

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 Gyrationradien 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 $[\eta]$ - M -Beziehung und R_G - M -Beziehung für die Methylcellulosen in 0,1 M Natriumnitrat-Lösung bei 25 °C wiedergegeben sind.

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

Aufgrund ihrer Aggregationstendenz konnten die κ -Carrageenane bei Raumtemperatur nur viskosimetrisch untersucht werden, so daß zu ihrer Charakterisierung nur der STAUDINGER-Index $[\eta]$ 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.

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

$$\lambda_0 = \frac{3,16 \cdot 10^{-10} \cdot \left((c \cdot [\eta])^2 + 0,35 \cdot (c \cdot [\eta])^3 + 2,97 \cdot 10^{-2} \cdot (c \cdot [\eta])^{5,31} \right)}{c^{2,27}} \qquad n = -0,818 + 0,84 \cdot 10^{0,026 \cdot c \cdot [\eta]}$$

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.

$$T_{Gel} = 35,77 \cdot \left(\frac{c}{\sqrt[3]{[\eta]}} \right)^{-0,07} \qquad G'_{Gel} = 2,25 \cdot 10^5 \cdot \left(c \cdot \sqrt[3]{[\eta]} \right)^{2,53}$$

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 ι -Carrageenan Anteile einen starken Einfluß auf die Sol-Gel-Charakteristika. Die Gelbildungstemperatur T_{Gel} konnte durch eine Erweiterung des Gleichungsansatzes um den Kaliumionengehalt $c_{[Kalium]}$ erfolgreich beschrieben werden, während die Gelstabilitäten G'_{Gel} der Carrageenane, die ι -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.

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