24]. Methylcellulosen besitzen die für Polymere typischen verdickenden Eigenschaften und zeichnen sich durch thermisch induzierte Sol-Gel-Übergänge beim Erwärmen aus. Durch ihren chemischen Aufbau sind sie darüber hinaus oberflächenaktiv und finden Anwendung in verschiedensten Applikationen, über die Tabelle 2 einen Überblick gibt.

^[25] Arisz, P. W., Kauw, H. J. J. & Boon, J. J.; Substituent distribution along the cellulose backbone in O-methylcelluloses using GC and FAB-MS for monomer and oligomer analysis. *Carbohydrate Research*, **271** (1995), 1-14.

^[26] Greminger Jr., G. K.; Cellulose derivates, ethers. In Kirk, R. E. & Othmer, D. F. *Encyclopedia* of chemical technology. (1979) 143 - 163. John Wiley & Sons, New York.

Tabelle 2:Anwendungsgebiete & Funktion von Methylcellulose

Anwendungsgebiete	Funktion
Baustoffindustrie	Wasserretentionsmittel, Suspensionsmittel für Zement, Gips, Putz, Mörtel & Fliesen
Druckfarben	Verdickungsmittel & Stabilisator
Erdölindustrie ^[27]	Gelbildner in der tertiären Erdölförderung (EOR)
Farben	Schutzkolloid, Verdickungsmittel für wässrige / organische Lösungsmittel & Suspensionsmittel
Kautschuk & Harze	Formlöser, Stabilisator & Verdickungsmittel für wasserbasierende Emulsionen
Keramik	Glättungsmittel, Wasserretentionsmittel & Stabilitätsverbesserer
Klebstoffe	Verdickungsmittel & Klebemittel
Kosmetika	Rheologische Kontrolle, Emulgator & Stabilisator
Landwirtschaft	Sprühverbesserer, Schutzfilm & Dispersionsmittel
Lebensmittel	Verdickungsmittel, Bindemittel, Emulgator, Suspendiermittel & Stabilisator
Lederindustrie	Thermische Gelierung in der Klebefixierung
Papierindustrie	Filmbildner für Beschichtungen & Klebstoffe
Pharmazeutika	Bindemittel, Filmbildner, Abführmittel, Verdickungsmittel & Stabilisator
PVC-Herstellung	Schutzkolloid für Suspensionspolymerisation
Sperrholz	Viskositätsindexverbesserer für Leime
Tabak	Verdickungsmittel, Filmbildner & Kleber
Textilindustrie	Bindemittel in Drucken & Latexbeschichtungen

^[27] Altunina, L. & Kuvshinov, V.; Flow properties and oil-displacing capacity of gel-forming systems based on application of methyl cellulose in coordinating solvents. *Progress in Mining and Oilfield Chemistry*, **3** (2001), 67-76.

2.2 Carrageenan

Mit dem Begriff Carrageenane werden die Salze von linearen Galaktose-Polysacchariden marinen Ursprungs gekennzeichnet. Als Rohstoffbasis dieser Biopolymere dienen großwüchsige Rotalgen der Gattung Rhodophyta. In diesen Algen besitzen die Carrageenane eine ähnliche, aber auch differenzierte Funktion wie die Cellulose in Landpflanzen. Während die Cellulose Strukturen stabilisiert, die der Kraft der Gravitation standhalten, benötigen Pflanzen marinen Ursprungs eine flexiblere Struktur, um den unterschiedlichen Einflüssen der Strömungen entgegenzuwirken. Die Carrageenane, die sich durch hydrophile und gelbildende Eigenschaften auszeichnen, erfüllen diese Aufgabe und verleihen den Algen ihre typische flexible Beschaffenheit^[28].

Die Fähigkeit, im Wasser die Viskosität zu erhöhen und Gele zu bilden führte dazu, daß diese Polysaccharide, dessen Name sich vom irischen Küstenort Carragheen ableitet, schon vor mehr als 600 Jahren Einzug in die Herstellung von Lebensmitteln fanden. Die gezielte großtechnische Ausnutzung ihrer visko-elastischen Eigenschaften begann in den vierziger Jahren des 20. Jahrhunderts und führte bis in die heutige Zeit zu einer Jahresproduktion von 15.000 t^[28].

Das größte Einsatzgebiet finden Carrageenane im Bereich der Lebensmittelindustrie, in der sie seit 1991 lebensmittelrechtlich als E 407 zugelassen sind^[29]. Die Nutzung von Carrageenanen im Bereich der Lebensmittelindustrie beruht auf ihren Eigenschaften Gele zu bilden, die Viskosität von Lösungen zu erhöhen (Wasserbindemittel), zu emulgieren und verschiedenste Systeme zu stabilisieren. Tabelle 3 liefert eine Überblick über die vielfältigen Anwendungsgebiete der Carrageenane im Bereich der Lebensmittelindustrie. Die besondere Bedeutung der Carrageenane, insbesondere für den Bereich der diätischen Lebensmittel, begründet sich auf die Tatsache, daß dieses Polysaccharid keinen Beitrag zum Nährwert der Lebensmittelerzeugnisse liefert, in denen es enthalten ist. Nach oraler Aufnahme kann es vom menschlichen Körper weder verwertet noch resorbiert werden^[30].

^[28] Voragen, A. C. J. & Pilnik, W.; Alginates. In Elvers, B., Hawkins, S. & Russey, W. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 5th Edition (1994) 34-40. VCH, Weinheim.

^[29] Kuhnert, P. & Bixler, H. J.; Carrageenan (E 407): clever and refined. *Gordian*, **93** (1993), 149-152.

^[30] Marburger, A. & Gerstner, E.; Carrageenan: Polysaccharid-Derivate aus Rotalgen, die in aller Munde sind. *Praxis der Naturwissenschaften, Chemie*, **49** (2000), 31-39.

Tabelle 3:	Anwendungsgebiete & Funktionen der Carrageenane aus dem Bereich der
	Ernährung ^[3]

Anwendungsgebiete	Funktion
Babynahrung	Fett & Protein Stabilisierung
Diätische Lebensmittel	Stabilisierung von Fettemulsionen bei Ersatz des Butterfettes durch pflanzliche Fette
Fertiggerichte	Syneräse-Kontrolle, Stärkeersatz & Verringerung des Fettgehalts
Getränke	Erniedrigung des Gefrierpunkts & Verbesserung des "mouth-feelings"
Milchprodukte	Gelbildung, Stabilisierung der Emulsion, Suspendierung von Komponenten & Verdickung
Speiseeis	Stabilisierung der Eistextur bei Temperaturfluktuationen
Süßspeisen	Erhöhung der Cremigkeit, Gelbildung, Stabilisierung & Verdickung
Tierfutter	Gelbildung & Vermeidung von Fettseperationen

Neben diesen beschriebenen Anwendungsfeldern aus dem Bereich der Ernährung finden die Carrageenane darüber hinaus auch Anwendung im Bereich der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie, der Farben- und Lackindustrie sowie als Suspendierhilfen für Schleifund Schmiermittel.

Die Gewinnung des Carrageenans erfolgt durch Heißwasserextraktion aus dem getrockneten Algenprodukt, daß als Carrageen bezeichnet wird. Diese Extraktion wird unter erhöhtem Druck und bei einer Temperatur von 130 °C über 10 bis 30 h unter alkalischen Bedingungen durchgeführt. Das auf diese Weise erhaltene Carrageenan ist ein komplexes Gemisch verschiedener Typen des Carrageenan-Grundkörpers und kann durch zwei unterschiedliche Prozesse in seine Einzelkomponenten zerlegt werden.

Mit Hilfe des sogenannten KCl-Prozesses ist es möglich das κ -Carrageenan von den restlichen Bestandteilen zu isolieren. Dieses κ -Carrageenan zeichnet sich durch eine temperaturabhängige Gelierung oberhalb von 50 °C aus. Durch die Zugabe von

^[31] Stanley, N. F.; Carrageenans. In Harris, P. *Food gels*. (1990) 79-119. Elsevier Applied Science, London.

Kaliumchlorid zum gelösten Carrageenangemisch wird diese Gelbildung beim Abkühlen induziert. Das so erhaltene Gel wird abgetrennt, ausgepreßt, gewaschen und anschließend getrocknet. Durch die Anwendung des Alkohol-Verfahrens ist es möglich, die unterschiedlichen Typen durch fraktionierte Fällung zu isolieren^[32]. Die erhaltenen Polymere besitzen eine Molmasse von 100.000 bis 800.000 g·mol⁻¹, was einem Polymerisationsgrad von 100 bis 1.000 entspricht. Im folgenden soll kurz auf die drei wichtigsten Carrageenan Typen näher eingegangen werden.

1-Carrageenan

Aus chemischer Sicht sind Carrageenane lineare, ionische Heteropolysaccharide, deren monomere Galactose-Bausteine partiell sulfatisiert bzw. in Form von Anhydrogalactose-Resten vorliegen. Die Ladungskompensation, der in den Carrageenanen vorhandenen Sulfat-Gruppen, wird im nativen Zustand vorwiegend durch Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ bzw. NH₄⁺-Ionen vorgenommen. Die Art und Konzentration dieser Fremdelektrolyten als auch die thermodynamische Lösungsmittelgüte besitzt großen Einfluß auf das visko-elastische Verhalten (Gelbildungstemperatur, Gelstärke) der Carrageenan-Lösungen. So wird durch die Zugabe von Salzen (K⁺, Ca²⁺) bereits bei niedrigen Einwaagekonzentration der Übergang vom viskosen Lösungszustand zum Gelzustand induziert^[33], während durch die Veränderung der Lösungsmittelgüte beispielsweise durch die Zugabe von Glycerin, nur Netzwerksysteme mit geringer Stabilität ausgebildet werden^[34].

Die visko-elastischen Eigenschaften der Carrageenane werden darüber hinaus entscheidend durch die Ringkonformationen der Galactose-Reste bestimmt. Im ι -Carrageenan, dessen monomere Grundeinheit in Abbildung 3 dargestellt ist, liegt der β -D-Galactose-4-sulfat-Baustein in einer ${}^{4}C_{1}$ -Konformation vor, während der α -D-3,6-Anhydrogalactose-2-sulfat-Baustein nicht die für Sechsringe favorisierte ${}^{4}C_{1}$ -Konformation einnimmt, sondern in einer ${}^{1}C_{4}$ Ringkonformation vorliegt.

^[32] Berlitz, H.-D. & Grosch, W.; Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 2. Auflage. (1994) Springer Verlag, Berlin.

^[33] Hossain, K. S., Miyanaga, K., Maeda, H. & Nemoto, N.; Sol-Gel transition behavior of pure 1-Carrageenan in both salt-free and added salt states. *Biomacromolecules*, **2** (2001), 442-449.

^[34] Ramakrishnan, S. & Prud'homme, R. K.; Effect of solvent quality and ions on the rheology and gelation of κ-carrageenan. *Journal of Rheology*, **44** (2000), 885-896.



Abbildung 3: Strukturformel der Monomereinheit des 1-Carrageenans.

Durch die Präsenz der Anhydrobrücke wird die normalerweise von Sechsringen favorisierte ⁴C₁-Konformation, mit der CH₂-Gruppe am C₆-Atom in äquatorialer Position, zu Gunsten der ¹C₄-Ringkonformation ersetzt. Dies hat zur Folge, daß alle glykosidischen Verknüpfungen zwischen den Monomerresten diäquatorialer Natur sind. Diese besondere Ringkonformation ist von entscheidender Bedeutung für die Assoziation der Polymerketten zu doppelhelicalen Bereichen, die die thermisch induzierte Gelbildung dieser Polysaccharide promovieren^[35]. Auf die Besonderheiten dieser doppelhelicalen Bereiche für die Gelbildung der Carrageenane soll daher in Kapitel 7.1 "Charakterisierung des thermisch-induzierten Sol-Gel-Übergangs" näher eingegangen werden.

κ-Carrageenan

Im Gegensatz zum ι -Carrageenan zeichnet sich das κ -Carrageenan durch einen geringeren Sulfatisierungsgrad aus. Wie in Abbildung 4 dargestellt, besteht diese Modifikation der Carrageenane aus den Grundbausteinen β -D-Galactose-4-sulfat und 3,6-Anhydro- α -Dgalactose. Wie beim ι -Carrageenan liegt auch hier der β -D-Galactose-4-sulfat-Baustein in einer ${}^{4}C_{1}$ Konformation vor, während der Grundbaustein, der die Anhydrogruppe trägt, in einer ${}^{1}C_{4}$ Konformation vorliegt, wodurch wiederum alle glykosidischen Verknüpfungen zwischen den Monomerresten diäquatorialer Natur sind.

^[35] Morris, E. R.; Molecular interactions in polysaccharide gelation. *British Polymer Journal*, **18** (1986), 14-21.



Abbildung 4: Strukturformel der Monomereinheit des κ-*Carrageenans.*

Der im Vergleich zum ι -Carrageenan geringere Sulfatisierungsgrad der κ -Carrageenane hat zudem Auswirkungen auf das Gelbildungspotential dieser Polysaccharide. So bilden die κ -Carrageenane bereits ab einer Temperatur von 50 °C stichfeste Gele, während die ι -Carrageenane Gele bilden, welche nur eine geringe mechanische Stabilität besitzen. Durch den geringeren Sulfatgehalt der κ -Carrageenane werden die elektrostatischen Abstoßungen der Polyanionen minimiert, wodurch die Ausbildung von doppelhelicalen Bereichen erleichtert wird. Durch molecular-modelling konnte der Einfluß dieser unterschiedlichen chemischen Strukturmerkmale auf die thermodynamische Stabilität der doppelhelicalen Bereiche verifiziert werden^[36].

λ-Carrageenan

Im Gegensatz zu den beschriebenen 1- und κ -Carrageenanen ist im λ -Carrageenan der 3,6-Anhydro- α -D-Galactose Baustein durch einen α -D-Galactose-2,6-disulfat ersetzt, während sich der β -D-Galactose-2-sulfat-Baustein nur in der Stellung der Sulfatgruppe von den 1- und κ -Varianten unterscheidet. Die entsprechende Strukturformel des λ -Carrageenans ist in Abbildung 5 dargestellt.

^[36] Ramsahye, N. A. & Howlin, B. J.; Molecular modeling of helix stability in carrageenans. *Journal of Molecular Modeling*, **6** (2000), 477-490.



Abbildung 5: Strukturformel der Monomereinheit des λ -Carrageenans.

Während die 1- und κ -Carrageenane durch die Präsenz der Anhydrobrücke eine alternierende ${}^{4}C_{1}$ - / ${}^{1}C_{4}$ -Ringkonformation einnehmen, nehmen im λ -Carrageenan beide Galactose-Bausteine die für Sechsringe bevorzugte ${}^{4}C_{1}$ -Ringkonformation ein. Dies hat zur Folge, daß im λ -Carrageenan die 1,4-glykosidischen Verknüpfungen innerhalb der sich wiederholenden dimeren Basiseinheiten äquatorial-axial und die 1,3-glykosidischen Bindungen axialäquatorial sind. Das Vorliegen dieser alternierenden äquatorialen-axialen und axialäquatorialen glykosidischen Bindungen ist mit dem Aufbau von doppelhelicalen Strukturen jedoch nicht vereinbar, so daß diese Modifikation der Carrageenane keine Gelbildungstendenz besitzt^{[37].}

Darüber hinaus verursacht der hohe Sulfatisierungsgrad des λ -Carrageenans eine größere räumliche Ausdehnung der Polysaccharidkette, sowie eine stärkere elektrostatische Abstoßung zwischen den Polyanionen, wodurch eine Annäherung der Polymerketten zur Ausbildung von Netzwerkstrukturen zusätzlich erschwert wird.

^[37] Rees, D. A., Steele, I. W. & Williamson, F. B.; Conformational analysis of polysaccharides. III. The relation between stereochemistry and properties of some natural polysaccharide sulfates. 1. *Journal of Polymer Science, Polymer Symposia*, 28 (1969), 261-276.

3 Polymeranalytische Methodik

Das makroskopische Verhalten der Hydrokolloide in Lösung wird maßgeblich durch ihre chemische Struktur beeinflußt. Um diese Lösungscharakteristika verstehen und auch beschreiben zu können, ist eine umfassende polymeranalytische Analyse von entscheidender Bedeutung. Dieses Kapitel soll einen Überblick über die in dieser Arbeit angewendeten Methoden liefern.

3.1 NMR-Spektroskopie

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance, NMR) hat sich in den letzten Jahrzehnten als eine der wichtigsten physikalischen Methoden zur Strukturaufklärung von Molekülen etabliert. Mit ihrer Hilfe lassen sich die vielfältigen Fragestellungen zum chemischen Aufbau von Makromolekülen (Zusammensetzung, Konfigurations- und Konformationsanalyse) beantworten, wodurch Erklärungen des viskoelastischen Verhaltens von Polysacchariden in Lösung möglich werden.

Die Grundvoraussetzung für die Anwendung der NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung von Molekülen ist, daß die Atomkerne, aus denen das Molekül aufgebaut ist, einen von Null verschiedenen Spin I besitzen und sich somit durch ein magnetisches Moment μ auszeichnen. Diese Grundvoraussetzung ist für alle Atomkerne erfüllt, die eine ungerade Anzahl von Protonen oder Neutronen besitzen. In einem äußeren, konstanten Magnetfeld mit der magnetischen Flußdichte B_0 dürfen diese Kerne nach der Quantenmechanik nur definierte Drehimpulse einnehmen, die sich aus der Magnetquantenzahl m = 2 I + 1 ergeben. Für Kerne, wie beispielsweise das ¹H- oder ¹³C-Atom, die einen Spin I von $\frac{1}{2}$ besitzen, ergeben sich somit zwei erlaubte Orientierungen: $m = + \frac{1}{2}$ (parallele Ausrichtung zum Magnetfeld) bzw. - ¹/₂ (antiparallele Ausrichtung zum Magnetfeld). Entsprechend dieser Orientierungen präzidieren die magnetischen Momente mit der LARMOR-Frequenz v_o um den Vektor der magnetischen Flußdichte B_o , der die z-Achse des ortsfesten Koordinatensystems definiert. Die Besetzung dieser energetisch nicht-entarteten KERN-ZEEMAN-Niveaus erfolgt gemäß der BOLTZMANN-Verteilung im thermischen Gleichgewicht, wobei die Energiedifferenz ΔE entsprechend Gleichung 1 von der magnetischen Flußdichte Bo und dem gyromagnetischen Verhältnis γ des Kerns abhängt. Das gyromagnetische Verhältnis γ ist eine für jeden

Atomkern charakteristische Proportionalitätskonstante, in die das Verhältnis von Kernladung und Kernmasse eingeht.

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2 \cdot \pi} \cdot B_0 \tag{1}$$

Im Vergleich zur thermischen Energie ist diese Energiedifferenz ΔE jedoch auch bei hohen magnetischen Flußdichten sehr klein, wodurch der energieärmere Zustand ($m = + \frac{1}{2}$) nur geringfügig stärker besetzt ist als das Niveau mit antiparalleler Ausrichtung der Drehimpulse zum Magnetfeld ($m = - \frac{1}{2}$). Aus der Besetzung dieser Niveaus resultiert eine makroskopische Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 entlang des Vektors der magnetischen Flußdichte (Longitudinalmagnetisierung)^[38].

Durch das Einbringen elektromagnetischer Strahlung kann der Besetzungsunterschied der Energiezustände verändert werden, wenn die eingestrahlte Energie der Energiedifferenz zwischen den KERN-ZEEMAN-Niveaus entspricht (Resonanzbedingung). Durch die Anwendung der Puls-Fourier-Transform Technik können die Resonanzbedingungen der einzelnen Atomkerne durch ein kurzzeitiges Hochfrequenzfeld und nicht durch die kontinuierliche Änderung der eingestrahlten Frequenz erreicht werden. Ein solches Hochfrequenzfeld regt alle Kerne simultan an und erzeugt in einer orthogonal zum B_0 -Feld ausgerichteten Empfängerspule eine exponentiell abfallende Spannung. Diese Spannung, die als free induction decay bezeichnet (FID) wird, beschreibt den Relaxationsprozeß aller angeregten Kerne über die Zeit und kann durch die Anwendung der FOURIER-Transformation in die Frequenzdarstellung überführt werden.

Der Relaxationsprozeß, bei dem die magnetische Energie der angeregten Kerne in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird, wird als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet und ändert die Magnetisierung in Feldrichtung. Die entsprechende Relaxationszeit wird daher als longitudinale Relaxationszeit T_1 bezeichnet. Der Relaxationsprozeß, der senkrecht zur Feldrichtung des Magnetfeldes erfolgt, wird als Spin-Spin-Relaxation bezeichnet und unterliegt den Wechselwirkungen der Atomkerne untereinander. Die Relaxationszeit dieses Vorgangs wird als transversale Relaxationszeit T_2 bezeichnet und gibt an, nach welcher Zeit der FID wieder auf ein $\frac{1}{e}$ seiner Anfangsamplitude abgeklungen ist^[39].

^[38] Friebolin, H.; Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. (1992) VCH, Weinheim.

^[39] Derome, A. E.; Modern NMR techniques for chemistry research. (1995) Pregamon Press, Oxford.

Durch die Anwendung der NMR-Spektroskopie können die Atomkerne entsprechend ihrer Häufigkeit im Molekül registriert werden. Darüber hinaus hängt die Signalintensität aber auch von der natürlichen Häufigkeit des Isotops ab. Aufgrund der natürliche Häufigkeit des ¹H Isotops von 99,98 % und durch das hohe magnetische Moment dieses Kern ($\mu = 2,793 \mu_N$) ist dieses für die Strukturaufklärung in der organischen Chemie von besonderer Bedeutung. Aber auch das ¹³C Isotop mit einem natürlichen Vorkommen von 1,1 % und einem magnetischen Moment μ von 0,702 μ_N wird gezielt zur Molekülstrukturaufklärung eingesetzt, wobei es aber eine um den Faktor 5 700 geringere Sensitivität besitzt als das ¹H Isotop^[40].

Die Aufklärung der Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen im Molekül werden im wesentlichen durch die chemische Verschiebung δ erreicht. In Abhängigkeit von der Elektronenverteilung und der Elektronendichte wird das äußere magnetische Feld durch die Induktionswirkung der Elektronen und durch die Felder benachbarter Kerne abgeschwächt, wodurch die effektiv wirkende magnetische Flußdichte B_{eff} geringer ist, als die des angelegten Feldes B₀. Durch diese sogenannte Abschirmung der Kerne, sind die Resonanzfrequenzen der gebundenen Atome charakteristisch verschoben. Aufgrund der Abhängigkeit zwischen der Frequenz v und der magnetischen Flußdichte B₀, die sich über $\Delta E = h \cdot v$ aus Gleichung 1 ergibt, läßt sich die Absorption der Kerne nicht durch eine absolute Skala der Frequenz oder der magnetischen Flußdichte B_0 angeben. Statt dessen wird die Signallage auf eine Referenzverbindung bezogen, bei der es sich im Rahmen dieser Arbeit um das Trimethylsilylpropionsäure-Natriumsalz (TMSP) handelt. Die sich bei der Meßfrequenz ergebende Differenz in der Signallage zwischen dem untersuchten Kern und der Referenzsubstanz wird auf einer Frequenzskala ausgedrückt und durch Quotientenbildung mit der Meßfrequenz zur dimensionslosen, von der Meßfrequenz und magnetischen Flußdichte unabhängigen chemischen Verschiebung δ umgerechnet. Aufgrund der kleinen Signaldifferenzen in Bezug auf die Meßfrequenz, wurde für die chemische Verschiebung der Faktor 10⁶ eingeführt, so daß die chemische Verschiebung in ppm (parts per million) angegeben wird.

Bei der Betrachtung von ¹H-NMR-Spektren ist zu beobachten, daß die Resonanzsignale der Kerne zu Multipletts aufspalten, was durch das Auftreten von homonuklearen ¹H-¹H-Kopplungen erklärt werden kann. Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit des ¹³C Isotops treten derartige homonukleare ¹³C-¹³C-Kopplungen in ¹³C-NMR-Spektren im allgemeinen nicht auf. Die zu beobachtende Verteilung der Signalintensität auf ein Multiplett

^[40] Hesse, M., Meier, H. & Zeeh, B.; Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 5. Auflage. (1995) Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

ist in diesen Fällen auf heteronukleare Kopplungen, beispielsweise mit Protonen zurückzuführen. Die Unterdrückung derartiger heteronuklearer Kopplungen und der damit verbundene Zusammenbruch der Multiplettstruktur zur Analyse des Resonanzsignals kann durch das Einstrahlen des Protonenresonanzfrequenzbandes (Protonenbreitbandentkopplung) erreicht werden, was in Abbildung 6 schematisch dargestellt ist.



Abbildung 6: Pulssequenz der breitbandentkoppelten ¹³C-Spektroskopie. Die Breitbandentkopplung auf dem Protonenkanal ist während des gesamten Prozesses wirksam.

Verknüpft mit der Entkopplung ist eine Signalzunahme der ¹³C-Absorptionen, die nicht ausschließlich aus dem Zusammenfall der Multiplettsignale resultiert. Durch das Einstrahlen des Protonenresonanzfrequenzbandes werden die energieärmeren Zustände stärker besetzt, als nach der BOLTMANN-Verteilung erwartet. Durch diese neue Besetzung können die entsprechenden Kerne mehr Energie aufnehmen bzw. abgeben, was einer Intensitätssteigerung im Spektrum gleichkommt (nuclear-OVERHAUSER-effect, NOE). Aufgrund der unterschiedlich starken Abschirmung der Kerne im Molekül sind die NOE-Effekte jedoch unterschiedlich groß. Beispielsweise sind langsam relaxierende Kerne bei einer zu schnellen Impulsfolge nicht mehr in der Lage, der Anregung zu folgen. Derartige Kerne besitzen eine gegenüber der Gleichgewichtsmagnetisierung reduzierte Stationärmagnetisierung, was zu einer geringen Signalintensität führt. Für eine quantitative Auswertung dieser ¹³C-NMR-.Spektren müssen daher ausreichend lange Relaxationszeiten beachtet werden und die entsprechende NOE-Werte der Atomkerne bekannt sein^[41].

^[41] Ernst, R. R., Bodenhausen, G. & Wokaun, A.; Principles of nulcear magnetic resonance in one and two dimensions. (1994) Oxford university press, Oxford.



Abbildung 7: Pulssequenz der IGATED-¹³C-Spektroskopie. Die Entkopplung des Protonensignals ist ausschlieβlich während der Akquisitionszeit wirksam.

Durch die Anwendung der inverse-gated-decupling Meßmethode (IGATED) ist eine quantitative Auswertung der ¹³C-NMR-Spektren auch ohne die Kenntnis der NOE-Werte möglich^[42]. Wie Abbildung 7 illustriert, wird die Entkopplung des Protonensignals erst während der Datenakquisition hinzu geschaltet, wodurch keine Signalverstärkung durch die langsamen Relaxationsprozesse stattfindet. Bei ausreichend lang gewählten Wartezeiten zwischen den einzelnen Pulsen (fünffacher Wert der längsten longitudinalen Relaxationszeit T_l) können durch die Anwendung dieser Technik quantitativ auswertbare ¹³C-Spektren erhalten werden, die keine heteronukleare Kopplungen zeigen.

3.2 Ultraschalldegradation

Eine typische Charakteristika von Polymerlösung sind ihre hohen Viskositäten, die sich aus den verdickenden Eigenschaften der Makromoleküle in Lösung ergeben. Bei der Aufnahme hochaufgelöster Spektren in der Flüssigkeits-¹³C-NMR-Spektroskopie erweist sich diese verdickenden Wirkungen als großer Nachteil, da sich nur bei hohen Probenkonzentrationen ein zur schnellen Spektrenaufnahme notwendiges hohes Signal-Rausch-Verhältnis ergibt. Die bei hohen Konzentrationen auftretenden gesteigerten Viskositäten erhöhen aber die Relaxationszeiten und vermindern so die Spektrenauflösung.

^[42] Freeman, R., Hill, H. D. W. & Kaptein, R.; Proton-decoupled MNR spectra of carbon-13 with the nuclear Overhauser effect suppressed. *Journal of Magnetic Resonance*, **7** (1972), 327-329.

Eine Reduzierung der Viskosität kann durch Temperaturerhöhungen und durch eine Reduzierung der Molmasse des Polymers erreicht werden. Die Erhöhung der Temperatur kann jedoch Sol-Gel-Übergänge (vgl. Kapitel 6.3 "Charakterisierung des thermisch induzierten Sol-Gel-Übergängs"), wodurch supramolekulare Strukturen aufgebaut werden, die wiederum die Relaxationszeiten erhöhen und somit die Spektrenauflösung vermindern. Für hochauflösende Spektren ist somit eine Reduzierung der Molmasse der Polymeren unverzichtbar. Ein solcher Abbau kann durch chemische, thermische, enzymatische oder mechanische Verfahren vorgenommen werden. Viele dieser Methoden besitzen den Nachteil, daß sie zu unerwünschten Nebenreaktionen (Seitengruppenabspaltungen, Monomerbildung) führen, die den polymeren Charakter der Probe beeinflussen. Die Verfahren des enzymatischen Abbaus^[43] und des Ultraschallabbaus^[44] erhalten die polymere Primärstruktur bei einer Reduzierung der Molmasse, wobei der Ultraschallabbau im Gegensatz zum enzymatischen Abbau nicht auf spezielle Polysaccharide beschränkt ist und daher universell eingesetzt werden kann.

Die Degradation mittels Ultraschall beruht auf dem Auftreten von Druckunterschieden, die durch den Eintrag von Schallwellen erzeugt werden. Lokale Druckunterschiede verursachen die Bildung von Blasen, die einen Durchmesser von bis zu 100 µm erreichen können. Während des Energieeintrags nimmt das Volumen dieser Blasen zu, bis sie ab einer bestimmten Größe mit hoher Energie in weniger als einer Mikrosekunde implodieren (Kavitation). In dem zwischen zwei kollabierenden Blasen erzeugten Dehnströmfeldern werden die Polymere einer so großen Dehnspannung unterworfen, daß sie sich nicht mehr elastisch verformen können und nahe dem Kettenschwerpunkt reißen^[45]. Die aus den Dehnströmfeldern resultierenden Kräfte, die in Abbildung 8 schematisch dargestellt sind, greifen die Polymere über deren Solvathüllen an. Bei einem Kräfteüberschuß in einer Richtung wird das ganze System in die entsprechende Richtung bewegt. Der Bindungsbruch kann somit nur im Kräftegleichgewicht erfolgen.

^[43] Gautier, S. & Lecourtier, J.; Structural characterization by carbon-13 NMR of hydrolyzed carboxymethyl cellulose. *Polymer Bulletin*, **26** (1991), 457-464.

^[44] Schittenhelm, N. & Kulicke, W.-M.; Producing homologous series of molar masses for establishing structure-property relationships with the aid of ultrasonic degradation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **201** (2000), 1976-1984.

^[45] Odell, J. A., Keller, A. & Rabin, Y.; Flow-induced scission of isolated macromolecules. *Journal* of Chemical Physics, **88** (1988), 4022-4028.



Abbildung 8: Schematische Darstellung der Polymerdegradation in einem durch Kavitation hervorgerufenen Dehnströmfeld

Aufgrund des größeren Fließwiderstandes von hochmolekularen Polymeren werden diese schneller degradiert als die kleineren. Der Abbau erfolgt somit exponentiell bis zu einer sogenannten Grenzmolmasse, unterhalb derer die angreifenden Kräfte nicht mehr ausreichen um einen Bindungsbruch herbeizuführen^[46].

3.3 Bestimmung von Fremdelektrolyten

Bedingt durch den Herstellungsprozeß liegen Polymere im allgemeinen nicht als Reinstoff vor, sondern beinhalten zusätzlich Fremdelektrolyte. Insbesondere bei Polyelektrolyten, die sich durch das Vorhandensein von ionischen Gruppen auszeichnen, sind derartige niedermolekulare Ionen für die Absättigung der Ladungen zuständig. Die Charakteristika derartiger Polymerlösungen werden maßgeblich durch die Art und die Menge der Fremdelektrolyte beeinflußt, wie es bereits im Kapitel 2.2 am Beispiel der Carrageenane beschrieben wurde. Für eine gezielte Vorhersage des visko-elastischen Eigenschaftsprofils von Polymeren in Lösung muß daher der Gehalt derartiger Fremdelektrolyten bestimmt werden.

Vor der Bestimmung des Salzgehaltes muß die Polymerstruktur der Proben durch oxidative Aufschlüsse zerstört werden, da die viskositätssteigernden Eigenschaften der Polysaccharide eine Bestimmung des Fremdelektroyltengehalts erschweren und eine Ultraschalldegradation nicht zu einem vollständigen Abbau der Polymerstruktur führt.

^[46] Marx-Figini, M.; Studies on the ultrasonic degradation of cellulose. Molecular properties. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **250** (1997), 85-92.

Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die quantitative Analyse der Kationen, die in einer Polymerprobe vorhanden sind, kann am Besten mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie vorgenommen werden. Grundlage dieser Technik, die auf den Forschungen von FRAUNHOFER und KIRCHHOFF beruht, ist die Resonanzabsorption von Atomen. Zur Überführung der Salzionen in die Atome wird die Probenlösung in Form von Flüssigkeitströpfchen in eine Flamme (Temperatur $T \approx 2.200$ °C) zerstäubt, wodurch die Probenbestandteile verdampft werden, die Salze dissozieren und die Kationen zu den freien Atomen reduziert werden. Nach der BOLTZMANN-Verteilung unterscheiden sich die Besetzungszahlen der Elektronen bei den in der Flamme vorherrschenden Temperaturen nicht wesentlich von denen des Grundzustandes, so daß sich die meisten Atome noch in ihrem Grundzustand befinden. Die Wahrscheinlichkeit für die Absorption von Strahlung ist somit wesentlich höher als für die Emission, die daher im weiteren vernachlässigt werden kann. Für die Anregung der Valenzelektronen der Atome in angeregte Energieniveaus werden Hohlkatodenlampen eingesetzt, die aus dem jeweiligen Element des Analyaten bestehen.

Zur Quantifizierung der Ionenkonzentration wird mit Hilfe des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes (Gleichung 2) die verringerte Intensität des Lichtstrahls nach der Flamme *I* mit dem Intensitätssignal des eingestrahlten Lichts I_0 verglichen. Bei Kenntnis des Extinktionskoeffizienten ε und der Weglänge des Lichts durch die Flamme *l* kann so die Konzentration *c* aus dem Verhältnis der Lichtintensitäten berechnet werden^[47].

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot l \cdot c} \tag{2}$$

Ionenchromatographie

Als eine der leistungsfähigsten Methoden für die quantitative Bestimmung von Anionen hat sich die Ionenchromatographie erwiesen. Zur Trennung und zur Analyse der Anionen, werden sogenannte Suppressor-Säulen mit einer Pufferlösung (z.B. Natriumhydrogencarbonat / Natriumcarbonat) als Eluent eingesetzt. Diese Säulen beinhalten als Füllmaterial Kationenaustauscher in saurer Form, bei denen es sich um vernetzte Polystyrole handelt, die

^[47] Otto, M.; Analytische Chemie. (1995) VCH, Weinheim.

zusätzlich anionische Gruppen (z. B. Sulfat-Gruppen) tragen. Diese anionischen Ankergruppen binden die in Lösung vorhanden Kationen und tauschen sie gegen Protonen aus. Die Überführung der Ionen in die nur gering leitende, undissozierte Kohlensäure führt zu einer Absenkung der Leitfähigkeit des Eluenten. Da die zu analysierenden Anionen hingegen keine Reaktion mit dem Suppressor eingehen, können diese aufgrund ihrer zur Konzentration proportionalen Leitfähigkeit mit Hilfe der Konduktometrie quantitativ detektiert werden^[47].

3.4 Viskosimetrie

Für die Anwendung von Makromolekülen in der industriellen Applikation ist die Kenntnis ihrer molekularen Dimensionen von entscheidender Bedeutung, da nur so die gewünschten Anforderungsprofile realisiert werden können. Mit der Viskosimetrie steht eine zeit- und kostensparende Methode zur Verfügung, die anwendungstechnisch relevante Kenngrößen der Lösungsstruktur, des Volumensbedarfs, der Viskositätsergiebigkeit und Thermodynamik eines Polymers zu bestimmen. Dementsprechend findet sie branchenübergreifend Anwendung in der Verfahrenstechnik, der Pharmazie, Medizin sowie kunststoffverarbeitenden und Lebensmittelindustrie wie auch in Forschungsinstituten und Universitäten^[48].

Die Charakterisierung der Strukturparameter der Polymere mit Hilfe der Viskosimetrie beruht, wie die meisten technischen Anwendungen, auf der viskositätssteigernden Wirkung der Makromoleküle in Lösung, in denen die meisten ketten- oder fadenförmige Moleküle die Form eines statistischen Knäuels annehmen. Durch die Einwirkung statistischer und thermodynamischer Prozesse ändert das Molekül zwar dauernd seine Form, füllt im zeitlichen Mittel aber einen konstanten, kugelförmigen Raum aus. Die Dimensionen dieses Knäuels in der verdünnten Lösung bestimmen im wesentlichen die viskositätserhöhenden Eigenschaften des Polymers.

Nach EINSTEIN ist die durch den gelösten Stoff bewirkte relative Viskositätserhöhung η_{rel} nur vom Volumenanteil ϕ der gelösten Teilchen abhängig, wenn Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ausgeschlossen werden können. Für kugelförmige Partikel wurde folgende Beziehung postuliert^{[49] [50]}:

Kulicke, W.-M. & Clasen, C.; Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes. (2003) Springer Verlag, Berlin.

^[49] Einstein, A.; A new method of determing molecular dimensions. *Annalen der Physik*, **19** (1906), 289-306.

^[50] Einstein, A.; Correction to my work: A new determination of molecular dimensions. *Annalen der Physik*, **34** (1911), 591-592.
$$\eta_{rel} = \frac{\eta_0}{\eta_{LM}} = 2.5 \cdot \phi + 1 \tag{3}$$

wobei η_0 der Ruhescherviskosität und η_{LM} der Viskosität des Lösungsmittels entspricht. Wenn man den Volumenanteil ϕ der gelösten Teilchen durch deren Dichte ersetzt, so wird folgender Ausdruck für die spezifische Viskosität η_{sp} erhalten:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_{LM}}{\eta_{LM}} = \eta_{rel} - 1 = 2.5 \cdot \frac{V_{Polymer}}{V_{Lösung}} = 2.5 \cdot \frac{\left(\frac{m_{Polymer}}{\rho_{Polymer}}\right)}{V_{Lösung}} = 2.5 \cdot \frac{c}{\rho_{Polymer}}$$
(4)

Hierbei entspricht $\rho_{Polymer}$ der Dichte des Polymerknäuels in Lösung ohne die eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle, während $V_{Polymer}$ bzw. $V_{Lösung}$ den jeweiligen Volumina entspricht.

Trotz der räumlichen Trennung der Polymerknäule im verdünnten Lösungszustand kommt es Wechselwirkungen zwischen den Knäulen. da diese durch **BROWN'sche** ZU Molekularbewegungen und anliegende Scherfelder kurzzeitig in Kontakt miteinander treten können. Derartige Wechselwirkungen werden erst in einer ideal verdünnten Lösung unterbunden, in der bei einer Polymerkonzentration von $c \rightarrow 0$ das Einzelmolekül nur mit dem Lösungsmittel wechselwirkt. Da die Viskosität einer Polymerlösung zusätzlich von der anliegenden Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ abhängt (vgl. Kapitel 3.6.1.1 "Stationäres Scherfließen"), wird für die Bestimmung der ungestörten Knäueldimensionen eine Charakterisierung bei $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ gefordert.

Der durch diese Extrapolationen erhaltene Grenzwert [η], wird als STAUDINGER-Index oder Grenzviskositätszahl bezeichnet und ist ein Maß für die Aufweitung und Volumenbeanspruchung des ungestörten Einzelmoleküls in ideal verdünnter Lösung.

$$\left[\eta\right] = \lim_{\substack{c \to 0 \\ \dot{\gamma} \to 0}} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{2.5}{\rho_{Polymer}}$$
(5)

Zur experimentellen Bestimmung des STAUDINGER-Indexes kann die verdickende Wirkung der Polymerknäule in Lösung durch eine Potenzreihenentwicklung nach HUGGINS beschrieben werden, die nach dem 2. Term abgebrochen wird. Diese Reihenentwicklung ist nötig, da die Realisierung einer ideal verdünnten Lösung, aufgrund endlicher Einwaagen, nicht möglich ist. In einer solchen Reihenentwicklung beschreibt der erste Term die

ungestörten Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel, während der 2. Term die Wechselwirkungen der Makromoleküle berücksichtigt^[48].

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

Durch die Auftragung von η_{sp}/c gegen die Konzentration c und eine Extrapolation auf $c \to 0$ kann der STAUDINGER-Index [η] aus dem Ordinatenabschnitt und die HUGGINS-Konstante k_H aus der Steigung der Gerade bestimmt werden. Für ein gegebenes Polymer-Lösungsmittel-System kann bei Kenntnis von k_H der STAUDINGER-Index aus einer einzigen Messung bestimmt werden.

Der Wert von k_H ist für ein Polymer-Lösungsmittelsystem konstant und unabhängig von der Molmasse des Polymers. Die Steigung $k_{H'}[\eta]^2$ entspricht dem zweiten Virialkoeffizienten A_2 des osmotischen Drucks (Gleichung 7) und kann somit als Maß für die thermodynamische Güte des Lösungsmittels angesehen werden^[51].

$$\frac{p}{c} = \frac{R \cdot T}{M} + A_2 \cdot c \tag{7}$$

Basierend auf den theoretischen Ableitungen zur Viskosimetrie kann bei Kenntnis des STAUDINGER-Indexes die kritische Konzentration $c_{[\eta]}^*$ berechnet werden (Gleichung 8). Dieser Wert entspricht der Konzentration, ab der die Lösung vollständig mit Polymerknäulen erfüllt ist und diese anfangen sich zu berühren und zu durchdringen.

$$c_{[\eta]}^* = \frac{m_{Polymer}}{V_{L\"osung}} = \rho_{Polymer} = \frac{2.5}{[\eta]}$$
(8)

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

^[51] Kulicke, W.-M.; Polymerlösungen. In Kulicke, W.-M. *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen.* (1985) 23-51. Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg.

Der STAUDINGER-Index ist neben den Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen auch von der Temperatur und der Molmasse M des Polymers abhängig. Diese Abhängigkeit zwischen Molmasse und STAUDINGER-Index wird in der Literatur häufig als [η]-*M*-Beziehung oder KUHN-MARK-HOUWINK-SAKURADA-Beziehung bezeichnet^[52].

$$[\eta] = K_n \cdot M^a \tag{9}$$

Die Konstanten K_{η} und *a* sind für ein gegebenes Lösungsmittel und eine Temperatur konstant, lassen sich jedoch nicht theoretisch ableiten, sondern müssen experimentell bestimmt werden.

Darüber hinaus erlaubt der Exponent *a*, der die theoretischen Werte von 0 bis 2 annehmen kann, Aussagen über die Lösungsstruktur des Makromoleküls. Er wird daher auch als Aufweitungsparameter oder Formfaktor bezeichnet. Ein Wert von a = 0 entspricht beispielsweise einer kompakten, undurchspülten Kugel, während der Maximalwert von a = 2 die Lösungsstruktur eines starren Stäbchens beschreibt.

Der Zustand, bei dem *a* den Wert von 0,5 annimmt wird als theta-Zustand bezeichnet und entspricht einem Polymer, das kräftefrei in Lösung vorliegt. Die Wechselwirkungen zwischen den Polymersegmenten (Agglomerationskräfte) werden hier durch die Solvationskräfte der Lösungsmittelmoleküle gerade kompensiert, so daß das Polymermolekül einen pseudoidealen Zustand einnimmt. Solche Lösungsmittel entsprechen einem thermodynamisch schlechten Lösungsmittel, und die dabei vorliegende Temperatur (theta-Temperatur) ist in der Regel nicht weit vom Fällungspunkt entfernt. Durch die Beeinflussung der Lösungsmittelgüte durch die Temperatur kann jedem Lösungsmittel auch eine theta-Temperatur zugeordnet werden, an dem sich ein jedes Polymer im theta-Zustand löst. Die Sonderstellung des theta-Zustandes wird dadurch unterstrichen, daß der zweite Virialkoeffizient A_2 hier einen Wert von Null besitzt. Dementsprechend ist das Produkt aus $k_H \{\eta\}^2$ in Gleichung 6 auch bei höheren Konzentrationen gleich Null, und die Knäuelaufweitung ist somit unabhängig von der Polymereinwaage. Die besondere Bedeutung des theta-Zustandes ist darüber hinaus auf seine exakte mathematische Beschreibarkeit zurückzuführen^[53].

^[52] Elias, H. G.; Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften. 6. Auflage. (2001) Wiley-VCH, Weinheim.

^[53] Flory, P. J.; Die Konformation linearer Makromoleküle. *Angewandte Chemie*, **87** (1975), 787-792.

3.5 Molmasse und Molmassenverteilung

Die Lösungsstruktur und die visko-elastischen Eigenschaften von Polymeren in Lösung werden insbesondere durch die Molmasse und ihre Verteilung bestimmt. Insbesondere die Ausbildung von Verhakungen zwischen den Polymerknäulen, die oberhalb einer kritischen Molmasse auftreten, haben einen großen Einfluß auf das visko-elastische Eigenschaftsprofil. (vgl. Kapitel 4.4 "Molekulare Modellierung der Viskosität")

Polysaccharide natürlichen Ursprungs, die Gegenstand dieser Arbeit sind, besitzen in der Regel keinen einheitlichen Polymerisationsgrad, sondern weisen eine Polymerisationsgradverteilung auf. Je nach Herkunftspflanze, Standort und klimatischen Verhältnissen können sich die gleichen Polysaccharide stark in ihren Molmassen und ihren Molmassenverteilungen unterscheiden. Die Verteilung der Molmassen ist aufgrund dessen selten symmetrisch, sondern besitzt einen asymmetrischen Verlauf, wie er in Abbildung 9 schematisch dargestellt ist^[54].



Abbildung 9: Schematische Darstellung der Molmassenverteilung eines Polymers mit der Lage der Molmassenmittelwerte M_n , $M_{f\eta,h}$, M_w und M_z .

Die Bestimmung der genauen Verteilung ist experimentell nur schwer möglich, so daß für ihre Charakterisierung Mittelwerte herangezogen werden. Die gebräuchlichsten Molmassen-

^[54] Kratochivil, P.; Classical light scattering for polymer solutions. (1987) Elservier Science Publishers, Amsterdam.

mittelwerte sind das Zahlenmittel M_n ($\beta = 0$), das Gewichtsmittel M_w ($\beta = 1$) und das Zentrifugenmittel M_z ($\beta = 2$) der Molmasse, deren Definitionen Gleichung 10 zu entnehmen sind.

$$M_x = \frac{\sum_{i} n_i \cdot M_i^{\beta+1}}{\sum_{i} n_i \cdot M_i^{\beta}} \qquad \text{mit } \beta = 0, 1 \text{ und } 2$$
(10)

Als weiterer Mittelwert ist das Viskositätsmittel $M_{[\eta]}$ gebräuchlich, das über Viskositätsmessungen zugänglich ist und nach Gleichung 11 berechnet werden kann. Für Polymere liegt der Wert von $M_{[\eta]}$ zwischen den Werten von M_n und M_w .

$$M_{[\eta]} = \left(\frac{\sum_{i} n_i \cdot M_i^{1+a}}{\sum_{i} n_i \cdot M_i}\right)^{\frac{1}{a}}$$
(11)

Das Verhältnis von M_w zu M_n beschreibt die Verteilungsbreite und wird als Polydispersität bezeichnet. Der häufig anstelle einer Molmasse angegebene Polymerisationsgrad P stellt ebenfalls einen Mittelwert dar und kann aus den verschiedenen Molmassenmittelwerten berechnet werden. Hierbei fließt die Molmasse der Wiederholungseinheit des Makromoleküls als Bezugsgröße mit in die Berechnungen ein.

MethodeMolmassenmittelwertRelativmethodenViskosimetrie $M_{[\eta]}$ Größenausschluß-
chromatographie (SEC) M_{SEC} AbsolutmethodenLichtstreuung M_w Ultrazentrifugation M_z

Tabelle 4:Methoden zur Molmassenbestimmung mit den zugehörigen Molmassen-
mittelwerten

Für den technischen Einsatz von Polymeren in industriellen Applikationen ist es unerläßlich genaue Angaben über die Molmasse und deren Verteilung zu haben, da diese die Eigenschaften der Produkte signifikant beeinflussen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung der Molmassen entwickelt, die jede für sich jedoch nur einen einzelnen Mittelwert der oben beschriebenen Molmassenverteilung liefern. Tabelle 4 gibt einen Überblick über diese verschiedene Bestimmungsmethoden und die zugehörigen Molmassenmittelwerte.

Bei den sogenannten Relativmethoden ist eine Kalibrierung mit Substanzen, deren Struktur und Molmasse bekannt ist, nötig. Zu diesen Methoden gehört unter anderem die Viskosimetrie, die in Kapitel 3.3 detailliert betrachtet wurde. Eine weitere Relativmethode ist die Größenausschlußchromatographie, auf die im folgenden noch näher eingegangen werden soll. Während bei den Relativmethoden die Verwendung von Eichstandards mit gleicher chemischer Struktur, wie die zu bestimmende Probe nötig sind, bieten die Absolutmethoden als einzige die Möglichkeit die Molmasse unabhängig von der chemischen und physikalischen Struktur zu bestimmen. Beispiele für derartige Absolutmethoden sind die Membranosmometrie, die Ultrazentrifugation und die Lichtstreuung^[55].

3.5.1 Lichtstreuung

Die elastische Lichtstreuung wird nach der Größe der mit dem Licht in Wechselwirkung tretenden Teilchen in RAYLEIGH-, DEBYE- und MIE-Streuung unterteilt. Bei der RAYLEIGH-Streuung kann das Molekül als ein Streuzentrum aufgefaßt werden und es ergibt sich eine isotrope Streulichtverteilung um das Streuzentrum^[56]. Ab einer Größe von einem Zwanzigstel der Wellenlänge λ des verwendeten Lichts ($d \ge \lambda / 20$) werden die Streuzentren innerhalb des Moleküls aufgelöst, was zu einer Abnahme der Streulichtintensität mit zunehmendem Streuwinkel führt. Die Teilchen können nicht mehr als singuläres Streuzentrum betrachtet werden und man spricht von DEBYE-Streuung^[57]. Liegt die Teilchengröße im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lichts, kommt es neben destruktiver auch zu konstruktiver Interferenz zwischen den Streuzentren. Die Streulichtverteilung weist Maxima und Minima um das Streuzentrum auf. Eine Theorie hierzu konnte erstmals von MIE abgeleitet werden und ist bislang nur für kugelförmige Teilchen geschlossen lösbar^[58].

^[55] Elias, H. G.; Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften. 6. Auflage. (2001) Wiley-VCH, Weinheim.

^[56] Rayleigh, J. & Strutt, J. W.; On James Bernoulli's theorem in probabilities. *Philosophical Magazine*, **47**/**5** (1899), 246-251.

^[57] Debye, P.; Angular dissymmetry of the critical opalescence in liquid mixtures. *Journal of Chemical Physics*, **31** (1959), 680-687.

^[58] Mie, G.; Beiträge zur Optik trüber Medien spezieller kolloidaler Metalllösungen. *Annalen der Physik*, **25** (1908), 377-445.

Im Gültigkeitsbereich der RAYLEIGH-DEBYE Näherung stellt Gleichung 12 die zentrale Gleichung zur Auswertung der Streulichtmessungen dar.

$$\frac{K \cdot c}{R_g} = \frac{1}{M_w \cdot P_g}$$
(12)

mit

$$K = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2}{N_A \cdot \lambda_0^4} \left(\frac{\delta n}{\delta c}\right)_{p,T,\lambda}^2$$
(13)

und

$$R_{g} = \frac{I_{g}}{I_{0}} \cdot \frac{h^{2}}{V_{s}}$$
(14)

Die Streulichtintensität I_{ϑ} geht als reduzierte Größe R_{ϑ} ein, die auf die Intensität des einfallenden Lichtstrahls I_0 und den Abstand des Detektors h vom Streuvolumen V_S normiert ist. Die Streufunktion P_{ϑ} gibt die Abhängigkeit der Streulichtintensität vom Beobachtungswinkel ϑ an und hängt vom Gyrationsradius R_G der Teilchen ab.

Unabhängig von der Teilchengeometrie läßt sich die Streufunktion über eine Virialgleichung beschreiben. Die Auswertung des Lichtstreuexperiments erfolgt dann über die folgende Gleichung, aus deren Ordinatenabschnitt die Molmasse M_w und aus deren Steigung der Gyrationsradius R_G erhalten werden kann^[59].

$$\frac{K \cdot c}{R_g} = \frac{1}{M_w} + \frac{16 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2}{3 \cdot M \cdot \lambda_0} \cdot R_G^2 \cdot \sin^2\left(\frac{g}{2}\right) + \dots$$
(15)

3.5.2 Größenausschlußchromatographie

Zur Bestimmung der Molmassenverteilung eines Polysaccharids ist eine Fraktionierung der Probe in die einzelnen Molmassen nötig. Als leistungsfähige Methode zur Fraktionierung von Polymeren hat sich die Größenausschlußchromatographie (Size Exclusion Chromatography,

^[59] Burchard, W.; Static and dynamic light scattering from branched polymers and biopolymers. *Advances in Polymer Science*, **48** (1983), 1-124.

SEC) etabliert. Zu den Vorteilen der SEC zählen geringe Probenmengen (mg-Bereich), ein weiter Trennbereich $(10^3-10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$ sowie kurze Analysezeiten $(1-2 \text{ Stunden})^{[60]}$.

Die Trennung erfolgt nach der Größe des hydrodynamischen Volumens der einzelnen Moleküle und ist schematisch in Abbildung 10 wiedergegeben. Wenn die Polymerlösung das Säulensystem durchläuft, können die Moleküle in alle Teile der Matrix diffundieren, die ihnen aufgrund ihrer Größe zugänglich sind. Kleine Moleküle diffundieren tiefer in die Gelporen und werden länger auf der Säule zurückgehalten als die größeren Moleküle. Teilchen, die voluminöser als die größten Poren sind, werden überhaupt nicht zurückgehalten und eluieren als erstes. Über diesen Größenausschluß ist die obere Grenze der Fraktionierung festgelegt. In der Vergangenheit fanden quervernetzte Polystyrole Anwendung als stationäre Phase, die aber heute durch Polysaccharide, wie Dextrane, Agarose oder Cellulosen ersetzt wurden^[61].



Abbildung 10: Schematische Darstellung des Trennprinzips der Größenausschlußchromatographie (SEC) für Moleküle mit unterschiedlichen hydrodynamischen Radien.

Die Anwendung der SEC ist auf molekular dispers gelöste Polymere beschränkt. Makromoleküle, die in Lösung zur Ausbildung von Aggregaten bzw. Assoziaten neigen, können derartige Untersuchungen erschweren oder verhindern, da durch die Kugelschüttung der Säulen Dehnströmungsanteile im Strömungsprofil induziert werden. Diese Dehnströmungen führen zu einer Degradation der Aggregate bzw. Assoziate. Des weiteren

^[60] Klein, J., Kulicke, W.-M. & Hollmann, J.; Chromatographie zur Bestimmung der Molmasse und Teilchengrößenverteilung von Polymeren. In *Analytiker Taschenbuch Band 19*. (1998) 317-349. Springer Verlag, Berlin.

^[61] Barth, H. G.; A practical approach to steric exclusion chromatography of water-soluble polymers. *Journal of Chromatographic Science*, **18** (1980), 409-429.

kann durch das Auftreten von Ladungseffekten (Absorptionen, Ionenausschluß) bei Polyelektrolyten die Anwendung dieser Methodik weiter limitiert werden^[62].

3.5.3 Absolute Bestimmung der Molmassenverteilung

Der Nachteil der relativen Methoden zur Bestimmung der Molmassenverteilung besteht darin, daß im Vorwege schon Kenntnisse über die Substanzen vorliegen müssen und geeignete Standards zur Kalibrierung vorhanden sein müssen. Durch Kopplung der SEC mit einem Konzentrationsdetektor und zusätzlich mit einem molmassenspezifischen Detektor kann für jede Fraktion der Probe die Molmasse in zugehöriger Konzentration bestimmt werden. Dies erlaubt die absolute Bestimmung der Molmassenverteilung^[63].

Als Absolutmethode zur Detektion der Molmasse bietet sich die Lichtstreuung an, da die Lichtstreuzelle im Durchfluß betrieben werden kann und so eine online Detektion möglich ist. Dieses Prinzip der Kopplung von einem Vielwinkel-Laser-Lichtstreuphotometer (Multi-Angle-Laser-Light-Scattering; MALLS) mit einen Konzentrationsdetektor (Differential Refraktometer; DRI) ist in Abbildung 11 dargestellt. Der Einsatz eines Vielwinkel-Laser-Lichtstreuphotometers hat den Vorteil, daß aus der Winkelabhängigkeit des Streulichts Informationen über den Gyrationsradius R_G der Moleküle erhalten werden können.

Zur Bestimmung der Molmasse und des Gyrationsradius jeder Fraktion werden die Konzentrationen und die Streulichtintensitäten unter verschiedenen Winkeln simultan ermittelt (Abbildung 11 A) und die Werte für $K \cdot c/R_{\vartheta}$ in einer eindimensionalen ZIMM-Auftragung gegen $\sin^2(\vartheta/2)$ ausgewertet. Die Extrapolation der Meßwerte auf den Winkel $\vartheta = 0$ liefert als Ordinatenabschnitt den Kehrwert der gewichtsmittleren Molmasse M_w für die jeweilige Fraktion, während aus der Steigung der Gyrationsradius R_G berechnet werden kann (Abbildung 11 B). Durch Anwendung dieser Methodik kann die Molmasse und die Teilchengröße der einzelnen Fraktionen in Abhängigkeit der Elutionsvolumina bestimmt werden (Abbildung 11 C).

^[62] Gosch, C. I.; Polymeranalytische Charakterisierung mittels Größenausschlußchromatographie, Fluß Feld-Fluß Fraktionierung und Lichtstreuung von Polysaccharid-Derivaten. (2002) Disseration Universität Hamburg.

^[63] Kulicke, W.-M., Lange, S. & Heins, D.; Advantages of the determination of the molar mass distribution with FFFF/MALLS and SEC/MALLS. In Provder, T. ACS Books Symposium Series No. 731 / Chromatography of polymers. (1999) 114-140. John Wiley & Sons, New York.



Abbildung 11: Bestimmung der absoluten Molmasse und des Gyrationsradius durch die Kopplung von MALLS und DRI für fraktionierte Polymere.

Sind diese Volumina klein genug, so kann vereinfacht davon ausgegangen werden, daß diese als monodisperse Fraktionen vorliegen. Aus den einzelnen Molmassen M_i und ihren Konzentrationen c_i können somit die Mittelwerte M_n , M_w und M_z der polydispersen Probe nach Gleichung 10 berechnet werden. Analog lassen sich die Mittelwerte des Trägheitsradius ermitteln. Die Auftragung der absoluten Molmassenverteilung kann am Ende sowohl kumulativ als auch differentiell erfolgen (Abbildung 11 D). Wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, ist es möglich die kritische Konzentration c^* aus dem STAUDINGER-Index zu berechnen (Gleichung 8). Durch die Verwendung der Lichtstreudaten aus den oben beschriebenen Experimenten kann ebenfalls eine kritische Konzentration berechnet werden, in die die gewichtsmittlere Molmasse M_w , der Gyrationsradius R_G und die AvOGARDO-Konstante N_A eingehen^[64].

$$c_{LS}^* = \frac{M_w}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \cdot \langle R_G \rangle^3}$$
(16)

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

3.6 Rheologie

Die Rheologie beschäftigt sich mit dem Verhalten von Materialien (Fluide Schmelzen, Dispersionen & Suspensionen) auf welche physikalische Kräfte einwirken. Die wichtigste Beanspruchung ist dabei das Scherfließen, von dessen griechischer Bedeutung *rheo* (fließen) sich der Name dieses Wissenschaftszweiges ableitet.

Die Aufgabenstellung der Rheologie ist die Detektion von Deformationen und Veränderungen der Materialien unter der Einwirkung von definierten Kräften. Hierbei kennzeichnen sich Fluide, wie beispielsweise Öle oder Wasser, durch eine von der Deformationsart und Deformationsgeschwindigkeit unabhängige Viskosität, während insbesondere makromolekulare Stoffe ein differenziertes Fließverhalten aufweisen. Derartige Polymerlösungen und Polymerschmelzen besitzen Viskositäten, die abhängig von der Beanspruchungsform sind und zeichnen sich darüber hinaus durch das Auftreten von elastischen Phänomenen, wie dem WEISSENBERG-Effekt^[65], der Strangaufweitung oder der Strömungsumkehr aus^[66].

Für die Aufklärung der visko-elastischen Eigenschaftsprofile von Fluiden stehen, die in Abbildung 12 dargestellten Methoden des Scherfließens, der Oszillation und der

^[64] Graessley, W. W.; Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. *Polymer*, **21** (1980), 258-262.

^[65] Freeman, S. M. & Weissenberg, K.; Some new rheological phenomena and their significance for the constitution of materials. *Nature*, **162** (1948), 320-323.

^[66] Boger, D. V. & Walters, K.; Rheological phenomena in focus. (1993) Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Dehnströmung, zur Verfügung. Die Detektion der deformationsinduzierten Spannungszustände in der Probe kann sowohl durch mechanische Kraftaufnehmer (Rheo-Mechanik), als auch durch die Änderungen in den optischen Eigenschaften der Probe (Rheo-Optik) realisiert werden.



Abbildung 12: Rheologischer Kreis: schematische Darstellung der verschiedenen rheologischen Beanspruchungsformen und der daraus ermittelbaren mechanischen und optischen Materialfunktionen.

Die aus diesen Experimenten ermittelbaren Materialfunktionen sind den entsprechenden Beanspruchungsformen in Abbildung 12 zugeordnet, wodurch der sogenannte rheologische Kreis geschlossen wird^[67]. Da die dehnrheologische Charakterisierung von Fluiden nicht zum Gegenstand der vorliegenden Arbeit gehört, soll im folgenden auf eine detaillierte Beschreibung dieser Beanspruchungsform verzichtet werden.

Die Anwendung der Methoden, die im rheologischen Kreis zusammengefaßt sind, erlauben die quantitative Bestimmung der visko-elastischen Materialcharakteristika bei unterschiedlichen Strömungsbedingungen, wodurch eine Aufklärung des inneren Strukturaufbaus der Fluide möglich wird. Diese vertieften Einblicke erlauben den zielgerichteten Einsatz von Makromolekülen im Bereich der chemischen Technologie, da durch die Anwendung von rheologischen Messungen industrielle Verarbeitungsprozesse erfolgreich simuliert und so prozeßtechnisch relevante Parameter quantitativ erfaßt werden können. Insbesondere für den Bereich der Lebensmittelindustrie, wo die Textur und das "mouth feeling" der Produkte von entscheidender Bedeutung für die Verbraucherakzeptanz ist, hat sich die Rheologie als unverzichtbare Methode der Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle etabliert^[68]. Die Bedeutung der Rheologie für den Bereich der industriellen Applikation wird auch dadurch hervorgehoben, daß zur Optimierung der Produktion, der Qualität und zur Realisierung von Neuentwicklungen eine umfassende rheologische Charakterisierung als fundamentale Voraussetzung betrachtet wird^[69].

3.6.1 Rheo-Mechanik

3.6.1.1 Stationäres Scherfließen

Die am häufigsten zur Charakterisierung von fluiden Systemen angewendete rheologische Beanspruchungsform ist das stationäre Scherfließen, bei dem die kraftübertragenden Eigenschaften der Materialien in speziellen Messgeometrien untersucht werden. Abbildung 13 zeigt eine schematische Darstellung des Scherfließens am Beispiel zweier paralleler

^[67] Kulicke, W.-M.; Polymerlösungen. In Kulicke, W.-M. *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen.* (1985) 23-51. Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg.

^[68] Escher, F.; Textureigenschaften von Lebensmitteln. In Weipert, D., Tscheuschner, H.-D. & Windhab, E. Rheologie der Lebensmittel. (1993) 151-172. Behr's Verlag, Hamburg.

^[69] Lapasin, R., Pricl, S. & Tracanelli, P.; Different behaviors of concentrated polysaccharide systems in large-amplitude oscillating shear fields. *Rheologica Acta*, **31** (1992), 374-380.

Platten, von denen die eine parallel zu ihrer Oberfläche mit der Kraft σ_{21} bewegt wird,während die andere fixiert ist (Geschwindigkeit v = 0). Im stationären Zustand bildet sich im Fluid zwischen diesen Platten ein laminares Strömungsprofil mit einem Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ aus. Die Kraft, die auf die bewegliche Platte wirkt, wird als Schubspannung σ_{21} bezeichnet, während die Größe von $\dot{\gamma}$ als Schergeschwindigkeit bezeichnet wird und dem Quotienten aus der differentiellen Änderung der Geschwindigkeit dv über die differentielle Änderung des Weges dx entspricht^[70].



Abbildung 13: Schematische Darstellung des stationären Scherfließens am Beispiel zweier paralleler Platten.

Bei Vorliegen einer solchen laminaren Scherströmung ist die Schubspannung σ_{21} der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ direkt proportional. Der Proportionalitätsfaktor wird als Scherviskosität η und der mathematische Zusammenhang als NEWTON'sches Gesetz bezeichnet^[71].

$$\sigma_{21} = \eta \cdot \dot{\gamma} \tag{17}$$

Für NEWTON'sche Fluide, wie beispielsweise Wasser oder Öle, ist die Scherviskosität eine temperaturabhängige Materialkonstante. Für nicht-NEWTON'sche Fluide, wie beispielsweise Polymerlösungen oder Polymerschmelzen, gilt dieser lineare Zusammenhang nur für den Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten. Oberhalb der sogenannten kritischen Schergeschwindigkeit hängt die Viskosität von der anliegenden Schergeschwindigkeit bzw. Schubspannung ab und ist somit keine unabhängige Materialkonstante. Stoffe, die eine abnehmende Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit zeigen, werden als strukturviskos oder pseudoplastisch bezeichnet (Polysaccharidlösungen), während Materialien

^[70] Mezger, T.; Das Rheologie-Handbuch. (2000) Curt. R. Vincent Verlag, Hannover.

^[71] Stroppe, H.; Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften. 10. Auflage. (1994) Fachbuchverlag, Leipzig.

die eine Viskositätssteigerung mit zunehmender Schergeschwindigkeit zeigen, als dilatant bezeichnet werden (Assoziativverdicker^[72]). Bei derartigen Systemen wird im Gegensatz zu den NEWTON'schen Fluiden nicht die gesamte eingebrachte Energie durch Fließen dissipiert, sondern es kommt zu einer elastischen Speicherung von Teilen der eingebrachten Energie. Die Materialcharakteristika derartiger Stoffe werden daher als visko-elastisch bezeichnet. Für eine Beschreibung der visko-elastischen Eigenschaften eines Polymerfluids ist die

Schubspannung allein nicht ausreichend, da durch sie nur die viskosen Materialfunktionen beschrieben werden können. Eine vollständige Betrachtung kann daher nur dann erreicht werden, wenn die elastischen Komponenten, die in Richtung der Flächennormalen wirken und durch intermolekulare und hydrodynamische Wechselwirkungen der Makromoleküle in Lösung entstehen, mit in die Betrachtung einfließen.



Abbildung 14: Schematische Darstellung des Spannungszustandes eines inkompressiblen, visko-elastischen Fluids in einer stationären Scherströmung.

Der in Abbildung 14 dargestellte Spannungszustand eines inkompressiblen, visko-elastischen Fluids zeigt diese elastischen Komponenten σ_{ii} (Normalspannungen) entlang der Flächennormalen, die in einer stationären Scherströmung auftreten. Das Koordinatensystem wird durch die Fließrichtung (1-Achse), die Gefällerichtung (2-Achse) und durch die neutrale

^[72] Laschet, M.; Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wäßriger Lösungen von Hydroxyethylcellulosen und deren hydrophob modifizierter Derivate in Hinblick auf supramolekulare Strukturen. (2002) Dissertation Universität Hamburg.

Richtung (3-Achse) bestimmt. Mit Hilfe der Tensorschreibweise kann ein beliebiger Spannungstensor σ_{ii} durch folgende drei Summanden beschrieben werden^[73]:

$$\sigma_{ij} = -p_0 \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \eta_{LM} \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$
(18)

In den ersten Summanden geht der hydrostatische Druck p_o ein, der für die hier betrachteten inkompressiblen Fluide vernachlässigt werden kann. Der zweite Summand wird durch die Viskosität des Lösungsmittels η_{LM} beeinflußt, welcher aber von der Schergeschwindigkeit unabhängig ist, sofern es sich beim Lösungsmittel um ein NEWTON'sches Fluid handelt. Der dritte Summand beinhaltet die Beiträge zum visko-elastischen Verhalten, wobei die Schubspannung σ_{21} nicht vom hydrostatischen Druck p_o beeinflußt wird, da ihre Matrixelemente gleich Null sind. Die Absolutwerte der Normalspannungen (σ_{11} , σ_{22} & σ_{33}) sind hingegen vom Luftdruck abhängig, so daß entsprechend den Gleichungen 20 bis 22 die Normalspannungsdifferenzen (N_1 , N_2 & N_3) gebildet werden, um vom Luftdruck unabhängig zu sein. Somit ergeben sich folgende vier Materialfunktionen, die eine eindeutige Beschreibung der visko-elastischen Charakteristika eines Fluids in einer Scherströmung erlauben^[74].

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} = f_1(\dot{\gamma}) \tag{19}$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = N_1 = f_2(\dot{\gamma})$$
(20)

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = N_2 = f_3(\dot{\gamma})$$
(21)

$$\sigma_{11} - \sigma_{33} = N_3 = f_4(\dot{\gamma})$$
(22)

Unter der Annahme, daß der Spannungstensor symmetrisch ist, ist es möglich ihn in Form eines Spannungsellipsoiden darzustellen und in ein orthogonales Koordinatensystem zu überführen, das durch die Achsen des Elipsoiden aufgespannt ist. Abbildung 15 zeigt die schematische Ausrichtung dieses Hauptspannungsellipsoiden in einem orthogonalen Koordinatensystem, in dem der Ellipsoid entlang der Achsen frei von Schubspannungs

^[73] Macosko, C. W.; Rheology - principles, measurements and applications. (1994) VCH, Weinheim.

^[74] Kulicke, W.-M.; Grundbegriffe. In Kulicke, W.-M. *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen.* (1985) 23-51. Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg.

anteilen ist. Für Gleichung 18 folgt daraus, daß durch die Transformation alle gemischten Koeffizienten des dritten Summanden gleich Null sind und der Hauptspannungstensor σ_{ij} vollständig durch die Hauptspannungen σ_{I} , σ_{II} und σ_{III} beschrieben werden kann^[75].

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} p_0 + \sigma_I & 0 & 0 \\ 0 & p_0 + \sigma_{II} & 0 \\ 0 & 0 & p_0 + \sigma_{III} \end{bmatrix}$$
(23)



Für die Umrechnung der Tensorkomponenten des karthesischen Koordinatensystems in das orthogonale Koordinatensystem des Hauptspannungsellipsoiden ist der Winkel χ zwischen der Fließrichtung und der Hauptachse σ_I von mathematischer Bedeutung und geht in die folgenden Gleichungen trigonometrisch ein.

$$\sigma_{21} = \frac{\sigma_I - \sigma_{II}}{2} \cdot \sin(2 \cdot \chi) = \frac{\Delta \sigma}{2} \cdot \sin(2 \cdot \chi)$$
(24)

$$N_1 = \sigma_I - \sigma_{II} \cdot \cos(2 \cdot \chi) = \Delta \sigma \cdot \cos(2 \cdot \chi)$$
⁽²⁵⁾

^[75] Carreau, P. J., De Kee, D. C. R. & Chhabra, R. P.; Rheology of polymeric systems: principles and applications. (1997) Hanser Publishers, München.

Durch die Einführung des Orientierungswinkels χ des Spannungsellipsoiden kann darüber hinaus ein Zusammenhang zwischen der 1. Normalspannungsdifferenz N_1 und der Schubspannung σ_{21} formuliert werden, der bei dem Vergleich der rheo-mechanischen und rheooptischen Materialfunktionen in Kapitel 3.6.2.4 "Spannungs-optische Regel" nochmals zum Tragen kommen wird.

$$N_1 = \frac{2 \cdot \sigma_{21}}{\tan(2 \cdot \chi)} \tag{26}$$

3.6.1.2 Oszillation

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

Bei der Durchführung von Oszillationsexperimenten wird, wie in Abbildung 16 schematisch dargestellt, die sinusförmige Deformation über die visko-elastische Probe auf einen Kraftaufnehmer übertragen, wobei eine Phasendifferenz δ zwischen dem angelegten Deformationssignal γ und dem Antwortsignal σ_{21} auftritt. Diese Phasendifferenz ermöglicht die Charakterisierung des visko-elastischen Verhaltens der Materialien, da für rein viskoses Verhalten der Maximalwert der Phasendifferenz von 90° gefunden wird (NEWTON'sches Fluid) und bei rein elastischen Verhalten keine Phasenverschiebung auftritt. Derartige ideal elastische Materialien werden als HOOK'sche Fluide bezeichnet. Die Proportionalitätskonstante zwischen γ und σ ist für einen solchen Fall nach dem HOOK'schen Gesetz der Elastizitätsmodul $G^{[76]}$.

$$\sigma = G \cdot \gamma \tag{27}$$

^[76] Stroppe, H.; Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften. 10. Auflage. (1994) Fachbuchverlag, Leipzig.



Abbildung 16: Schematische Darstellung des Oszillationsexperimentes mit den Verläufen des Deformationssignals γ , des Antwortsignals σ_{21} und der Phasendifferenz δ für viskoelastische Materialien.

Für visko-elastische Stoffe liegt der Wert der Phasendifferenz zwischen diesen Extremwerten $(0 < \delta < 90^{\circ})$, so daß analog zum HOOK'schen Gesetz ein komplexes Schubmodul G^* formuliert werden kann, welches das Verhältnis der maximalen Schubspannung σ_o zur maximalen Deformationsamplitude γ_0 unter Berücksichtigung der Phasendifferenz δ beschreibt.

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot e^{i\cdot\delta} \tag{28}$$

Dieser komplexe Schubmodul läßt sich mit Hilfe der EULER'schen Beziehung in zwei Komponenten zerlegen^[77], den Realteil G' der als Speichermodul bezeichnet wird und den Imaginärteil G'' der als Verlustmodul bezeichnet wird.

$$G^* = G' + i \cdot G'' \tag{29}$$

Der Speichermodul G' ist ein Maß für den Teil der Energie, der von den Materialien reversibel gespeichert wird. Die Werte von G' repräsentieren somit die elastischen Anteile des Fluids und können durch Gleichung 30 berechnet werden.

^[77] Zachmann, H. G.; Mathematik für Chemiker. 5. Auflage. (1994) VCH, Weinheim.

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos\delta \tag{30}$$

Der Verlustmodul G'' wird entsprechend seiner Definition (Gleichung 31) um 90° phasenverschoben zur angelegten Deformation ermittelt und entspricht dem Energieanteil, der durch viskoses Fließen irreversibel dissipiert wird.

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \sin\delta \tag{31}$$

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

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \tag{32}$$

Analog zum NEWTON'schen Gesetz (Gleichung 17) kann auch für die Oszillation eine sogenannte komplexe Schwingungsviskosität η^* definiert werden, die wiederum in einen Realteil und einen Imaginärteil zerlegt werden kann. Da der komplexe Anteil physikalisch jedoch nicht meßbar ist, wird der Betrag der komplexen Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ entsprechend Gleichung 33 definiert^[78].

$$\left|\eta^{*}\right| = \frac{\sqrt{G'^{2} + G''^{2}}}{\omega} = \sqrt{\eta'^{2} + \eta''^{2}}$$
(33)

Für die korrekte Bestimmung der oszillatorischen Materialfunktionen muß sichergestellt sein, daß die gemessenen Materialfunktion nur von der angelegten Schwingungsfrequenz abhängen und nicht durch die Deformationsamplitude beeinflußt werden. Durch schrittweise Erhöhung der Amplitude bei konstanter Frequenz (Amplituden-Sweep) durchlaufen die Materialfunktionen zunächst einen Plateaubereich, in dem das beobachtete Verhalten

^[78] Barnes, H. A., Hutton, J. F. & Walters, K.; An introduction to rheology. (1989) Elservier Science Publishers, Amsterdam.

unabhängig von der angelegten Deformation ist. In diesem sogenannten linear viskoelastischen Bereich wird die innere Struktur der Materialien nicht durch anliegenden Kräfte verändert und die Substanz kann so in ihrem Gleichgewichtszustand untersucht werden. Wird die Deformation weiter gesteigert und überschreitet eine kritische Deformation, so fallen die Materialfunktionen im allgemeinen ab und werden so zusätzlich von der Deformationsamplitude beeinflußt.

Die Betrachtung der Frequenzabhängigkeit des Speicher- und Verlustmoduls bietet durch die Anwendung von Modellvorstellungen die Möglichkeit, die vorliegende Lösungsstruktur zu identifizieren. Abbildung 17 klassifiziert die möglichen Verläufe des Speicher- und Verlustmoduls in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω für unterschiedliche Materialien, wobei aus Gründen der Übersicht auf die Darstellung der Frequenzabhängigkeit des Verlustmoduls für permanente Netzwerke (b) und nicht vorhandene Netzwerkstrukturen (c) verzichtet wurde.



Abbildung 17: Schematische Darstellung des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G' als Funktion der Kreisfrequenz ω für unterschiedliche Lösungsstrukturen (a: temporäres Netzwerk, b: permanentes Netzwerk, c: ohne Netzwerkstruktur)

Für temporäre Netzwerke, wie beispielsweise hochmolekulare Polymere, die in Lösung intermolekulare Verhakungen ausbilden, ist der Kurvenzug (a) charakteristisch und kann qualitativ in vier Bereiche unterteilt werden. Im Bereich der sogenannten Fließzone liegen die Werte des Verlustmoduls G'' oberhalb des Speichermoduls G'. Bei diesen niedrigen dominiert viskose Verhalten Lösungscharakteristika. Frequenzen das die Die Schwingungsfrequenz ist so gering, daß die Moleküle aneinander abgleiten können und die eingebrachte Energie durch dieses Abgleiten der Ketten an den Verhakungspunkten dissipiert wird. In doppelt-logarithmischer Auftragung steigen die Werte von G' quadratisch mit der Frequenz an, während die Werte von G'' linear ansteigen. Die Schwingungsenergie wird zunehmend in Form von Deformations- und Rotationsenergien in den Molekülen gespeichert. Bei einer weiteren Erhöhung der Frequenz sind die Polymerketten nicht mehr in der Lage aneinander abzugleiten und zu relaxieren. Es kommt zur Ausbildung der sogenannten Plateauzone, in der ein quasi-permanentes Netzwerk ausgebildet wird. In diesem Bereich ist der Speichermodul und der Verlustmodul weitestgehend unabhängig von der Frequenz, da die eingebrachte Deformationsenergie nur von den Kettensegmenten zwischen den Netzpunkten elastisch gespeichert werden kann.

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

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

$$M_e = \frac{c \cdot R \cdot T}{G'_P} \tag{34}$$

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

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

Dieser Anstieg wird schließlich im Bereich der *Glaszone* beendet. Bei den hier anliegenden Schwingungsfrequenzen sind die Atome oder Molekülgruppen nicht mehr in der Lage der hohen Deformationsgeschwindigkeit zu folgen. Ihre Bewegungsmöglichkeiten sind vollständig eingefroren^[79].

3.6.1.3 Korrelation zwischen stationärem Scherfließen und Oszillation

Der Vergleich der verschiedenen rheologischen Beanspruchungsformen ermöglicht es, einen Zusammenhang zwischen dem inneren Aufbau und dem makroskopischen Zustand der Materialien herzustellen. So konnte für homogene Fluide von COX und MERZ eine empirische Korrelation zwischen der komplexen Schwingungsviskosität und der Scherviskosität bei hohen Schwingungsfrequenzen ω bzw. hohen Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ im nicht-NEWTON'schen Bereich postuliert werden^[80]. So lange in Lösung ausschließlich mechanische Wechselwirkungen, wie beispielsweise Verhakungen vorliegen, ist der Betrag der komplexen Schwingungsviskosität η^* gleich dem der Scherviskosität η .

$$|\eta^*|(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$$
 für $\omega = \dot{\gamma}$ (35)

Wenn in Lösung jedoch energetische Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder kovalente Netzwerksysteme vorliegen, treten Differenzen zwischen diesen beiden Materialfunktionen auf, die durch die Zerstörung oder durch den Aufbau von supramolekularen Überstrukturen durch den eingebrachten Scherkrafteintrag erklärt werden können^[81].

^[79] Larson, R. G.; The structure and rheology of complex fluids. (1999) Oxford university press, New York.

^[80] Cox, W. P. & Merz, E. H.; Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science, Polymer Symposia*, **28** (1958), 619-622.

^[81] Kulicke, W.-M. & Porter, R. S.; Relation between Steady Shear-Flow and Dynamic Rheology. *Rheologica Acta*, **19** (1980), 601-605.

Für den Bereich niedriger Schwingungsfrequenzen ω bzw. kleiner Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ gelten darüber hinaus folgende Korrelationen zwischen den elastischen und viskosen Charakteristika der Fluide^[82].

$$\frac{1}{2} \cdot \lim_{\dot{\gamma} \to 0} \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} = \lim_{\omega \to 0} \frac{G'}{\omega^2}$$
(36)

$$\lim_{\dot{\gamma} \to 0} \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} = \lim_{\omega \to 0} \frac{G'}{\omega}$$
(37)

3.6.2 Rheo-Optik

Als Ergänzung zu den rheo-mechanischen Untersuchungsmethoden, die das Verhalten der visko-elastischen Fluide mit Hilfe von mechanischen Kraftaufnehmern integral über das gesamte Probenvolumen detektieren, können rheo-optische Scherexperimente herangezogen werden, die eine differenzierte Betrachtung von molekular dispers vorliegenden Polymerketten bzw. supermolekularen Architekturen in Lösung erlauben. Diese optischen Methodennutzen die Wechselwirkungen von linear polarisiertem Licht mit den ausgedehnten Elektronensystemen von Polymerketten und deren Seitengruppen in Spannungs- bzw. Deformationsfeldern aus, wodurch sich die elektromagnetischen Eigenschaften des Lichts aufgrund von Phasenverzögerungen und Absorptionsphänomenen verändern.

Die Anwendung der optischen Detektion in der Rheologie zur Beschreibung des Fließverhaltens von Polymerfluiden geht auf die Arbeiten von SIGNER zurück, der 1930 strömungsinduzierte Doppelbrechungsphänomene in Polymerfluiden publizierte^[83]. Die experimentell bestimmten Doppelbrechungen lagen jedoch unterhalb der Werte, die für vollständig orientierte Makromoleküle erwartet worden waren. Dies konnte erst durch die Postulate des KUHN'schen Irrflugmodells interpretiert werden^[84].

^[82] Henzler, H. J.; Rheological properties - explanation, measurement, determination, and significance. *Chemie Ingenieur Technik*, **60** (1988), 1-8.

^[83] Signer, R.; Über die Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide. Zeitschrift für physikalische Chemie, A 150 (1930), 257-284.

^[84] Kuhn, W. & Grün, F.; Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. *Kolloid-Zeitschrift*, **101** (1942), 248-271.

Durch die Realisierung der Modulationstechnik, mit denen die Polarisationszustände des linear polarisiertem Lichts definiert über die Zeit verändert werden konnten, wurden die apparativen Grundlagen für schnelle und exakte Untersuchungen geschaffen, die für die technische Anwendung dieser Methodik von entscheidender Bedeutung ist^[85]. Die Erweiterung der rheo-optischen Methodik auf den Bereich von Partikellösungen gelang durch die Detektion des strömungsinduzierten Dichroismus durch FULLER, der in diesem Streuphänomen die Möglichkeit erkannte, die Dynamik von supramolekularer Architekturen in Lösung unter der Einwirkung von Deformationsfeldern zu analysieren^[86]. Durch die Anwendung dieser rheo-optischen Methodik auf den Bereich von wässrigen Polysaccharidlösungen, konnte das Verhalten und die lokale Orientierung von Polymersegmenten bzw. Polymeraggregaten in Scherströmungen detailliert betrachtet werden, wodurch beispielsweise die scherzeitabhängige Gelbildungstendenz von wässrigen (1,3)(1,4)- β -D-Glucanen erklärt werden konnte^[87].

3.6.2.1 Doppelbrechung und Dichroismus

Die Grundlage der rheo-optischen Methodik bildet die Wechselwirkung, die das Licht mit den in Lösung vorhandenen Strukturen (Polymerketten bzw. Aggregaten & Assoziaten) eingeht. Die strömungsinduzierte Doppelbrechung und der Dichroismus sind die meßtechnisch erfaßbaren Materialfunktionen, die diese Wechselwirkungen quantifizieren.

Für das Verständnis dieser Wechselwirkungen soll im folgenden kurz auf die Polarisationszustände des Lichts eingegangen werden. Licht ist eine elektromagnetische Welle, die durch die elektrische Feldstärke \vec{E} , die Magnetfeldstärke \vec{H} , die elektrische Verschiebungsdichte \vec{D} und die magnetische Flußdichte \vec{B} beschrieben wird. Mit Hilfe der

^[85] Zimm, B. H.; Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence, and dielectric loss. *Journal of Chemical Physics*, **24** (1956), 269-278.

^[86] Frattini, P. L. & Fuller, G. G.; The dynamics of dilute colloidal suspensions subject to timedependent flow fields by conservative dichroism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 100 (1984), 506-518.

^[87] Clasen, C. & Kulicke, W.-M.; Rheo-optical studies of barely (1-3)(1-4)-β-D-glucan solution: Detection of the flow behaviour of aggregates in the sol-state. *Journal of Rheology*, **47** (2003), 321-335.

MAXWELL'schen Feldgleichungen ist es möglich, diese physikalischen Größen ineinander umzurechnen, wobei zur Beschreibung des Lichts meistens der Vektor des elektrischen Feldes herangezogen wird, da dieser am stärksten mit dem optischem Medium in Wechselwirkung tritt^[88]. Die elektrische Feldstärke \vec{E} setzt sich aus der Summe der drei Vektoren in den Raumrichtungen x, y und z zusammen.

$$\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y + \vec{E}_z \tag{38}$$

Jeder der drei Vektoren beschreibt eine lineare, harmonische Schwingung mit der Frequenz v($\omega = 2 \cdot \pi \cdot v$), der Amplitude A_i und der Phasenverschiebung δ_i :

$$\vec{E}_{j} = A_{j} \cdot \vec{j} \cdot \cos\left(\omega \cdot t + \delta_{j}\right) \qquad mit \, j = x, \, y, z \tag{39}$$

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

$$\delta_j = \frac{2 \cdot \pi \cdot n_j}{\lambda_0} \cdot z \tag{40}$$

Trifft ein so modulierter Lichtstrahl auf ein optisch anisotropes Medium, so kommt es zu einer Verringerung der Ausbreitungsgeschwindigkeit bzw. zu einer Intensitätsabnahme des Lichts entsprechend der unterschiedlichen Brechungsindizes des Materials entlang seiner Raumachsen. Dieser Brechungsindex n, der als das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum zu der im Material definiert ist, setzt sich aus einem Realteil n' und einem Imaginärteil n'' zusammen.

$$n = n' + i \cdot n'' \tag{41}$$

Der Realteil n' bewirkt eine Phasenverzögerung und kann der Doppelbrechung zugeordnet werden, während der Imaginärteil n'' eine Abschwächung des Lichts bewirkt und was durch den Dichroismus beschrieben wird^[89].

^[88] Stroppe, H.; Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften. 10. Auflage. (1994) Fachbuchverlag, Leipzig.

^[89] Fuller, G. G.; Optical rheometry of complex fluids. (1995) Oxford university press, New York.

Um die optischen Eigenschaften eines anisotropen Materials in den drei Raumrichtungen vollständig zu charakterisieren, wird der Tensor des Brechungsindexes genutzt. Eine vollständige Bestimmung dieses Tensors ist für die Analyse der rheo-optischen Experimente jedoch nicht nötig. Es genügt die Bestimmung der folgenden Materialfunktionen^[90]:

• Doppelbrechung $\Delta n'$

Differenz der Realteile der Brechungsindizes der Hauptachsen des Brechungsindextensors n senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts

• Dichroismus $\Delta n''$

Differenz der Imaginärteile der Brechungsindizes der Hauptachsen des Brechungsindextensors n senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts

• Orientierungswinkel ϕ bzw. θ

Winkel, den die Hauptachse der Doppelbrechung bzw. des Dichroismus zur Fließrichtung einnimmt

Um die Wirkungsweise eines doppelbrechenden Mediums zu illustrieren, ist in Abbildung 18 der Einfluß eines Polymersegments auf die elektrischen Feldvektoren schematisch dargestellt. Ein solches Polymersegment zeichnet sich, aufgrund seiner asymmetrischen Elektronenverteilung entlang der ellipsenförmigen σ -Bindungen durch unterschiedliche Brechungsindexkomponenten n'_x und n'_y aus. Bei einer Zerlegung des elektrischen Feldvektors in zwei zueinander senkrechte Komponenten (\vec{E}_x und \vec{E}_y) werden diese aufgrund der anisotropen Eigenschaften des Polymersegments unterschiedlich stark verzögert, wodurch eine Phasendifferenz δ hervorgerufen wird. Die Größe dieser Phasendifferenz kann mit Hilfe von Gleichung 40 berechnet werden und liefert bei einem Wert von $\delta = \frac{\pi}{2}$ nach der Vektoraddition zirkular polarisiertes Licht, während für andere Phasendifferenzen elliptisch polarisiertes Licht resultiert^[91].

^[90] Clasen, C.; Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolkularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheoßoptischen Methoden. (2001) Shaker Verlag, Aachen.

^[91] Reinhardt, U. T.; Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wässriger Biopolymerlösungen. (1995) Shaker Verlag, Aachen.

Wenn die Phasendifferenz den Wert von π überschreitet, kommt es zum Auftreten des sogenannten over-order-Effektes, bei dem die Werte der Doppelbrechung nach dem Erreichen eines Maximums wieder abnehmen und zu identischen Phasendifferenzen von δ bzw. $\delta + \pi$ führen.



Abbildung 18: Schematische Darstellung des Einflusses eines Polymersegments auf den elektrischen Feldvektor und die hieraus resultierende Phasenverschiebung

Wenn es sich bei der Lösung um eine Dispersion von Partikeln handelt, so führen diese im Scherfeld eine rotatorische Bewegung aus. Hieraus ergeben sich unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten an verschiedenen Positionen, die als JEFFEREY-Orbitale bezeichnet werden^[92]. Über die Zeit werden einige dieser Aufenthaltsmöglichkeiten gegenüber anderen bevorzugt, so daß sie als Vorzugsorientierung im Scherfeld angesehen werden können. Experimentell konnten diese Überlegungen durch fotografische Momentaufnahmen von makroskopischen Partikeln belegt werden^[93] und durch die Bestimmung eines strömungsinduzierten Dichroismus auch für mikroskopische Partikel in der Größe von 0,1 µm verifiziert werden^[94].

^[92] Jefferey, G. B.; The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. *Proceedings of the Royal Society of London*, **102** (1922), 161-179.

^[93] Anczurowski, E. & Mason, S. G.; The kinetic of flowing dispersions III, equilibirium orientation of rods and discs (experimentall). *Journal of Colloid and Interface Science*, **23** (1967), 533-546.

^[94] Johnson, S. J., Frattani, P. L. & Fuller, G. G.; Simultaneous dichroism and birefringence measurements of dilute colloidal suspensions in transient shear flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, **104** (1985), 440-455.



Abbildung 19: Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines dichroistischen Mediums auf den elektrischen Feldvektor und die daraus resultierende Intensitätsabschwächung

Die Änderung des elektrischen Feldvektors beim Durchgang durch ein dichroistisches Medium ist in Abbildung 19 dargestellt. Hierbei bleiben die Geschwindigkeiten der beiden Komponenten des elektrischen Feldvektors (\vec{E}_x und \vec{E}_y) konstant, während sich die Amplituden aufgrund der anisotropen Beschaffenheit des streuenden Teilchens und seiner räumlichen Ausrichtung verringern. Nach der Vektoraddition der beiden Teilwellen wird wiederum linear polarisiertes Licht erhalten, dessen Amplitude jedoch um den Betrag Δ verringert ist und dessen Polarisationsrichtung zusätzlich gedreht wurde^[91].

3.6.2.2 Intrinsische und Formanteile des Brechungsindextensors

Wie im vorangegangen Kapitel beschrieben, kann das Licht auf zwei unterschiedliche Arten mit der Materie in Wechselwirkung treten. Aus diesem Grund muß der Brechungsindextensor n in Gleichung 41 und entsprechend die Doppelbrechung $\Delta n'$ und der Dichroismus $\Delta n''$ als Summe eines sogenannten intrinsischen Anteils n_i und eines Formanteils n_f beschrieben werden.

$$n = (n'_i + n'_f) + i \cdot (n''_i + n''_f)$$
(42)

Dieser intrinsische Anteil n_i wird durch die Wechselwirkungen der besetzten Molekülorbitale der Polymersegmente mit dem linear polarisiertem Licht hervorgerufen, während der Formanteil nf durch die Vorwärtstreuung des Lichts verursacht wird. Derartige Streuphänome sind nur dann beobachtbar, wenn die Streuzentren eine anisotrope Gestalt besitzen und eine inhomogene Verteilung der optischen Dichte senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserlichts besitzen. Im Fall einer Polymerlösung wird diese Inhomogenität durch einen Konzentrationsgradienten senkrecht zum Strahlengang hervorgerufen, wenn das Brechungsindexinkrement $\frac{\delta n}{\delta c}$ der Lösung ungleich null ist^[95]. Dieses Brechungsindexinkrement wird die Lösungszustände der Polymere beeinflußt, daß stark durch so seine konzentrationsbedingten Auswirkungen auf das Auftreten von Formanteilen im folgenden näher beschrieben werden sollen.

Im Bereich der verdünnten Lösung, in der die Moleküle miteinander nicht in Wechselwirkung treten, ist das Brechungsindexinkrement zwischen Lösungsmittel und Polymer im allgemeinen groß, so daß ein durch Scherung ausgerichtetes Molekül durch Formanteile identifiziert werden kann. Für den Bereich von mäßig konzentrierten bzw. konzentrierten Lösungen werden die Kozentrationsgradienten aufgrund der zunehmenden Segmentdichte deutlich kleiner, so daß für homogene Lösungsstrukturen in diesen Fällen keine Formanteile gemessen werden können. Wenn diese Lösungen jedoch Aggregate enthalten, die sich aufgrund ihrer höheren Dichte und geordneten Segmentstruktur von der umgebenden Polymer-Lösungsmatrix durch einen anderen Brechungsindex unterscheiden, so sind die Bedingungen für das Auftreten von Formanteilen ebenfalls erfüllt^[96].

Wenn im Experiment intrinsische als auch Formanteile auftreten, so liefert die Analyse der Daten nur die Summe beider Anteile. Nach COPIC hängen die Formanteile aber zusätzlich von der Wellenlänge des verwendeten Laserlichts ab, so daß eine Separierung der intrinsischen Anteile und Formanteile durch die Verwendung von Lasern mit unterschiedlichen Wellenlängen möglich ist^[97].

^[95] Tsvetkov, V. N. & Andreeva, L. N.; Flow and electric birefringence in rigid-chain polymer solutions. *Advances in Polymer Science*, **39** (1981), 95-207.

^[96] Doi, M. & Edwards, S. F.; The theory of polymer dynamics. (1988) Oxford university press, Oxford.

^[97] Copic, M.; Streaming birefringence of polymer solutions: asymptotic behavior. *Journal of Chemical Physics*, **38** (1963), 3010-3014.

3.6.2.3 Orientierung der Makromoleküle im Scherfeld

Eine Beschreibung der Orientierung von Makromolekülen kann durch die Bestimmung des Orientierungswinkels der Doppelbrechung ϕ bzw. bei Aggregaten durch die Bestimmung des Orientierungswinkels des Dichroismus θ erreicht werden. Wie Abbildung 20 am Beispiel eines Polymersegments verdeutlicht, gibt der Orientierungswinkel ϕ die Lage der ersten Hauptachse des Brechungsindextensors zur Scherrichtung an. Unter der Annahme, daß die Polarisierbarkeit eines Polymersegments entlang der Hauptprojektionsachse am größten ist, beschreibt er somit die mittlere Orientierung aller Polymersegmente zur Fließrichtung.



Abbildung 20: Schematische Darstellung der Orientierung eines Polymersegments im Scherfeld.

In ruhenden Polymerlösungen nehmen die Polymersegmente innerhalb eines Knäuels eine statistische Verteilung zwischen der Orientierung in Fließrichtung (0°) und der Orientierung senkrecht zur Fließrichtung (90°) an. Die mittlere Orientierung für einen solchen Ruhezustand beträgt somit 45°.

Bei Anlegen eines Scherfeldes kommt es zur Ausrichtung der Kettensegemente, wobei die entsprechenden Orientierungen durch hydrodynamische Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen hervorgerufen werden. Diesem entgegengesetzt ist die BROWN'sche Molekularbewegung, die auf eine entropiebegünstigte statistische Orientierung der Segmente im Raum hinwirkt. Im Gleichgewichtszustand führen diese beiden Kräfte zu einer mittleren Orientierung der Segmente in Fließrichtung, wobei sich diese mit zunehmender Schergeschwindigkeit einer totalen Orientierung von 0° annähert. Die intrinsische Doppelbrechung, die für ein einzelnes Polymersegment relativ hoch ist, ist für eine ruhende Polymerlösung aufgrund der statistischen Verteilung der Segmente meßtechnisch jedoch nicht detektierbar. Durch das Anlegen eines Schergeschwindigkeitsgefälles und die damit verbundene Orientierung sind die doppelbrechenden Eigenschaften der Lösung bestimmbar und erlauben Aussagen über die Verteilungsbreite der Orientierung der einzelnen Segmente. Je schmaler die Verteilung ist, um so stärker sind die Segemente ausgerichtet. Das entspricht der Maximum dieser Verteilung Richtung der Hauptachse des Brechungsindextensors und somit dem Orientierungswinkel^[98].



Abbildung 21: Schematische Darstellung der Orientierung eines Aggregats im Scherfeld.

Die Formanteile der Doppelbrechung und des Dichroismus werden durch die anisotrope Gestalt der Streuzentren in Lösung hervorgerufen. Diese Anisotropie wird wiederum durch das Scherfeld induziert, muß aber nicht in einer Orientierung der Polymersegmente resultieren, sondern kann lediglich zu einer Veränderung der Form führen, da sowohl isolierte Polymerknäule als auch aggregierte Strukturen im Scherfeld ellipsoidal deformiert werden. Wie bei den Polymersegmenten kommt es durch das Scherfeld zu einer Ausrichtung der anisotropen Strukturen, was durch Abbildung 21 schematisch wiedergegeben wird. Der Orientierungswinkel entspricht damit der mittleren Orientierung der anisotropen Strukturen, während die Formanteile und der Dichroismus die Verteilungsbreite dieser Orientierung beschreiben. Darüber hinaus muß aber auch die Stärke der Anisotropie des einzelnen streuenden Teilchens berücksichtigt werden, da die Deformation des Aggregats von seiner Größe und der Schergeschwindigkeit abhängt.

^[98] Clasen, C.; Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolekularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheo-optischen Methoden. (2001) Shaker Verlag, Aachen.

3.6.2.4 Spannungs-optische Regel

LODGE und JANESCHITZ-KRIEGL waren die ersten die erkannten, daß die während des Scherfließens detektierbaren Spannungszustände und die strömungsinduzierte Doppelbrechung einer Polymerlösung auf die gleiche Ursache, nämlich die Orientierung der Polymersegmente, zurückzuführen ist^{[99][100]}.

Diese Erkenntnis, daß die Orientierungen der Hauptspannungsachsen χ mit den entsprechenden Orientierungen der Achsen des Brechungsindextensors ϕ übereinstimmen, stellt die Grundlage der spannungs-optischen Regel dar, was in Abbildung 22 anschaulich für verschiedene Schergeschwindigkeiten illustriert ist.



Abbildung 22: Darstellung des Verhaltens der Polymersegmente und des Spannungselliposiden im Scherfeld. Die Orientierungen ϕ und χ nehmen die gleiche Ausrichtung zum Scherfeld ein.

^[99] Lodge, A. S.; A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymer solutions. *Transactions of the Faraday Society*, **52** (1956), 120 - 130.

^[100] Janeschitz-Kriegl, H.; Measurements and theory of the concentration dependence of flow birefringence. *Makromolekulare Chemie*, **40** (1960), 140-147.

Darüber hinaus wird von einer Proportionalität zwischen dem Brechungsindextensor n und dem Spannungstensor σ ausgegangen, so daß zwischen den intrinsischen Anteilen der Doppelbrechung $\Delta n'_i$ und der ersten Hauptspannung $\Delta \sigma = \sigma_I - \sigma_{II}$ folgende mathematische Abhängigkeit formuliert werden kann.

$$\Delta n_i' = C \cdot \Delta \sigma \tag{43}$$

Die Proportionalitätskonstante *C* wird als spannungs-optischer Koeffizient bezeichnet und ist eine temperaturabhängige, stoffspezifische Konstante, die unabhängig von den molekularen Parametern (Molmasse, Molmassenverteilung & Verzweigungsgrad) ist^[101].

Die erste Hauptspannung $\Delta \sigma$, die experimentell nur sehr schwer bestimmbar ist, kann entsprechend den Gleichungen 24 & 25 in die meßtechnisch zugängliche Schubspannung σ_{21} und die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 überführt werden:

$$\Delta \sigma = \sqrt{4 \cdot \sigma_{21}^2 + N_1^2} \tag{44}$$

Durch die Proportionalität zwischen dem Orientierungswinkel der Hauptspannungsachsen χ mit den entsprechenden Orientierungen der Achsen des Brechungsindextensors ϕ lassen sich die Gleichungen 24 & 25 entsprechend erweitern, so daß eine Bestimmung der rheomechanischen Materialfunktionen aus den rheo-optischen Meßgrößen der intrinsischen Doppelbrechung $\Delta n'_i$ und seines Orientierungswinkels ϕ möglich wird, sofern der spannungsoptische Koeffizient des Polymers bekannt ist.

$$\sigma_{21} = \frac{\Delta\sigma}{2} \cdot \sin(2 \cdot \chi) = \frac{\Delta n'_i}{2 \cdot C} \cdot \sin(2 \cdot \phi)$$
(45)

$$N_1 = \Delta \sigma \cdot \cos(2 \cdot \chi) = \frac{\Delta n'_i}{C} \cdot \cos(2 \cdot \phi)$$
(46)

Für Makromoleküle, für die der spannungs-optische Koeffizient C unbekannt ist, läßt sich dieser Wert aus der Korrelation der rheo-mechanischen und rheo-optischen Daten ermitteln, wie es in Gleichung 47 gezeigt ist.

^[101] 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 interpretation. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **7** (1969), 1123-1150.

$$C = \frac{\Delta n'_i}{2 \cdot \sigma_{21}} \cdot \sin(2 \cdot \phi) \tag{47}$$

Der Vorteil der spannungs-optischen Regel ergibt sich aus der Möglichkeit, die 1. Normalspannungsdifferenz nun auch für solche Polymerfluide zu bestimmen, bei denen die Elastizitäten noch so klein sind, daß sie mit Hilfe rheo-mechanischer Kraftaufnehmer nicht detektiert werden können. Des weiteren kann durch die Berechnung der intrinsischen Anteile der Doppelbrechung eine Separierung zwischen den Formanteilen und den intrinsischen Anteilen erreicht werden, die meßtechnisch nur durch die Verwendung von Lasern mit unterschiedlichen Wellenlängen möglich wäre.

Da die spannungs-optische Regel sowohl im NEWTON'schen als auch im pseudoplastischen Fließbereich gültig ist^[102], steht mit ihr eine effektive Methode zur Verfügung, daß Verhalten von homogenenen Polymerfluiden im Scherfeld zu analysieren. Hingegen wurde für inhomogene Lösungen, wie beispielsweise flüssigkristalline Mehrphasensysteme, über Abweichungen von dieser Regel berichtet^[103].

3.6.2.5 Aufbau und Meßprinzipien der rheo-optischen Apparaturen

Das Prinzip der rheo-optischen Messungen beruht auf der Veränderung des elektrischen Feldvektors \vec{E} des Laserlichts, die er beim Durchgang durch das zu untersuchende Material erfährt. Dieser Vektor wird durch seine Vektorlänge und seine Orientierung exakt beschrieben und verändert seine Eigenschaften bei der Wechselwirkung mit einem optisch anisotropen Medium. Die Bestimmung dieser Größen und der daraus resultierenden Materialfunktionen der Doppelbrechung und des zugehörigen Orientierungswinkels bzw. des Dichroismus und seines Orientierungswinkels kann jedoch nicht mit Hilfe einer einzigen Intensitätsmessung erfolgen.

^[102] Pearson, D. S., Kiss, A. D., Fetters, L. J. & Doi, M.; Flow-induced birefringence of concentrated polyisoprene solutions. *Journal of Rheology*, **33** (1989), 517-535.

^[103] Mead, D. W. & Larson, R. G.; Rheo-optical study of isotropic solutions of stiff polymers. *Macromolecules*, **23** (1990), 2524-2533.

Hierfür sind mindestens zwei Messungen mit unterschiedlichen Anordnungen von Polarisator und Analysator unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen notwendig^[104]. Diese Methode, die die einfachste und kostengünstigste Variante darstellt, ist aber im allgemeinen nicht schnell genug um identische Versuchsbedingungen zu garantieren und so das komplexe Verhalten von Biopolymeren in Lösung im Scherfeld zu analysieren.

Durch die Anwendung der Modulationstechnik wurde es möglich, verschiedene Polarisationszustände des Laserlichts quasi gleichzeitig zu realisieren, wodurch die Methoden schneller und präziser wurden. Zur Erzeugung derartiger Polarisationszustände können rotierende Bauteile mit festen optischen Eigenschaften (rotierende $\lambda/2$ -Elemente)^[105] oder feste Bauteile mit oszillierenden optischen Eigenschaften verwendet werden.

Zu diesen zweit genannten Bauelementen gehört der photoelastische Modulator (PEM), der die Phasenverschiebung des eingesetzten Laserstrahls mit hoher Frequenz moduliert. Die Wirkungsweise eines PEM beruht auf dem piezoelektrischen Effekt, der dazu führt, daß ein Calciumfluorid-Kristall sich durch Anlegen einer oszillierenden elektrischen Potentialdifferenz von $\omega = 50$ kHz in Richtung der polaren Achse ausdehnt bzw. kontrahiert.

Aufgrund der ideal doppelbrechenden Eigenschaften eines solchen Kristalls, werden durch die Ausdehnung bzw. Kontraktion Phasenverzögerungen δ_{PEM} induziert, die über die nachfolgende Gleichung berechnet werden können und in der Δd_{max} dem Betrag der optischen Weglänge und $\Delta n'_{PEM}$ der Doppelbrechung des PEM entspricht.

$$\delta_{PEM} = A \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{mit} \qquad A = \frac{2 \cdot \pi \cdot \Delta d_{\max} \cdot \Delta n'_{PEM}}{\lambda_0}$$
(48)

Eine schematische Darstellung der rheo-optischen Meßstrecke, die einen photoelastischem Modulator verwendet, ist in Abbildung 23 gezeigt. Als Quelle des linear polarisierten Lichts dient ein HeNe-Laser, der durch die Kombination mit einem GLAN-THOMPSON-Polarisator linear polarisiertes Licht der Wellenlänge 632,8 nm emittiert und dessen Polarisationsverhältnis um den Faktor $9 \cdot 10^5$ gesteigert wird.

^[104] Hongladarom, K., Burghardt, W. R., Baek, S. G., Cementwala, S. & Magda, J. J.; Molecular alignment of polymer liquid crystals in the shear flow. 1. Spectrogrphic birefringence technique, steady-state orientation, and normal stress behaviour in poly(benzylglutamate) solutions. *Macromolecules*, **26** (1993), 772-784.

^[105] Fuller, G. G. & Mikkelsen, K. J.; Optical rheometry using a rotary polarization modulator. *Journal of Rheology*, **33** (1989), 761-769.


Abbildung 23: Schematische Darstellung der rheo-optischen Meßstrecke mit photoelastischem Modulator (PEM).

Der nachfolgende PEM ruft, entsprechend seiner optischen Weglänge, eine oszillierende Phasenverzögerung hervor, die durch das nachfolgende $\frac{\lambda}{4}$ - Plättchen gemäß ihrer Phasenverschiebung wieder in lineare Polarisationszustände mit unterschiedlicher Orientierung aber gleicher Intensität umgewandelt. Diese zeitlich aufeinander folgenden linearen Polarisationszustände durchlaufen die COUETTE-Geometrie und können mit dem Fluid in Wechselwirkung treten. Sofern das Material strömungsinduzierte doppelbrechende Eigenschaften besitzt, wird nach der Probe wiederum eine Phasenverzögerung der elektrischen Feldvektoren detektiert, wodurch linear, elliptisch oder zirkular polarisiertes Licht erhalten wird. Da diese Phasenunterschiede jedoch nicht meßtechnisch erfaßt werden können, müssen sie in Intensitätsunterschiede überführt werden, was durch einen Zirkularpolarisator erreicht wird. Dieser stellt eine Kombination aus $\frac{\lambda}{4}$ - Plättchen und Polarisationsfilter dar und läßt nur die linearen Polarisationszustände ohne Abschwächung passieren. Elliptische Polarisationszustände hingegen werden abgeschwächt und zirkular polarisierte Zustände ausgelöscht.



optischen Meßstrecke mit photoelastischem Modulator

Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 24 die Konsequenzen der optischen Elemente auf die Polarisationszustände noch einmal schematisch illustriert, die in diesem Absatz für die strömungsinduzierte Doppelbrechung beschrieben wurden.

Bei der Bestimmung des strömungsinduzierten Dichroismus führen die Wechselwirkungen des anisotropen Materials zu einer direkten Intensitätsabschwächung der elektrischen Feldvektoren des Laserlichts, so daß in diesen Fällen nur der Zirkularpolarisator aus dem rheo-optischen Pfad entfernt werden muß, ansonsten aber die gleiche Methodik gilt, die zuvor beschrieben wurde.

Die Bestimmung der Intensität des Laserlichts erfolgt mit Hilfe einer großflächigen Photodiode, wobei das aufgenommene Signal mit Hilfe von zwei Lock-In-Verstärkern, die durch den PEM angesteuert werden und mit diesem in Phase liegen, ausgewertet wird.

Als Meßgröße steht somit nur die Intensität zur Verfügung, aus der die gewünschten Materialfunktionen der Doppelbrechung $\Delta n'$ und dessen Orientierungswinkels ϕ sowie des Dichroismus $\Delta n''$ und dessen Orientierungswinkels θ berechnet werden sollen.

Die Veränderungen, die die elektrischen Feldvektoren bei den Wechselwirkungen mit den optischen Elementen erfahren, können durch Matrizenberechnungen quantifiziert werden, wobei die entsprechenden Matrixkomponenten der einzelnen Elemente publiziert sind und der Literatur entnommen werden können^[106]. Im Rahmen dieser Arbeit soll auf eine ausführliche mathematische Abhandlung dieser mathematischen Operationen verzichtet werden, so daß für eine detaillierte Abhandlung auf die entsprechende Literatur verwiesen werden soll^[107].

Aus diesen Berechnungen folgt, daß die an der Photodiode gemessene Lichtintensität *I* gemäß der folgenden Gleichung für das Doppelbrechungsexperiment (Index B) bzw. das Dichroismusexperiment (Index D) zeitabhängig ausgewertet werden kann.

$$I = I_{DC} \cdot \left[1 + J_1(A) \cdot A_{B/D} \cdot \sin(\omega \cdot t) + J_2(A) \cdot B_{B/D} \cdot \cos(2 \cdot \omega \cdot t) \right]$$
(49)

In dieser Gleichung stellt die Größe ω die Modulationsfrequenz des PEM dar, während die Größe des I_{DC} den unabhängigen Gleichstromanteil darstellt, der mit Hilfe eines low-pass-Filters aus dem Signal der Photodiode bestimmt werden kann.

Die sogenannten BESSEL-Funktionen $J_1(A)$ und $J_2(A)$ können im Vorwege durch eine Kalibrierung experimentell bestimmt werden. Mit Hilfe von FOURIER-Transformationen der

Intensitätssignale, die durch die zwei Lock-In-Verstärker vorgenommen werden, erhält man die Amplituden $I_{DC} \cdot J_1(A) \cdot A_{B/D}$ und $I_{DC} \cdot J_2(A) \cdot B_{B/D}$ der Winkelfunktionen, wobei sich die Größen A_D und B_D des Dichroismus wie folgt zusammensetzten:

$$A_{D} = -\sin(2\cdot\theta)\cdot\tanh\delta^{\prime\prime}$$
(50)

$$B_D = -\cos(2\cdot\theta)\cdot\tanh\delta^{\prime\prime} \tag{51}$$

 ^[106] Fuller, G. G.; Optical rheometry of complex fluids. (1995) Oxford university press, New York.
 ^[107] Reinhardt, U. T.; Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wässriger Biopolymerlösungen. (1995) Shaker Verlag, Aachen.

Für die Größen A_B und B_B der Doppelbrechung gelten die folgende Beziehung:

$$A_{B} = A_{D} - \cos(2 \cdot \phi) \cdot \sin \delta' \tag{52}$$

$$B_{B} = B_{D} + \sin(2 \cdot \phi) \cdot \sin \delta' \tag{53}$$

Dabei sind die Materialfunktionen des Dichroimus $\Delta n''$ und der Doppelbrechung $\Delta n'$ in der Extinktion δ'' bzw. der Phasenverzögerung δ' über die Beziehungen

$$\delta'' = \frac{2 \cdot \pi \cdot \Delta n''}{\lambda_0} \cdot d \tag{54}$$

$$\delta' = \frac{2 \cdot \pi \cdot \Delta n'}{\lambda_0} \cdot d \tag{55}$$

enthalten. Die beiden Größen sind von der optischen Weglänge abhängig, die der Laserstrahl in der COUETTE-Zelle zurücklegt. Durch das Umstellen dieser Gleichungen nach den gewünschten Größen der Doppelbrechung $\Delta n'$ und dessen Orientierungswinkels ϕ bzw. des Dichroismus $\Delta n''$ und dessen Orientierungswinkels θ lassen sich die folgenden Gleichungen erhalten, die die Bestimmung dieser Materialfunktionen ermöglichen.

$$\Delta n' = \frac{\lambda_0}{2 \cdot \pi \cdot d} \cdot \arcsin\sqrt{\left(A_B - A_D\right)^2 + \left(B_B - B_D\right)^2} \tag{56}$$

$$\phi = \frac{1}{2} \cdot \arctan\left(-\frac{B_B - B_D}{A_B - A_D}\right)$$
(57)

$$\Delta n'' = \frac{\lambda_0}{4 \cdot \pi \cdot d} \cdot \ln \left(\frac{1 + \sqrt{A_D^2 + B_D^2}}{1 - \sqrt{A_D^2 + B_D^2}} \right)$$
(58)

$$\theta = \frac{1}{2} \cdot \arctan\left(\frac{A_D}{B_D}\right) \tag{59}$$

In den letzten Jahren konnte eine neue rheo-optische Apparatur realisiert werden, die im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Anlagen keine mechanisch beweglichen Elemente mehr für die Phasenmodulation des Laserlichts benötigt. Die für die Berechnung der rheo-optischen Materialfunktionen nötigen unterschiedlichen Polarisationsebenen werden durch die Verwendung von drei Lasern erzeugt, die unterschiedliche Polarisationsebenen zueinander besitzen und in einem Strahlengang vereinigt sind^[108].



Abbildung 25: Gegenüberstellung der schematischen Meßprinzipien der Meßstrecke mit PEM und der mit drei gepulsten Lasern.

In Abbildung 25 sind die Polarisationszustände der elektrischen Feldvektoren des Laserlichts schematisch für das Meßprinzip dieser Apparatur mit der zuvor beschriebenen Anlage, die einen photoelastischen Modulator (PEM) verwendet, gegenübergestellt.

^[108] Reinhardt, U. T. & Kulicke, W.-M.; Verfahren und Vorrichtung zur Erfassung von feldinduzierten Ausrichtungen. (1999) Offenlegungsschrift DE 199 15 309 A1, Deutschland.

Für die Polarisationsebene der drei Laser wurden Winkel von 0°, 45° und 90° zur Scherrichtung gewählt. Die Größen $I_{0,0^\circ}$, $I_{0,45^\circ}$ & $I_{0,90^\circ}$ stellen die Intensitäten vor der Probe dar, während die Größen I_B bzw. I_D die auf der Photodiode gemessenen Intensitäten nach dem Durchgang durch die Probe charakterisieren. Damit die Intensitäten der Laser voneinander unterscheidbar sind, werden sie gepulst betrieben, wobei sich eine Pulsfolge aus vier aufeinander folgenden Bereichen zusammensetzt. Jeder der Laser besitzt eine Betriebsdauer von 100 µs bevor er 300 µs kein Signal abgibt. Diese Pulse sind so aufeinander abgestimmt, daß es keine Überschneidungen im Betrieb der einzelnen Laser gibt. Die Forderung, daß alle drei Laser den gleichen Strömungszustand erfassen, ist durch diese kurze Pulsdauer somit gegeben. Für die Realisierung der zueinander senkrecht stehenden Polarisationsebenen und zur Vereinigung der drei Laser in einem Strahlengang, wurde eine Kombination aus (polarisierenden) Strahlteilern und Dünnschichtpolarisatoren gewählt.



Abbildung 26: Schematische Darstellung der kombinierten Anlage aus konventionellem Rheometer und rheo-optischen Pfad

Aufgrund des kompakten Aufbaus dieses rheo-optischen Pfades war es möglich, diesen in ein konventionelles Rheometer zu integrieren, wodurch eine simultane Bestimmung der rheomechanischen und rheo-optischen Materialfunktionen möglich wurde. Der schematische Aufbau dieser Apparatur ist in Abbildung 26 dargestellt, wobei die entsprechenden (polarisierenden) Strahlteilerprismen und Dünnschichtpolarisatoren graphisch hervorgehoben wurden.

Wie bei der bereits beschriebenen Meßapparatur mit photoelastischem Modulator steht auch bei diesem Meßprinzip nur die Intensität des Laserlichts zur Bestimmung der rheo-optischen Materialfunktionen zur Verfügung. Die Wechselwirkungen, die die elektrischen Feldvektoren des Lichts mit den optischen Elementen eingehen, können auch in diesem Fall durch die Aufstellung entsprechender Matrizen beschrieben werden, so daß die resultierenden Veränderungen quantifiziert werden können. Auf eine detaillierte Beschreibung dieser Matrizen soll an dieser Stelle jedoch ebenfalls verzichtet werden, so daß für eine genaue Beschreibung wiederum auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen werden soll^[109].

Von besonderer Bedeutung für die Bestimmung der rheo-optischen Materialfunktionen ist bei diesem Meßprinzip das Verhältnis der Laserintensitäten zueinander, da die Laser in ihrem Strahlengang unterschiedlich viele optische Elemente durchlaufen. Für diese Bestimmung werden die Intensitäten der Laser vor dem Probendurchgang ($I_{0,0^\circ}$, $I_{0,45^\circ} \& I_{0,90^\circ}$) herangezogen, wie in den beiden folgenden Gleichungen beschrieben:

$$I_{0,0^{\circ}} = a \cdot I_{0,90^{\circ}} \tag{60}$$

$$I_{0.45^{\circ}} = b \cdot I_{0.90^{\circ}} \tag{61}$$

Aus den Matrizenrechnungen, die von CLASEN publiziert wurden, kann folgende Formel für die Bestimmung der Extinktion δ'' und den Orientierungswinkel des Dichroimus θ abgeleitet werden:

$$\delta'' = a \cdot \tanh \sqrt{\left(1 - \frac{2 \cdot I_{D,0^{\circ}}}{I_{D,0^{\circ}} + a \cdot I_{D,90^{\circ}}}\right)^2 + \left(1 - \frac{2a \cdot I_{D,45^{\circ}}}{b \cdot (I_{D,0^{\circ}} + a \cdot I_{D,90^{\circ}})}\right)^2}$$
(62)

^[109] Clasen, C.; Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolkularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheo-optischen Methoden. (2001) Shaker Verlag, Aachen.

$$\theta = \frac{1}{2} \cdot a \cdot \tan\left(\frac{I_{D,0^{\circ}} + a \cdot I_{D,90^{\circ}} - \frac{2 \cdot a}{b} I_{D,45^{\circ}}}{-I_{D,0^{\circ}} + a \cdot I_{D,90^{\circ}}}\right)$$
(63)

In diesen Gleichungen entspricht $I_{D,0^{\circ}/45^{\circ}/90^{\circ}}$ der experimentell bestimmten Laserintensität an der Photodiode ohne Zirkularpolarisator im Strahlengang. Die Größe des Dichroismus kann mit Hilfe von Gleichung 54 aus der Extinktion δ " berechnet werden.

Beim Doppelbrechungsexperiment werden die drei Laser zusätzlich durch einen Zirkularpolarisator geleitet, um das durch die anisotrope Doppelbrechung des Materials hervorgerufene elliptisch oder zirkular polarisierte Licht wieder in linear polarisiertes Licht entsprechender Intensität zu transferieren. Die Phasenverschiebung δ' und der Orientierungswinkel der Doppelbrechung ϕ kann nach CLASEN mit Hilfe der folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$\delta' = a \cdot \sin \sqrt{\left(\frac{2 \cdot I_{B,0^{\circ}}}{I_{B,0^{\circ}} + a \cdot I_{B,90^{\circ}}} - 1\right)^2 + \left(\frac{2 \cdot a \cdot I_{B,45^{\circ}}}{b \cdot \left(I_{B,0^{\circ}} + a \cdot I_{B,90^{\circ}}\right)} - 1\right)^2}$$
(64)

$$\phi = \frac{1}{2} \cdot a \cdot \tan \left(-\frac{I_{B,0^{\circ}} - a \cdot I_{B,90^{\circ}}}{\frac{2 \cdot a}{b} \cdot I_{B,45^{\circ}} - I_{B,0^{\circ}} - a \cdot I_{B,90^{\circ}}} \right)$$
(65)

Die Berechnung der Doppelbrechung $\Delta n'$ kann mit Hilfe von Gleichung 55 aus der Phasendifferenz δ' erfolgen.

4 Molekulare Theorien der Visko-elastizität

Um das Fließverhalten von rheologisch komplexen Fluiden, wie beispielsweise Polymerlösungen unter Berücksichtigung ihrer Mikrostruktur zu beschreiben, ist es hilfreich sich molekularer Modelle zu bedienen. Aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Strukturen sind die Makromoleküle in der Lage unterschiedliche Lösungskonformationen anzunehmen, über die Abbildung 27 einen Überblick liefert.



Abbildung 27: Beispiele für die Lösungsstruktur von Makromolekülen (A) undurchspültes Knäuel, (B) statistisches Knäuel, (C) aufgeweitetes Knäuel, (D) Stäbchen, (E) Aggregate

So können die Polymere, entsprechend ihrer Kettensteifigkeit und ihrer unterschiedlich starken Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, in Form eines undurchspülten Knäuels (kompakte Kugel) (A), eines statistischen Knäuels (B), eines aufgeweiteten Knäuels (C) oder eines Stäbchens (D) vorliegen, wobei durch Selbstorganisation der Polymerketten der Aufbau von übergeordnete Strukturen, wie beispielsweise Aggregaten bzw. Assoziaten (E) ebenfalls denkbar ist.

Ausgehend von diesen molekularen Strukturen können mechanische Modelle herangezogen werden, die es gestatten das Verhalten der Makromoleküle in Lösung unter den verschiedenen Beanspruchungsformen zu beschreiben. Im folgenden sind einige dieser molekularen Theorien kurz zusammengefaßt, die später im Zusammenhang mit den experimentellen Befunden der rheologischen Messungen diskutiert werden sollen.

4.1 Kugel-Feder-Modell

Ansatzpunkt für die Modellierung der visko-elastischen Eigenschaften von Polymerlösungen ist die Korrelation der makroskopischen Kenngrößen mit den molekularen Parametern. Ausgehend von diesem Ansatz entwickelte ROUSE sein Kugel-Feder-Modell, mit dem das Verhalten von linearen, unverhakten Makromolekülen in ideal verdünnten Lösungen beschrieben werden kann. Ein Molekül, das groß genug sein muß um eine GAUSS-Verteilung der Kettensegmente zu ermöglichen, wird hierbei durch eine Kette von N Kugeln beschrieben, die durch (N-1) Federn miteinander verbunden sind^{[110] [111]}. Eine schematische Darstellung dieses Modellansatzes soll Abbildung 28 illustrieren.



Abbildung 28: Schematische Darstellung des Modellansatzes für das Kugel-Feder-Modell eines Makromoleküls

Durch diesen Modellansatz lassen sich die Bewegungen der Gesamtkette durch sogenannte Bewegungsmoden beschreiben, die mit charakteristischen Relaxationszeiten λ_p verknüpft sind.

$$\lambda_p = \frac{6 \cdot (\eta_0 - \eta_{LM}) \cdot M}{\pi^2 \cdot p^2 \cdot c \cdot R \cdot T} \quad mit \quad p = 1, 2, 3, \dots (N-1)$$
(66)

^[110] Rouse, P. E., Jr.; A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *Journal of Chemical Physics*, **21** (1953), 1272-1280.

^[111] Rouse, P. E., Jr.; A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. II. A first-order mechanical thermodynamic property. *Journal of Chemical Physics*, **108** (1998), 4628-4633.

Die Relaxationszeit λ_p beschreibt hierbei die längste Relaxationszeit eines diskreten Makromoleküls unter der Berücksichtigung aller Bewegungsmoden. Für sehr kleine Deformationen ist das ROUSE-Modell in der Lage, den Speichermodul G' und den Verlustmodul G'' in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω zu berechnen.

$$G' = \frac{c \cdot R \cdot T}{M} \sum_{p=1}^{N-1} \frac{\omega^2 \cdot \lambda_p^2}{1 + \omega^2 \cdot \lambda_p^2}$$
(67)

$$G'' = \frac{c \cdot R \cdot T}{M} \sum_{p=1}^{N-1} \frac{\omega \cdot \lambda_p}{1 + \omega^2 \cdot \lambda_p^2}$$
(68)

Während ROUSE bei seiner Ableitung von frei durchströmten Molekülen ohne hydrodynamische oder intermolekulare Wechselwirkungen ausging, erweiterte ZIMM das bestehende Modell, indem er intramolekulare Störungen berücksichtigte, die durch die Bewegung des umgebenden Mediums hervorgerufen werden^[112].

4.2 Entanglement-Konzept

Das von BUECHE publizierte Modell gründet sich auf ähnliche Vorstellungen wie das Kugel-Feder-Modell von ROUSE. Es wird davon ausgegangen, daß die Polymermoleküle durch eine angelegte Schubspannung Rotationen ausführen, die ein Stauchen und Dehnen der Federn verursachen^[113]. Das Verhalten des Moleküls hängt nun ab von dem Verhältnis zwischen der von außen angelegten Beanspruchungsfrequenz und der Eigenfrequenz der Federn. Wird die Beanspruchungsfrequenz größer als die Eigenfrequenz der Federn, können diese nicht mehr relaxieren und es kommt zu einer Erstarrung des Moleküls. Da die erstarrten Ketten einen geringeren Reibungswiderstand besitzen als die beweglichen (federnden) Moleküle, resultiert hieraus die Viskositätsabnahme bei hohen Schergeschwindigkeiten^[114]. Der Reziprokwert der kritischen Schergeschwindigkeit, bei dem das pseudoplastische Verhalten beginnt, entspricht der längsten Relaxationszeit λ_0 , die über folgende Formel berechnet werden kann.

^[112] Zimm, B. H.; Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence, and dielectric loss. *Journal of Chemical Physics*, **24** (1956), 269-278.

^[113] Bueche, F.; Viscosity, self-diffusion, and allied effects in solid polymers. *Journal of Chemical Physics*, **20** (1952), 1959-1964.

^[114] Klein, J.; Zum Mechanismus der Strukturviskosität von Polymeren. *Chemiker - Zeitung - Chemische Apparatur*, **88** (1965), 299.

$$\lambda_0 = \frac{12 \cdot (\eta_0 - \eta_{LM}) \cdot M}{\pi^2 \cdot c \cdot R \cdot T}$$
(69)

Darüber hinaus postulierte BUECHE in seiner Theorie eine direkte Proportionalität zwischen der Ruhescherviskosität und der Molmasse, die bei Polymeren mit hohen Molmassen jedoch experimentell nicht bestätigt werden konnte.

Durch die Einbeziehung von Kettenverhakungen oberhalb einer kritischen Molmasse $M_{\rm Kr}$ erweiterte BUECHE seine Theorie und legte damit den Grundstein für das Entanglement-Konzept, in das sowohl die Anzahl der mitgeschleppten Molekülsegmente als auch ihre bremsende Wirkung mit eingehen. Darüber hinaus konnte durch die Einführung eines sogenannten Schlüpffaktors, der angibt mit welchem Bruchteil seiner eigenen Geschwindigkeit ein Molekül ein zweites verhängtes mitschleppt, die folgenden Beziehungen zwischen der Ruhescherviskosität η_0 und der Molmasse *M* abgeleitet werden^[115].

$$\eta_0 \propto M^{1,0} \qquad \qquad \text{für} \qquad M < M_{\text{Kr}} \tag{70}$$

$$\eta_0 \propto M^{3,4} \qquad \qquad \text{für} \qquad M > M_{\text{Kr}} \tag{71}$$

Aufgrund der Vorstellung, daß eine ungehinderte Rotation der Moleküle in konzentrierten Lösungen GRAESSLEY als nicht plausibel erschien, postulierte er eine Theorie auf der Basis eines reinen Verhakungsmodells, mit der die Viskosität im schergeschwindigkeitsabhängigen Bereich erklärt werden konnte. In dieser Theorie wird davon ausgegangen, daß sich zwei Moleküle verhaken, wenn sie sich im Scherfeld auf einen bestimmten Abstand nähern und wieder enthaken, wenn sie sich aneinander vorbei bewegt haben. sich Im Gleichgewichtszustand bildet sich somit eine konstante Anzahl von Verhakungspunkten pro Volumeneinheit aus. Bei einer Steigerung der Schergeschwindigkeit werden durch die Beanspruchung mehr Verhakungen gelöst als nachgebildet werden können, wodurch es zu einer Abnahme der Viskosität kommt^[116]. Diese Viskosität kann durch folgenden Formel berechnet werden, wobei die Relaxationszeit λ_p mit der ROUSE'schen Relaxationszeit identisch ist.

^[115] Bueche, F.; Viscoity of polymers in concentrated solutions. *Journal of Chemical Physics*, **25** (1956), 599-600.

^[116] Graessley, W. W.; Entanglement concept in polymer rheology. *Advances in Polymer Science*, **16** (1974), 179-226.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{2}{\pi} \cdot \left(\frac{1}{\cot \Theta} + \frac{\Theta \cdot (1 - \Theta^2)}{(1 + \Theta^2)^2} \right) \text{ mit } \Theta = \frac{\lambda_p \cdot \dot{\gamma}}{2} \cdot \frac{\eta}{\eta_0}$$
(72)

Eine experimentelle Bestätigung dieser Postulate von GRAESSLEY konnte durch die Arbeiten von KEHLER und CLASEN erbracht werden. So konnte KEHLER aus dem Anlaufmodul $G(\dot{\gamma})$ im instationären Scherexperiment oberhalb der kritischen Schergeschwindigkeit eine abnehmende Zahl der Verhakungen pro Volumeneinheit detektieren^[117], während CLASEN durch die Analyse der Orientierungswinkel der Doppelbrechung ϕ eine Abnahme der Verschlaufungen als die dominierende Ursache der zunehmenden molekularen Orientierung bei hohen Schergeschwindigkeiten publizierte^[118].

4.3 Reptation-Konzept

Ausgehend von den Untersuchungen von EDWARDS zum Diffusionsverhalten linearer Makromoleküle in kovalent vernetzten Systemen^[119] und DE GENNES Erweiterungen auf konzentrierte Lösungen linearer Moleküle mit temporären Verhakungsstellen^{[120][121]}, präsentierten DOI und EDWARDS ihr Modell zur Erklärung des visko-elastischen Verhaltens von konzentrierten Polymerlösungen und Polymerschmelzen. Dieses als Reptation-Konzept bezeichnete Modell, das als Weiterentwicklung des Entanglement-Konzeptes angesehen werden muß, beschreibt die Bewegung der Makromoleküle in einer Art Schlauch, der durch die Verhakungen mit benachbarten Polymerketten gebildet wird^[122] und durch Abbildung 29 veranschaulicht werden soll.

^[117] Kehler, H. & Kulicke, W. M.; Determination of numbers of entanglement in stationary and flowing polymer-solutions. *Chemie Ingenieur Technik*, **58** (1986), 802-804.

^[118] Clasen, C. & Kulicke, W. M.; A convenient way of interpreting steady shear rheo-optical data of semi-dilute polymer solutions. *Rheologica Acta*, **40** (2001), 74-85.

^[119] Edwards, S. F. & Grant, J. W. V.; Effect of entanglements on diffusion in a polymer melt. *Journal of Physics A: General Physics*, **6** (1973), 1169-1185.

^[120] De Gennes, P.-G.; Dynamics of entangled polymer solutions. I. The Rouse model. *Macromolecules*, **9** (1976), 587-593.

^[121] De Gennes, P.-G.; Dynamics of entangled polymer solutions. II. The inclusion of hydrodynamic interactions. *Macromolecules*, **9** (1976), 594-598.

^[122] Doi, M. & Edwards, S. F.; Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2. Molecular motion under flow. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **74** (1978), 1802-1817.



Abbildung 29: Schematische Darstellung des Modellansatzes für das Reptation-Konzept mit der Bewegung einer Polymerkette in den aus den Verhakungen resultierenden Schlauch mit den zugehörigen Relaxationszeiten λ.

Diese Bewegungsmöglichkeiten werden durch die drei Relaxationszeiten der Polymerkette maßgeblich bestimmt, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll. So entspricht die Relaxationszeit der Reptationsbewegung λ_{rep} , der Zeit, die das Molekül benötigt, um einen Weg zurückzulegen, der seiner eigenen Länge entspricht. Diese Relaxationszeit λ_{rep} ist proportional zur dritten Potenz der Anzahl von Verhakungen und proportional zur dritten Potenz der Molmasse.

$$\lambda_{ren} \propto N^3 \propto M^3$$
 mit $N =$ Anzahl der Verhakungen (73)

Die Relaxationszeit λ_n beschreibt die Zeit, in der sich die Kettenverschlaufungen von angrenzenden Nachbarmolekülen durch Wegdiffusion lösen und kann mathematisch mit Hilfe des folgenden Ansatzes beschrieben werden.

$$\lambda_n = \frac{\lambda_{rep}}{6} \propto N^3 \propto M^3$$
 mit $N =$ Anzahl der Verhakungen (74)

Die dritte Relaxationszeit, die zur Beschreibung der Bewegungsmöglichkeiten herangezogen wird, ist die Relaxationszeit des Schlauchs λ_r , die die Zeit für eine vollständige Veränderung der Schlauchgeometrie beschreibt^[123].

^[123] Doi, M. & Edwards, S. F.; Dynamics of concentrated polymer systems. Part 4. Rheological properties. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **75** (1979), 38-54.

$$\lambda_r = \frac{N^2 \cdot \lambda_{rep}}{18 \cdot \pi^2} \propto N^5 \propto M^5 \quad \text{mit } N = \text{Anzahl der Verhakungen}$$
(75)

Die experimentell meßbaren Größen der Viskosität, des Elastizitätsmoduls und der Relaxationszeit sind somit proportional der Zeit, die ein Molekül zur vollständigen Änderung seiner Konformation benötigt. Eine solche Konformationsänderung kann ausschließlich durch Reptationsbewegungen über eine Strecke erfolgen, die der Länge der Polymerkette entspricht. Aus den Postulaten des Modells sollte daher eine Abhängigkeit der oben genannten Materialfunktionen zur dritten Potenz der Molmasse experimentell gefunden werden. Die Abweichungen, die für Molmassen oberhalb der kritischen Molmasse gefunden wurden $(\eta_0 \propto M^{3,4})$, wurden von DOI durch die visko-elastisch unwirksamen Kettenenden und durch eine Bewegung längs des Schlauchs erklärt^[124].

4.4 Molekulare Modellierung der Viskosität

Um die viskosen Eigenschaften von Polymerlösungen exakt beschreiben zu können, sind Normierungen nötig, die eine Korrelation der Viskosität in Abhängigkeit von Molmasse und Konzentration erlauben. Die Anwendung des Kugel-Feder-Modells gestattet eine Beschreibung der Eigenschaften eines ungestörten Einzelmoleküls, die für das rheologische Verhalten einer ideal verdünnten Lösung ausschlaggebend sind. In Polymerschmelzen werden die Bewegungen der Moleküle stark durch intermolekulare hingegen Wechselwirkungen beeinflußt. Zur Beschreibung der visko-elastischen Charakteristika dieser Fluide bieten sich das Entanglement- und das Reptation-Konzept an, die diese Wechselwirkungen der Ketten untereinander berücksichtigen und so gute Ergebnisse liefern. Die von BUECHE für Polymerschmelzen gefundene Normierung der Ruhescherviskosität η_0 über das Produkt ($\rho \cdot M$) kann auf den Bereich der konzentrierten Polymerlösungen übertragen werden, wenn eine entsprechende Auftragung über das Produkt aus $(c \cdot M)$ gewählt wird^[125]. Die Übertragung auf den Bereich der ideal verdünnten Lösung führt jedoch zu unbefriedigenden Ergebnissen, die nur durch eine detailliertere Betrachtung der Annahmen des Entanglement-Konzeptes erklärt werden können.

^[124] Doi, M.; Explanation for the 3.4-power law for viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **21** (1983), 667-684.

^[125] Bueche, F.; Viscosity of polymers in concentrated solutions. *Journal of Chemical Physics*, **25** (1956), 599-600.

So wird bei den konzentrierten Polymerlösungen von einer freien, ungehinderten Durchdringung der Polymerknäule ausgegangen, was zur Ausbildung eines homogenes Netzwerkes in Lösung führen soll. In einem solchen Netzwerk sollten die Knäueldimensionen unabhängig von molekularen Parametern sein und somit identisch mit denen des pseudoidealen theta-Zustandes. Durch die Bestimmung der Gyrationsradien mit Hilfe von Neutronen-Kleinwinkelstreuung konnte jedoch nachgewiesen werden, daß es in einigen Polymer-Lösungsmittel-Systemen zu einer Polymerknäuelkontraktion mit zunehmender Konzentration kommt. Dieses deutet auf die Existenz von ausgeschlossenen Volumina hin, die eine gegenseitige Durchdringung der Knäule behindern^[126]. Auf der Basis dieser experimentellen Befunde entwickelte sich die Vorstellung, daß der Lösungszustand eines Polymers nicht allein durch eine Unterscheidung von ideal verdünnter und konzentrierter Lösung zu charakterisieren ist, sondern weitere Lösungszustände in die Betrachtung einfließen müssen.

Erste Ansätze, den Bereich zwischen diesen beiden Grenzzuständen zu beschreiben, wurden von SIMHA unternommen, der als geeignete Größe zur Beschreibung des Lösungszustandes den sogenannten Überlappungsparameter aus dem Produkt von STAUDINGER-Index [η] und Konzentration *c* vorschlug^[127]. ONOGI erweiterte diesen Ansatz, indem er eine Abhängigkeit der lösungsmittelunabhängigen spezifischen Ruhescherviskosität η_{sp} (Gleichung 4) vom diesem Überlappungsparameter mit Hilfe eines Virialgleichungsansatzes formulierte^[128].

$$\eta_{sp} = \sum_{k=1}^{n} B_k \cdot (c \cdot [\eta])^k \tag{76}$$

Diese Ansätze wurden BOULDIN durch die Einbeziehung der thermodynamischen Lösungsmittelgüte erweitert, so daß für Polymere in einem thermodynamisch guten Lösungsmittel die Existenz von fünf verschiedenen Lösungszuständen nachgewiesen werden konnte^[129]. Diese sind in Abbildung 30 in Abhängigkeit der Konzentration c und der Molmasse M_w dargestellt und werden im folgenden kurz vorgestellt.

^[126] Daoud, M., Cotton, J. P., Farnoux, B., Jannik, G., Sarma, G., Benoit, M., Dupressix, R., Picot, C. & De Gennes, P.-G.; Solutions of flexible polymers. Neutron experiments and interpretation. *Macromolecules*, 6 (1975), 804-818.

^[127] Simha, R. & Zakin, J. L.; Solution viscosities of linear, flexible, high polymers. *Journal of Colloid Science*, **17** (1962), 270-287.

^[128] Onogi, S., Masuda, T., Miyanaga, N. & Kimura, Y.; Dependence of viscosity of concentrated polymer solutions upon molecular weight and concentration. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **5** (1967), 899-913.

^[129] Bouldin, M., Kulicke, W. M. & Kehler, H.; Prediction of the Non-Newtonian Viscosity and Shear Stability of Polymer-Solutions. *Colloid and Polymer Science*, **266** (1988), 793-805.



Abbildung 30: Darstellung der fünf Lösungszustände am Beispiel von Polystyrol in Toluol in Abhängigkeit der Konzentration und Molmasse^[129].

Ideal verdünnte Partikellösung $((c \cdot [\eta]) < (c \cdot [\eta])^+)$

In einer ideal verdünnten Partikellösung sind die Makromoleküle soweit voneinander entfernt, daß sie miteinander nicht in Wechselwirkung treten und als isoliert betrachtet werden können. Die Viskosität wird somit ausschließlich durch das hydrodynamische Knäuelvolumen bestimmt.

Oberhalb einer kritischen Molmasse kann die Steigung die Grenze der ideal verdünnten Partikellösung aus dem negativen, reziproken Wert des Aufweitungsparameters a der [η]-M-Beziehung (Gleichung 9) berechnet werden. Unterhalb dieser kritischen Molmasse wird die [η]-M-Beziehung unabhängig von Lösungsmitteleinflüssen und die Steigung entspricht dem Wert von – 2, was der scheinbaren Lösungsmittelgüte des pseudoidealen theta-Zustandes entspricht.

Mäßig konzentrierte Partikellösung $(c < c^{**}; (c \cdot [\eta])^+ < (c \cdot [\eta])^*)$

Im Bereich der mäßig konzentrierten Partikellösung werden die rheologischen Materialfunktionen im wesentlichen nur durch Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen bestimmt. Obwohl die Makromoleküle in diesem Lösungszustand miteinander in Wechselwirkung treten, sind sie dennoch nicht in der Lage sich dauerhaft zu durchdringen. Vielmehr kann es zum Auftreten von Kontraktionen der Knäule kommen, wodurch die intermolekularen Polymer-Polymer-Wechselwirkungen minimiert werden.

Mäßig konzentrierte Netzwerklösung $(c < c^{**}; (c \cdot [\eta]) > (c \cdot [\eta])^*)$

Durch das Überschreiten des kritischen Produktes aus Konzentration und STAUDINGER-Index $(c \cdot [\eta])^*$ sind die Polymerknäule in der Lage sich dauerhaft zu durchdringen und so Verhakungen untereinander auszubilden. Das Ausmaß dieser Verschlaufungen bestimmt dann auch die Viskosität in diesem Lösungszustand.

In thermodynamisch guten Lösungsmitteln kommt es zur Ausbildung eines inhomogenen Netzwerks, da die freie Durchdringung der Polymerknäule durch die Solvathüllen behindert ist. Im pseudoidealen theta-Zustand hingegen kommt es nicht zu einer solchen Knäuelaufweitung, da die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen denen der Polymer-Polymer-Wechselwirkungen entsprechen. Eine freie Durchdringung der Knäule ist somit möglich und es kommt zur Ausbildung eines homogenen Netzwerks. Unter theta-Bedingungen ist somit die mäßig konzentrierte Netzwerklösung nicht existent.

Konzentrierte Partikellösung $(c > c^{**}; (c \cdot M) < (c \cdot M)^*)$

Der Zustand der konzentrierten Lösung ist erreicht, wenn die Knäule auf theta-Dimensionen geschrumpft sind. Die rheologischen Materialfunktionen werden dann nicht mehr durch Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen bestimmt. Aufgrund dieser Abnahme der Knäueldimensionen ist die Verwendung des STAUDINGER-Indexes als Maß für die Volumenbeanspruchung insbesondere im Übergangsbereich von c^{**} nur bedingt möglich.

Da der sogenannte BUECHE-Parameter aus Konzentration und Molmasse $(c \cdot M_W)^*$ im Bereich der konzentrierten Partikellösung noch nicht überschritten ist, können sich die Polymerketten nicht dauerhaft durchdringen und die Viskosität ist direkt proportional zur Konzentration und Molmasse.

Konzentrierte Netzwerklösung $(c > c^{**}; (c \cdot M) > (c \cdot M)^*)$

Im Bereich der konzentrierten Netzwerklösung ist der Wert des BUECHE-Parameters überschritten, wodurch die unter theta-Bedingungen vorliegenden Polymerketten lang genug sind, um sich dauerhaft zu durchdringen und so ein temporäres Netzwerk zu bilden. Die daraus resultierenden verstärkten Wechselwirkungen führen zu einer Proportionalität der Ruhescherviskosität von Konzentration und Molmasse zur 3,4-ten Potenz.

4.4.1 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Ruhescherviskosität

Wie bereits im vorangegangen Kapitel erwähnt, ist für den Bereich der mäßig konzentrierten Lösungen eine Berechnung der Ruhescherviskosität als Funktion des STAUDINGER-Indexes und der Konzentration möglich. Ausgehend von diesem Ansatz konnte gezeigt werden, daß der resultierende Kurvenverlauf durch einen allgemeinen Virialansatz beschrieben werden kann, in dem alle Glieder mit einem Exponenten größer als zwei in einen Term zusammengefaßt werden^[130].

$$\eta_{sp} = B_1 \cdot \left(c \cdot [\eta]\right) + B_2 \cdot \left(c \cdot [\eta]\right)^2 + B_n \cdot \left(c \cdot [\eta]\right)^n \tag{77}$$

Der Koeffizientenvergleich mit der HUGGINS-Gleichung (Gleichung 6), die im Bereich kleiner Konzentrationen einen linearen Zusammenhang zwischen η_{sp}/c und c herstellt, ermöglicht die Identifizierung der Konstanten $B_1 = 1$ und $B_2 = k_{\rm H}$, wodurch Gleichung 77 in der folgenden Form ausgedrückt werden kann:

$$\eta_{sp} = c \cdot [\eta] + k_H \cdot (c \cdot [\eta])^2 + B_n \cdot (c \cdot [\eta])^n$$
(78)

In dieser Gleichung repräsentiert der erste Term das hydrodynamisch wirksame Knäuelvolumen der Polymere im Bereich der ideal verdünnten Partikellösung, während der zweite Term die Änderung dieses Volumens mit zunehmender Konzentration durch den Einfluß intermolekularer Wechselwirkungen (Knäuelkontraktionen) im Bereich der mäßig konzentrierten Partikellösung beschreibt. Der dritte Term beschreibt den Einfluß der Verschlaufungen zwischen benachbarten Polymermolekülen im Bereich der mäßig konzentrierten Netzwerklösung.

^[130] Kulicke, W.-M. & Klare, J.; [η]-c-M-relation for polymer-solutions. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **84** (1980), 67-79.

Für die Beschreibung der spezifischen Viskosität in den drei oben genannten Lösungszuständen werden somit nur die HUGGINS-Konstante $k_{\rm H}$, der STAUDINGER-Index [η], die Konstanten $B_{\rm n}$ sowie der Exponent n benötigt. Während die Größen $k_{\rm H}$ und [η] durch viskosimetrische Messungen zugänglich sind, können die Werte von $B_{\rm n}$ und n durch lineare Regression des Kurvenverlaufs bei hohen Überlappungsparametern erhalten werden.

Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit des Exponenten n konnte durch empirische Untersuchungen an knäuelförmig gelösten Makromolekülen erbracht werden. Hiernach kann dieser Exponent n mit dem Exponenten a der [η]-M-Beziehung (Gleichung 9) über

$$n = \frac{3,4}{a} \tag{79}$$

korreliert werden und stellt somit ein Maß für die Lösungsmittelgüte dar^[131].

Unter Verwendung der Definition der spezifischen Viskosität $\eta_{sp} = (\eta_0 - \eta_{LM})/\eta_{LM}$ kann die η_{sp} -[η]-c-Beziehung (Gleichung 78) auch in Form der Ruhescherviskosität η_0 ausgedrückt werden, die in der praktischen Anwendung für die verdickenden Eigenschaftsprofile eines Polymers im Ruhezustand herangezogen wird.

$$\eta_0 = \eta_{LM} \cdot \left(c \cdot [\eta] + k_H \cdot \left(c \cdot [\eta] \right)^2 + B_n \cdot \left(c \cdot [\eta] \right)^n + 1 \right)$$
(80)

Durch die Subsititution des STAUDINGER-Indexes mit dem Produkt $K_{\eta} \cdot M^{a}$ ([η]-*M*-Beziehung) ist es darüber hinaus möglich, eine direkte Abhängigkeit zwischen der Ruhescherviskosität und der Molmasse bzw. Konzentration zu erhalten.

$$\eta_{0} = \eta_{LM} + \eta_{LM} \cdot c \cdot K_{\eta} \cdot M^{a} + \eta_{LM} \cdot k_{H} \cdot K_{\eta}^{2} \cdot c^{2} \cdot M^{2 \cdot a} + \eta_{LM} \cdot B_{n} \cdot K_{\eta}^{\frac{3,4}{a}} \cdot c^{\frac{3,4}{a}} \cdot M^{3,4}$$
(81)

Aufgrund ihres praktischen Nutzens sind diese η_0 -*M*-*c*-Beziehungen für eine Vielzahl verschiedener Polymer-Lösungsmittel-Systeme erstellt worden, die der Literatur zu entnehmen sind^[132].

^[131] Kulicke, W.-M. & Kniewske, R.; The shear viscosity dependence on concentration, molecularweight, and shear rate of polystyrene solutions. *Rheologica Acta*, **23** (1984), 75-83.

^[132] Clasen, C. & Kulicke, W. M.; Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. *Progress in Polymer Science*, **26** (2001), 1839-1919.

4.4.2 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Pseudoplastizität

Um die Beschreibung der Viskosität als Funktion der Molmasse und der Konzentration auch auf den Bereich der schergeschwindigkeitsabhängigen Viskosität (Pseudoplastitizität) zu erweitern, ist es zunächst notwendig den Schergeschwindigkeitsbereich zu bestimmen, in dem der Übergang vom NEWTON'schen in den nicht-NEWTON'schen Bereich erfolgt. Der Reziprokwert der kritischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$, die diesen Übergang beschreibt, entspricht der längsten Relaxationszeit λ_0 der Polymerketten in Lösung^[133].

Für ideal verdünnte Lösungen kann diese Relaxationszeit durch Gleichung 66 aus dem Kugel-Feder-Modell von ROUSE (vgl. Kapitel 4.1) berechnet werden, während für mäßig konzentrierte und konzentrierte Lösungen dieses Modell keine befriedigenden Ergebnisse liefert. Die in diesen Lösungen auftretenden intermolekularen Polymer-Polymer-Wechselwirkungen führen zu einer Verschiebung der Relaxationszeit, die mit Hilfe eines shift-Faktors *h* mathematisch erfaßt werden kann^[134].

$$\lambda_0 = h \cdot \lambda \tag{82}$$

Für mäßig konzentrierte Lösungen wird die Relaxationszeit nicht allein durch die Molmasse und die Konzentration des Polymers beeinflußt, sondern auch durch die thermodynamische Güte des Lösungsmittels. Der shift-Faktor muß daher als eine Funktion der Molmasse M, der Konzentration c und der Lösungsmittelgüte, die durch den Exponenten a der $[\eta]$ -M-Beziehung in die Überlegungen eingeht, beschrieben werden^[135]:

$$h \propto \frac{[\eta]}{M \cdot c^{\frac{1}{a-1}}} \tag{83}$$

Durch die Substitution von $(\eta_0 - \eta_{LM})$ in Gleichung 66 durch die $\eta_0 - [\eta]$ -c-Beziehung (Gleichung 80) und durch die Einbeziehung der Proportionalitäten des shift-Faktors *h* kann folgende Struktur-Eigenschafts-Beziehung für die längste Relaxationszeit erhalten werden:

$$\lambda_0 \cdot c^{1+\frac{1}{a}} = K_{\lambda} \cdot \left(\left(c \cdot [\eta] \right)^2 + k_H \cdot \left(c \cdot [\eta] \right)^3 + B_n \cdot \left(c \cdot [\eta] \right)^{n+1} \right)$$
(84)

^[133] Kulicke, W.-M.; Aussagemöglichkeiten rheologischer Messungen zur Kettenbeweglichkeit von Makromolekülen. *Makromolekulare Chemie*, **180** (1979), 543-549.

^[134] Ferry, J. D., Landel, R. F. & Williams, M. L.; Extensions of the Rouse theory of viscoelastic properties to undiluted linear polymers. *Journal of Applied Physics*, **26** (1955), 359-362.

^[135] Bouldin, M., Kulicke, W. M. & Kehler, H.; Prediction of the Non-Newtonian Viscosity and Shear Stability of Polymer-Solutions. *Colloid and Polymer Science*, **266** (1988), 793-805.

Durch die Auftragung von $\lambda_0 \cdot c^{1+\frac{1}{a}}$ gegen die Werte von $c \cdot [\eta]$ wird eine mastercurve erhalten, die aber häufig nur den dritten Term von Gleichung 84 darstellen kann, da der pseudoplastische Bereich für niedrige Polymereinwaagen meist nicht zugänglich ist. Die Bestimmung der Konstante K_{λ} der λ_0 - $[\eta]$ -c-Beziehung kann jedoch auch durch lineare Regression des dritten Terms erhalten werden, da der Exponent der $[\eta]$ -M-Beziehung *a*, die HUGGINS-Konstante $k_{\rm H}$, die Konstante $B_{\rm n}$ sowie der Exponent *n* aus der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Ruhescherviskosität bekannt sind.

Der zweite Parameter zur Beschreibung der Fließkurve stellt die Steigung *n* der Fließkurve im nicht-NEWTON'schen Fließbereich dar. Für konzentrierte Polymerlösungen und Schmelzen wird in einer doppelt-logarithmischen Darstellung eine Steigung in der Größenordnung von - 0,8 gefunden. Dieser Wert steht mit den Berechnungen von GRAESSLEY im Einklang, der mit Hilfe des Entanglement-Konzepts einen Wert von - 0,818 berechnete^[136].

Im Gegensatz dazu sind die Fließkurven von mäßig konzentrierten Polymerlösungen im allgemeinen deutlich flacher und nehmen erst bei hohen Werten von $c \cdot [\eta]$ den theoretischen Grenzwert von – 0,818 an. Diese Abhängigkeit der Fließkurvensteigung vom Überlappungsparameter kann mit Hilfe einer Exponentialfunktion beschrieben werden, deren mathematische Form in Gleichung 85 wiedergeben ist^[137].

$$n = -0.818 + k_{n1} \cdot 10^{k_{n2} \cdot c[\eta]} \tag{85}$$

Die Konstanten k_{n1} und k_{n2} der *n*-*c*-[η]-Beziehung lassen sich mit Hilfe der folgenden Gleichung durch lineare Regression bestimmen:

$$\log(n+0.818) = \log k_{n1} + k_{n2} \cdot c \cdot [\eta]$$
(86)

Wenn die Ruhescherviskosität η_0 , die kritische Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$ bzw. die längste Relaxationszeit λ_0 und die Fließkurvensteigung *n* durch die Aufstellung der entsprechenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen berechnet wurden, so ist eine normierte Darstellung der Fließkurve über die reduzierten Variablen $\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)^{-0.818/n}$ und $\dot{\gamma} \cdot \lambda_0$ möglich. Diese Normierung

^[136] Graessley, W. W.; Entanglement concept in polymer rheology. *Advances in Polymer Science*, **16** (1974), 179-226.

^[137] Kulicke, W.-M., Kniewske, R., Muller, R. J., Prescher, M. & Kehler, H.; Shear and degradation of polymer-solutions. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **142** (1986), 29-49.

führt für den Bereich des rein NEWTON'schen bzw. rein pseudoplastischen Fließens zu guten Ergebnissen, während im Übergangsbereich nahe der reduzierten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} \cdot \lambda_0$ von 1 die Kurven voneinander abweichen, da die Breite des Übergangs variiert.

Um diesen Übergangsbereich in die Normierungen einzubinden, kann das modifizierte CARREAU-Modell herangezogen werden, das neben den kritischen Parametern der Ruhescherviskosität, der längsten Relaxationszeit und der Steigung der Fließkurve im pseudoplastischen Bereich auch einen Übergangsparameter b enthält^{[138][139]}.

$$\eta = \eta_0 \cdot \left[1 + \left(\dot{\gamma} \cdot \lambda_0 \right)^b \right]^n_b \tag{87}$$

Dieser Parameter *b* beschreibt die Breite des Übergangs zwischen dem NEWTON'schen und dem pseudoplastischen Fließbereich und wird dabei durch die Polydispersität der untersuchten Polymere bestimmt. So konnte GAHLEITNER durch Untersuchungen an Polyethlylen- und Polypropylenschmelzen zeigen, daß dieser Übergangsbereich um so größer ist, je breiter die Molmassenverteilung der Makromoleküle ist^[140].

^[138] Yasuda, K., Armstrong, R. C. & Cohen, R. E.; Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes. *Rheologica Acta*, **20** (1981), 163-178.

^[139] Gahleitner, M. & Sobczak, R.; Bedeutung der Nullviskositätsbestimmung für das Modellieren von Fliesskurven. *Kunststoffe*, **79** (1989), 1213-1216.

^[140] Gahleitner, M., Bihlmayer, G. & Sobczak, R.; Modifiziertes Carreau-Modell. *Kunststoffe*, **81** (1991), 651-654.

5 Strukturanalyse der Hydrokolloide

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Hydrokolloide sind keine Reinstoffe, sondern es handelt sich bei ihnen vielmehr um Konglomerate aus makromolekularen und niedermolekularen Verbindungen. Aufgrund der Tatsache, daß das visko-elastische Eigenschaftsprofil von Hydrokolloidlösungen stark durch den Anteil an niedermolekularen Begleitstoffen beeinflußt wird, ist eine Analyse der chemischen Zusammensetzung der Polymere eine wichtige Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Beschreibung und Vorausberechnung ihrer rheologischen Charakteristika.

Aufgrund der verschiedenen Herstellungs- bzw. Extraktionsprozesse beinhalten die Biopolymere unterschiedliche Mengen an Fremdelektrolyten. Vor der Analyse dieser niedermolekularen Salze muß die makromolekulare Struktur der Polysaccharide durch oxidative Methoden zerstört werden, so daß die viskositätssteigernden Eigenschaften ihren störenden Einfluß verlieren. Für die Bestimmung der Kationen wurden die Proben daher in einer Salpetersäure (HNO₃) / Perchlorsäure (HClO₄) Lösung aufgenommen und die Kationen mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie quantifiziert, während für die Bestimmung der Anionen die SCHÖNINGER-Methode angewendet wurde. Bei diesem Verfahren wurden die Polysaccharide in einem sauerstoffgefluteten Kolben an einem Platindrahtnetz verbrannt und die entstehenden Verbrennungsgase in perhydrolhaltiger, schwach alkalischer Lösung absorbiert. Die in der Absorptionsvorlage befindlichen Anionen konnten mit Hilfe der Ionenchromatographie sowohl qualitativ als auch quantitativ analysiert werden^[141].

Darüber hinaus wurde der Wassergehalt der Polysaccharide (Trockengehalt) bei einer Temperatur von 105 °C bestimmt, bis Gewichtskonstanz eintrat. In Tabelle 5 sind diese Trockengehalte der Methylcellulosen, sowie die prozentualen Anteile der Kationen (Natrium & Kalium) und des Anions (Chlorid) zusammengefaßt. Diese Daten zeigen, daß alle untersuchten nicht-ionischen Celluloseether nur eine geringe Salzfracht besitzen. Durch die Wahl einer 0,1 M Natriumnitrat-Lösung als Lösungsmittel ist es möglich den Fremdeletrolytengehalt für die weiteren Untersuchungen über zu kompensieren.

^[141] Ehrenberger, F. & Gorbach, S.; Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse. (1973) Verlag Chemie, Weinheim.

	Na ⁺ [%]	K ⁺ [%]	C1 ⁻ [%]	Trockengehalt [%]
MC1	0,1	< 0,1	0,2	93,4
MC2	0,1	< 0,1	0,2	96,8
MC3	0,2	< 0,1	0,3	98,5
MC4	0,1	< 0,1	0,2	96,1
MC5	0,1	< 0,1	0,2	96,7
MC6	0,2	< 0,1	0,2	96,0

Tabelle 5:Zusammenstellung der niedermolekularen Begleitstoffe der verwendeten
Methylcellulosen.

Die in Tabelle 6 angegebenen prozentualen Anteile der niedermolekularen Begleitstoffe des anionischen κ -Carrageenans zeigen deutlich höhere ionische Anteile. Insbesondere die erhöhten Werte der Kationen können dabei durch die Ladungskompensation der anionischen Sulfatgruppen dieses Biopolymers erklärt werden. Darüber hinaus ist der hohe Gehalt an Kaliumionen auf die Extraktionsmethode zurückzuführen, die bei der Gewinnung des κ -Carrageenans aus dem komplexen Gemisch der Carrageenane Anwendung findet. Bei diesem sogenannten Kaliumchlorid-Prozeß werden den aus Rotalgen extrahierten Carrageenan-Lösungen bei erhöhter Temperatur Kaliumsalze hinzu gegeben, wodurch das κ -Carrageenan beim Abkühlen zur Gelbildung befähigt wird und von den restlichen Carrageenan-Modifikationen abgetrennt werden kann (vgl. Kapitel 2.2 "Carrageenan").Der unterschiedliche prozentuale Anteil der Kaliumionen in den verwendeten κ -Carrageenanen ist in der unterschiedlichen Herkunft und den damit verbundenen unterschiedlichen Aufarbeitungsvarianten dieser Biopolymere begründet.

Für die weiteren Untersuchungen wurde eine 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung als Lösungsmittel gewählt, wodurch eine Überkompensation der ionischen Begleitstoffe erreicht und somit eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sichergestellt wurde.

	Na ⁺ [%]	K ⁺ [%]	Cl - [%]	Trockengehalt [%]
kappa1	2,4	9,5	3,8	95,5
kappa2	1,0	9,0	3,5	93,7
kappa3	1,0	11,9	5,2	94,1
kappa4	2,2	5,8	0,6	96,3
kappa5	0,5	12,4	3,9	92,8
kappa6	0,5	11,1	3,7	96,2
kappa7	1,0	5,3	1,4	94,8
kappa8	0,5	7,6	0,1	95,6

Tabelle 6:Zusammenstellung der niedermolekularen Begleitstoffe der verwendeten
к-Carrageenan Proben.

5.1 NMR-spektrokopische Strukturbestimmung der Methylcellulosen

Zur Bestimmung der chemischen Mikrostruktur der Methylcellulose-Proben wurde die NMR-Spektroskopie herangezogen, die sich in den letzten Jahrzehnten zu einer der wichtigsten physikalischen Methoden der Strukturaufklärung von Molekülen etabliert hat. Aufgrund der verdickenden Eigenschaften der Methylcellulose, kommt es bei der Aufnahme der Spektren jedoch zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis und zu einer Linienverbreiterung, die aus den verringerten Molekülmobilitäten und den verkürzten Spin-Spin-Relaxationszeiten resultiert. Aus diesem Grund wurden die Celluloseether vor der Spektrenaufnahme durch Ultraschalldegradationstechniken in ihrer Molmasse reduziert, wodurch die Viskositätsergiebigkeit verringert und die Auflösung der Spektren verbessert werden konnte. Die chemische Struktur der Polymere wird durch diese Art der Degradation dagegen nicht beeinflußt (vgl. Kapitel 3.2 "Ultraschalldegradation").

Aufgrund der Tatsache, daß die Lösungschrakteristika der Methylcellulose stark von ihrer chemischer Struktur abhängen, kommt der chemischen Strukturaufklärung dieser Polysaccharide eine besondere Bedeutung zu. So ist die Cellulose, die das Rohmaterial der

Methylcellulose darstellt, zwar hydrophil; doch enthalten die Cellulosefasern kristalline Bereiche, die durch intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Wenn ein Teil der Hydroxylgruppen der Cellulose durch Methoxygruppen substituiert werden, brechen Teile der Wasserstoffbrückenbindungen auf und die Methylcellulosen werden wasserlöslich. Diese Modifikation wird durch den durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) beschrieben, dessen Zahlenwert großen Einfluß auf die Löslichkeit dieser Celluloseether besitzt. So bleiben die Methylcellulosen bei niedrigem DS aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen des Celluloserohmaterials wasserunlöslich, während Methylcellulosen mit hohem durchschnittlichen Substitutionsgrad durch ihre hydrophoben Eigenschaften ebenfalls wasserunlöslich sind^[142]. Darüber hinaus sind einheitlich substituierte Methylcellulosen, die durch homogene Syntheseverfahren hergestellt werden, bereits ab eines geringeren Wertes des DS wasserlöslich als kommerzielle Methylcellulosen, die unter heterogenen Bedingungen aus in situ aktivierter Cellulose synthetisiert wurden (vgl. Kapitel 2.1 "Methylcellulose")^[143].

Um die chemischen Strukturmerkmale der verwendeten Methylcellulose aufzuklären, ist in Abbildung 31 das ¹³C-NMR-Spektrum dieses Celluloseethers, daß auf den Standard Trimethylsilylpropionsäure-Natriumsalz (TMSP) bezogen wurde, dargestellt. In diesem Spektrum, das in D₂O bei 25 °C mit Hilfe der IGATED Meßtechnik aufgenommen wurde, sind die Resonanzsignale der ¹³C-Atome in Abhängigkeit ihrer chemischen Verschiebung δ dargestellt. Aus Gründen der besseren Übersicht ist dabei nur der Bereich zwischen 55 und 110 ppm dargestellt, da ansonsten keine Resonanzsignale zu detektieren waren. Die Zuordnung der Resonanzsignale wurde entsprechend den Daten, die von IBBETT für Methylcellulose in Dimethylsulfoxid (DMSO) veröffentlicht wurden, vorgenommen^[144].

Die Kohlenstoffatome, die das entsprechende Resonanzsignal hervorrufen, wurden in Abbildung 31 durch Ziffern gekennzeichnet, die ihre Position in der Anhydroglucoseeinheit (AGU) wiedergeben. Die zusätzlichen Indizes "S" kennzeichnen die Orte, an denen die

^[142] Kobayashi, K., Huang, C.-i. & Lodge, T. P.; Thermo-reversible gelation of aqueous methyl cellulose solutions. *Macromolecules*, **32** (1999), 7070-7077.

^[143] Desbrieres, J., Hirrien, M. & Rinaudo, M.; A calorimetric study of methyl cellulose gelation. *Carbohydrate Polymers*, **37** (1998), 145-152.

^[144] Ibbett, R. N., Philp, K. & Price, D. M.; ¹³C NMR studies of the thermal behavior of aqueous solutions of cellulose ethers. *Polymer*, **33** (1992), 4087-4094.

Hydroxylgruppe der AGU durch Methoxygruppen substituiert wurde. Aus vorangegangen Untersuchungen an Celluloseethern ist bekannt, daß derartige Substitutionen eine Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale von 8 bis 11 ppm verursachen^[145], wie auch in diesem Spektrum beim Vergleich der Resonanzen ($C_2 - C_{28}$, $C_3 - C_{38}$ & $C_6 - C_{68}$) zu sehen ist.



Abbildung 31: ¹³C-NMR-Spektrum (IGATED) von ultraschallabgebauter Methylcellulose in D₂O bei 25 °C, das auf den Standard Trimethylsilylpropionsäure-Natriumsalz (TMSP) bezogen wurde.

Die im Bereich hohen Feldes zu beobachtenden, intensiven Resonanzsignale der Methoxygruppen, die das Signal des unsubstituierten C₆-Atoms überlagern, sind auf die hohe Beweglichkeit der Methylgruppen innerhalb des Moleküls zurückzuführen. Die Methylenkohlenstoffatome der Anhydroglucoseeinheit besitzen hingegen eine relativ geringe Mobilität, wodurch sich unterschiedliche Relaxationszeiten ergeben. Hierdurch kann die unterschiedliche Stärke und Breite der Resonanzsignale der ¹³C-Atome in der Anhydroglucoseeinheit erklärt werden^[145].

^[145] Kimura, K., Shigemura, T., Kubo, M. & Maru, Y.; ¹³C NMR study of O-(2hydroxypropyl)cellulose. *Makromolekulare Chemie*, **186** (1985), 61-70.

In Tabelle 7 sind die chemische Verschiebungen der Resonanzsignale von Methylcellulose in D_2O nochmals einzeln zusammengestellt. Diese Werte liegen um durchschnittlich 5 ppm tieffeldverschoben zu den Resonanzen, die von IBBETT für Methylcellulose in Dimethylsulfoxid publiziert wurden^[144].

Tabelle 7: 13 C-Resonanzen der chemische Verschiebung δ von Methylcellulose in D20
bei 25 °C. Die Signale wurden auf den Standard Trimethylsilyl-
propionsäure-Natriumsalz (TMSP) bezogen.

	C ₁	C ₂ ; C ₃ ; C ₅	C ₄	C ₆	C ₂ (s); C ₃ (s)	C ₆ (s)	O-CH ₃ (2)	O-CH ₃ (3)	O-CH ₃ (6)
δ [ppm]	105,1	79,3 - 75,2	81,3	62,0	86	72,8	61,3	62,0	63,4

Durchschnittlicher Substitutionsgrad (DS) und partielle Substitutionsgradverteilung

Wie bereits beschrieben, gibt der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) die durchschnittliche Anzahl der substitutierten Hydroxylgruppen in einer Anhydroglucoseeinheit wieder. Native Cellulose besitzt demnach einen DS von Null, während ein vollständig substitutiertes Polymer durch einen DS von drei gekennzeichnet ist.

In der Routineanalytik kommen zur Bestimmung des durchschnittlichen Substitutionsgrads hauptsächlich titrimetrische^[146] und gravimetrische^[147] Methoden zum Einsatz. Zur Charakterisierung der molekularen Struktur liefern diese Methoden jedoch nur einen geringen Beitrag, da durch sie lediglich die Anzahl der im Polymer vorhandenen substituierten Hydroxylgruppen bestimmt werden, nicht aber deren Verteilung über die Polymerkette.

Weiterführende Charakterisierungsmerkmale sind mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zugänglich, die neben der Ermittlung des durchschnittlichen Substitutionsgrades auch die Bestimmung der Verteilung der Substituenten auf die drei möglichen Positionen in der Anhydroglucoseeinheit durch die Integration der entsprechenden Signale ermöglicht. Da die Intensität der Signale neben der Häufigkeit des entsprechenden Kohlenstoffisotops auch von

^[146] Eyler, R. W., Klug, E. D. & Diephius, F.; Determination of the degree of substitution of sodium carboxymethyl-cellulose. *Analytical Chemistry*, **19** (1947), 24-27.

^[147] Francis, C. V.; Sodium carboxymethyl-cellulose (CMC). Determination of the degree of substitution and active agent. *Analytical Chemistry*, **25** (1953), 941-943.

den entsprechenden Relaxationszeiten und dem nuclear-OVERHAUSER-Effekt (NOE) abhängen, wurden die Spektren mit Hilfe der inverse-gated-decupling Meßmethode (IGATED) aufgenommen, die eine quantitative Auswertung der Spektren auch ohne die Kenntnis der NOE-Werte ermöglicht (vgl. Kapitel 3.1 "NMR-Spektroskopie").

Eine vollständige Bestimmung des Substitutionsmusters der Methylcellulosen war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich, da die Signale für die Positionen C₂ und C₃ nie getrennt voneinander detektiert werden konnten, sondern sich stets überlagerten (vgl. Abbildung 31). Aus diesem Grund konnte nur der partielle Substitutionsgrad der Position C₆ (*x*₆) sowie der durchschnittliche partielle Substitutionsgrad der Positionen C₂ und C₃ (\bar{x}_{2+3}) berechnet werden. Zur Berechnung dieser Größen wurden die Resonanzsignale der substituierten Positionen C₆s (δ = 72,8 ppm) bzw. C₂s / C₃s (δ = 86 ppm) herangezogen und ihre durch Integration bestimmten Flächen der Resonanzen *A* im Verhältnis zum anomeren unsubstituierten C₁-Atom (δ = 105,1 ppm) bestimmt.

$$x_{6} = \frac{A(C_{6S})}{A(C_{1})}$$
(88)

$$\overline{x}_{2+3} = \frac{1}{2} \cdot \frac{A(C_{2S} + C_{3S})}{A(C_1)}$$
(89)

Aus der Summe dieser Werte wurde der durchschnittliche Substitutionsgrad der Anhydroglucoseeinheit (DS) berechnet.

$$DS = 2 \cdot \bar{x}_{2+3} + x_6 \tag{90}$$

Abbildung 32 zeigt eine Übersicht der ¹³C-NMR-Spektren der sechs ultraschallabgebauten Methylcellulosen in D₂O bei 25 °C, die für diese Berechnung herangezogen wurden.



Abbildung 32: ¹³C-NMR-Spektren (IGATED) der 6 ultraschallabgebauten Methylcellulosen in D₂O bei 25 °C, bezogen auf den Standard Trimethylsilylpropionsäure-Natriumsalz (TMSP).

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Wie den Daten zu entnehmen ist, sind alle untersuchten Methylcellulosen relativ hoch substituiert. Der Vergleich der Werte der partiellen Substitutionsgrade x_6 und \bar{x}_{2+3} zeigt ähnliche Werte für alle sechs Proben, was darauf hindeutet, daß alle sechs Proben gleichmäßig substituiert vorliegen.

	x ₆	\overline{x}_{2+3}	DS
MC1	0,61	0,60	1,81
MC2	0,62	0,59	1,80
MC3	0,62	0,60	1,82
MC4	0,65	0,67	1,99
MC5	0,69	0,70	2,09
MC6	0,62	0,64	1,90

Tabelle 8:ZusammenstellungderpartiellenSubstitutionsgradeundderdurchschnittlichenSubstitutionsgradeder verwendetenMethylcellulosen.

Durch die Anwendung kinetischer Modelle war es in der Vergangenheit möglich, für Natrium-Carboxymethylcellulose die relativen Geschwindigkeitskonstanten k_i der Veretherungsreaktion an den drei Substitutionsorten der Anhydroglucoseeinheit mit den folgenden Werten zu bestimmen^[148]:

$$k_2: k_3: k_6 = 2, 6: 1: 1, 8 \tag{91}$$

Aufgrund der nicht zugänglichen partiellen Substitutionsgrade x_2 und x_3 war es jedoch nicht möglich, diese Abstufung der Reaktivität auf die Methylcellulosen zu übertragen und zu verifizieren.

5.2 NMR-spektroskopische Strukturbestimmung der Carrageenane

Carrageenane gehören zur Gruppe der ionischen Polysaccharide und bestehen aus Galactose-Bausteinen, die partiell sulfatisiert sind bzw. in Form von Anhydrogalactose-Resten vorliegen. Aufgrund dieser unterschiedlichen chemischen Funktionalität werden die Carrageenane in Kategorien unterteilt, deren wichtigste Vertreter (ι -, κ - & λ -Carrageenan) in Kapitel 2.2 vorgestellt wurden.

^[148] Baar, A., Kulicke, W. M., Szablikowski, K. & Kiesewetter, R.; Nuclear-Magnetic-Resonance spectroscopic characterization of carboxymethylcellulose. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **195** (1994), 1483-1492.

Da sich das visko-elastische Eigenschaftsprofil dieser drei Vertreter stark voneinander unterscheidet, wurde die chemische Struktur der zur Verfügung stehenden Proben mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Methoden analysiert, wodurch mögliche Begleitstoffe dieser Naturstoffe identifiziert und quantifiziert werden sollten.

Die ¹³C-NMR Spektren von ultraschallabgebauten κ - und ı-Carrageenan in D₂O, die auf den Standard Trimethylsilylpropionsäure-Natriumsalz (TMSP) bezogen wurden, sind in Abbildung 33 dargestellt.



Die Gelbildungstendenz dieser Polysaccharide führt bei Raumtemperatur zu einer verringerten Mobilität der Kettensegmente, was zu einer Verbreiterung und Überlagerung der

Resonanzlinien führt. Aus diesem Grund wurden diese Spektren bei 80 °C aufgenommen. Aus Gründen der besseren Übersicht wurde in dieser Abbildung nur der Bereich der chemischen Verschiebung δ von 60 bis 85 und von 85 bis 105 ppm dargestellt. Der Bereich von 85 bis 95 ppm wurde ausgeblendet, da dort keine Resonanzsignale zu detektieren waren.

In beiden Spektren wurden 12 Signale detektiert, die den 12 Kohlenstoffatomen der dimeren Wiederholungseinheiten entsprechen. Die Zuordnung der Signale erfolgte entsprechend den von ROCHAS publizierten Daten, die für ihre Einteilung die Modellsubstanzen Methyl- β -D-galactopyranosid und Methyl-3,6-anhydro- α -D-galactopyranosid benutzten^[149]. Die Kohlenstoffatome wurden den entsprechenden Resonanzsignalen zugeordnet und durch Ziffern gekennzeichnet, die ihre Position im β -D-Galactose-4-sulfat-Baustein (G) bzw. 3,6-Anhydro- α -D-Galactose-Baustein (AG) beschreiben.

Der Einfluß einer zusätzlichen Sulfatgruppe auf die chemische Verschiebung der Resonanzsignale wurde durch den Vergleich beider ¹³C-NMR-Spektren möglich. So zeichnet sich das ι -Carrageenan durch die Präsenz einer zusätzlichen Sulfatgruppe in der C₂ Position des α -D-3,6-Anhydrogalactose-Bausteins (AG) bei sonst identischer Struktur zum κ -Carrageenan aus. Die Gegenwart dieser zusätzlichen Sulfatgruppe resultiert in einer Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals C₂(AG) um $\Delta\delta \approx + 5$ ppm, was als α -Effekt bezeichnet wird und in einer moderaten Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale der benachbarten Kohlenstoffatome [C₁(AG) $\Delta\delta \approx - 3$ ppm; C₃(AG) $\Delta\delta \approx - 1$ ppm und C₄(AG) $\Delta\delta \approx - 1,3$ ppm], was als β -Effekt bezeichnet wird.

Darüber hinaus besitzt das ι -Spektrum eine charakteristische Resonanz im Bereich von 74,5 ppm, die dem C₄-Atom des β -D-Galactose-4-sulfat zugeordnet werden konnte. Eine solche Resonanz konnte in keinem anderen Galactose-Derivat nachgewiesen werden, das aus Rotalgen extrahiert wurde und kein ι -Carrageenan enthielt. Die charakteristische Hochfeld-verschiebung dieses Resonanzsignals [$\Delta \delta$ = - 2 ppm] wurde von TURQUOIS durch spezifische Wechselwirkungen zwischen zwei räumlich benachbarten Sulftatgruppen erklärt, die zu unterschiedlichen Monomereineiten gehören^[150].

^[149] Rochas, C. & Rinaudo, M.; Structural and conformational investigation of carrageenans. *Biopolymers*, **19** (1980), 2165 - 2175.

^[150] Turquois, T., Acquistapace, S., Arce Vera, F. & Welti, D. H.; Composition of carrageenan blends inferred from ¹³C-NMR and infared spectroscopic analysis. *Carbohydrate Polymers*, **31** (1996), 269 - 278.

In Tabelle 7 sind die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale von κ - und t-Carrageenan in D₂O nochmals tabellarisch zusammengestellt. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten, die aus der Literatur bekannt sind.

Tabelle 9:	¹³ C-Resonanzen der chemischen Verschiebung δ von κ - und ι -Carragee-
	nan in D_20 bei 80 °C. Die Singale wurden auf den Standard Trimethylsilyl-
	propionsäure-Natriumsalz (TMSP) bezogen.

_		C_1	C ₂	C ₃	C_4	C ₅	C ₆
к-Carrageenan	β-D-Galactose-4- sulfat	104,9	72,1	81,3	76,5	77,2	63,8
	3,6-Anhydro-α-D- galactose	97,6	72,3	81,6	80,7	79,2	71,9
ι-Carrageenan	β-D-Galactose-4- sulfat	104,6	71,8	80,2	74,6	77,3	63,8
	3,6-Anhydro-α-D- galactose-2-sulfat	94,5	77,3	80,7	79,3	79,3	71,8

Abbildung 34 zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum von λ -Carrageenan in D₂O bei 80 °C. Diese dritte bedeutende Carrageenan-Modifikation ist aus monosulfatisierten β -D-Galactose-2-sulfat (MS) und disulfatisiertem α -D-Galactose-2,6-disulfat (DS) aufgebaut. Die Analyse dieses Spektrums zeigt sehr breite Resonanzsignale, die auf Wechselwirkungen mit anderen Begleitkomponenten zurückzuführen sind. Durch den Vergleich, der in Tabelle 9 aufgeführten Resonanzsignale von κ - und ι -Carrageenan, war es möglich, die Begleitstoffe anhand der charakteristischen chemischen Verschiebungen des C₁-Atoms des 3,6-Anhydro- α -D-galactose-2-sulfat-Bausteins (AG) bei 95 ppm und der des C₄-Atoms des β -D-Galactose-4-sulfats (G) bei 75 ppm als ι -Carrageenan zu identifizieren. Da die weiteren Resonanzsignale auf die chemische Struktur des λ -Carrageenans nicht möglich.



Abbildung 34: ¹³C-NMR-Spektrum (IGATED) eines ultraschallabgebauten λ -Carrageenans in D₂O bei 80 °C, bezogen auf den Standard Trimethylsilylpropionsäure-Natriumsalz (TMSP).

Für die Untersuchungen des visko-elastischen Eigenschaftsprofils der zur Verfügung stehenden κ -Carrageenane muß zunächst sichergestellt sein, daß diese Naturstoffe in ihren chemischen Strukturmerkmalen nicht differieren, so daß eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet ist. Für diese Analyse wurden die acht κ -Carrageenan Proben mit Hilfe der Ultraschalldegradation in ihrer Molmasse reduziert und NMR-spektroskopisch untersucht. Durch den Vergleich der resultierenden Spektren mit denen der reinen Einzelkomponenten (Abbildung 33) war es möglich, Aussagen über die Reinheit dieser Polysaccharide zu gewinnen, die im folgenden beschrieben werden sollen.

Abbildung 35 zeigt vier ¹³C-NMR-Spektren der κ -Carrageenan-Proben, in denen eindeutig die 12 Resonanzsignale zu detektieren waren, die der β -D-Galactose-4-sulfat-Einheit bzw. der 3,6-Anhydro- α -D-galactose-Einheit des κ -Carrageenans entsprechen.


Abbildung 35: ¹³C-NMR-Spektren (IGATED) der ultraschallabgebauten κ-Carrageenane in D₂O bei 80 °C, bezogen auf den Standard Trimethylsilylpropionsäure-Natriumsalz (TMSP).

Die charakteristischen Signale, die beispielsweise das ι -Carrageenan auszeichnen, konnten in diesen Spektren ausschließlich für die kappa4 Probe detektiert werden, während die kappa1, kappa2 und kappa3 Probe als reine κ -Carrageenane identifiziert wurden. Aus der Integration des C₁(AG)-Signals bei 97,6 ppm ^[κ] bzw. bei 94,5 ppm ^[ι] wurde ein κ - / ι -Verhältnis der kappa4 Probe von 85 % zu 15 % bestimmt

Die Analyse der ¹³C-NMR-Spektren der verbleibenden Proben zeigte deutlich höhere Anteile an makromolekularen Begleitstoffen, als dies bei den zuvor gezeigten Spektren der Fall war. Exemplarisch soll dieses durch das ¹³C-NMR Spektrum der kappa6 Probe, welches in Abbildung 36 dargestellt ist, illustriert werden.



Abbildung 36: ¹³C-NMR-Spektrum (IGATED) der ultraschallabgebauten к-Carrageenan Probe kappa6 in D₂O bei 80 °C, bezogen auf den Standard Trimethylsilylpropionsäure-Natriumsalz (TMSP).

In diesem Spektrum konnten sämtliche 24 Kohlenstoffatome der beiden Monomereinheiten identifiziert und zugeordnet werden, was mit Hilfe einer Klammerschreibweise [κ bzw. ι] erfolgte. Auffällig an diesem Spektrum war zudem die Hochfeldverschiebung des C₁(AG) [ι] Kerns um $\Delta \delta = -1$ ppm. Dieses ist durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen diesem Atomkern und Kernen anderer Monomereinheiten zu erklären. Das κ - / ι -Verhältnis dieser kappa6 Probe wurde aus den Integralen der C₁(AG) Resonanzen zu 50 / 50 bestimmt.

Eine Übersicht über das κ - / ι -Verhältnis aller untersuchten κ -Carrageeenane ist in Tabelle 10 zusammengestellt. Wie diesen Zahlen zu entnehmen ist, differieren die Reinheiten der Proben stark, was durch die Anwendung von unterschiedlichen Trennungsverfahren und Reinigungsschritten bei der Extraktion zu erklären ist.

	Verhältnis	
	kappa	iota
kappa1	100 %	-
kappa2	100 %	-
kappa3	100 %	-
kappa4	85 %	15 %
kappa5	72 %	28 %
kappa6	50 %	50 %
kappa7	44 %	56 %
kappa8	62 %	38 %

Tabelle 10: Zusammenstellung der kappa- zu iota Verhältnisse der untersuchten к-Carrageenane.

5.3 Charakterisierung der molekularen Dimensionen der Methylcellulosen

Die visko-elastischen Eigenschaften von Hydrokolloiden werden sowohl durch ihre chemischen Strukturen als auch durch ihre Gelknäuelvolumina bzw. ihre Molmasse beeinflußt. So existiert für viele Anwendungsgebiete ein Molmassenbereich, in dem ihre Eigenschaften optimal genutzt werden können. Der Bestimmung der molekularen Dimensionen kommt daher eine zentrale Bedeutung zu und ist für eine umfassende Charakterisierung des Eigenschaftsprofils unerläßlich.

Die Gelknäuelvolumina der Methylcellulosen, die der Volumenbeanspruchung des Einzelmoleküls entsprechen, wurden viskosimetrisch in Form des STAUDINGER-Indexes [η] ermittelt. Für diese viskosimetrischen Messungen wurde ein UBBELOHDE-Kapillarviskosimeter benutzt, welches die Viskositäten aufgrund des engen Kapillardurchmessers und der relativ kurzen Durchlaufzeiten der Lösungen bei Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma} > 800$ s⁻¹ ermittelte. Die geforderte Randbedingung, daß die bestimmten Viskosität liegen ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$), wurde durch stationäre Scherexperimente sichergestellt, so daß der STAUDINGER-Index [η] und die HUGGINS-Konstante $k_{\rm H}$ durch Extrapolation der Meßwerte auf die Konzentration $c \rightarrow 0$ aus dem Ordinatenabschnitt bzw. aus der Steigung der Geraden erhalten werden konnte. Diese Materialfunktionen, sowie die nach Gleichung 8 berechnet kritische Konzentration der Viskosimetrie $c_{[\eta]}^*$, sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

	[η] [cm ³ ·g ⁻¹]	k _H	$c^*_{[\eta]}$ [g·cm ⁻³]
MC1	1.017	0,23	2,46·10 ⁻³
MC2	825	0,30	3,03·10 ⁻³
MC3	737	0,41	3,39·10 ⁻³
MC4	516	0,28	4,84·10 ⁻³
MC5	489	0,11	5,11·10 ⁻³
MC6	224	0,54	1,12.10-2

Tabelle 11:ZusammenstellungderviskosimetrischenDatenderverwendetenMethylcellulosen.

Die Viskosimetrie liefert zwar Informationen über die Aufweitung und den Volumenbedarf der Makromoleküle, die zur Beschreibung der Lösungscharakteristika von Polymeren herangezogen werden können. Allerdings ist diese Methode nicht in der Lage, die absolute Molmasse der Makromoleküle direkt zu bestimmen, da es sich bei ihr um eine relative Methode handelt. Darüber hinaus zeichnen sich Polymere nicht durch eine einheitliche Molmasse aus, sondern besitzen in der Regel eine Molmassenverteilung. Über die Breite dieser Verteilung können mit Hilfe der Viskosimetrie ebenfalls keine Daten erhalten werden, da diese Methode ausschließlich einen Mittelwert liefert, der keine Aussage über die Breite der Verteilung zuläßt.

Um diese ausstehenden Probencharakteristika zu analysieren, hat sich in den letzten Jahren eine Kombination aus Größenausschlußchromatographie (SEC), Vielwinkellaserlichtstreuung (MALLS) und Konzentrationsdetektor (DRI) bewährt (vgl. Kapitel 3.5.3 "Absolute Bestimmung der Molmassenverteilung"). Die mit diesen Verfahren ermittelten Ergebnisse sollen im folgenden näher beschrieben werden.

Abbildung 37 stellt die Elutionsdiagramme der Methylcellulosen MC2, MC4 und MC6 dar. Für jede der drei Proben ist in dem Diagramm das 90°-Streulichtsignal und das Konzentrationssignal mit dem differentiellen Verlauf der Molmassenverteilung hinterlegt



Abbildung 37: Molmasse und Konzentration als Funktion der Elutionsvolumina der Methylcellulosen MC2, MC4 & MC6.

Aufgrund des Trennprinzips der SEC werden die Moleküle zuerst eluiert, die sich durch hohe Molmassen auszeichnen. In diesem Bereich der Elutionsvolumina steigen die Werte des Lichtstreusignals steil an, wohingegen das Konzentrationssignal eine deutlich geringere Steigung besitzt. Diese Unterschiede ergeben sich aus den beiden unterschiedlichen Detektoren. So liefern große Moleküle auch bei geringen Konzentrationen eine starke Streulichtintensität, während für eine große Anzahl kleiner Teilchen ein starkes Konzentrationssignal, doch nur eine geringes Streulichtsignal, meßbar ist.

Die Lage der Maxima der Streulicht- und Konzentrationssignale zeigen eine Abnahme der Molmassen in der Reihenfolge MC2, MC4, MC6, was die viskosimetrischen Daten dieser drei Proben bestätigt. Der Vergleich der Streulichtsignale zeigt zudem eine zunehmend stärker ausgeprägte hochmolekulare Schulter. Während das Streulichtsignal der Probe MC2 einen monomodalen Charakter besitzt, werden die Signale der Proben MC4 und MC6 zunehmend bimodal. Die Konzentrationssignale zeigen in dem Bereich kleiner Elutionsvolumina hingegen nur geringere Intensitäten, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die hochmolekularen Anteile die in der Flanke des Lichtstreusignals der Proben MC4 und MC6 zu detektieren waren, nur wenig zur Charakteristik der Proben beitragen.



Abbildung 38: Differentielle Molmassenverteilung der Methylcellulosen MC2, MC4 & MC6.

Die aus diesen Daten berechneten differentiellen Molmassenverteilungen der drei Methylcellulosen sind in Abbildung 38 dargestellt. Die Maxima dieser Verteilung verschieben sich dabei in der Reihenfolge MC2, MC4, MC6 zu niedrigeren Werten. Darüber hinaus konnte für die niedermolekularen Proben (MC4 & MC6) die zunehmende Anwesenheit einer hochmolekularen Flanke detektiert werden, auf deren Bedeutung bereits in Abbildung 37 eingegangen wurde.

Auffällig ist zudem der sehr ähnliche Verlauf der Proben MC2 und MC4 im Bereich der niedermolekularen Anteile. So sind beide Verteilungen im Molmassenbereich von 10.000 bis 50.000 g·mol⁻¹ annähernd deckungsgleich, steigen dann jedoch unterschiedlich stark an und unterscheiden sich deutlich in der Lage ihrer Maxima.



Abbildung 39: Differentielle Molmassenverteilung der Methylcellulosen MC1, MC3 & MC5.

Die differentiellen Molmassenverteilungen der Methylcellulosen MC1, MC3 & MC5 sind in Abbildung 39 dargestellt. Diese drei Proben sind im Gegensatz zu den zuvor analysierten Methylcellulosen nicht durch das Auftreten von hochmolekularen Flanken gekennzeichnet. Alle drei besitzen monomodale Verteilungen.

Im Bereich der niedermolekularen Anteile wurde für die drei Methylcellulosen MC1, MC3 & MC5 relative breite Anstiege gefunden, die sich jedoch nicht in den Polydispersitäten $\frac{M_w}{M_n}$ zeigten, da hierfür die Zahlenwerte der zahlenmittleren und der gewichtsmittleren Molmasse herangezogen wurden. Diese Zahlenwerte charakterisieren die Verteilung jedoch erst nach dem Maximum der differentiellen Verteilung und beziehen die niedermolekularen Anteile nicht mit ein.

Eine Zusammenstellung der Daten, die aus den SEC/MALLS/DRI-Messungen erhalten wurden, ist in Tabelle 12 wiedergegeben. Diese Übersicht wurde durch die Berechnung der kritischen Konzentration der Lichtstreuung c_{LS}^* nach Gleichung 16 ergänzt.

	$M_{\rm n}$ [g·mol ⁻¹]	$M_{ m w}$ [g·mol ⁻¹]	M_z [g·mol ⁻¹]	M_{w}/M_{n}	<i>R</i> _G [nm]	c_{LS}^* [g·cm ⁻³]
MC1	161.800	351.800	548.100	2,17	77	3,05.10-4
MC2	136.200	261.300	425.200	1,92	57	5,46.10-4
MC3	125.600	249.900	390.000	1,99	62	4,22.10-4
MC4	76.200	183.200	343.000	2,40	48	6,69·10 ⁻⁴
MC5	75.800	163.600	269.600	2,16	47	6,13.10-4
MC6	27.100	65.300	169.000	2,41	34	6,52·10 ⁻⁴

Tabelle 12:Zusammenstellung der SEC/MALLS/DRI-Ergebnisse der verwendeten
Methylcellulosen.

Der Vergleich der kritischen Konzentrationen der Viskosimetrie $c_{[\eta]}^*$, die in Tabelle 11 aufgelistet wurden, mit den Werten der kritischen Konzentration der Lichtstreuung c_{LS}^* zeigt deutliche Unterschiede zwischen diesen beiden Werten. So liegen die Abweichungen der Methylcellulosen MC1, MC3, MC4 & MC5 in der Größenordnung von acht, während für die hochmolekulare Proben MC2 eine Differenz von 5,5 berechnet wurde. Für die niedermolekulare Probe MC6 wurde hingegen ein deutlich höherer Abweichungsfaktor in der Größenordnung von 17 festgestellt.

Allgemein sind diese Diskrepanzen auf die Tatsache zurückzuführen, daß es sich bei den viskosimetrischen Größen um modellbehaftete Daten handelt, während für die Berechnung der kritischen Konzentration der Lichtstreuung die absoluten Größen des Gyrationsradius $R_{\rm G}$ und der gewichtsmittleren Molmasse $M_{\rm w}$ benutzt wurden. Hierdurch sind jedoch nicht die detektierten Differenzen in den Werten von $c_{[\eta]}^*$ und c_{LS}^* unter den einzelnen Methylcellulosen zu erklären.

Um eine Erklärung für diese unterschiedlich großen Abweichungen zu erhalten, wurden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erstellt, die eine direkte Korrelation der Molmasse mit den Knäueldimensionen erlauben. Hierdurch sollte überprüft werden, ob sich die molekularen Strukturparameter der Methylcellulosen mit steigender Molmassen verändern, so daß sich diese durch molmassenabhängige Lösungsstrukturen auszeichnen.

Eine Möglichkeit der Korrelation zwischen den molekularen Strukturparameter und der Molmasse stellt die [η]-*M*-Beziehung (Gleichung 9) dar. Diese ermöglicht es, die viskosimetrisch bestimmten STAUDINGER-Indizes [η] mit den gewichtsmittleren Molmassen M_w zu verknüpfen. In der doppelt-logarithmischen Auftragung resultiert ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen, der durch Abbildung 40 illustriert wird.



Abbildung 40: Staudinger-Indizes $[\eta]$ der verwendeten Methylcellulosen in Abhängigkeit von der gewichtsmittleren Molmassen M_w zur Erstellung der $[\eta]$ -M-Beziehung.

Mit Hilfe der linearen Regression konnte aus der Steigung der Geraden der Exponent *a* und aus dem Ordinatenabschnitt die Konstante K_{η} bestimmt werden, so daß folgende $[\eta]$ -*M*-Beziehung für die Methylcellulosen in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C erhalten wurde.

$$[\eta] = 3.05 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.81} \tag{92}$$

Wie der STAUDINGER-Index [η] beschreibt auch der Gyrationsradius R_G die Konformation von Hydrokolloiden in Lösung. Dieser Radius, der mit Hilfe der Lichtstreuung bestimmt wird, ist definiert als die Wurzel des massengewichteten Quadrates aller Abstände r_i des Schwerpunktes eines Grundbausteins mit der Masse m_i zum Schwerpunkt des Makromoleküls und beschreibt somit die Ausdehnung des Knäuels in Lösung^[151]. Diese Größe kann ebenfalls mit der gewichtsmittleren Molmasse M_w in Relation gebracht werden, woraus die sogenannten R_G -M-Beziehungen resultieren. Diese stellen somit eine zweite Variante dar, die Lösungskonformation der Makromoleküle mit der Molmasse zu korrelieren.

^[151] Kulicke, W.-M. & Clasen, C.; Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes. (2003) Springer Verlag, Berlin.

$$R_G = K_{R_G} \cdot M_w^{\ \nu} \tag{93}$$



Abbildung 41: Gyrationsradien R_G der verwendeten Methylcellulosen in Abhängigkeit von der gewichtsmittleren Molmassen M_w zur Erstellung der R_G -M-Beziehung

Diese Form der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist in Abbildung 41 durch die Auftragung des Gyrationsradius R_G gegen die gewichtsmittlere Molmasse M_w der Methylcellulosen dargestellt. Aus dem gefundenen linearen Zusammenhang der beiden Größen kann wiederum mit Hilfe einer linearen Regressionsanalyse der Exponent v sowie die Konstante K_{R_G} berechnet werden, so daß folgende R_G -M-Beziehungen für die Methylcellulosen resultiert.

$$R_G = 5.17 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.57} \tag{94}$$

Beide Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zeigen in der doppelt logarithmischen Darstellung eine übereinstimmende Linearität in der Zunahme der Knäueldimensionen bei steigender Molmasse, so daß molmassenabhängige Veränderungen in der Lösungsstruktur als Grund für die unterschiedlich großen Abweichungen in den Werten der kritischen Konzentrationen auszuschließen sind. Vielmehr ist diese Differenz vermutlich durch die modellbehafteten Annahmen der Viskosimetrie zu erklären, die insbesondere bei der niedermolekularen Probe MC6 signifikant ins Gewicht fallen.

Mit Hilfe der FOX-FLORY-Theorie, die einen theoretischen Zusammenhang zwischen dem STAUDINGER-Index, dem Gyrationsradius und der Molmasse herstellt, ist es möglich den Exponenten a der $[\eta]$ -M-Beziehung mit dem Exponenten υ der R_G -M-Beziehungen in

Relation zu setzen^[152]. Wie bereits in Kapitel 3.4 "Viskosimetrie" beschrieben, ermöglicht dieser Exponent Aussagen über die Knäuelaufweitung der Polymere in Lösung.

$$a = 3 \cdot \upsilon - 1 \tag{95}$$

Der auf diese Weise berechnete Wert des Exponenten *a* von 0,71 liegt zwar unter dem experimentell bestimmten Wert des Aufweitungsparameters, zeigt aber dennoch, daß die Methylcellulosen in einer 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C eine leicht aufgeweitete Knäuelstruktur besitzen.

Der Vergleich dieser Exponenten mit dem, der in der Vergangenheit von UDA publiziert wurde (a = 0,63) zeigt, daß der aus den in diesen Kapitel vorgestellten Ergebnissen resultierende Wert des Aufweitungsparameters über dem Wert liegt, der von UDA veröffentlicht wurde^[153]. Da dieser Wert für eine Temperatur von 20 °C bestimmt wurde und sich die Methylcellulosen durch thermisch induzierte Gelierung beim Erhitzen auszeichnen, ist diese Diskrepanz möglicherweise bereits auf eine veränderte Lösungsstruktur der Methylcellulosen zurückzuführen.

5.4 Charakterisierung der molekularen Dimensionen der κ-Carrageenane

Der Bestimmung der molekularen Dimensionen der κ -Carrageenane komm,t wie bereits in Kapitel 5.3 für die Methylcellulose Proben beschrieben, eine zentrale Bedeutung zu, da nur durch ihre Bestimmung die Bedingung für eine umfassende Charakterisierung ihres viskoelastischen Eigenschaftsprofils möglich wird.

Für diese Charakterisierungen konnten ausschließlich die Methoden der Viskosimetrie genutzt werden, da die Anwendung der Größenausschlußchromatographie bei diesen Polysacchariden, die bei Raumtemperatur aggregieren, aufgrund der vorhandenen Dehnstömungsanteile im Strömungsprofil der Säulen irreversibel degradiert werden würden (vgl. Kapitel 3.5.2 "Größenausschlußchromatographie").

In Tabelle 13 sind die viskosimetrischen Daten der verwendeten κ-Carrageenane zusammengestellt. Diese Daten wurden wiederum durch die Verwendung von Konzentrationsreihen der jeweiligen Proben und die Anwendung eines UBBELOHDE-Kapillarviskosimeters gewonnen.

^[152] Flory, P. J. & Fox, T. G., Jr.; Treatment of intrinsic viscosities. *Journal of the American Chemical Society*, **73** (1951), 1904-1908.

^[153] Uda, K. & Meyerhoff, G.; Hydrodynamic properties of methyl cellulose in solution. *Makromolekulare Chemie*, **47** (1961), 168-184.

Die Größe des STAUDINGER-Indexes $[\eta]$ und der HUGGINS-Konstante $k_{\rm H}$ wurden durch Extrapolation der Konzentrationsreihen auf die Konzentration $c \rightarrow 0$ aus dem Ordinatenabschnitt bzw. aus der Steigung der Regressionsgerade erhalten. Vervollständigt wurde diese Tabelle durch die Bestimmung der kritischen Konzentration der Viskosimetrie $c_{[\eta]}^*$, die nach Gleichung 8 berechnet wurde.

E			
	$[\eta] \\ [cm^3 \cdot g^{-1}]$	k _H	$c^*_{[\eta]}$ [g·cm ⁻³]
kappa1	792	0,36	3,16·10 ⁻³
kappa2	753	0,34	3,32·10 ⁻³
kappa3	497	0,35	5,03.10-3
kappa4	616	0,42	4,06.10-3
kappa5	1129	0,36	2,21.10-3
kappa6	795	0,36	3,14.10-3
kappa7	875	0,31	2,86·10 ⁻³
kappa8	743	0,35	3,36·10 ⁻³

Tabelle 13:Zusammenstellung der viskosimetrischen Daten der verwendeten
к-Carrageenane.

6 Rheologische Charakterisierung der Methylcellulose

6.1 Charakterisierung des viskosen Eigenschaftsprofils

Für den anwendungstechnischen Einsatz der Methylcellulose, über den Tabelle 2 einen Überblick liefert, sind insbesondere die viskositätssteigernden Eigenschaften von großem Interesse. Wie Kapitel 4 "Molekulare Theorien der Visko-elastizität" zu entnehmen ist, sind diese verdickenden Eigenschaften neben der Konzentration und der Molmasse auch abhängig von der Lösungsstruktur der Makromoleküle, die im wesentlichen durch Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen und Polymer-Polymer-Wechselwirkungen bestimmt wird. Die Variation dieser Parameter und die daraus resultierenden Veränderungen im viskosen Eigenschaftsprofil der Methylcellulosen in wässrigen Medien sollen anhand von Fließkurven, die aus dem stationären Scherexperiment gewonnen wurden, diskutiert werden.

6.1.1 Einfluß der Konzentration

Die Konzentration stellt neben der Molmasse den wichtigsten technischen Einflußfaktor für die Einstellung optimaler Produkteigenschaften dar. Während die Molmasse jedoch durch das vorliegende Polymer vorgegeben ist, ist die Konzentration frei einstellbar und kann so zur Realisierung des geforderten Eigenschaftsprofils genutzt werden.

In Abbildung 42 ist dementsprechend die Konzentrationsabhängigkeit der Scherviskosität η für die hochmolekulare Methylcellulose MC1 ($M_w = 351.800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ dargestellt. Bei niedrigen Konzentrationen (c = 0,1 %) ist die Scherviskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit und über den gesamten Meßbereich konstant. Bei dieser Konzentration werden die Polymerknäule durch die anliegende Beanspruchung nicht aus ihrer Gleichgewichtslage gedrängt bzw. haben genügend Zeit zu relaxieren.

Die Werte der kritischen Konzentration der Lichtstreuung c_{LS}^* bzw. der Viskosimetrie $c_{[\eta]}^*$ erlauben keine einheitliche Aussage über den Lösungszustand dieses Fluids. So wurde der Wert von c_{LS}^* für dieses Polymer mit einem Wert von 0,05 % bestimmt, während der Wert von $c_{[\eta]}^*$ einen Übergang von dem ideal verdünnten zum mäßig konzentrierten Lösungszustand

bei einer Konzentration von 0,3 % annimmt. Aufgrund des rein NEWTON'schen Verhaltens dieses Fluids kann jedoch davon ausgegangen werden, daß bei dieser Konzentration nur geringe intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Polymerknäulen vorhanden sein können.



Abbildung 42: Einfluß der Konzentration auf die Scherviskositäten η der Methylcellulose MC1 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

Durch die Erhöhung der Konzentration steigt die Viskosität um mehrere Dekaden an. Die Quantifizierung der Viskositätsergiebigkeit dieses Polymers ergab eine Abhängigkeit der Ruhescherviskosität η_0 von der Konzentration von $\eta_0 \propto c^{3,95}$ oberhalb eines Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ von eins.

Mit der Steigerung der Konzentration ist neben dem NEWTON'schen Fließbereich zusätzlich ein schergeschwindigkeitsabhängiger Viskositätsbereich detektierbar, der als pseudoplastischer bzw. strukturviskoser Fließbereich bezeichnet wird. Der Beginn dieses pseudoplastischen Bereichs ist durch eine kritische Schergeschwindigkeit gekennzeichnet, deren Reziprokwert der längsten Relaxationszeit der Polymerknäule in Lösung entspricht.

Das Auftreten dieses strukturviskosen Viskositätsbereich wird maßgeblich durch die Relaxationsmöglichkeiten der gelösten Makromoleküle bestimmt, d.h. von ihrer Fähigkeit einen vorherrschenden Ordnungszustand, der sich aufgrund von äußeren Beanspruchungsformen verändert, durch Bewegungen auf molekularer Ebene (Translation, Rotation, Schwingung) wieder herzustellen. Für den Lösungszustand einer Netzwerklösung, in der die Viskosität durch das Ausmaß von Verschlaufungen bestimmt wird, konnte dieser Viskositätsverlauf von GRAESSLEY mit Hilfe seiner Theorie des Entanglement-Konzeptes erklärt werden. Bei kleinen Schergeschwindigkeiten kommt es demnach zu einem Lösen der Verhakungen zwischen den Makromolekülen, die aber sofort an gleicher oder anderer Stelle durch Relaxationsvorgänge zurückgebildet werden, so daß die Zahl der Verschlaufungen und damit die Viskosität der Lösung konstant bleibt. Wenn die Schergeschwindigkeit einen kritischen Wert überschreitet, der größer ist als der Reziprokwert der längsten Relaxationszeit der Polymere, können die durch den Scherkrafteintrag gelösten Verschlaufungen nicht mehr vollständig zurückgebildet werden und es kommt zu einer Abnahme der Verschlaufungsdichte. Dieses äußert sich in einer Viskositätsabnahme, wie es in Abbildung 42 zu sehen $ist^{[154]}$.

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

Darüber hinaus nimmt die Steigung der Fließkurve im pseudoplastischen Bereich mit zunehmender Konzentration zu und nähert sich bei hohen Konzentrationen dem von GRAESSLEY für Polymerschmelzen und konzentrierte Lösungen theoretisch abgeleiteten Grenzwert von 0,818 an.

Während Abbildung 42 den Einfluß der Konzentration auf die viskosen Eigenschaften der hochmolekularen Methylcellulose MC1 darstellt, illustriert Abbildung 43 den Konzentrationseinfluß auf die Scherviskosität der Methylcellulose MC6, die durch eine gewichtsmittlere Molmasse M_w von 65.300 g·mol⁻¹ gekennzeichnet ist. Im Gegensatz zur zuvor beschriebenen Methylcellulose MC1 konnte bei diesem Hydrokolloid bis zu Konzentrationen von 3 % ausschließlich NEWTON'sches Fließverhalten detektiert werden. Nur die hochkonzentrierte Lösung mit einer Polymereinwaage von 6 % zeigten ab einer Schergeschwindigkeit von 100 s⁻¹ den Beginn des pseudoplastischen Fließens.

^[154] Graessley, W. W.; Entanglement concept in polymer rheology. *Advances in Polymer Science*, **16** (1974), 179-226.



Abbildung 43: Einfluß der Konzentration auf die Scherviskositäten η der Methylcellulose MC6 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

Dieses viskose Eigenschaftsprofil ist auf die niedrige Molmasse dieses Celluloseethers zurückzuführen, durch die er nicht im gleichen Maße zur Ausbildung eines Verhakungsnetzwerkes befähigt ist, wie die Methylcellulose MC1. Aufgrund der verringerten Anzahl von Verschlaufungen bleiben die Relaxationsmöglichkeiten der Polymersegmente annähernd konstant, so daß für die untersuchten Fluide fast ausschließlich NEWTON'sches Fließverhalten gefunden werden konnte.

Die reduzierte Anzahl von Verhakungen spiegelt sich auch in der Viskositätsergiebigkeit dieser Methylcellulose wieder, so daß die Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der Ruhescherviskosität oberhalb eines Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ von eins eine Abhängigkeit von $\eta_0 \propto c^{2,56}$ ergab.

Um den Einfluß der unterschiedlichen Molmassen auf die konzentrationsabhängige Viskositätsergiebigkeit der Methylcellulosen näher zu untersuchen, sind in Abbildung 44 & 45 die Konzentrationsabhängigkeiten der Ruhescherviskosität η_0 als Funktion des Produktes aus Konzentration *c* und gewichtsmittlerer Molmasse M_w für die verschiedenen Methylcellulosen dargestellt. Durch die Einbeziehung der Zahlenwerte von M_w sollte eine unabhängige Betrachtung Viskositätsergiebigkeit von der Molmasse der eingesetzten Methylcellulose erreicht werden.



Abbildung 44: Einfluß der Molmasse auf die konzentrationsabhängige Viskositätsergiebigkeit der Methylcellulosen MC1, MC2 & MC3 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C als Funktion des Produktes aus Konzentration c und gewichtsmittlerer Molmasse M_w.

Wie diesen Daten zu entnehmen ist, nehmen die konzentrationsabhängigen Viskositätsergiebigkeiten mit sinkender Molmasse ab. So wurde für die niedermolekularste Methylcellulose MC6 die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität mit einem Wert von 2,56 bestimmt, während für die Methylcellulosen MC4 & MC5, die sich durch gewichtsmittlere Molmasse von 183.200 g·mol⁻¹ bzw. 163.600 g·mol⁻¹ auszeichnen, eine konzentrationsabhängige Viskositätsergiebigkeit in der Größenordnung von 3,35 ermittelt wurde. Für die hochmolekularen Methylcellulosen MC1, MC2 & MC3 lieferte die Analyse der Daten die höchsten Viskositätsergiebigkeiten in der Größenordnung von 3,9.

Diese unterschiedlichen Abhängigkeiten sind darauf zurückzuführen, daß sich die Cellulosederivate bei diesen Konzentrationen zum Teil in unterschiedlichen Lösungszuständen befinden (vgl. Abbildung 30 in Kapitel 4.4 "Molekulare Modellierung der Viskosität"). So befinden sich die Celluloseether MC4, MC5 & MC6 aufgrund ihrer niedrigen Molmassen bei kleinen Konzentrationen noch im Bereich der mäßig konzentrierten Partikellösung, indem die Viskosität im wesentlichen durch Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen bestimmt wird. Bei hohen Polymerkonzentrationen liegen sie hingegen im Bereich der mäßig konzentrierten Netzwerklösung, in der die Polymerknäule in der Lage sind, sich dauerhaft zu durchdringen und Verhakungen untereinander auszubilden, wodurch das Ausmaß dieser Verschlaufungen die Viskosität bestimmt. Mit ansteigenden Molmassen befinden sich die Makromoleküle auch bei niedrigen Polymereinwaagen zunehmend im Bereich der mäßig konzentrierten Netzwerklösung, so daß die hochmolekularen Methylcellulosen MC1, MC2 & MC3 bei allen untersuchten Konzentrationen in diesem Lösungszustand vorliegen. Hierdurch liegen ihre konzentrationsabhängigen Viskositätsergiebigkeiten über denen der Cellulosederivate mit niedrigen Molmassen.



Abbildung 45: Einfluß der Molmasse auf die konzentrationsabhängige Viskositätsergiebigkeit der Methylcellulosen MC4, MC5 & MC6 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C als Funktion des Produktes aus Konzentration c und gewichtsmittlerer Molmasse M_w.

6.1.2 Einfluß der Molmasse

Der Einfluß der Molmasse auf das viskose Eigenschaftsprofil der Methylcellulosen ist in Abbildung 46 für eine konstante Einwaagekonzentration von 1 % dargestellt. Aus dieser Betrachtung resultiert ein qualitativ ähnlicher Verlauf wie bei der Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit.



Abbildung 46: Einfluß der Molmasse auf die Scherviskositäten η von 1% igen Methylcellulosen in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

So steigen die viskosen Eigenschaften mit zunehmender Molmasse an, wobei sich diese 1% igen Lösungen bis zu einer Molmasse von 183.200 g·mol⁻¹ im zugänglichen Meßbereich ausschließlich durch ein NEWTON'sches Fließverhalten auszeichnen. Oberhalb dieser Molmasse ist eine kritische Schergeschwindigkeit detektierbar, die den Beginn des pseudoplastischen Bereichs kennzeichnet und sich mit steigender Molmasse zu kleineren Werten verschiebt. Somit ist auch bei der Betrachtung der Molmassenabhängigkeit eine Zunahme der Relaxationszeit bei steigender Molmasse zu beobachten.

Die Analyse der Fließkurvensteigung im pseudoplastischen Bereich zeigt, daß die Fließkurven in diesem nicht-NEWTON'schen Fließbereich zusammenlaufen und damit ununterscheidbar werden.

Diese Annahme wird durch die Betrachtung der Molmassenabhängigkeit der Viskositäten bei einer konstanten Polymereinwaage von 3 %, die in Abbildung 47 gezeigt ist, bestätigt. Während sich die niedermolekulare Methylcellulose MC6 wiederum durch rein NEWTON'sches Verhalten auszeichnet, ist für alle anderen Fluide zusätzlich ein schergeschwindigkeitsabhängiger Viskositätsbereich detektierbar, in dem sich die Viskositäten der hochmolekularen Methylcellulosen MC1, MC2 & MC3 und die der Methylcellulosen MC4 & MC5 in einem gemeinsamen Kurvenzug vereinen. Diese Unabhängigkeit der Viskosität von der Molmasse im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten ist von besonderer Bedeutung, da man für diesen Bereich der Fließkurve nicht mehr in der Lage ist, zwischen den viskosen Eigenschaften verschiedener Molmassen zu differenzieren.



Abbildung 47: Einfluß der Molmasse auf die Scherviskositäten η der 3% igen Methylcellulosen in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

Die Betrachtung der molmassenabhängigen Ruhescherviskosität zeigte bei den 1% igen Lösungen einen Anstieg um zwei Dekaden, während diese Materialeigenschaft bei den 3% igen Lösungen um 3 Dekaden zu nimmt.

Um diese Konzentrationsabhängigkeit in den molmassenabhängigen Viskositätsergiebigkeiten näher zu beleuchten, wurde in Abbildung 48 die aus den Scherexperimenten erhaltene Ruhescherviskosität gegen das Produkt aus Konzentration c und gewichtsmittlerer Molmasse M_w aufgetragen. Diese Auftragung, die bereits in Kapitel 6.1.1 bei der Ermittlung der konzentrationsabhängigen Viskositätsergiebigkeit angewendet wurde, berücksichtigt sowohl die Einwaagekonzentration als auch die Molmasse der Cellulosederivate und führt so zu einer definierten Gegenüberstellung der Ergebnisse.

Wie diesen Daten zu entnehmen ist, steigen die molmassenabhängigen Viskositätsergiebigkeiten mit steigender Konzentration an. Während für die 1%igen Lösungen eine Steigerung um den Faktor von 2,59 ermittelt wurde, nehmen diese bei den 2% igen bzw. 3% igen Lösungen einen Wert von 3,87 bzw. 4,34 an. Die höchsten molmassenabhängigen Viskositätsergiebigkeiten konnten hingegen für die 4% igen Methylcellulose Lösungen gefunden werden, bei denen eine Proportionalität von $\eta_0 \propto M_w^{4,88}$ nachgewiesen werden konnte. Damit liegen die molmassenabhängigen Viskositätsergiebigkeiten die molmassenabhängigen Viskositätsergiebigkeiten.



Abbildung 48: Einfluß der Konzentration auf die molmassenabhängige Viskositätsergiebigkeit der Methylcellulosen in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C als Funktion als Funktion des Produktes aus Konzentration c und gewichtsmittlerer Molmasse M_w.

Diese ansteigenden Proportionalitäten sind wiederum auf die unterschiedlichen Lösungszustände der Polymere zurückzuführen. So liegen bei einer Konzentration von c = 4 % alle untersuchten Lösungen in einer mäßig konzentrierten Netzwerklösung vor, während bei niedrigen Konzentrationen c = 1 % die kurzkettigen Polymere noch im Bereich der mäßig konzentrierten Partikellösung vorliegen. Da intermolekulare Verschlaufungen jedoch erst im Bereich der mäßig konzentrierten Netzwerklösung auftreten können, führt dies zu beobachteten Unterschieden in den molmassenabhängigen Viskositätsergiebigkeiten.

6.1.3 Modellierung der viskosen Charakteristika

Zur Einstellung des gewünschten Eigenschaftsprofils von Produkten ist eine Vorhersage des viskosen Eigenschaftsprofils einer Lösung wünschenswert. Durch die in Kapitel 4.4 "Molekulare Modellierung der Viskosität" beschriebenen theoretischen Modelle ist es möglich, das Fließverhalten von Polymerfluiden unter Berücksichtigung ihrer molekularen Parameter zu beschreiben. Als Ergebnis einer solchen Modellierung erhält man die sogenannten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die eine Vorhersage der Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration, der Molmasse und der Schergeschwindigkeit ermöglichen.

So kann die verdickende Wirkung der Methylcellulosen im Ruhezustand, für die die Ruhescherviskosität ein Maß darstellt, mit Hilfe von Gleichung 77 in Form der lösungsmittelunabhängigen spezifischen Viskosität η_{sp} berechnet werden. Der resultierende Verlauf, der sich aus dem Virialansatz über den Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ ergibt, ist in Abbildung 49 wiedergegeben und kann mit Hilfe der folgenden Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Ruhescherviskosität beschrieben werden.



Abbildung 49: Spezifische Viskosität η_{sp} als Funktion des Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ für verschiedene Konzentrationen und Molmassen der Methylcellulose in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C.

$$\eta_{sp} = c \cdot [\eta] + 0.35 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 2.97 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{4.31}$$
(96)

Die Faktoren B_n und *n* wurden durch lineare Regressionsanalyse der resultierenden Gerade im Bereich hoher Überlappungsparameter bestimmt, während die HUGGINS-Konstante k_H dem Mittelwert der viskosimetrischen Daten (vgl. Tabelle 11) entspricht.

Unter Verwendung der Definition der spezifischen Viskosität $\eta_{sp} = \frac{(\eta_0 - \eta_{LM})}{\eta_{LM}}$ ist es möglich Gleichung 96 in eine η_0 -*c*-[η]-Beziehung zu überführen, wobei die Viskosität des Lösungsmittels der Literatur entnommen wurde^[155].

$$\eta_0 = 8,91 \cdot 10^{-4} \cdot \left(c \cdot [\eta] + 0,35 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 2,97 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{4,31} + 1\right)$$
(97)

In diesen Gleichungssystemen beschreibt der erste Term das hydrodynamisch wirksame Knäuelvolumen der Polymere im Bereich der ideal verdünnten Partikellösung, während der zweite Term den Einfluß intermolekularer Wechselwirkungen (Knäuelkontraktionen) im Bereich der mäßig konzentrierten Partikellösung beschreibt. Der dritte Term charakterisiert hingegen den Einfluß der Verschlaufungen zwischen benachbarten Polymermolekülen im Bereich der mäßig konzentrierten Netzwerklösung.

Darüber hinaus konnte durch empirische Untersuchungen gezeigt werden, daß mit Hilfe von Gleichung 79 der Aufweitungsparameter a der $[\eta]$ -M-Beziehung aus dem Exponenten n des dritten Terms der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Ruhescherviskosität berechnet werden kann. Für die untersuchten Methylcellulosen konnte dieser Aufweitungsparameter mit einem Wert von 0,79 berechnet werden, der gut mit dem Exponenten a von 0,81 der $[\eta]$ -M-Beziehung der Methylcellulosen (Gleichung 92) übereinstimmt.

In den Kapiteln 6.1.1 & 6.1.2 wurde bereits gezeigt, daß die Viskosität der Methylcellulose-Lösungen keine schergeschwindigkeitsunabhängige Konstante ist, sondern daß sich diese Fluide neben einem NEWTON'schen Fließbereich auch durch pseudoplastische

^[155] Brandrup, J. & Immergut, E. H.; Polymer Handbook. 4. edition (1999) John Wiley & Sons, New York.

Fließeigenschaften auszeichnen. Für eine exakte Beschreibung des viskosen Eigenschaftsprofils dieser Hydrokolloide müssen daher neben der Ruhescherviskosität auch die Parameter der Pseudoplastizität in die Betrachtungen mit eingehen.

Diese Parameter, die die strukturviskosen Eigenschaften der Fluide beschreiben, sind die kritische Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$ und die Fließkurvensteigung *n* im pseudoplastischen Bereich. Wie bereits beschrieben, kennzeichnet die kritische Schergeschwindigkeit den Übergang vom Ruhescherviskositätsbereich zum strukturviskosen Fließen und entspricht dem Reziprokwert der längsten Relaxationszeit λ_0 der Polymere in Lösung.

Mit Hilfe der theoretischen Annahmen, die in Kapitel 4.4.2 "Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Pseudoplastizität" vorgestellt wurden, ist es möglich diese Relaxationszeiten durch eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung (Gleichung 84) zu modellieren. Die entsprechende Auftragung der längsten Relaxationszeit über das Produkt von $\lambda_0 \cdot c^{1+\frac{1}{\alpha}}$ gegen den Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$ ist in Abbildung 50 dargestellt.



Abbildung 50: Produkt aus der längsten Relaxationszeit λ_0 und $c^{1+1/a}$ als Funktion des Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ für verschiedene Konzentrationen und Molmassen der Methylcellulose in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C.

Wie dieser Grafik zu entnehmen ist, war es möglich die experimentell bestimmten längsten Relaxationszeiten λ_0 mit Hilfe dieser graphischen Auftragung zu dem dargestellten Kurvenzug zusammenzuführen. Dieser Kurvenverlauf wird jedoch nur durch den dritten Term von Gleichung 84 beschrieben, da der pseudoplastische Fließbereich bei kleinen Konzentrationen und Molmassen nicht detektiert werden kann.

Die unbekannte Konstante K_{λ} konnte aber auch durch eine Regressionsanalyse dieses dritten Terms ermittelt werden, wobei die Konstanten $k_{\rm H}$, $B_{\rm n}$, n und a der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Ruhescherviskosität entnommen wurden. Hieraus ergab sich die in Gleichung 98 wiedergegebene λ_0 -c- $[\eta]$ -Beziehung für die Methylcellulosen in 0,1 m Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C.

$$\lambda_{0} = \frac{3,16 \cdot 10^{-10} \cdot \left(\left(c \cdot [\eta] \right)^{2} + 0,35 \cdot \left(c \cdot [\eta] \right)^{3} + 2,97 \cdot 10^{-2} \cdot \left(c \cdot [\eta] \right)^{5,31} \right)}{c^{2,27}}$$
(98)

Der zweite Parameter zur Beschreibung der Pseudoplastizität ist die Fließkurvensteigung n im schergeschwindigkeitsabhängigen Viskositätsbereich der Fließkurve. Für konzentrierte Polymerlösungen und Schmelzen wurde von GRAESSLEY eine theoretische Steigung von – 0,818 postuliert, welche durch experimentelle Ergebnisse für diese Lösungszustände bestätigt werden konnte^[156].

Im Gegensatz dazu zeigen die Polymerfluide im Bereich der mäßig konzentrierten Lösung eine Abhängigkeit der Fließkurvensteigung von Konzentration und Molmasse, was durch Abbildung 51 durch die Abhängigkeit der Fließkurvensteigung n vom Überlappungsparameter $c \cdot [\eta]$ illustriert wird.

^[156] Graessley, W. W.; Entanglement concept in polymer rheology. *Advances in Polymer Science*, **16** (1974), 179-226.



Abbildung 51: Fließkurvensteigung n als Funktion des Überlappungsparameters c·[η] für verschiedene Konzentrationen und Molmassen der Methylcellulose in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C.

Der aus diesen Daten resultierende exponentielle Kurvenverlauf kann durch die in Kapitel 4.4.2 "Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Pseudoplastizität" eingeführte n-c- $[\eta]$ -Beziehung (Gleichung 85) modelliert werden. Die Bestimmung der Konstanten k_{n1} und k_{n2} erfolgte mit Hilfe der linearen Regression aus der Auftragung, die entsprechend Gleichung 86, über die Summe der Fließkurvensteigung n + 0,818 vorgenommen wurde und in Abbildung 52 wiedergegeben ist.

Hieraus konnte die folgende n-c- $[\eta]$ -Beziehung erhalten werden, welche die Fließkurvensteigung der Methylcellulose in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung beschreibt.

$$n = -0.818 + 0.84 \cdot 10^{0.026 \cdot c \cdot [\eta]} \tag{99}$$



Abbildung 52: Fließkurvensteigung (n + 0,818) als Funktion des Überlappungsparameters $c \cdot [\eta]$ für verschiedene Konzentrationen und Molmassen der Methylcellulose in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C.

Die in diesem Kapitel aufgeführten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bieten die Möglichkeit, die Materialfunktionen des viskosen Fließens (Ruhescherviskosität, kritische Schergeschwindigkeit bzw. längste Relaxationszeit und Fließkurvensteigung im pseudoplastischen Bereich) der Methylcellulosen in Abhängigkeit des STAUDINGER-Indexes und der Konzentration zu beschreiben und voraus zu berechnen.

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

Größen von $\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)^{\frac{-0.818}{n}}$ gegen $\dot{\gamma} \cdot \lambda_0$ ist in Abbildung 53 illustriert.



Abbildung 53: Reduzierte Viskosität $(\eta/\eta_0)^{-0.818/n}$ als Funktion der reduzierten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} \cdot \lambda_0$ für Methylcellulosen verschiedener Molmasse und Konzentration in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C.

Im Bereich des rein NEWTON'schen bzw. rein pseudoplastischen Fließens führt diese Normierung zu guten Ergebnissen, während im Übergangsbereich nahe einer reduzierten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} \cdot \lambda_0$ von eins die Kurven voneinander abweichen. Diese Differenzen sind auf die Breite des Übergangs zwischen dem NEWTON'schen und strukturviskosen Bereich zurückzuführen und durch die Tatsache erklärbar, daß die Methylcellulose-Lösungen nicht durch eine einzige Relaxationszeit charakterisiert werden können, sondern ein ganzes Spektrum von unterschiedlichen Relaxationszeiten besitzen, welche aus der Molmassenverteilungsbreite resultieren.

Um diesen Übergangsbereich näher zu beschreiben, wurde das modifizierte CARREAU-Modell, daß in Kapitel 4.4.2 "Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Pseudoplastizität" in Gleichung 87 vorgestellt wurde, genutzt. Neben den drei Parametern der Ruhescherviskosität η_0 , der längsten Relaxationszeit λ_0 und der Fließkurvensteigung im pseudoplastischen Bereich *n* beinhaltet dieses Modell zusätzlich den sogenannten Übergangsparameter *b*, der ein Maß für die Breite des Übergangsbereiches darstellt. Untersuchungen, die von GAHLEITNER publiziert wurden, zeigten, daß die Größe von *b* unabhängig von der Molmasse und der Konzentration des Polymers ist und ausschließlich durch die Breite der Molmassenverteilung beeinflußt wird^[157].

In Tabelle 14 sind die Übergangsparameter der sechs Methylcellulosen, die durch nichtlineare Regression der Fließkurven nach dem CARREAU-Modell bestimmt wurden, zusammen mit ihren gewichtsmittleren Molmassen und ihren Polydispersitäten zusammengestellt.

	Übergangs- parameter <i>b</i>	$M_{ m w}$ [g·mol ⁻¹]	M_{w}/M_{n}
MC1	0,89 - 0,96	351.800	2,17
MC2	0,78 - 0,93	261.300	1,92
MC3	0,95- 0,99	249.900	1,99
MC4	0,83 - 0,95	183.200	2,40
MC5	0,97- 0,98	163.600	2,16
MC6	0,96	65.300	2,41

Tabelle 14:Zusammenstellung der Übergangsparameter b der verwendeten Methyl-
cellulosen mit ihren gewichtsmittleren Molmassen und Polydispersitäten.

Diese Daten bestätigen die Annahme, daß mit zunehmender Polydispersität der Zahlenwert des Übergangsparameter abnimmt und damit der Übergangsbereich breiter wird. Nur die Methylcellulose MC2 scheint diesem Trend entgegen zu wirken, da sie trotz ihrer niedrigen Polydispersität die kleinsten Werte von *b* aufweist. Durch die Betrachtung der Elutionsdiagramme der Größenausschlußchromatographie (Abbildung 37) sowie der differentiellen Molmassenverteilung (Abbildung 38) der MC2 Probe, die in Kapitel 5.3 "Charakterisierung der molekularen Dimensionen der Methylcellulosen" beschrieben wurden, können diese widersprüchlichen Aussagen aufgeklärt werden. So konnte in der Molmassenverteilung dieser Probe eine verbreiterte niedermolekulare Flanke detektiert werden, die jedoch keine Auswirkungen auf die Polydispersität besitzt. Somit hat die MC2 Probe eine breitere Verteilung als die Polydispersität angibt, wodurch die niedrigen Zahlenwerten von *b* erklärbar werden.

^[157] Gahleitner, M., Bihlmayer, G. & Sobczak, R.; Modifiziertes Carreau-Modell. *Kunststoffe*, **81** (1991), 651-654.

In Tabelle 15 sind die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Methylcellulose in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung zusammen mit der $[\eta]$ -M-Beziehung zusammengefaßt. Durch die Substitution des STAUDINGER-Indexes in den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des Scherfließens durch die $[\eta]$ -M-Beziehung ist es möglich eine Molmassenabhängigkeit zu integrieren und so den Anwendungsbereich der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erweitern.

M	Methylcellulosen Methylcellulose in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C		
M			
[η]-M	$[\eta] = 3,05 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0,81}$		
η_0 -c-[η]	$\eta_{sp} = c \cdot [\eta] + 0.35 \cdot (c \cdot [\eta])^2 + 2.97 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{4.31}$		
λ_0 -c-[η]	$\lambda_{0} = \frac{3,16 \cdot 10^{-10} \cdot \left(\left(c \cdot [\eta] \right)^{2} + 0,35 \cdot \left(c \cdot [\eta] \right)^{3} + 2,97 \cdot 10^{-2} \cdot \left(c \cdot [\eta] \right)^{5,31} \right)}{c^{2,27}}$		
n-c-[η]	$n = -0,818 + 0,84 \cdot 10^{0,026 \cdot c \cdot [\eta]}$		
η - η_0 - λ_0 - n - $\dot{\gamma}$	$\eta = \eta_0 \cdot \left[1 + \left(\dot{\gamma} \cdot \lambda_0\right)^{0.93}\right]^{\frac{n}{0.93}}$		

Übersicht Tabelle 15: üher Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der die

6.2 Charakterisierung des visko-elastischen Eigenschaftsprofils

Im Gegensatz zu NEWTON'schen Flüssigkeiten, die im allgemeinen nur ein rein viskoses Verhalten besitzen, zeichnen sich Polymerlösungen zusätzlich durch elastische Eigenschaften aus. Diese beeinflussen das Verhalten der Fluide unter verschiedenen Beanspruchungsformen auf signifikante Weise und sind für eine vollständige Charakterisierung des Fließverhaltens im Hinblick auf verschiedene Verarbeitungsprozesse von entscheidender Bedeutung, da durch sie die Phänomene des WEISSENBERG-Effekts^[158], der Strangaufweitung oder der Strömungsumkehr^[159] erklärt werden können.

^[158] Freeman, S. M. & Weissenberg, K.; Some new rheological phenomena and their significance for the constitution of materials. Nature, 162 (1948), 320-323.

^[159] Boger, D. V. & Walters, K.; Rheological phenomena in focus. (1993) Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Um das visko-elastische Eigenschaftsprofil von Fluiden aufzuklären, kann man sich des stationären Scherexperimentes bedienen, aus dem die Materialfunktionen der Schubspannung σ_{21} und der ersten Normalspannungsdifferenz N_1 erhalten werden. Diese Größen sind in Abbildung 54 für verschiedene Konzentrationen der Methylcellulose MC3 als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ dargestellt.



Abbildung 54: Einfluß der Konzentration auf die Schubspannung σ_{21} und die 1. Normalspannungsdifferenz N₁ der Methylcellulose MC3 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

In dieser Abbildung beschreibt die Schubspannung, die über das NEWTON'sche Gesetz (Gleichung 17) mit der Viskosität in Beziehung steht, die viskosen Charakteristika der Fluide und entspricht somit dem Teil der eingebrachten Energie, die von der Hydrokolloidlösung durch Fließen irreversibel dissipiert wird.

Mit zunehmender Schergeschwindigkeit steigen diese Werte in der doppelt-logarithmischen Auftragung zunächst mit einer Steigung von eins an, was durch die Proportionalität von Schubspannung und Scherviskosität nach dem NEWTON'sche Gesetz dem Ruhescherviskositätsbereich dieser Fluide entspricht. Nachdem die kritische Schergeschwindigkeit überschritten ist, verringert sich die Steigung der Schubspannung entsprechend der Abnahme der Viskosität im strukturviskosen Bereich der Fließkurve Die im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten zu detektierende 1. Normalspannungsdifferenz beschreibt die elastischen Charakteristika der Lösung und ist dann meßbar, wenn die Polymerknäule ihren entropiebegünstigten Knäuelzustand verlassen. Die Normalspannungskräfte entsprechen somit einer Rückstellkraft, mit der die Polymere versuchen, ihre entropiebegünstigten Konformation zu regenerieren. Sie wirken senkrecht zum angelegten Scherfeld. Da aber bereits niedrige Scherbeanspruchungen zu einer Störung des Knäuelzustandes führen, sind auch bei kleinen Schergeschwindigkeiten elastische Kräfte vorhanden, die meßtechnisch jedoch nur schwer erfaßt werden können.

So konnte für die 0,5% ige MC3 Lösung über den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich keine 1. Normalspannungsdifferenz gemessen werden, da die elastischen Rückstellkräfte bei dieser Lösung zu klein sind, um von den Kraftaufnehmern registriert zu werden.

Die mit steigender Konzentration detektierte Zunahme der elastischen Komponente, die bei der 1% igen Lösung in der Größenordnung der Schubspannung lag und bei der 2% igen Lösung diese überkompensierte, ist durch die mit steigender Konzentration reduzierten Relaxationsmöglichkeiten der Polymerknäule zu erklären. Hierdurch werden die Knäuelzustände stärker deformiert, so daß die Fluide zunehmend elastisch reagieren.

Der Einfluß der Molmasse auf die Materialfunktionen von σ_{21} und N_1 ist in Abbildung 55 exemplarisch für die 1%igen Lösungen der Methylcellulose als Funktion der Schergeschwindigkeit dargestellt.

Die Analyse dieser Molmassenabhängigkeit zeigte für die niedermolekularen Proben MC4, MC5 & MC6 keine rheo-mechanisch zu detektierende Elastizität. Wie bei der 0,5% igen Methylcellulose MC3 sind auch hier die auftretenden Normalspannungskräfte zu klein, um von den mechanischen Kraftaufnehmern erfaßt zu werden.

Oberhalb der Molmasse der Probe MC4 ($M_w = 183.200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) waren für die Lösungen der Methylcellulosen MC1, MC2 & MC3 hingegen elastische Komponenten des Scherfließens meßbar. Aufgrund der ähnlichen gewichtsmittleren Molmassen der Proben MC3 ($M_w =$ 249.900 g·mol⁻¹) und MC2 ($M_w = 261.300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) zeichnen sich die Lösungen dieser Biopolymere durch ein übereinstimmendes visko-elastisches Verhalten aus. Der resultierende Kurvenverlauf der Schubspannung ist annähernd identisch und beide Hydrokolloide zeigen ab einer vergleichbaren Schergeschwindigkeit elastisches Verhalten, dessen Zahlenwert bei hohen Schergeschwindigkeiten den Wert von σ_{21} erreicht.



Abbildung 55: Einfluß der Molmasse auf die Schubspannung σ_{21} und die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 für eine konstante Konzentration der Methylcellulosen (c = 1%) in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

Das ausgeprägteste elastische Verhalten konnte für die hochmolekulare MC1 Lösung ($M_w = 351.800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) detektiert werden. Diese zeigte von allen untersuchten Molmassen bereits ab den niedrigsten Schergeschwindigkeiten eine elastische Komponente, die bei hohen Schergeschwindigkeiten die viskose Komponente deutlich überkompensierte. Das ausgeprägte elastische Verhalten dieses Celluloseethers ist auf die Vielzahl von Verschlaufungen zwischen den Polymerketten zurückzuführen, wodurch die Relaxationsmöglichkeiten der Moleküle eingeschränkt werden. Der Scherkrafteintrag führt somit zu einer stärkeren Störung des Knäuelzustandes dieses Polysaccharids, wodurch die elastischen Kräfte bereits bei kleineren Schergeschwindigkeiten meßbar werden.

Während die mechanischen Meßverfahren der Rheologie nur in der Lage sind, scherinduzierte Spannungszustände integral über das gesamte Probenvolumen zu detektieren, steht mit der rheo-optischen Detektion eine Methode zur Verfügung, mit der das Verhalten der einzelnen Polymerketten im Scherfeld durch ihre Wechselwirkungen mit linear polarisiertem Licht beschrieben werden kann. Mit Hilfe dieser Detektionsmethodik wurde im folgenden das elastische Verhalten der Methylcellulose, das sich insbesondere bei niedrigen Konzentrationen und Molmassen der rheo-mechanischen Detektion entzog, auf molekularer Ebene näher untersucht.

Zu den wichtigsten rheo-optischen Materialfunktionen zählen dabei die Doppelbrechung $\Delta n'$ und deren Orientierungswinkel ϕ . Der Wert des Orientierungswinkels stellt ein Maß für die mittlere Orientierung aller Polymersegmente zur Fließrichtung dar, während die Doppelbrechung die Verteilungsbreite dieser Orientierung der Polymersegmente beschreibt. Je enger diese Verteilung ist, desto höher ist der gemessene Wert von $\Delta n'$.

In Abbildung 56 sind die rheo-optischen Materialfunktionen der intrinsischen Doppelbrechung $\Delta n'$ und des Orientierungswinkels ϕ für verschiedene Konzentrationen der Methylcellulose MC3 in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ dargestellt.



Abbildung 56: Einfluß der Konzentration auf die intrinsische Doppelbrechung $\Delta n'$ und den Orientierungswinkel ϕ der Methylcellulose MC3 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

In dieser Abbildung zeigt der Orientierungswinkel der 0,5% igen Methylcellulose-Lösung noch im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten eine annähernd statistische Orientierung von 45°, bevor die Werte ab einer Schergeschwindigkeit von 100 s⁻¹ aufgrund der zunehmenden Ausrichtung der Polymersegmente abfallen. Da der kritische Orientierungswinkel, bei dem der NEWTON'sche Bereich in den strukturviskosen Bereich der Fließkurve übergeht $(\dot{\gamma}_{krit} = \frac{1}{\lambda_0})$, $\phi = 32$ ° beträgt^[160], ist die längste Relaxationszeit λ_0 der 0,5% igen

Methylcellulose MC3 bei diesem Scherexperiment noch nicht überschritten. Somit haben die Makromoleküle über den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich die Fähigkeit, die Störung ihres Knäuelzustandes durch Relaxationsmöglichkeiten zu kompensieren.

Mit steigender Konzentration nehmen die Werte des Orientierungswinkels ab, während für die Werte der Doppelbrechung ein Anstieg zu verzeichnen ist. Dieser Befund ist mit der Zunahme von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten bei steigender Konzentration zu erklären. Durch die gesteigerte Segmentdichte sind die Methylcellulosen in der Lage, mehr Verhakungen untereinander auszubilden, wodurch im Scherfeld ein zusätzlicher Zug auf die miteinander verbundenen Hydrokolloide ausgeübt wird und so eine stärkere Orientierung in Scherrichtung resultiert.

Die Zunahme der Doppelbrechung mit steigender Konzentration ist zum einen auf eine gesteigerte Segmentdichte in Lösung zurückzuführen. Zum anderen wird durch die mit steigender Konzentration zunehmenden Verschlaufungen unter Scherbeanspruchung eine zusätzliche Kraft auf die miteinander verbundenen Polymerketten ausgeübt, wodurch sich die Verteilungsbreite der Orientierung der Polymersegmente verringert. Dieses führt zu einem weiteren Anstieg der Doppelbrechung.

Der Einfluß der Molmasse auf die rheo-optischen Materialgrößen von $\Delta n'$ und ϕ ist in Abbildung 57 exemplarisch für 1%ige Methylcellulose-Lösungen illustriert.

Wie diesen Daten zu entnehmen ist, besitzt die niedermolekulare Probe MC6 ($M_w = 65.300$ g·mol⁻¹) noch im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten eine statistische Orientierung von 45°, bevor die Werte mit ansteigender Schergeschwindigkeit leicht abfallen.

^[160] Clasen, C. & Kulicke, W. M.; A convenient way of interpreting steady shear rheo-optical data of semi-dilute polymer solutions. *Rheologica Acta*, **40** (2001), 74-85.

Die Proben MC4 ($M_w = 183.200 \text{ g·mol}^{-1}$) und MC5 ($M_w = 163.600 \text{ g·mol}^{-1}$), die sich durch ähnliche Molmassen auszeichnen, besitzen einen vergleichbaren Verlauf ihrer rheo-optischen Materialfunktionen. Im Gegensatz zur Methylcellulose MC6 zeichnen sie sich jedoch durch eine stärkere Orientierung bei gleicher Schergeschwindigkeit aus.



Abbildung 57: Einfluß der Molmasse auf die intrinsische Doppelbrechung $\Delta n'$ und den Orientierungswinkel ϕ von 1%igen Methylcellulosen in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

Für die Methylcellulosen MC1, MC2 & MC3 ist eine statistische Orientierung nur noch im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten zu detektieren. Mit zunehmender Molmasse nehmen die Orientierungswinkel weiter ab, während die Doppelbrechung annähernd konstant bleibt. Da die Meßwerte von ϕ den kritischen Orientierungswinkel von 32 ° bereits bei Schergeschwindigkeiten von $\dot{\gamma} \approx 100 \text{ s}^{-1}$ unterschritten haben, sind die Polymerknäule bei hohen Schergeschwindigkeiten nicht mehr in der Lage vollständig zu relaxieren. Dieses Verhalten wird durch die in Abbildung 46 dargestellten molmassenabhängigen Viskositäten der 1%igen Methylcellulose-Lösungen untermauert, wo sich die Methylcellulosen MC1, MC2 & MC3 ab Scherbeanspruchungen von $\dot{\gamma} \approx 100 \text{ s}^{-1}$ durch pseudoplastisches Fließen auszeichneten.

Der beim Vergleich der unterschiedlichen Molmassen zu detektierende Abfall in den Werten des Orientierungswinkels sowie der Anstieg in den Werten der Doppelbrechung ist auf eine
Zunahme der intermolekularen Verschlaufungen zwischen den Makromolekülen zurückzuführen. Hierdurch wird bei der Scherung ein zusätzlicher Zug auf die Polymerketten ausgeübt, woraus eine stärkere Orientierung in Richtung des Scherfeldes resultiert.

Wie in Kapitel 3.6.2.4 theoretisch beschrieben, besteht zwischen den rheo-mechanisch detektierbaren Spannungszuständen und der rheo-optisch meßbaren Doppelbrechung eine Proportionalität, die als spannungs-optische Regel bezeichnet wird. Bei Kenntnis des spannungs-optischen Koeffizienten ist es möglich, die 1. Normalspannungsdifferenz N_1 aus der Doppelbrechung $\Delta n'$, den Orientierungswinkel ϕ und den spannungs-optischen Koeffizienten Zuberechung.

Die Bestimmung des Wertes von *C* der Methylcellulosen erfolgte mit Hilfe von Gleichung 47 aus der Schubspannung σ_{21} , der Doppelbrechung $\Delta n'$ und dem Orientierungswinkel ϕ . In Abbildung 58 sind die aus diesen Materialfunktionen berechneten Werte von *C* als Funktion der Schergeschwindigkeit für verschiedene Konzentrationen und Molmassen der Methylcellulosen in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C dargestellt.



Abbildung 58: Spannungs-optischer Koeffizient C als Funktion der Schergeschwindigkeit γ für verschiedene Konzentrationen und Molmassen der Methylcellulose in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C.

Aus dieser graphischen Auftragung war es möglich den folgenden Mittelwert des spannungsoptischen Koeffizienten C der Methylcellulose in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C zu bestimmen:

$$C = 2,22 \cdot 10^{-8} \, \text{Pa}^{-1} \tag{100}$$

Mit Hilfe dieses Zahlenwertes konnten die rheo-optischen Materialfunktionen genutzt werden, um mittels Gleichung 46 die 1. Normalspannungsdifferenz $N_1^{(SOR)}$ zu berechnen. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den rheo-mechanisch detektierten Werten von N₁ sowie der Schubspannung σ_{21} ist in Abbildung 59 für verschiedene Konzentrationen der Methylcellulose MC3 gezeigt.

Man sieht, daß die rheo-optischen Daten den Meßbereich der 1. Normalspannungsdifferenz zu kleineren Werten und Schergeschwindigkeiten hin erweitern. Für die 1% ige und die 2% ige Lösung der Methylcellulose MC3 zeigen die Werte der berechneten 1. Normalspannungsdifferenz $N_1^{(SOR)}$ eine gute Übereinstimmung mit den rheo-mechanisch detektierten Werten.



Abbildung 59: Vergleich der gemessenen 1. Normalspannungsdifferenz N_1 mit den berechneten Werten $N_1^{(SOR)}$ sowie der Schubspannung σ_{21} als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für verschiedene Konzentrationen der Methylcellulose MC3 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C.

Für die 0,5% ige Methylcellulose MC3, bei der im Scherexperiment rheo-mechanisch keine Elastizität nachgewiesen werden konnte, zeigt diese Auftragung elastische Komponenten im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten, die jedoch über den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich unterhalb der viskosen Eigenschaften liegen. Somit sind auch bei dieser Lösung im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten elastische Rückstellkräfte wirksam, deren Ziel es ist, einen relaxierten Knäuelzustand zu regenerieren.

In Abbildung 60 sind die gemessenen und berechneten Werte von N_1 gemeinsam mit den Werten von σ_{21} für die unterschiedlichen Molmassen der Methylcellulosen dargestellt.

In dieser Auftragung stimmen die gemessenen Werte von N_1 gut mit den berechneten Werten $N_1^{(SOR)}$ der hochmolekularen Methylcellulosen MC1 & MC2 überein, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die spannungs-optische Regel für verschiedene Konzentrationen und Molmassen der Methylcellulose anwendbar ist.



Abbildung 60: Vergleich der gemessenen 1. Normalspannungsdifferenz N_1 mit den berechneten Werten $N_1^{(SOR)}$ sowie der Schubspannung σ_{21} als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für verschiedene Molmassen der Methylcellulose in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C.

Für die Proben MC4, MC5 & MC6, die sich durch eine geringere gewichtsmittlere Molmasse als 200.000 g⋅mol⁻¹ auszeichneten und für die rheo-mechanisch keine 1. Normalspannungsdifferenz detektiert werden konnte, liefert die Berechnung Elastizitäten, die über den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich unterhalb der Schubspannung liegen. Das viskoelastische Eigenschaftsprofil dieser Lösungen wird somit durch die viskosen Anteile dominiert, wobei im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten das Auftreten von elastischen Phänomenen nicht ausgeschlossen werden kann.

6.3 Charakterisierung des thermisch induzierten Sol-Gel-Übergangs

In der Kolloidchemie gehören die Begriffe Sol und Gel als Gegensatzpaar eng zusammen. Ein Sol entspricht dabei einem molekular dispers gelösten Stoff in einem Lösungsmittel, wofür eine homogene Polymerlösung ein Beispiel darstellt. Wenn in einem solchem Fluid eine partielle Phasenseparation stattfindet, die aus dem Zusammentreten der Polymerknäule resultiert, ohne das dabei das Lösungsmittel vollständig ausgeschlossen wird, kommt es zur Ausbildung eines Gels. Ein Gel entspricht somit einem gequollenen Netzwerk, in dem die Polymerketten durch chemische Vernetzungen oder Adhäsionskräfte zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind. Diese physikalischen Vernetzungen verleihen den Gelen die Eigenschaften eines elastischen Festkörpers^[161].

Die Ausbildung derartiger Gele beim Erhitzen von wässrigen Methylcellulose-Lösungen wurde 1935 erstmals von HEYMANN beschrieben. Diese reversible Transformation, die mit einer Trübung verbunden ist, wurde von HEYMANN zur damaligen Zeit durch eine Dehydratation der hydratisierten Methylcelluloseketten erklärt^[162].

Trotz einer Vielzahl von Untersuchungen zum Mechanismus dieser Gelbildung konnte bis in die heutige Zeit noch keine absolute Klarheit darüber erreicht werden, wie es zur Ausbildung des dreidimensionalen Netzwerkes beim Erhitzen der Methylcellulose-Lösungen kommt.

So gehen die theoretischen Vorstellungen, die von SARKAR publiziert wurden, davon aus, daß bei niedriger Temperatur Wassermoleküle die hydrophoben Methoxy-Substituenten der Methylcellulose abschirmen und sogenannte Käfig-Strukturen bilden, die die Wasserlöslichkeit dieser Celluloseether ermöglichen. Mit steigender Temperatur werden diese Strukturen zunehmend deformiert und brechen schließlich auf, wodurch die hydrophoben Regionen dieser Polysaccharide freigesetzt werden, die eine Assoziation der Polymerketten ermöglichen^[163]. Diese mechanistischen Vorstellung ist durch Abbildung 61 schematisch illustriert.

^[161] Böhm, N.; Isolierung, Charakterisierung und Untersuchung des Gelierverhaltens von (1,3)(1,4)β-Glucanenen. (1998) Dissertation Universität Hamburg.

^[162] Heymann, E.; Sol-gel transformations. The inverse sol-gel transformation of methylcellulose in water. *Transactions of the Faraday Society*, **31** (1935), 846-864.

^[163] Sarkar, N.; Kinetics of thermal gelation of methyl cellulose and hydroxypropyl methyl cellulose in aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, **26** (1995), 195-203.



Abbildung 61: Schematische Darstellung der hydrophoben Wechselwirkungen die zur Gelbildung der Methylcellulosen bei einem Temperaturanstieg führen.

Der Mechanismus zur Gelbildung der Methylcellulosen, der von MORRIS postuliert wurde, geht hingegen davon aus, daß sich bei niedriger Temperatur noch vorhandene kristalline Bereiche der Polysaccharidketten zu Aggregaten vereint haben. Mit steigender Temperatur kommt es zu einem zunehmenden Zerfall dieser Überstrukturen, bevor hydrophobe Wechselwirkungen die Gelierung einleiten^[164].

Im Gegensatz dazu gehen die Annahmen von LODGE davon aus, daß hydrophobe Wechselwirkungen zur Ausbildung von Aggregaten in Lösung führen, die eine breite Verteilung in Form und Größe besitzen. Die bei der Gelierung zu beobachtende Trübung wurde von ihm als ein Anzeichen von Konzentrationsinhomogenitäten in Lösung interpretiert, die durch das Auftreten einer flüssig-flüssig Phasenseperationen erklärt wurde. Die Gelierung der Methylcellulose ist somit kein einheitlicher Prozeß, sondern mit dem Phänomen der Phasenseperation verbunden^[165].

Diese Vorstellungen wurden durch die Arbeiten von DESBRIÈRES gestützt, die den Lösungszustand der Methylcellulosen bei niedrigen Temperaturen als molekular dispers und aggregatfrei beschrieben. Mit steigender Temperatur konnten mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie zunehmende hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen nachgewiesen werden, die beim Vorliegen von hochsubstituierten Bereichen dieser Celluloseether zur Ausbildung eines klaren Gels führten. Im Bereich hoher Konzentrationen wurden darüber hinaus pseudokristalline Bereiche detektiert, deren strukturelle Analyse einen ähnlichen Aufbau ergab, wie die einer Trimethylcellulose. Für den Bereich hoher Temperaturen führen Konzentrationsfluktuationen, die durch Phasenseperationen ausgelöst

^[164] Haque, A. & Morris, E. R.; Thermogelation of methylcellulose. Part I: Molecular structures and processes. *Carbohydrate Polymers*, **22** (1993), 161-173.

^[165] Kobayashi, K., Huang, C.-i. & Lodge, T. P.; Thermo-reversible gelation of aqueous methyl cellulose solutions. *Macromolecules*, **32** (1999), 7070-7077.

werden, zur Ausbildung von kompakten Aggregaten. Die Ausdehnung dieser Aggregate wird durch die Gelierung limitiert, da sie die Mobilität der Polymerketten einschränkt. Somit wurde von DESBRIÈRES die Präsenz von trisubstituierten Bereichen als Grundvoraussetzung für eine zu beobachtende Gelbildung der Methylcellulosen postuliert^[166].

In den folgenden Kapiteln wurde der Einfluß der Konzentration und der Molmasse auf die thermisch induzierte Gelierung der Methylcellulosen untersucht. Hierbei wurden die Auswirkungen dieser molekularen Parameter auf die Gelbildungstemperatur und die Gelfestigkeit bestimmt, wodurch Vorhersagen der Gelcharakteristika möglich werden sollten. Zur Verfolgung dieser Gelbildungsprozesse wurden rheo-mechanische Oszillationsexperimente durchgeführt, bei denen eine konstante Aufheizrate gewählt wurde, während die Probe mit einer konstanten Kreisfrequenz und einer konstanten Deformation belastet wurden. Da der Einfluß von Kleinamplitudendeformationen auf den Strukturaufbau von Hydro-kolloiden bei Messungen im linear visko-elastischen Bereich vernachlässigt werden kann^[167], ist es mit Hilfe dieser Meßmethode möglich Aussagen über das visko-elastische Eigenschaftsprofil der Gele zu erhalten.

6.3.1 Einfluß der Konzentration

Bei der Untersuchung der temperaturabhängigen Charakteristika der Methylcellulosen mit Hilfe des Oszillationsexperiments im linear visko-elastischen Bereich ist sowohl die Abhängigkeit der Materialfunktionen von der Temperatur als auch von der Kreisfrequenz zu betrachten. In Abbildung 62 sind daher der Speichermoduls *G*' und der Verlustmoduls *G*'' als Funktion der Temperatur *T* bei verschiedenen Kreisfrequenzen ω exemplarisch für die 1% ige Methylcellulose MC2 dargestellt. Um sicherzustellen, daß sich die Probe bei diesen Untersuchungen im thermischen Gleichgewicht befindet, wurde eine konstante Aufheizrate von 1 °C pro 60 s gewählt^[168].

 ^[166] Hirrien, M., Chevillard, C., Desbrieres, J., Axelos, M. A. V. & Rinaudo, M.; Thermogelation of methylcellulose: new evidence for understanding the gelation mechanism. *Polymer*, **39** (1998), 6251-6259.

^[167] Svegmark, K. & Hermansson, A. M.; Changes induced by shear and gel formation in the viscoelastic behavior of potato, wheat, and maize starch dispersions. *Carbohydrate Polymers*, **15** (1991), 151-169.

^[168] Li, L., Shan, H., Yue, C. Y., Lam, Y. C., Tam, K. C. & Hu, X.; Thermally induced association and dissociation of methyl cellulose in aqueous solutions. *Langmuir*, **18** (2002), 7291-7298.

In diesen rheo-mechanischen Oszillationsexperimenten stellt der Verlustmodul ein Maß für die verbrauchte und danach für die Substanz verlorene Deformationsenergie dar. Diese Energie wird entweder zur Veränderung der Probenstruktur aufgebraucht bzw. an die Umgebung in Form von Wärme abgegeben. Somit repräsentieren die Werte von G'' das viskose Verhalten der Substanz, während der Speichermodul ein Maß für die von der Probe gespeicherte Deformationsenergie darstellt. Diese Energie steht nach der Entlastung vollständig zur Verfügung und wirkt als Triebfeder der Rückdeformation, welche die vorhergehende Deformation vollkommen ausgleicht. Somit kann die Größe von G' zur Beschreibung des elatischen Profils der Substanz herangezogen werden^[169].



Abbildung 62: Einfluß der Kreisfrequenz ω auf den Speichermodul G' und den Verlustmodul G' der 1%igen Methylcellulose MC2 als Funktion der Temperatur T in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung.

Der temperaturabhängige Verlauf dieser beiden dynamischen Module ist durch drei Zonen gekennzeichnet, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll. ein Im Bereich niedriger Temperaturen liegt der Verlustmodul bei allen drei Frequenzen oberhalb des Speichermoduls. Während diese Differenz bei einer niedrigen Kreisfrequenz ω von 1 rad·s⁻¹ größer als eine Dekade ist, nimmt diese mit ansteigender Frequenz deutlich ab. Dieses entspricht dem erwarteten Verlauf der Materialfunktionen für ein Sol, für das der

^[169] Mezger, T.; Das Rheologie-Handbuch. (2000) Curt. R. Vincent Verlag, Hannover.

Verlustmodul mit einer Steigung von eins und der Speichermodul mit einer Steigung von zwei mit zunehmender Kreisfrequenz ansteigen soll. Die Methylcelluloseketten liegen in diesem Bereich homogen verteilt vor und sind in der Lage die eingebrachte Schwingungsenergie durch ein Abgleiten der Ketten an den temporären Verhakungspunkten zu dissipieren. Die Abnahme, die mit steigender Temperatur in den dynamischen Modulen zu detektieren ist, ist durch die Zunahme der BROWN'sche Molekularbewegung und durch die Veränderung der thermodynamischen Lösungsmittelgüte mit ansteigender Temperatur erklärbar.

Ab einer Temperatur von 50 °C steigen die Werte von G' steil an, während für die Werte von G'' ein deutlich geringerer Anstieg zu beobachten ist, so daß ein Schnittpunkt dieser beiden Materialfunktionen resultiert. Dieser Schnittpunkt, der auch als G'/G'' cross-over Punkt bezeichnet wird, kennzeichnet die Temperatur, bei dem die elastischen den viskosen Eigenschaften entsprechen. Nach den Daten, die von WINTER publiziert wurden, folgen die dynamischen Module der Frequenz im Gelpunkt einem Potenzgesetz mit demselben Exponenten *n*. Somit kann der Schnittpunkt der Module als zur Charakterisierung des Übergangs zwischen einem Sol und einem Gel (Gelpunkt) herangezogen werden^{[170][171]}.

Gelpunkt:
$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n$$
 (101)

In diesem Temperaturbereich des Gelpunktes kommt es im Sinne einer Phasenseparation zu einer Auftrennung in polymerreichere und polymerärmere Zonen, was dem Aufbau einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur entspricht. Durch den Aufbau derartiger Überstrukturen sind die Polysaccharide nicht mehr in der Lage aneinander abzugleiten und zu relaxieren, so daß die eingebrachte Schwingungsenergie zwischen den Netzpunkten zunehmend elastisch gespeichert wird. Dieses ist am Verlauf des Speichermoduls in diesem Temperaturbereich zu erkennen.

Im Bereich hoher Temperatur nimmt der Speichermodul einen plateauähnlichen, frequenzunabhängigen Verlauf an, während sich der Anstieg in den Werten des Verlustmoduls in Abhängigkeit der Kreisfrequenz fortsetzt. In dieser Zone ist die eigentliche Gelbildung abgeschlossen und es sind nur noch geringere Strukturveränderungen zu beobachten, die sich aus der eingebrachten thermischen Energie ergeben. Die eingebrachte

^[170] Winter, H. H. & Chambon, F.; Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, **30** (1986), 367-382.

^[171] Winter, H. H. & Mours, M.; Rheology of polymers near their liquid-solid transitions. *Advances in Polymer Science*, **134** (1997), 165-234.

Deformationsenergie des Oszillationsexperiments wird bei diesen Temperaturen von den Kettensegmenten zwischen den Netzpunkten elastisch gespeichert.

Wie den Daten in Abbildung 62 weiterhin zu entnehmen ist, zeigen sowohl die Gelbildungstemperatur als auch die resultierende Gelstärke keine Abhängigkeit von der anliegenden Kreisfrequenz ω . Die Verläufe des Speichermoduls zeigen im Temperaturbereich oberhalb von 55 °C eine sehr gute Übereinstimmung, so daß es möglich war alle weiteren Untersuchungen bei einer Kreisfrequenz von 10 rad·s⁻¹ durchzuführen, wodurch eine umfassende Charakterisierung der Hydrokolloide gewährleistet war.

Die Auswirkungen von steigenden Konzentrationen auf die Gelbildung der Methylcellulosen sind in Abbildung 63 gezeigt. In dieser Abbildung ist aus Gründen der besseren Übersicht nur der Speichermodul G' als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Messungen wurden im linear visko-elastischen Bereich bei einer Kreisfrequenz ω von 10 rad·s⁻¹ durchgeführt.



Abbildung 63: Einfluß der Konzentration auf den Speichermodul G' als Funktion der Temperatur T für die Methylcellulose MC2 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer konstanten Kreisfrequenz ω von 10 rad s⁻¹.

Aufgrund der zunehmenden Segmentdichte ist eine allgemeine Zunahme der Materialfunktionen mit steigender Konzentration zu beobachten. Hierbei verschiebt sich der steile Anstieg in den Werten von G', bei dem auch der cross-over mit den Werten von G'' zu beobachten ist, mit zunehmender Konzentration zu niedrigeren Temperaturen. Eine Ausnahme bildet dabei die 4%ige Probe, bei der keine signifikante Verschiebung des Sol-Gel-Übergangs zu detektieren war. Darüber hinaus nimmt die Breite des Temperaturbereiches, in dem die Gelbildung stattfindet, mit steigender Konzentration zu, was an der Steigung in den Werten des Speichermoduls für diesen Temperaturbereich zu erkennen ist.

Auffällig ist zudem der Anstieg in den Werten von G' der 0,5%igen Probe ab einer Temperatur von 40 °C bis zur Gelbildung bei 58 °C, während die höher konzentrierten Proben in dieser Pre-Gelbildungszone durch einen leichten Abfall der Speichermodule gekennzeichnet sind. Während dieser Abfall bei hohen Konzentrationen durch die Zunahme der BROWN'sche Molekularbewegung und durch die Veränderung der thermodynamischen Lösungsmittelgüte bei steigender Temperatur erklärbar ist, kann der Anstieg bei der 0,5%igen Methylcellulose durch eine bereits bei niedrigen Temperaturen einsetzende, partielle Phasenseparation interpretiert werden. Diese Phasenseparation führt zu einer Auftrennung der Lösung in polymerreichere und polymerärmere Zonen und schreitet mit steigender Temperatur fort. Allerdings führt sie erst ab Temperaturen von über 58 °C zur vollständigen Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks in Lösung.

Neben den bereits beschriebenen Gelbildungscharateristika liefern die in Abbildung 63 dargestellten Ergebnisse des temperaturabhängigen Oszillationsexperiments zudem Aussagen über die Gelstärke der verwendeten Methylcellulosen bei hoher Temperatur. So nähern sich die Speichermodule nach Abschluß der Gelbildung asymptotisch einem Grenzwert, der zur Beschreibung der Stabilität der Gele herangezogen werden kann. Diesen Werten zu Folge nimmt die Festigkeit der Gele mit steigender Konzentration zu, wobei für die 4%ige Probe nur noch ein geringer Anstieg in den Werten zu verzeichnen ist. Wie bei der Gelbildungstemperatur scheint sich bei dieser Konzentration auch die Gelstärke einem Grenzwert zu nähern.

Um diese Konzentrationsabhängigkeit der resultierenden Gelcharakteristika näher zu untersuchen, sind in Abbildung 64 die dynamischen Module G' und G'' sowie der Verlustfaktor *tan* δ als Funktion der Kreisfrequenz ω bei einer Temperatur von 85 °C für die gleichen Konzentrationen der Methylcellulose MC2 dargestellt, die in Abbildung 63 diskutiert wurden.

Alle Konzentrationen zeigen das für ein Gel typische Verhalten. So zeigt der Speichermodul einen plateauähnlichen Verlauf, wobei seine Werte mit zunehmender Frequenz leicht ansteigen. Darüber hinaus liegen die Werte der Speichermodule für alle untersuchten Konzentrationen um mindestens eine Dekade über den Werten der Verlustmodule, die zudem unabhängig von der angelegten Kreisfrequenz sind.



Abbildung 64: Einfluß der Konzentration auf den Speichermodul G', den Verlustmodul G'' und den Verlustfaktor tan δ als Funktion der Kreisfrequenz ω für die Methylcellulose MC2 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 85 °C.

Wie bereits erwähnt, können die Werte des Speichermoduls zur Beschreibung der Gelstärke herangezogen werden, während die Werte des Verlustmoduls eine Möglichkeit bieten die Flexibilität der Gele zu beschreiben. Die Erhöhung der elastischen Anteile G' allein würde ein Gel nur steifer und spröder erscheinen lassen, weshalb der viskose Anteil G'' eine gewisse Mindestgröße besitzen sollte, damit eine ausreichende Flexibilität gewährleistet ist^[172].

Bei der Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit dieser dynamischen Module ist sowohl eine Zunahme der resultierenden Gelstärke als auch der Flexibilität zu beobachten, die sich mit steigender Konzentration einem Grenzwert von $G' \approx 15.000$ Pa und von $G'' \approx 500$ Pa annähert.

^[172] Mezger, T. & Scholl, C.; Rheologie in der Lebensmitteltechnik. Zeitschrift für die Lebensmittelwirtschaft (ZFL), **45** (1994), 34-37.

Ein solches Anstreben eines Grenzwertes mit steigender Konzentration wurde in der Vergangenheit bereits von KRAMER für κ -Carrageenan Gele im wässrigen Medium beschrieben. Dieses Phänomen wurde von ihm dadurch erklärt, daß oberhalb einer Grenzkonzentration eine weitere Konzentrationserhöhung nicht zur Ausbildung von weiteren Verschlaufungen zwischen den Polymerketten führt, sondern lediglich die Größe der in Lösung vorhandenen Aggregate beeinflußt, wodurch die Stabilität der Gele annähernd konstant bleibt^[173].

Um Unterschiede im visko-elastischen Eigenschaftsprofil der Gele zu verdeutlichen, ist in Abbildung 64 zusätzlich der Verlustfaktors *tan* δ dargestellt, der als Quotient aus Verlust- zu Speichermodul direkt das Verhältnis der viskosen zu den elastischen Eigenschaften widerspiegelt (Gleichung 32). Die in dieser Abbildung dargestellten Werten von unter 0,1 zeigen deutlich, daß bei allen untersuchten Proben die elastischen Charakteristika das Eigenschaftsprofil dominieren. Während sich die hoch konzentrierten Proben durch übereinstimmende Werte des *tan* δ auszeichnen und hier von annähernd gleichen viskoelastischen Charakteristika ausgegangen werden kann, sind die Werte der 0,5%igen Probe zu höheren Werten verschoben. Bei dieser Probe kommen somit die viskosen Charakteristika stärker zum Tragen, wodurch sie sich flexibler verhält als die höher konzentrierten Proben.

Wenn der Verlustfaktor als Größe zur Beschreibung der Gelstruktur herangezogen wird, so sind diese ab einer Konzentration von 1 % als identisch anzusehen, während die niedrig konzentrierte Probe (c = 0,5 %) von dieser Gelstruktur abweicht. Diese Differenz in der Gelstruktur kann zudem als Erklärung für den in Abbildung 63 beschriebenen Anstieg des Speichermoduls in der Pre-Gelbildungszone herangezogen werden.

Über die physikalischen Gesetzmäßigkeiten der Schwingung kann ein Zusammenhang zwischen der dem System zugeführten Energie und der entstehenden Resonanzfrequenz hergestellt werden. Diese Grundlagen können auf chemische Netzwerke in derart übertragen werden, daß es entsprechend der in Kapitel 3.6.1.2 "Oszillation" beschriebenen Gleichung 34 möglich ist, die Verhängungsmolmasse M_e zwischen zwei Netzpunkten aus den Größen des Plateaumoduls G'_p , der Konzentration *c* und der Temperatur *T* zu berechnen. In Abbildung 65 sind diese berechneten Werte der Verhängungsmolmasse M_e in Abhängigkeit der

^[173] Kramer, R.; Der Einfluß molekularer Strukturparameter auf die viskoelastischen Eigenschaften und die Retrogradation von Stärken und Stärke-Polymer-Mischungen. (1990) Dissertation Universität Hamburg.

Konzentration c der Methylcellulose MC2 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung für eine Temperatur von 85 °C dargestellt.



Abbildung 65: Verhängungsmolmasse M_e in Abhängigkeit der Konzentration c für die Methylcellulose MC2 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 85 °C.

Die Abhängigkeit der Verhängungsmolmasse von der Konzentration zeigt einen exponentiellen Verlauf, in dem die Werte von M_e bei kleinen Konzentrationen stark abfallen und sich im Bereich hoher Polymereinwaagen asymptotisch einen Grenzwert von 7.000 g·mol⁻¹ annähern. So liegen zwischen den Verhakungspunkten der 0,5%igen Methylcellulose MC2 580 Monomereinheiten ($M_{\text{Monomer}} = 190,19 \text{ g·mol}^{-1}$), während sich bei hohen Konzentrationen durchschnittlich eine Abfolge von 37 Monomereinheiten zwischen zwei Vernetzungspunkten befindet.

Somit verändert sich die Netzwerkstruktur der Gele der Methylcellulose mit steigender Konzentration in der Form, das bei niedrigen Konzentrationen die Gele deutlich weitmaschiger vorliegen als bei hohen Konzentrationen. Aufgrund dieser engmaschigen Strukturen verhalten sich die Gele im Bereich hoher Konzentrationen elastischer, als bei niedrigen Konzentrationen.

6.3.2 Einfluß der Molmasse

Wie schon in Kapitel 6.1.2 "Einfluß der Molmasse" beschrieben, stellt die Molmasse der verwendeten Hydrokolloide neben der Konzentration einen wichtigen Einflußparameter für das visko-elastische Eigenschaftsprofil dar. Die Auswirkungen dieser Größe auf die thermisch induzierte Gelierung der Methylcellulosen soll daher im folgenden näher beleuchtet werden.

So ist in Abbildung 66 die Molmassenabhängigkeit des Speichermoduls als Funktion der Temperatur für eine konstante Einwaagekonzentration der Methylcellulosen (c = 2 %) in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer konstanten Kreisfrequenz von 10 rad·s⁻¹ dargestellt.



Abbildung 66: Einfluß der Molmasse auf den Speichermodul G' als Funktion der Temperatur T für eine konstante Konzentration der Methylcellulosen von 2 % in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer konstanten Kreisfrequenz ω von 10 rad s⁻¹.

Im Gegensatz zu der in Abbildung 63 dargestellten Konzentrationsabhängigkeit dieser dynamischen Materialfunktion, verändern sich die Gelbildungscharakteristika der Celluloseether nicht signifikant. So ist in der Pre-Gelbildungszone mit zunehmender Molmasse zwar ein Anstieg in den Werten von G' zu detektieren, doch zeichnen sich alle sechs untersuchten Molmassen durch einen schmalen Temperaturbereich aus, in dem die Werte des Speichermoduls sprunghaft ansteigen.

Dieser Bereich der Temperatur ab 52 °C, in dem auch der Schnittpunkt mit dem Verlustmodul zu detektieren ist, kann entsprechend den Arbeiten von WINTER (Gleichung 101) mit der Temperatur des Sol-Gel-Übergangs korreliert werden. Mit abnehmender Molmasse verschiebt sich dieser Schnittpunkt von G' und G'' zu höheren Temperaturen. Allerdings besitzen die verschiedenen Molmassen einen deutlich geringeren Einfluß auf die Gelbildungstemperatur als die Konzentration.

Während bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Gelbildung zusätzlich eine mit steigender Polymereinwaage zunehmende Verbreiterung des Temperaturbereiches festzustellen war, in welchem die Werte des Speichermoduls sprunghaft anstiegen, sind diese Übergangsbereiche für die untersuchten Molmassen konstant.

Darüber hinaus ist für die Methylcellulose MC6, die sich durch die geringste Molmasse auszeichnet ($M_w = 65.300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), ab einer Temperatur von 40 °C ein Anstieg in den Werten von G' zu beobachten. Alle anderen Molmassen zeichnen sich hingegen durch einen leichten Abfall in ihren Werten in dieser Pre-Gelbildungszone aus, was durch die Zunahme der BROWN'sche Molekularbewegung und durch die Veränderung der thermodynamischen Güte des Lösungsmittels mit steigender Temperatur erklärt werden kann.

Ein derartiger Anstieg, wie bei der Methylcellulose MC6, war auch für die 0,5%ige Methylcellulose MC2 in Abbildung 63 detektiert worden. Dieses Phänomen wurde an jener Stelle durch eine bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzende Phasenseparation erklärt, die jedoch erst bei weiter gestiegenen Temperaturen zu einer raumübergreifenden Gelierung führt. Damit ist dieses Phänomen nicht nur auf den Bereich niedriger Konzentrationen beschränkt, sondern kann auch für kleine Molmassen beobachtet werden.

Die Abhängigkeit der Gelstärke von der Molmasse, die durch den Speichermodul im Bereich hoher Temperaturen symbolisiert wird, zeigt für die Polymere mit einer gewichtsmittleren Molmassen von 351.800 bis 183.200 g·mol⁻¹ (MC1 bis MC4) übereinstimmende Werte, die sich mit steigender Temperatur einem Grenzwert von 5.000 Pa annähern. Nur die Methylcellulosen MC5 ($M_w = 163.600 \text{ g·mol}^{-1}$) und MC6 ($M_w = 65.300 \text{ g·mol}^{-1}$) liegen mit ihren Werten unter denen der hochmolekularen Cellulosederivate und stimmen in ihrer Größenordnung ($G' \approx 1.500 \text{ Pa}$) ebenfalls überein.

Der Abfall in der molmassenabhängigen Betrachtung des Speichermoduls ist insbesondere bei der Methylcellulose MC5 jedoch nicht ausschließlich auf die verringerte Molmasse dieses Biopolymers zurückzuführen, sondern vor allen auch auf seine besonderen chemischen Strukturmerkmale. Wie in Kapitel 5.1 "NMR-spektrokopische Strukturbestimmung der Methylcellulosen" beschrieben, sind die durchschnittlichen Substitutionsgrade (DS) der Methylcellulosen nicht einheitlich, sondern liegen in ihren Zahlenwerten zwischen 1,80 und 2,09 (vgl. Tabelle 8). Die Methylcellulose MC5 zeichnet sich dabei durch den höchsten DS aller untersuchten Celluloseether aus, was einen starken Einfluß auf die resultierende Gelstärke dieser Probe ausübt.

Um den Einfluß der Molmasse und der chemischen Struktur auf das visko-elastische Eigenschaftsprofil der Methylcellulose-Gele detaillierter zu betrachten, sind in Abbildung 67 die Speichermodule G', die Verlustmodule G'' sowie die Verlustfaktoren $tan \delta$ als Funktion der Kreisfrequenz ω bei einer Temperatur von 85 °C dargestellt.



Abbildung 67: Einfluß der Molmasse auf den Speichermodul G', den Verlustmodul G'' und den Verlustfaktor tan δ als Funktion der Kreisfrequenz ω für eine konstante Konzentration der Methylcellulosen von 2 % in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 85 °C.

Wie in Abbildung 64 liegen auch in dieser Darstellung die Werte von G' über denen von G''und zeichnen sich zudem durch eine Frequenzunabhängigkeit aus. Somit entsprechen alle untersuchten Methylcellulosen bei dieser Temperatur der rheologischen Definition eines Gels.

Die Werte des Speichermoduls zeigen auch als Funktion der Kreisfrequenz übereinstimmende Werte für die Cellulosederivate MC1 bis MC4, während die elastischen Materialfunktionen der Proben MC5 und MC6 unter diesen Werten liegen. Diese Differenz ist in den Werten des Verlustmoduls weniger stark ausgeprägt. Während die hohen Molmassen auch in dieser viskosen Komponente übereinstimmende Werte zeigen, fallen die Werte der Methylcellulosen MC5 und MC6 weit weniger stark ab als dies für den Speichermodul der Fall ist. Somit zeichnen sich diese Polysaccharidgele in ihrer Molmassenabhängigkeit zwar ab einer gewichtsmittleren Molmasse von 163.600 g·mol⁻¹ durch eine abnehmende Gelstärke aus, ihrer Flexibilität bleibt jedoch annähernd konstant.

Die Werte des in dieser Abbildung zusätzlich dargestellten Verlustfaktors *tan* δ unterstützen diese Interpretation. So besitzen die hochmolekularen Proben MC1 bis MC4 konstante Werte für den *tan* δ , die unter denen der Proben MC5 und MC6 liegen. Damit nimmt bei diesen beiden Cellulosederivaten die viskose Komponente mit sinkender Molmasse zu.

Eine Erklärung für diese Resultate ist, daß die in der Gelmatrix der beiden Proben MC5 & MC6 eingeschlossene Flüssigkeit nicht so fest gebunden ist, wie bei den hochmolekularen Gelbildnern, wodurch sich die Flexibilität dieser Gele erhöht.

Die Auswirkungen der Molmasse auf die Strukturdaten des dreidimensionalen Netzwerkes der Methylcellulosen sind in Abbildung 68 durch die Auftragung der Verhängungsmolmasse M_e als Funktion der gewichtsmittleren Molmasse M_w für eine konstante Konzentration von 2 % für eine Temperatur von 85 °C illustriert. Die Größe von M_e wurde dabei aus den in Abbildung 67 dargestellten Daten unter Verwendung von Gleichung 34 berechnet.



Abbildung 68: Verhängungsmolmasse M_e in Abhängigkeit der gewichtsmittleren Molmasse M_w für eine konstante Konzentration der Methylcellulosen von 2 % in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 85 °C.

Diese Auftragung der Verhängungsmolmasse als Funktion der gewichtsmittleren Molmasse zeigt einen exponentiellen Verlauf, in dem sich nur die Methylcellulose MC5 (163.600 g·mol⁻¹) durch ihre hohen Werten von den anderen abhebt. Wie bereits beschrieben ist dies auf den hohen durchschnittlichen Substitutionsgrad dieses Celluloseethers zurückzuführen. Alle anderen Proben werden hingegen gut durch den exponentiellen Verlauf beschrieben, der sich im Bereich hoher Molmassen einem Grenzwert von 11.000 g·mol⁻¹ annähert. Bei diesem Grenzwert liegen 58 Monomereinheiten ($M_{\text{Monomer}} = 190,19 \text{ g·mol}^{-1}$) zwischen den Vernetzungsstellen.

Somit nimmt die Maschenweite der Gele der Methylcellulose mit steigender Molmasse ab, wodurch sich diese Strukturen aufgrund der höheren Anzahl von Vernetzungspunkten elastischer verhalten als dies bei den niedrigen Molmassen der Fall ist.

6.3.3 Modellierung der Gelbildungscharakteristika

Um die gelbildenden Eigenschaften der Methylcellulose gezielt ausnutzen zu können, ist es wünschenswert eine mathematische Funktion zwischen den Charakteristika der Gelbildung (Gelbildungstemperatur & Gelstärke) und den molekularen Parametern (Konzentration & Molmasse) vorliegen zu haben.

Mit Hilfe der in den vorigen Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse über die Abhängigkeit der Gelbildungscharakteristika von der Konzentration und von der Molmasse wurde entsprechend der in Kapitel 4.4 "Molekulare Modellierung der Viskosität" beschriebenen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Viskosität versucht, diese temperaturabhängigen Eigenschaftsprofile der Methylcellulosen mathematisch zu beschreiben und zu berechnen.

Wie in Abbildung 63 gezeigt wurde, verschiebt sich die Gelbildungstemperatur T_{Gel} mit steigender Konzentration zu niedrigeren Temperaturen. Die in Abbildung 66 dargestellte Molmassenabhängigkeit zeigte, daß die Celluloseether mit großer Kettenlänge niedrigere Werte von T_{Gel} besitzen als die Polysaccharide mit kurzen Polymerketten. Dieser Einfluß der Molmasse war jedoch deutlich geringer als die Auswirkungen der Konzentration.

Um den Einfluß der beiden Parameter auf die Gelbildungstemperatur mathematisch zu beschreiben, mußte eine Art der Auftragung gesucht werden, die eine entsprechende Normierung gestattete. In Anlehnung an die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Viskosität, die in der Lage sind das viskose Eigenschaftsprofil der Makromoleküle zu beschreiben, sollte eine entsprechende Beschreibung über die Konzentration c und den STAUDINGER-Index [η] versucht werden. Um die im Vergleich zur Konzentration nicht so stark ausgeprägte Molmassenabhängigkeit der Gelbildungscharakteristik zu berücksichtigen, wurde eine Auftragung der Gelbildungstemperatur als Funktion des Quotienten aus Konzentration c und der dritten Wurzel des STAUDINGER-Indexes $\sqrt[3]{[\eta]}$ gewählt, die in Abbildung 69 gezeigt ist.



Abbildung 69: Gelbildungstemperatur T_{Gel} als Funktion des Quotienten aus Konzentration c und der dritten Wurzel der STAUDINGER-Indizes $\sqrt[3]{[\eta]}$ für verschiedene Konzentrationen und Molmassen der Methylcellulosen in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung.

Durch diese Art der Auftragung ist es möglich, die Gelbildungstemperatur T_{Gel} durch den folgenden exponentiellen Gleichungsansatz in Abhängigkeit der Konzentration *c* und des STAUDINGER-Indexes [η] zu beschreiben.

$$T_{Gel} = k_T \cdot \left(\frac{c}{\sqrt[3]{[\eta]}}\right)^{n_T}$$
(102)

Mit Hilfe der linearen Regressionsanalyse war es möglich die Konstante $k_{\rm T}$ und den Exponenten $n_{\rm T}$ von Gleichung 102 zu ermitteln, wodurch folgende mathematische Abhängigkeit erhalten werden konnte, die eine Berechnung der Gelbildungstemperatur für alle verwendeten Konzentrationen und Molmassen zuließ.

$$T_{Gel} = 35,77 \cdot \left(\frac{c}{\sqrt[3]{[\eta]}}\right)^{-0,07}$$
(103)

Die Gelbildungstemperatur bieten zudem die Möglichkeit die Dissoziationsenergie ΔH_{Diss} eines Netzpunktes in der Gelmatrix der Methylcellulose zu berechnen. Nach den theoretischen Arbeiten von FERRY auf den Gebiet der thermoreversiblen Gelierung wurde von ihm folgender Zusammenhang zwischen der Konzentration *c* und der Dissoziationsenergie ΔH_{Diss} über die Gelbildungstemperatur T_{Gel} und die allgemeine Konstante eines idealen Gases *R* hergestellt^[174].

$$\ln c = k + \frac{\Delta H_{Diss}}{R \cdot T_{Gel}} \tag{104}$$

In Abbildung 70 ist die entsprechende Darstellung der Werte des natürlichen Logarithmus der Konzentration gegen die Reziprokwerte des Produktes aus der Gelbildungstemperatur und der allgemeinen Gaskonstante exemplarisch für die Methylcellulose MC3 dargestellt.



Abbildung 70: Berechnung der Dissoziationsenergie ΔH_{Diss} aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentration c als Funktion der Reziprokwerte des Produktes aus der Gelbildungstemperatur T_{Gel} und der allgemeinen Gaskonstante R für die Methylcellulose MC3 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung.

Diese Art der Auftragung zeigt, daß die Meßwerte gut durch den linearen Gleichungsansatz beschrieben werden können. Mit Hilfe der linearen Regression wurde aus der Steigung der Geraden die Größe der Dissoziationsenergie der Methylcellulose MC3 zu 137,5 kJ·mol⁻¹ ermittelt.

Eldridge, J. E. & Ferry, J. D.; The cross-linking process in gelatin gels. III. Dependence of melting point on concentration and molecular weight. *Journal of Physical Chemistry*, **58** (1954), 992-996.

Die entsprechenden Auftragungen wurden auch für die übrigen Methylcellulosen vorgenommen. Die lineare Regression liefert dabei aus den jeweiligen Steigungen die folgenden Werte für ΔH_{Diss} , die in Tabelle 16 zusammen mit den gewichtsmittleren Molmassen M_{W} der Celluloseether aufgeführt sind.

	$\Delta H_{\rm Diss}$ [kJ·mol ⁻¹]	$M_{ m w} = [m g\cdot mol^{-1}]$
MC1	199,5	351.800
MC2	128,7	261.300
MC3	137,5	249.900
MC4	79,1	183.200
MC5	132,0	163.600
MC6	55,3	65.300

Tabelle 16:Zusammenstellung der berechneten Dissoziationsenergie ΔH_{Diss} der
verwendeten Methylcellulosen in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung.

Der Vergleich der Dissoziationsenergie in Abhängigkeit der Molmasse zeigt, daß die Größe von ΔH_{Diss} mit abnehmender Molmasse kleiner wird. So besitzt die hoch molekulare Methylcellulose MC1 den höchsten Wert aller untersuchten Cellulosederivate mit einem Zahlenwert von 199,5 kJ·mol⁻¹, während diese Werte bei den anderen Gelbildnern mit sinkender Kettenlänge abnehmen.

Auffällig ist jedoch der hohe Zahlenwert, der sich für die Methylcellulose MC5 ergab. Mit 132,0 kJ·mol⁻¹ liegt er deutlich über den Größen der vergleichbaren Molmassen. Die Besonderheit dieses Celluloseethers ist wiederum auf seinen hohen durchschnittlichen Substitutionsgrad zurückzuführen. Wie am Anfang dieses Kapitels beschrieben, hat die chemische Struktur eine besondere Bedeutung beim Aufbau der dreidimensionalen Struktur der Gelmatrix, da hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Methoxysubstituenten einen wichtigen Beitrag zum Aufbau der Netzstruktur liefern (vgl. Kapitel 6.3 "Charakterisierung des thermisch induzierten Sol-Gel-Übergangs"). Somit ist der hohe Wert von ΔH_{Diss} bei der Methylcellulose MC5 auf verstärkte hydrophobe Wechselwirkungen zurückzuführen, die sich aus den hohen durchschnittlichen Substitutionsgrad dieses Celluloseethers ergeben.

Der zweite bedeutende Parameter zur Beschreibung der Gelcharakteristika der Methylcellulose ist die Gelstärke bei hoher Temperatur, für die der Speichermodul G' ein Maß darstellt.

In der Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit dieser Größe, die in Abbildung 64 für eine Temperatur von 85 °C dargestellt wurde, nehmen die Werte des Speichermoduls mit steigender Konzentration zu und nähern sich bei hohen Einwaagen asymptotisch einem Grenzwert. Die Auswertung der Molmassenabhängigkeit, die in Abbildung 67 für eine Temperatur von 85 °C dargestellt wurde, zeigte hingegen für den Molmassenbereich von 350.000 bis 180.000 g·mol⁻¹ übereinstimmende Werte für *G*', während bei kleineren Molmassen eine geringere Gelstärke nachgewiesen werden konnte.

Um die unterschiedlich starken Abhängigkeiten in einer mathematischen Beziehung zusammenzufassen, wurde eine Auftragung der Gelstärke G'_{Gel} bei 85 °C gegen das Produkt aus Konzentration c und der dritten Wurzel des STAUDINGER-Indexes $\sqrt[3]{[\eta]}$ gewählt, die in Abbildung 71 gezeigt ist. Der aus dieser Auftragung resultierende Kurvenverlauf kann durch einen exponentiellen Gleichungsansatz beschrieben werden, dessen allgemeine Form in Gleichung 105 wiedergegeben ist.



$$G'_{Gel} = k_{Gel} \cdot \left(c \cdot \sqrt[3]{[\eta]}\right)^{n_{Gel}}$$
(105)

Abbildung 71: Gelstärke G'_{Gel} als Funktion des Produktes aus Konzentration c und der dritten Wurzel der STAUDINGER-Indizes $\sqrt[3]{[\eta]}$ für verschiedene Konzentrationen und Molmassen der Methylcellulosen in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer Temperatur von 85 °C.

Gleichung 105 mit den Werten $2,52 \cdot 10^5$ und 2,53 bestimmt werden, wodurch sich die folgende mathematische Abhängigkeit ergab.

$$G'_{Gel} = 2,25 \cdot 10^5 \cdot \left(c \cdot \sqrt[3]{[\eta]}\right)^{2,53}$$
(106)

Diese in Abbildung 71 dargestellte Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Gelstärke zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten und ermöglicht so eine Berechnung der Stärke eines Gels aus der Konzentration und den STAUDINGER-Index.

Durch die Aufstellung der in diesem Kapitel beschriebenen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Gelbildungstemperatur und der Gelstärke ist es möglich, den temperaturabhängigen Gelbildungsverlauf der verschiedenen Konzentrationen und Molmassen zu einer mastercurve zu vereinen. Dieses kann durch eine Darstellung über den reduzierten Speichermodul G' / G'_{Gel} und die reduzierte Temperatur T / T_{Gel} erreicht werden, die in Abbildung 72 gezeigt ist.



Abbildung 72: Reduzierter Speichermodul G'/G'_{Gel} als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_{Gel} für Methylcellulosen verschiedener Konzentration und Molmasse in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung.

In der Pre-Gelbildungszone zeigen die Materialfunktionen eine breite Streuung, da die beschriebenen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen nicht in der Lage sind diesen Bereich zu modellieren.

Für den Bereich der Gelbildung, der bei einer reduzierten Temperatur von eins detektiert werden konnte, zeigen die Verläufe den für die Ausbildung des Gels charakteristischen Anstieg. Da die Gelbildungstemperatur nach WINTER als Schnittpunkt von G' und G'' definiert wurde, der im Bereich der ersten Anstiegszone des Speichermoduls detektiert werden konnte (vgl. Abbildung 62) und da die Breite dieses Anstieges zusätzlich eine Funktion der Konzentration ist, weichen die Verläufe für die Werte voneinander ab, die über einer reduzierten Temperatur von eins liegen.

Für den Bereich hoher reduzierter Temperaturen nähern sich die Materialfunktionen asymptotisch einer reduzierten Gelstärke von eins an und zeigen in diesem Bereich wiederum eine gute Übereinstimmung.

Somit kann abschließend davon ausgegangen werden, daß die beschriebenen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Gelbildung in der Lage sind, die Gelbildungstemperatur und die Gelstärke aus den molekularen Parametern der Konzentration und des STAUDINGER-Indexes erfolgreich voraus zu berechnen.

6.4 Charakteristika der Methylcellulose in der Pre-Gelbildungszone

Um das Verhalten der Methylcellulosen in der Pre-Gelbildungszone aufzuklären wurden von LI umfangreiche rheo-mechanische Oszillationsexperimente in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt, deren Ergebnisse der Literatur^[175] entnommen wurden und in Abbildung 73 dargestellt sind.

Wie diese Daten zeigen, hat die Lösung bei einer Temperatur von 10 °C die typischen Charakteristika eines molekular dispers vorliegenden Polymers. Die Werte von G' steigen proprotional zur Kreisfrequenz an.

Für den Bereich höherer Temperaturen konnte im Bereich kleiner Frequenzen ein Plateaubereich in den Werten des Speichermoduls detektiert werden, der sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Werten verschob und dessen Ausdehnung zu höheren Frequenzen hin zunahm.

^[175] Li, L.; Thermal Gelation of Methylcellulose in Water: Scaling and Thermoreversibility. *Macromolecules*, **35** (2002), 5990-5998.



Abbildung 73: Speichermodul G' einer Methylcellulose-Lösung als Funktion der Kreisfrequenz ω für verschiedene Temperaturen nach $Ll^{[175]}$.

Das Auftreten dieser Plateaubereiche wurde von LI durch das Vorliegen von supermolekularen Architekturen in Lösung erklärt, die aus schwach gebundenen, reversiblen Assoziaten bestehen. Diese Ergebnisse konnten auch durch die von DESBRIERES publizierten Arbeiten bestätigt worden, die im Bereich kleinerer Frequenzen bei Temperaturen von 30 bis 40 °C ebenfalls die Ausbildung eines plateauähnlichen Bereiches des Speichermoduls zeigten^[176].

Um diese Hypothese von reversibel gebundenen Assoziaten in den Lösungen der Methylcellulose zu verifizieren, wurden im folgenden rheo-optisch detektierte Scherexperimente in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 6.2 "Charakterisierung des visko-elastischen Eigenschaftsprofils" beschrieben, gehört die Doppelbrechung $\Delta n'$ und deren Orientierungswinkel ϕ zu den wichtigsten rheo-optischen Materialfunktionen.

Aufgrund der Tatsache, daß beide Größen ihre Ursache in der unterschiedlich starken Phasenverzögerung des linearen polarisierten Lichts haben und sowohl Polymerketten als auch Aggregate und Assoziate eine solche anisotrope Phasenverzögerung hervorrufen können, muß zwischen intrinsischen Anteilen $\Delta n'_i$ und Formanteilen $\Delta n'_f$ der Doppelbrechung und deren Orientierungswinkel unterschieden werden (vgl. Kapitel 3.6.2.2 "Intrinsische und Formanteile des Brechungsindextensors").

^[176] Desbrieres, J., Hirrien, M. & Ross-Murphy, S. B.; Thermogelation of methylcellulose: rheological considerations. *Polymer*, **41** (2000), 2451-2461.

Abbildung 74 stellt den Einfluß der Temperatur auf diese rheo-optischen Materialfunktion der Doppelbrechung $\Delta n'$ und deren Orientierungswinkel ϕ für die 1%ige Methylcellulose MC3 als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ dar.



Abbildung 74: Einfluß der Temperatur auf die Doppelbrechung $\Delta n'$ und deren Orientierungswinkel ϕ der 1%igen Methylcellulose MC3 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

Im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten verschieben sich die Werte der Doppelbrechung mit steigender Temperatur zu kleineren Werten, während im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten eine Unabhängigkeit von der Temperatur zu detektieren ist. Für diese niedrigen Scherbeanspruchungen zeigt die Steigung von $\Delta n'$ zudem eine geringere Steigung als eins, die durch die Proportionalität von intrinsischer Doppelbrechung und Schubspannung nach der spannungs-optischen Regel erwartet worden wäre.

Die Lösung, die bei einer Temperatur von 25 °C untersucht wurde, zeigt ab einer Schergeschwindigkeit von 1 s⁻¹ die erwartete Steigung von eins in den Werten von $\Delta n'$. Dagegen ist diese Proportionalität bei der Lösung, die bei 45 °C vermessen wurde, erst ab einer Scherbeanspruchung größer 30 s⁻¹ zu beobachten. Diese temperaturabhängige Abweichung vom erwarteten Verlauf der Doppelbrechung ist durch das Auftreten von Formdoppelbrechung an supermolekularen Architekturen in Lösung zu erklären, die mit steigender Temperatur an Dominanz zunehmen. Da experimentell nur die Summe aus intrinsischer und Formdoppel brechung detektiert werden kann, wird der erhaltene Meßwert durch den jeweilig dominierenden Anteil bestimmt^[177]. So wird für den Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten die Doppelbrechung durch Formanteile bestimmt, während für hohe Scherbeanspruchungen die Werte von $\Delta n'$ durch den intrinsischen Anteil dominiert werden.

Diese These wird durch die Betrachtung des in Abbildung 74 ebenfalls dargestellten Orientierungswinkels ϕ bestätigt. So zeigt diese Materialfunktion der Methylcellulose-Lösung, die bei Temperaturen von 25 °C und 35 °C gemessen wurden, für den Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten zunächst einen Anstieg, der einer zunehmenden statischen Orientierung der Polymersegmente entspricht. Mit weiter zunehmenden Scherbeanspruchungen wird dieser Zustand der statischen Orientierung ($\phi \approx 45$ °) wieder verlassen und die Meßwerte zeigen mit weiter zunehmenden Schergeschwindigkeiten abfallende Orientierungswinkel, die einer zunehmenden Orientierung der Polymersegmente im Scherfeld entsprechen.

Für diese beiden Temperaturen liegen die Maxima ihrer Orientierungswinkel im gleichen Schergeschwindigkeitsbereich in dem sich die Steigung der Doppelbrechung den theoretischen Werten von eins annähert. Somit haben die beiden beobachteten Phänomene ihren Ursprung in der gleichen Ursache, der Dominanz der Formanteile im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten.

Diese Dominanz der Formanteile zeigt sich insbesondere bei der Lösung, die bei 45 °C vermessen wurde. Für diese Temperatur besitzt der Orientierungswinkel einen sigmoiden Verlauf. Die Werte von ϕ nehmen im Bereich kleiner Scherbeanspruchungen zunächst ab, um bei einer Schergeschwindigkeit von 6 s⁻¹ ein Minimum zu durchschreiten. Mit zunehmender Scherbeanspruchung konnte dann ein Anstieg in den Werten dieser Materialfunktion detektiert werden, der bei 100 s⁻¹ bei einer fast vollständigen statistischen Orientierung ein Maximum aufwies. Nach dem Durchlaufen dieses Maximums zeigen die Winkel eine mit weiter zunehmender Schergeschwindigkeit zunehmende Orientierung, die durch die Dominanz der intrinsischen Anteile in diesem Schergeschwindigkeitsbereich verursacht wird.

Da der Anstieg in den Werten von ϕ im Bereich kleiner Scherbeanspruchungen bei den Proben die bei 25 °C vermessen wurden, durch die Formanteile hervorgerufen wird, wurden diese Meßwerte in Abbildung 56 bei Betrachtung der intrinsischen Anteile zur Berechnung der 1. Normalspannungsdifferenz nach der spannungs-optischen Regel (Kapitel 6.2

^[177] Johnson, S. J. & Fuller, G. G.; Flowing colloiddal suspensions in non-Newtonian suspending fluids: decoupling the composit birefringence. *Rheologica Acta*, **25** (1986), 405-417.

"Charakterisierung des visko-elastischen Eigenschaftsprofils") vernachlässigt. Durch die Überlagerung von intrinsischen und Formanteilen in den Meßwerten von $\Delta n'$, die bereits bei einer Temperatur von 25 °C bei der Methylcellulose nachgewiesen werden konnte, sind zudem die Abweichungen zu erklären, die bei der Bestimmung des spannungs-optischen Koeffizienten *C* im Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten in Abbildung 58 auftraten. Dieses Abweichungen begründen sich insbesondere aus der Tatsache, daß die spannungsoptische Regel nur für rein intrinsische Doppelbrechungsanteile uneingeschränkte Gültigkeit besitzt.

Um die beobachteten Überlagerungen von Formanteilen und intrinsischen Anteilen der Doppelbrechung mit dem Verhalten der supermolekularen Architekturen in Lösung zu korrelieren sind in Abbildung 75 die intrinsischen Anteile $\Delta n'_i$ und die Formanteile $\Delta n'_f$ der Doppelbrechung sowie deren Orientierungswinkel ϕ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für scherstabile Aggregate in Polymerlösungen schematisch dargestellt.



Abbildung 75: Schematische Darstellung der Formdoppelbrechung $\Delta n'_f$ und der intrinsischen Doppelbrechung $\Delta n'_i$ sowie deren Orientierungswinkel ϕ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für scherstabile Aggregate & Assoziate in Polymerlösungen.

Wenn die Aggregate bzw. Assoziate durch das anliegende Scherfeld nicht zerstört werden, sondern nur in ihrer geometrischen Form verändert werden, werden die optischen Materialfunktionen über den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich durch den Formanteil dominiert. Der intrinsische Anteil ist für eine derartige Situation meßtechnisch sehr viel kleiner als der Formanteil und liefert nur einen geringen Beitrag zu den Meßwerten von $\Delta n'$.

Ein solches Verhalten erklärt sich durch die Tatsache, daß die in Aggregaten und Assoziaten vorhandenen Polymersegmente aufgrund der geordneten Segmentstruktur bereits eine Vorzugsorientierung besitzen. Dagegen besitzen die molekular dispers vorliegenden Polymerketten aufgrund ihrer Relaxationsmöglichkeiten im niedrigen Schergeschwindigkeitsbereich noch eine annähernd statistische Orientierung und werden erst bei hohen Schergeschwindigkeiten zunehmend orientiert.

Da in den experimentellen Daten ab einer charakteristischen Schergeschwindigkeit jedoch ein Übergang von den Formanteilen zu den intrinsischen Anteilen der Doppelbrechung beobachtet werden konnte, ist das Vorliegen von scherstabilen Aggregaten in den Lösungen der Methylcellulose, die sich durch eine Dominanz der Formanteile über den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich auszeichnen, auszuschließen.

Da sich die aggregierten Strukturen in Lösung aber auch durch eine maximale Deformierbarkeit auszeichnen können bzw. durch den Scherkrafteintrag zerstört werden können, ist es möglich die Überkompensation der Formanteile durch die intrinsischen Anteile durch die in Abbildung 76 dargestellten schematischen Verläufe der Doppelbrechung $\Delta n'$ und des Orientierungswinkels ϕ zu erklären.



Abbildung 76: Schematische Darstellung der Formdoppelbrechung $\Delta n'_f$ und der intrinsischen Doppelbrechung $\Delta n'_i$ sowie deren Orientierungswinkel ϕ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für scherinstabile oder endlich deformierbare Aggregate & Assoziate in Polymerlösungen.

Wenn die in Lösung befindlichen Aggregate bzw. Assoziate eine endliche Deformierbarkeit aufweisen, ist ab einer charakteristischen Schergeschwindigkeit das Maximum für die scherinduzierte Anisotropie der Partikel erreicht. Da die Ausrichtung der freien Polymersegmente jedoch unabhängig vom Verhalten der Aggregate erfolgt und linear mit der Schergeschwindigkeit ansteigt, wird oberhalb dieser charakteristischen Schergeschwindigkeit der Formanteil durch die intrinsischen Anteile überkompensiert^[178].

Für diesen Fall, daß sich die Aggregate bzw. Assoziate durch eine finite Deformierbarkeit auszeichnen, resultiert der in Abbildung 76 dargestellte sigmoide Verlauf des Orientierungswinkels ϕ . Im unteren Schergeschwindigkeitsbereich ist die Orientierung der Formdoppelbrechung zu beobachten, während im Übergangsbereich die Werte von den bereits stark orientierten Aggregaten zu den hohen Winkeln der noch wenig orientierten Polymersegmente ansteigen. Für den Bereich hoher Scherbeanspruchungen dominiert hingegen ausschließlich das intrinsische Verhalten diese Materialfunktion und zeigt die typische zunehmende Orientierung der molekular dispers vorliegenden Polymerketten bei steigender Schergeschwindigkeit.

Ein ebenfalls diskutierter Mechanismus für die Überkompensation der Formanteile durch die intrinsischen Anteile der Doppelbrechung ist der scherinduzierte Abbau der supermolekularen Architekturen. Wenn die physikalischen Kräfte, die zur Aggregation der Methylcellulosen führen gering sind, so wie es von LI für diesen Temperaturbereich postuliert wurde^[179], können die aggregierten Strukturen durch den Scherkrafteintrag zerstört werden. In einem solchen Fall würde sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Größe der Aggregate und der Schergeschwindigkeit einstellen. Da die anisotropen Eigenschaften der Aggregate und Assoziate mit ihrer Größe abnehmen^[180], kann der intrinsische Anteil den Formanteil bei hohen Schergeschwindigkeiten überkompensieren, wie es in Abbildung 76 schematisch dargestellt wurde.

Diese charakteristischen Kurvenverläufe lassen sich auch experimentell für die Konzentrationsabhängigkeit und die Molmassenabhängigkeit der Methylcellulosen

 ^[178] Clasen, C. & Kulicke, W.-M.; Rheo-optical studies of barely (1-3)(1-4)-β-D-glucan solution: Detection of the flow behaviour of aggregates in the sol-state. *Journal of Rheology*, **47** (2003), 321-335.

^[179] Li, L.; Thermal Gelation of Methylcellulose in Water: Scaling and Thermoreversibility. *Macromolecules*, **35** (2002), 5990-5998.

^[180] Clasen, C.; Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolkularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheoßoptischen Methoden. (2001) Shaker Verlag, Aachen.

verifizieren. So zeigt Abbildung 77 den Einfluß der Konzentration auf die Doppelbrechung $\Delta n'$ und den Orientierungswinkel ϕ für die Methylcellulose MC3 bei einer Temperatur von 35 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.



Abbildung 77: Einfluß der Konzentration auf die Doppelbrechung $\Delta n'$ und deren Orientierungswinkel ϕ der Methylcellulose MC3 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer konstanten Temperatur T von 35 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

Bei dieser Temperatur von 35 °C ist im Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten der charakteristische Anstieg in den Werten des Orientierungswinkels zu erkennen, der sich bis zu einem Maximum von $\phi \approx 45$ ° fortsetzt. Nachdem dieser Maximalwert erreicht wurde, zeigen die Hydrokolloidlösungen eine zunehmende Orientierung mit steigender Schergeschwindigkeit, die sich in den abfallenden Werten von ϕ sowie den steigenden Werten von $\Delta n'$ darstellt. Dieses erklärt sich dadurch, daß bei diesen Scherbeanspruchungen die Polymerketten einen neuen Gleichgewichtszustand ihrer Knäuelkonfomation einnehmen, in dem die Polymersegmente eine stärkere Ausrichtung zum Scherfeld besitzen.

Darüber hinaus ist eine Zunahme der Orientierung in Lösung mit steigender Konzentration zu beobachten, die durch die zunehmenden intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Celluloseethern erklärt werden kann. Die mit ansteigender Konzentration ebenfalls zu detektierende Verschiebung der Maxima der Orientierungswinkel zu niedrigeren Schergeschwindigkeiten zeigt den zunehmenden Einfluß der intrinsischen Anteile auf die Doppelbrechung bei steigender Konzentration.

Diese zunehmende Dominanz der Formanteile ist in Abbildung 78, in welcher der Einfluß der Konzentration auf die rheo-optischen Materialfunktionen für die Methylcellulose MC3 bei 45 °C dargestellt ist, noch signifikanter zu betrachten.



Abbildung 78: Einfluß der Konzentration auf die Doppelbrechung $\Delta n'$ und deren Orientierungswinkel ϕ der Methylcellulose MC3 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer konstanten Temperatur T von 45 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

So zeigt die 0,5% ige Methylcellulose-Lösung im Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten einen Plateaubereich für die Doppelbrechung, wie er in Abbildung 76 für den Übergang zwischen Formanteilen und intrinsischen Anteilen von $\Delta n'$ postuliert wurde. Dieser Plateaubereich war für die anderen untersuchten Konzentrationen hingegen nur im Ansatz detektierbar.

Darüber hinaus zeigen alle untersuchten Konzentrationen bei dieser Temperatur, vor der eigentlichen Gelbildung, den charakteristischen sigmoiden Verlauf des Orientierungswinkels. Während der Einfluß der Konzentration bei einer Temperatur von 35 °C noch zu einer Verschiebung der charakteristischen Schergeschwindigkeit zu kleineren Werten von $\dot{\gamma}$ führte, stimmen diese Werte von $\dot{\gamma}$ bei den 0,5% igen und 1% igen MC3 Proben sowohl beim

Minimum als auch beim Maximum von ϕ überein. Nur die Meßwerte des Orientierungswinkels der 2% igen Lösung sind entlang der Schergeschwindigkeitsachse zu kleineren Werten hin verschoben, während der sigmoide Verlauf unverändert blieb.

Diese Unabhängigkeit der charakteristischen Schergeschwindigkeit bei Konzentrationen von 0,5 % und 1 % deutet auf das Vorliegen von ähnlichen Aggregatstrukturen bei einer Temperatur von 45 °C hin. Dementsprechend zeichnet sich die 2%ige Lösung durch ausgeprägtere supermolekulare Architektur in Lösung oder durch verstärkte Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Aggregaten und den Polymersegmenten aus. Da beide Möglichkeiten mit einer Abnahme der Relaxationfreiheitsgrade verbunden sind, die zu einer Verschiebung der charakteristischen Schergeschwindigkeiten zu niedrigeren Werten von $\dot{\gamma}$ führt, konnte der Grund für diese verstärkte Orientierung jedoch nicht ermittelt werden.

Der Einfluß der Molmasse auf die Doppelbrechung $\Delta n'$ und den Orientierungswinkel ϕ ist in Abbildung 79 am Beispiel der 1%igen Methylcellulosen für eine konstante Temperatur von 35 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ dargestellt.



Abbildung 79: Einfluß der Molmasse auf die Doppelbrechung $\Delta n'$ und deren Orientierungswinkel ϕ von 1% igen Methylcellulose-Lösungen in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer konstanten Temperatur T von 35 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

Wie diesen Daten zu entnehmen ist, zeichnen sich die Methylcellulosen MC1 ($M_w = 351.800$ g·mol⁻¹), MC2 ($M_w = 261.300$ g·mol⁻¹) & MC3 ($M_w = 249.900$ g·mol⁻¹) sowie die Methylcellulosen MC4 ($M_w = 183.200$ g·mol⁻¹) & MC5 ($M_w = 163.600$ g·mol⁻¹) durch ähnliche Verläufe der Doppelbrechung und des Orientierungswinkels im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten aus, in dem die optischen Eigenschaften durch die intrinsischen Anteile von $\Delta n'$ dominiert werden. Derartige Übereinstimmungen waren auch für diese rheooptischen Materialfunktionen bei einer Temperatur von 25 °C gefunden worden, die in Abbildung 57 dargestellt worden sind.

Im Vergleich zu den bei 25 °C gemessenen, idealen Doppelbrechungskurven der Methylcellulosen in Abbildung 57, zeigen die Werte von $\Delta n'$ bei 35 °C im Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten eine geringere Steigung als eins. Die Cellulosederivate MC2 und MC4 sind zusätzlich durch einen Plateaubereich gekennzeichnet, der den Übergang zwischen den Formanteilen und den intrinsischen Anteilen der Doppelbrechung markiert. Ein solcher Plateaubereich war ähnlich zur Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit für die anderen Molmassen nur im Ansatz detektierbar.

Die Formanteile sind zudem in den Orientierungswinkeln der hohen Molmassen bei dieser Temperatur von 35 °C zu beobachten, was sich am typischen sigmoiden Verlauf von ϕ für die Celluloseether MC1 und MC2 zeigt. Dabei stimmen die charakteristischen Schergeschwindigkeiten der beiden Polysaccharide überein, bei dem die Werte von ϕ ihren Minimal- bzw. Maximalwert erreichen.

Für die anderen Molmassen war der sigmoide Kurvenzug nicht mehr vollständig bestimmbar. So konnte bei den Methylcellulosen MC3, MC4 & MC5 nur der Übergangsbereich detektiert werden, in dem die Werte des Orientierungswinkels durch die Überlagerung der Formanteile und der intrinsischen Anteile ansteigen.

Mit abnehmender Molmasse verschiebt sich dieser sigmoide Kurvenverlauf entlang der Schergeschwindigkeitsachse zu höheren Werten von $\dot{\gamma}$, so daß für das Cellulosederivat mit der niedrigsten Molmasse MC6 ($M_w = 65.300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) nur noch ein Anstieg in den Werten von ϕ detektiert werden konnte, nicht aber die rein intrinsischen Anteile der Polymersegmente.

Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 45 °C nehmen die Formanteile an Dominanz weiter zu, was aus Gründen der besseren Übersicht in Abbildung 80 für die Methylcellulosen MC1, MC2 & MC3 und in Abbildung 81 für die Methylcellulosen MC4, MC5 & MC6

anhand der rheo-optischen Materialfunktionen der Doppelbrechung $\Delta n'$ und deren Orientierungswinkel ϕ als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ dargestellt ist.



Abbildung 80: Einfluß der Molmasse auf die Doppelbrechung $\Delta n'$ und den Orientierungswinkel ϕ der 1% igen Methylcellulosen MC1, MC2 & MC3 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer konstanten Temperatur T von 45 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

So zeigen die Werte von $\Delta n'$ annähernd übereinstimmende Ergebnisse, mit dem Ansatz eines Plateaus bei Schergeschwindigkeiten von $\dot{\gamma} \approx 10 \text{ s}^{-1}$. Vor diesem Plateau weicht die Steigung der Doppelbrechung deutlich von der theoretischen Steigung von eins ab, während oberhalb des Plateaus die theoretische Steigung von eins erreicht wird.

Diese Übereinstimmung in den Werten von $\Delta n'$ setzt sich jedoch nicht in den Orientierungswinkeln fort. Statt dessen verschieben sich die sigmoiden Verläufe von ϕ mit abnehmender Molmasse entlang der Schergeschwindigkeitsachse zu niedrigeren Werten von $\dot{\gamma}$. Hierdurch werden die intrinsischen Anteile, bei denen die Werte von ϕ mit steigender Scherbeanspruchung abfallen, mit sinkender Molmasse erst bei höheren Schergeschwindigkeiten detektiert.

Dieses Verhalten setzt sich auch bei niedrigen Molmassen der Celluloseether MC4, MC5 & MC6 in Abbildung 81 fort. Im Vergleich zu den Doppelbrechungen der Methylcellulosen MC1, MC2 & MC3 sind die Werte von $\Delta n'$ bei den Polysacchariden MC4 & MC5 zu

niedrigeren Zahlenwerten verschoben. Während sich diese beiden Polymere ihrerseits durch einen annähernd identischen Verlauf auszeichnen, der aus den vergleichbaren Molmassen resultiert, liegt die Doppelbrechung der Methylcellulose MC6 wiederum zu niedrigeren Zahlenwerten verschoben.

Darüber hinaus verschiebt sich mit abnehmender Molmasse das Auftreten des Plateaubereiches zu höheren Schergeschwindigkeiten, während das Niveau dieses Plateaus unabhängig von der Molmasse der Hydrokolloide ist.



Abbildung 81: Einfluß der Molmasse auf die Doppelbrechung $\Delta n'$ und den Orientierungswinkel ϕ der 1% igen Methylcellulosen MC4, MC5 & MC6 in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei einer konstanten Temperatur T von 45 °C als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

Ferner ergibt sich aus der abnehmenden Molmasse eine Verschiebung des sigmoiden Verlaufs von ϕ zum Bereich höherer Schergeschwindigkeiten. So zeigen die Methylcellulosen MC4 & MC5 im Bereich hoher Scherbeanspruchung nur noch den Übergang zwischen den Formanteilen und den intrinsischen Anteilen, in dem die Orientierungswinkel ansteigen, während für die Methylcellulose MC6 ausschließlich die Formanteile von ϕ detektiert werden konnten. Rein intrinsische Anteile waren für keine der in Abbildung 81 dargestellten Molmasse mehr zu beobachten.
Neben der Doppelbrechung $\Delta n'$ stellt der Dichroismus $\Delta n''$ die zweite wichtige rheo-optische Meßgröße dar, die in der Lage ist das Verhalten der Aggregate und Assoziate in Lösung unter Scherkrafteintrag zu beschreiben. Da die Dichroismusexperimente im Gegensatz zur Doppelbrechung jedoch auf Streuphänomenen an den supermolekularen Strukturen in Lösung beruhen (vgl. Kapitel 3.6.2.1 "Doppelbrechung und Dichroismus") liegen die Meßsignale dieser Materialgröße um bis zu zwei Dekaden unter denen der Doppelbrechung. Für die Methylcellulosen konnte aus diesem Grund auch bei Temperaturen von 45 °C keine aussagekräftigen Resultate für den Dichroismus $\Delta n''$ und dessen Orientierungswinkel θ ermittelt werden, was jedoch nicht als hinreichender Beweis für ausschließlich molekular dispers vorliegende Polymerketten interpretiert werden darf.

Die in diesem Kapitel präsentierten rheo-optischen Untersuchungen in der Pre-Gelbildungszone der Methylcellulose ermöglichten eine umfassende Charakterisierung des thermisch induzierten Gelbildungsprozesses in Abhängigkeit der Parameter Konzentration, Molmasse und Temperatur. Dabei zeigten die Untersuchungen, die bei Raumtemperatur (25 °C) durchgeführt worden waren, das Vorliegen von aggregierten Strukturen, deren Verhalten im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten durch die Orientierung der Polymersegmente überkompensiert wurde.

Für diese Überkompensation konnten zwei mechanistische Vorstellungen etabliert werden, die es gestatteten den sigmoiden Verlauf des Orientierungswinkels anhand der Präsenz von supramolekularen Strukturen mit einer finiten Deformierbarkeit bzw. der Existenz von scherinstabilen Aggregaten in Lösung zu erklären.

Mit steigender Temperatur nahm die Dominanz der Formanteile weiter zu, was sich in der Verschiebung des charakteristischen Kurvenzuges entlang der Schergeschwindigkeitsachse zum Bereich höherer Werte von $\dot{\gamma}$ zeigte. Im gleichen Maße konnte eine Abnahme der Orientierung in Lösung nachgewiesen werden.

Darüber hinaus konnte mit steigender Konzentration und Molmasse eine Zunahme der Orientierung in Lösung detektiert werden, die auch zu einer Verschiebung der Formanteile zum Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten führte. Ob diese zunehmende Orientierung auf verstärkte Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Aggregaten und Polymerketten oder auf eine zunehmende Größe von Aggregaten und Assoziaten zurückzuführen ist konnte durch die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen Untersuchungen jedoch nicht geklärt werden.

7 Rheologische Charakterisierung der κ-Carrageenane

7.1 Charakterisierung des thermisch-induzierten Sol-Gel-Übergangs

Die charakteristischte Eigenschaft der κ -Carrageenane ist es, in wässrigen Lösungen beim Abkühlen Gele zu bilden. Diese Gelierung als Funktion der Temperatur konnte von MORRIS mit Hilfe des sogenannten Domain-Modells erfolgreich erklärt werden und ist durch Abbildung 82 schematisch illustriert^[181].



Abbildung 82: Schematische Darstellung des Gelbildungsmechanimus von κ-Carrageenan in wässrigen Medium nach dem Domain-Modell von MORRIS^[181].

Demnach liegen die anionischen Polysaccharide bei hoher Temperatur aus Gründen der Entropie in Form eines statistischen Knäuels (*random coils*) vor. Bei einer Abkühlung der Lösung kommt es zu einer Zusammenlagerung von zwei sich einander annähernden Polymerketten zu einer rechtsgängigen Doppelhelix, wodurch es zur Ausbildung der sogenannten *ordered domains* kommt.

^[181] Morris, E. R., Rees, D. A. & Robinson, G.; Cation-specific aggregation of carrageenan helices: Domain model of polymer gel structure. *Journal of molecular biology*, **138** (1980), 349-362.

Die Möglichkeit zur Ausbildung von Doppelhelices besitzt das κ -Carrageenan aufgrund seiner chemischen Struktur. Wie bereits in Kapitel 2.2 "Carrageenan" beschrieben, führt die Präsenz der Anhydrobrücke im 3,6-Anhydro- α -D-Galactose-Baustein, daß diese Sechsringe nicht in der normalerweise favorisierten ⁴C₁-Konformation vorliegen, sondern eine ¹C₄-Konformation einnehmen. Dies hat zur Folge, daß in diesem Hydrokolloid alle glykosidischen Verknüpfungen diäquatorialer Natur sind, was eine entscheidende Voraussetzung für die Ausbildung der Doppelhelix ist^[182].

Wie aus Abbildung 82 weiterhin hervorgeht, können die Doppelhelices durch Einlagerung hydratisierter Kationen geeigneter Größe (beispielsweise K⁺ oder Ca²⁺) aggregieren, was zur Ausbildung der sogenannten *aggregated domains* führt. Dieser Vorgang findet sowohl dann statt, wenn dem Carrageenan-Sol nachträglich eine Lösung der betreffenden Kationen hinzu gegeben wird, als auch wenn das eingesetzte Carrageenan bereits die gelpromovierenden Kationen enthält. Auf diese Weise entstehen die Gele als dreidimensionale Netzwerke von Polysaccharidsequenzen, in deren Maschen Wassermoleküle eingelagert sind.

Um den Einfluß unterschiedlicher Parameter auf die Gelbildung der κ -Carrageenane zu untersuchen, bietet sich wiederum das rheo-mechanische Oszillationsexperiment im linear visko-elatsischen Bereich an, mit dem bereits die thermisch induzierte Gelierung der Methylcellulose erfolgreich untersucht werden konnte.

Mit Hilfe dieser Experimente war es in der Vergangenheit möglich den Einfluß verschiedener Salze auf die Gelierung dieses Biopolymers zu untersuchen. So zeigten die Ergebnisse, die von HERMANSSON veröffentlicht wurden, daß die Gelbildungscharakteristka abhängig von der Art und der Konzentration des ionischen Zusatzes sind. Demnach führen steigende Konzentration von großen einwertigen Salzen, wie beispielsweise Kalium, Rubidium oder Cäsium, zu einer Verschiebung des Sol-Gel-Übergangs zu höheren Temperaturen, während kleine Ionen, wie beispielsweise Natrium keinen signifikanten Einfluß auf die Gelierung besitzen^[183].

Aufgrund der Tatsache, daß sich die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten κ -Carrageenane in ihren Gehalt an Fremdelektrolyten unterschieden (vgl. Tabelle 6 in Kapitel 5

^[182] Ramsahye, N. A. & Howlin, B. J.; Molecular modeling of helix stability in carrageenans. *Journal of Molecular Modeling*, 6 (2000), 477-490.

^[183] Hermansson, A. M., Eriksson, E. & Jordansson, E.; Effects of potassium, sodium and calcium on the mircostructure and rheological behaviour of kappa-carrageenan gels. *Carbohydrate Polymers*, **16** (1991), 297-320.

"Strukturanalyse der Hydrokolloide"), wurde als Lösungsmittel eine 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung gewählt, wodurch der Einfluß der ionischen Fracht überkompensiert werden sollte.

7.1.1 Einfluß der Konzentration

Um den Einfluß der unterschiedlichen Parameter auf den thermisch induzierten Sol-Gel-Übergang der κ-Carrageenane näher zu beleuchten, wurden zunächst die Auswirkungen steigender Polymereinwaagen auf die Gelbildungscharakteristika untersucht. Hierzu wurden die Polysaccharide schonend unter Rückfluß gelöst, wodurch die Polymerketten bei diesen Temperaturen oberhalb der Gelbildungstemperatur molekular dispers vorlagen. Der Gelbildungsprozeß wurde daraufhin bei einer konstanten Abkühlrate von 1 °C pro 140 s mit Hilfe von rheo-mechanischen Oszillationsexperimenten verfolgt, bei denen die Probe mit einer konstanten Kreisfrequenz und einer konstanten Deformation im linear visko-elastischen Bereich belastet wurde. Abbildung 83 zeigt den aus diesen Messungen resultierenden Verlauf des Speichermoduls *G*' und des Verlustmoduls *G*'' als Funktion der Temperatur für verschiedene Konzentrationen des κ-Carrageenans kappa3 bei einer konstanten Kreisfrequenz ω von 10 rad·s⁻¹.

Wie bereist in Kapitel 6.3 "Charakterisierung des thermisch induzierten Sol-Gel-Übergangs" der Methylcellulose erwähnt, kann der Verlustmodul zur Beschreibung der viskosen Eigenschaften der Probe herangezogen werden, während der Speichermodul das elastische Profil der Substanz beschreibt. Der temperaturabhängige Verlauf dieser beiden dynamischen Module kann wiederum in drei Zonen unterteilt werden, deren besondere Charakteristika im folgenden mit den Stufen des Domain-Modells nach MORRIS korreliert werden sollen.

So liegen im Bereich hoher Temperatur die Werte von G'' bei allen Konzentrationen über denen von G'. Bei dieser Temperatur befinden sich die Polymerknäule im sogenannten *random coil* Zustand, in dem noch keine übergeordneten Strukturen vorliegen, die eine übermäßig starke Speicherung der eingebrachten Deformationsenergie erlauben würden. Der größte Teil der Schwingungsenergie wird deshalb durch ein Abgleiten der Makromoleküle an den temporären Verschlaufungen dissipiert.



Abbildung 83: Einfluß der Konzentration auf den Speichermodul G' und den Verlustmodul G' als Funktion der Temperatur T für das κ -Carrageenan kappa3 in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung bei einer konstanten Kreisfrequenz ω von 10 rad s⁻¹.

Ab einer Temperatur von 70 °C ist ein starker Anstieg im Verlauf des Speichermoduls und des Verlustmoduls zu detektieren, in deren Zuge ein Schnittpunkt zwischen den beiden Materialfunktionen beobachtet werden kann. Nach der Geltheorie von WINTER entspricht dieser cross-over Punkt der dynamischen Module dem Übergang vom Sol- in den Gelzustand (vgl. Gleichung 101)^{[184] [185]}.

Bei dieser Temperatur des Gelpunkts kommt es zur Ausbildung von doppelhelicalen Bereichen in Lösung. Der Nachweis derartiger Doppelhelices konnte unabhängig voneinander durch ROCHAS und MORRIS durch die Messung des optischen Drehwertes [α] als Funktion der

^[184] Winter, H. H. & Chambon, F.; Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, **30** (1986), 367-382.

^[185] Winter, H. H. & Mours, M.; Rheology of polymers near their liquid-solid transitions. *Advances in Polymer Science*, **134** (1997), 165-234

Temperatur erbracht werden. Wie den publizierten Daten zu entnehmen ist, steigen diese Werte von $[\alpha]$ für κ -Carrageenane in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung im gleichen Temperaturbereich an, in dem auch die dynamischen Module in Abbildung 83 zu nehmen. Da sich die im *random coil* Zustand vorliegenden statistisch verteilten Makromoleküle durch keine signifikante Drehung der Polarisationsebene des linear polarisierten Lichts auszeichnen, muß der von den Autoren veröffentlichte Anstieg des optischen Drehwertes auf die Ausbildung rechtsgängiger Doppelhelices in Lösung zurückzuführen sein. Aufgrund ihrer chiralen Strukturmerkmale sind diese Doppelhelices in der Lage die Polarisationsebene des linear polarisierten Lichts zu drehen^{[186][187]}.

Mit steigender Polymerkonzentration ist darüber hinaus eine Zunahme in den viskoelastischen Materialfunktionen zu detektieren, die sich aus der zunehmenden Segmentdichte ergibt. Des weiteren verschieben sich die Schnittpunkte von G' und G'' mit steigender Polymereinwaage zu höheren Temperaturen. Dieser Trend endet jedoch bei den hoch konzentrierten Polysacchariden (c = 4 % & c = 5 %), die sich in Analogie zu den Methylcellulosen nur noch durch eine geringe Verschiebung des Gelpunktes auszeichnen (vgl. Abbildung 63). Während für die Methylcellulosen zudem die Breite der Gelbildungszone mit steigender Konzentration zunahm, ist diese für die κ -Carrageenane als konstant anzusehen.

Für den Bereich niedriger Temperatur nehmen die Werte des Speichermoduls und des Verlustmoduls einen plateauähnlichen Verlauf an. Da den Proben bereits bei ihrer Herstellung Kaliumsalze hinzugefügt wurden, können die Polymerketten bereits bei Ausbildung der Doppelhelices zu den sogenannten *aggregated domains* aggregieren. Hierdurch kann die Gelbildung nach dem Anstieg der dynamischen Module bereits als abgeschlossen angesehen werden, so daß sich nur noch geringere Änderungen in der dreidimensionalen Struktur der Netzwerke mit weiter sinkender Temperatur ergeben. Aufgrund der vorliegenden Netzwerkstruktur sind die Polymerketten nicht mehr in der Lage aneinander abzugleiten und zu relaxieren, wodurch die eingebrachte Schwingungsenergie von den Kettensegmenten zwischen den Netzpunkten in Form von Deformations- und Rotationsenergien elastisch gespeichert wird. Dieses wird durch die Werte des Speichermoduls verdeutlicht, die in diesem Temperaturbereich über den Werten des Verlustmoduls liegen.

^[186] Morris, E. R., Rees, D. A. & Robinson, G.; Cation-specific aggregation of carrageenan helices: Domain model of polymer gel structure. *Journal of molecular biology*, **138** (1980), 349-362.

^[187] Rochas, C. & Rinaudo, M.; Mechanism of gel formation in κ-carrageenan. *Biopolymers*, 23 (1984), 735-745.

Die Betrachtung des Speichermoduls bei dieser niedrigen Temperatur erlaubt zusätzlich Aussagen über die Gelstärke der κ -Carrageenane. So kann der Grenzwert, dem sich die Kurven von G' nach dem Abschluß der Gelbildung asymptotisch annähern mit der Stabilität der Gele korreliert werden. Diese Festigkeit nimmt mit steigender Konzentration zu, wobei wiederum für die hoch konzentrierten Biopolymere (c = 4 % & c = 5 %) annähernd identische Werte gemessen wurden. Somit strebt die Gelstärke ähnlich der Gelbildungstemperatur bei hohen Konzentrationen einem Grenzwert entgegen.

Um die resultierenden Eigenschaftsprofile der gebildeten Gele bei Raumtemperatur näher zu analysieren, sind in Abbildung 84 die dynamischen Module G' und G'' sowie der Verlustfaktor *tan* δ als Funktion der Kreisfrequenz ω bei einer Temperatur von 25 °C für die gleichen Konzentrationen des κ -Carrageenans kappa3 dargestellt, die in Abbildung 83 diskutiert wurden.



Abbildung 84: Einfluß der Konzentration auf den Speichermodul G', den Verlustmodul G'' und den Verlustfaktor tan δ als Funktion der Kreisfrequenz ω für das κ -Carrageenan kappa3 in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C.

In dieser Abbildung zeigen die dynamischen Materialfunktionen aller Konzentrationen das typische Verhalten eines Gels. So liegen die Werte des Speichermoduls um mindestens eine Dekade über den Werten des Verlustmoduls und sind zudem unabhängig von der Kreisfrequenz.

Wie bereits in Kapitel 6.3 "Einfluß der Konzentration" auf den thermisch induzierten Sol-Gel-Übergang der Methylcellulosen beschrieben, kann G'' zur Beschreibung der Flexibilität der Gele genutzt werden, während G' ein Maß für die Gelstärke darstellt. Bei der Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit dieser beiden dynamischen Module zeigt sich, daß die Werte von G' und G'' des 1% igen kappa3 Gels über eine halbe Dekade über den Werten des 2% igen kappa3 Gels liegen. Im Bereich hoher Konzentrationen (c = 3 %, 4 % & 5 %) führen die gestiegenen Polymergehalte jedoch nur noch zu einer deutlich geringen Zunahme der Stabilität und Flexibilität der Gele.

Der in diesen Diagramm zusätzlich dargestellte Verlustfaktors *tan* δ , der als Quotient aus Verlust- zu Speichermodul direkt das Verhältnis der viskosen zu den elastischen Eigenschaften widerspiegelt (Gleichung 32), zeigt für alle untersuchten Gele vergleichbare Werte. Wenn diese Materialfunktion als Größe zur Beschreibung der Gelstruktur herangezogen wird, kann somit davon ausgegangen werden, daß die Steigerung des Polymergehalts bei den κ -Carrageenanen nicht zu einer Veränderung der Gelstruktur führt.

Diese Annahmen können durch die mit Hilfe von Gleichung 34, aus den Werten des Plateaumoduls G'_P , der Konzentration c und der Temperatur T, berechnete Verhängungsmolmasse M_e bestätigt werden. So zeigen diese in Abbildung 85 dargestellten Werten von M_e des κ -Carrageenans kappa3 als Funktion der Konzentration c für eine Temperatur von 25 °C in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung bereits bei niedrigem Polymergehalt (c = 1 %) ein engmaschiges Netzwerk, mit einer Verhängungsmolmasse von 2.000 g·mol⁻¹. Dieses entspricht einer Abfolge von fünf Monomereinheiten ($M_{Monomer}$ 384,32 g·mol⁻¹) zwischen zwei Netzpunkten.



Abbildung 85: Verhängungsmolmasse M_e in Abhängigkeit der Konzentration c für das κ-Carrageenan kappa3 bei einer Temperatur von 25 °C in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung.

Mit ansteigender Konzentration nehmen die Werte von M_e ab und nähern sich bereits bei Konzentrationen von 2 % asymptotisch einem Grenzwert von 600 g·mol⁻¹ an, was einer durchschnittlichen Anzahl von ein bis zwei Monomereinheiten zwischen den Vernetzungsstellen entspricht.

Der Vergleich mit den Werten der Methylcellulose, die in Abbildung 65 für die Konzentrationsabhängigkeit dieser Materialfunktion bei einer Temperatur von 85 °C dargestellt wurde, zeigt für den Celluloseether das Vorliegen einer deutlich weitmaschigeren Netzwerkstruktur. So nähern sich die Werte von M_e der Methylcellulose MC2 im Bereich hoher Konzentrationen einem Grenzwert von 7.000 g·mol⁻¹ und liegen somit um eine Dekade über dem Wert von kappa3.

Diese Unterschiede in den Netzwerkstrukturen der beiden Biopolymere sind auf die unterschiedlichen Mechanismen der Gelbildung zurückzuführen. Während die Methylcellulose aufgrund der hydrophoben Wechselwirkungen der Methylsubstituenten in der Lage ist bei hohen Temperaturen ein dreidimensionales Netzwerk aufzubauen, sind die κ-Carrageenane aufgrund des Knäuel-Helix-Übergangs bei abnehmender Temperatur und der COULOMB'schen Wechselwirkungen mit Kaliumsalzen dazu befähigt entsprechende Gele auszubilden.

Darüber hinaus haben die unterschiedlichen Temperaturbereiche, in denen die Geleigenschaften charakterisiert wurden, starke Auswirkungen auf die BROWN'sche Molekularbewegung der Polymerketten. Da diese Bewegungsform mit steigender Temperatur zu nehmen, müssen die Methylcellulosen bei 85 °C mehr Bewegungsfreiheitsgrade besitzen als das κ -Carrageenan bei 25 °C, was wiederum die weitmaschigere Netzwerkstruktur des Cellulosederivats erklärt.

7.1.2 Einfluß der Molmasse und der chemischen Struktur

Im folgenden Kapitel sollen die gelbildenden Eigenschaften der verschiedenen κ -Carrageenane miteinander verglichen werden. Aufgrund der Tatsache, daß sich die zur Verfügung stehenden Hydrokolloide nicht nur durch unterschiedliche Molmassen bzw. STAUDINGER-Indizes auszeichneten (vgl. Kapitel 5.4 "Charakterisierung der molekularen Dimensionen der κ -X α pp $\alpha\gamma$ $\varepsilon\nu\alpha\nu\varepsilon$ ") sondern zudem verschiedene Anteile des ι -Carrageenans beinhalteten (vgl. Kapitel 5.2 "NMR-spektroskopische Strukturbestimmung der Carrageenane") müssen bei einem Vergleich der gelbildenden Charakteristika dieser Polysaccharide beide Einflußfaktoren berücksichtigt werden. In Abbildung 86 ist der Einfluß der Molmasse auf den Speichermodul G' als Funktion der Temperatur T für drei 1% ige κ -Carrageenane dargestellt, die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie als reine κ -Carrageenane identifiziert wurden (vgl. Tabelle 10). Zusätzlich ist in dieser Abbildung die Materialfunktion von kappa7 mit aufgenommen, das sich durch einen hohen STAUDINGER-Index [η] auszeichnet, aber auch 56 % t-Anteile beinhaltet.



Abbildung 86: Einfluß der Molmasse auf den Speichermodul G' als Funktion der Temperatur T für eine konstante Konzentration der κ -Carrageenane von 1 % in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung und eine konstante Kreisfrequenz ω von 10 rad s⁻¹.

Wie diesen Daten zu entnehmen ist, beginnt die Gelbildung ab einer Temperatur von 55 °C, was am steilen Anstieg der Werte von *G*′ zu erkennen ist. Hierbei zeichnen sich die κ -Carrageenane kappa3 & kappa7 durch identische Gelbildungstemperaturen aus ($T_{\text{Gel}} = 53,1$ °C), obwohl ihre STAUDINGER-Indizes um 400 cm³·g⁻¹ differieren und beide unterschiedliche 1-Anteile besitzen. Bei den reinen kappa1 & kappa2 Proben verschoben sich die Gelbildungstemperaturen zu niedrigeren Temperaturen. So wurde der Schnittpunkt von *G*′ und *G*′′ für das kappa1 bei einer Temperatur von 52,2 °C detektiert, während für das kappa2 eine Gelbildungstemperatur von 50,0 °C ermittelt wurde.

Nachdem die Gelbildung abgeschlossen ist und die dreidimensionale Netzwerkstruktur nur noch geringen Änderungen mit sinkender Temperatur unterworfen ist, zeigen die dynamischen Materialfunktionen der vier Polysaccharide übereinstimmende Werte in der Größenordnung von $G' \approx 10.000$ Pa.

Aufgrund der Tatsache, daß zu den wesentlichen Eigenschaften der Gele nicht nur die Stabilität sondern auch die Flexibilität gehört, ist in Abbildung 87 der Speichermodul G' und der Verlustmodul G' zusammen mit dem Verlustfaktor *tan* δ für die Gele aufgetragen, die in Abbildung 86 beschrieben wurden.



Abbildung 87: Einfluß der Molmasse auf den Speichermodul G', den Verlustmodul G'' und den Verlustfaktor tan δ als Funktion der Kreisfrequenz ω für eine konstante Konzentration der κ-Carrageenane von 1 % und eine Temperatur von 25 °C in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung.

Entsprechend der Daten in Abbildung 86 zeichnen sich die Gele bei Raumtemperatur (25 °C) durch identische Stabilitäten aus, was den übereinstimmenden Werten des Speichermoduls zu entnehmen ist.

Darüber hinaus stimmen die Materialfunktionen von G'' bei den reinen κ -Carrageenan Gelen (kappa1, kappa2 & kappa3) ebenfalls überein, wodurch sich diese Proben weder in ihrer Gelstärke noch in ihrer Flexibilität unterscheiden. Diese Übereinstimmungen spiegeln sich zudem in den Werten des Verlustfaktors wieder, der über den gesamten Frequenzbereich annähernd identische Werte für die drei Hydrokolloide liefert. Somit kann der Einfluß der Molmasse auf die resultierenden Gelcharakteristika der reinen κ -Carrageenane bei einer Konzentration von 1 %, entsprechend der Daten der Methylcellulose (vgl. Kapitel 6.3.2

"Einfluß der Molmasse") als geringer eingestuft werden, als die Auswirkungen der Konzentration.

Der Einfluß der ι -Anteile auf das Eigenschaftsprofil der Gele wird durch die dynamischen Materialfunktionen von kappa7 illustriert. So stimmen zwar auch hier die Gelstärken innerhalb der Meßgenauigkeit mit denen der reinen κ -Carrageenan Proben überein, doch führt das in den Proben vorhandene ι -Carrageenan zu einer Verringerung der Werte von G'', was mit einer Abnahme der Flexibilität der Gele gleichzusetzen ist. Durch diese verringerten Werte des Verlustmoduls liegen auch die Werte des $tan \delta$ unter denen der reinen κ -Carrageenane.

Um die Konsequenzen der verschieden hohen ι -Anteile auf die Sol-Gel-Charakteristika der κ -Carrageenanen näher zu beleuchten, ist in Abbildung 88 der Verlauf des Speichermoduls *G*' als Funktion der Temperatur *T* für die vier κ -Carrageenane kappa4, kappa5, kappa6 & kappa8 dargestellt. Hierbei wurde der Legende neben den viskosimetrisch bestimmten STAUDINGER-Indizes zusätzlich das mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ermittelte κ - / ι - Verhältnis hinzugefügt.



Abbildung 88: Einfluß der Molmasse und der chemischen Struktur auf den Speichermodul G' als Funktion der Temperatur T für eine konstante Konzentration der κ-Carrageenane von 1 % in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung und eine konstante Kreisfrequenz ωvon 10 rad·s⁻¹.

In dieser Abbildung liegen die detektierten Sol-Gel-Übergänge im Temperaturbereich zwischen 53 und 50 °C, der dem der reinen κ -Carrageenane in Abbildung 86 entspricht. Dabei zeichnen sich die hochmolekularen Proben kappa5 & kappa6 durch die höchsten Gelbildungstemperaturen T_{Gel} aus, während diese Werte von T_{Gel} bei kappa4 & kappa 8 zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind.

Auffällig sind zudem die hohen Werte des Speichermoduls, die für das kappa4 gemessen wurden, das sich durch den niedrigsten 1-Anteil auszeichnet. Nach Abschluß der Gelbildung nähert sich die Gelstärke dieses Makromoleküls einem Wert von $G' \approx 30.000$ Pa an und liegt damit sogar über den Werten der 1% igen κ -Carrageenan Gele, in denen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie keine 1-Anteile nachgewiesen werden konnten. Die Polysaccharide, die sich durch höhere 1-Anteile auszeichnen, wiesen sich hingegen durch deutlich geringere Gelstabilität aus, was an den Werten von $G' \approx 3.000$ Pa zu erkennen ist.

Wie Abbildung 87 zeigte, nahmen die viskosen Eigenschaften des Gels bei Raumtemperatur ab, wenn das Biopolymer 1-Anteile beinhaltete. Um diese Aussage zu verifizieren sind in Abbildung 89 der Speichermodul G', der Verlustmodul G'' sowie der Verlustfaktor *tan* δ als Funktion der Kreisfrequenz ω für eine konstante Polymerkonzentration von 1 % für die κ -Carrageenane kappa4, kappa5, kappa6 & kappa8 dargestellt, die sich durch unterschiedliche 1-Anteile auszeichnen.

Entsprechend der Daten aus Abbildung 88 zeichnet sich auch in dieser frequenzabhängigen Auftragung der dynamischen Materialfunktionen das κ -Carrrageenan kappa4 durch die höchsten Werte des Speichermoduls aus, während die drei anderen Polysaccharide übereinstimmende Werte des Speichermoduls besitzen, die aber deutlich unter denen von kappa4 liegen.

Wie bereits beschrieben nahmen die viskosen Eigenschaften der Gele ab, wenn die gelbildenden Polymere 1-Anteile beinhalteten. So fiel der *tan* δ für kappa7 (κ - / 1-Verhältnis 44 : 56) auf einen Wert von 0,05 ab, während sich die reinen κ -Carrageenan Gele durch Verlustfaktoren von 0,1 auszeichneten (vgl. Abbildung 87).



Abbildung 89: Einfluß der Molmasse und der chemischen Struktur auf den Speichermodul G', den Verlustmodul G'' und den Verlustfakor tan δ als Funktion der Kreisfrequenz ω für eine konstante Konzentration der κ-Carrageenane von 1 % und eine Temperatur von 25 °C in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung.

Dieser Trend kann durch Abbildung 89 jedoch nicht bestätigt werden. Zwar besitzen die kappa4 Probe (κ - / ι -Verhältnis 85 : 15) und die kappa8 Probe (κ - / ι -Verhältnis 62 : 38) vergleichbare Werte des *tan* δ wie das kappa7, jedoch zeichneten sich die Polymere kappa5 (κ - / ι -Verhältnis 72 : 28) und kappa6 (κ - / ι -Verhältnis 50 : 50) durch deutliche höhere Verlustfaktoren aus, die im Bereich hoher Frequenzen über 0,1 liegen. Darüber hinaus zeigten diese beiden Hydrokolloide eine relativ starke Abhängigkeit von der anliegenden Kreisfrequenz, die bei den anderen Gelen nicht detektiert werden konnte. Diese Charakteristika ergeben sich aus den Werten von G'', die nur geringfügig unter denen von kappa4 lagen, daß sich jedoch durch einen deutlich höheren Speichermodul auszeichnet.

Damit ist ein allgemeiner Trend für die Auswirkungen, der in diesen κ -Carrageenanen vorhandenen ι -Anteile, auf das visko-elastische Eigenschaftsprofil der resultierenden Gele im Bereich der Polymereinwaagen von 1 % nicht zu erfassen. Die ι -Anteile scheinen statistisch verteilte Störstellen in den dreidimensionalen Netzwerksystemen zu verursachen, die das visko-elastische Eigenschaftsprofil signifikant beeinflussen. Aufgrund der statischen Verteilung ist jedoch keine allgemeingültige Aussage über die Konsequenzen der Präsenz dieser Störstellen in diesem Konzentrationsbereich möglich.

Um die Auswirkungen der unterschiedlichen Molmassen bzw. der chemischen Struktur für hohe Polymereinwaagen zu untersuchen, ist in Abbildung 90 der Speichermodul G' als Funktion der Temperatur *T* für verschiedene κ -Carrageenane in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung für eine Kreisfrequenz von 10 rad·s⁻¹ dargestellt.



Abbildung 90: Einfluß der Molmasse und der chemischen Struktur auf den Speichermodul G' als Funktion der Temperatur T für eine konstante Konzentration der κ-Carrageenane von 4 % in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung und eine konstante Kreisfrequenz ωvon 10 rad s⁻¹.

Während bei den 1%igen ĸ-Carrageenanen der Sol-Gel-Übergang noch in einem Temperaturbereich von 53 bis 50 °C zu detektieren war, erstreckt sich dieser bei den verschiedenen 4%igen κ-Carrageenanen über einen Temperaturbereich von 70 bis 57 °C. Hierbei zeichnen sich die hochmolekularen κ-Carrageenane kappa6 & kappa7, die zusätzlich ι -Anteile beinhalten, durch hohe Gelbildungstemperaturen T_{Gel} aus. Allerdings konnte auch für das reine kappa3 ($[\eta] = 497 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) der Schnittpunkt von G' und G'' bei einer Temperatur von 69 °C detektiert werden. Somit sind die hohen Werte von T_{Gel} , die einige der Polysaccharide zeigten, nicht ausschließlich auf die 1-Anteile oder die hohen Kettenlängen zurückzuführen, nachfolgenden 7.1.3 "Modellierung was im Kapitel der Gelbildungscharakteristika" näher betrachtet werden soll.

Nachdem die Gelbildung abgeschlossen ist, konnte für die Werte des Speichermoduls wiederum ein plateau-ähnlicher Verlauf gemessen werden, bei dem sich alle untersuchten κ -Carrageenane durch vergleichbare Werte von $G' \approx 100.000$ Pa auszeichnen.

Diese Unabhängigkeit des elastischen Eigenschaftsprofils der Gele von der Molmasse bzw. der chemischen Struktur bei einer Polymereinwaage von 4 % soll durch die in Abbildung 91 dargestellten Speichermodule G' und Verlustmodule G'' der unterschiedlichen κ -Carrageenane in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung bei 25 °C verdeutlicht werden.



Abbildung 91: Einfluß der Molmasse und der chemischen Struktur auf den Speichermodul G' und den Verlustmodul G' als Funktion der Kreisfrequenz ω für eine konstante Konzentration der κ-Carrageenane von 4 % bei 25 °C in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung.

Entsprechend der in Abbildung 90 dargestellten Daten zeigen die Werte der Speichermodule aller untersuchten κ -Carrageenane eine gute Übereinstimmung. Nur die Gelstärke des kappa2 liegt leicht oberhalb der anderen Gele. Auch derVerlustmodul zeigt bei dieser Konzentration von 4 % ähnlich gute Übereinstimmungen für die verschiedenen κ -Carrageenane.

Somit kann diese Betrachtung damit abgeschlossen werden, daß die in den Gelen vorhandenen 1-Anteile in niedrigen Konzentrationsbereich einen großen Einfluß auf das visko-elastische Eigenschaftsprofil der Gele haben, während sich diese Auswirkungen mit steigender Polymereinwaage deutlich reduzieren, so daß die resultierenden Gelcharakteristika als identisch angesehen werden können.

7.1.3 Modellierung der Gelbildungscharakteristika

Wie im vorangegangen Kapitel beschrieben, zeigten die Temperatur des Sol-Gel-Übergangs T_{Gel} insbesondere bei hohen Konzentrationen eine starke Abhängigkeit von Art der verwendeten κ -Carrageenane (vgl. Abbildung 90). Um einen Zusammenhang zwischen den Werten von T_{Gel} und den molekularen Parametern der Hydrokolloide zu erhalten, sind in Abbildung 92 die Gelbildungstemperaturen der κ -Carrageenane in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung als Funktion des STAUDINGER-Indexes [η] für drei verschiedene Konzentrationen c dargestellt. Da aus vorangegangen Untersuchungen bekannt ist, daß der Sol-Gel-Übergang zudem abhängig ist von der Kaliumionenkonzentration in Lösung (vgl. Kapitel 7.1 "Charakterisierung des thermisch-induzierten Sol-Gel-Übergangs") wurde in Abbildung 92 der mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie ermittelte Kaliumionengehalt $c_{\text{[Kalium]}}$ der Biopolymere (vgl. Tabelle 6 in Kapitel 5 "Strukturanalyse der Hydrokolloide") zusätzlich mit dargestellt.



Abbildung 92: Gelbildungstemperatur T_{Gel} der verschiedenen κ -Carrageenane in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung als Funktion des STAUDINGER-Indexes [η]. Zusätzlich sind die aus Tabelle 6 entnommenen Kaliumionenkonzentration $c_{[Kalium]}$ dieser Hydrokolloide in die Darstellung mit aufgenommen.

Wie diese Daten zeigen, sind im Bereich kleiner und hoher STAUDINGER-Indizes insbesondere bei großen Polymereinwaagen hohe Werte für T_{Gel} zu detektieren, während im Bereich mittlerer Werte des STAUDINGER-Indexes ([η] = 600 bis 750 cm³·g⁻¹) die niedrigsten Werte für den Sol-Gel-Übergang gemessen werden konnten.

Dieser parabelförmige Verlauf deckt sich mit der Auftragung der Kaliumionengehalte der Proben. So besitzt das kappa3 ähnlich hohe Kaliumionenkonzentrationen, wie das kappa5 & kappa6. Eine Ausnahme bildet dabei das kappa7, bei dem nur 5,3 % Kaliumionen nachgewiesen werden konnten. Dennoch besitzt dieses Polysaccharid ähnlich hohe Werte von T_{Gel} wie die im STAUDINGER-Index vergleichbaren kappa5 & kappa6, die sich jedoch durch deutliche höhere Kaliumionengehalte auszeichnen.

Dieses besondere Verhalten wird durch Abbildung 93 nochmals hervorgehoben, in dem die in Abbildung 92 dargestellten Gelbildungstemperaturen gegen den Kaliumionengehalt der Hydrokolloide aufgetragen sind. In dieser Auftragung steigen die Werte von T_{Gel} entsprechend den Ergebnissen, die von HERMANSSON publiziert wurden^[188] und in Kapitel 7.1 "Charakterisierung des thermisch-induzierten Sol-Gel-Übergangs" Erwähnung fanden, mit steigendem Kaliumionengehalt der Proben an. Nur das kappa7 stellt eine Ausnahme von diesem Trend dar.



Abbildung 93: Gelbildungstemperatur T_{Gel} der verschiedenen κ -Carrageenane in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung als Funktion des Kaliumionengehalts $C_{[Kalium]}$.

^[188] Hermansson, A. M., Eriksson, E. & Jordansson, E.; Effects of potassium, sodium and calcium on the mircostructure and rheological behaviour of kappa-carrageenan gels. *Carbohydrate Polymers*, **16** (1991), 297-320.

Aufgrund der Tatsache, daß der Anstieg in den Werten von T_{Gel} mit zunehmender Konzentration wesentlich stärker zum Tragen kam, als es bei niedrigeren Polymereinwaagen der Fall ist, muß davon ausgegangen werden, daß eine 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung nicht in der Lage war, die unterschiedlichen ionischen Begleitstoffe der Proben in Bezug auf die Gelbildungscharakteristik vollständig zu kompensieren. Aus diesem Grund ist der detektierte Anstieg von T_{Gel} im wesentlichen auf die unterschiedlichen Kaliumionengehalte der Proben zurückzuführen.

Die Abweichungen die für das kappa7 beobachtet wurden, können durch den relativ hohen STAUDINGER-Index dieses Makromoleküls erklärt werden. Wie Abbildung 92 zeigt, nehmen die Werte von T_{Gel} mit steigendem STAUDINGER-Index ebenfalls zu, so daß die in Abbildung 93 gefundene Abweichung für kappa7 durch eine Überlagerung dieser beiden Effekte erklärt werden kann.

Die κ -Carrageenane, die zusätzlich ι -Anteile beinhalten (κ - / ι -Konglomerate), werden darüber hinaus gut in den Verlauf der Gelbildungstemperatur als Funktion des STAUDINGER-Indexes bzw. des Kaliumionengehalts integriert. Da sich die kappa7 Probe aber durch das niedrigste κ - / ι - Verhältnis (44 / 56) auszeichnet, ist es nicht auszuschließen, daß die ermittelten Abweichungen durch die besonderen Strukturmerkmale dieses Biopolymers ausgelöst werden.

Um die Temperaturen der Sol-Gel-Übergänge von den κ -Carrageenanen voraus zu berechnen, sollte die Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Gelbildungstemperatur (Gleichung 102) genutzt werden, die in Kapitel 6.3.3 "Modellierung der Gelbildungscharakteristika" zur Beschreibung der thermisch induzierten Sol-Gel-Übergänge der Methylcellulosen entwickelt wurde. Aufgrund der am Anfang dieses Kapitels beschriebenen Abhängigkeit von T_{Gel} vom Kaliumionengehalt $c_{\text{[Kalium]}}$ der verwendeten Polysaccharide, mußte diese Variabel in diesem mathematischen Ansatz integriert werden, woraus die folgende Gleichung resultierte.

$$T_{Gel} = k_T \cdot \left(\frac{c \cdot c_{[Kalium]}}{\sqrt[3]{[\eta]}}\right)^{n_T}$$
(107)

Die für die κ -Carrageenane resultierende Auftragung der Gelbildungstemperatur T_{Gel} als Funktion des Quotienten aus Polymerkonzentration c, Kaliumionengehalt $c_{\text{[Kalium]}}$ und der dritten Wurzel des STAUDINGER-Indexes $\sqrt[3]{[\eta]}$ ist in Abbildung 94 dargestellt.



Abbildung 94: Gelbildungstemperatur T_{Gel} als Funktion des Quotienten aus Konzentration c, Kaliumionengehalt $c_{[Kalium]}$ und der dritten Wurzel der STAUDINGER-Indizes $\sqrt[3]{\eta}$ für verschiedene Konzentrationen und Molmassen der κ -Carrageenane in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung.

Wie diese Daten zeigen, ist eine befriedigende Normierung der Temperaturen der Sol-Gel-Übergänge für die verschiedenen Konzentrationen und Molmassen der κ-Carrageenane mit den in Gleichung 107 beschriebenem mathematischen Ansatz möglich. Nur das kappa7 entzieht sich mit seinen Charakteristika dieser Berechnung. Da in der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Gelbildungstemperatur sowohl der Kaliumionengehalt der Proben als auch der STAUDINGER-Index Berücksichtigung findet, können die in den Abbildungen 92 & 93 beschriebenen Abweichungen nur auf den hohen Anteil von t-Carrageenan (vgl. Tabelle 6) in diesem Biopolymer zurückgeführt werden.

Für alle anderen untersuchten κ -Carrageenane lieferte die Regressionsanalyse einen Wert von 209,04 für die Konstante k_T sowie einen Wert von 0,16 für den Exponenten n_T , woraus sich die folgende Gleichung ergab.

$$T_{Gel} = 209,04 \cdot \left(\frac{c \cdot c_{[Kalium]}}{\sqrt[3]{[\eta]}}\right)^{0,16}$$
(108)

Wie bereits für die Methylcellulosen demonstriert (vgl. Kapitel 6.3.3 "Modellierung der Gelbildungscharakteristika"), ist es nach den von FERRY publizierten Arbeiten möglich, die Dissoziationsenergie ΔH_{Diss} eines Netzpunktes in der Gelmatrix aus der Temperatur des Sol-Gel-Übergangs T_{Gel} , der Polymerkonzentration c sowie der allgemeinen Konstanten eines idealen Gases R mit Hilfe von Gleichung 104 zu berechnen.

Für das κ-Carrageenan kappa3 in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung ist die für diese Berechnung nötige Auftragung des natürlichen Logarithmus der Polymerkonzentration gegen die Reziprokwerte des Produktes der Gelbildungstemperatur und der allgemeinen Gaskonstante in Abbildung 95 exemplarisch gezeigt.



Abbildung 95: Berechnung der Dissoziationsenergie ΔH_{Diss} aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentration c als Funktion der Reziprokwerte des Produktes aus der Gelbildungstemperatur T_{Gel} und der allgemeinen Gaskonstante R für das κ -Carrageenan kappa3 in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung.

Wie diese Daten verdeutlichen, werden die Meßwerte gut durch den linearen Gleichungsansatz von FERRY beschrieben, so daß mit Hilfe der linearen Regressionsanalyse aus der Steigung der Geraden die Größe der Dissoziationsenergie vom κ -Carrageenan kappa3 mit einem Wert von 35,8 kJ·mol⁻¹ berechnet werden konnte.

Die entsprechenden Auftragungen wurden auch für die übrigen κ -Carrageenane vorgenommen, wodurch die in Tabelle 17 aufgelisteten Werte für ΔH_{Diss} ermittelt werden konnten. In dieser Tabelle wurde darüber hinaus der STAUDINGER-Index [η], das κ - / ι -Verhältnis sowie der Kaliumionengehalt der untersuchten κ -Carrageenane mit aufgenommen.

	$\Delta H_{\rm Diss}$ [kJ·mol ⁻¹]	$[\eta] \\ [cm^{3} \cdot g^{-1}]$	к- / 1-Anteile [%]	K ⁺ [%]
kappa1	44,5	792	100 / -	9,5
kappa2	73,6	753	100 / -	9,0
kappa3	35,8	497	100 / -	11,9
kappa4	89,9	616	85 / 15	5,8
kappa5	44,8	1129	72 / 28	12,4
kappa6	35,8	795	50 / 50	11,1
kappa7	29,8	875	44 / 56	5,3
kappa8	140,9	743	62 / 38	7,6

Tabelle 17:Zusammenstellung der berechneten Dissoziationsenergie ΔH_{Diss} der
verwendeten κ -Carrageenane in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung.

Der Vergleich dieser Dissoziationsenergie mit denen der Methylcellulose zeigt, daß die Werte von ΔH_{Diss} der κ -Carrageenane deutlich unter denen der Cellulosederivate liegen, für die Werte zwischen 200 und 55 kJ·mol⁻¹ in Abhängigkeit ihrer Molmasse (vgl. Tabelle 16) ermittelt wurden. Diese Diskrepanz ist auf die beiden unterschiedlichen Gelbildungsmechanismen dieser Hydrokolloide zurückzuführen. So sind bei den Celluloseethern die hydrophoben Wechselwirkungen der Methylsubstituenten für den Sol-Gel-Übergang verantwortlich, während bei den κ -Carrageenanen der Knäuel-Helix-Übergang mit abnehmender Temperatur und die COULOMB'schen Wechselwirkungen mit den Kaliumsalzen den Aufbau von dreidimensionalen Netzwerken induzieren.

Im Gegensatz zu den Methylcellulosen ist jedoch bei den Polysacchariden des Carrageenan Typs keine Korrelation der Dissoziationsenergie mit der Kettenlänge der Makromoleküle in Form des STAUDINGER-Indexes, möglich. Aber auch der Vergleich der κ - / ι -Verhältnisse oder der Kaliumionengehalte der Proben erbrachte keine Erklärung für die unterschiedlichen Werte der Dissoziationsenergie. Neben der Gelbildungstemperatur ist die Stabilität der Gele der zweite bedeutende Parameter zur Beschreibung der Charakteristika der κ -Carrageenan Gele. Mit Hilfe des Speichermoduls G' steht eine meßtechnisch zu erfassende Materialfunktion zur Verfügung, die zur Beschreibung dieser Materialeigenschaft herangezogen kann.

Wie in Kapitel 7.1.2 "Einfluß der Molmasse und der chemischen Struktur" beschrieben, sind diese Materialcharakteristika im Gegensatz zur Gelbildungstemperatur weitestgehend unabhängig vom Kaliumionengehalt der verwendeten Proben, so daß zur mathematischen Beschreibung des Speichermoduls der κ -Carrageenan Gele bei einer Temperatur von 25 °C Gleichung 105 herangezogen wurde, die bereits die Werte von G'_{Gel} der Methylcellulose Gele bei 85 °C erfolgreich beschreiben konnte (vgl. Kapitel 6.3.3 "Modellierung der Gelbildungscharakteristika").

Für die κ -Carrageenan Gele in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung resultiert daraus die in Abbildung 96 dargestellte Auftragung der Gelstärke G'_{Gel} gegen das Produkt aus Polymerkonzentration *c* und der dritten Wurzel des STAUDINGER-Indexes $\sqrt[3]{[\eta]}$.



Abbildung 96: Gelstärke G'_{Gel} als Funktion des Produktes aus Konzentration c und der dritten Wurzel der STAUDINGER-Indizes $\sqrt[3]{[\eta]}$ für verschiedene Konzentrationen und Molmassen der κ -Carrageenane in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung bei einer Temperatur von 25 °C.

Wie diese Darstellung zeigt, ist eine befriedigende Beschreibung der Meßwerte mit Hilfe der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Gelstärke für die reinen κ-Carrageenane (kappa1, kappa2 & kappa3) möglich, während die Polysaccharide, die zusätzlich ι-Anteile beinhalten, insbesondere im niedrigen Konzentrationsbereich nicht durch die Struktur-EigenschaftsBeziehungen erfaßt werden können. Für den Bereich hoher Konzentrationen sind hingegen nur noch geringe Abweichungen für diese Biopolymere festzustellen, so daß sie durch die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen beschrieben werden können.

Mit Hilfe einer Regressionsanalyse war es möglich die Konstante k_{Gel} und den Exponenten n_{Gel} von Gleichung 105 mit Werten von 7,42·10⁵ und 1,56 zu bestimmen, wodurch die folgende mathematische Abhängigkeit erhalten werden konnte, die die Gelstabilität der κ -Carrageenan Gele in einer 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung bei 25 °C beschreibt.

$$G'_{Gel} = 7,42 \cdot 10^5 \cdot \left(c \cdot \sqrt[3]{[\eta]}\right)^{1,56}$$
(109)

Wie der exponentielle Verlauf der Gelstärke zeigt, nähern sich diese Materialcharakteristika der κ -Carrageenan Gele mit steigender Konzentration bzw. STAUDINGER-Indizes asymptotisch einen Grenzwert. Ein solches konzentrationsabhängiges Verhalten war bereits bei den Methylcellulose Gelen detektiert worden (vgl. Kapitel 6.3.1 "Einfluß der Konzentration") und wurde entsprechend den Überlegungen von KRAMER dadurch erklärt, daß oberhalb einer Grenzsegmentdichte die weitere Erhöhung der Polymersegmente nicht zur Ausbildung von weiteren Verschlaufungen zwischen den Polymerketten führt, sondern lediglich die Größe der in Lösung vorhandenen Aggregate beeinflußt. Hierdurch bleibt die Stabilität der Gele annähernd konstant^[189].

Die Aussagekraft der in diesem Kapitel vorgestellten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Gelbildungstemperatur und der Gelstärke der κ -Carrageenan Gele kann an der in Abbildung 97 gezeigten mastercurve aus den reduzierten Größen des Speichermoduls G' / G'_{Gel} und der Temperatur T / T_{Gel} abgelesen werden.

Wie aus dieser Darstellung ersichtlich, ist es mit Hilfe der beschriebenen Modellierungen möglich die temperaturabhängigen Verläufe des Speichermoduls der verschiedenen Konzentrationen und Molmassen sowie des unterschiedlichen ι -Carrageenans Anteils der κ -Carrageenane zu vereinen, so daß die in Abbildung 97 gezeigte mastercurve resultiert.

Aufgrund der Tatsache, daß die beschriebenen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen nur in der Lage sind den Bereich ab dem Beginn des Sol-Gel-Übergangs zu modellieren, ist in der Pre-Gelbildungszone eine breite Streuung der Meßwerte in der reduzierten Darstellung zu beobachten.

^[189] Kramer, R.; Der Einfluß molekularer Strukturparameter auf die viskoelastischen Eigenschaften und die Retrogradation von Stärken und Stärke-Polymer-Mischungen. (1990) Dissertation Universität Hamburg.



Abbildung 97: Reduziertes Speichermodul G'/G'_{Gel} als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_{Gel} für κ-Carrageenane verschiedener Konzentration und Molmasse sowie unterschiedlichen ι-Carrageenan Anteilen in 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung.

Für den Bereich der Gelbildung, der bei einer reduzierten Temperatur von eins detektiert wird, zeigen die Werte von G' / G'_{Gel} den für die Ausbildung eines Gels charakteristischen Anstieg. Da die Gelbildungstemperatur nach WINTER als Schnittpunkt von G' und G'' definiert wurde und dieser cross-over der Module im Bereich der ersten Anstiegszone des Speichermoduls detektiert wird, weisen die Verläufe über einer reduzierten Temperatur von eins eine gewisse Abweichungen auf, die sich aus den unterschiedlich steilen Anstiegen des Speichermoduls als Funktion der Temperatur ergeben.

Für hohe reduzierte Temperaturen nähern sich die reduzierten Speichermodule einer Gelstärke von eins an. Für diesen Bereich zeigen die untersuchten κ -Carrageenane wiederum eine befriedigende Übereinstimmung, so daß abschließend davon ausgegangen werden kann, daß die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Gelbildung in der Lage sind, auch auf die κ -Carrageenane übertragen zu werden.

8 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Charakteristika der thermisch induzierten Sol-Gel-Übergänge von Methylcellulosen und κ -Carrageenanen mit Hilfe von rheo-mechanischen Oszillationsexperimenten quantitativ und reproduzierbar erfaßt werden können. Durch die Anwendung dieser Methoden war es möglich den Einfluß der Konzentration und der Molmasse bzw. der chemischen Struktur der Hydrokolloide auf die Gelbildungstemperatur und die resultierende Gelstärke zu ermitteln.

Aus vorangegangen Arbeiten ist bekannt, daß beispielsweise das Gelierungsverhalten von Stärken beispielsweise durch den Zusatz von Guar oder Johannesbrotkernmehl erheblich verändert werden kann^[190]. Für weitere Untersuchungen wäre es daher interessant zu überprüfen, ob durch den Zusatz geeigneter Hydrokolloide synergistische Effekte bei der Gelierung der Methylcellulosen oder der κ-Carrageenane hervorgerufen werden können. Hierzu bieten sich vor allem rheo-optische Untersuchungen an, mit denen bereits die synergistischen Effekte der Hydrokolloide im Sol-Zustand der Stärken aufgeklärt werden konnten^[191]. Aufgrund der Tatsache, daß derartige Untersuchungen jedoch auf optisch transparente Fluide beschränkt sind, kann die bei Erwärmung von Methylcellulose-Lösungen zu beobachtende Trübung zu meßtechnischen Problemen führen.

Darüber hinaus zeigten die von BÖHM publizierten Ergebnisse an den zeitabhängig gelierenden β -D-(1,3)(1,4)-Glucanen, daß deren spontane Gelierung, die durch die niedermolekulare Flanke ausgelöst wird, durch Scherkrafteintrag zu Gunsten einer scherinduzierten Gelierung, die von den hochmolekularen Makromolekülen verursacht wird, verschoben wird^[192]. Hierzu wäre von wissenschaftlichem Interesse, ob derartige Scherkrafteinträge ebenfalls eine Veränderung in den Sol-Gel-Charakteristika der Methylcellulosen oder der κ -Carrageenane hervorrufen würden.

^[190] Eidam, D., Kulicke, W.-M., Kuhn, K. & Stute, R.; Formation of maize starch gels selectively regulated by the addition of hydrocolloids. *starch / Stärke*, **47** (1995), 378-384.

^[191] Reinhardt, U. T., Eidam, D. & Kulicke, W.-M.; Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung von komplexen Stärke-Hydrokolloid-Systemen. *Getreide, Mehl und Brot*, **4** (1994), 56-61.

^[192] Böhm, N. & Kulicke, W. M.; Rheological studies of barley $(1 \rightarrow 3)(1 \rightarrow 4)$ - β -glucan in concentrated solution: mechanistic and kinetic investigation of the gel formation. *Carbohydrate Research*, **315** (1999), 302-311.

Für die Charakterisierung des Sol-Zustandes der Methycellulosen wurden des weiteren nur Scher- und Oszillationsexperimente herangezogen. Durch die Durchführung von Dehnströmexperimenten in Abhängigkeit der Temperatur ist es möglich, weitergehende Information über das Verhalten der Polymerketten bzw. der supermolekularen Architekturen in Lösung bei unterschiedlichen Arten der Strömung zu erhalten. Hierzu wären insbesondere die mit Hilfe von rheo-optischen Detektionsverfahren ermittelten Materialfunktionen von besonderen Interesse, da diese eine Differenzierung zwischen Formanteilen und intrinsischen Anteilen erlauben.

Durch die Aufstellung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Gelbildung war es desweiteren möglich, die Gelbildungstemperatur und die Gelstärke der Methylcellulosen sowie der κ -Carrageenane aus den molekularen Parametern der Polymerkonzentration und des STAUDINGER-Indexes voraus zu berechnen. Um die allgemeine Gültigkeit dieser Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu bestätigen, sind weitere Untersuchungen an anderen Polymeren wünschenswert, die sich durch thermisch induzierte Sol-Gel-Übergänge auszeichnen. Als Beispiele für derartige Hydrokolloide sind das in der Hitze gelierende Curdlan und die in Kälte gelierende Agarose, Gelatine oder die Alginate zu nennen^[193].

^[193] Nishinari, K.; Rheological and DSC study of sol-gel transition in aqueous dispersions of industrially important polymers and colloids. *Colloid and Polymer Science*, **275** (1997), 1093-1107.

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	Exponent der [η]-M-Beziehung (Aufweitungsparameter)
а	Verhältnis der Grundintensitäten von Laser _(0°) zu Laser _(90°)
А	Amplitude
А	Flächen der Resonanzsignale
A_2	zweiten Virialkoeffizienten
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
A_B	R ₂ bei der Messung der Doppelbrechung
A_D	R ₂ bei der Messung des Dichroismus
AG	3,6-Anhydro- α -D-galactose -Baustein des κ -Carrageenans
AG	3,6-Anhydro-α-D-galactose-2-sulfat-Baustein des ι-Carrageenans
b	Verhältnis der Grundintensitäten von Laser(45°) zu Laser(90°)
b	Übergangsparameter des modifizierten CARREAU-Modell
\mathbf{B}_0	magnetische Flußdichte
B_B	R ₁ bei der Messung des Dichroismus
B _D	R ₁ bei der Messung der Doppelbrechung
$\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}$	effektiv wirkende magnetische Flußdichte
$\mathbf{B}_{\mathbf{n}}$	Koeffizient des 3. Terms der η_0 -c-[η]-Beziehung
${}^{1}C_{4}$	Ringkonformation der Galactose-Bausteine im Carrageenan
${}^{4}C_{1}$	Ringkonformation der Galactose-Bausteine im Carrageenan
с	Konzentration
С	spannungs-optischer Koeffizient
c*	kritische Konzentration
$c^{*}_{[\eta]}$	kritische Konzentration der Viskosimetrie
c_{LS}^{*}	kritische Konzentration der Lichtstreuung
c·[η]	Überlappungsparameter
$c{\cdot}[\eta]^{+}$	Grenze zwischen ideal verdünnter Partikellösung und der mäßig konzentrierten Partikellösung
c _[Kalium]	Kaliumionengehalt der Polymerproben
d	Durchmesser
D	elektrische Verschiebungsdichte
DP_w	durchschnittlicher Polymerisationsgrad
DRI	Konzentrationsdetektor (Differentiel Refraktometer)
DS	durchschnittlicher Substitutionsgrad

dv	differentiellen Änderung der Geschwindigkeit
dx	differentielle Änderung des Weges
Е	elektrische Feldstärke
EOR	tertiäre Erdölförderung
f	Funktion
FID	free induction decay
G	Elastizitätsmodul
G	β-D-Galactose-4-sulfat im κ- bzw_1-Carrageenan
G^*	komplexes Schubmodul
G′	Speichermodul
G΄	Verlustmodul
G' _{Gel}	Gelstärke
G'P	Plateaumodul
GTP	GLAN THOMPSON Polarisator
h	DLAN-I HOMPSON-I Oldi Isatol
li h	Abstand zum Detektor
	Austanti zum Detektor
П h	shift Falter
11	
1	$\sqrt{-1}$
Ι	Spin
Ι	Intensität des Lichtstrahls
I ₀	Intensitätssignal des eingestrahlten Lichts
$I_{0,0^{\circ}}, I_{0,45^{\circ}}$ &	Grundintensität der Laser, deren Polarisationsebene im Winkel von 0°, 45° &
I _{0,90°}	90° zur Scherrichtung steht
I _B	Intensität der Doppelbrechung
I _D	Intensität des Dichroismus
IGATED	inverse-gated-decupling
I ₉	Streulichtintensität
$J_i(A)$	BESSEL-Funktionen i-ter Ordnung
k	Geschwindigkeitskonstante
K	optische Konstante (Streulicht-Konstante)
kappa	к-Carrageenan Proben
k _{Gel}	Koeffizient der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Gelstärke
$k_{\rm H}$	HUGGINS-Konstante
K_{η}	Koeffizient der [η]-M-Beziehung
K_{λ}	Koeffizient der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der längsten Relaxationszeit
k_{n1}	Exponent der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Fließkurvensteigung
k _{n2}	Koeffizient der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Fließkurvensteigung
$\mathbf{K}_{R_{G}}$	Koeffizient der R _G -M-Beziehung
k _T	Koeffizient der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Gelbildungstemperatur
1	Weglänge
ln	natürlicher Logarithmus
m	Masse
m	Magnetquantenzahl
М	Molmasse

$M^{n\oplus}$	Allgemeines Gegenkation
$M_{[\eta]}$	viskositätsmittlere Molmasse
M_0	Gleichgewichtsmagnetisierung
MALLS	Vielwinkel-Laser-Lichtstreuung (Multi-Angle-Laser-Light-Scattering)
MC	Methylcellulose Proben
Me	Verhängungsmolmasse
M _{Kr}	kritische Molmasse
$M_{Monomer}$	Molmasse der Monomereinheit
M _n	zahlenmittlere Molmasse
M_{SEC}	Molmasse der Größenausschlußchromatographie
$M_{\rm w}$	gewichtsmittlere Molmasse
M_w / M_n	Polydispersität
M_z	zentrifugenmittlere Molmasse
n	Brechungsindex
n	Fließkurvensteigung im pseudoplastischen Bereich
n	Exponent des 3. Terms der η_0 -c-[η]-Beziehung
n′	Realteil des Brechungsindextensors
n´´	Imaginärteil des Brechungsindextensors
n ₀	Brechungsindex des reinen Lösungsmittels
$N_1^{(SOR)}$	1. Normalspannungsdifferenz berechnet nach der spannungs-optischen Regel
$N_1, N_2 \& N_3$	Erste, zweite & dritte Normalspannungsdifferenz
N _A	Avogadro-Zahl
$n_{\rm f}$	Formanteile des Brechungsindextensors
n _{Gel}	Exponent der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Gelstärke
n _i	intrinsische Anteile des Brechungsindextensors
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
NOE	nuclear-OVERHAUSER-effect
n _T	Exponent der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Gelbildungstemperatur
Р	Polymerisationsgrad
р	Druck
\mathbf{p}_0	hydrostatische Druck
PEM	Photoelastischer Modulator
ppm	parts per million
P ₉	Streufunktion
R	allgemeine Gaskonstante eines idealen Gases
R ₁	Amplitude der Intensität bei der PEM Anlage
R ₂	Amplitude der Intensität bei der PEM Anlage
R _G	Gyrationsradius
R ₉	reduzierte Streulichtintensität
SEC	Größenausschlußchromatographie (Size Exclusion Chromatography)
t	Zeit
Т	Temperatur
T_1	longitudinale Relaxationszeit
T_2	transversale Relaxationszeit
tan δ	Verlustfaktor
T _{Gel}	Gelbildungstemperatur

TMSP	Trimethylsilylpropionsäure-Natriumsalz
V	Geschwindigkeit
V _{Lösung}	Volumen der Lösung
V _{Polymer}	Volumen der Polymerknäule
Vs	Streuvolumen
Х	Abstand
x_6, \overline{x}_{2+3}	partielle Substitutionsgrade an den Positionen C ₆ bzw. C ₂ & C ₃
x, y & z	Raumrichtung

Griechische Symbole

[α]	optischer Drehwert
α	Polarisierbarkeit
γ	Deformation
γ	gyromagnetischen Verhältnis
γο	maximale Deformationsamplitude
Ϋ́	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_{krit}$	Kritische Schergeschwindigkeit
δ	chemische Verschiebung
δ	Phasendifferenz
δ΄	Phasenverschiebung
δ΄΄	Abschwächung
$\delta n / \delta c$	Brechungsindexinkrement
Δ	Differenz
Δd_{max}	optische Weglänge
ΔΕ	Energiedifferenz
ΔH_{Diss}	Dissoziationsenergie eines Netzpunktes in der Gelmatrix
$\Delta n'$	Doppelbrechung
$\Delta n^{\prime\prime}$	Dichroismus
$\Delta n'_f$	Formanteile der Doppelbrechung
$\Delta n'_i$	intrinsische Anteile der Doppelbrechung
3	Extinktionskoeffizienten
η	Scherviskosität
[η]	STAUDINGER-Index
η *	Betrag der komplexen Schwingungsviskosität
η*	Komplexe Schwingungsviskosität
ή	Realteil der komplexen Schwingungsviskosität
η΄΄	Imaginärteil der komplexen Schwingungsviskosität
η_0	Ruhescherviskosität
η_{LM}	Viskosität des Lösungsmittels
η_{rel}	relative Viskositätserhöhung

η_{sp}	spezifische Viskosität			
θ	Orientierungswinkel des Dichroismus			
λ	Wellenlänge des Lichts			
λ_0	Wellenlänge des Lichts im Vakuum			
λ_0	längste Relaxationszeit (Reziprokwert von $\dot{\gamma}_{krit}$)			
λ_{p}	längste Relaxationszeit eines diskreten Makromoleküls			
λ_n	Relaxationszeit der Reptationbewegung			
λ_r	Relaxationszeit des Schlauchs			
λ_{rep}	Relaxationszeit der Kettenverschlaufungen			
μ	magnetisches Moment			
υ	Exponent der R _G -M-Beziehung			
ν	Frequenz			
ν_0	LARMOR-Frequenz			
ρ	Dichte			
ρ _{Polymer}	Dichte des Polymerknäuels in Lösung ohne die eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle			
σ_0	maximale Schubspannung			
$\sigma_{11}, \sigma_{22} \And \sigma_{33}$	Erste, zweite & dritte Normalspannung			
σ_{21}	Schubspannung			
φ	Volumenanteil der gelösten Kolloide			
φ	Orientierungswinkel der Doppelbrechung			
χ	Winkel der ersten Hauptspannung zur Fließrichtung			
θ	Beobachtungswinkel			
ω	elektrische Potentialdifferenz			
ω	Kreisfrequenz			

9.2 Experimenteller Teil

Probenpräparation

к-Carrageenan

Das homogene Auflösen der κ -Carrageenane erfolgte in 250 ml Rundkolben. Als Lösungsmittel wurde eine 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung (mit 200 ppm Natriumazid) vorgelegt, zu der die entsprechende Menge des Polymers hinzu gegeben wurde. Die Lösungen wurden mit einem Wasserbad schonend unter Rückfluß erwärmt (T \approx 100 °C), wobei eine homogene Verteilung des Hydrokolloids in der Lösung durch Rühren sichergestellt wurde. Nachdem die Makromoleküle molekular dispers verteilt vorlagen wurden die Lösungen in Braungläser überführt, die Gefäße verschlossen und mit Teflonband abgedichtet. Danach wurden diese Braungläser bis zur Messung bei einer Temperatur von 85 °C im Trockenschrank gelagert.

Methylcellulose

Die Methylcellulosen wurden in Ansätzen bis 200 ml in Braunglasflaschen eingewogen. Als Lösungsmittel wurde eine 0,1 M Natriumnitrat-Lösung (mit 200 ppm Natriumazid) vorgelegt, zu der die entsprechende Menge des Cellulosederivats gegeben wurde. Die Gefäße wurden verschlossen und kurz geschüttelt, um anhaftendes Polymer von Gefäßwänden abzulösen. Da die Methylcellulosen aufgrund ihrer hydrophoben Methylsubstituenten sich am Besten in der Kälte lösen lassen, wurden die Proben daraufhin bei – 20 °C eingefroren und während der Auftauens unter permanenten Schütteln homogenisiert. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt bis die Methylcellulosen molekular dispers gelöst vorlagen.

Ultraschalldegradation

Der Molmassenabbau mittels Ultraschall erfolgte in einem Branson W-450 Sonifer Gerät der Firma Branson Schallkraft GmbH (Heustenstamm, Deutschland), mit 400 W bei mittlerer Leistungsstufe und einem ³/₄"-Titan-Resonator, der bei einer Frequenz von 20 kHz arbeitet. Das Probevolumen betrug 200 ml, wobei die Lösungen eine Konzentration von 0,4 % besaßen. Als Lösungsmittel wurde deionisiertes Wasser verwendet. Die Temperatur der beschallten Lösungen wurde mit einem Thermostaten der Firma Haake (Karlsruhe, Deutschland) unter 20 °C gehalten, um eine thermische Degradation auszuschließen. Der Titanabrieb, der durch den Ultraschallabbau hervorgerufen wird, wurde durch Zentrifugation (30 Min bei 10.000 Umdrehungen / Min) in einer Zentrifuge des Typs Z383 der Firma Hermle (Wehkingen, Deutschland) entfernt. Hiernach wurden die Proben gefriergetrocknet.

NMR-Spektroskopie

Vor der Aufnahme der NMR-Spektren wurden die Polymere durch Ultraschalldegradation in ihrer Molmasse reduziert, in Deuteriumoxid (D₂0) gelöst und innerhalb von 72 Stunden vermessen. Zur Spektrenaufnahme wurde ein Bruker Avance 400 (Rheinstein, Deutschland) verwendet, das mit einem 10 mm SEX ¹³C-¹H-Dual-Probenkopf versehen ist. Zur quantitativen Auswertung wurden IGATED-Spektren bei Frequenzen von 400 bzw. 100 MHz aufgenommen. Die Proben wurden bei 80 °C (κ -Carrageenan) bzw. bei 25 °C (Methylcellulose) mit einem Relaxationsdelay von 10 s vermessen. Als Referenz der chemischen Verschiebung diente das Signal von Trimethylsilylpropionsäure-Natriumsalz (TMSP; $\delta = -2,78$)

Viskosimetrie

Die viskosimetrischen Untersuchungen der hochverdünnten Lösungen erfolgten mit einem UBBELOHDE-Kapillarviskosimeter der Typ Ic der Firma Schott (Hofheim, Deutschland) in einem Schergeschwindigkeitsbereich von 500 bis 1500 s⁻¹ und bei einer Temperatur von 25 °C. Die Durchlaufzeiten wurden optoelelktronischmit einem Viscoboy der Firma Lauda (Königshofen, Deutschland) detektiert. Aufgrund der hohen Schergeschwindigkeiten, die in der Kapillare auftraten, wurde durch rheo-mechanische Scherexperimente sichergestellt, daß der Ruhescherviskositätsbereich noch nicht verlassen wurde.

SEC / Lichtstreuung

Die Bestimmung der Molmasse, der Molmassenverteilung und des Gyrationsradius erfolgte durch ein Lichtstreuphotometer, welches mit einer Größenausschlußchromatographie (SEC) gekoppelt ist. Für die Fraktionierung wurden vier SEC Säulen (TSK PWXL: G3000, G4000, G5000 & G6000) mit abnehmender Ausschlußgröße der Firma ToSoHass (Stuttgart, Deutschland) verwendet, die an ein DAWN-F light scattering Photometer der Firma Wyatt Technology (Santa Barbara, USA) und einen Konzentrationsdetektor (DRI) der Firma Showa Denko (Tokyo, Japan) gekoppelt sind. Als Lösungsmittel wurde eine aus deionsiertem und filtrierten Wasser angesetzte 0,1 M Natriumnitrat-Lösung (NaNO₃) mit 200 ppm Natriumazid (NaN₃) verwendet.

Mechanische Rheometrie

Die rheo-mechanischen Messungen wurden auf dem schubspannungsgesteuerten Rheometer UDS 200 der Firma Physica Meßtechnik GmbH (Stuttgart, Deutschland) und den schergeschwindigkeitsgesteuerten Rheometer ARES der Firma Rheometric Scientific (New Jersey, USA) durchgeführt. In Tabelle 18 sind die technischen Daten der verwendeten Rheometer aufgeführt.

	UDS 200	ARES
Drehmomentbereich	5·10 ⁻⁷ bis 0,15 N·m	4·10 ⁻⁷ bis 0,01 N·m
Frequenzbereich	3.10 ⁻³ bis 300 rad.s ⁻¹	1.10^{-3} bis 10^{3} rad·s ⁻¹
Thermostatisierung	Wasserbad	Wasserbad

 Tabelle 18:
 Technische Daten der verwendeten mechanischen Rheometer

Soweit nicht anders angegeben wurden die Messungen bei einer Temperatur von 25 °C mit den in Tabelle 19 aufgeführten Geometrien durchgeführt.

	UDS 200			ARES	
Geometrien	Kegel-Platte MK24	Zylinder ZM	Zylinder Z3	Kegel- Platte 50 mm	Zylinder
Radius [mm]	37,5	12,45	12,5	25	17
Kegelwinkel [°]	1	-	-	4	-
Spaltbreite [mm]	-	1,925	1,66	-	1
Ringspaltlänge [mm]	-	20,2	37,5	-	33,3

 Tabelle 19:
 Geometriedaten der verwendeten mechanischen Rheometer

Optische Rheometrie

Meßstrecke mit photoelastischen Modulator

Zur Messung der rheo-optischen Materialfunktionen wurde die in Kapitel 3.6.2.5 "Aufbau und Meßprinzipien der rheo-optischen Apparaturen" beschriebene Meßanordnung verwendet. Als Quelle des linear polariserten Lichts diente ein He-Ne-Laser mit der Wellenlänge $\lambda =$ 632,8 nm der Firma Optlectra (Feldkirchen-Westerham, Deutschland). Für die Messung der Intensität des Laserlichts wurde eine Silicium-Photodiode verwendet. Die Temperierung erfolgte mit einem Wasserbad, mit dessen Hilfe die Messungen bei 25, 35 bzw. 45 °C durchgeführt wurden konnten. Die Scherströmung wurde in COUETTE-Systemen erzeugt, wobei durch einen Schrittmotor verschiedene Schergeschwindigkeiten vorgegeben werden konnten. In Tabelle 20 sind die Daten dieser Geometrien aufgeführt Geometriedaten des verwendeten optischen Rheometers mit PEM

Geometrien	Doppelspalt KG	Doppelspalt LG	
Radius [mm]	15,0	14,975	
Spaltbreite [mm]	1,0	1,625	
Ringspaltlänge [mm]	12,0	24,4	

Tabelle 20:

Meßstrecke mit gepulsten Lasern

Bei diesem Aufbau ist die rheo-optische Meßanordnung in das konventionelle schubspannungsgesteuerte Rheometer UDS 200 der Firma Physica Meßtechnik GmbH (Stuttgart, Deutschland) integriert. Als Quelle für das linear polariserte Licht wurden Diodenlaser mit der Wellenlänge $\lambda = 635$ nm der Firma LG Lasergraphics GmbH (Kleinostheim, Deutschland) verwendet. Für die Messung der Intensität wurde eine Photodiode der Firma UDT Sensors Inc. (Hawthrone, USA) verwendet. Als Geometrien wurden die in Tabelle 19 aufgeführten Zylindergeometrien des SEARL-Typs verwendet. Für eine ausführliche Darstellung der Grundlagen der Konstruktion sei auf die Dissertation von CLASEN verwiesen^[194].

^[194] Clasen, C.; Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolkularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheoßoptischen Methoden. (2001) Shaker Verlag, Aachen.
9.3 Sicherheitshinweise

Natriumazid (NaN₃)

Gefahrenhinweise: T+ (sehr giftig) und N (umweltgefährlich)

R-Sätze:	28 - 32 - 50 / 53	Sehr giftig beim Verschlucken. Entwickelt Gase bei Berührung mit Säuren sehr giftige Gase. Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern langfristige schädliche Wirkungen haben.
S-Sätze:	28-45-60-61	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen. Dieser Stoff und seine Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
Wassergefährdungsklasse: 2		(wassergefährdend)

MAK-Wert:	0,2 mg/m ³
LD ₅₀ (oral, Ratte):	27 mg/kg
TDLo (oral, Mensch)	0,71 mg/kg
LD50 (dermal, Kaninchen)	20 mg/kg

Natriumnitrat (NaNO₃)

Gefahrenhinweise: O (brandfördernd) und Xn (gesundheitsschädlich)

R-Sätze: 8 – 22 – 36		Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen. Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Reizt die Augen.
S-Sätze: 22 – 24 – 41		Staub nicht eintamen. Berührung mit der Haut vermeiden. Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
Wassergefährdungsklasse: 1		(schwach wassergefährdend)
LD ₅₀ (oral, Ratte):	1267 mg/kg	

9.4 Fehlerbetrachtung

GALILEI hat gefordert, alles zu messen, was meßbar ist, und alles meßbar zu machen, was nicht gemessen werde kann. Jedoch ist jede Messung mit systematischen und zufälligen bzw. statistischen Fehlern behaftet, wodurch jede Messung nicht genauer sein kann, als ihre Reproduzierbarkeit^[195].

Systematische Fehler, die durch die Unvollkommenheit der Meßgeräte, Meßverfahren oder des Meßgegenstandes verursacht werden, verfälschen die Ergebnisse in derselben Richtung. Sie sind schwer zu erkennen und auch durch eine große Anzahl von Messungen nicht zu reduzieren. Zufällige oder statistische Fehler liegen in unkontrollierbaren Einflüssen wie beispielsweise Temperaturschwankungen, mechanischen Erschütterungen oder elektrischen bzw. magnetischen Störfeldern. Sie treten bei jeder Messung auf und sind im einzelnen nicht zu erfassen. Durch das Auftreten derartiger zufälliger oder statistischer Fehler kommt es zur Streuung der Ergebnisse um den wahren Wert. Mit Hilfe von Wiederholungsmessungen und Mittelwertbildungen ist es möglich diese Fehler zu minimieren.

Die Bestimmung der molekularen Dimensionen der eingesetzten Hydrokolloide erfolgte mit Hilfe der Viskosimetrie und mit Lichtstreu-Experimenten. So ist bei der viskosimetrischen Bestimmung des STAUDINGER-Indexes ein Fehler bei der Erstellung der Konzentrationsreihen und bei Messung der Durchlaufzeiten möglich. Eine Verfälschung der Konzentration kann durch Wägefehler, Fehler bei der Bestimmung des Trockengehaltes oder durch nicht molekular dispers gelöste Makromoleküle verursacht werden. Die Durchlaufzeiten wurden mit Hilfe von optoelektronischen Methoden gemessen, so daß der resultierende Fehler als relativ gering eingestuft werden kann. Somit kann der Fehler des STAUDINGER-Index mit einer Größenordnung von 5 % als realistisch angesehen werden.

Bei der Bestimmung der Molmassen und der Teilchengrößen durch die Lichtstreuung können die auftretenden Fehler anhand der allgemeinen Streulichtgleichung (vgl. Kapitel 3.5.1 "Lichtstreuung" Gleichung 12) beschrieben werden. In diese Gleichung geht zum einen die Konzentration der Polymerlösungen ein, die entsprechend den oben beschriebenen Einflußfaktoren durch Wägefehler oder Fehler bei der Bestimmung des Trockengehaltes mit Fehler behaftet sein kann. Des weiteren wird das Ergebnis der Streulichtmessung durch das

^[195] Grehn, J.; Metzler Physik. (1979) Vieweg Verlag, Stuttgart.

Brechungsindexinkrement beeinflußt, welches abhängig von der Temperatur, dem Druck und der Wellenlänge des verwendeten Lichts abhängig ist. Darüber hinaus wird die Genauigkeit der Messung durch die Kalibrierung des Lichtsteuphotometers und durch die Schwankungen des Streusignals beeinflußt, so daß die Meßwerte mit einem Fehler von bis zu 10 % behaftet sein können^[196].

Der Fehler bei den rheo-mechanischen Messungen kann durch Fehler bei der Probenpräparation und durch falsches Befüllen der Geometrie sowie durch Gerätefehler hervorgerufen werden. So führt insbesondere bei Kegel-Platte-Geometrie eine fehlerhafte Befüllung zu Meßergebnissen, die mit einem großem Fehler behaftet sind, während Gerätefehler durch ungenaue Kalibrierung und Justierung der Rheometer verursacht werden. Somit ist ein Fehler in der Größenordnung von 10 % als realistisch anzusehen.

^[196] Gosch, C. I.; Polymeranalytische Charakterisierung mittels Größenausschlußchromatographie, Fluß Feld-Fluß Fraktionierung und Lichtstreuung von Polysaccharid-Derivaten. (2002) Disseration Universität Hamburg.

10 Literatur:

Α

- Altunina, L. & Kuvshinov, V.; Flow properties and oil-displacing capacity of gel-forming systems based on application of methyl cellulose in coordinating solvents. *Progress in Mining and Oilfield Chemistry*, 3 (2001), 67-76.
- Anczurowski, E. & Mason, S. G.; The kinetic of flowing dispersions III, equilibirium orientation of rods and discs (experimentall). *Journal of Colloid and Interface Science*, 23 (1967), 533-546.
- Arisz, P. W., Kauw, H. J. J. & Boon, J. J.; Substituent distribution along the cellulose backbone in O-methylcelluloses using GC and FAB-MS for monomer and oligomer analysis. *Carbohydrate Research*, **271** (1995), 1-14.

B

- Baar, A., Kulicke, W. M., Szablikowski, K. & Kiesewetter, R.; Nuclear-Magnetic-Resonance spectroscopic characterization of carboxymethylcellulose. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **195** (1994), 1483-1492.
- Barnes, H. A., Hutton, J. F. & Walters, K.; An introduction to rheology. (1989) Elservier Science Publishers, Amsterdam.
- Barth, H. G.; A practical approach to steric exclusion chromatography of water-soluble polymers. *Journal of Chromatographic Science*, **18** (1980), 409-429.
- Berlitz, H.-D. & Grosch, W.; Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 2. Auflage. (1994) Springer Verlag, Berlin.
- Beyer, H. & Walter, W.; Lehrbuch der organischen Chemie. 22. Auflage. (1991) Hirzel Verlag, Stuttgart.
- Bochek, A. M., Zabivalova, N. M., Lavrent'ev, V. K., Lebedeva, M. F., Sukhanova, T. E. & Petropavlovskii, G. A.; Formation of physical thermally reversible gels in solutions of methyl cellulose in water and dimethylacetamide and properties of films thereof. *Russian Journal of applied chemistry*, **74** (2001), 1358-1363.
- Boger, D. V. & Walters, K.; Rheological phenomena in focus. (1993) Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

- Böhm, N. & Kulicke, W. M.; Rheological studies of barley (1 -> 3)(1 -> 4)- β -glucan in concentrated solution: mechanistic and kinetic investigation of the gel formation. *Carbohydrate Research*, **315** (1999), 302-311.
- Böhm, N.; Isolierung, Charakterisierung und Untersuchung des Gelierverhaltens von (1,3)(1,4)-β-Glucanenen. (1998) Dissertation Universität Hamburg.
- Bouldin, M., Kulicke, W. M. & Kehler, H.; Prediction of the Non-Newtonian Viscosity and Shear Stability of Polymer-Solutions. *Colloid and Polymer Science*, **266** (1988), 793-805.
- Brandrup, J. & Immergut, E. H.; Polymer Handbook. 4. edition (1999) John Wiley & Sons, New York.
- Bueche, F.; Viscoity of polymers in concentrated solutions. *Journal of Chemical Physics*, **25** (1956), 599-600.
- Bueche, F.; Viscosity, self-diffusion, and allied effects in solid polymers. *Journal of Chemical Physics*, **20** (1952), 1959-1964.
- Burchard, W.; Static and dynamic light scattering from branched polymers and biopolymers. *Advances in Polymer Science*, **48** (1983), 1-124

С

- Carreau, P. J., De Kee, D. C. R. & Chhabra, R. P.; Rheology of polymeric systems: principles and applications. (1997) Hanser Publishers, München.
- Clarke, M. T.; Rheological additives. In Laba, D. *Rheological properties of cosmetics and toiletries*. (1993) 55-152. Marcel Dekker Inc., New York

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

- Clasen, C. & Kulicke, W. M.; Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. *Progress in Polymer Science*, **26** (2001), 1839-1919.
- Clasen, C. & Kulicke, W.-M.; Rheo-optical studies of barely (1-3)(1-4)-β-D-glucan solution: Detection of the flow behaviour of aggregates in the sol-state. *Journal of Rheology*, **47** (2003), 321-335.
- Clasen, C.; Neue Charakterisierungsmöglichkeiten von supramolkularen Strukturen in Biopolymerlösungen mit rheoßoptischen Methoden. (2001) Shaker Verlag, Aachen.

- Copic, M.; Streaming birefringence of polymer solutions: asymptotic behavior. *Journal of Chemical Physics*, **38** (1963), 3010-3014.
- Cox, W. P. & Merz, E. H.; Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science, Polymer Symposia*, **28** (1958), 619-622.

D

- De Gennes, P.-G.; Dynamics of entangled polymer solutions. I. The Rouse model. *Macromolecules*, **9** (1976), 587-593.
- De Gennes, P.-G.; Dynamics of entangled polymer solutions. II. The inclusion of hydrodynamic interactions. *Macromolecules*, **9** (1976), 594-598.
- Debye, P.; Angular dissymmetry of the critical opalescence in liquid mixtures. *Journal of Chemical Physics*, **31** (1959), 680-687
- Derome, A. E.; Modern NMR techniques for chemistry research. (1995) Pregamon Press, Oxford.
- Doi, M. & Edwards, S. F.; Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2. Molecular motion under flow. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular* and Chemical Physics, 74 (1978), 1802-1817.
- Doi, M. & Edwards, S. F.; Dynamics of concentrated polymer systems. Part 4. Rheological properties. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **75** (1979), 38-54.
- Doi, M. & Edwards, S. F.; The theory of polymer dynamics. (1988) Oxford university press, Oxford.
- Doi, M.; Explanation for the 3.4-power law for viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **21** (1983), 667-684.

E

- Edwards, S. F. & Grant, J. W. V.; Effect of entanglements on diffusion in a polymer melt. *Journal of Physics A: General Physics*, **6** (1973), 1169-1185.
- Ehrenberger, F. & Gorbach, S.; Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse. (1973) Verlag Chemie, Weinheim.

- Eidam, D., Kulicke, W.-M., Kuhn, K. & Stute, R.; Formation of maize starch gels selectively regulated by the addition of hydrocolloids. *starch / Stärke*, **47** (1995), 378-384.
- Einstein, A.; A new method of determing molecular dimensions. *Annalen der Physik*, **19** (1906), 289-306.
- Einstein, A.; Correction to my work: A new determination of molecular dimensions. *Annalen der Physik*, **34** (1911), 591-592.
- Eldridge, J. E. & Ferry, J. D.; The cross-linking process in gelatin gels. III. Dependence of melting point on concentration and molecular weight. *Journal of Physical Chemistry*, 58 (1954), 992-996.
- Elias, H. G.; Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften. 6. Auflage. (2001) Wiley-VCH, Weinheim.
- Ernst, R. R., Bodenhausen, G. & Wokaun, A.; Principles of nulcear magnetic resonance in one and two dimensions. (1994) Oxford university press, Oxford.
- Escher, F.; Textureigenschaften von Lebensmitteln. In Weipert, D., Tscheuschner, H.-D. & Windhab, E. Rheologie der Lebensmittel. (1993) 151-172. Behr's Verlag, Hamburg.
- Eyler, R. W., Klug, E. D. & Diephius, F.; Determination of the degree of substitution of sodium carboxymethyl-cellulose. *Analytical Chemistry*, **19** (1947), 24-27.

F

- Ferry, J. D., Landel, R. F. & Williams, M. L.; Extensions of the Rouse theory of viscoelastic properties to undiluted linear polymers. *Journal of Applied Physics*, **26** (1955), 359-362.
- Flory, P. J. & Fox, T. G., Jr.; Treatment of intrinsic viscosities. *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951), 1904-1908.
- Flory, P. J.; Die Konformation linearer Makromoleküle. *Angewandte Chemie*, **87** (1975), 787-792.
- Francis, C. V.; Sodium carboxymethyl-cellulose (CMC). Determination of the degree of substitution and active agent. *Analytical Chemistry*, **25** (1953), 941-943.
- Frattini, P. L. & Fuller, G. G.; The dynamics of dilute colloidal suspensions subject to timedependent flow fields by conservative dichroism. *Journal of Colloid and Interface Science*, **100** (1984), 506-518.

- Freeman, R., Hill, H. D. W. & Kaptein, R.; Proton-decoupled MNR spectra of carbon-13 with the nuclear Overhauser effect suppressed. *Journal of Magnetic Resonance*, 7 (1972), 327-329.
- Freeman, S. M. & Weissenberg, K.; Some new rheological phenomena and their significance for the constitution of materials. *Nature*, **162** (1948), 320-323.
- Friebolin, H.; Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. (1992) VCH, Weinheim.
- Fuller, G. G. & Mikkelsen, K. J.; Optical rheometry using a rotary polarization modulator. *Journal of Rheology*, **33** (1989), 761-769.
- Fuller, G. G.; Optical rheometry of complex fluids. (1995) Oxford university press, New York.

G

- Gabriele, D., de Cindio, B. & D'Antona, P.; A weak gel model for foods. *Rheologica Acta*, **40** (2001), 120-127.
- Gahleitner, M. & Sobczak, R.; Bedeutung der Nullviskositätsbestimmung für das Modellieren von Fliesskurven. *Kunststoffe*, **79** (1989), 1213-1216.
- Gahleitner, M., Bihlmayer, G. & Sobczak, R.; Modifiziertes Carreau-Modell. *Kunststoffe*, **81** (1991), 651-654.
- Gautier, S. & Lecourtier, J.; Structural characterization by carbon-13 NMR of hydrolyzed carboxymethyl cellulose. *Polymer Bulletin*, **26** (1991), 457-464.
- Goring, D. A. I. & Timell, T. E.; Molecular weight of native celluloses. *Tappi*, **45** (1962), 454-460.
- Gosch, C. I.; Polymeranalytische Charakterisierung mittels Größenausschlußchromatographie, Fluß Feld-Fluß Fraktionierung und Lichtstreuung von Polysaccharid-Derivaten. (2002) Disseration Universität Hamburg.
- Graessley, W. W.; Entanglement concept in polymer rheology. *Advances in Polymer Science*, **16** (1974), 179-226.
- Graessley, W. W.; Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. *Polymer*, **21** (1980), 258-262.

Grehn, J.; Metzler Physik. (1979) Vieweg Verlag, Stuttgart.

- Greminger Jr., G. K.; Cellulose derivates, ethers. In Kirk, R. E. & Othmer, D. F. *Encyclopedia* of chemical technology. (1979) 143 163. John Wiley & Sons, New York.
- Griffith, L. G.; Polymeric biomaterials. Acta Materialia, 48 (2000), 263-277.
- Grigorescu, G. & Kulicke, W. M.; Prediction of viscoelastic properties and shear stability of polymers in solution. *Advances in Polymer Science*, **152** (2000), 1-40.

Η

- Haque, A. & Morris, E. R.; Thermogelation of methylcellulose. Part I: Molecular structures and processes. *Carbohydrate Polymers*, **22** (1993), 161-173.
- Harada, T. & Harada, A.; Gel formation and ultrastructure in food polysaccharides. In Walter, R. H. *Polysaccharide association structures in food*. (1998) Marcel Dekker Inc., New York.
- Henzler, H. J.; Rheological properties explanation, measurement, determination, and significance. *Chemie Ingenieur Technik*, **60** (1988), 1-8.
- Hermansson, A. M., Eriksson, E. & Jordansson, E.; Effects of potassium, sodium and calcium on the mircostructure and rheological behaviour of kappa-carrageenan gels. *Carbohydrate Polymers*, **16** (1991), 297-320.
- Hesse, M., Meier, H. & Zeeh, B.; Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 5. Auflage. (1995) Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Hirrien, M., Chevillard, C., Desbrieres, J., Axelos, M. A. V. & Rinaudo, M.; Thermogelation of methylcellulose: new evidence for understanding the gelation mechanism. *Polymer*, **39** (1998), 6251-6259.
- Hongladarom, K., Burghardt, W. R., Baek, S. G., Cementwala, S. & Magda, J. J.; Molecular alignment of polymer liquid crystals in the shear flow. 1. Spectrogrphic birefringence technique, steady-state orientation, and normal stress behaviour in poly(benzylglutamate) solutions. *Macromolecules*, 26 (1993), 772-784.
- Hossain, K. S., Miyanaga, K., Maeda, H. & Nemoto, N.; Sol-Gel transition behavior of pure t-Carrageenan in both salt-free and added salt states. *Biomacromolecules*, **2** (2001), 442-449.

I

Ibbett, R. N., Philp, K. & Price, D. M.; ¹³C NMR studies of the thermal behavior of aqueous solutions of cellulose ethers. *Polymer*, **33** (1992), 4087-4094.

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 interpretation. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **7** (1969), 1123-1150.

J

- Janeschitz-Kriegl, H.; Measurements and theory of the concentration dependence of flow birefringence. *Makromolekulare Chemie*, **40** (1960), 140-147.
- Jefferey, G. B.; The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. *Proceedings* of the Royal Society of London, **102** (1922), 161-179.
- Johnson, S. J. & Fuller, G. G.; Flowing colloiddal suspensions in non-Newtonian suspending fluids: decoupling the composit birefringence. *Rheologica Acta*, **25** (1986), 405-417.
- Johnson, S. J., Frattani, P. L. & Fuller, G. G.; Simultaneous dichroism and birefringence measurements of dilute colloidal suspensions in transient shear flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, **104** (1985), 440-455.
- Just, E. K. & Majev, T. G.; Cellulose ethers. In Kroschwitz, J. *Encyclopedia of polymer* science and engineering. 3rd Edition (1985) 226 269. John Wiley & Sons, New York.

Κ

- Kehler, H. & Kulicke, W. M.; Determination of numbers of entanglement in stationary and flowing polymer-solutions. *Chemie Ingenieur Technik*, **58** (1986), 802-804
- Kikuchi, A. & Okano, T.; Pulsatile rug release control using hydrogels. *Advanced drug delivery reviews*, **54** (2002), 53-77.
- Kimura, K., Shigemura, T., Kubo, M. & Maru, Y.; ¹³C NMR study of O-(2hydroxypropyl)cellulose. *Makromolekulare Chemie*, **186** (1985), 61-70.
- Klein, J., Kulicke, W.-M. & Hollmann, J.; Chromatographie zur Bestimmung der Molmasse und Teilchengrößenverteilung von Polymeren. In Analytiker Taschenbuch Band 19. (1998) 317-349. Springer Verlag, Berlin.
- Klein, J.; Zum Mechanismus der Strukturviskosität von Polymeren. Chemiker Zeitung Chemische Apparatur, 88 (1965), 299.
- Kobayashi, K., Huang, C.-i. & Lodge, T. P.; Thermo-reversible gelation of aqueous methyl cellulose solutions. *Macromolecules*, **32** (1999), 7070-7077.

- Kramer, R.; Der Einfluß molekularer Strukturparameter auf die viskoelastischen Eigenschaften und die Retrogradation von Stärken und Stärke-Polymer-Mischungen. (1990) Dissertation Universität Hamburg.
- Kratochivil, P.; Classical light scattering for polymer solutions. (1987) Elservier Science Publishers, Amsterdam.
- Kuhn, W. & Grün, F.; Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. *Kolloid-Zeitschrift*, **101** (1942), 248-271.
- Kuhnert, P. & Bixler, H. J.; Carrageenan (E 407): clever and refined. *Gordian*, **93** (1993), 149-152.
- Kulicke, W.-M. & Clasen, C.; Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes. (2003) Springer Verlag, Berlin.
- Kulicke, W.-M. & Klare, J.; [η]-c-M-relation for polymer-solutions. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **84** (1980), 67-79.
- Kulicke, W.-M. & Kniewske, R.; The shear viscosity dependence on concentration, molecular-weight, and shear rate of polystyrene solutions. *Rheologica Acta*, 23 (1984), 75-83.
- Kulicke, W.-M. & Porter, R. S.; Relation between Steady Shear-Flow and Dynamic Rheology. *Rheologica Acta*, **19** (1980), 601-605.
- Kulicke, W.-M., Kniewske, R., Muller, R. J., Prescher, M. & Kehler, H.; Shear and degradation of polymer-solutions. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **142** (1986), 29-49.
- Kulicke, W.-M., Lange, S. & Heins, D.; Advantages of the determination of the molar mass distribution with FFFF/MALLS and SEC/MALLS. In Provder, T. ACS Books Symposium Series No. 731 / Chromatography of polymers. (1999) 114-140. John Wiley & Sons, New York.
- Kulicke, W.-M.; Aussagemöglichkeiten rheologischer Messungen zur Kettenbeweglichkeit von Makromolekülen. *Makromolekulare Chemie*, **180** (1979), 543-549.
- Kulicke, W.-M.; Polymerlösungen. In Kulicke, W.-M. *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen.* (1985) 23-51. Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg.

L

Lapasin, R., Pricl, S. & Tracanelli, P.; Different behaviors of concentrated polysaccharide systems in large-amplitude oscillating shear fields. *Rheologica Acta*, **31** (1992), 374-380. 37

- Larson, R. G.; The structure and rheology of complex fluids. (1999) Oxford university press, New York.
- Laschet, M.; Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wäßriger Lösungen von Hydroxyethylcellulosen und deren hydrophob modifizierter Derivate in Hinblick auf supramolekulare Strukturen. (2002) Dissertation Universität Hamburg.
- Lenz, R. W.; Biodegradable Polymers. Advances in Polymer Science, 107 (1993), 3-39.
- Li, L., Shan, H., Yue, C. Y., Lam, Y. C., Tam, K. C. & Hu, X.; Thermally induced association and dissociation of methyl cellulose in aqueous solutions. *Langmuir*, **18** (2002), 7291-7298.
- Li, L.; Thermal Gelation of Methylcellulose in Water: Scaling and Thermoreversibility. *Macromolecules*, **35** (2002), 5990-5998.
- Lodge, A. S.; A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymer solutions. *Transactions of the Faraday Society*, **52** (1956), 120 130.

Μ

- Macosko, C. W.; Rheology principles, measurements and applications. (1994) VCH, Weinheim.
- Marburger, A. & Gerstner, E.; Carrageenan: Polysaccharid-Derivate aus Rotalgen, die in aller Munde sind. *Praxis der Naturwissenschaften, Chemie*, **49** (2000), 31-39.
- Marx-Figini, M.; Studies on the ultrasonic degradation of cellulose. Molecular properties. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **250** (1997), 85-92.
- Mead, D. W. & Larson, R. G.; Rheo-optical study of isotropic solutions of stiff polymers. *Macromolecules*, **23** (1990), 2524-2533.
- Mezger, T. & Scholl, C.; Rheologie in der Lebensmitteltechnik. Zeitschrift für die Lebensmittelwirtschaft (ZFL), 45 (1994), 34-37.
- Mezger, T. & Wollny, K.; Die richtige Thixotropie. Phänomen Farbe, 4 (1998), 33-38.
- Mezger, T.; Das Rheologie-Handbuch. (2000) Curt. R. Vincent Verlag, Hannover
- Mie, G.; Beiträge zur Optik trüber Medien spezieller kolloidaler Metalllösungen. *Annalen der Physik*, **25** (1908), 377-445.

- Morris, E. R., Rees, D. A. & Robinson, G.; Cation-specific aggregation of carrageenan helices: Domain model of polymer gel structure. *Journal of molecular biology*, **138** (1980), 349-362.
- Morris, E. R.; Molecular interactions in polysaccharide gelation. *British Polymer Journal*, **18** (1986), 14-21.

Ν

Nishinari, K.; Rheological and DSC study of sol-gel transition in aqueous dispersions of industrially important polymers and colloids. *Colloid and Polymer Science*, **275** (1997), 1093-1107.

0

- Odell, J. A., Keller, A. & Rabin, Y.; Flow-induced scission of isolated macromolecules. *Journal of Chemical Physics*, **88** (1988), 4022-4028.
- Onogi, S., Masuda, T., Miyanaga, N. & Kimura, Y.; Dependence of viscosity of concentrated polymer solutions upon molecular weight and concentration. *Journal of Polymer Science*, *Polymer Physics Edition*, 5 (1967), 899-913.

Otto, M.; Analytische Chemie. (1995) VCH, Weinheim.

Р

Pearson, D. S., Kiss, A. D., Fetters, L. J. & Doi, M.; Flow-induced birefringence of concentrated polyisoprene solutions. *Journal of Rheology*, 33 (1989), 517-535.

R

- Ramakrishnan, S. & Prud'homme, R. K.; Effect of solvent quality and ions on the rheology and gelation of κ-carrageenan. *Journal of Rheology*, **44** (2000), 885-896.
- Ramsahye, N. A. & Howlin, B. J.; Molecular modeling of helix stability in carrageenans. *Journal of Molecular Modeling*, **6** (2000), 477-490.
- Rayleigh, J. & Strutt, J. W.; On James Bernoulli's theorem in probabilities. *Philosophical Magazine*, 47/5 (1899), 246-251.

- Rees, D. A., Steele, I. W. & Williamson, F. B.; Conformational analysis of polysaccharides. III. The relation between stereochemistry and properties of some natural polysaccharide sulfates. 1. *Journal of Polymer Science, Polymer Symposia*, 28 (1969), 261-276.
- Reinhardt, U. T. & Kulicke, W.-M.; Verfahren und Vorrichtung zur Erfassung von feldinduzierten Ausrichtungen. (1999) Offenlegungsschrift DE 199 15 309 A1, Deutschland.
- Reinhardt, U. T., Eidam, D. & Kulicke, W.-M.; Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung von komplexen Stärke-Hydrokolloid-Systemen. *Getreide, Mehl und Brot*, **4** (1994), 56-61.
- Reinhardt, U. T.; Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wässriger Biopolymerlösungen. (1995) Shaker Verlag, Aachen.
- Rochas, C. & Rinaudo, M.; Mechanism of gel formation in κ-carrageenan. *Biopolymers*, **23** (1984), 735-745.
- Rochas, C. & Rinaudo, M.; Structural and conformational investigation of carrageenans. *Biopolymers*, **19** (1980), 2165 - 2175.
- Rouse, P. E., Jr.; A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. II. A first-order mechanical thermodynamic property. *Journal of Chemical Physics*, **108** (1998), 4628-4633.
- Rouse, P. E., Jr.; A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *Journal of Chemical Physics*, **21** (1953), 1272-1280.

S

- Sarkar, N.; Kinetics of thermal gelation of methyl cellulose and hydroxypropyl methyl cellulose in aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, **26** (1995), 195-203.
- Schittenhelm, N. & Kulicke, W.-M.; Producing homologous series of molar masses for establishing structure-property relationships with the aid of ultrasonic degradation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **201** (2000), 1976-1984.
- Seidel, C., Kulicke, W.-M., Hess, C., Hartmann, B., Lechner, M. D. & Lazik, W.; Influence of the cross-linking agent on the gel structure of starch derivatives. *Starch-Stärke*, **53** (2001), 305-310.
- Signer, R.; Über die Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide. Zeitschrift für physikalische Chemie, A 150 (1930), 257-284.
- Simha, R. & Zakin, J. L.; Solution viscosities of linear, flexible, high polymers. *Journal of Colloid Science*, **17** (1962), 270-287.

- Stanley, N. F.; Carrageenans. In Harris, P. *Food gels*. (1990) 79-119. Elsevier Applied Science, London.
- Stroppe, H.; Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften. 10. Auflage. (1994) Fachbuchverlag, Leipzig.
- Svegmark, K. & Hermansson, A. M.; Changes induced by shear and gel formation in the viscoelastic behavior of potato, wheat, and maize starch dispersions. *Carbohydrate Polymers*, **15** (1991), 151-169.

Т

- Ternes, W.; Naturwissenschaftliche Grundlagen der Lebensmittelzubereitung. 2. Auflage. (1994) Behr's Verlag, Hamburg.
- Tsvetkov, V. N. & Andreeva, L. N.; Flow and electric birefringence in rigid-chain polymer solutions. *Advances in Polymer Science*, **39** (1981), 95-207.
- Turquois, T., Acquistapace, S., Arce Vera, F. & Welti, D. H.; Composition of carrageenan blends inferred from ¹³C-NMR and infared spectroscopic analysis. *Carbohydrate Polymers*, **31** (1996), 269 - 278.

U

Uda, K. & Meyerhoff, G.; Hydrodynamic properties of methyl cellulose in solution. *Makromolekulare Chemie*, **47** (1961), 168-184.

V

- van de Velde, K. & Kiekens, P.; Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer testing*, **21** (2002), 433-442.
- Voragen, A. C. J. & Pilnik, W.; Alginates. In Elvers, B., Hawkins, S. & Russey, W. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 5th Edition (1994) 34-40. VCH, Weinheim.

W

Windhab, E.; Einfluß von Hydrokolloiden auf das Fließverhalten von Feinkostsoßen. *Lebensmitteltechnik*, **7-8/90** (1990), 404-414.

- Winter, H. H. & Chambon, F.; Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, **30** (1986), 367-382.
- Winter, H. H. & Mours, M.; Rheology of polymers near their liquid-solid transitions. *Advances in Polymer Science*, **134** (1997), 165-234.

Y

Yasuda, K., Armstrong, R. C. & Cohen, R. E.; Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes. *Rheologica Acta*, **20** (1981), 163-178.

Ζ

Zachmann, H. G.; Mathematik für Chemiker. 5. Auflage. (1994) VCH, Weinheim.

Zimm, B. H.; Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence, and dielectric loss. *Journal of Chemical Physics*, **24** (1956), 269-278.

Lebenslauf

Name:	Matthias Knarr
Geburtstag und -ort:	03. Mai 1972 in Pinneberg
Staatsangehörigkeit:	leutsch
Familienstand:	edig
Schulausbildung:	
August 1979 – Juli 1983	Besuch der Grundschule Waldenau in Pinneberg
August 1983 – Juli 1989	Besuch der Realschule Thesdorf in Pinneberg mit dem Abschluß der Mittleren Reife
August 1989 – Juni 1993	Besuch des Wirtschaftsgymnasium Kieler Straße in Hamburg mit dem Abschluß der Allgemeinen Hochschulreife
Zivildienst:	
September 1993 – November	1994 Zivildienst an der Heideweg-Schule, Schule für Geistigbehinderte des Kreises Pinneberg in Appen-Etz
Hochschulausbildung:	
April 1995	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg
Juli 1997	Diplomvorprüfung
Juli 2000	Diplomhauptprüfung
September 2000 – April 2001	 Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Ing. WM. Kulicke am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg mit dem Titel: <i>Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung</i> <i>der Viskoelastitzität von κ- und λ-Carrageenan in</i> <i>wässrigen Medien</i>
Mai 2001 – Oktober 2003	Promotion bei Prof. Dr. Ing. WM. Kulicke am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg
Praxiserfahrungen:	
Dezember 1994 – Januar 1995	Betriebspraktikum bei der Firma Ethicon in Norderstedt
Oktober 1997 – Juli 1998	Betreuung der Studieneingansphase des Fachbereiches Chemie
Mai 2001 – Juni 2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg