

**Rheologische Charakterisierung
stärkebasierter Hydrogele im Hinblick
auf ihre Eignung als Ultraschallgele**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Christian Seidel
aus Wolfenbüttel

Hamburg 2003

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

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des FNR-Projekt 98NR030 "Ultraschallgele aus Stärkeprodukten" in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. M. D. Lechner der Universität Osnabrück und der Firma CHP Carbohydrate Pirna, Pirna in der Zeit von Oktober 1999 bis Dezember 2002 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke angefertigt.

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

Herrn Prof. Dr. M. D. Lechner der Universität Osnabrück danke ich für die Übernahme des Korreferats, und die stets freundliche und fruchtbare Zusammenarbeit und die Anregungen für das Projekt.

Herrn Dipl.-Chem. C. Hess und Frau Dipl.-Chem. B. Hartmann der Universität Osnabrück danke ich für die freundliche Zusammenarbeit und die Durchführung der Hydrogel-Synthesen.

Herrn Dr. W. Lazik der Firma Carbohydrate Pirna danke ich für die freundliche Zusammenarbeit, sowie für die Bereitstellung von Hydrogel-Proben.

Der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzow und dem Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, Berlin danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projekts.

Allen Arbeitskreismitgliedern danke ich die freundliche Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. C. Clasen, Herrn Dipl. Chem. M. Knarr, Herrn Dr. M. Laschet, Herrn Dr. M.-O. Matthies und Herrn Dipl. Chem. J. P. Plog für das gute Zusammenspiel.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung während der gesamten Studienzeit.

Mein besonderer Dank gilt Alexa für die gemeinsame Zeit.

In Erinnerung an meinen Chemielehrer Herrn Uwe Rehbein.

Publikationsliste

Vorträge

C. Seidel, W.-M. Kulicke

„Hydrogele - Struktur und Eigenschaften“

Workshop RheoFuture 2001 der Firma ThermoHaake

Karlsruhe, September 2001

C. Seidel

„Auswertung und Interpretation der viskoelastischen Materialfunktionen II“

Workshop „Praktische Rheologie“ der Firma Rheometric Scientific

Hamburg, 6.-7. Juni 2000

Publikationen

Posterbeiträge

C. Seidel, W.-M. Kulicke

„Neue Erkenntnisse zur Beschreibung der Eigenschaften von Hydrogelen mit Hilfe der Rheo-Mechanik und Rheo-Optik“

XXIII.Hamburger Makromolekulares Symposium, Hamburg, 25.-26. September 2000

C. Seidel, W.-M. Kulicke

„Rheo-Mechanical Characterisation of Hydrogels“

XIIIth International Congress on Rheology, Cambridge, England, 20.-25 August 2000

C. Seidel, W.-M. Kulicke

„Bestimmung der Netzwerkparameter von Carboxymethylstärkegelen mit Hilfe der Rheo-Mechanik“

Jungchemiker Forum, Hamburg, 20.-22. September 2000

Veröffentlichungen

C. Seidel, W.-M. Kulicke, C. Hess, B. Hartmann, M.D. Lechner, W. Lazik,
„Influence of the Cross-linking Agent on the Gel Structure of Starch Derivatives“
Starch/Stärke (2001) 53, 305-310.

C. Seidel, W.-M. Kulicke, C. Hess, B. Hartmann, M.D. Lechner, W. Lazik,
“Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Potato Starch Ether Gels”
Starch/Stärke (2004) 56/5, 157-166.

C. Seidel, W.-M. Kulicke
„Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung von Hydrokolloiden“
Beitrag in: Veröffentlichungen der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e.V.,
Detmold, Bericht 7. Tagung für Lebensmittelrheologie, Detmold, 8.-10. September
1999 283, 419 (2000)

C. Seidel, W.-M. Kulicke
„Neue Erkenntnisse zur Beschreibung der Eigenschaften von Hydrogelen mit Hilfe der
Rheo-Mechanik und Rheo-Optik“
Beitrag in: Tagungsband „XXIII. Hamburger Makromolekulares Symposium,
Polymeranalytik“ 179-181, ISBN 3-8265-7819-8, ISSN 0945-070X (2000), Shaker
Verlag, Aachen

C. Seidel, C. Clasen, M. Knarr, M. Laschet, W.-M. Kulicke
„Kombinierte rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung von ausgewählten
Polysaccharid-Derivaten in Lösung“
Nachwachsende Rohstoffe für Chemie, 7. Symposium Dresden, 20.-22. März 2001,
Bd 18, 580-584 (2001), ISBN 3-7843-3126-2

C. Seidel, W.-M. Kulicke
„Carboxymethyl starch gels for ultrasonic examinations“
für den RheoFuture Young Scientists Award 2002 der Firma ThermoHaake
<http://www.rheofuture.de/award/papers.shtm>

Zusammenfassung

Wasserquellbare polymere Netzwerke, so genannte Hydrogele, haben vielfältige Anwendungsgebiete in technischen und medizinischen Bereichen wie auch in der Lebensmittelindustrie. Für diese sehr unterschiedlichen Anwendungen sind Variationen im Eigenschaftsprofil, das weitestgehend durch Formstabilität, Quellfähigkeit und Elastizität charakterisiert ist, notwendig. So haben beispielsweise Superabsorber eine Absorptionskapazität von mehr als dem 1000-fachen ihres Feststoffgehaltes in salzfreier Lösung. Im Gegensatz dazu verfügen Kontaktlinsen auf Hydrogelbasis nur über eine sehr geringe Quellbarkeit in Wasser, zeigen aber eine hohe Elastizität und Formstabilität. Diese charakteristischen Eigenschaften können durch Variationen von Syntheseparametern gezielt eingestellt werden.

Im Rahmen des Projekts „Ultraschallgele aus Stärkeprodukten“ der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) wurden Hydrogele mit der Vorgabe produziert, die ökologischen und toxikologischen Probleme der herkömmlichen petrochemischen Ultraschallgele zu vermeiden. Diese Hydrogele wurden unter Einsatz des nachwachsenden Rohstoffs Stärke und seiner Derivate vom Arbeitskreis von Prof. Dr. M. D. Lechner der Universität Osnabrück und von der Firma CHP Carbohydrate Pirna synthetisiert. Sie wurden rheologisch charakterisiert, und es wurden optimierte viskoelastische Eigenschaften eingestellt, um die speziellen Anforderungen an Ultraschallgele zu erfüllen. Dabei wurden allgemeine Erkenntnisse über die Synthese und das Fließverhalten (viskoelastische und pseudoplastische Eigenschaften) dieser Hydrogele auf Stärkebasis gewonnen, die auch auf andere Anwendungsgebiete übertragen werden können.

Zu Beginn wurden durch das Vermessen der Ultraschallgele auf petrochemischer Basis rheologische Eckparameter erstellt, in deren Rahmen sich die Eigenschaften der Stärkegele befinden sollen. So wurden für die Ultraschallgele folgende Eckparameter bei einer Frequenz bzw. Schergeschwindigkeit von 1 s^{-1} festgelegt: Für die Gelfestigkeit sollte ein Speichermodul G' um 800 Pa, für die viskoelastischen Eigenschaften ein Verlustfaktor $\tan \delta$ von 0,04 bis 0,2, für die Scherviskosität ein Wert von 100 Pa·s und für die Schwingungsviskosität ein Wert von 400 Pa·s gelten. Eine Übersicht dazu ist in

II

Abbildung 1 gegeben.

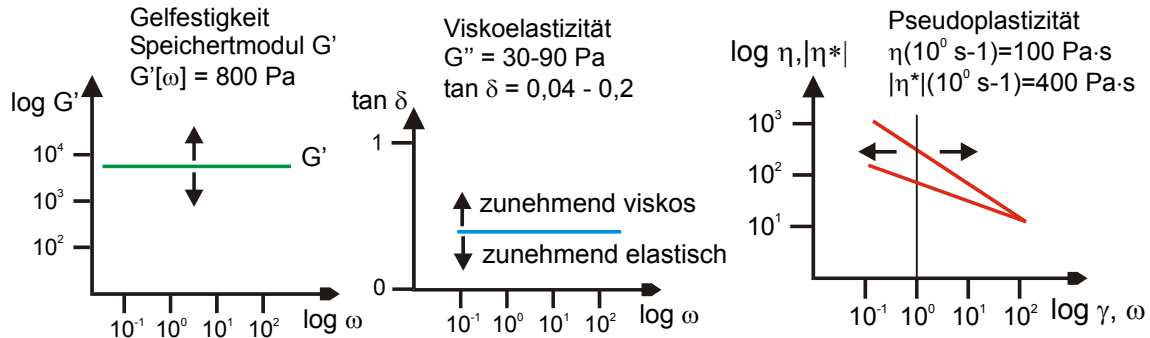


Abbildung 1.: Rheologische Eckparameter der Ultraschallgele

Zuerst wurden Hydrogele aus Carboxymethylstärke (DS = 0,45) unter der Verwendung polyfunktioneller Carbonsäuren (Äpfel-, Wein-, Citronen-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, und Adipinsäure) als Vernetzer synthetisiert. Von diesen Carboxymethylstärke-Hydrogelen wurden über rheologische Oszillationsmessungen die Speicher- und Verlustmodule G' und G'' sowie die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz ω gemessen. Es wurden Netzwerkparameter aus dem Plateau-Speichermodul G'_p bestimmt. Die Fließkurven, welche zum Vergleich der komplexen Schwingungsviskositäten $|\eta^*|$ und der Scherviskositäten η nach der Regel von Cox und Merz aufgenommen wurden, zeigten bei allen Proben ein pseudoplastisches Fließverhalten. Es zeigte sich, dass die verschiedenen, polyfunktionellen Carbonsäuren einen starken Einfluss auf die Gelfestigkeit der hergestellten Hydrogele haben. Durch die Wahl dieser unterschiedlichen Vernetzer ist man in der Lage, eine große Bandbreite unterschiedlicher Gelfestigkeiten und Pseudoplastizitäten einzustellen. So hat man die Möglichkeit, je nach Anwendungsprofil des Hydrogels einen geeigneten Vernetzer zu wählen.

Die Citronensäure mit den drei Carbonsäuregruppen bildete die stärksten Gele aus, dagegen zeigte die Weinsäure mit zwei zusätzlichen Hydroxylgruppen die schwächsten Gele. Bei den Carbonsäuren ohne funktionelle Gruppen im Spacer zeigte sich ein Maximum der Gelfestigkeit bei einer Spacerlänge von zwei CH_2 -Gruppen, ansonsten zeigten sich keine signifikanten Unterschiede. Wie zu erwarten war, eignen sich die veresterten Carboxymethylstärke-Hydrogele auf Grund der Hydrolyseanfälligkeit nicht für Einsatzgebiete mit längeren Lagerzeiten. Bei diesen Produkten ist eine Präparation frisch vor Ort vorzuziehen.

III

Aus diesem Grund wurden im weiteren Verlauf Hydrogele auf Basis von Kartoffelstärke mit Dichloressigsäure (DCE) als Vernetzer hergestellt. Weiterhin wurde Monochloressigsäure (MCE) in die Reaktion eingebracht, um die Stärke durch Substitution hydrophiler zu machen. Um die Hydrogele auf ihr Einsatzgebiet maßschneidern zu können, sind umfangreiche Kenntnisse über die Art und Weise der Vernetzung erforderlich. Dazu wurden, von einer Grundsynthese ausgehend, einige wichtige Syntheseparameter variiert, um so für verschiedene Einsatzgebiete optimale Netzwerkstrukturen herstellen zu können. Die variierten Parameter für die Synthese mit DCE/MCE waren unter anderem Reaktionsdauer, Anzahl der Waschvorgänge, Vernetzerverhältnis, Beimischungen von Konservierungsmitteln sowie Wasser- und Kartoffelstärkeanteil im Reaktionsansatz. Darüber hinaus wurden von der Variation des Kartoffelstärkeanteils im Reaktionsansatz gewaschene und ungewaschene Proben hergestellt und charakterisiert. Diese Gele wurden in Trübungsmessungen, Quellungsmessungen und rheologischen Oszillationsmessungen vermessen. Von den Proben der Variationen des Kartoffelstärkeanteils im Reaktionsansatz wurden zusätzlich Konzentrationsreihen vermessen. Aus den rheologischen Messungen wurden die Netzwerkparameter errechnet, um die Netzwerkstruktur des Gels genauer zu charakterisieren.

Die Probenreihe mit variierendem Stärkeanteil im Reaktionsansatz (12,5% bis 20%) zeigte die besten Übereinstimmungen mit den Eckparametern. Die DS-Werte sowie die Trübungsmessungen stiegen mit fallendem Stärkeanteil, während die Freie Quellbarkeit (FSC) mit steigendem Anteil Kartoffelstärke im Ansatz fiel. Die Variation des Kartoffelstärkeanteils im Ansatz zeigte, dass mit einem ansteigenden Anteil der Kartoffelstärke die Anzahl der Verknüpfungen des Kartoffelstärkegels ebenfalls anstieg. Demzufolge ist die Quellbarkeit reduziert, und die Konzentration, die für ein stabiles Hydrogel notwendig ist, nimmt zu.

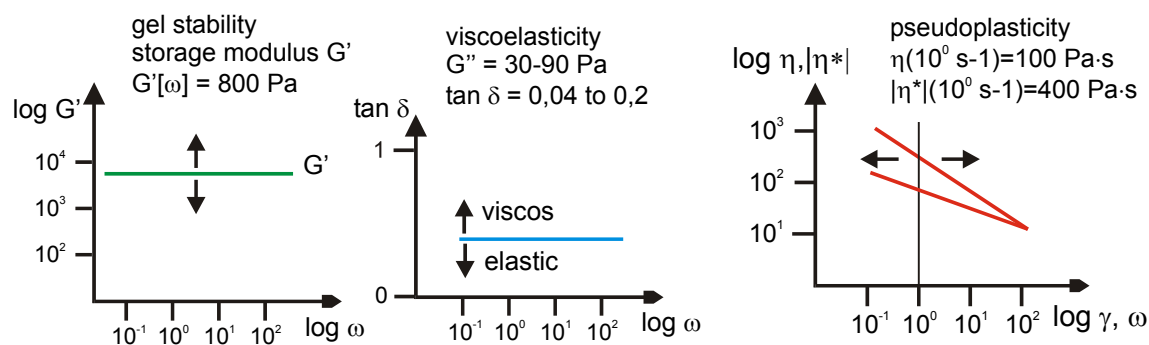
Es zeigte sich, dass das Gel 160501 mit 5 Gew.-% die beste Übereinstimmung mit den Eckwerten der Gelbildungszeit, der Gelstärke und den viskoelastischen und pseudoplastischen Eigenschaften hatte. Bei Langzeitstabilitätstests über ein Jahr und durch Temperaturzyklentests zeigte sich eine hohe Beständigkeit. Auch die von einem Arzt durchgeführten Ultraschalluntersuchungen sowie die Ergebnisse der toxikologischen Versuche mit diesem Gel zeigten, dass es für den Einsatz als Ultraschallgel gut geeignet ist.

Summary

Gels based on chemically linked polymer networks which are water-swellaable, are called hydrogels. They are used in a wide range of foodstuffs and in technological and medical applications. For these different areas of use, it is necessary to modify the characteristic traits such as stability, swellability and elasticity. For example superabsorbers have an absorption capacity of over a 1000 times of their own solid content in salt-free solutions. Contact lenses on the other hand have only a very limited swellability, but show a high elasticity and stability. The characteristic traits can be specifically tuned through differences in the synthesis of the used polymers.

In the project “Ultrasonic gels based on starch” from the Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), hydrogels were synthesized with the specification that the ecological and toxicological problems of the conventional petrochemical ultrasonic gels were to be avoided. These hydrogels using starch and starch derivatives were synthesized in the workgroup of Prof. Dr. M. D. Lechner of the University of Osnabrück and by CHP Carbohydrate Pirna. These hydrogels were rheologically characterized and the ideal viscoelastic properties for the use as ultrasonic gels were adjusted. In the course of these tests, general insights into the synthesis and the flow behaviour of hydrogels based on starch were won and can be transferred to other areas of use.

In the beginning, the benchmarks for the ultrasonic gels were gained from examining the conventional petrochemical hydrogels. Thus the following benchmarks were determined at a frequency resp. shear velocity of 1 s^{-1} . For the gel stability a storage modulus of 800 Pa, for the viscoelastic properties a loss factor of $\tan \delta = 0,04$ to $0,2$, for the shear viscosity a value of $100\text{ Pa}\times\text{s}$ and a oscillatory viscosity of $400\text{ Pa}\times\text{s}$ were determined.



Rheological Benchmarks for the ultrasonic gels

At first hydrogels were synthesized through cross-linking using polyfunctional carboxylic acids (Malic-, Tartaric-, Citric-, Malonic-, Succinic-, Glutaric-, and Adipic Acid) from carboxymethyl starch (CMS; DS = 0,45). These esterified carboxymethyl starch hydrogels were then rheologically characterized using dynamic oscillatory measurements, where the storage and loss modules (G' , G'') and the complex oscillatory viscosity $|\eta^*|$ in dependance of the frequency ω were of particular interest. From measurements of the plateau region storage modulus G'_p the network parameters molar mass between two entanglement points M_e (M_e ranging from 9.318 to 281.397 g·mol $^{-1}$), cross-link density ν_e and the distance between two entanglement points ξ were calculated. Flow curves, which were recorded for the comparison between the complex oscillatory viscosity $|\eta^*|$ and the shear viscosity η using the Cox-Merz rule, showed a pseudo-plastic flow behaviour for all CMS-hydrogels.

In conclusion it can be seen that the different polyfunctional carbon acids have a strong influence on the sturdiness of the synthesized CMS-Hydrogels. The different cross-linking agents permit the modulation of a wide spectrum of different gel stabilities and viscoelastic properties according to the requirements of the later application of the gel. Thus citric acid forms the strongest, while tartaric acid forms the weakest gels. Using carbon acids without functional groups, a maximum in gel sturdiness is found at a spacer length of two CH $_2$ -groups, otherwise no significant differences were found. The problem was that as expected the esterified gels showed a reduced long-term stability due to hydrolysis. With these products an on-site fabrication could be a possibility.

For this reason all further hydrogels were synthesized using an etherification. The majority of the starchbased gels were produced using Dichloroacetic acid (DCA) as a

VI

crosslinking agent and Monochloroacetic acid (MCA) as a substituent, to make the starch more hydrophilic. In order to tailor each hydrogel to its area of use, extensive knowledge of the synthesis is needed. Thus the basic synthesis was modified in the important details, so that the effect of the variations on the hydrogels could be studied.

The varied parameters were reaction time, reaction temperature, the amount of washing, the ratio of DCA to MCA on the reaction, incorporation of preservatives and the amount of starch and water in the reaction batch. Furthermore washed and unwashed samples of the gels with different starch content in the reaction were produced and characterized. These gels were characterized using turbidity measurements, swelling experiments and oscillatory measurements. From measurements of the plateau region storage modulus G'_p the network parameters molar mass between two entanglement points M_e , cross-link density ν_e and the distance between two entanglement points ξ were calculated for the samples.

The samples with a varied amount of starch in the reaction batch proved to have the best concurrence with the benchmarks. The DS values and the turbidity go up with a decreasing amount of starch and the free swelling capacity goes up with an increased amount of starch in the batch. Thus the variation of the amount of starch in the batch shows that the amount of crosslinks goes up with an increased amount of starch. The swellability is reduced and the concentration to form a stable hydrogel is increased. The gel 160501 in the concentration of 5 mass-% with an amount of 12,5% starch in the reaction shows the best results when compared to the benchmarks of gelling time, gel stability and viscoelastic and pseudoplastic behaviour. The long-term stability that was measured using temperature cycle tests and the gel 160501 showed a high durability. The ultrasonic examinations by a medical doctor and the data from the toxicological tests showed that this gel is suitable for the use as an ultrasonic gel.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Inhaltsverzeichnis	VII
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1. Eingesetzte Polymersysteme	7
2.1.1. Vernetzte Polyacrylsäure (Carbopol)	7
2.1.2. Stärke	10
2.2. Gele	13
2.2.1. Hydrogele	16
2.2.2. Stärkegele	18
2.3. Sonographie (Ultraschalluntersuchungen)	19
2.3.1. Ultraschall	20
2.3.2. Ultraschallgele	23
2.4. Rheo-Mechanik	27
2.4.1. Übersicht über die Rheo-Mechanik	27
2.4.2. Stationäre Schermessung	28
2.4.3. Dynamische Oszillationsmessung	34
2.4.4. Netzwerktheorien	39
2.4.5. Die Regel von Cox und Merz	41
2.4.6. Oszillatorische Temperaturzyklentests	42
2.5. Trübungsmessungen	44
2.6. Quellungsmessungen, Freie Quellbarkeit (FSC)	45
3. Experimenteller Teil	46
3.1. Synthese der Hydrogele	46
3.1.1. Synthese der Estergele	47
3.1.2. Synthese der Ethergele mit Dichloressigsäure	50
3.1.3. Synthese der Ethergele mit 1,3-Dichlorpropanol	55
3.2. Bestimmung des Durchschnittlichen Substitutionsgrads (DS)	57

VIII

4. Ergebnisse und Diskussion	58
4.1. Rheologische Eigenschaften der herkömmlichen Ultraschallgele	58
4.1.1. Schermessungen der herkömmlichen Ultraschallgele	60
4.1.2. Schwingungsmessungen der herkömmlichen Ultraschallgele	62
4.1.3. Cox-Merz-Auftragungen der herkömmlichen Ultraschallgele	65
4.1.4. Langzeitstabilitätsuntersuchungen der herkömmlichen USG	67
4.1.5. Langzeitstabilitätsmessungen geschlossener Proben	67
4.1.6. Langzeitstabilitätsmessungen offener Proben	68
4.1.6.1. Langzeitmessungen; offene Probe USG Kawason	68
4.1.6.2. Langzeitmessungen; offene Probe USG NRF 13.2	70
4.1.7. Temperatur-Zyklentests der herkömmlichen Ultraschallgele	73
4.2. Rheologische Eigenschaften der Estergele	76
4.2.1. Schwingungsmessungen der Estergele	76
4.2.2. Cox-Merz-Auftragung der Estergele	82
4.2.3. Berechnung der Netzwerkparameter	84
4.2.4. Vergleich Estergele zu den synthetischen Ultraschallgelen	86
4.3. Rheologische Eigenschaften der Ethergele	87
4.3.1. Variation der Reaktionsdauer	87
4.3.2. Variation des Wassergehalts	90
4.3.3. Variation der Waschvorgänge	94
4.3.2. Variation des Vernetzerverhältnisses	97
4.3.2. Variation der Beimischungen von Konservierungsmitteln	102
4.3.2. Prüfbericht der TIMUG e.V.	105
4.3.2. Messung der akustischen Parameter	105
4.3.2. Messaufbau und Durchführung der Messung	105
4.3.2. Ergebnisse der Ermittlung der akustischen Parameter	107
4.3.2. Beurteilung der Breitband-Bilder	109
4.3.2. Variation des Vernetzers; Vernetzung mit 1,3-Dichlorpropanol	112
4.3.2. Variation des Vernetzers; Probe DP 1	112
4.3.2. Variation des Vernetzers; Probe DP 6	115
4.3.2. Variation des Vernetzers; Probe DC 14	117

IX

4.3.2. Variation des Kartoffelstärkeanteils im Ansatz	120
4.3.2.1. Konzentrationsreihen	120
4.3.2.2. Trübungsmessungen	125
4.3.2.3. Quellungsmessungen	126
4.3.2.4. Langzeitstabilitätsmessungen	128
4.3.2.5. Temperatur-Zyklentests	133
5. Toxikologische Untersuchungen	138
5.1. HET-CAM Test	138
5.2. HET-MN-Test	139
6. Ausblick	140
7. Sicherheitshinweise	141
8. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	144
8.1. Lateinische Buchstaben	144
8.2. Griechische Buchstaben	146
9. Literaturverzeichnis	147

1. Einleitung

Nachwachsende Rohstoffe wie die Biopolymere Cellulose¹, Stärke, Johannisbrotkernmehl, Guar und Carrageenan und deren Derivate gewinnen in den letzten Jahren stark an industrieller Bedeutung. Diese nachhaltig² produzierten Rohstoffe aus Getreide, Holz, Fetten und Ölen sind Alternativen zu den fossilen Rohstoffen (Kohle, Erdöl und Erdgas) in der Energiewirtschaft.³ Der Weltverbrauch an nachwachsenden Rohstoffen liegt bei 6 Milliarden Tonnen pro Jahr, das sind 3% der jährlich produzierten Biomasse.⁴ In der chemischen Industrie werden ca. 10% des Rohstoffbedarfs pro Jahr aus diesen regenerativen Quellen gedeckt.⁵

Die Frage des Einsatzes von Biopolymeren wird diskutiert als Ersatz zu den immer wieder in die negativen Schlagzeilen geratenden Polymeren auf petrochemischer Basis. Jüngster Anlass zur Diskussion war die Entdeckung von Acrylamid in gebackenen, gebratenen und frittierten Lebensmitteln^{6,7} im April 2002 durch eine schwedische Forschungsgruppe⁸. Acrylamid ist das Monomer, aus dem Polyacrylamid hergestellt wird, und es hat sich in Tierversuchen als cancerogen (Krebs erregend) erwiesen⁹. Bei der Herstellung des Polyacrylamid und ähnlicher Polymere bleibt immer ein gewisser

1Clasen, C.J.H., Kulicke, W.-M.: *Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives*. Prog. Polym. Sci. 26 (2001), 1839-1919.

2Produktion ist nachhaltig, wenn sie gewährleistet, dass die Bedürfnisse der heutigen Generation befriedigt werden, ohne die Möglichkeiten künftiger Generationen zur Befriedigung ihrer Bedürfnisse zu beeinträchtigen. UN Conference on Environment & Development, Rio de Janeiro, (1992).

3Gärtner, E.: *Was ist nachhaltig?*. Verband der Chemischen Industrie e.V. (1999).

4Eggersdorg, M.: *Nachwachsende Rohstoffe*. Spektrum der Wissenschaft 6 (1994), 96.

5Fecht, U.-H.: *Rohstoffe aus regenerativen Quellen*. Chem. Ing. Tech. 69 (1997), 546.

6Yarnell, A.: *Acrylamide Mystery solved*, C&EN (2002), 7.

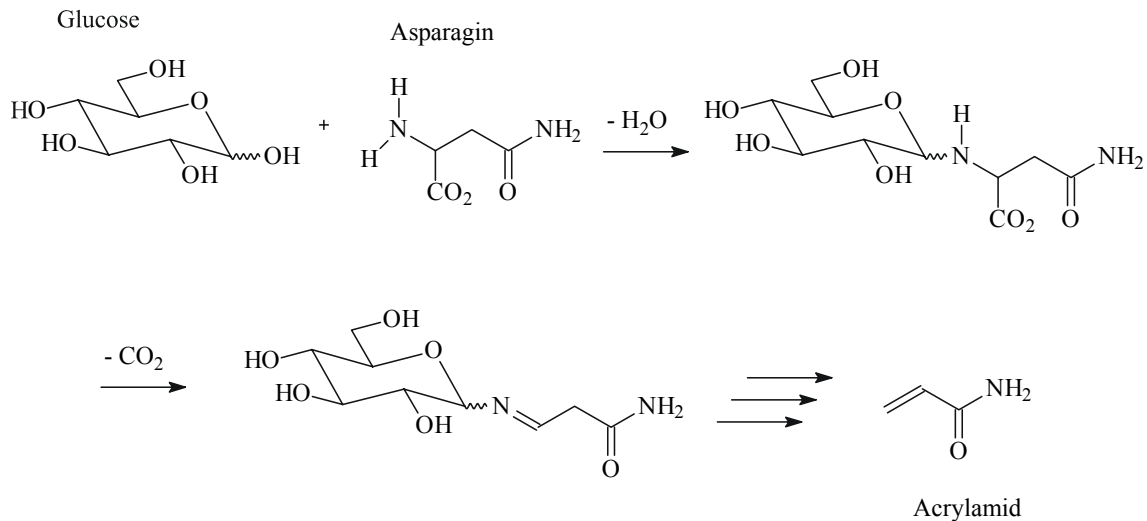
7Grosse, A.: *Das knusprige Gift*. Hamburger Abendblatt vom 12.11.2002, 23.

8Albert, T., Busk, L.: *Acrylamide is formed during the preparation of food and occurs in many foodstuffs*. National Food Administration, Uppsala vom 14.4.2002.

9Kulling, S., Steinhart, H.: *Krank durch Lebensmittel*. Nachr. Chem. 50 (2002) 1103.

giftiger Restmonomergehalt (bis zu 3%) enthalten.

In Nahrungsmitteln entsteht Acrylamid durch die Maillard-Reaktion der Aminosäure Asparagin mit der Glukoseeinheit der Stärke.



Die Gesundheitsbehörde geht von einer täglichen Belastung durch Nahrungsaufnahme von 35-40 Mikrogramm Acrylamid pro Kilogramm aus. Der Richtwert der Weltgesundheitsorganisation WHO sieht als zulässige Höchstmenge für Menschen die Aufnahme von 1 Mikrogramm Acrylamid pro Kilogramm Körpergewicht und Tag an. Für die Arbeitswelt wurde für die Handhabung von Acrylamid eine maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) von 0,3 Milligramm pro Kubikmeter Luft vorgeschrieben. Bei kurzzeitigem Kontakt führen Acrylamidvergiftungen zu Schäden am Nervensystem, Schwächeanfällen und Verlust der Koordinationsfähigkeit der Beine. Bei längerem, regelmäßigem Kontakt können periphere Neuropathie (Nervenleiden) und Krebs auftreten. Die Produkte aus Polyacrylamid finden vielfältige Anwendungen im täglichen Leben. Es wird in der Trinkwasser- und Abwasserbehandlung als Koagulat eingesetzt. Andere Einsatzgebiete sind Papierherstellung, Textilien, Bauindustrie (Mörtel), Bergbau (Metallverarbeitung), und es wird als organische Chemikalie in chemischen Laboren benutzt.¹⁰ Diese Aufzählung zeigt den häufigen Einsatz von

¹⁰Hileman, B.: *Acrylamide found in cooked Foods*, C&EN (2002), 33.

Polymeren im täglichen Gebrauch.

Der Ersatz von Polymeren auf Basis fossiler Rohstoffe durch Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe ist Gegenstand vieler aktueller Forschungsvorhaben.^{11,12} Neben der Nachhaltigkeit der Herstellung und der biologischen Abbaubarkeit^{13,14} ist auch die mögliche Wasserquellbarkeit dieser Stoffe¹⁵ von großem Interesse. So können bei Herstellungs- und Verarbeitungsprozessen organische Lösungsmittel vermieden werden, und diese Stoffe können als so genannte Hydrogele zum Einsatz z.B. in medizinischen^{16,17}, kosmetischen¹⁸ und lebensmitteltechnischen^{19,20,21,22} Bereichen kommen.

Hydrogele, wasserquellbare polymere Netzwerke²³, haben in den vergangenen Jahren verschiedene Applikationsgebiete erschlossen.²⁴ Eine typische

11Eggersdorfer, M., Warwel, S., Wulff G.: *Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie*, VCH mbH, Weinheim, (1993).

12Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: *Nachwachsende Rohstoffe – Förderung von Forschungs-, Entwicklungs- und Demonstrationsvorhaben*. Bonn (2000).

13Lenz, R.W.: *Biodegradable Polymers*, Adv. Polym. Sci., 107 (1993), 3-39.

14Griffith, L.G.: *Polymeric biomaterials*, Acta Mater. 48 (2000), 263-277.

15Eidam, D., Kulicke, W.-M., Kuhn, K., Stute, R.: *Formation of Maize Starch Gels Selectively Regulated by the Addition of Hydrocolloids*. Starch/Stärke, 47/10 (1995), 378-384.

16Peppas, N.A. (Ed.): *Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Vol.I-III*. CRC Press, Boca Raton (1987).

17Park, K., Shalaby, W.S.W., Park, H.: *Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery*. Technomic, Lancaster, PA (1993).

18Domsch, A.: *Die kosmetischen Präparate*. Verlag für chemische Industrie, Augsburg (1992).

19Belitz, H.-D., Grosch, W.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Berlin (1992).

20Pomeranz, Y.: *Functional properties of food components*. 2nd Ed., Academic Press, San Diego (1991).

21Griebel, T., Kulicke, W.-M., Kniewske, R.: *Vorhersage der Viskositätsergiebigkeit von Natriumcarboxymethylcelluloselösungen*. J. Getreide, Mehl und Brot 5 (1992) 154-159.

22Reinhardt, U.T., Eidam, D., Kulicke, W.-M.: *Rheo-mechanische and Rheo-optische Charakterisierung von komplexen Stärke-Hydrokolloid-Systemen*. J. Getreide, Mehl & Brot 4 (1995), 56-61.

23Tanaka, T.: *Gels*, Scientific American, 224 (1981), 110-123.

24Dworschak, M.: *Wunderpulver im Schrumpfpaket*, Der Spiegel, 26 (2002), 178.

Verwendungsmöglichkeit ist beispielsweise als Superabsorber.²⁵ Diese finden Einsatz in Babywindeln, Inkontinenzartikeln und Hygieneartikeln zur Flüssigkeitsaufnahme und Geruchsbindung²⁶. Hydrogele werden als Wasserspeicher auf Golfplätzen und in ariden Gebieten, wo sie gespeichertes Wasser langsam an die Wurzeln abgeben, genutzt.²⁷ Weiterhin kommen Hydrogele in Kabelummantelungen der unterirdischen und unterseeischen Elektro- und Kommunikationskabel und im Ärmelkanaltunnel zum Einsatz, wo sie bei kleineren Rissen das eindringende Wasser binden und durch ihr Aufquellen die Risse verstopfen.^{28,29} Des Weiteren werden sie in Elektroden- und Ultraschallgelen, Kosmetik- und Medical Care-Produkten sowie in Kontaktlinsen verwendet.^{30,31}

Ein Großteil der in diesen Gebieten eingesetzten synthetischen Polymere basiert auf vernetzter Polyacrylsäure³². Die Acrylsäure und die Polyacrylsäure sind chemisch dem Acrylamid und dem Polyacrylamid verwandt, und die oben erwähnten toxikologischen und ökologischen Nachteile des Acrylamid gelten auch für die Acrylsäure.

25Brannon-Peppas, L., Harland, R.S.: *Absorbent Polymer Technology*, in *Studies in polymer science* 8 (Eds. L. Brannon-Peppas, R. S. Harland) Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio, (1990).

26Barthell, E., Schmidt, O.: DE Pat. 2706135 (1978).

27Nottelmann, H., Kulicke, W.-M.: *Preparation, Characterization and Rheological Behavior of Water-swelling Polymer Networks*, in *Polymers as rheology modifiers* ACS-Book Series, 462 (1991), 62.

28Kulicke, W.-M., Aggour, Y.A., Elsabee, M.Z.: *Swelling and Rheological Studies of some Starch hydrogels*. *Starch/Stärke* 42 (1990), 134-141.

29Elsabee, M.Z., Kulicke, W.-M., Nottelmann, H., Aggour, Y.A.: *Preparation, Characterization and Rheological Behavior of Water-swelling Polymers*, *Polym.Mater.Sci.Eng.* 61(1989), 393-397.

30Kulicke, W.-M., Eidam, D., Kath, F., Kix, M., Kull, A.: *Hydrocolloids and Rheology: Regulation of Visco-elastic Characterization of Waxy Rice Starch in Mixture with galactomannans*. *Starch/Stärke* 48/3 (1996), 105-114.

31von Homeyer, A., Kulicke, W.-M.: *Rheo-mechanische Untersuchungen der Netzwerkstruktur von Elektrodenkontaktgelen und HPLC-Methode zur Bestimmung des Restmonomergehalts*. *Angew. Makromol. Chemie* 256 (1998), 29-37.

32Lechner, M.D., Gehrke, K., Nordmeier, E.H.: *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, (1993).

Bei medizinischen Produkten, in denen die teilneutralisierte vernetzte Polyacrylsäure verwendet wird, muss ein direkter Hautkontakt vermieden werden^{33,34}, da es zu starken Hautirritationen bis hin zur Ablösung der Epidermis bei Babys kommen kann. Daher werden die Superabsorber in Windeln hinter einem Vlies gelagert, um jeglichen Hautkontakt zu vermeiden. Neutralisierte und vernetzte Polyacrylsäuren stehen seit 1999 auf der MAK-/BAT-Werteliste³⁵ in der Kategorie 4 der Krebs erregenden Substanzen mit Wirkungsschwelle.^{36,37} Ein weiterer kritischer Punkt ist die Umweltverträglichkeit. So sind polyacrylat-haltige Produkte in der Regel nur zu ca. 15% biologisch abbaubar. Des Weiteren besteht bei ihnen keine CO₂-Neutralität, d.h. sie setzen zusätzliches CO₂ bei der Entsorgung (Verbrennung) frei, welches vorher nicht zur Herstellung verbraucht wurde³⁸

Ein weiterer Bereich, in dem Hydrogele Einsatz finden, ist in der Ultraschalldiagnostik als Kontaktmedium zwischen dem Ultraschallgerät und dem Patienten³⁹. Ohne das Kontaktmedium ist eine Bilderzeugung nicht möglich. Da in diesem Anwendungsgebiet synthetische Polymere mit den oben erwähnten toxikologischen und ökologischen Problemen verwendet werden, soll in der vorliegenden Arbeit geprüft werden, ob durch die Verwendung von Produkten aus nachwachsenden Rohstoffen die oben genannten Probleme vermieden werden können⁴⁰. Stärkeprodukte zeichnen sich in der Regel durch

33Leitner, B. Hemmer, W., Focke, M.: *Contact Dermatitis against Ultrasonic Gel*, Dermatosen in Beruf und Umwelt, 47/4, (1999), 164.

34Boiko-Alaux, V., Ravel, A., Beyvin, A.J.: *Allergic contact dermatitis with ultrasonic gel*. JEMU, 18/1 (1997) 51.

35MAK/BAT: Maximale Arbeitsplatzkonzentration/Biologischer Arbeitsstoff Toleranzwert

36Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium: DFG legt MAK- und BAT-Werte-Liste 1999 vor. 47/9 (1999), 1119.

37Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK- /BAT-Werte-Liste 1999, Wiley-VCH Weinheim, (1999).

38Lenz, R.W.: *Biodegradable Polymers*, Adv. Polym. Sci., 107 (1993), 3-39.

39Beuscher-Willems, B., Brüggmann, L., Görg, C., Schmidt, G.: *Ultraschall- Kursbuch. Nach den Richtlinien der DEGUM und der KBV*. Thieme, Stuttgart (1999).

40Eggersdorfer, M., Warwel, S., Wulff G.: *Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie*, VCH mbH, Weinheim, (1993).

gute toxikologische Eigenschaften in Bezug auf die Hautverträglichkeit aus, wie beispielsweise der Einsatz in Laktationspads (Stilleinlagen) zeigt. Auch die ökologischen Eigenschaften der Stärkederivate sind mit Kompost-Abbauraten von bis zu ca. 60% nach drei Wochen den synthetischen Polymeren deutlich überlegen.

Die grundlegenden Anforderungen der Ultraschallgele sind eine hoch auflösende Bildqualität zur Darstellung der Ultraschallbilder und eine ausreichende Quellbarkeit (Gelbildungskinetik) bei gleichzeitig ausreichender mechanischer Stabilität des Gels gegen die Ultraschallfrequenzen, um das Ultraschallbild störungsfrei wiederzugeben.⁴¹ Außerdem müssen die viskoelastischen Eigenschaften genau eingestellt werden, um neben ausreichender Elastizität eine gute Fließfähigkeit (Viskosität) sicherstellen zu können. Des Weiteren soll eine gute Pseudoplastizität vorhanden sein, welche ein gleichmäßiges Verstreichen des Hydrogels an den unterschiedlichen Körperpartien (Bauch einer schwangeren Frau, Kapselriss in der Schulter etc.) ermöglicht. Darüber hinaus ist eine ausreichende Langzeitstabilität gefordert, die praxisgerecht sein sollte. Die toxikologischen Eigenschaften müssen so eingestellt werden, dass sie sich deutlich von denen der synthetischen Gele absetzen. Es darf kein Krebsrisiko durch das Produkt entstehen.

Das zentrale Ziel dieser Arbeit ist die Erforschung von Hydrogelen auf Stärkebasis, die dem oben genannten vielschichtigen Anforderungsprofil entsprechen. Nur mit Hilfe der rheologischen Methoden können zentrale Punkte der oben erwähnten Anforderungen an Ultraschallgele geprüft werden. So wurden Schwingungsmessungen durchgeführt, um die oben angesprochenen Stabilitäten und viskoelastischen Eigenschaften der Gele zu vermessen. Dazu wurden mit Schermessungen und über die Cox-Merz-Regel die pseudoplastischen Eigenschaften und inneren Strukturveränderungen erfasst. Es wurden Temperaturzyklentests durchgeführt, um die ebenfalls notwendigen langwierigen Langzeitstabilitätsmessungen innerhalb kurzer Zeit zu simulieren und so Aussagen zur Langzeitstabilität zu erhalten..

41Zoller, W.G., Gresser, U., Zöller, N.: *Einführung in die Ultraschalldiagnostik. Kurzgefaßtes Lehrbuch und Atlas*. Karger, Freiburg i.B. (1994).

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Eingesetzte Polymersysteme

2.1.1. Vernetzte Polyacrylsäure (Carbopol)

Acrylsäure ist ein wichtiges Monomer in der chemischen Industrie⁴². Neben der Doppelbindung steht die Carboxylsäurefunktion des Moleküls für viele chemische Reaktionen zu Verfügung. So kann z.B. durch eine radikalische Polymerisation Polyacrylsäure hergestellt werden (Abb. 2).

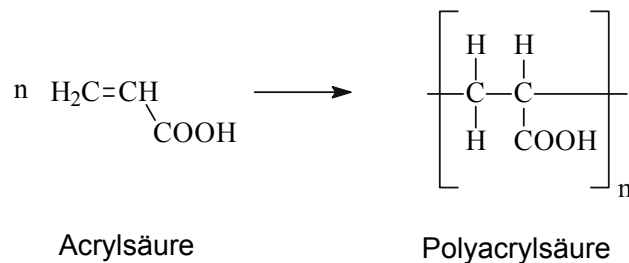


Abbildung 2.: Herstellung von Polyacrylsäure

Polyacrylsäuren werden beispielsweise als Verdicker und rheologische Hilfsmittel eingesetzt. Diese Eigenschaften können durch eine Vernetzung der Ketten noch weiter verändert werden. Die Vernetzung geschieht z.B. mit Diallylpentaerythritol und ergibt hochmolekulare Produkte (Abb. 3).

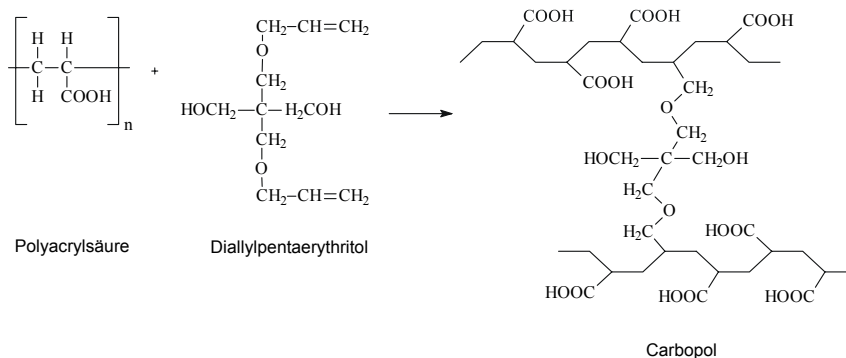
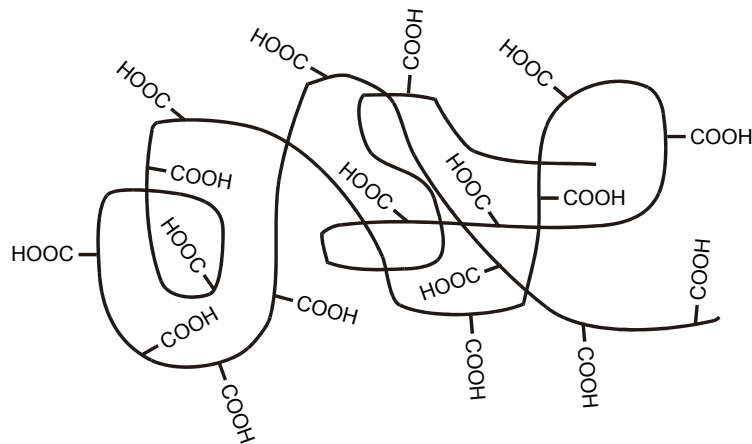


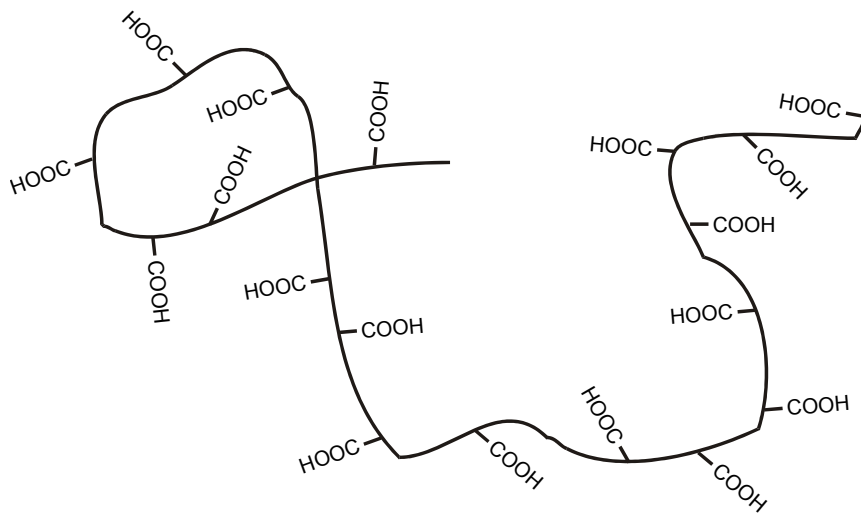
Abbildung 3.: Vernetzung der Polyacrylsäure mit Diallylpentaerythritol

⁴²Lechner, M.D., Gehrke, K., Nordmeier, E.H.: *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser, Basel, (1993).

Im trockenen Zustand liegen die Polymere als kompaktes Knäuel (Teilchengröße 2-7 μ) vor. Beim Dispergieren in Wasser oder saurer wässriger Lösung weitet sich das Knäuel minimal auf. Erst bei Neutralisierung der Säurefunktion weitet sich das Knäuel stark auf (Teilchengröße 20-70 μ) und es kommt zu einem Verdickungseffekt. Dieser Effekt ist schon bei Konzentrationen um 0,5 Gew.-% zu beobachten. So werden diese Produkte in der Pharmazeutischen Industrie, in Körperpflegeprodukten und im Haushalt verwendet.

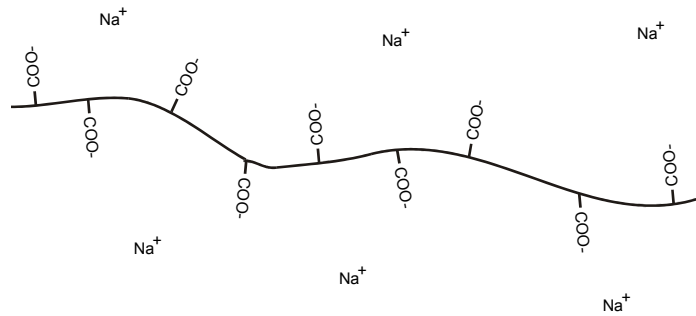


Vor Wasserkontakt: Vernetzte Polyacrylsäure
ist ein festes Knäuel



Hydratisierung: Die vernetzte Polyacrylsäure
beginnt sich aufzuweiten

Abbildung 4.: Hydratisierung der vernetzten Polyacrylsäure



Neutralisation: Negative Ladungen an dem Polymerrückrad
führen zur starken Aufweitung

Abbildung 5.: Neutralisation der vernetzten Polyacrylsäure

In den kommerziellen Ultraschallgelen wird in der Regel das Carbopol 940 der Firma BF Goodrich benutzt.

Eigenschaften von Carbopol 940^{43,44,45,46}

Carbopol 940
Hohe Molmasse; hoher Vernetzungsgrad
$\eta(c = 0,5 \text{ Gew.-%})$: 40,000-60,000 mPa·s
Sehr guter Verdickungseffekt und Klarheit bei hohen Viskositäten
Nutzbar für wässrige und hydroalkoholische, topische Gele
Gutes Wasserrückhaltevermögen

43Muldoon, B.C.O., Jones, D.S., Woolfson, A.D.: *Rheological Characterization of Carbopol Gels*.

Journal of Pharmacy and Pharmacology, 52/9.1 (2000) 165.

44Dolz, M., Herraéz, M., Gonzalez, Diez, O., Delegido, J, Hernandez, M.J.: Flow behaviour of Carbopol 940 hydrogels. The influence of concentration and agitation time. Pharmazie, 53/2 (1998), 126-130

45Gonzales, F., Herraéz, M., Diez, O.: *Flow Behaviour of Carbopol-940 hydrogels*. Pharmazie 53/2 (1998), 444.

46Zhang, Q., Zhu, M., Zhang, Z.-H., *Rheological Properties of carbopol gels*. Chinese Pharmaceutical Journal 27/10 (1992), 630.

2.1.2. Stärke

Stärke⁴⁷ ist ein Polysaccharid, welches in vielen Pflanzen vorkommt und dort als Energiespeicher genutzt wird. Für die industrielle Stärkegewinnung werden weltweit 4 Pflanzenarten genutzt: Mais, Weizen, Kartoffeln und Maniok (Tapioka). Kartoffelstärke wird in Deutschland seit über 150 Jahren industriell hergestellt und ist heute die wichtigste Stärkesorte. So wurden in den 90er Jahren ca. 10 Millionen t Kartoffeln pro Jahr geerntet, wovon ca. 1/3 zur Stärkegewinnung genutzt wurde. In den letzten 20 Jahren hat sich der Einsatz der Kartoffelstärke verdoppelt und 1995 wurden ca. 1,4 Millionen t Stärke gewonnen. Allerdings hat die Kartoffel mit 20% im Vergleich zu Mais und Weizen nur einen geringen Stärkegehalt. So kommt letztendlich nur ca. 36% der Stärke aus Kartoffeln, 36% ist Maisstärke und 28% Weizenstärke (Rohstoffaufkommen: 62% aus Kartoffeln, je 19% Weizen und Mais). Im chemisch-technischen Bereich sind die wichtigsten Anwendungsgebiete für Stärke in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

Einsatzgebiete der Stärke⁴⁸
Papier- und Pappveredelung ⁴⁹
Klebstoffe ⁵⁰
Bindemittel ⁴⁸
Biokunststoffe ⁵¹
Tenside ⁵²
Sorptions- und Flockungsmittel ⁵¹

47Tegge, G.: *Stärke und Stärkederivate*. Behr's Verlag, Hamburg (1988).

48Ebert, G.: *Biopolymere*, Teubner, Stuttgart (1992).

49Bermann, W.: *Über den Einsatz natürlicher Binder bei der Papierherstellung und -veredelung*.
Starch/Stärke 38 (1986), 73.

50Kempf, W., Tegge, G., Wilhelm, E.: *Stärke – Rohstoff der Zukunft*. Umschau 3 (1985), 144.

51Woelk, H.: *Stärke als Chemierohstoff. Möglichkeiten und Grenzen*. Starch/Stärke 38 (1981), 397.

52Landwirtschaftskammer Hannover, *Märkte für Nachwachsende Rohstoffe* (2000).

Stärke setzt sich aus zwei Bestandteilen, der Amylose (ca. 20%) und dem Amylopektin (ca. 80%), zusammen. Diese machen 97% bis 99% des Trockengehalts aus.⁵³ Der Wassergehalt von Stärke variiert von 10% bis 20%, und es sind neben Amylose und Amylopektin in den Stärkekörnern 0,5% bis 2% Lipide, Proteine und Mineralstoffe enthalten.⁵⁴

Amylose besteht aus α -(1 $\rightarrow$ 4)-glykosidisch verknüpften Anhydroglucoseeinheiten (AGE) und bildet eine lineare, helikal gewundene Struktur mit 200-300 Glucose-Einheiten aus.^{55,56}

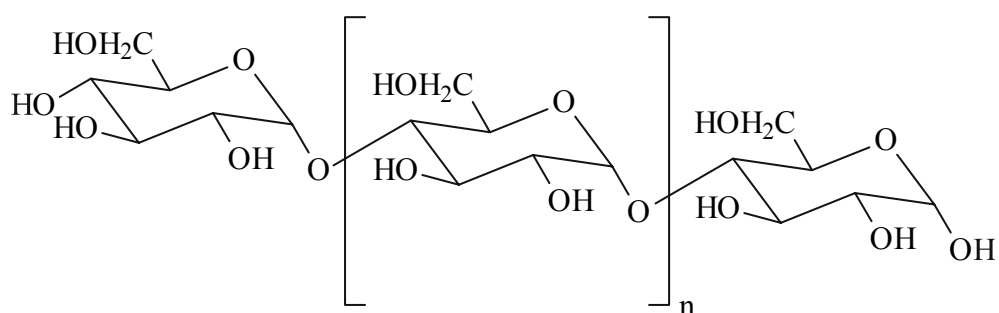


Abbildung 6.: Amylose: α -(1 $\rightarrow$ 4)-verknüpfte D-Glucose (Idealisierte Struktur)

Das Amylopektin hat neben den α -(1 $\rightarrow$ 4)-Verknüpfungen noch α -(1 $\rightarrow$ 6)-glykosidische Bindungen an durchschnittlich jeder 20. AGE, was zu Verzweigungen in der Kette und zu anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften im Vergleich zur Amylose führt.⁵⁷

53Galliard, T., Bowler, P.: *Morphology and composition of starch* in *Starch – Properties and Potential*, Galliard, T.: Society of chemical industry (1987).

54Guilbot, A., Mercier, C.: *Starch* in *The Polysaccharides*: Vol. 3, Aspinall, G.O.; Academic Press, New York (1985), 210-283.

55Takeda, Y., Shitaozono, T., Hizukuri, S.: *Molecular structure of corn starch*. *Starch/Stärke* 26 (1988) 51-54.

56Takeda, Y., Shitaozono, T., Hizukuri, S.: *Examination of the purity and structure of amylose by gel-permeation chromatography*. *Carbohydr. Res.* 132 (1984), 83-92.

57Bertoft, E.: *Investigation of the fine structure of alpha-dextrins derived from amylopektin and their relation to the structure of waxy maize starch*. *Carbohydr. Res.* 212 (1991), 229-244.

So ist die Molmasse des Amylopektins bis zu 1000 mal höher als das der Amylosen.^{58,59}

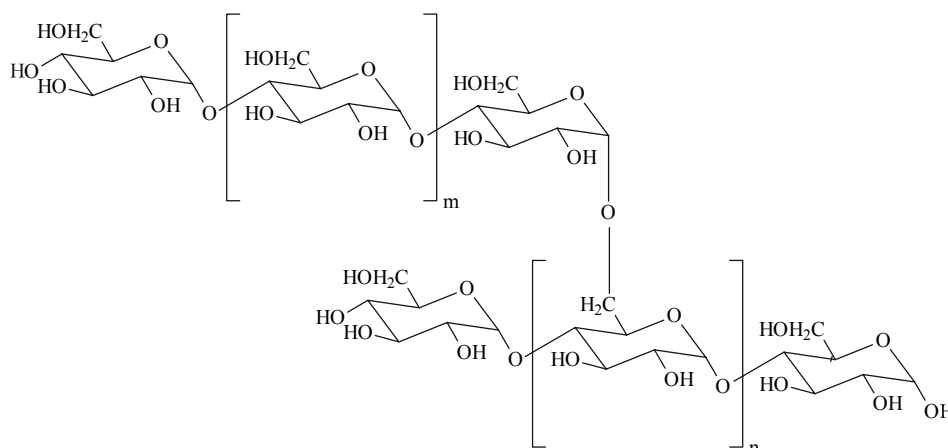


Abbildung 7.: Amylopektin: α -(1 $\rightarrow$ 4)-verknüpfte D-Glucose mit α -(1 $\rightarrow$ 6)-verknüpften Seitenketten (Ausschnitt aus der Kette)

Amylopektin und Amylose können allerdings in den verschiedenen Stärkesorten in unterschiedlichen Mengenverhältnissen vorliegen. Kartoffelstärken haben ein Amylopektin /Amylose-Verhältnis von ca. 3:1. In den Maisstärken kann diese Zahl je nach Sorte stark variieren.

⁵⁸Hizukuri, S.: *Polymodal distribution of the chain length of amylopektin and its significance.*

Carbohydr. Res. 147 (1986), 342-347.

⁵⁹Aberle, T., Burchard, W., Vorwerg, W., Radosta, S.: *Conformational contributions of amylose and amylopektin to the structural properties of starches from various sources.* Starch/Stärke, 46 (1994), 329-335.

2.2. Gele

Das Wort Gel leitet sich von dem Begriff Gelatine (lat. Gelatum: Gefrorenes) ab. In der Kolloidchemie versteht man darunter ein formbeständiges, leicht deformierbares, an Flüssigkeiten oder Gasen reiches disperses System aus mindestens zwei Komponenten, die zumeist aus einem festen, kolloidal zerteilten Stoff mit langen oder stark verzweigten Teilchen (z.B. Gelatine, Kieselsäure, Polysaccharide) und einer Flüssigkeit (meist Wasser) als Dispersionsmittel bestehen.^{60,61,62}

Weiterhin ist der Begriff des Sols eng mit dem Begriff des Gels verknüpft. Ein Sol ist eine Dispersion zweier Stoffe mit verschiedenen Aggregatzuständen (z.B. Festkörper in Flüssigkeit). Wenn die Polymerketten zusammentreten, ohne das Dispersionsmedium auszuschließen, findet in dem Sol eine partielle Phasenseparation statt, bildet sich also ein Gel. Die feste Substanz ist dabei kohärent, d.h., sie bildet im Dispersionsmittel ein räumliches Netzwerk, wobei die Teilchen durch Neben- oder Hauptvalenzen in den drei Raumdimensionen aneinander haften.

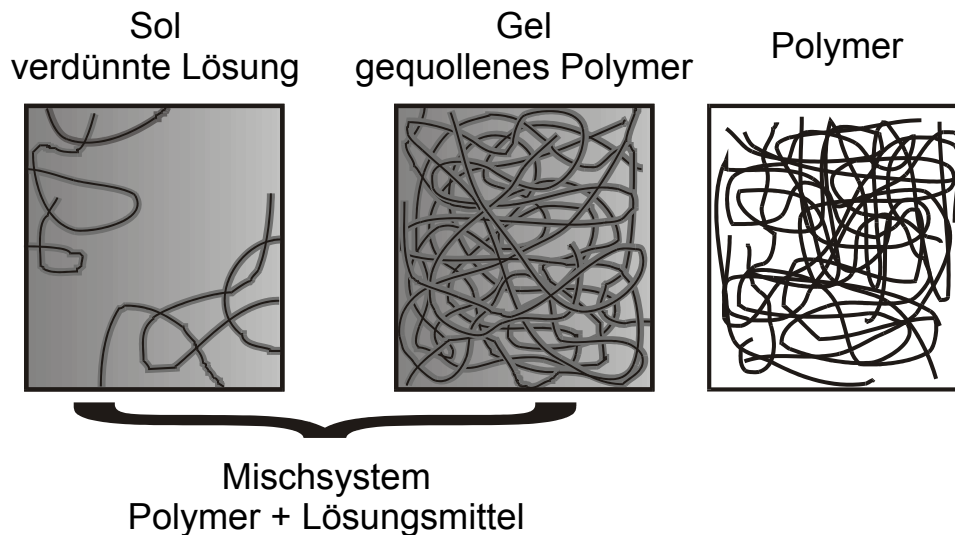


Abbildung 8.: Sol- und Gelzustand

⁶⁰Elias, H.-G., *Polymere*, Hüthing & Wepf Verlag, (1996).

⁶¹Tanaka, T., *Gels*, Scientific American, 224 (1981), 110-123.

⁶²Nagy, M.: *Some New Aspects of Research on Polymer Gels*. Coll. Polym. Sci. 263 (1985), 245-265.

Sind die Zwischenräume zwischen den Teilchen mit Flüssigkeit ausgefüllt, spricht man von einem Lyogel. Xerogele sind Gele, die ihre Flüssigkeit auf verschiedene Weise (durch Verdampfen, Abpressen oder Absaugen) verloren haben, wobei sich die räumliche Anordnung des Netzwerks verändert, so dass die Abstände zwischen den Strukturelementen nur noch Dimensionen von Atomabständen besitzen (eingetrocknete Gelatine). Bei Xerogelen handelt es sich um einen Grenzzustand zum Festkörper. Typische Xerogele sind die Kieselgele. Durch Quellung (bei Zugabe des Dispersionsmittels) können die Xero- wieder in Lyogele übergehen.

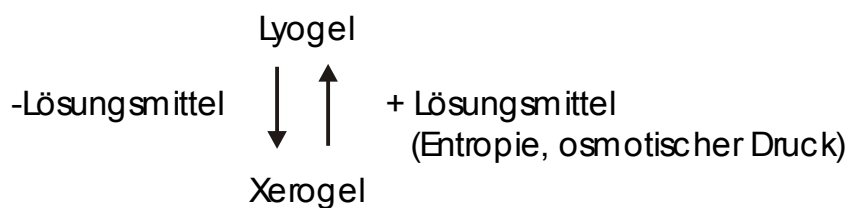


Abbildung 9.: Übergang Lyogel - Xerogel

Das dreidimensionale Netzwerk eines Geles bildet sich durch Vernetzungen zwischen den einzelnen Polymerketten. Diese Netzknoten sind entweder chemischer (kovalenter) oder physikalischer Natur. Physikalische Wechselwirkungen können ionischer (Coulomb), nicht-ionischer (Wasserstoffbrücken) oder micellarer Natur (Van-der-Waals-Kräfte) sein. In dieser Arbeit sind kovalent gebildete Netzwerke von besonderem Interesse. Auf diese wird später noch eingegangen.

Das Aufquellen eines chemisch vernetzten Gels schreitet im Gegensatz zu physikalischen Gelen nicht bis zur vollständigen Auflösung weiter. Durch das Aufquellen werden die Netzketten zwischen zwei Vernetzungspunkten gestreckt. So wirken dem osmotischen Druck des Aufquellens elastische Rückstellkräfte entgegen, welche die Ketten wieder einzuknäulen versuchen. Im Quellungsgleichgewicht halten sich beide Kräfte die Waage.

Da dieses vernetzte Polymer gewissermaßen nur aus einem einzigen Molekül besteht, ist die Bestimmung einer Molmasse nicht sinnvoll. Vielmehr ist hier die Angabe einer Netzbogenmolmasse (Molmasse zwischen zwei Verhängungspunkten), der Anzahl der Vernetzungspunkte pro Volumeneinheit (Bestimmung der Netzwerkdicke) und des Netzpunktabstands sinnvoll. Anhand dieser Parameter können Gele eingeteilt werden. Gummielastische Stoffe (z.B. Kautschuk) haben eine weitmaschige Vernetzung und erweichen oberhalb der Glasstemperatur. Bei einer engmaschigen Vernetzung sind es harte, spröde und oft temperaturbeständige Materialien.

Gele können auch „altern“, wobei spontan und ohne Einwirkung äußerer Kräfte eine Entquellung eintreten kann, z.B. bei Nahrungsmittel-Gelen. Bei der so genannten Synärese tritt das Dispersionsmittel aus dem Gel aus, ohne dass dessen Struktur zusammenbricht. Weiter kann sich die Alterung darin ausdrücken, dass die ursprünglich amorphen Gele allmählich kristallin werden.

Gele werden in verschiedenen Arzneiformen, als Träger für die Elektrophorese von Proteinen und für die Gelchromatographie eingesetzt. Weiterhin kommen Gele in der Industrie dort zum Einsatz⁶³, wo man mit Verdickungsmitteln die Viskosität z.B. bei Anstrichstoffen regelt. Im Haushalt benutzt man Gelbildner (Geliermittel als Zusatzstoffe) zur Zubereitung von Suppen, Soßen, Pudding und Gelee.⁶⁴

63Braun, D., Rosen, M.: *Rheology Modifiers Handbook*. William Andrew Publishing, Norwich, NY (2000).

64Mergenthaler, E.: *Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungs- und Geliermittel in Lebensmitteln*. Fachgruppe Lebensmittelchemie und Gerichtliche Chemie, Behr's Verlag, Hamburg (1984).

2.2.1. Hydrogele^{65,66}

Wenn das Dispersionsmittel aus Wasser besteht, so spricht man von Hydrogelen. Formbeständige Hydrogele können schon aus wenigen Gewichtsprozenten Gelbildner und über 99% Wasser entstehen.

Hydrogele basieren auf hydrophilen, aber wasserunlöslichen Polymeren. In Wasser quellen diese Polymere bis zu einem Gleichgewichtsvolumen unter Formerhaltung auf.^{67,68} Die Netzwerk-Bildung erfolgt vorwiegend über kovalente Verknüpfungen der Polymere, ist aber auch über elektrostatische, hydrophobe oder Dipol/Dipol-Wechselwirkungen zwischen einzelnen Segmenten der Polymerketten möglich.⁶⁹ Die notwendige Hydrophilie der Polymere vermitteln u.a. Hydroxyl-, Carboxylat-, Sulfonat- oder Amid-Gruppen. Über die Wahl der zum Polymeraufbau verwendeten Monomere, die Art der Vernetzung und die Vernetzungsdichte können gewünschte Eigenschaften der Hydrogele gezielt eingestellt werden.^{70,71,72,73}

65Hoffman, A.S.: *Hydrogels for biomedical applications*. Advanced Drug Delivery Reviews 43 (2002), 3-12.

66Galaev, I.Y., Mattiasson, B.: *Smart polymers and what they could do in biotechnology and medicine*. Trends Biotechnol. 17 (1999) 335-340.

67Candau, S., Bastide, J., Delsanti, M.: *Structural, elastic and dynamic properties of swollen polymer networks*. Adv. Polym. Sci. 44 (1982), 27-71.

68Daoud, M., Bouchaud, E., Jannink, G.: *Swelling of Polymer Gels*. Macromolecules 19 (1986) 1955.

69Hennink, W.E., van Nostrum, C.F.: *Novel crosslinking methods to design hydrogels*. Advanced Drug Delivery Reviews 43 (2002), 13-36.

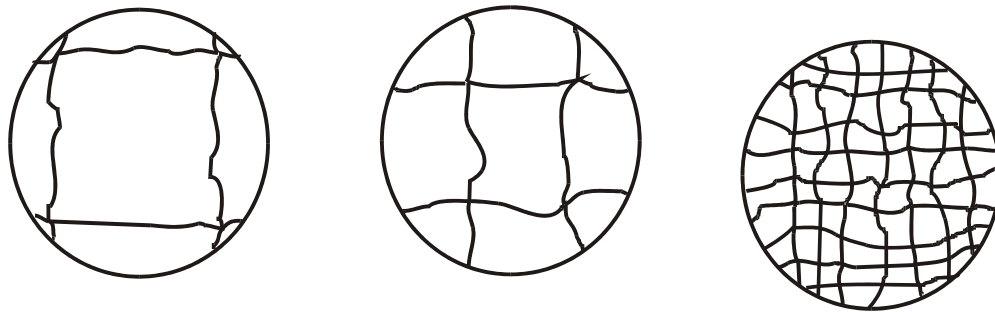
70Ravanelle, F., Marchessault, R.H., Legare, A.: *Mechanical properties and structure of swollen crosslinked high amylose starch tablets*. Carbohydr. Polym. 47/3 (2002), 259-266.

71Dubois, I., Picton, L., Muller, G.: *Structure/Rheological Properties Relations of crosslinked potato starch suspensions*. J. Appl. Polym. Sci. 81/10 (2001), 2480-2489.

72Delval, F., Crini, G., Janus, L.: *Novel crosslinked gels with starch derivatives*. Polymer Water Interactions. Macromol. Symp. 166 (2001), 103-108.

73Lixin, H., Junxia, Z., Litian, Z.: *Studies on the reaction and properties of esterified and crosslinked starches*. Food and Fermentation Industries. 27/1/157 (2001) 27-31.

Superabsorber Lebensmittelgele Kontaktlinsen Duroplaste
 Ultraschallgele Elektrodengele Reifen Bremsen



Netzwerkparameter:
 Verhängungsmolekulargewicht M_e
 Vernetzerdichte ν_e
 Quellungsgrad $Q = V/V_0$

Abbildung 10.: Vergleich Netzwerkdichte mit Anwendungsgebiet

Synthetische Hydrogele basieren u.a. auf Poly(meth)acrylsäuren, Poly(meth)acrylaten, oder Polyvinylalkohol. Hydrogele sind im allgemeinen kompatibel mit lebenden Geweben. Die Fähigkeit, Wasser ohne Form- u. Festigkeitsverlust aufzunehmen, ist für natürliche, z.B. in Muskeln vorkommende Hydrogele von Bedeutung. Sie werden deshalb als so genannte Biomaterialien vor allem im biomedizinischen⁷⁴ und pharmazeutischen⁷⁵ Bereich, z.B. zur Herstellung von Kontaktlinsen, Membranen und Superabsorbern eingesetzt.^{76,77,78,79}

⁷⁴Lee, K.Y., Mooney, D.J.: *Hydrogels for tissue engineering*. Chem. Revs. 101 (2001), 1869-1879.

⁷⁵Hoffman, A.S.: *Intelligent Polymers*, in Park, K. (Ed.): *Controlled Drug Delivery*, American Chemical Society, Washington, DC (1992).

⁷⁶Brandt, K.A., Goldman, A.S., Inglin, T.A.: US Patent 4654,039 (1987).

⁷⁷Morikawa, K., Nishinari, K.: *Rheological Studies of hydroxypropylated and crosslinked potato starch*. Gums and Stabilisers for the Food Industry, 10 (2000), 148-155.

⁷⁸Narvard, P., Budtov, V.P., Frenkel, S.Y.: *Rheological Properties of Highly Swollen Hydrogel Suspensions*, J. Appl. Polym. Sci., 52/6 (1994), 721.

⁷⁹Werner, G.: *Hochsaugaktive Polymere für Hygieneartikel und für technische Vliesstoffe*. Avr-Allgemeiner Vliesstoff Report 4 (1984), 178-182.

2.2.2. Stärkegele

Stärke besteht aus Amylose und Amylopektin (siehe 2.1.2.). Dabei wird die Ausbildung einer vollständigen Helixstruktur der Amylose durch das physikalische Netzwerk des Amylopektins verhindert. In konzentrierten Lösungen bilden sich allmählich längere Helixsegmente, welche inter- und intramolekular assoziieren. Es entsteht ein physikalisches Netzwerk, welches viel Wasser binden kann.⁸⁰ Durch Einsatz von Vernetzerreagenzien kann auch ein kovalent gebundenes Netzwerk hergestellt werden. Solche Gele können vielseitig eingesetzt werden.^{81,82,83,84}

80Ring, S.G., Colonna, P., I'Anson, K.J., Kalichevsky, M.T., Miles, M.J., Morris, V.J. Orford, P.D.: *The gelation and crystallisation of amylopektin*. Carbohydr. Res. 162 (1987), 277-293.

81Zhang, T., Zhang, D-f.: *Study on the lightly crosslinked carboxymethyl starch*. Polymer Materials Science and Engineering, 16/6 (2000), 154-156.

82Wang, Y-J., Wang, L.: *Effects of modification sequence on structure and properties of hydroxypropylated and crosslinked waxy maize starch*. Starch/Stärke 52/11 (2000), 406-412.

83Le Bail, P., Morin, F.G., Marchessault, R.H.: *Characterization of a crosslinked high amylose starch excipient*. Int. J. Biolo. Macromol. 26/2-3 (1999), 193.

84Chamberlain, E.K., Rao, M.A., Cohen, C.: *Shear Thinning and Antithixotropic behaviour of a heated crosslinked Waxy Maize Starch Dispersion*. Int. J. Food Properties 2 (1999) 63.

2.3. Sonographie (Ultraschalluntersuchungen)

Ultraschall-Untersuchungsmethoden, auch Sonographie genannt, spielen in der Medizin eine immer wichtigere Rolle als nicht-invasive, schmerzlose und gerätetechnisch relativ einfache und preiswerte Methode.^{85,86} So bestehen im Gegensatz zur Röntgendiagnostik keine Nebenwirkungen, und mit ca. □ 10 pro Untersuchung ist die Sonographie deutlich günstiger als andere bilderzeugende Methoden wie das Röntgen mit ca. □ 40, die Computertomographie mit ca. □ 100 und Magnetresonanztomographie mit ca. □ 400 pro Untersuchung.⁸⁷

Von großer Wichtigkeit für die Sonographie sind die Ultraschallgele (USG) als Kontaktmedium zwischen dem Ultraschallgerätkopf und der Haut des Patienten (Abb. 11). Ohne das Gel ist keine gute Bilddarstellung gewährleistet.⁸⁸

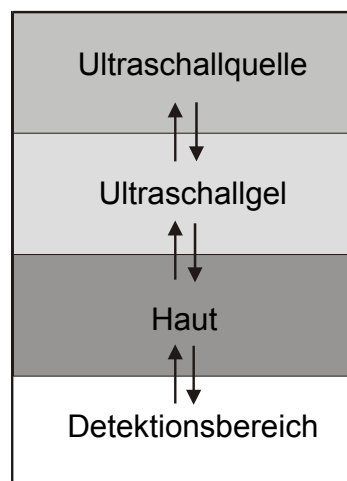


Abbildung 11.: Kontaktmedium Ultraschallgel

85Beuscher-Willems, B., Brüggmann, L., Görg, C., Schmidt, G.: *Ultraschall- Kursbuch. Nach den Richtlinien der DEGUM und der KBV*. Thieme, Stuttgart (1999).

86Sohn, C., Holzgreve, W.: *Ultraschall in Gynäkologie und Geburtshilfe*. Thieme, Stuttgart (2000).

87Schnur, S.: *Rationelle Ultraschalldiagnostik. Grundlagen und problemorientierte Anwendung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2000).

88Zoller, W.G., Gresser, U., Zöller, N.: *Einführung in die Ultraschalldiagnostik. Kurzgefaßtes Lehrbuch und Atlas*. Karger, Freiburg i.B. (1994).

2.3.1. Ultraschall⁸⁹

Der menschliche Hörbereich umfasst den Frequenzbereich von 20-20000 Hz; darüber liegende Frequenzen werden als Ultraschall bezeichnet. Diese Frequenzen werden z. B. in der Tierwelt zur Orientierung vielfach eingesetzt.⁹⁰ Der Mensch macht sich dieses Schallspektrum u.a. in der so genannten Ultraschalldiagnostik zu Nutze.

Beim Übergang zwischen Medien verschiedener Dichte verändert sich die Geschwindigkeit des Schalls, so dass es zu Reflexionen an Übergangsflächen kommen kann. Die Bilderzeugung in der Sonographie macht sich eben dieses Phänomen zu Nutze. Die Gewebe im menschlichen Körper haben unterschiedliche „akustische Impedanzen“, und der reflektierte Anteil der Schallwelle nimmt mit dem Impedanzunterschied zu.

$$W = c \cdot \rho \quad (1)$$

mit W: akustische Impedanz, c: Schallgeschwindigkeit und ρ : Dichte des Stoffes.

Typische Werte für akustische Impedanzen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

Medium	Impedanz (10^6 Ns/m³)
Wasser	1,49
Luft	0,00041
Knochen	3,75-7,8
Lebergewebe	1,59

In der Medizintechnik werden Ultraschallwellen impulsartig eingesetzt. Der Zeitunterschied zwischen Erzeugung und dem von den Gewebearten reflektierten Signal

⁸⁹Kuttruff, H.: *Physik und Technik des Ultraschalls*. Hirzel Verlag, Stuttgart (1988).

⁹⁰Sorge, G.: *Faszination Ultraschall*. Teubner Verlag (2002).

wird aufgenommen. Unter Verwendung der Schallgeschwindigkeit im Gewebe wird die Entfernung zwischen dem Sensor am Körper und der reflektierenden Gewebeschicht im Körper berechnet und zu einem Bild umgesetzt. Strukturen die kleiner als die Wellenlänge des verwendeten Schalls sind, können nicht mehr aufgelöst werden. In der Diagnostik werden Frequenzen von 2 bis 8 MHz, in besonderen Fällen bis 20 MHz, verwendet. Dazu muss festgestellt werden, dass die Schallwelle beim Eindringen in den Körper gedämpft wird (exponentielles Dämpfungsgesetz). Daraus ergibt sich je nach Anwendungsgebiet⁹¹ eine bestimmte Frequenz. Hohe Frequenzen eignen sich für oberflächennahe Diagnosen, tiefe Frequenzbereiche für die Darstellung größerer Abbildungstiefen (siehe Abb. 12). Weiterhin können Ultraschalluntersuchungen auch intrakavitär in der Gynäkologie und der Proktologie eingesetzt werden. Einschränkungen sind luftgefüllte Organe (Lunge, Magen- und Darmbereich), welche nur schwer mit der Sonographie vermessbar sind.

Frequenz	Eindringtiefe	Untersuchungsgebiet
40 MHz	0,60 cm	Haut, Gefäße
20 MHz	1,2 cm	Auge, Haut
10 MHz	5 cm	Pankreas
7,5 MHz	7 cm	Prostata
5 MHz	10 cm	Gehirn
3,5 MHz	15 cm	Niere
		Leber, Herz
1 MHz	50 cm	Fetus

Abbildung 12.: Frequenz der Ultraschallwelle im Vergleich zu Eindringtiefe und Untersuchungsgebiet

⁹¹Mann, W., Welkoborsky, H.-J., Maurer, J.: *Kompandium Ultraschall*. Thieme, Stuttgart, (1997).

KOPF

Gehirn: Tumore und Hämatome

Auge: Netzhautablösungen

Nase: Schleimhautverdickungen

HALS

Schilddrüse: Karzinome, Knoten

Lymphknoten: Vergrößerungen

Gefäße: Verschlüsse

ABDOMEN

Leber: Tumore, Abszesse, Rupturen, Beurteilung der Größe, Lage und Form

Niere, Nebenniere: Tumore, Nierensteine

Galle: Gallensteine

Pankreas: Tumore, Pankreatitis

Milz: Rupturen, Hämatome, Verkalkungen

Lymphknoten: Vergrößerungen

Gastrointestinaltrakt: Tumore, Darmveränderungen

Gefäße: Aortenaneurysmen, venöse Thrombosen

EXTREMITÄTEN

Gefäße: Aneurysmen, Stenosen, Strömungsrichtung, Pulswellengeschwindigkeit

Hämatomnachweis

Gelenke: Zysten, Ergüsse, Bänderrupturen

THORAX

Herz: Verdickungen der Herzwand

Lunge: raumfordernde Veränderungen

Mamma: zystische und solide Prozesse

BECKEN

Ovarien: Folikelsprung, Zysten, Tumore

Uterus: Schwangerschaft, Fetenuntersuchung, Geburtshilfe

Blase: Tumore, Restharnbestimmungen

Prostata: Tumore, Größenbestimmungen

Hoden: Tumore, Torsion, Entzündungen

Abbildung 13.: Übersicht der untersuchbaren Körperteile mit den diagnostizierbaren Krankheiten

2.3.2. Ultraschallgele

Das Anforderungsprofil für Ultraschallgele umfasst:⁹²

sonographische Eigenschaften	störungsfreie Wiedergabe des Ultraschallbildes
dermatologische und toxikologische Unbedenklichkeit	Hautverträglichkeit
mechanische Eigenschaften	Stabilität gegen die angelegte Ultraschallfrequenz zur Gewährleistung authentischer Resultate
Rheologische Eigenschaften	Gute Verstreichbarkeit kein Abfließen des Gels

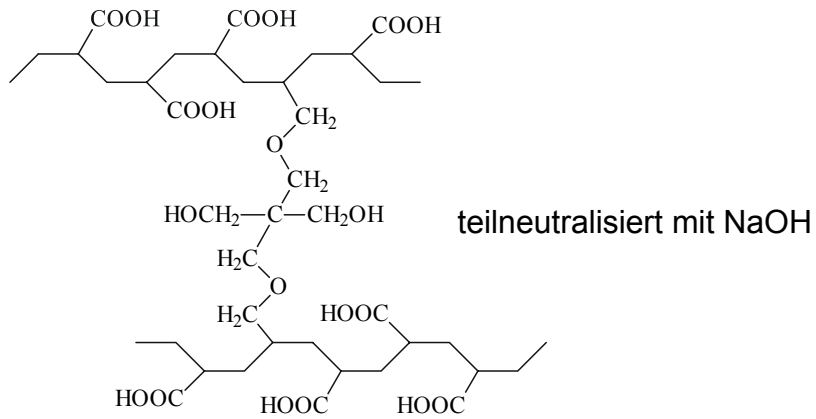
Ultraschallgelrezepturen sind im Deutschen Arzneimittelbuch unter dem Neuen Rezeptur Formularium (NRF 13.2)⁹³ und in den Informationen für Apotheken und Versorgungsdepots der ehemaligen DDR⁹⁴ aufgeführt. Die heutigen Rezepturen nach NRF 13.2 verwenden Produkte aus der Erdölchemie wie Carbopol (Polyacrylsäure) und sind im folgenden aufgelistet.

NRF 13.2 für die Herstellung in der Apotheke	
vernetzte teilneutralisierte Polyacrylsäure (Carbopol 940)	0,50%
NaOH	0,12%
1,2-Propandiol	20%
Isopropylalkohol	5%
dest. Wasser	auf 100%

⁹²Beuscher-Willems, B., Brüggmann, L., Greiner, L., Schmidt, G.: *Checkliste Sonographie*. Thieme, Stuttgart (1999).

⁹³Neues Rezepturformularium. *Ultraschallkontaktgel (NRF 13.2)*. DAC (1986).

⁹⁴Institut für Arzneimittelwesen der DDR. *Informationen für Apotheken und Versorgungsdepots*. Staatliches Versorgungskonstor für Pharmazie und Medizintechnik, Berlin (1990). 50-51.



Carbopol - Polyacrylsäure mit Allylpentaerythritol vernetzt

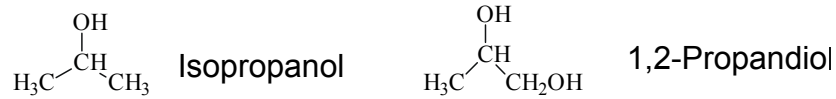
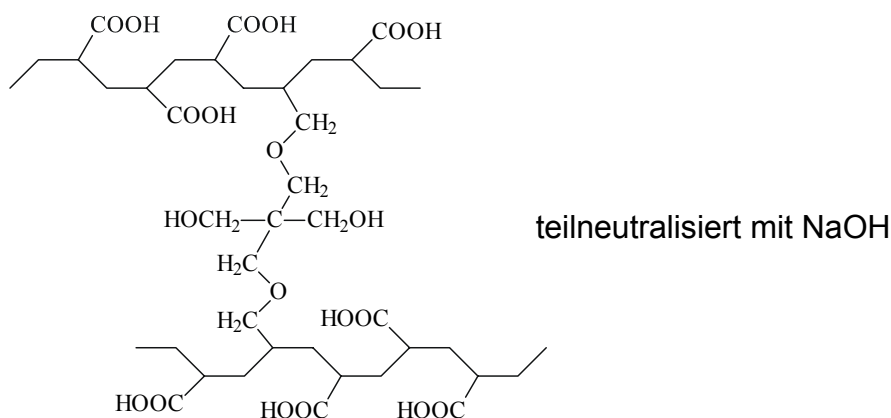


Abbildung 14.: Bestandteile USG NRF 13.2

Vom Großhändler hergestellte Ultraschallgele	
vernetzte teilneutralisierte Polyacrylsäure (Carbopol 940)	0,40%
NaOH (15%)	0,90%
Glycerin (85%)	15%
Euxyl K 400 (Phenoxyethanol (80%) / Methylidibromglutaronitril (20%))	0,10%
dest. Wasser	auf 100%



Carbopol - Polyacrylsäure mit Allylpentaerythritol vernetzt

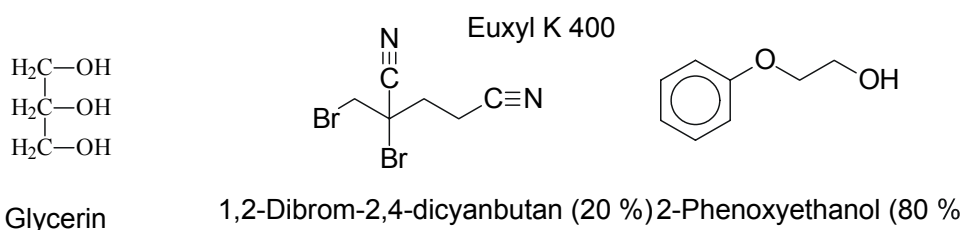


Abbildung 15.: Bestandteile USG vom Großhändler

Diesen beiden Rezepturen liegt ein ähnliches Prinzip zugrunde. Sie unterscheiden sich lediglich in den verwendeten Komponenten der einzelnen Bestandteile. Das Carbopol 940 dient als netzwerkbildene Komponente, als Verdicker. Sie wird mit der Zugabe von Natriumhydroxidlösung teilneutralisiert, um so das Carbopol aufquellen zu lassen. Das 1,2-Propandiol bzw. das Glycerin wird als Befeuchtungsmittel und als Schmierstoff eingesetzt. Isopropylalkohol bzw. das Euxyl K 400 wird als Konservierungsmittel verwendet.

Bei der Anwendung von vernetzen, teilneutralisierten Polyacrylsäuren wie Carbopol 940 ergeben sich Probleme. So sollte bei medizinischen Anwendungen dieser Produkte ein direkter Hautkontakt, besonders bei sensiblen Menschen und Kleinkindern vermieden werden, da es zu schweren Hautirritationen bis hin zur Abstoßung der Haut kommen kann. So werden in Inkontinenzartikeln, in denen Polyacrylsäuren als Superabsorber eingesetzt werden, diese räumlich durch eine Vlieseinlage von der Haut getrennt, um so ein Gefährdungspotential auszuschließen.

Seit 1999 sind neutralisierte und vernetzte Polyacrylsäuren in der MAK-/BAT-Werteliste der Krebs erregenden Stoffe in der Kategorie 4 als Substanzen mit Wirkungsschwelle aufgenommen.

Neben der Hautverträglichkeit ist die Umweltverträglichkeit ein wichtiger Punkt. So sind polyacrylat-haltige Produkte in der Regel nur zu ca. 15% biologisch abbaubar. Polyacrylsäure als Produkt auf Basis fossiler Rohstoffe zeigt keine CO₂-Neutralität, d.h. sie setzt zusätzliches CO₂ bei der Entsorgung frei, welches vorher nicht zur Herstellung verbraucht wurde. Bei Auflösung der Polyacrylate in Mülldeponien besteht auch die Gefahr der Akkumulation dieser Stoffe im Grundwasser.

Die in der früheren DDR verwendete Rezeptur für Ultraschallkontaktgele basiert auf Amylopektin.

Rezeptur Arzneimittelbuch der DDR	
Natriumcarboxymethylamylopectin	1,5 – 2,5%
1,2-Propandiol	5%
Propyl-p-Hydroxybenzoat	0,11%
Methyl-p-Hydroxybenzoat	0,045%
dest. Wasser	auf 100%

Hierbei dient das Carboxymethylamylopektin als Gelbildner, das 1,2-Propandiol als Befeuchtungsmittel und die Benzoate als Konservierungsmittel. Bei diesem Gel sind die rheologischen Eigenschaften nicht optimal und verschlechtern sich mit der Zeit durch Gelaufungserscheinungen. Weiterhin ist das Gel empfindlich gegen den Zusatz von Alkohol und trüb.

2.4. Rheo-Mechanik

2.4.1. Übersicht über die Rheo-Mechanik

Mit Hilfe der rheo-mechanischen Messmethoden lassen sich Aussagen über das Fließverhalten und die viskoelastischen Eigenschaften von Stoffen treffen. Die Proben werden in verschiedenen Experimenten unterschiedlichen Belastungsformen (siehe Abbildung 16) ausgesetzt.

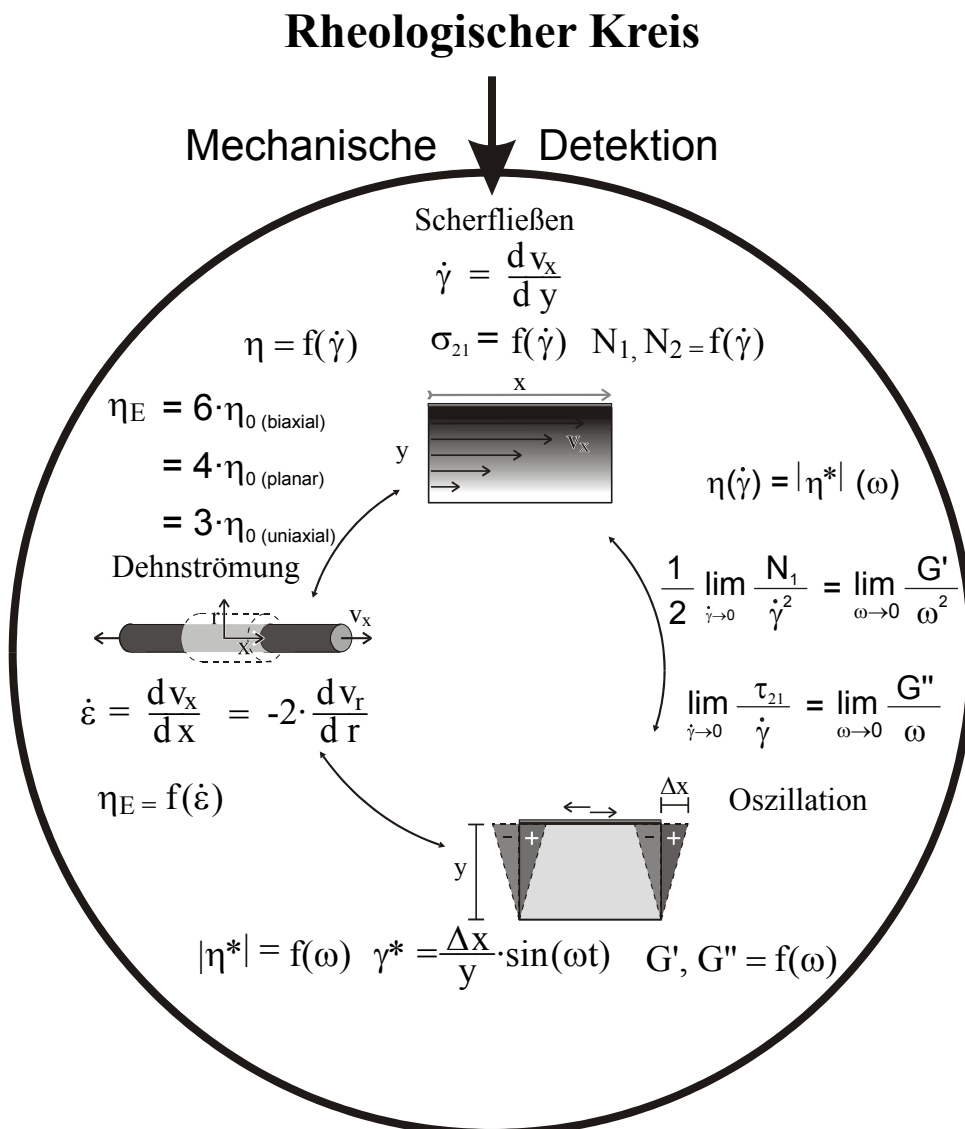


Abbildung 16.: "Rheologischer Kreis": Schematische Darstellung der rheologischen Beanspruchungsformen und der daraus ermittelbaren Materialfunktionen.

Die im „Rheologischen Kreis“ gezeigten Materialfunktionen, wie z. B. Viskosität, Schub- und Normalspannung, Dehnviskosität sowie Speicher- und Verlustmodul, lassen sich aus dem Reaktionsverhalten der Probe in Abhängigkeit von der Stärke der Beanspruchung ermitteln.^{95,96} Auf die Materialfunktionen der Dehnströmung wird hier nicht näher eingegangen, da sie nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

2.4.2. Stationäre Schermessung

Das stationäre Scherfließen ist die einfachste und am häufigsten verwendete Beanspruchungsform für flüssige Systeme. Hier wird ein laminares Strömungsgeschwindigkeitsgefälle über eine Geschwindigkeitsdifferenz zweier paralleler Platten in der Probe induziert.

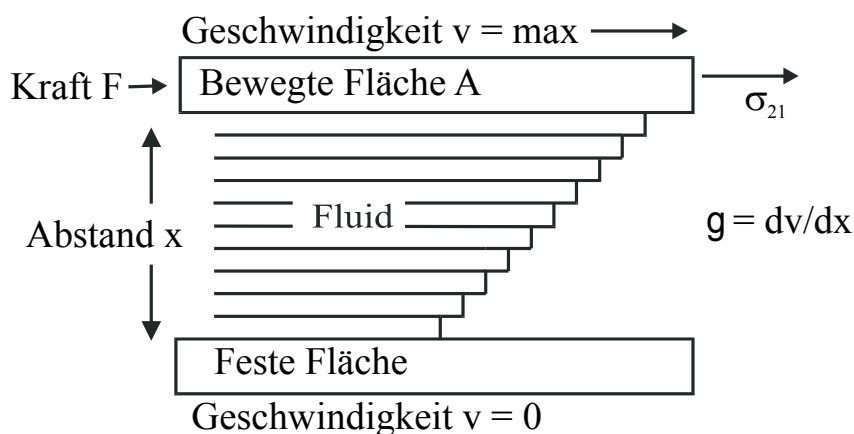


Abbildung 17.: Schematische Darstellung des stationären Scherfließens.

Die an der einen Platte zur Aufrechterhaltung des Geschwindigkeitsgefälles angelegte Kraft wird hierbei zum Teil über die Flüssigkeit auf die andere Platte übertragen. Hierbei gibt es zwei Rheometertypen. Bei einem schubspannungskontrollierten („controlled stress“, CS) Rheometer wird eine Kraft vorgegeben, während beim

⁹⁵Kulicke, W.-M.: *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthing & Wepf Verlag, (1986).

⁹⁶Mezger, T.: *Das Rheologie-Handbuch*, Vincentz Verlag, Hannover, (2000).

schergeschwindigkeitskontrolliertem Typ eine Deformation pro Zeit („controlled rate“, CR) angelegt wird.⁹⁷

Nach dem Newton'schen Gesetz ist die Schubspannung σ_{21} proportional zur angelegten Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$, der Proportionalitätsfaktor ist die Scherviskosität η .

$$\sigma_{21} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2)$$

Für Lösungen niedermolekularer Stoffe ist die Scherviskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit, sie werden als NEWTONsche Flüssigkeiten bezeichnet. Komplexe Fluide, z.B. Lösungen hochmolekularer Polymere, zeigen oberhalb einer charakteristischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{krit}$ eine Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit (Pseudoplastizität oder Dilatanz).

Wenn beispielsweise bei Polymerlösungen zusätzliche elastische Spannungskomponenten auftreten, die durch intermolekulare und hydrodynamische Wechselwirkungen der Inhaltsstoffe mit dem Lösungsmittel unter Beanspruchung hervorgerufen werden, reicht die Schubspannung σ_{21} nicht zur Charakterisierung dieser Stoffe in einem stationären Scherströmungsfeld aus.

Zur vollständigen Beschreibung des Spannungszustands einer Lösung wird deshalb der Spannungstensor $\vec{\sigma}$ (vergl. (3)) herangezogen.^{98,99,100} So kann man alle Spannungskomponenten $\vec{\sigma}_n$, die auf eine beliebige Schnittfläche $\vec{n}$ der Lösung wirken, über die Beziehung $\vec{\sigma}_n = \vec{\sigma} \times \vec{n}$ beschreiben.

⁹⁷Gehm, L.: *Rheologie*, Vincentz Verlag Hannover (1998).

⁹⁸Macosko, C.W.: *Rheology – Principles, Measurements and Applications*, VCH, Weinheim (1994).

⁹⁹Bird, R.B., Hassenger, O., Armstrong, R.C.: *Dynamics of polymeric Liquids in Fluid Mechanics*, Vol. 1, Wiley & Sons, New York (1977).

¹⁰⁰Carreau, P.J., De Kee, D.C.R., Chabra, R.P.: *Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications*, Hanser, Munich (1997).

$$\hat{\sigma} = -p_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \eta_{LM} \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{21} & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (3)$$

Der erste Summand in Gleichung (3) ist negativ und entspricht dem hydrostatischen Druck, der auf die Flüssigkeit wirkt. Der zweite Summand beschreibt die Schubspannung, die durch das Lösungsmittel übertragen wird. Der dritte Summand steht für die Spannungen, die durch die Inhaltsstoffe, wie z.B. die Polymere, hervorgerufen werden. Neben den Schubspannungen σ_{12} und σ_{21} sind dies die Normalspannungen σ_{11} , σ_{22} und σ_{33} , welche auf die Elastizität der Polymere in Lösung zurückzuführen sind und in den Normalen auf die Flüssigkeit wirken (Abbildung 18).

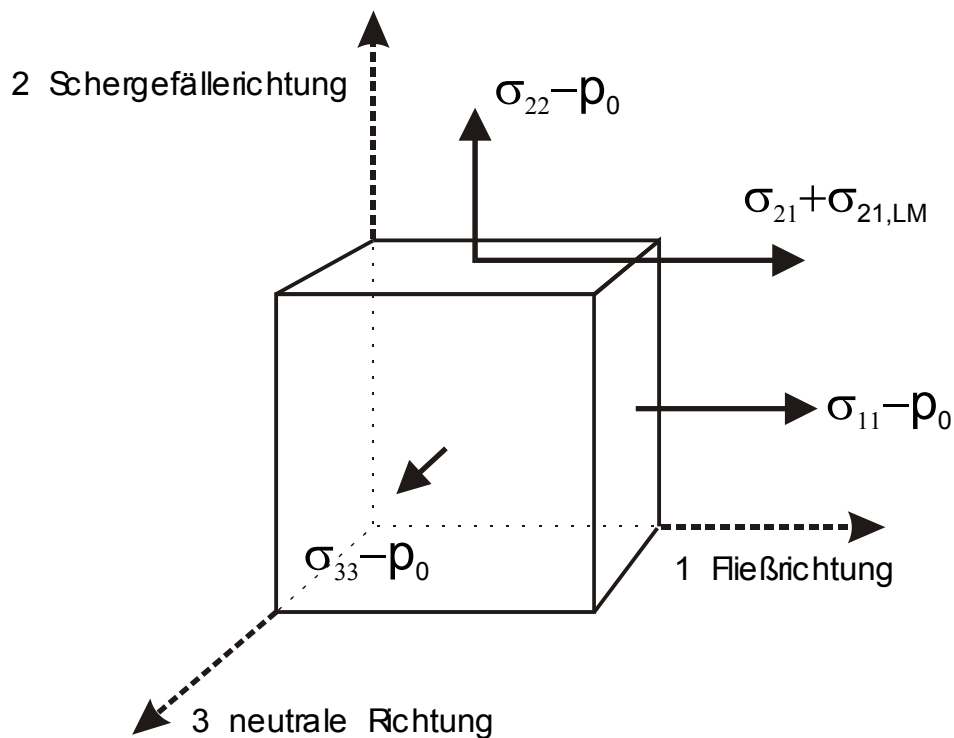


Abbildung 18.: Darstellung der im viskoelastischen Scherfließen auftretenden Komponenten des Spannungstensors $\hat{\sigma}$.

Die erhaltene Schubspannung entspricht der Summe der Schubspannungen des Lösungsmittels und denen der Inhaltsstoffe. Da das Produkt $\eta_{LM} \cdot \dot{\gamma}$ in den meisten Fällen um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die Schubspannung der Inhaltsstoffe, kann es in diesen Fällen vernachlässigt werden.

In die Diagonalelemente des Spannungstensors geht der hydrostatische Druck mit ein. Um von ihm unabhängig zu sein, werden die Differenzen der Normalspannungen angegeben. Da der Spannungstensor symmetrisch ist, genügen zur eindeutigen Beschreibung des Spannungszustands eines Polymers in Lösung die vier nachfolgenden Tensorkomponenten:

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} \approx (\eta \cdot \dot{\gamma} + \sigma_{12}) \quad (4)$$

$$N_1 = \sigma_{11} \cdot p_0 - \sigma_{22} \cdot p_0 = \sigma_{11} - \sigma_{22} \quad (5)$$

$$N_2 = \sigma_{22} \cdot p_0 - \sigma_{33} \cdot p_0 = \sigma_{22} - \sigma_{33} \quad (6)$$

$$N_3 = N_1 + N_2 = \sigma_{11} \cdot p_0 - \sigma_{33} \cdot p_0 = \sigma_{11} - \sigma_{33} \quad (7)$$

Der Spannungstensor läßt sich bildlich als ein symmetrischer Spannungsellipsoid darstellen (Abbildung 19) und kann in das durch die Achsen des Ellipsoids aufgespannte orthogonale Koordinatensystem transformiert werden. Er besitzt in diesem Falle nur Diagonalelemente, da der Spannungsellipsoid entlang der Achsen frei von Schubspannungsanteilen ist. Sie werden als Hauptspannungen (σ_I , σ_{II} und σ_{III}) bezeichnet:

$$\hat{\sigma} = -p_0 \begin{bmatrix} p_0 + \sigma_I & 0 & 0 \\ 0 & p_0 + \sigma_{II} & 0 \\ 0 & 0 & p_0 + \sigma_{III} \end{bmatrix} \quad (8)$$

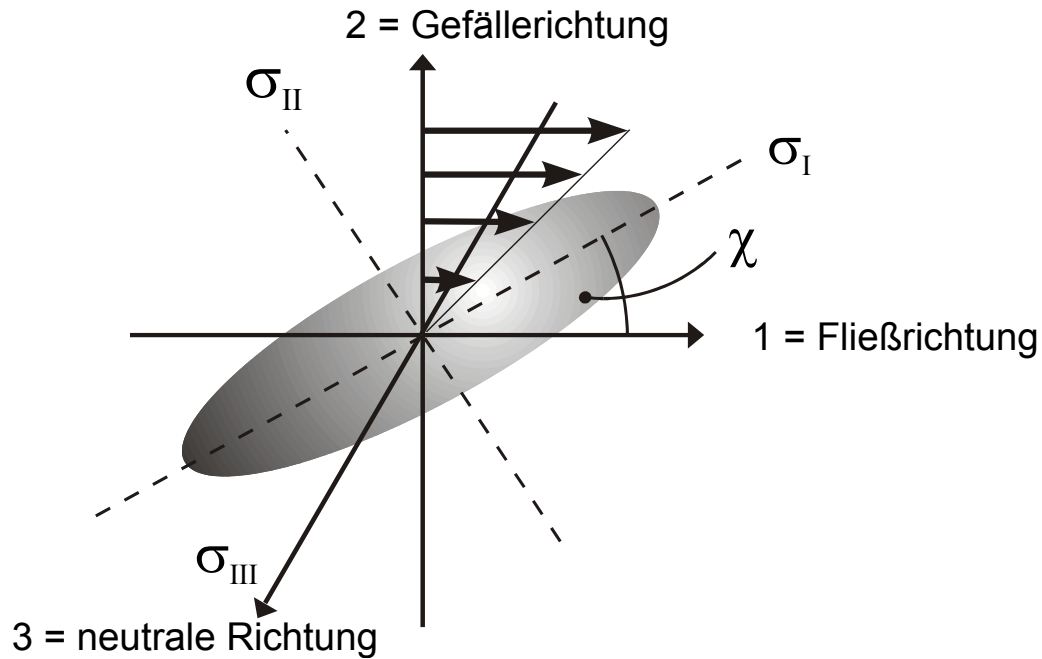


Abbildung 19.: Darstellung der Ausrichtung des Spannungsellipsoids im laminaren Scherfeld

Die Umrechnung der Normalspannungen in die Hauptspannungen ist über den Winkel χ zwischen der Fließrichtung und der Hauptachse des Spannungsellipsoids möglich:

$$\sigma_{12} = (\sigma_I - \sigma_{II}) \cdot \frac{1}{2} \sin 2\chi \quad (9)$$

$$N_1 = (\sigma_I - \sigma_{II}) \cdot \frac{1}{2} \cos 2\chi \quad (10)$$

$$\sigma_{33} = \sigma_{III} \quad (11)$$

Über den Winkel χ besteht somit ein Zusammenhang zwischen der Schubspannung und der ersten Normalspannungsdifferenz:

$$2 \cdot \sigma_{12} = N_1 \cdot \tan 2\chi \quad (12)$$

Die Schub-, Normal- und Hauptspannungen sind Funktionen der Schergeschwindigkeit. In Abbildung 20 sind die Schubspannung, die erste Normalspannungsdifferenz und die Viskosität einer solchen nicht-NEWTONSchen Flüssigkeit idealisiert dargestellt.

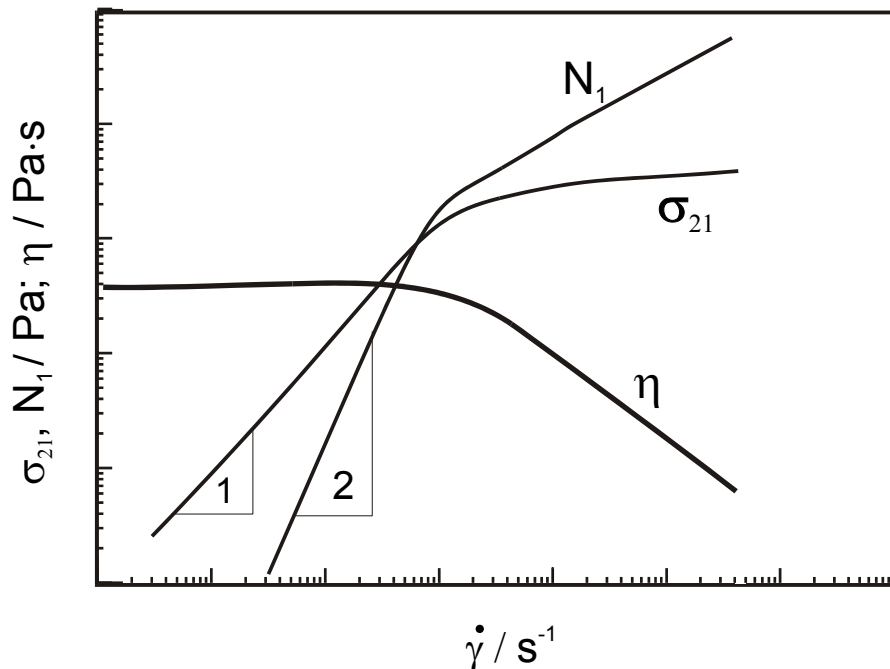


Abbildung 20.: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Schubspannung σ_{21} , der ersten Normalspannungsdifferenz N_1 sowie der Scherviskosität η von der Schergeschwindigkeit.

Im NEWTONschen Fließbereich in der doppelt-logarithmischen Auftragung hat N_1 (Elastizität) eine Steigung von 2 und σ_{21} (Viskosität) eine Steigung von 1. Oberhalb der kritischen Schergeschwindigkeit nimmt die Steigung der Schubspannungs- und der Normalspannungskurve ab. Die Normalspannungen liegen über der Schubspannung und die Viskosität fällt linear mit einer Steigung von maximal -1.

2.4.3. Dynamische Oszillationsmessung

Das Oszillationsexperiment¹⁰¹ ermöglicht die Bestimmung der viskosen und elastischen Anteile eines Stoffes.^{102,103,104} Hierzu wird auf die zwischen zwei Platten eingebrachte Probe eine sinusförmige Deformation γ mit einer Kreisfrequenz ω ausgeübt (Abb. 21).

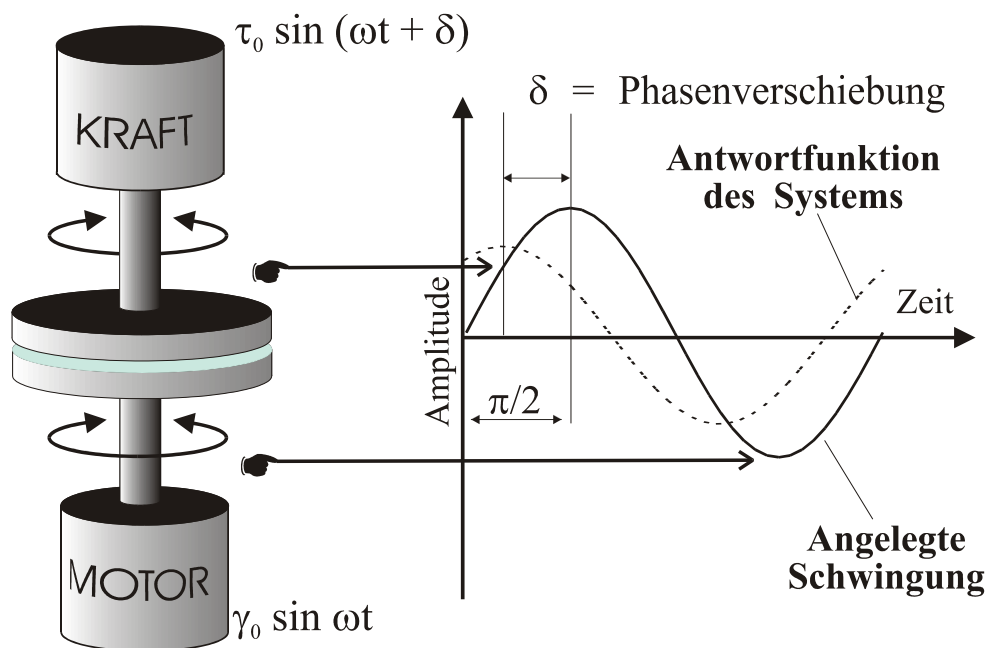


Abbildung 21.: Amplitudenerniedrigung und Phasenverschiebung bei der sinusförmigen Beanspruchung einer viskoelastischen Probe im Oszillationsexperiment.

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (13)$$

Auf die Materialfunktionen des Schwingungsexperimentes kann aus der Spannung σ , die über die Probe auf den Kraftaufnehmer ausgeübt wird, und ihrer Phasenverzögerung δ zurückgeschlossen werden.

¹⁰¹Schramm, G.: *Einführung in Rheologie und Rheometrie*, Gebr. Haake GmbH, Karlsruhe (1995).

¹⁰²Christensen, R.M.: *Theory of Viscoelasticity*, Academic Press, New York (1971).

¹⁰³Flügge, W.: *Viscoelastizität*, Springer Verlag, Berlin (1975).

¹⁰⁴Pipkin, A.C.: *Lectures on Viscoelastic Theory*, Springer Verlag, New York (1972).

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (14)$$

Ein elastischer Körper überträgt die Spannung direkt proportional zur Deformation γ auf den Kraftaufnehmer. Die Phasenverzögerung δ zwischen Erreger- und Antwortsignal ist gleich null. Die Proportionalitätskonstante zwischen γ und σ ist nach dem HOOKschen Gesetz der Elastizitätsmodul G .

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (15)$$

Eine viskose Flüssigkeit überträgt die Schubspannung σ_{21} mit einer Phasenverzögerung von $\delta = \pi/2$ zur Deformation, da σ_{21} für diesen Fall proportional zur ersten Ableitung der sinusförmigen Deformation ist.

Eine viskoelastische Probe hat eine Phasendifferenz von $0 < \delta < \pi/2$. Für diesen Fall wird ein komplexer Schubmodul G^* formuliert,

$$\sigma = G^* \cdot \gamma \quad (16a)$$

dessen reale Komponente G' den elastischen Anteil und dessen imaginäre Komponente G'' den viskosen Anteil beschreibt:

$$G^* = G' + i \cdot G'' = |G^*| \cdot e^{i(\omega \cdot t + \delta)} \quad (16b)$$

Das Speichermodul G' und das Verlustmodul G'' berechnen sich aus den experimentellen Daten zu:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta \quad (17)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad (18)$$

Der Quotient aus G' und G'' wird als Verlustfaktor $\tan \delta$ bezeichnet.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (19)$$

Über die Kreisfrequenz ω lässt sich die komplexe Schwingungsviskosität η^* berechnen:

$$\eta^* = \frac{G^*}{i \cdot \omega} \quad (20)$$

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (21)$$

Während des Oszillationsexperimentes darf die Amplitude γ_0 der Deformationsschwingung den linear viskoelastischen Bereich über die Breite der Kreisfrequenz nicht verlassen, da sonst die Theorien zur Auswertung nicht mehr anwendbar sind. Um sicherzustellen dass der Bereich eingehalten wird, wird der linear viskoelastische Bereich vorher in einem Amplituden-Sweep-Test ermittelt. Hierbei wird die Schwingungsfrequenz konstant gehalten, während die Amplitude variiert wird. Ein maximaler Grenzwert der Amplitude wird festgestellt, der im späteren Experiment nicht überschritten werden darf. Im linear-viskoelastischen Bereich ist die Deformation und damit die Belastung der Probe so gering, dass eine Überstruktur der Lösung nicht irreversibel verändert wird.

Aufgrund des Verlaufs der oszillatorischen Materialfunktionen kann eine Aussage über die vorhandene Lösungsstruktur gemacht werden.¹⁰⁵

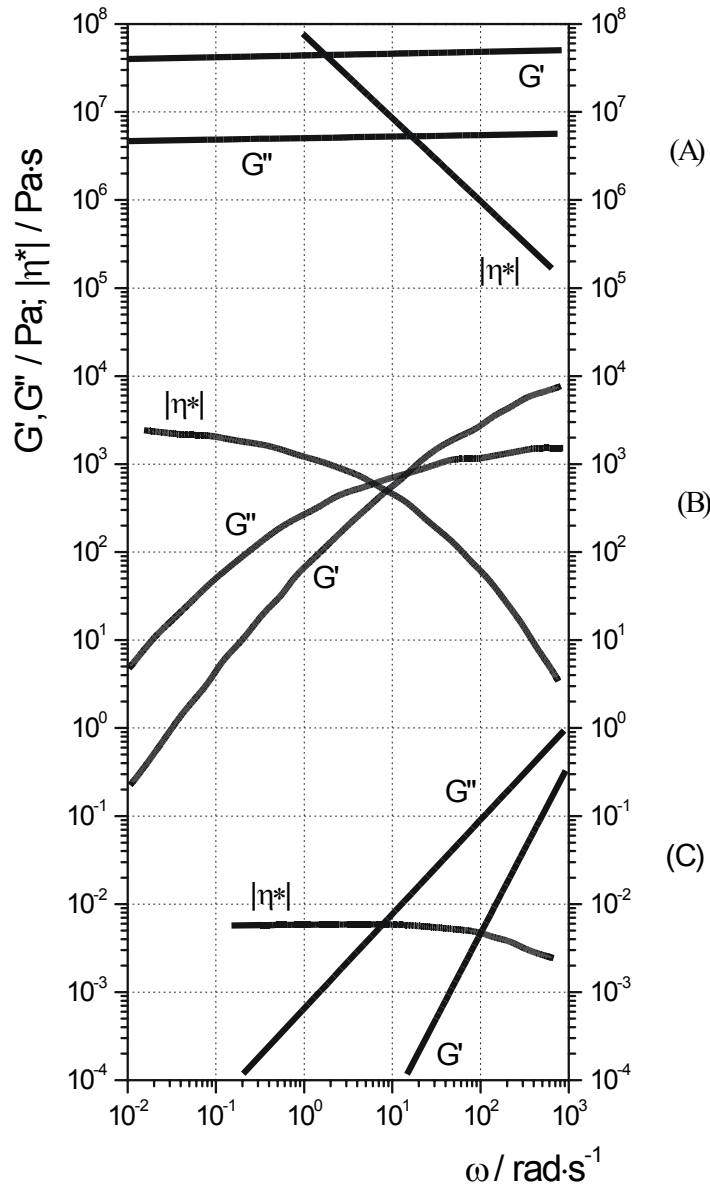


Abbildung 22.: Qualitative Verläufe des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und der komplexen Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ für a) ein Gel, b) eine konzentrierte Lösung und c) eine verdünnte Lösung.

¹⁰⁵Robinson, G.: Rheologische Charakterisierung industrieller Produkte. Rheol. 92 (1991), 92-101.

Bei der verdünnten Lösung steigt der Verlustmodul G'' mit einer Steigung von 1 und liegt oberhalb des Speichermoduls G' , welcher mit einer Steigung 2 über den Frequenzverlauf ansteigt. Die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ zeigt über den Frequenzverlauf eine weitgehende Unabhängigkeit von der Frequenz. Hier überwiegen die viskosen Anteile in der Probe.

Beim Übergang zur konzentrierten Lösung zeigt sich ein Schnittpunkt des Verlustmoduls G'' mit dem Speichermodul G' . Zu noch höheren Frequenzen hin steigen die Materialfunktionen nicht weiter an, sondern münden in einen Plateaubereich ein. Die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ zeigt bereits eine deutliche Abhängigkeit von der Frequenz. Dabei entsteht bei der Probe nun ein Übergang von mehr viskosen Eigenschaften hin zu einem elastischen Verhalten. Die Netzwerklösung (Gel) weist einen Plateau-Speichermodul G'_p auf und ein Verlustmodul, der klar unterhalb des Plateaumoduls liegt. Die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ fällt mit einer Steigung von -1 über den Frequenzverlauf ab. Hier überwiegen also deutlich die elastischen Eigenschaften.

2.4.4. Netzwerktheorien^{106,107,108}

Es lässt sich ein in vier Bereiche unterteilter Verlauf des Speichermoduls G' als Funktion der Kreisfrequenz beschreiben (Abb. 23).

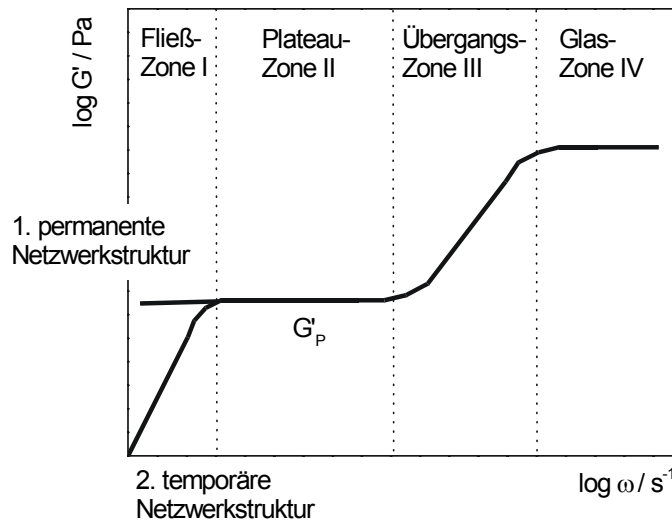


Abbildung 23.: Schematische Darstellung des Speichermoduls G' als Funktion der Kreisfrequenz ω

In der ersten Zone, der Fließzone, steigt der Speichermodul mit der Steigung 2 mit ansteigender Frequenz an. Die Deformationsenergie wird zunächst größtenteils dissipiert. Dies wird mit steigendem Energieeintrag, also steigender Frequenz, immer weniger möglich. Sie wird dann gespeichert, da die Moleküle nicht mehr schnell genug relaxieren und aneinander abgleiten können. Diese zweite Zone nennt man den Plateaubereich des Speichermoduls G'_p , hier ist das Netzwerk quasi-permanent und im Verhalten gummielastisch.

¹⁰⁶Flory, P.J.: *Principles of Polymer Chemistry*. Correll University Press, Ithaka (N.Y.) (1953).

¹⁰⁷DeGennes, P.-G.: *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Correll University Press, Ithaka (N.Y.)(1979).

¹⁰⁸Ferry, J.D.: *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley & Sons, New York (1980).

Aus der Theorie der Gummielastizität lassen sich Netzwerkparameter errechnen.¹⁰⁹

$$G'_P = \left(1 - \frac{2}{f}\right) \cdot \nu_e \cdot R \cdot T = \frac{(f-2)}{2} \cdot n_e \cdot R \cdot T = \frac{(f-2)}{2} \cdot \frac{C}{M_e} \cdot R \cdot T \quad (22)$$

mit f: Funktionalität des Vernetzers
 ν_e : Zahl der elastisch wirksamen Ketten pro Volumeneinheit
 n_e : Zahl der elastisch wirksamen Verhängungspunkte pro Volumeneinheit
 C: totale Monomerkonzentration

Die Netzwerkparameter sind das Verhängungsmolekulargewicht M_e (Molmasse zwischen zwei Netzpunkten), die Netzpunktdichte ν_e , und der Netzpunktabstand ξ .

$$\text{Verhängungsmolekulargewicht} \quad M_e^* = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{G'_P} \quad (23)$$

$$\text{Netzpunktdichte} \quad \nu_e = \frac{G'_P \cdot N_A}{R \cdot T} \quad (24)$$

$$\text{Netzpunktabstand} \quad \xi = \left(\sqrt[3]{\nu_e}\right)^{-1} \quad (25)$$

Die Netzpunktdichte wird vom Niveau des Plateaubereichs wiedergegeben und steigt mit der Konzentration. Eine weitere Erhöhung der Frequenz führt in die dritte Zone, die Übergangszone, welche in die Glaszone (Zone 4) überleitet. Hier können die Segmente der Ketten der eingebrachten Energie nicht mehr folgen, sind quasi „eingefroren“. Bei vernetzten Stoffen mit permanenten Netzpunkten entfällt die Fließzone, und es kommt auch bei kleinen Frequenzen zu einem Plateauverlauf des Speichermoduls.

¹⁰⁹Heinrich, G., Straube, E., Helmis, G.: *Rubber Elasticity of Polymer Networks: Theories*. Adv. Polym. Sci. 85 (1988) 33-87.

2.4.5. Die Regel von Cox und Merz

Für den Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ bzw. Kreisfrequenzen ω ist es möglich, eine Beziehung zwischen den Materialfunktionen des Scher- und des Oszillationsexperimentes vorzunehmen.¹¹⁰

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \Psi_1 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{2 \cdot G'}{\omega^2} \quad (26)$$

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega} \quad (27)$$

Dabei entspricht Ψ_1 dem ersten Normalspannungskoeffizienten, der den Proportionalitätsfaktor zwischen der ersten Normalspannungsdifferenz und dem Quadrat der Schergeschwindigkeit darstellt:

$$N_1 = \Psi_1 \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (28)$$

Nach der empirischen Cox-Merz-Regel ist auch für höhere Beanspruchungen eine Vergleichbarkeit der Viskositäten gegeben, wenn sie gegen s^{-1} bzw. $rad \cdot s^{-1}$ aufgetragen werden:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega), |\dot{\gamma}| = |\omega| \quad (29)$$

Allgemein gilt, dass die empirische Cox-Merz-Regel nur Gültigkeit hat, wenn keine energetischen Wechselwirkungen wie H-Brücken oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vorliegen.¹¹¹

¹¹⁰Cox, W.P. and E.H. Merz: *Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities*. J. Polym. Sci., 28 (1958) 619-622.

¹¹¹Kulicke, W.-M., Porter, R.S.: *Relation between Steady Shear Flow and Dynamic Rheology*. Rheol. Acta, 19 (1980), 601-605.

2.4.6.Oszillatorische Temperaturzyklentests

Langzeitstabilitätsmessungen bei denen quasi in Echtzeit die Stabilität überprüft wird, geben zwar ein akkurates Bild der Stabilität wieder, sind aber naturgemäß sehr zeitaufwendig. Es sollte darum geprüft werden, ob die Langzeitstabilität nicht auch durch andere Verfahren untersucht werden kann. Dazu wurden von Brummer et al.^{112,113} ein Temperaturzyklentest für Emulsionen entwickelt. Dabei wird die zu untersuchende Probe einer Schwingungsmessung bei konstanter Frequenz unterzogen, während parallel Temperaturrampen abgefahren werden. Bei konstanter Temperatur sollten sich bei konstanter Frequenz die Materialfunktionen nicht ändern. Durch das anlegen der Temperaturrampen werden Alterungsprozesse und Belastungen auf die Probe simuliert. So werden dann eventuelle Veränderungen der rheologischen Materialfunktionen, wie Verlust- und Speichermodule, mit der sich ändernden Temperatur ausgewertet. Wenn die Materialfunktionen eine gewisse Stabilität über den vermessenen Zeitraum und die angelegten Temperatursprünge zeigen, kann man daraus Rückschlüsse auf eine vorhandene Langzeitstabilität ziehen.

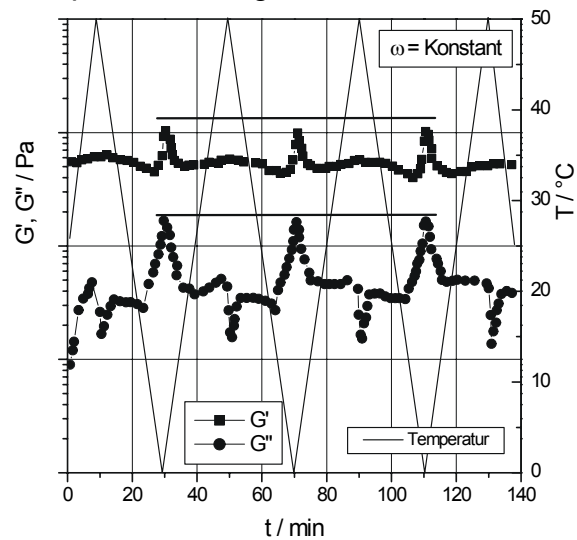
In Abbildung 24 ist ein Beispiel für ein Temperaturzyklentest gezeigt. Dazu sind die Verlust- und Speichermodule G' und G'' gegen die Zeit t bei konstanter Frequenz ω aufgetragen. Weiterhin ist der Temperaturverlauf über die Versuchsdauer gezeigt. Bei den Beispielen wurde die Temperatur dreieinhalb mal zwischen dem Maximum und Minimum hin- und hergefahren. Im oberen Teil ist eine langzeitstabile Emulsion gezeigt. Man sieht, dass sich das Speichermodule G' über den vermessenen Bereich nur wenig verändert. Bei den Temperaturanstiegen ist ein leichter Anstieg zu erkennen. Auch bei den Temperaturminima zeigt sich eine Erhöhung des Moduls, hier deutlich stärker als bei den Maxima. Dies ist durch das „Einfrieren“ der Substanz zu erklären,

¹¹²Brummer, R., Griebenow, M., Hetzel, F., Schlesiger, V., Uhlmann, R.: *Rheological Swing Test to Predict the Temperature Stability of Cosmetic Emulsions*. XXIst IFSCC International Congress, (2000), 476.

¹¹³Brummer, R., Hamer, G.: *Rheological Methods to characterize Cosmetics*, Appl. Rheol., 7 (1997), 19.

welche sich so „erhärten“. Dieser Anstieg ist vollständig reversibel und tritt bei allen drei Minima gleichermaßen auf. Bei dem Verlustmodul G'' sind schon deutlich stärkere Schwankungen im Modul zu erkennen. So ist bei den Minima ebenfalls ein deutlicher Anstieg zu erkennen. Bei den Maxima ist ein Abfall der Werte zu beobachten. Beide Effekte sind reversibel und bleiben auch in ihrer jeweiligen Größe über den vermessenen Zeitraum konstant.

Beispiel einer langzeitstabilen Emulsion



Beispiel einer nicht-langzeitstabilen Emulsion

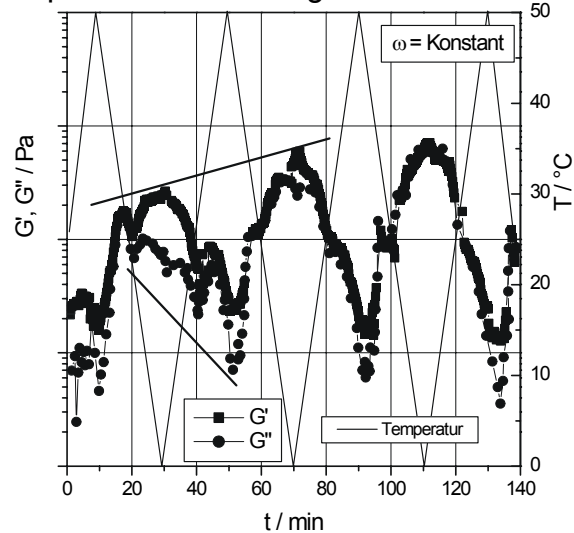


Abbildung 24.: Langzeitstabilitätsmessungen an Emulsionen mit Temperaturzyklentests

Im unteren Teil ist eine nicht-langzeitstabile Emulsion gezeigt. Hier sieht man, dass sich die Materialfunktionen mit der Temperatur sehr stark ändern. Weiterhin steigert sich die Änderung der Module auch mit jedem weiteren Zyklus. So steigt der Speichermodul G' mit jedem weiteren Temperaturminimum immer weiter an und fällt zwischendurch bei den Temperaturmaxima immer stärker ab. Auch der Verlustmodul G'' steigt bei den Temperaturminima stark an und fällt bei den Maxima ab. Emulsionen, die ein solches Profil in den Temperaturzyklentests haben, zeigen auch in Echtzeittests keine Langzeitstabilität, so dass man diese Art des „verkürzten“ Langzeittests sehr gut zur Vorhersage von Langzeitstabilitäten nutzen kann.

2.5.Trübungsmessungen

Das geforderte Eigenschaftsprofil umfasst unter anderem auch eine gewisse Klarheit und Transparenz der Gele. Diese können mit Hilfe von Trübungsmessungen quantifiziert werden. Weiterhin können solche Messungen Rückschlüsse über die Vernetzung der Carboxymethylstärke-Hydrogele geben. Diese Messungen wurden vom Arbeitskreis von Prof. M. D. Lechner an der Universität Osnabrück durchgeführt.

Die Proben wurden auf dem Trübungsmessgerät Hanna Instruments HI 93703 vermessen. Sie wurden in einer Konzentration von 1 Gew.-% in einer speziellen Messküvette angesetzt, aufgeschüttelt und im Trübungsmessgerät vermessen. Jede Probe wurde 10 mal vermessen und der Mittelwert gebildet. Die Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittelwert waren $< 5\%$. Die Trübung wird in Nephelometric Turbidity Units (NTU) angegeben. Die Nephelometrische Methode vergleicht das Streulicht der Probe mit dem einer Referenzsubstanz. Das Trübungsmessgerät arbeitet nach dem Prinzip der Streulichtdetektion (Strahlungsquelle Leuchtdiode 890 nm, Detektor 90° zur Strahlungsquelle). Das Verfahren erfüllt die Richtlinien des ISO 7027 Standards¹¹⁴.

114 ISO 7027: *Water Quality: Determination Of Turbidity*.

2.6. Quellungsmessungen, Freie Quellbarkeit (FSC)^{115,116}

Für den Einsatz der Carboxymethylstärke-Hydrogele als Ultraschallgel müssen diese eine gewisse Quellbarkeit aufweisen, um das geforderte Eigenschaftsprofil zu erfüllen.¹¹⁷ Diese Quellungseigenschaften werden durch die Bestimmung der Freien Quellbarkeit ("Free Swelling Capacity", FSC) untersucht. Hierzu wurde das Hydrogel mit bidest. Wasser versetzt und über einen Zeitraum von 24 Stunden ohne Belastung gequollen. Die Quellungsmessungen mit bidestilliertem Wasser geben Auskunft über die Absorptionskapazität des Hydrogels. Der Quellungsgrad bezeichnet das Verhältnis der Masse des aufgenommenen bidest. Wasser zur Masse des Hydrogels. Die Messungen des FSC wurden vom Arbeitskreis von Prof. M. D. Lechner an der Universität Osnabrück durchgeführt.

Neben der FSC, also der Quellung ohne Belastung, gibt es noch die Methode der "Absorption under load" (Absorption unter Belastung) AUL und die "Centrifuge Retention Capacity" (Zentrifugales Rückhaltevermögen) CRC.

Bei der AUL werden die Proben während der Quellung mit verschiedenen Gewichten belastet. Das Quellungsmittel dringt durch ein Filternetz in das zu vermessene Material ein welches mit einem Gewicht belastet ist. Dann wird durch Auswiegen die aufgenommene Wassermenge bestimmt. Bei der CRC werden die gequollenen Gele in einer Zentrifuge eine bestimmte Zeit lang belastet und dann erneut ausgewogen

¹¹⁵Flory, P.J., Rehner, J.: *Statistical Mechanics of crosslinked Polymer Networks. II. Swelling*. J. Chem. Phys. 11 (1943) 512-521.

¹¹⁶Tanaka, T., Fillmore, D.J.: Kinetics of Swelling of Gels. J. Chem. Phys. 70 (1979), 1214-1218.

¹¹⁷Peters, A., Candau S.: *Kinetics of Swelling of Polyacrylamide Gels*. Macromolecules 19 (1986) 1952.

3. Experimenteller Teil

Die in diesem Teil besprochenen Synthesen und Bestimmung des DS-Grades der Ester- und Ethergele wurden vom Arbeitskreis von Prof. Dr. M. D. Lechner der Universität Osnabrück und der Firma CHP Carbohydrate Pirna (die Proben DP1, DP6 und DC14) durchgeführt.

3.1. Synthese der Hydrogele

Um Hydrogele für ihren gezielten Einsatz synthetisieren zu können¹¹⁸, sind umfangreiche Kenntnisse über den Einfluss des Vernetzers auf die resultierende Netzwerkstruktur von grundlegender Bedeutung. Vernetzte Hydrogele aus Stärken lassen sich auf unterschiedliche Weisen herstellen.^{119,120,121,122,123} So sind neben Ester- und Etherbindungen z.B. auch säurekatalysierte Additionen mit Urethanbildungen (mit Diisocyanaten) und Acetal- und Ketalbildungen (z.B. mit Formaldehyd oder Glyoxal) möglich. Auf Grund der Toxizität dieser Vernetzerreagenzien wird auf diese Möglichkeit nur begrenzt eingegangen. Bei der Herstellung der quellfähigen Materialien muss beachtet werden, dass Stärke sich durch hohe Quellfähigkeit im warmen Wasser auszeichnet. Weiterhin zeigen sie keine große mechanische Festigkeit im gequollenen

118Gehrke, S.H.: *Synthesis and properties of hydrogels used for drug delivery*. Drugs Pharm. Sci. 102 (2000) 473-546.

119Lazik, W.: *Synthese von vernetzten Polysacchariden und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften in wässrigen Systemen*, Dissertation, Universität Osnabrück, 1997.

120Zhang, X., Huang, Y., Hu, Y.: *Study on the Synthesis and Water Resistance of crosslinked starch*. Chemical World 39/8 (1998) 425.

121Seib, P.A., Woo, K.: *Crosslinking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate*. Carbohydrate Polym. 33/4 (1997). 263.

122Aggour, Y.A.: *Chemical Modification, crosslinking and Characterization of some starch hydrogels*. J. Texture Studies, 24/2 (1993), 199.

123Hebeish, A., Khalil, M.I.: *Chemical Factors Affecting Preparation Of Carboxymethyl Starch*. Stärke/Starch 40 (1988), 147-150.

Zustand und es treten unerwünschte Retrogradations-¹²⁴ und Synäreseeffekte¹²⁵ auf. Durch die gezielte Modifizierung von Stärke sollen deshalb Produkte synthetisiert werden, welche eine erhöhte Hydrophilie haben, so dass die oben genannten negativen Eigenschaften nicht auftreten. Beispielsweise die Einführung von Carboxymethylgruppen in das aus Glucoseeinheiten aufgebaute Grundgerüst, führt zu einer Hydrophilierung der nativ kaltwasserunlöslichen Stärke.

3.1.1. Synthese der Estergele

Im ersten Teil der Untersuchungen sollen zur Vernetzung der Carboxymethylstärke polyfunktionelle, organische Säuren benutzt werden, die sich im Spacer und in zusätzlichen funktionellen Gruppen am Spacer unterscheiden und welche mit den Alkoholfunktionen der Carboxymethylstärke Esterbrücken ausbilden.¹²⁶

Für die Synthese der Estergele wurden zwei Gruppen von teilweise polyfunktionellen organischen Dicarbonsäuren verwendet, welche mit den Alkoholfunktionen der Carboxymethylstärke Esterbrücken ausbilden (Abb. 25, 26). In der ersten Gruppe wurde die Anzahl der Methylengruppen als Spacer zwischen den beiden Säurefunktionen von einer Gruppe bis zu vier Gruppen variiert.

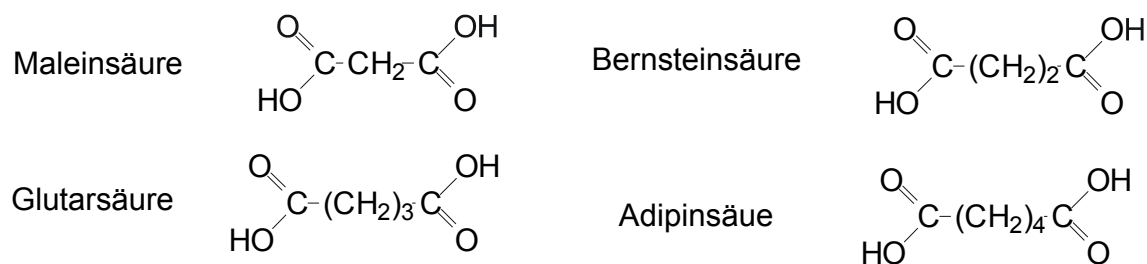


Abbildung 25.: Übersicht Vernetzerreagenzien: Variation der Spacerlänge

¹²⁴Kramer, R., Kulicke, W.-M.: *Fließverhalten von Stärke-Polymer Mischungen*. J. Getreide Mehl und Brot 11 (1991), 344-350.

¹²⁵Liehr, M., Kulicke, W.-M.: *Rheologische Untersuchungen zum Einfluß von Hydrokolloiden auf die Gefrier-Tau-Stabilität von Stärkekleistern*. Starch/Stärke 48/2 (1996), 52-57.

¹²⁶Lechner, M.D., Lazik, W.: DE Patent 196 54 745 (1998).

In der zweiten Gruppe waren am Spacer noch funktionale Gruppen enthalten. So haben die Äpfel- und die Weinsäure jeweils zwei Methylengruppen als Spacer, wobei die Weinsäure an beiden Gruppen eine Hydroxylgruppe trägt, während Äpfelsäure nur eine Hydroxylgruppe hat. Die Citronensäure hat drei Methylengruppen als Spacer und an der mittleren Gruppe trägt sie eine Hydroxylfunktion neben einer zusätzlichen Säurefunktion.

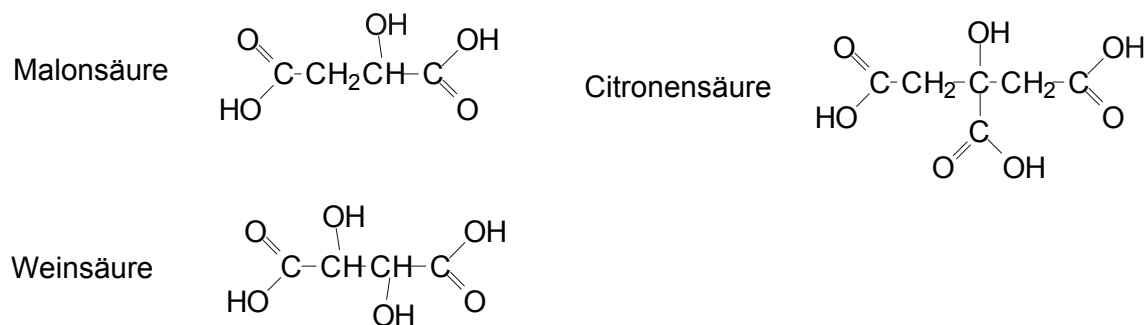


Abbildung 26.: Übersicht Vernetzerreagenzien: Spacer mit funktionellen Gruppen

Als Carboxymethylstärkederivat wurde das Natriumsalz der CMS "Vivastar P0100" eingesetzt. Dieses Produkt hatte einen mittleren Substitutionsgrad (Degree of Substitution, DS) von 0,45 was einer durchschnittlichen Anzahl von 45 Carboxymethylgruppen je 100 Anhydroglucoseeinheiten AGE entspricht. Für die Reaktionsmischung wurde ein Vernetzerverhältnis von $F_Z = 0,05$ eingestellt, das aus Vorversuchen für geeignet angesehen wurde.

$$F_Z = \frac{n_V}{n_{AGE}} \quad \text{mit } n_V: \text{Menge Vernetzer; } n_{AGE}: \text{Menge AGE} \quad (30)$$

Ausgehend von 100 g (= 0,48 mol, bez. auf Trockengehalt = 95%) Carboxymethylstärke wurden die zur Einhaltung des Vernetzerverhältnisses erforderlichen Mengen des jeweiligen Vernetzers zugegeben. Der Vernetzer wurde zunächst in 100 g bidest. Wasser gelöst und anschließend mit der Carboxymethylstärke intensiv verknetet, bis eine homogene, teigartige Masse entstand. Dieser Teig wurde in einer vorgewärmten Laborheizpresse bei 140°C für 25 Minuten zur Vernetzungsreaktion gebracht. Das entstandene Produkt wurde im Mörser zerkleinert und zur Entfernung nicht vernetzter, löslicher Anteile mehrfach mit bidest. Wasser gewaschen. Das verbliebene, gequollene

Gel wurde bei 60°C getrocknet und anschließend fein vermahlen (Korngröße < 100 mm). Durch erneute Zugabe definierter Mengen Wasser zum trockenen Xerogel wurden Hydrogele mit einer Polymerkonzentration von 4 Gew.-% hergestellt, welche anschließend rheologisch untersucht wurden.

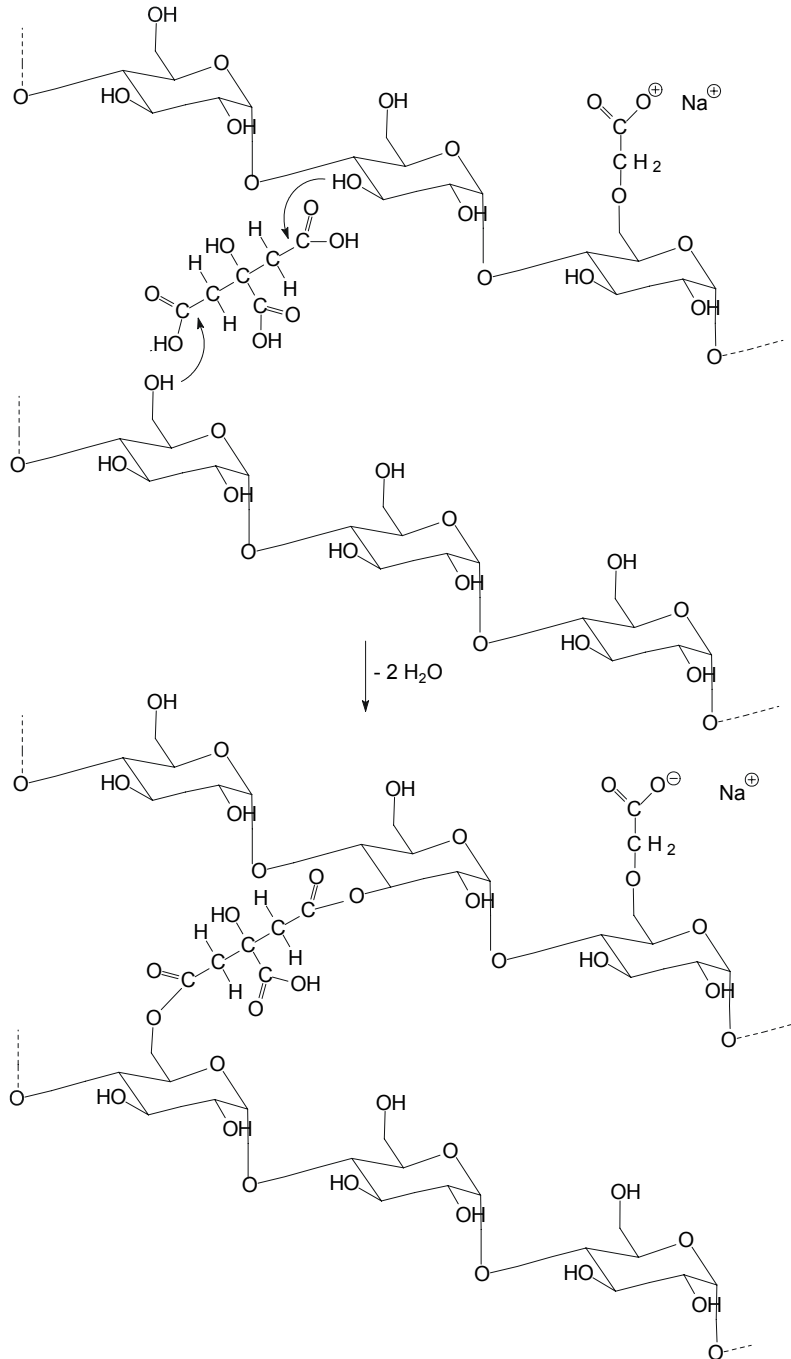


Abbildung 27.: Vernetzung von Carboxymethylstärke über Esterbrücken. Eine der sechs Monomereinheiten trägt eine Carboxymethylfunktion.

3.1.2.Synthese der Ethergele mit Dichloressigsäure

Für die Veretherung der Stärke als basenkatalysierte Substitution (Williamson-Ethersynthese) stehen eine Vielzahl von Reagenzien, wie Dichloressigsäure, 2,2-Dichlorpropionsäure, 1,1-Dichlor-aceton oder Dichlormethan zur Verfügung.^{127,128,129,130} Für den größten Teil der Ethersynthese wurde Dichloressigsäure (DCE) aus wirtschaftlichen und gesundheitlichen Gründen benutzt. Durch den Einsatz von Monochlor-essigsäure (MCE) wird eine Substanz mit in die Reaktion eingebracht, die die Stärke durch Substitution hydrophiler macht.

Für die Synthese der Ethergele mit DCE wurde die Kartoffelstärke (KS) „Superior charge 149“ verwendet. Die Alkalisierung wurde durch wässrige Natriumhydroxid-Lösung erreicht, der Substituent war MCE, der Vernetzer DCE und das Lösungsmittel technisches Ethanol. Die Vernetzungsreaktion wurde im so genannten Eintopfverfahren durchgeführt, d.h. in einem Temperierbecher mit Rührer, Tropftrichter, Kühler und Thermometer.

Unter kräftigem Rühren wurde die Kartoffelstärke in Ethanol bei einer Temperatur von $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ suspendiert. Durch Zugabe von wässriger NaOH-Lösung wurde die KS bei 20°C für 30 Minuten alkalisiert. Im vierten Schritt wurde gleichzeitig MCE und DCE zur Suspension hinzugegeben und anschließend auf Reaktionstemperatur erwärmt. Nach dem Reaktionsende wurde das Produkt abgesaugt und in 80%-ige Ethanollösung überführt. Nun wurde mit 5 N wässriger Salzsäure neutralisiert und dreimal mit der 80%-ige Ethanollösung gewaschen. Aus dem abgesaugten und filtrierten Produkt wurde dann das Hydrogel hergestellt.

127Kapustova, J., Oltus, E.: *Ion-Exchange Materials based on Cellulose*. Chem. Prum. 17/4 (1967), 203.

128Hebeish, A., Khalil, M.I.: *Chemical Factors Affecting Preparation Of Carboxymethyl Starch*. Stärke/Starch 40 (1988), 147-150.

129Jeremic, K., Stojanovic, Z., Jovanovic, S.: *Modification Of Starch Properties*. Hem. Ind. 54/10 (2000), 438-446.

130Volkert, B., Loth, F., Lazik, W., Koch, W., Hild, A.: DE Patent 100 33 197 C1 (2002).

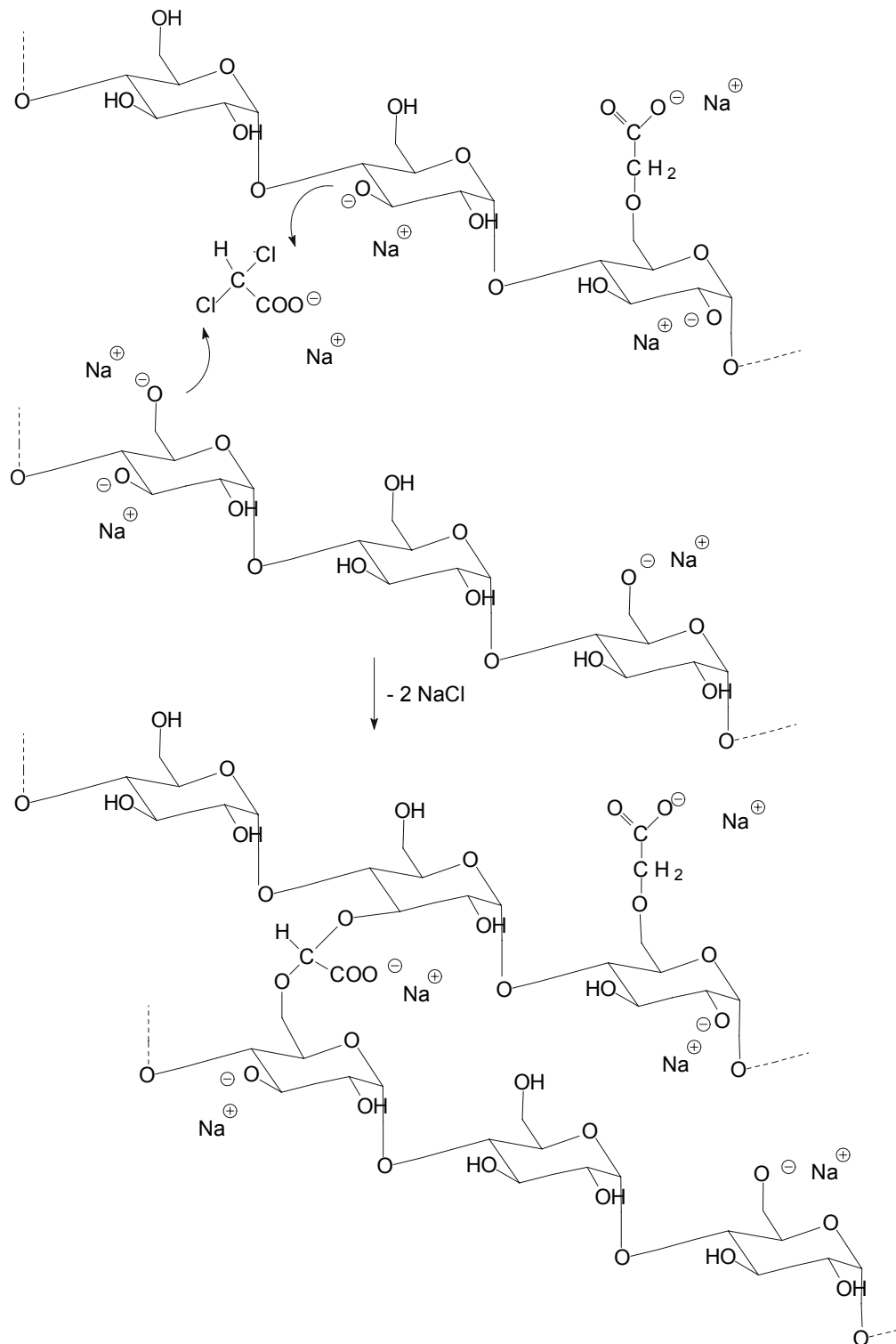


Abbildung 28.: Vernetzung von Carboxymethylstärke über Etherbrückenbildung:
 Williamson-Ethersynthese zwischen der Dichloressigsäure und der
 Alkoholfunktionen der Anhydroglucoseeinheiten.

Diese Synthesevorschrift wurde variiert im Bezug auf die Stärkesorte, den Polymergehalt und Wassergehalt im Reaktionsansatz, das Substitutions- und Vernetzerverhältnis, sowie deren Zugabereihenfolge, die Reaktionstemperatur und -dauer und die Anzahl der Waschvorgänge. So konnten Gelstrukturen mit verschiedenen viskoelastischen Eigenschaften eingestellt werden.

Reaktionsverlauf	Variation
Suspension der KS in EtOH, T = 20°C ⇓	Anteil Polymer im Ansatz Wasseranteil
Zugabe der NaOH-Lösung Alkalisierung der KS: 30 min, T = 20°C ⇓	
Zugabe von MCE und DCE ⇓	Anteil DCE/MCE Anteil DCE/AGE Anteil MCE/AGE
Erwärmen auf Reaktionstemperatur Reaktion Absaugen ⇓	Reaktionstemperatur Reaktionsdauer
Überführen in EtOH (80%) Neutralisation mit HCl (5 N) ⇓	
Absaugen 3x waschen in EtOH (80%) ⇓	Anzahl der Waschvorgänge
Absaugen	

Abbildung 29.: Übersicht der Ethersynthese und deren Variationen

Im folgenden ist eine Auswahl über die im Rahmen der Untersuchungen synthetisierten Hydrogelproben gezeigt. Im Ergebnisteil können nicht alle Proben vorgestellt werden. Es wurden die im Bezug auf Synthese und Eigenschaften interessantesten Proben ausgewählt und besprochen.

Variation des Vernetzerverhältnisses

Probe	Anteil Substituent $n(\text{Sub}) / n(\text{AGE})$	Anteil Vernetzer $n(\text{Vern}) / n(\text{AGE})$
220300	0,75	0,1
280300	0,75	0,2
300300	0,75	0,3
040400	0,75	0,5
150500	1	0,1
170500	1	0,2
190500	1	0,5

Variation des Wasseranteils (Wachsmaisstärke, Kartoffelstärke)

Probe	Wasseranteil
Wachsmaisstärke	
130600	15%
190600	10%
290600	11%
110700	13%
210600	12%
Kartoffelstärke	
210800	14%
230800	13%
250800	12%
051000	16%
091000	17%
101000	24%
121000	20%
151100	19%

Anzahl der Waschvorgänge

Probe	Anzahl Waschvorgänge
311000	2x, 3x, 4x, 6x, 8x, 10x

Variation der Reaktionszeit

Probe	Reaktionszeit
061200	2 h
080101	1 h
090100	2,5 h
100101	1,5 h
140101	0,5 h

Variation der Reaktionstemperatur

Probe	Reaktionstemperatur
150101	50°C
160101	60°C
180101	70°C
190101	80°C
220101	40°C
230101	30°C
240101	20°C

Variation der Relation Vernetzer (DCE)/Substituent (MCE)

Probe	Relation Vernetzer/Substituent
290101	100/0
300101	90/10
080201	80/20
120201	70/30
130201	60/40
140201	50/50
150201	40/60
160201	30/70
190201	20/80
210201	10/90
150101	0/100

Variation des Kartoffelstärkeanteils im Reaktionsansatz; gewaschen/ungewaschen

Probe	Kartoffelstärkeanteil im Reaktionsansatz
160501 gewaschen	12,5%
160501 ungewaschen	12,5%
260401 gewaschen	15%
260401 ungewaschen	15%
150501 gewaschen	17,5%
150501 ungewaschen	17,5%
300401 gewaschen	20%
300401 ungewaschen	20%

3.1.3. Synthese der Ethergele mit 1,3-Dichlorpropanol

Neben dem unter 4.1.2. beschriebenen Hauptsyntheseweg mit Dichloressigsäure als Vernetzer und Monochloressigsäure als Derivatisierungsreagenz wurden noch einige Synthesen mit 1,3-Dichlorpropanol als Vernetzern von der Fa. CHP durchgeführt, um hier eine Vergleichsbasis für verschiedene Veretherungsreagenzien zu bekommen. Außerdem wurde die 1,3-Dichlorpropanol-Synthese auch mit DCE durchgeführt, um auch hier Vergleichsmöglichkeiten zu haben.

Die Synthesen wurden in 1200 ml Methanol durchgeführt. Darin wurden 850 g Kartoffelstärke suspendiert. Diese Suspension wurde mit 350 g 45 %-iger Natriumhydroxid-Lösung alkalisiert. Der Vernetzer 1,3-Dichlorpropanol wurde in verschiedenen Vernetzerverhältnissen F_Z hinzugegeben. Dazu wurde wie bei dem Hauptsyntheseweg Monochloressigsäure als Derivatisierungsreagenz benutzt, und zwar wurden 175 g MCE eine halbe Stunde nach Zugabe des Vernetzers zu der Suspension hinzugegeben. Die Reaktion wurde bei 45°C durchgeführt. Im folgendem ist eine Übersicht über die so hergestellten Proben gegeben.

<i>Probe</i>	<i>Vernetzer</i>	<i>Vernetzerverhältnis F_Z</i>	<i>DS</i>
DP1	1,3-Dichlorpropanol	0,013	0,34
DP6	1,3-Dichlorpropanol	0,007	0,34
DC14	Dichloressigsäure	0,403	0,4

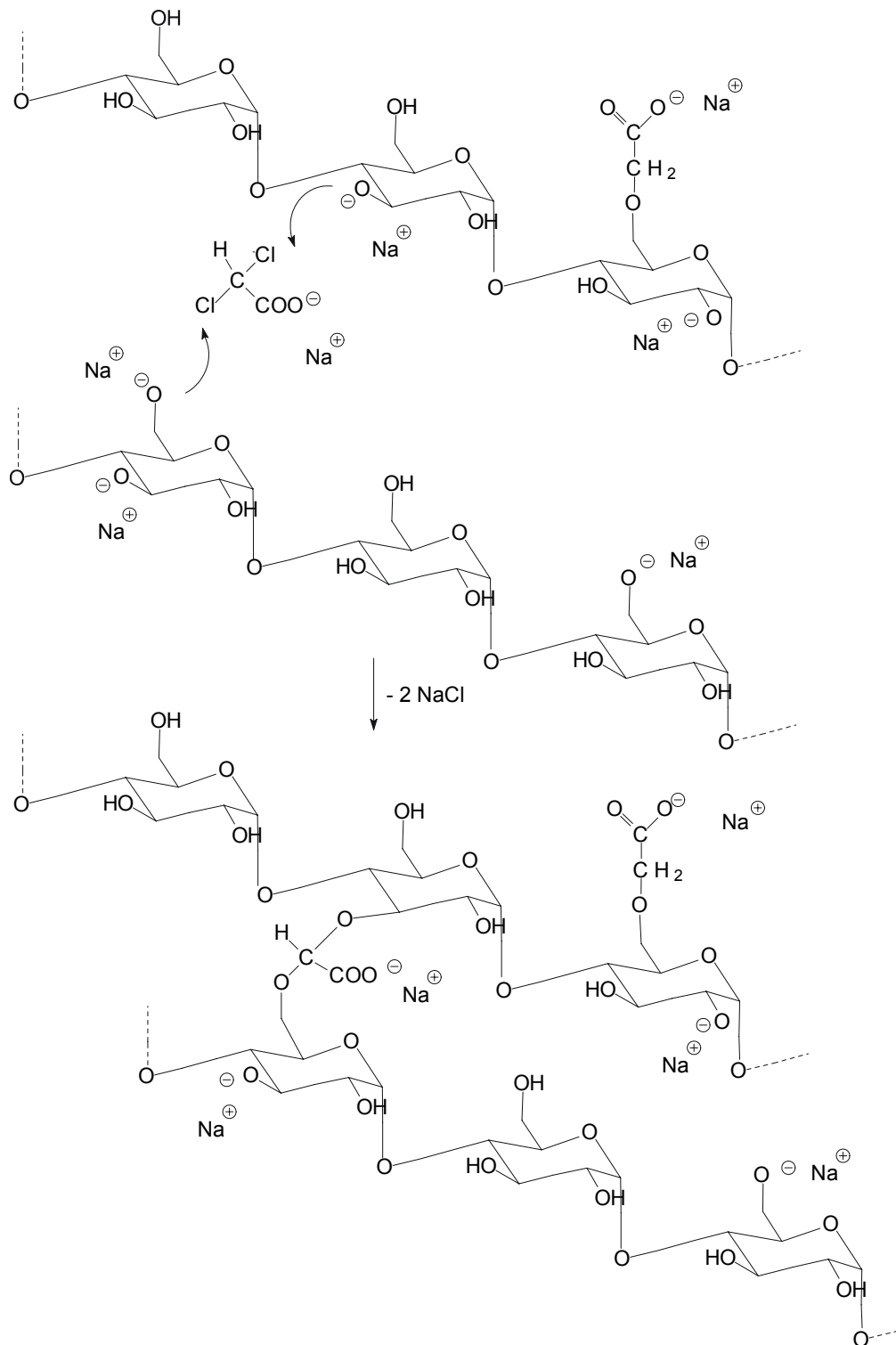


Abbildung 30.: Vernetzung von Carboxymethylstärke über Etherbrückenbildung:
 Williamson-Ethersynthese zwischen 1,3-Dichlorpropanol und der Alkoholfunktionen
 der Anhydroglucoseeinheiten.

3.2. Bestimmung des Durchschnittlichen Substitutionsgrads (DS)

Der Durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) der synthetisierten Gele wurde mittels Titration (Titrator 636 der Fa. Metrohm) bestimmt. Die als Natrium-Salz vorliegenden Carboxymethylgruppen werden zunächst in die Säureform überführt. Dazu werden 5 – 10 g des Natriumsalzes in Aceton suspendiert und unter Zugabe von 30 ml 5 M Salzsäure 30 Minuten lang gerührt. Die Säureform wird 3mal mit 80%-igem Methanol bis zur pH-Neutralität und einmal mit Aceton gewaschen und 24 h im Exsikkator über Silicagel getrocknet. Eine genau eingewogene Menge der Säureform wird in 1% Natriumchlorid-Lösung mit 1 M Natronlauge titriert.

Der DS des Produktes wird nach folgender Beziehung berechnet:

$$DS = \frac{n_{NaOH} \cdot M_0}{(m_S - n_{NaOH} \cdot M_R)} \quad \text{wobei} \quad m_S = m_E - \frac{(m_E \cdot F)}{100} \quad (31)$$

M_0 = Molmasse der Anhydroglucoseeinheit = 162 g/mol

M_R = Molmasse des Carboxymethylrestes – Molmasse Wasserstoff = 58 g/mol

n_{NaOH} = Verbrauch an NaOH in mol

m_E = Einwaage des Polymers in Gramm

m_S = reine Einwaage des Polymers in Gramm

F = Feuchtigkeit in %

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Rheologische Eigenschaften der herkömmlichen Ultraschallgele

Am Anfang wurden Ultraschallgele auf der Basis von vernetzter und teilneutralisierter Polyacrylsäure untersucht. Die herstellungsspezifischen und rheologischen Eigenschaften, sowie die Langzeitstabilitäten dieser in der Praxis ausschließlich verwendeten Produkte dienen als Bezugs- und Vergleichsmarke zu den auf der Basis von Carboxymethylkartoffelstärke synthetisierten Hydrogelen. So wurden verschiedenen Parameter herausgearbeitet, innerhalb derer sich die Eigenschaften der neuen Hydrogele bewegen sollen.

Zunächst muss die Gelbildung innerhalb einer gewissen Zeit abgeschlossen sein. Dieser Prozess darf sich nicht über einen wirtschaftlich vertretbaren Zeitraum hinaus erstrecken. Die herkömmlichen Gele sollen laut Vorschrift NRF 13.2 innerhalb von 30 bis 60 Minuten fertig gestellt werden. Für die Ultraschallgele auf Carboxymethylstärke soll eine ähnliche Gelbildungskinetik erreicht werden.

Die Ultraschallgele werden in der Praxisanwendung unterschiedlichen Beanspruchungen ausgesetzt. So finden die eigentlichen Ultraschallmessungen bei der das Bild entsteht „in Ruhe“ statt, d.h. der Ultraschallmesskopf wird an eine Stelle des Körpers gehalten. Über die hierfür relevanten Meßgrößen geben die oszillatorischen Messungen Auskunft. Die Materialfunktionen Speichermodul G' , ein Kriterium für die Gelfestigkeit/mechanische Stabilität, Verlustfaktor $\tan \delta$, als Kriterium für das Verhältnis der festen zu den flüssigen Anteilen des Gels (Verhältnis von Verlustmodul G'' zu Speichermodul G'), und die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ geben die verschiedenen viskoelastische Eigenschaften der Hydrogele wieder.

Andererseits wird beim „Auffinden“ der idealen Messkopfposition am Körper das Gel mit dem Messkopf einer Scherung unterzogen. Weiterhin darf das Gel nicht am Körper

ablaufen, muss also eine gewisse Festigkeit besitzen. Hier sind Scherexperimente bei der Bestimmung der relevanten Messgrößen hilfreich, indem sie das pseudoplastische Verhalten der Systeme erfassen. Hier steht die Scherviskosität η und deren Vergleich über die Cox-Merz-Regel zur komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ im Vordergrund.

Die oszillatorischen Materialfunktionen sind darüber hinaus relevant für die Langzeitstabilität. Hierbei können über Oszillationsmessungen, die über einen längeren Zeitraum in regelmäßigen Abständen an der Probe wiederholt worden sind, mögliche Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften verfolgt werden und so Aussagen über die Stabilität des Gels erhalten werden. Weiterhin kann durch Temperaturzyklentests eine Langzeitbelastung simuliert werden. Hierbei werden während eines Oszillationsexperimentes Temperaturrampen abgefahren und über die Änderungen der Materialfunktionen kann eine Aussage über die Langzeitstabilität der Probe gemacht werden.

Die rheologischen Messungen wurden mit einem schubspannungskontrollierten Rheometer der Fa. Paar Physica UDS 200 durchgeführt. Die rheologischen Materialfunktionen der Hydrogele wurden mit Kegel-Platte-Messgeometrien (MK 22: Durchmesser 50 mm; Kegelwinkel 1°; MK 24: Durchmesser 75 mm; Kegelwinkel 1°) bei einer Temperatur, wenn nicht anders angegeben, von $T = 25\text{ °C}$ gemessen. Alle Schwingungsmessungen wurden im linear viskoelastischen Bereich gemacht. Dort sind die Materialfunktionen der Proben unabhängig von der angelegten Deformation. Um sicherzustellen das der Bereich eingehalten wird, wurde der linear viskoelastische Bereich vorher in einem Amplituden-Sweep-Test ermittelt. Diese Messungen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter präsentiert.

4.1.1. Schermessungen der herkömmlichen Ultraschallgele

Im folgenden sind die Ergebnisse der Scherexperimente der beiden unterschiedlichen Rezepturen der herkömmlichen Ultraschallgele dargestellt. Die Rezepturen unterscheiden sich durch die Wahl des Befeuchtungsmittels und des Konservierungsmittels (NRF 13.2: 1,2-Propandiol, Isopropylalkohol; Kawason: Glycerin, Euxyl K 400).

Der im Experiment abgedeckte Fließbereich umfasst typische Scherbeanspruchungen von sehr kleinen Werten (Sedimentation) über mittlere Werte (Kauen und Schlucken) bis zu großen Beanspruchungen, wie sie in industriellen Verarbeitungsprozessen vorkommen. Das hier für Ultraschalluntersuchungen relevante Applikationsfenster der Scherbeanspruchung der Hydrogele liegt bei 1 bis 5 s⁻¹. Das Scherexperiment ist in Abbildung 31 dargestellt.

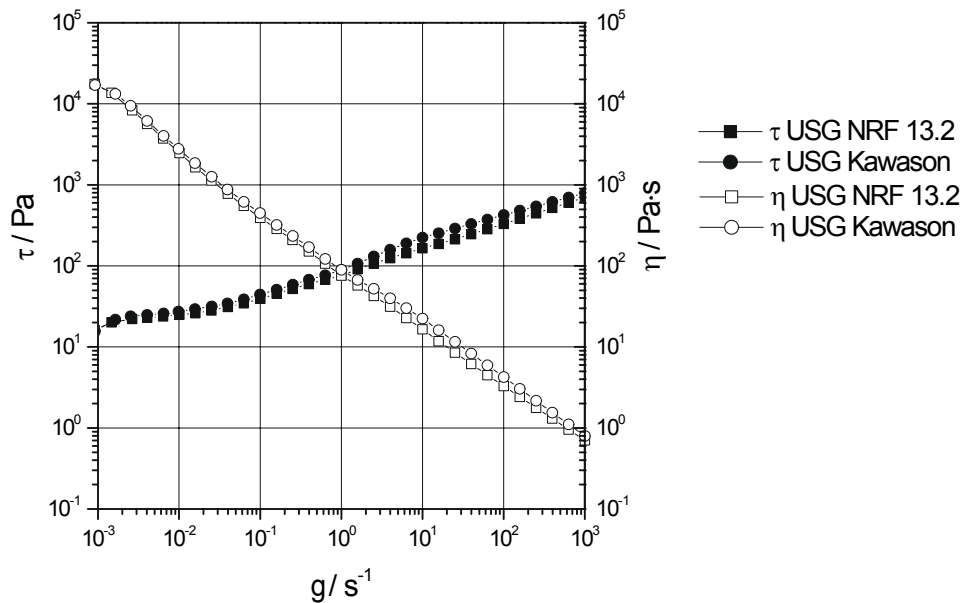


Abbildung 31.: Scherviskosität η in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für die herkömmlichen Ultraschallgele.

Im Scherexperiment zeigt sich, dass die Viskosität η der beiden Ultraschallgele im Messbereich keinen NEWTON'schen Bereich aufweist, d.h. keinen Bereich mit einer schergeschwindigkeitsunabhängigen Nullviskosität η_0 . Es ist schon bei den hier angelegten kleinsten Deformationen eine Abhängigkeit der Scherviskosität η von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bzw. der eingebrachten Energie gegeben. Die Viskosität fällt über den vermessenen Schergeschwindigkeitsbereich von sechs Dekaden von 10^{-3} s^{-1} bis 10^3 s^{-1} über vier Dekaden von über $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ auf $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ab mit einer Steigung von knapp unter -1 ab. Die Proben zeigen ausgeprägtes pseudoplastisches Verhalten.

Zwischen den beiden vermessenen Ultraschallgelen auf Polyacrylsäurebasis besteht in der Schermessung praktisch kein Unterschied. Das USG Kawason zeigt im Bereich der höheren Scherbeanspruchungen eine geringfügig höhere Viskosität als das USG NRF 13.2, was aber in der Praxis keine Relevanz hat. Die Scherviskosität zeigt bei beiden Proben das gleiche pseudoplastische Verhalten. Im Bereich des relevanten Applikationsfensters haben beide Ultraschallgele NRF 13.2 und Kawason eine Scherviskosität von $\eta = 90 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Im Vergleich dazu hat Wasser eine Scherviskosität von $\eta = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

4.1.2. Schwingungsmessungen der herkömmlichen Ultraschallgele

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der Schwingungsexperimente an den beiden Ultraschallgelen auf Basis von Polyacrylsäure, USG Kawason und NRF 13.2, dargestellt. Zum Vergleich und zur Festlegung der Rahmenparameter für die Ultraschallgele auf Basis der nachwachsenden Rohstoffe dienen hier Werte für die Frequenz von 1 s^{-1} , da es sich dabei um relevante Beanspruchung handelt und um die Vergleichbarkeit zu den Schermessung herstellen zu können.

Die Schwingungsmessungen geben Auskunft über die viskosen und elastischen Eigenschaften der Probe. Die Größe des Werts des Speichermoduls G' ist ein Maß für die Gelfestigkeit. Je höher der Wert von G' ist, desto fester ist das Gel. Bei den Messungen der beiden herkömmlichen Ultraschallgele NRF 13.2 und Kawason zeigt sich, dass, wie nach der Definition eines Gels, der Speichermodul G' mehr als eine Dekade oberhalb des Verlustmoduls G'' liegt, d.h. die elastischen Eigenschaften überwiegen. Der Speichermodul G' befindet sich im vermessenen Frequenzbereich im Plateaubereich (siehe Kapitel 3.3.3) und ist unabhängig von der Frequenz. Der Verlustmodul G'' steigt oberhalb von 10 s^{-1} stärker an.

Die Messergebnisse zeigen, dass das USG Kawason höhere Materialfunktionen als das USG NRF 13.2 besitzt. So liegt die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$, sowie die Speicher- und Verlustmodule G' und G'' des USG Kawason über den gesamten Messbereich oberhalb denen des USG NRF 13.2. So zeigt der Speichermodul G' für USG Kawason ein Wert bei $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ von 602 Pa, der für USG NRF 13.2 einen Wert von 405 Pa. Der Verlustmodul G'' des USG NRF 13.2 liegt bei 29 Pa, der des USG Kawason liegt bei 41 Pa.

Die Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ der USG Kawason-Probe liegt hier bei 603 Pa·s, die des USG NRF 13.2 bei 406 Pa·s. Die Materialfunktionen des USG Kawason liegt also um ca. 1/3 höher als die des USG NRF 13.2. Das USG Kawason zeichnet sich durch eine

höhere Gelstärke als das USG NRF 13.2. Im Gegensatz zu den Schermessungen zeigt sich hier ein rheologischer Unterschied in den beiden Rezepturen durch die Wahl der Befeuchtungsmittel. Bei dem Oszillationsexperiment wird zerstörungsfrei gemessen, so dass besonders bei Gelstrukturen die innere Struktur fehlerfrei charakterisiert werden kann. Das Scherexperiment zerstört vorhandene Strukturen und ist so für die Charakterisierung der inneren Gelstruktur nicht geeignet.

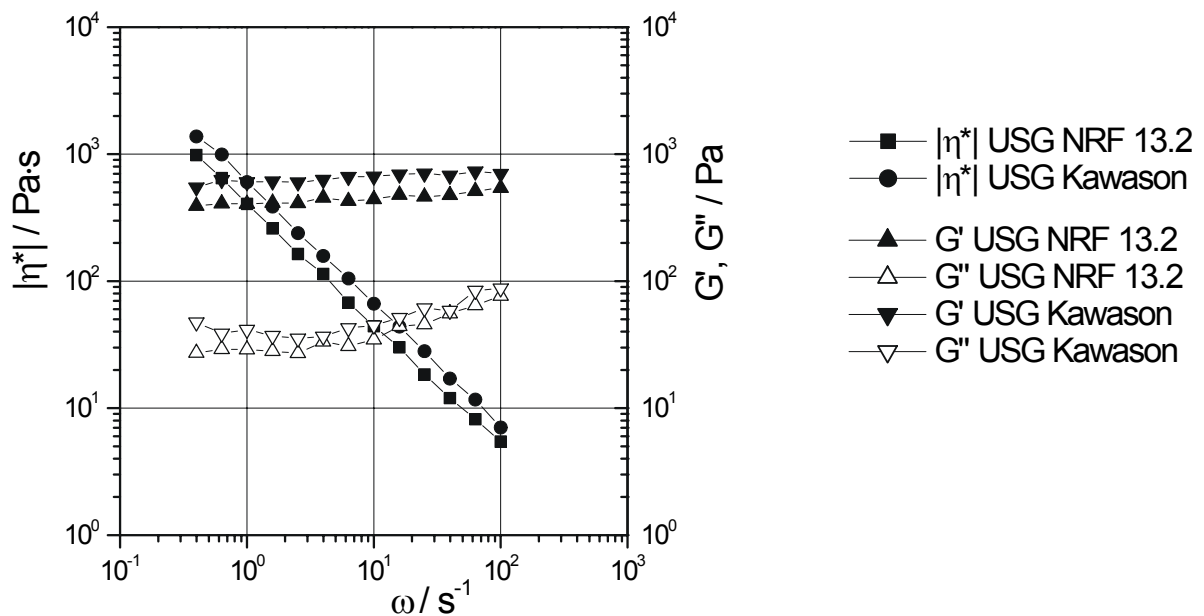


Abbildung 32.: Speicher- und Verlustmodul (G' , G'') und die komplexe Schwingungsviskosität ($|\eta^*|$) in Abhängigkeit der Frequenz ω für die herkömmlichen Ultraschallgele NRF 13.2 und Kawason.

In Abbildung 33 ist der Verlustfaktor $\tan \delta$, dem Verhältnis von Verlustmodul G'' zum Speichermodul G' , in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Ultraschallgele USG Kawason und NRF 13.2 dargestellt. Anhand der Werte für den Verlustfaktor $\tan \delta$ kann man das Verhältnis von viskosen zu elastischen Anteilen im jeweiligen Ultraschallgel verfolgen. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ liegt für Gele deutlich unterhalb von eins, zeigt also ein deutlich elastisches Verhalten. Die Werte der beiden Proben liegen über den vermessenen Frequenzbereich um $\tan \delta = 0,07$ und steigen bei höheren Frequenzen auf

0,13 an. Wie man am Verlauf der Verlustfaktorwerte $\tan \delta$ sehen kann, nimmt der viskose Anteil mit steigender Frequenz bei den Proben zu, was den Anstieg im Verlauf von G'' widerspiegelt.

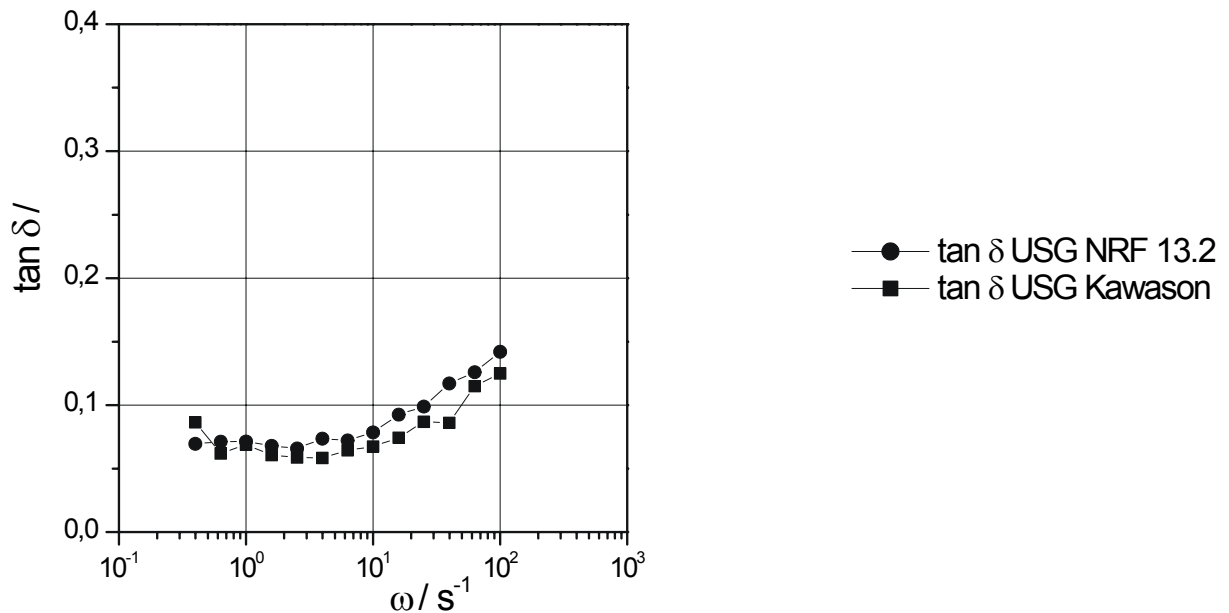


Abbildung 33.: Verlustfaktor ($\tan \delta$) in Abhängigkeit der Frequenz ω für die herkömmlichen Ultraschallgele NRF 13.2 und Kawason.

Ein weiteres Kriterium ist die Gelfestigkeit als Maßstab für die mechanische Stabilität. Die Messungen an den herkömmlichen Ultraschallgelen zeigten, dass der Speichermodul G' , welcher mit der Gelfestigkeit korrelierbar ist, einen Wert von ca. 800 Pa haben sollte. Weiterhin zeigte sich, dass die viskoelastischen Eigenschaften als Kriterium für das Verhältnis der festen zu den flüssigen Anteilen des Gels, hier dargestellt über den Verlustfaktor $\tan \delta$ sich in einem Bereich von $\tan \delta = 0,04$ bis 0,2 befinden sollten.

Die Pseudoplastizität steht für die Verstreichbarkeit des Gels. Die komplexe Schwingungsviskosität sollte bei 400 Pa·s bei einer angenommen Belastung bei der Frequenz von 1 s^{-1} liegen. Die Scherviskosität η befindet sich über eineinhalb Dekaden unterhalb der Schwingungsviskosität.

4.1.3. Cox-Merz-Auftragungen der herkömmlichen Ultraschallgele

W. P. Cox und E. H. Merz haben experimentell herausgefunden, dass die Scherviskosität η in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ aus den Schermessungen und die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω aus den Schwingungsmessungen übereinstimmen. Allerdings wurde festgestellt, dass die empirische Cox-Merz-Regel nur gilt, wenn keinerlei energetische Wechselwirkungen (H-Brücken, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen etc.) vorliegen.

In Abbildung 34 ist die Scherviskosität η in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und die komplexe Schwingungsviskosität ($|\eta^*|$) in Abhängigkeit der Frequenz ω für die herkömmlichen Ultraschallgele NRF 13.2 und Kawason nach der Cox-Merz-Regel dargestellt.

Bei dem Vergleich der Scher- und Schwingungsviskositäten der beiden Ultraschallgele auf Polyacrylsäurebasis zeigt sich, dass die Cox-Merz-Regel nicht über den vermessenen Bereich gültig ist. Es zeigen sich deutliche Abweichungen, besonders im unteren Messbereich. Erst bei höheren Belastungen nähern sich die beiden Viskositäten aneinander an. Im unteren Bereich liegen beide etwa eine Dekade auseinander. Erwartungsgemäß liegt allerdings die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ aus dem zerstörungsfreien Oszillationsexperiment oberhalb der Scherviskosität η . Hier bleiben die Gelstrukturen erhalten und ergeben eine höhere Viskosität als bei den Schermessungen, welche Überstrukturen im Hydrogel zerstören und so die Viskosität herabsetzen.

Dieser Unterschied zwischen Scherexperiment und den Oszillationsexperimenten wurde schon unter Punkt 4.1 angesprochen. Dort konnten Unterschiede in der inneren Struktur der beiden herkömmlichen Ultraschallgele in den Schwingungsmessungen gemessen werden. Diese Unterschiede waren mit den Schermessungen nicht zu detektieren. So zeigt sich auch hier, dass die Schwingungsmessungen die Methode der Wahl ist, um innere Strukturen- und Strukturveränderungen in Hydrogelen zu detektieren und zu charakterisieren.

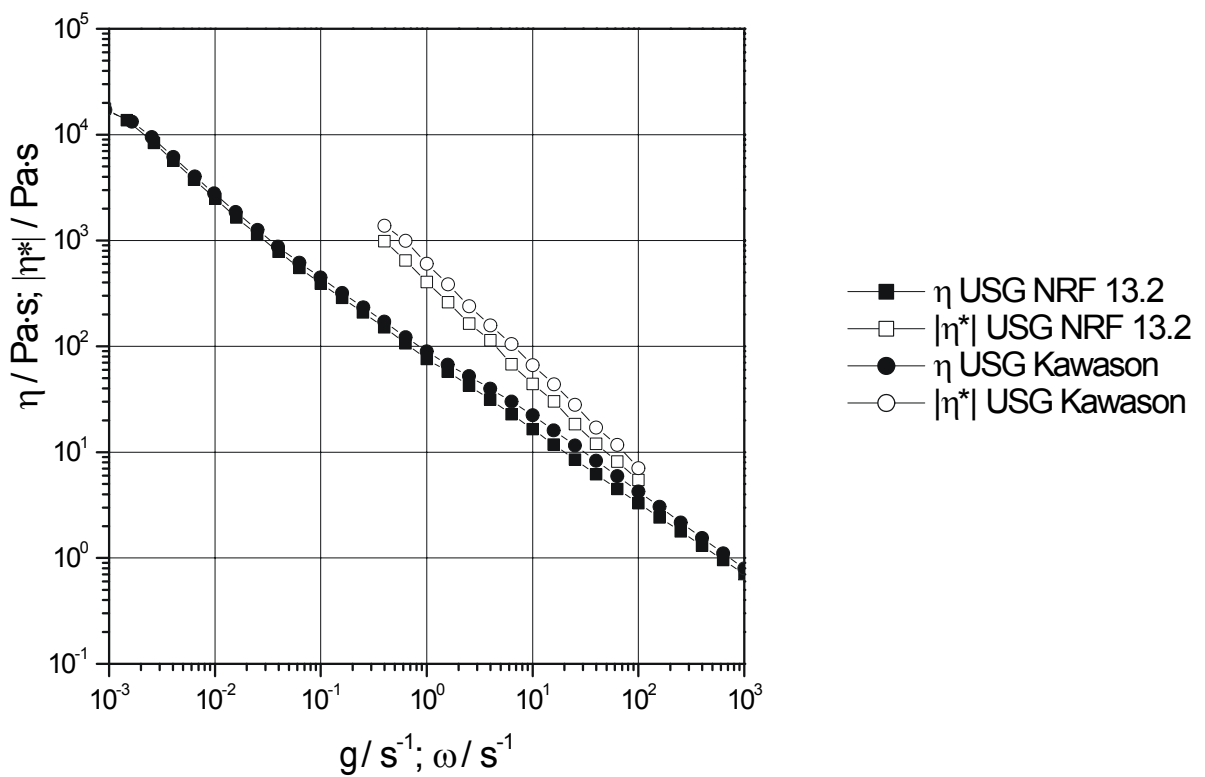


Abbildung 34.: Cox-Merz-Regel: Scherviskosität η in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω für die herkömmlichen Ultraschallgele NRF 13.2 und Kawason.

4.1.4. Langzeitstabilitätsuntersuchungen der herkömmlichen Ultraschallgele

Die geforderte Langzeitstabilität der Ultraschallgele liegt bei den herkömmlichen Produkten bei 2 Jahren. Die Gele auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen sollten eine vergleichbare Stabilität erreichen.

4.1.4.1. Langzeitstabilitätsmessungen geschlossen verwahrter Proben

Von den Ultraschallgel-Proben NRF 13.2 und Kawason wurden über den Zeitraum von 18 Monaten regelmäßig Schwingungsmessungen durchgeführt. Diese Proben wurden zwischen den Messungen verschlossen aufbewahrt. In Abbildung 35 sind Speicher- und Verlustmodul G' und G'' und die komplexe Schwingungviskosität $|\eta^*|$ gegen die Frequenz ω für das Ultraschallgel Kawason dargestellt.

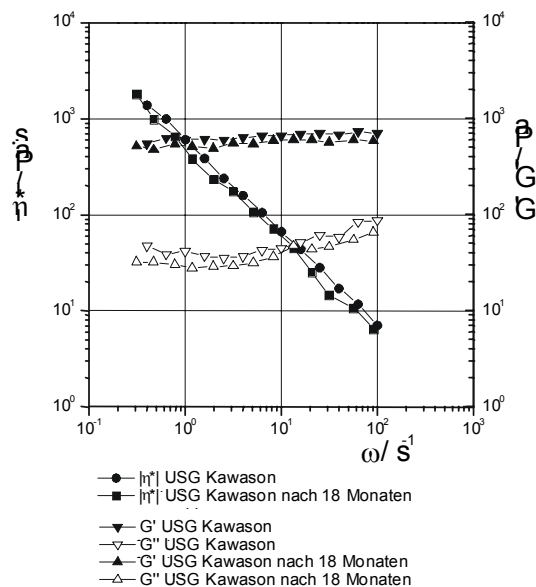


Abbildung 35.: Langzeitmessungen des Ultraschallgels Kawason

Der Vergleich der Messkurven zeigt, dass bei dem Ultraschallgel Kawason bei geschlossener Lagerung über eineinhalb Jahre die Materialfunktionen nur sehr leicht abfallen. Dieser Abfall in den Speicher- und Verlustmoduln ist aus rheologischer Sicht nicht signifikant. Das Gel hat praktisch noch die gleichen rheologischen Eigenschaften wie am Anfang und es sind keine Alterungserscheinungen festzustellen. Dies gilt auch für das Ultraschallgel NRF 13.2. Die geforderte Langzeitstabilität von 2 Jahren ist also bei den herkömmlichen Ultraschallgelen gegeben.

4.1.4.2. Langzeitstabilitätsmessungen offen verwahrter Proben

Um die Auswirkungen einer nicht geschlossenen Lagerung (z.B: der Behälter wurde nur unzureichend verschlossen) auf die Langzeitstabilität der Ultraschallgele zu untersuchen, wurde von beiden Gele ein Teil entnommen und offen gelagert. Mit diesen Proben wurden in regelmäßigen Abständen rheologische Messungen durchgeführt.

4.1.4.2.1. Langzeitmessungen an einer offen gelagerten Probe

USG Kawason

In Abbildung 36 sind der Speicher- und der Verlustmodul G' und G'' und die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ gegen die Frequenz ω für eine offen gelagerte Probe des Ultraschallgels Kawason dargestellt. Bei den Messungen dieser Proben sieht man deutlich einen Effekt der offenen Lagerung. So verändern sich die rheologischen Eigenschaften der Proben über den vermessenen Zeitraum signifikant. Innerhalb der ersten drei Monate ist ein leichter Anstieg der Speicher- und Verlustmodule zu erkennen.

Nach einem Zeitraum von 5 Monaten ist ein deutlicher Anstieg gegenüber der ursprünglichen Messung zu sehen und auch gegenüber der Messung nach 3 Monaten.

Das Gel wird auch optisch immer trüber sowie zäher und klebriger. Hier findet eine Verdunstung des Lösungsmittels statt, was zu höheren Materialfunktionen führt. Dieser Trocknungsvorgang ist nach 5 Monaten abgeschlossen. Bei den Messungen nach 12 Monaten bzw. 18 Monaten zeigt sich keine weitere Steigung der Speicher- und Verlustmodule G' und G'' . Auch die Viskosität η bleibt auf einem oberen Wert stehen.

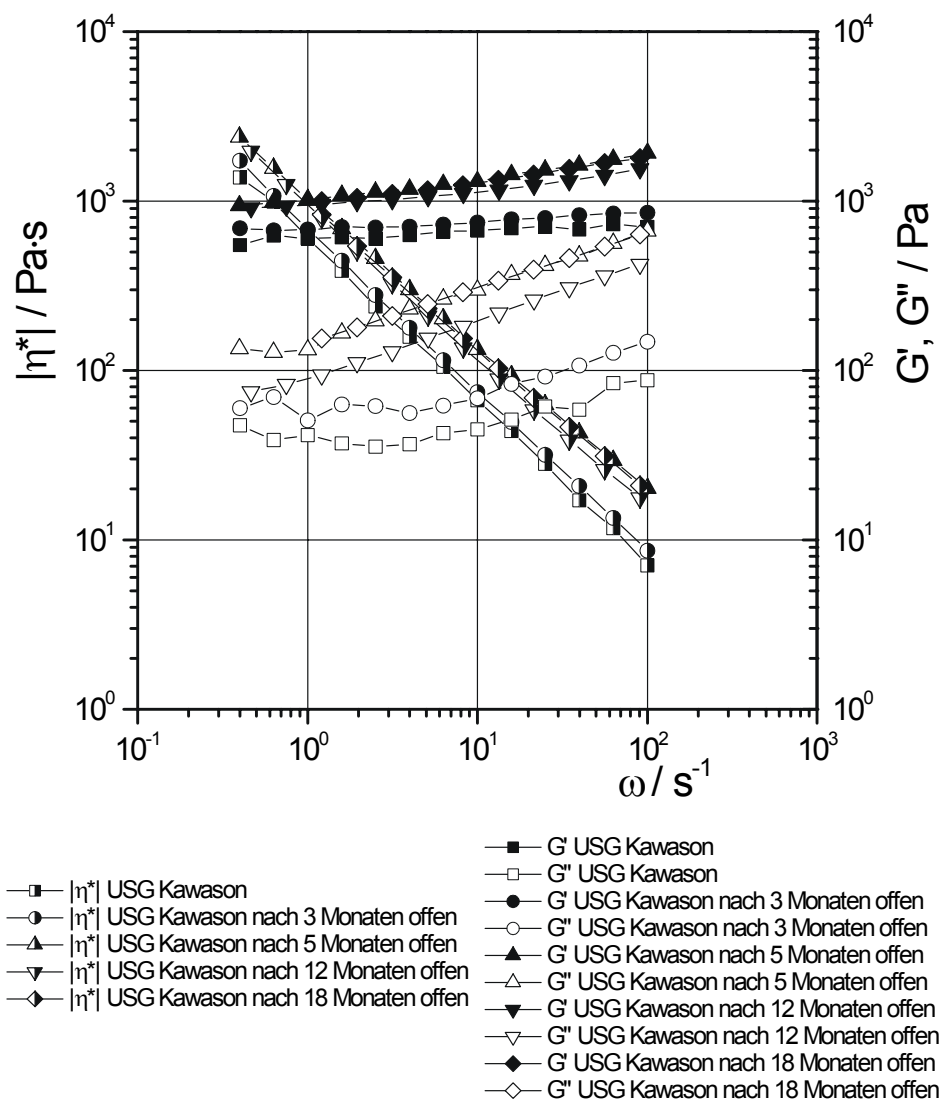


Abbildung 36.: Langzeitmessungen an dem offen gelagerten Ultraschallgel Kawason

4.1.4.3. Langzeitmessungen der offen gelagerten Probe USG NRF

13.2

In Abbildung 37 sind der Speicher- und der Verlustmodul G' und G'' und die komplexe Schwingungviskosität $|\eta^*|$ gegen die Frequenz ω für eine offen gelagerte Probe des Ultraschallgels NRF 13.2 dargestellt.

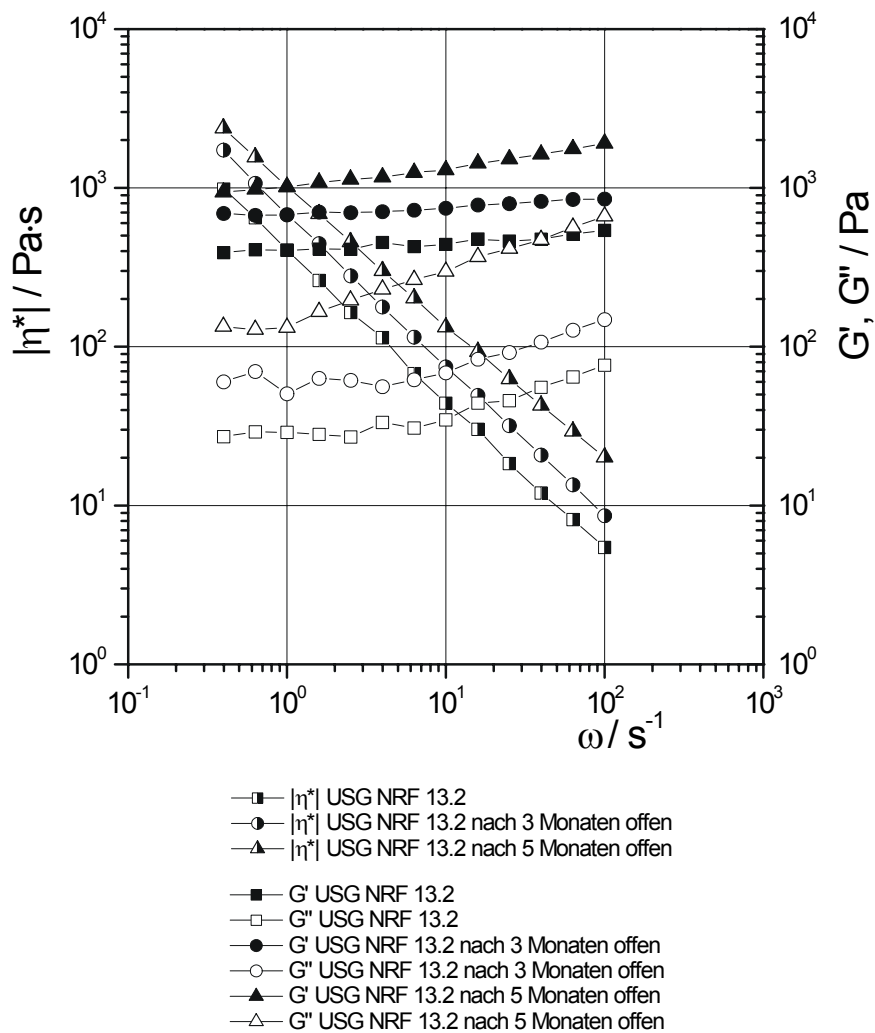


Abbildung 37.: Langzeitmessungen an dem offen gelagerten Ultraschallgel NRF 13.2

Auch bei diesen Messungen sieht man deutlich einen Effekt der offenen Lagerung der

Ultraschallgelprobe. Innerhalb der ersten drei Monate ist ein Anstieg der Speicher- und Verlustmodule G' und G'' (ähnlich wie bei dem Ultraschallgel Kawason) zu beobachten. Es ist auch der weitere Anstieg der Materialfunktionen nach 5 Monaten zu beobachten. Hier steigen die Speicher- und Verlustmodule nochmals an gegenüber der Messung nach drei Monaten an. Gegenüber der Anfangsmessung ist der Speichermodul G' um eine halbe Dekade angestiegen. Auch hier wurde das Gel schon optisch trüber, bekam eine zähere Konsistenz, und zeigte eine starke Veränderung als das Gel Kawason.

Im Gegensatz zu dem Ultraschallgel Kawason ist hier jedoch nach einem halben Jahr eine deutliche Veränderung des Ultraschallgels NRF 13.2 zu beobachten. Hier findet eine Separierung des Gels in eine feste und in eine flüssige Phase statt. Das Gel ist kollabiert. Die gelbildende Polyacrylsäure ist zu einem Knäuel zusammengefallen. Dieses „Gel“ ist nicht mehr rheologisch zu vermessen. In Abbildung 38 ist ein Photo der Ultraschallgele gezeigt. Es sind jeweils frische Proben der Ultraschallgele Kawason und NRF 13.2 abgebildet. Dazu sind Proben nach offener Lagerung dargestellt. Schon optisch sieht man bei der Kawason-Probe, dass sich hier nach einem Jahr eine Trübung eingestellt hat. Bei der Probe NRF 13.2 sieht man die nach einem halben Jahr eingetretene Phasenseparation.

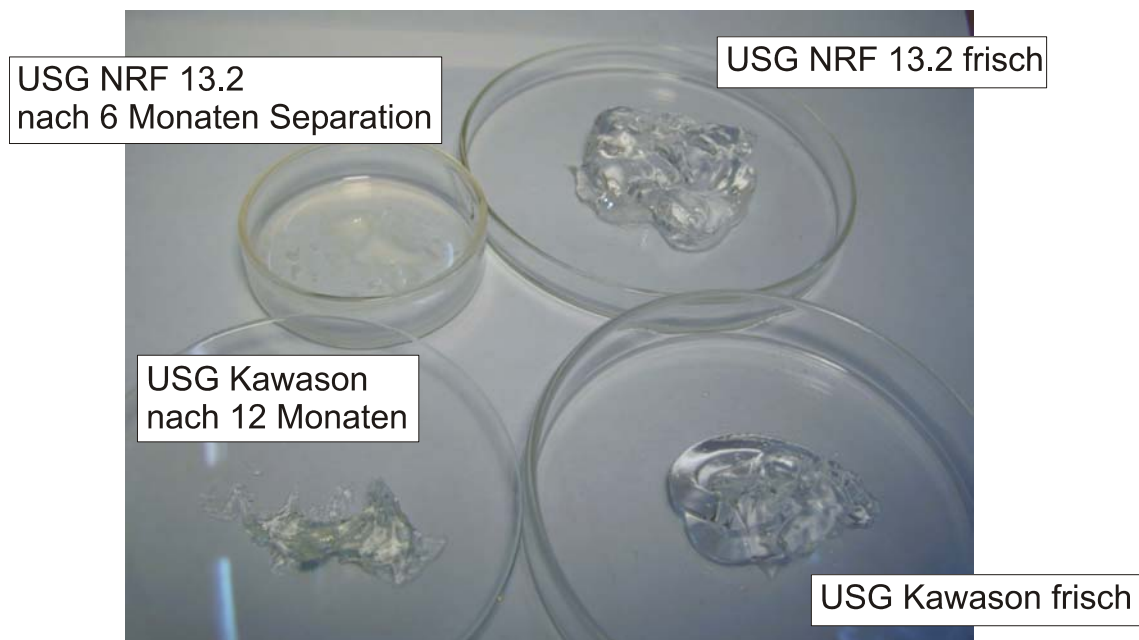


Abbildung 38.: Proben der Ultraschallgele, frisch und nach offener Lagerung

Aus diesen Untersuchungen zeigt sich deutlich die Bedeutung einer ordnungsgemäßen Aufbewahrung der Ultraschallgele für die Langzeitstabilität. Bei offener Lagerung zeigen, die bei verschlossener Lagerung über zwei Jahre stabilen Ultraschallgele auf Basis von Polyacrylsäure, bei gewissen Rezepturen eine deutlich reduzierte Gelstabilität bis hin zur Phasenseparation.

4.1.5. Temperatur-Zyklentests der herkömmlichen Ultraschallgele

Langzeitstabilitätsmessungen der unter 4.1.4. beschriebenen Art geben zwar ein akkurates Bild der Stabilität, sind aber naturgemäß sehr zeitaufwendig. Es sollte darum geprüft werden, ob die Langzeitstabilität nicht auch durch andere Verfahren untersucht werden kann. Dazu wurden von Brummer et al. für Emulsionen ein Temperaturzyklentest entwickelt (siehe 2.3.6). Diese Test wurden angewandt, um Vorhersagen für die Langzeitstabilität der Ultraschallgelen machen zu können. Da es sich bei Emulsionen um grundlegend andere Systeme als die Hydrogele handelt, muss der Temperaturzyklentest an diese Stoffe angepasst werden. So wurden z.B. die Temperaturmaxima variiert, um so ein optimales Fenster zu erreichen. In Abbildung 39 sind die Temperaturzyklentests für das Ultraschallgel Kawason bei Temperaturmaxima von 50°C, 75°C und 90°C gezeigt (Minimum 0°C).

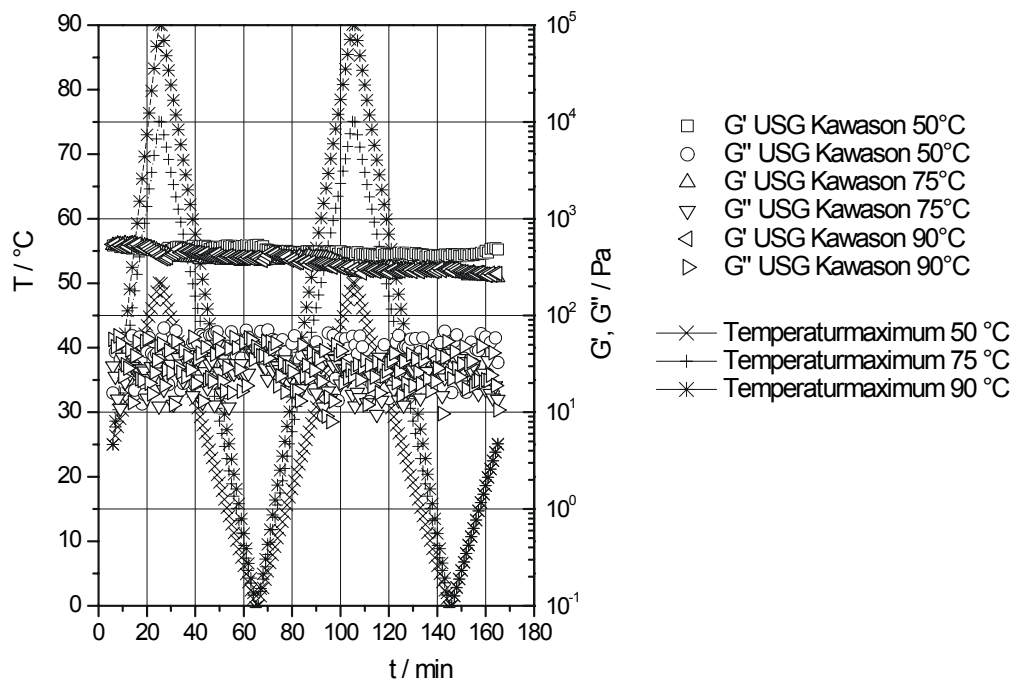


Abbildung 39.: Temperaturzyklentests für USG Kawason mit den Maxima 50°C, 75°C und 90°C

Bei diesen Messungen zeigte sich zum einen, dass die Materialfunktionen des Ultraschallgels Kawason keine große Abhängigkeit von den angelegten Temperaturrampen oder von der Messzeit zeigen. So nimmt das Speichermodul G' über den vermessenen Zeitraum leicht ab, allerdings sind dieses keine Änderungen, die rheologisch signifikant sind. Der Verlustmodul G'' ändert sich erwartungsgemäß stärker mit den Temperaturrampen. Es fällt mit steigender Temperatur ab, wie es auch bei den Emulsionen zu sehen war. Allerdings steigen beide Module nicht mit zunehmender Meßzeit, wie das bei den nicht-langzeitstabilen Emulsionen der Fall war. Auch hier hatten Echtzeittests die Langzeitstabilität bei abgeschlossener Aufbewahrung gezeigt, dass der Zyklentest geeignet ist, die Langzeitstabilität zu bestätigen und für neue Systeme genaue Vorhersagen zu liefern. Es wurde als Standard für weitere Zyklentests ein Temperaturmaximum von 75°C gewählt. Diese hat sich als diejenige Temperatur erwiesen, bei der ein Mittelmaß zwischen der Austrocknung, die während der verhältnismäßig langen Meßzeit auftritt und einer „realistischen“ Belastung der Probe. Diese Belastung war bei 50°C nicht gegeben und bei 90°C waren die Messungen nur unter größerem Aufwand über die Zeit zu erhalten.

In Abbildung 40 sind die Ergebnisse der Temperaturzyklentests für die beiden Ultraschallgele NRF 13.2 und Kawason bei $T_{\text{MAX}} = 75^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Es zeigt sich bei beiden Proben zuerst, dass die Werte annähernd konstant bleiben..

Im Vergleich der beiden Proben zeigt sich ein geringerer Abfall des Speichermoduls G' , also der elastischen Anteile im Gel, bei der Probe Kawason zu der Probe NRF 13.2. In den Echtzeittests über Langzeitstabilität hatte sich die Rezeptur des USG Kawason als langzeitstabiler als die des Ultraschallgels NRF 13.2 gezeigt. Dieses Verhalten findet sich hier wieder. Bei diesen Tests ist es nicht zu einer Phasenseparation wie bei der offenen Lagerung der NRF 13.2-Probe gekommen.

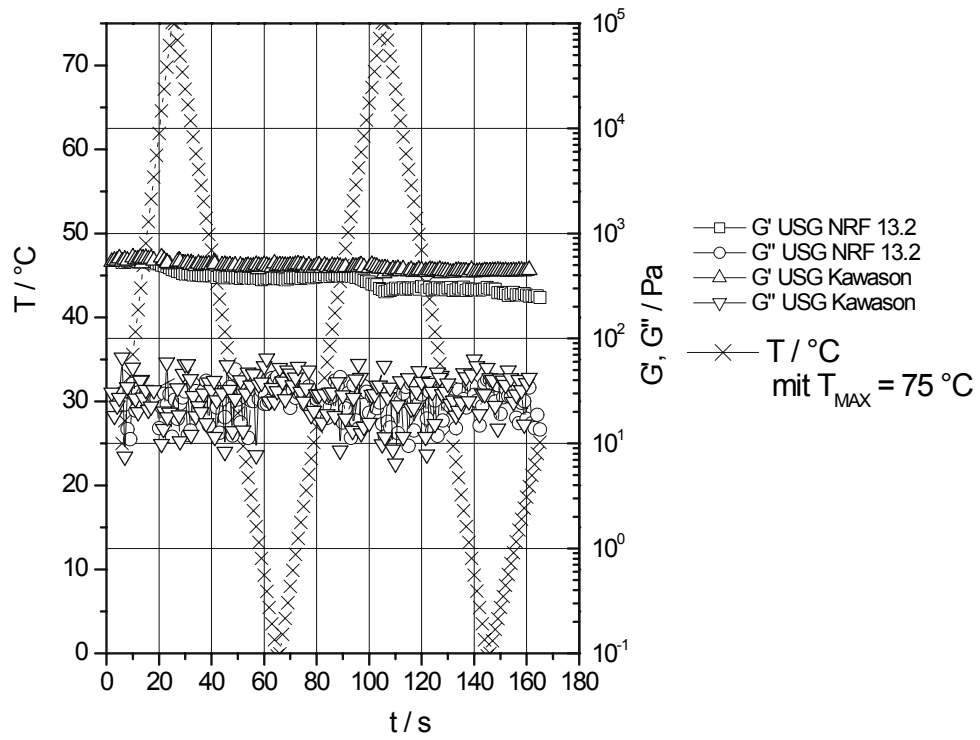


Abbildung 40.: Temperaturzyklentests für USG Kawason und NRF 13.2 mit $T_{\text{MAX}} = 75^\circ\text{C}$

4.2. Rheologische Eigenschaften der Estergele

Im ersten Teil der Untersuchungen zur Auswirkung verschiedener Parameter auf die resultierenden Stärkegeleigenschaften wurden veresterte Hydrogele synthetisiert und rheologisch untersucht. In der Synthese wurden verschiedene, teilweise polyfunktionelle Dicarbonsäuren eingesetzt. In der ersten Gruppe wurde die Spacerlänge von eins (Malonsäure) über zwei (Bernsteinsäure) und drei (Glutarsäure) bis vier (Adipinsäure) variiert. In der zweiten Gruppe waren an dem Spacer zusätzliche funktionale Gruppen vorhanden. So tragen Äpfelsäure und Weinsäure noch ein bzw. zwei Alkoholfunktionen am Spacer, und die Citronensäure besitzt eine zusätzliche Säurefunktion. Die rheologischen Messungen der viskoelastischen Parameter wurden an gequollenen Stärke-Hydrogelen der Konzentration 4 Massen-% durchgeführt. Mittels Schwingungsmessungen wurde der Einfluss der Vernetzer auf die Gelstruktur der Stärke-Hydrogele untersucht.

4.2.1. Schwingungsmessungen der Estergele

In Abbildung 41 sind die frequenzabhängigen Messungen des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' für die homologe Reihe Malonsäure (1 CH_2 -Gruppe im Spacer), Bernsteinsäure (2 CH_2 -Gruppen im Spacer), Glutarsäure (3 CH_2 -Gruppen im Spacer) und Adipinsäure (4 CH_2 -Gruppen im Spacer) aufgetragen.

Der Speichermodul G' liegt im hier vermessenen Bereich für alle vier Proben im Plateaubereich der Oszillationskurve. Der Speichermodul G' liegt eine halbe bis ca. eine Dekade oberhalb des Verlustmoduls G'' und ist unabhängig von der Frequenz. Der Verlustmodul G'' (viskoser Anteil) zeigt einen Verlauf parallel zum Speichermodul G' . Dieser Verlauf ist für Gele charakteristisch.¹³¹

¹³¹Clark, A.H., Ross-Murphy, S.B.: *Structural and mechanical properties of biopolymer gels*. Ad. Pol. Sci. 83 (1987) 57-192.

Die Proben der homologen Reihe zeigen ein ausgeprägtes Maximumverhalten der Module. So liegen die Werte des Gels der Bernsteinsäure (zwei CH_2 -Gruppen im Spacer) eine halbe Dekade höher als die der anderen Gele. Die drei anderen Vernetzersäuren zeigen keine signifikanten Unterschiede in den Materialfunktionen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Spacerlänge von zwei CH_2 -Gruppen ein Optimum in der Vernetzerqualität darstellt. Sie bildet das dichteste Netzwerk aus.

Weiterhin sind in Abbildung 41 die komplexen Schwingungviskositäten $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Vernetzersäuren Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure dargestellt.

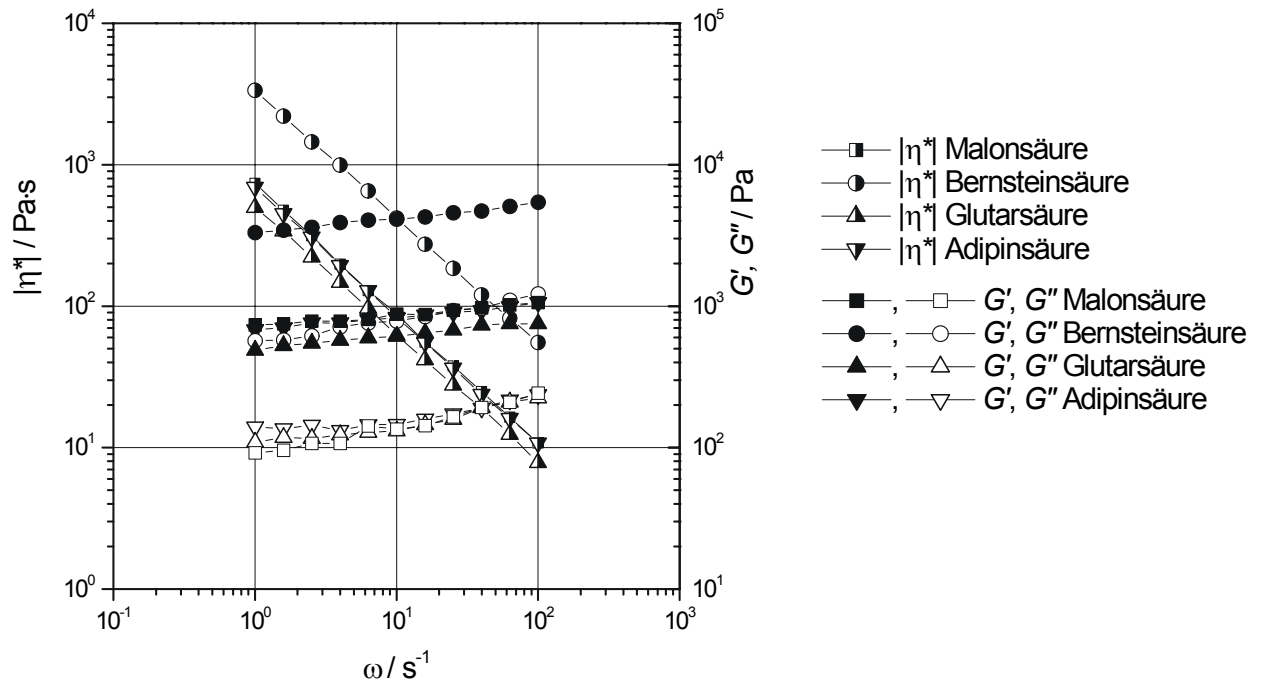


Abbildung 41.: Speicher- und Verlustmodul (G' , G'') und die komplexe Schwingungviskosität ($|\eta^*|$) in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Vernetzersäuren Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure

Auch hier zeigt sich, dass das mit Bernsteinsäure vernetzte Carboxymethylstärke-Hydrogel mit Werten von einer halben Dekade oberhalb der anderen drei Gele liegt. Es zeigt die höchste Viskosität dieser vier Proben. Die Viskosität der vier Gele fällt über den vermessenen Frequenzbereich von $\omega = 1$ bis 100 s^{-1} fast ideal pseudoplastisch mit einer Steigung von -1 ab.

In Abbildung 42 sind die frequenzabhängigen Messungen des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Vernetzer Äpfelsäure ($\text{CH}_2\text{-CHOH}$ -Gruppe im Spacer), Weinsäure (CHOH-CHOH -Gruppe im Spacer) und Citronensäure ($\text{CH}_2\text{-C(OH)(COOH)}$ -Gruppe im Spacer) aufgetragen.

Mit dem Einfügen von funktionellen Gruppen am Spacer der Carbonsäuren kann ein deutlicher Unterschied in den Gelfestigkeiten festgestellt werden. Grundsätzlich haben die Kurven den gleichen Verlauf wie die der ersten vier Esterproben. Es zeigt sich, dass das mit Citronensäure (welche eine Hydroxylgruppe sowie eine dritte Carbonsäurefunktion besitzt) vernetzte Carboxymethylstärke-Hydrogel, die von allen Proben höchsten Speicher- und Verlustmodule besitzt. Die Werte liegen von allen vermessenen Estergele am höchsten und liegen noch eine halbe Dekade oberhalb der Bernsteinsäuregele.

Die Gele der Äpfelsäure, mit einer zusätzlichen Hydroxylgruppe, liegt noch oberhalb der Gele der Bernsteinsäure. Im Vergleich zu den Citronensäuregele liegen sie aber auch ca. eine halbe Dekade unterhalb dieser Werte. Die Weinsäure mit zwei zusätzlichen Hydroxylgruppen fällt stark gegenüber allen anderen verwendeten Dicarbonsäuren ab und bildet Hydrogele mit der geringsten Gelfestigkeit aus. Ihre Materialfunktionen sind nur halb so groß wie die der Glutarsäure, welches die schwächsten Gele in der ersten Gruppe bildet.

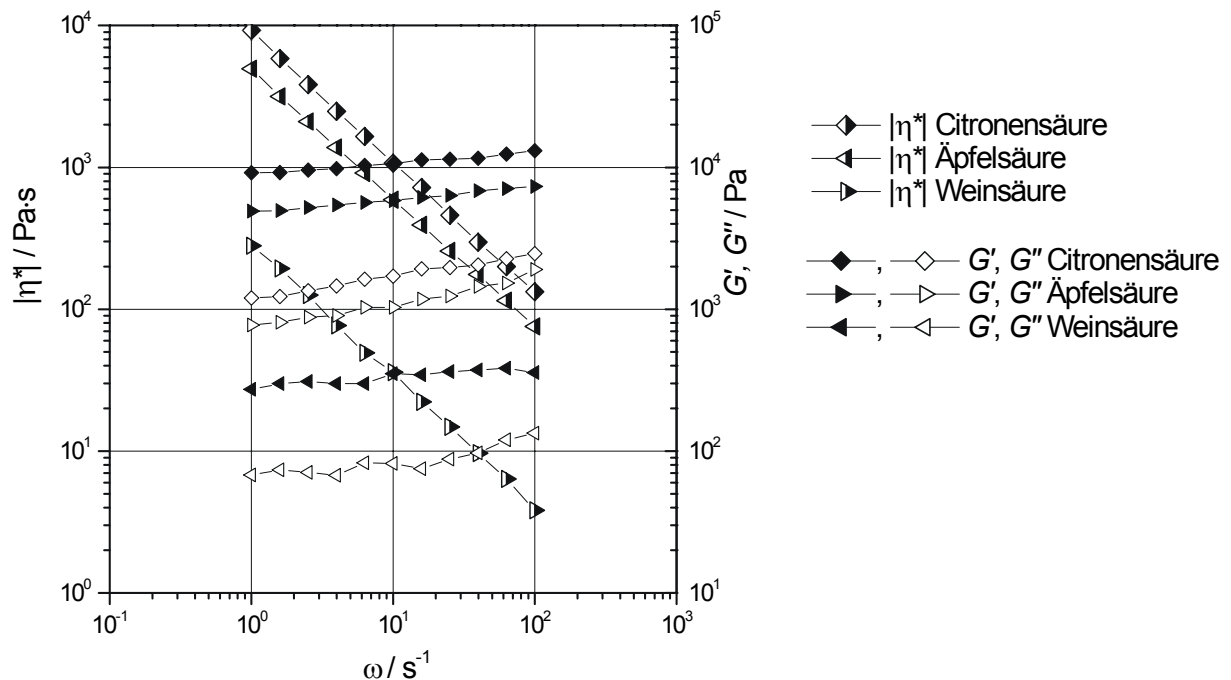


Abbildung 42.: Speicher- und Verlustmodul (G' , G'') und die komplexe Schwingungsviskosität ($|\eta^*|$) in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Vernetzersäuren Citronen-, Wein-, und Äpfelsäure

Ebenso sind in Abbildung 42 die komplexen Schwingungsviskositäten $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Vernetzer Äpfel-, Citronen- und Weinsäure dargestellt. Die Kurven fallen mit einer Steigung von 0,9 ab, was annähernd ideal pseudoplastischem Verhalten entspricht. Auch hier zeigt sich, dass das mit Weinsäure vernetzte Hydrogel, dessen komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ eineinhalb Dekaden unterhalb der Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ von dem mit Citronensäure vernetzten Hydrogel liegt, dasjenige mit der geringsten Gelfestigkeit ist. Die Vernetzung mit Citronensäure bildet demnach auch hier die Hydrogele mit der höchsten Viskosität aus.

Für diese Gruppe von Spacervariation lässt sich sagen, dass die in der Citronensäure vorhandene zusätzlich Säurefunktion ein besonders dichtes Netzwerk in dem Hydrogel ausbildet. Die Anwesenheit von einer OH-Gruppe im Spacer beeinflusst die Stabilität gegenüber unsubstituierten CH_2 -Gruppen im Spacer positiv. Die mit Äpfelsäure vernetzten Gele zeigen das am zweitstärksten ausgeprägte Netzwerk. Wenn jedoch zwei OH-Gruppen im Spacer vorhanden sind, wirkt sich dieses negativ auf die Netzwerkdicke im Hydrogel aus, so wie es das Gel der Weinsäure zeigt.

In Abbildung 43 ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Hydrogele mit den Vernetzern Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Äpfel-, Citronen- und Weinsäure dargestellt. Anhand der Werte für den Verlustfaktor $\tan \delta$ kann man das Verhältnis von viskosen zu elastischen Anteilen im jeweiligen Carboxymethylstärke-Hydrogel verfolgen.

Die Werte aller sieben Proben liegen über den vermessenen Frequenzbereich um einen Wert $\tan \delta$ von 0,2. Dies ist für ein Gel zu erwarten, da hier deutlich das Speichermodul oberhalb des Verlustmoduls liegt. Wie man am Verlauf der Verlustfaktorwerte $\tan \delta$ sehen kann nimmt der viskose Anteil mit steigender Frequenz bei den Proben, die mit Bernstein-, Äpfel-, Citronen-, und Malonsäure vernetzt wurden, zu. Diese Proben zeigen über den gesamten Messbereich ein deutlich elastisches Verhalten. Die Proben, die mit Wein-, Glutar- und Adipinsäure vernetzt wurden, durchlaufen ein Minimum, dem ein leichter Anstieg ab 10 s^{-1} folgt.

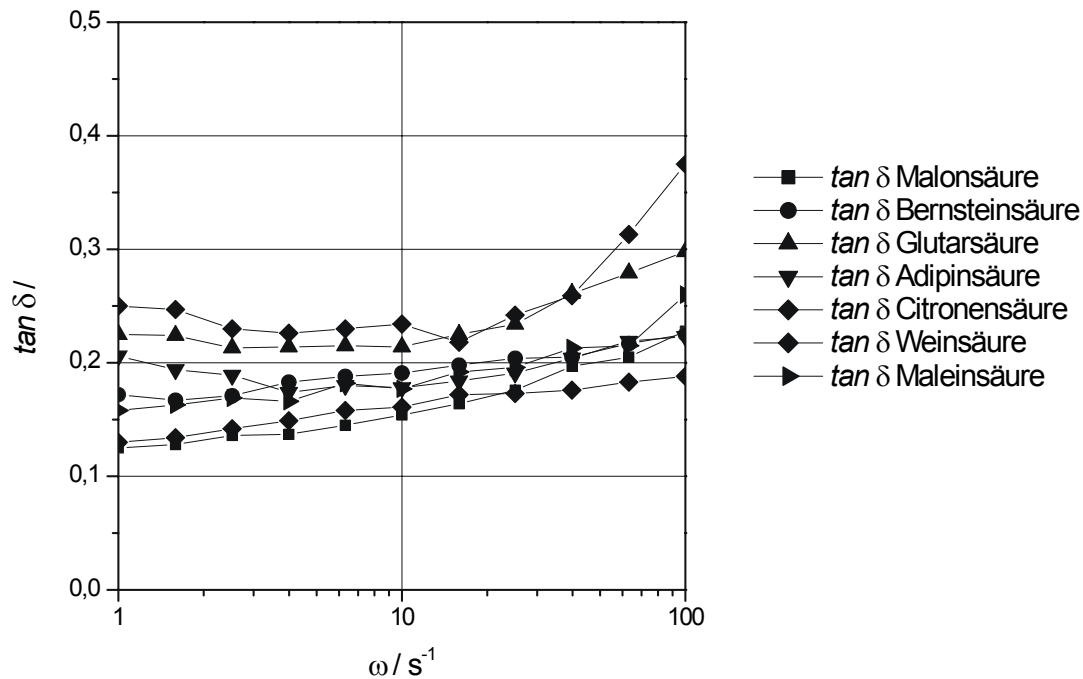


Abbildung 43.: Verlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Vernetzersäuren Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Citronen-, Wein-, und Äpfelsäure

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Citronensäure die ausgeprägtesten Netzwerkstrukturen bildet. Der Speichermodul liegt etwa eine halbe Dekade oberhalb der Speichermodule von den mit Äpfelsäure und Bernsteinsäure vernetzten Proben. Bei den mit Malonsäure, Adipinsäure und Glutarsäure vernetzten Proben liegt der Speichermodul etwa eine Dekade unterhalb der mit Citronensäure vernetzten Probe. Die Speichermodule der mit Weinsäure vernetzten Probe liegen über eineinhalb Dekaden unterhalb der mit Citronensäure vernetzten Probe. Die komplexen Schwingungsviskositäten $|\eta^*|$ zeigen das gleiche Bild. Sie fallen mit einer für Netzwerklösungen erwarteten Steigung von ca. -1 über den vermessenen Frequenzbereich ab. Auch hier zeigt die mit Citronensäure vernetzte Probe die höchste Viskositätsergiebigkeit. Etwas geringere Viskositätsergiebigkeit zeigen die mit Äpfel- und Bernsteinsäure vernetzten Proben. Darunter liegen die mit Adipin-, Malon- und

Glutarsäure vernetzten Proben. Die geringste Viskositätsergiebigkeit zeigt das mit Weinsäure gebildete Carboxymethylstärke-Hydrogel. Mit Hilfe von verschiedenen polyfunktionellen Carbonsäuren als Vernetzer ist es möglich eine Variation in den Materialfunktionen herzustellen, so dass je nach Anwendungsgebiet des Hydrogels das gewünschte Eigenschaftsprofil erhalten werden kann.

4.2.2. Cox-Merz-Auftragung der Estergele

Nach der Regel von Cox und Merz wurde experimentell gefunden, dass die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω aus den Oszillationsmessungen und die Scherviskosität η in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ aus den Schermessungen im Nicht-Newtonschen Fließbereich übereinstimmen. Allerdings wurde gefunden, dass diese empirische Regel nur gilt, wenn keine energetischen Wechselwirkungen (H-Brücken, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen etc.) vorliegen.

In Abbildung 44 sind vergleichenden Auftragungen nach Cox und Merz für die mit Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure vernetzten Hydrogele mit den komplexen Schwingungsviskositäten $|\eta^*|$ gegen die Kreisfrequenz ω sowie den Scherviskositäten η gegen die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ aufgetragen. Es zeigt sich deutlich, dass keine der Proben im vermessenen Bereich eine Übereinstimmung der Scher- und Schwingungsviskositäten nach Cox und Merz zeigt. Die Scherviskositäten η der Proben liegen eineinhalb bis zwei Dekaden unterhalb den komplexen Schwingungsviskositäten $|\eta^*|$ aus den zerstörungsfreien Oszillationsmessungen. So liegt die Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ des mit Bernsteinsäure vernetzten Hydrogels bei einer Frequenz $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ bei 3400 Pa·s. Die Scherviskosität der gleichen Probe liegt bei einer Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ bei 80 Pa·s. Die Fließkurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Schwingungsmessungen, fallen aber nicht mit der maximalen Steigung von -1 ab, sondern verlaufen flacher.

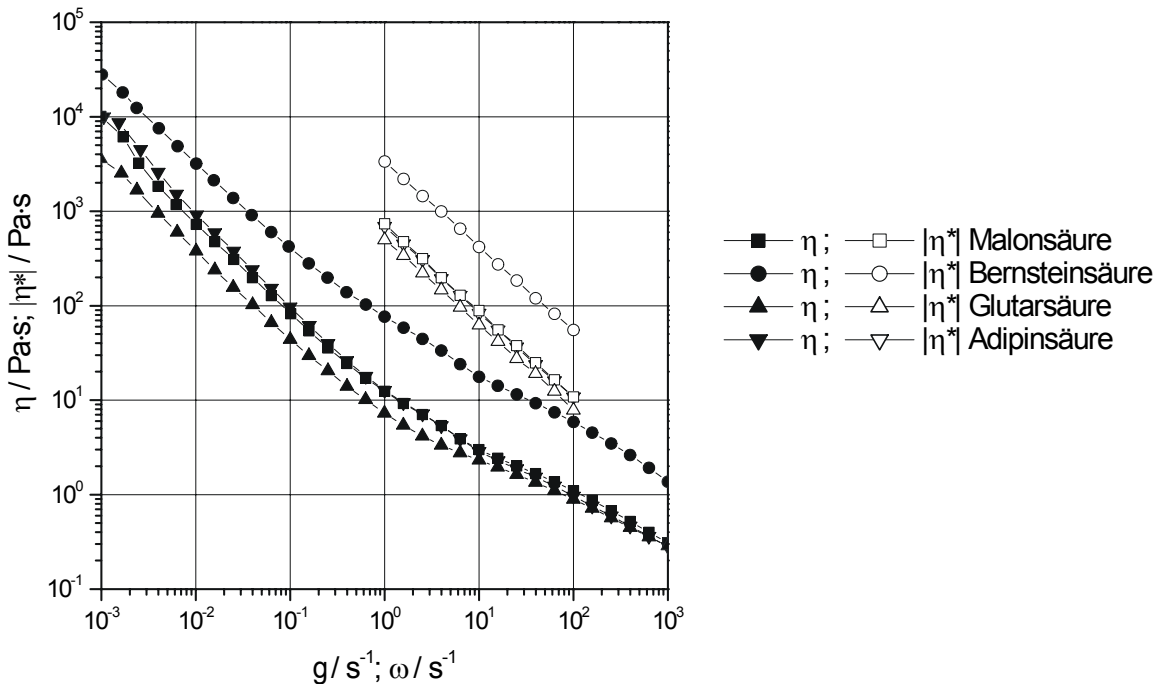


Abbildung 44.: Cox-Merz-Regel: Scherviskosität η in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und die komplexe Schwingungsviskosität ($|\eta^*|$) in Abhängigkeit von ω für die Vernetzersäuren Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure.

In Abbildung 45 ist die Auftragung nach Cox und Merz für die mit Äpfel-, Citronen- und Weinsäure vernetzten Hydrogele abgebildet. Auch hier zeigt sich, dass keine der Proben in diesem Frequenzbereich eine Übereinstimmung der Scher- und Schwingungsviskositäten nach der Regel von Cox und Merz zeigt. Die komplexen Schwingungsviskositäten $|\eta^*|$ der Proben liegen eineinhalb bis zwei Dekaden oberhalb der Scherviskositäten η . So liegt die Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ des mit Citronensäure vernetzten Hydrogels bei $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ bei 930 Pa·s und die Scherviskosität η der gleichen Probe liegt bei einer Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ bei 86 Pa·s. Die Fließkurven zeigen wieder einen ähnlichen Verlauf, verlaufen aber flacher, d.h. sie fallen nicht mit der maximalen Steigung von -1 ab.

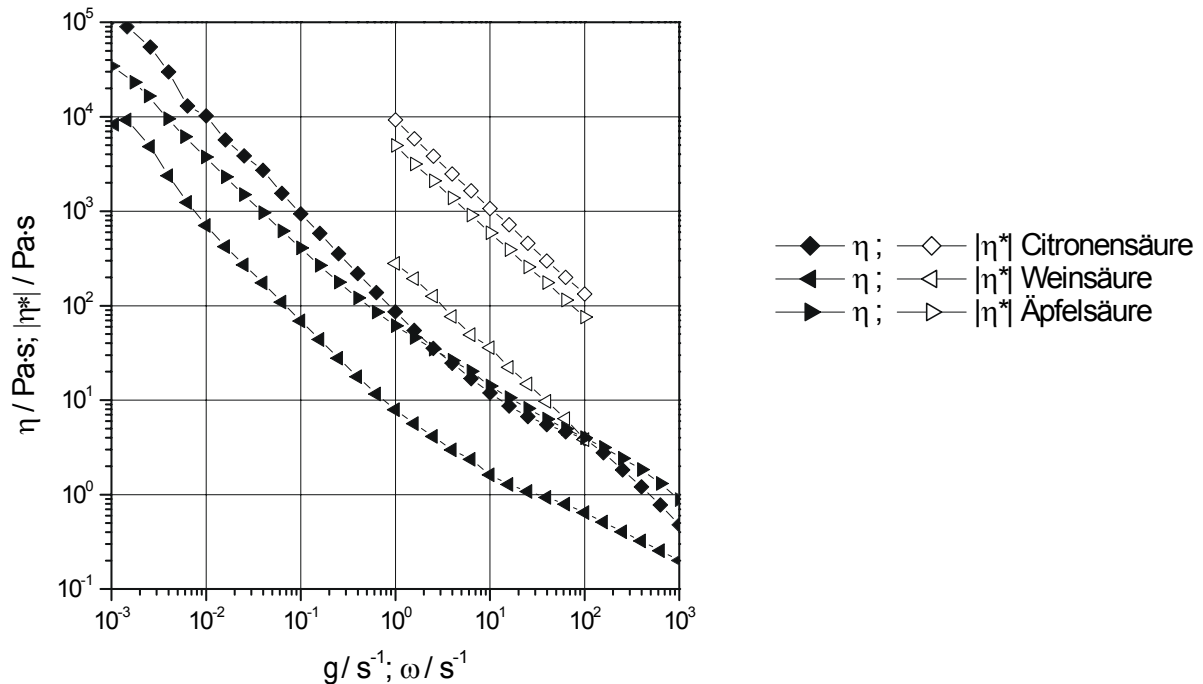


Abbildung 45.: Cox-Merz-Regel: Scherviskosität η in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und die komplexe Schwingungsviskosität ($|\eta^*|$) in Abhängigkeit von ω für die Vernetzersäuren Citronen-, Wein-, und Äpfelsäure.

4.2.3. Berechnung der Netzwerkparameter

Bei mittleren Frequenzen bildet sich in einer idealen Oszillationskurve ein sog. gummi-elastisches Plateau aus. Die größeren Molekülketten können nicht mehr aneinander abgleiten, da das Relaxationsvermögen der Segmente kleiner als die Beanspruchungsgeschwindigkeit ist. In diesem linear viskoelastischen Bereich ist unter Verwendung des gummi-elastischen Plateaumoduls G'_p das Errechnen von Netzwerkparametern möglich. Für die Bestimmung der Netzwerkparameter wurde der G' -Wert bei einer Frequenz von $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ als repräsentativer Wert verwendet. Aus diesem Wert kann die Verhängungsmolmasse M_e , d.h. die Molmasse zwischen zwei

Netzpunkten, die Netzpunktdichte v_e und den Netzpunktabstand ξ bestimmt werden.

In Tabelle 3 sind die aus dem Plateaumodul G'_p errechneten Netzwerkparameter aufgeführt.

Tabelle 3:

Vernetzer	Plateaumodul G'_p [Pa]	Verhängungs- molmasse M_e [g/mol]	Netzpunktdichte v_e [m ⁻³]	Netzpunktabstand ξ [m]
Citronensäure	10600	9.318	$2,58 \cdot 10^{24}$	$7,29 \cdot 10^{-9}$
Äpfelsäure	5830	16.942	$1,42 \cdot 10^{24}$	$8,89 \cdot 10^{-9}$
Bernsteinsäure	4120	23.973	$1,00 \cdot 10^{24}$	$9,99 \cdot 10^{-9}$
Malonsäure	880	112.239	$2,15 \cdot 10^{23}$	$1,67 \cdot 10^{-8}$
Adipinsäure	822	120.159	$2,00 \cdot 10^{23}$	$1,71 \cdot 10^{-8}$
Glutarsäure	611	161.654	$1,49 \cdot 10^{23}$	$1,89 \cdot 10^{-8}$
Weinsäure	351	281.397	$8,56 \cdot 10^{22}$	$2,27 \cdot 10^{-9}$

An Hand der aus den dynamischen Oszillationsmessungen errechneten Netzwerkparameter kann man gut die durch verschiedene Vernetzer erreichte Variation der Materialeigenschaften der Stärke-Hydrogele erkennen. So kann mit Hilfe der benutzten polyfunktionellen Carbonsäuren eine Bandbreite der Verhängungsmolmasse von 9.000 g/mol bei dem Vernetzer Citronensäure, welche eine zusätzliche Carbonsäure- sowie eine Hydroxylgruppe besitzt, bis zum mehr als dreißigfachen Wert von 280.000 g/mol bei dem Vernetzer Weinsäure, welcher zwei zusätzliche Hydroxylgruppen trägt, erreicht werden.¹³²

132Seidel, 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.

4.2.4. Vergleich der Estergele zu den synthetischen Ultraschallgelen

Im Vergleich zu den synthetischen Ultraschallgelen zeigt sich, dass die am stärksten ausgebildeten Hydrogele der Vernetzersäuren Citronensäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure zu fest sind und nicht die nötigen viskosen Eigenschaften haben, welche unter Abschnitt 4.1 dargelegt sind. Weiterhin hat das Gel, dass durch die Vernetzersäure Weinsäure ausgebildet wurde, nicht die nötige Netzwerkdicke, die elastischen Eigenschaften sind zu wenig ausgeprägt. Im Vergleich zu den einzelnen Parametern die festgelegt worden sind, zeigt sich, dass die Maleinsäure und die Adipinsäure geeignete Hydrogele ausbilden, welche grundsätzlich für den Gebrauch als Ultraschallgel geeignet sind.

So liegt der Eckparameter des Speichermoduls bei 800 Pa. Das Hydrogel aus Maleinsäure zeigt einen Wert von $G' = 880$ Pa und das der Adipinsäure einen Wert von $G' = 822$ Pa. Hier zeigt sich also eine gute Übereinstimmung zu diesen Eckparametern. Die Werte des $\tan \delta$ liegen für die Maleinsäure und die Adipinsäure um $\tan \delta = 0,2$. Auch dieser Wert fällt in den Bereich des Verlustfaktors, der in den Eckparametern festgelegt wurde.

Die größten Abweichungen vom geforderten Eigenschaftsprofil zeigt sich in der Langzeitstabilität der Estergele. Die hier synthetisierten und vermessenen Gele waren alle nur sehr begrenzt lagerfähig. Sie wurden schon nach ca. 2 Monaten deutlich flüssiger und verloren weitestgehend ihre Geleigenschaften. Da Estergele generell hydrolyseanfällig sind und nur in hohen Konzentration längere Zeit lagerfähig sind, wurden die Estergele als ungeeignet für die Anwendung als Ultraschallgel angesehen. Daher wurde diese Synthesemethode nicht weiterverfolgt und stattdessen nicht hydrolyseanfälligen Ethergele in der weiteren Synthese hergestellt. Trotzdem lässt sich abschließend sagen, dass mit Hilfe von Estergele vielfältige Produkteigenschaften hergestellt werden können, die unter Umständen dort eingesetzt werden können, wo die Langzeitstabilität von geringerer Bedeutung ist.

4.3. Rheologische Eigenschaften der Ethergele

Zur Festlegung einer Synthese eines Ultraschallgels, welches die erforderlichen sonographischen, dermatologischen, toxikologischen und mechanischen Eigenschaften hat sowie wirtschaftlich herzustellen ist, müssen die vielfältigen Syntheseparameter auf ihre Auswirkung auf die Gelstruktur und damit auf die Geleigenschaften untersucht werden.

So wurden die Reaktionsparameter wie Reaktionsdauer, Wassergehalte während der Reaktion, Waschvorgänge und Vernetzerverhältnis neben verschiedenen Stärkeproben auf ihren Einfluss auf die Geleigenschaften hin variiert. Desweiteren wurden zu einigen Proben Beimischungen (Dichtemittel und Konservierungsstoffe) hinzugegeben, um den Einfluss dieser auf das rheologische Verhalten hin zu überprüfen. Die Proben wurden unter Bezugnahme des Trockengehalts in den jeweils angegebenen Konzentration hergestellt.

4.3.1. Variation der Reaktionsdauer

Die Dauer der Reaktion ist eine der wirtschaftlich wichtigsten Syntheseparameter. So muss eine Synthese möglichst kurz sein, andererseits zum gewünschten Umsatz gefahren werden. Weiterhin ist eine mögliche Höchstverweilzeit im Reaktor zu prüfen um mögliche negative Effekte einer zu langen Reaktionsdauer zu untersuchen.

Für den Probensatz 060101, 080101, 090101 und 100101 wurde die Reaktionsdauer in 0,5 Stunden-Schritten von einer Stunde bis zweieinhalb Stunden variiert. Es handelt sich dabei um Kartoffelstärkeproben. In Abbildung 46 sind für diese Variationsreihe Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω dargestellt. Bei dieser Probenreihe sind bei den Schwingungsmessungen keine signifikanten Unterschiede in der Gelfestigkeit zu

beobachten. Bei allen vier Gelen liegt der Speichermodul G' mit Werten um $5 \cdot 10^3$ Pa eine halbe Dekade über dem Verlustmodul G'' , dessen Werte um $1 \cdot 10^3$ Pa liegen. Dies ist ein typischer Kurvenverlauf für Gelproben. Alle vier Proben liegen bei ähnlichen Werten, und es läßt sich nur ein kleiner Anstieg der Materialfunktionen von einer Reaktionsdauer von 1 h über 1,5 h bis zu 2 h feststellen, wo ein Maximum erreicht wird. Bei einer Reaktionsdauer von 2,5 h fallen die Materialfunktionen wieder leicht ab. So kann man abschließend zu dieser Synthesevariation sagen, dass eine Reaktionsdauer von mehr als zwei Stunden nicht notwendig ist.

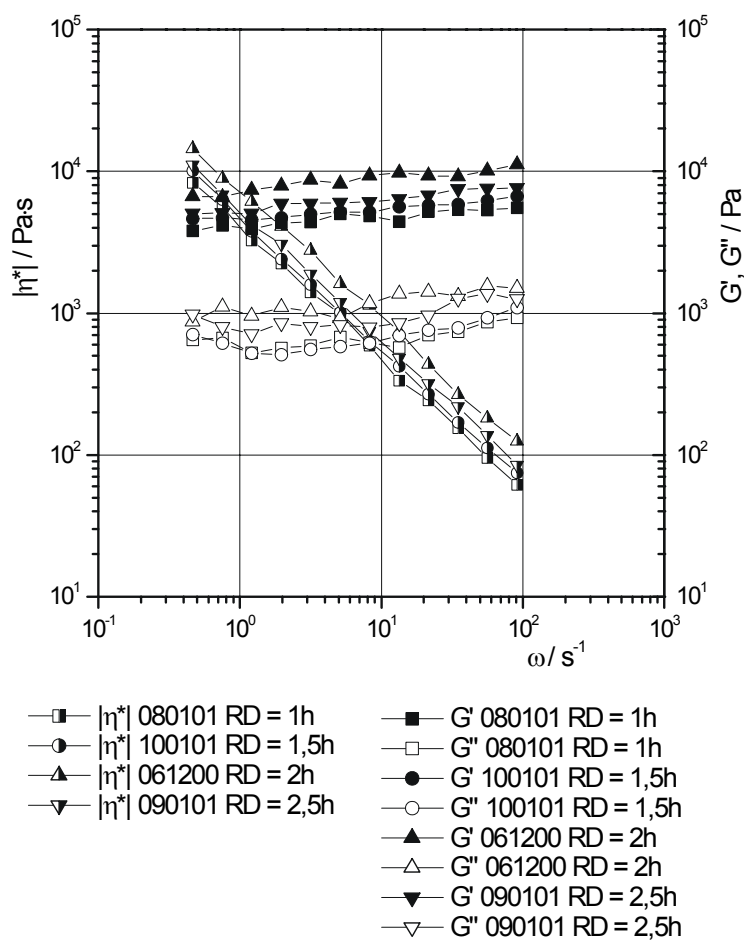


Abbildung 46.: Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Variation der Reaktionsdauer

In Abbildung 47 ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ für die Probenreihe der Variation der Reaktionsdauer gezeigt. Bei Betrachtung des Verlustfaktors für diese Variation zeigt sich, dass diese gut mit den Rahmenparametern der herkömmlichen Ultraschallgele übereinstimmen. Alle vier Gele zeigen Verlustfaktoren zwischen $\tan \delta = 0,1$ und $0,2$. Allerdings liegen die Werte der Speicher- und Verlustmodule G' und G'' mit Werten für G' um 6000 Pa und G'' um 900 Pa um eine Dekade oberhalb der in den Eckparametern geforderten Werte. Diese Gele haben in dieser Form eine zu hohe Gelfestigkeit.

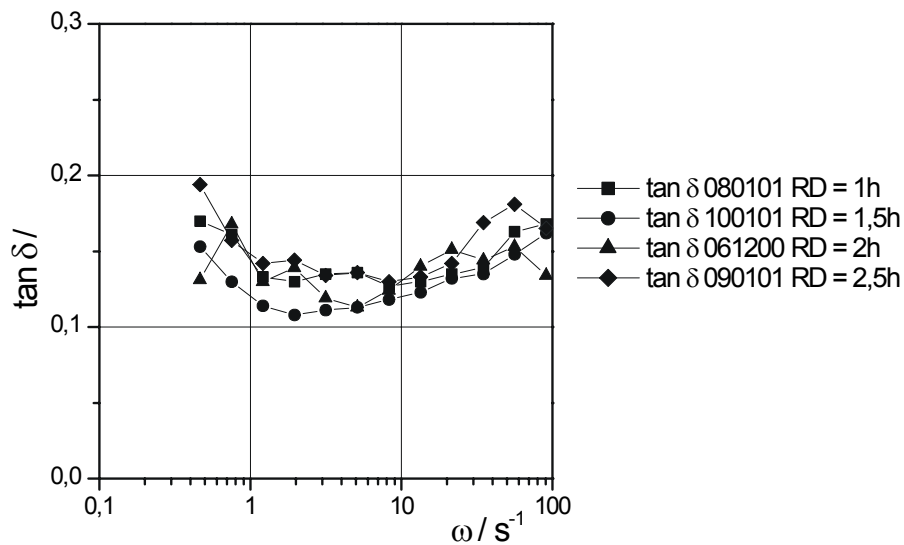


Abbildung 47.: Verlustfaktor $\tan \delta$ für die Variation der Reaktionsdauer

Für die Bestimmung der Netzwerkparameter wurde der G' -Wert bei einer Frequenz von $10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ als repräsentativer Wert verwendet. So kann man die Verhängungsmolmasse M_e , die Netzpunktdichte ν_e und den Netzpunktabstand ξ bestimmen. In Tabelle 4 sind die aus dem Plateaumodul G'_p errechneten Netzwerkparameter aufgeführt.

Tabelle 4:

Probe mit Reaktionsdauer	Plateaumodul G'_p [Pa]	Verhängungs- molmasse M_e [g/mol]	Netzpunktdichte v_e [m ⁻³]	Netzpunktabstand ξ [m]
080101 60m	4850	10183	$1,18 \cdot 10^{24}$	$9,45 \cdot 10^{-9}$
100101 90m	5180	9534	$1,26 \cdot 10^{24}$	$9,25 \cdot 10^{-9}$
061200 120m	9360	5276	$2,28 \cdot 10^{24}$	$7,59 \cdot 10^{-9}$
090100 150m	6100	8096	$1,48 \cdot 10^{24}$	$8,76 \cdot 10^{-9}$

Diese Variationsreihe zeigt deutlich, dass die Reaktionsdauer im Vergleich zu anderen Variationsmöglichkeiten keinen großen Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften der Gele hat. Nach dem Erreichen eines Maximums an Gelstärke verringert eine weitere Synthesedauer die resultierende Gelstärke. Da vom wirtschaftlichen Standpunkt eine möglichst kurze Synthesedauer erwünscht ist, kann hier eine geeignete kurze Reaktionsdauer gewählt werden.

4.3.2. Variation des Wassergehalts

Weiterhin ist eine möglichst genaue Bestimmung des optimalen Wassergehalts im Reaktionsansatz wichtig. Bei zu wenig Wasser ist die Aufquellung behindert und bei zu großen Wasseranteilen können Auflösungserscheinungen des Stärkekorns auftreten, sowie die Vernetzerreagenzien in ihrer Wirksamkeit einschränken.

Bei dem Probensatz 210800, 230800, 250800, 051000, 091000, 101000, 121000 und 151100 wurde für eine Kartoffelstärke der Wassergehalt der Reaktion zwischen 12% und 24% variiert. In Abbildung 48 sind für die Variationsreihe Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie in Abbildung 49 die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die beiden Darstellungen getrennt.

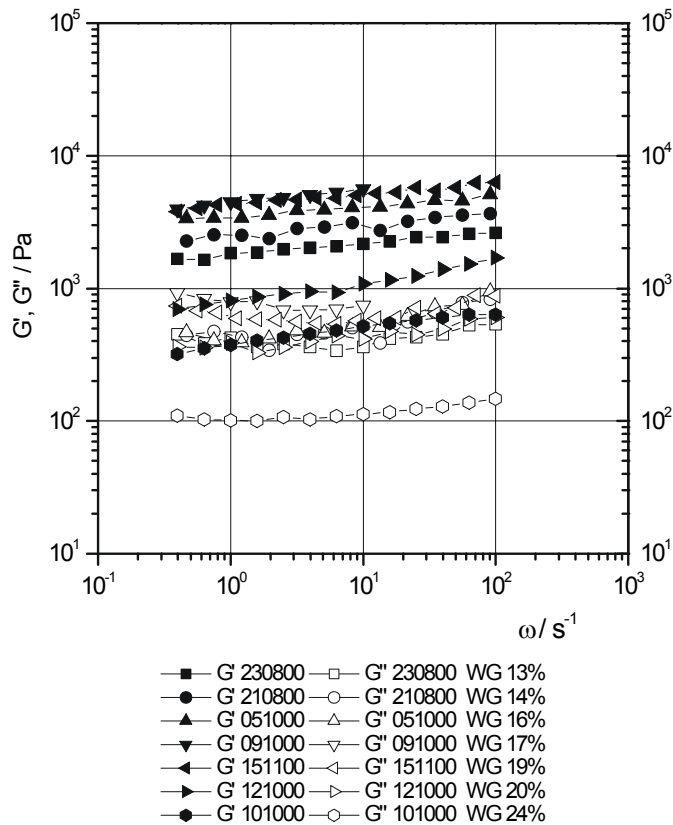


Abbildung 48.: Speicher- und Verlustmodul G' und G'' in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Variation des Wassergehalts einer KS

Bei diesem Probensatz wirkt sich die Variation des Wassergehalts deutlicher auf die resultierenden Messungen aus. Das Gel mit dem kleinsten Wassergehalt von 13% zeigt ein Speichermodul zwischen 1 und $2 \cdot 10^3$ Pa. Über die Wassergehalte 14%, 15% und 16% steigt das Speichermodul leicht an, um zwischen 17% und 19% bei einem Speichermodul von $4\text{--}5 \cdot 10^3$ Pa ein Maximum zu erreichen. Bei einem Wassergehalt von 20% zeigt sich dann ein abrupter Abfall der Materialfunktion von über einer halben Dekade, und bei einem Wassergehalt von 24% liegen diese über eine Dekade unterhalb des Maximums.

Der gleiche Verlauf in den Materialeigenschaften spiegelt sich in der Auftragung der Schwingungsviskosität wieder. Die Schwingungsviskosität steigt erst an bis zu einem Wassergehalt von 19% an, um dann ebenfalls abzufallen bei den Proben mit 20% und 24% Wassergehalt im Syntheseansatz.

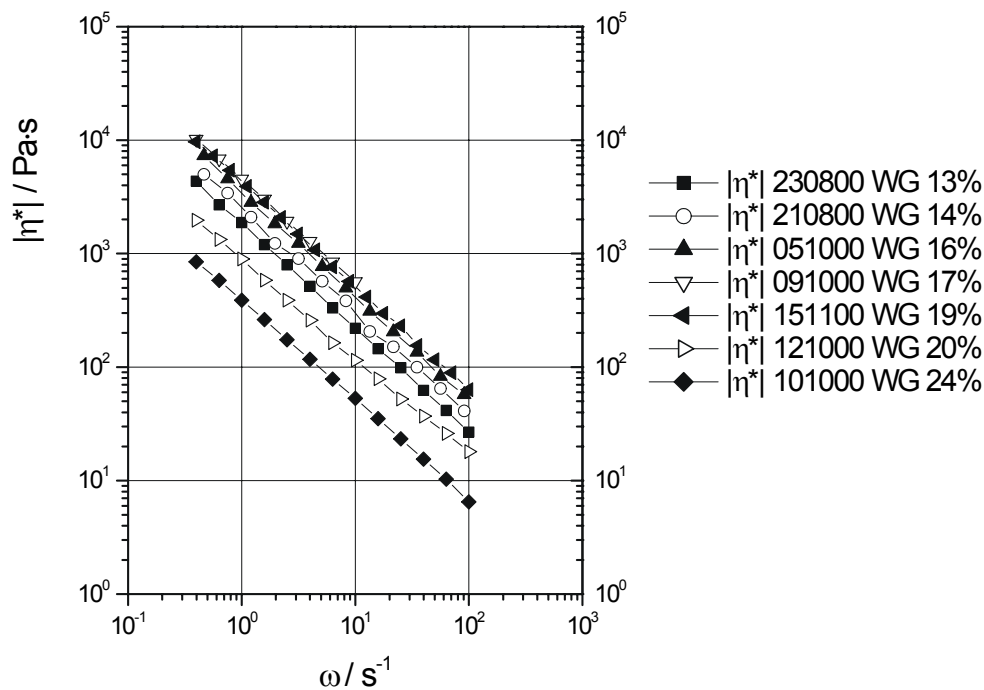


Abbildung 49.: Die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Variation des Wassergehalts bei KS

In Abbildung 50 ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ der Proben mit Variation des Wassergehalts im Reaktionsansatz der Kartoffelstärke aufgetragen. Bei hohen Wassergehalten sind hohe viskose Charakteristika der Gele zu erkennen, während bei niedrigen Wassergehalten ein deutlich höheres elastisches Verhalten der Gele zu beobachten ist.

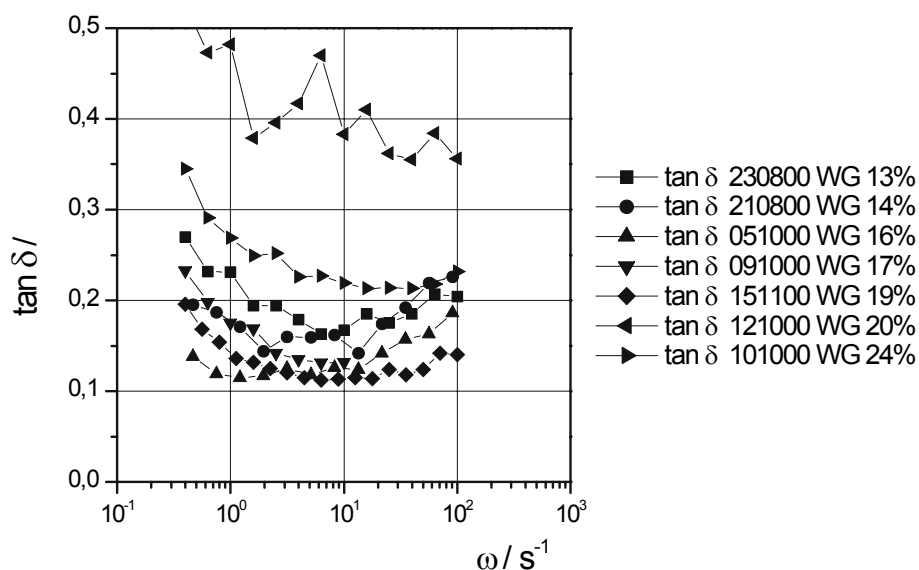


Abbildung 50.: Verlustfaktor $\tan \delta$ für die Variation des Wassergehalts bei einer KS

Bei der Auftragung des Verlustfaktors für die Variation des Wassergehalts in der Synthese zeigt sich, dass die meisten Carboxymethylstärke-Gele dieser Gruppe eine gute Übereinstimmung mit den geforderten Eckparametern zeigen. Sie liegen zwischen $\tan \delta = 0,1$ und $0,2$. Die beiden Proben mit den Wassergehalten 20% bzw. 24% im Ansatz zeigen aber deutliche Abweichungen von den geforderten Geleigenschaften. So liegen beide deutlich oberhalb $0,2$ und die Probe 121000 liegt sogar bei dem doppelten Wert von $\tan \delta = 0,4$. Bei diesen Gelen sind die viskosen Eigenschaften deutlich gegenüber den elastischen, die zwar noch überwiegen, erhöht. Diese Proben haben im Vergleich zu den anderen Proben deutlich veränderte Eigenschaften.

Für die Bestimmung der Netzwerkparameter wurde der G' -Wert bei einer Frequenz von $10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ als repräsentativer Wert verwendet. So kann man die Verhängungsmolmasse M_e , die Netzpunktdichte ν_e und den Netzpunktabstand ξ errechnen. In Tabelle 5 sind die aus dem Plateaumodul G'_p errechneten Netzwerkparameter aufgeführt.

Tabelle 5:

Probe mit Wassergehalt	Plateaumodul G'_p [Pa]	Verhängungsmolmasse M_e [g/mol]	Netzpunktdichte v_e [m ⁻³]	Netzpunktabstand ξ [m]
230800 13%	2170	22758	$5,29 \cdot 10^{23}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$
210800 14%	3130	15778	$7,63 \cdot 10^{23}$	$1,09 \cdot 10^{-8}$
051000 16%	4080	12104	$9,94 \cdot 10^{23}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$
091000 17%	5630	8772	$1,37 \cdot 10^{24}$	$8,99 \cdot 10^{-9}$
151100 19%	5050	9779	$1,23 \cdot 10^{24}$	$9,33 \cdot 10^{-9}$
121000 20%	1080	45727	$2,63 \cdot 10^{23}$	$1,56 \cdot 10^{-8}$
101000 24%	518	95338	$1,26 \cdot 10^{23}$	$1,99 \cdot 10^{-8}$

Es zeigt sich, dass über die Einstellung des Wassergehalts die Materialfunktionen des Gels deutlich beeinflusst werden können. So gibt es eine Mindestmenge an Wassergehalt in der Synthese, bei der die Vernetzungsreaktion optimal abläuft. Bei dieser Synthese liegt dieser Wert zwischen 17% und 19%. Bei diesen Mengen kommt es zu einer maximalen Aufquellung des Stärkekorns, so dass der dann zugegebene Vernetzer optimal reagieren kann und so eine hohe Gelstärke resultiert. Wenn dieser Wert überschritten wird, können Auflösungserscheinungen des Stärkekorns auftreten und zu viel Wasser kann die Reaktivität der Vernetzerreagenzien herabsetzen, so dass diese nicht mehr die volle Wirksamkeit mehr haben.

4.3.3. Variation der Waschvorgänge

Die Kenntnis der Anzahl der nötigen Waschvorgänge ist wichtig, da diese vor allem auch wirtschaftlich relevant sind. Deshalb wurde bei der Probe 311000 die Anzahl der Waschvorgänge zwischen 2x und 10x variiert. In Abbildung 51 ist für diese Variationsreihe Speicher- und Verlustmodul G' und G'' , sowie die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω dargestellt.

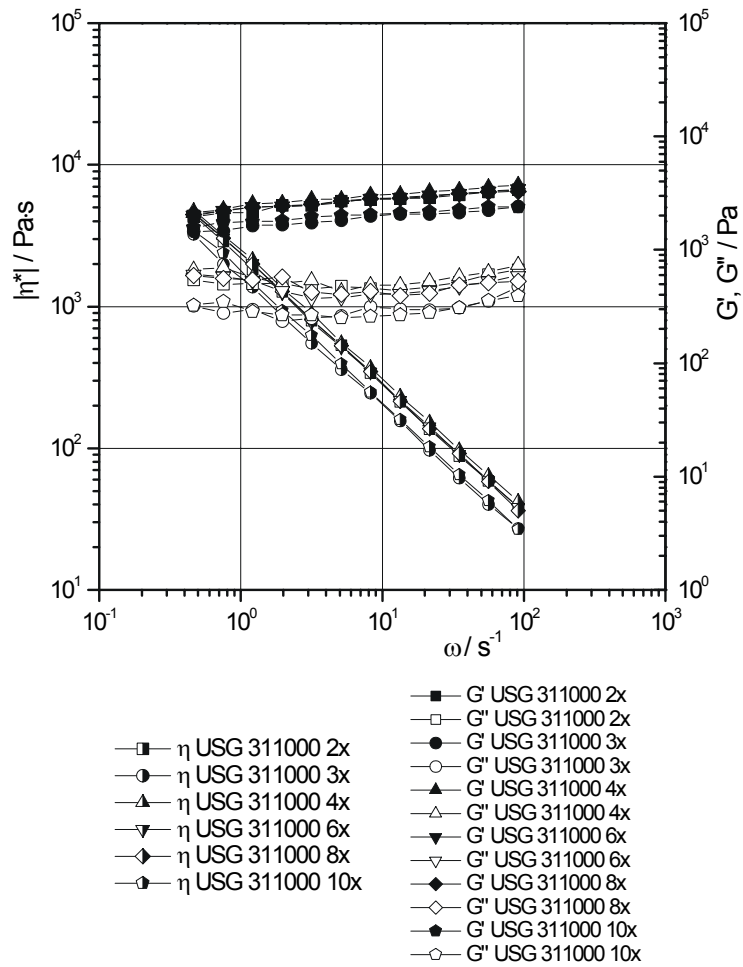


Abbildung 51.: Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Variation der Waschvorgänge

Der Verlauf des Speichermoduls G' zeigt einen für Gele typischen Verlauf mit Werten um $2\text{-}3 \cdot 10^3$ Pa und mit Werten des Verlustmoduls G'' über eine halbe Dekade darunter. Dieser Verlauf zeigt sich für alle fünf vermessenen Proben. Die unterschiedliche Anzahl der Waschvorgänge zeigt keine signifikanten Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften der Gelfestigkeit.

In Abbildung 52 ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ der Proben mit Variation der Waschvorgänge aufgetragen. Bei dem Vergleich der Verlustfaktorwerte mit den Eckparametern zeigt sich, dass hier eine gute Übereinstimmung vorhanden ist. Allerdings sind auch hier die Werte der Speicher- und Verlustmodule mit Werten um $G' = 1800$ Pa und $G'' = 300$ Pa zu hoch.

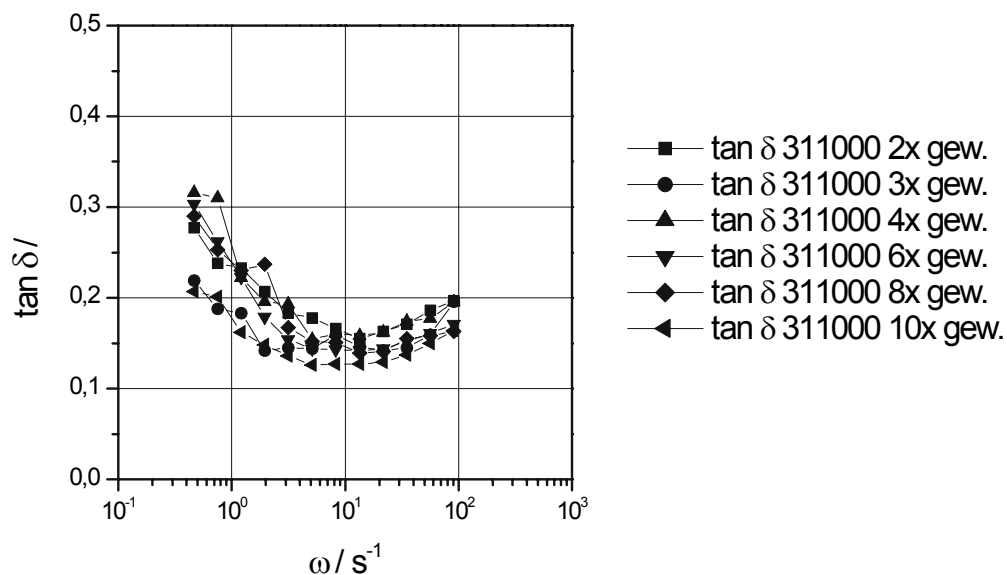


Abbildung 52.: Verlustfaktor $\tan \delta$ für die Variation des Wassergehalts bei einer KS

Für die Bestimmung der Netzwerkparameter wurde der G' -Wert bei einer Frequenz von $10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ als Grundlage verwendet. So wurde die Verhängungsmolmasse M_e , die Netzpunktdichte ν_e und der Netzpunktstand ξ berechnet werden. In Tabelle 6 sind diese aus dem Plateaumodul G'_p errechneten Netzwerkparameter aufgeführt.

Tabelle 6:

Probe mit Anzahl der Waschvorgänge	Plateaumodul G'_p [Pa]	Verhängungs- molmasse M_e [g/mol]	Netzpunktdichte v_e [m ⁻³]	Netzpunktabstand ξ [m]
311000 2x	2760	17893	$6,72 \cdot 10^{23}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$
311000 3x	1990	24817	$4,85 \cdot 10^{23}$	$1,27 \cdot 10^{-8}$
311000 4x	3050	16192	$7,43 \cdot 10^{23}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$
311000 6x	2810	17575	$6,85 \cdot 10^{23}$	$1,13 \cdot 10^{-8}$
311000 8x	2830	17451	$6,89 \cdot 10^{23}$	$1,13 \cdot 10^{-8}$
311000 10x	2040	24208	$4,97 \cdot 10^{23}$	$1,26 \cdot 10^{-8}$

Bei diesen Proben zeigt sich, dass die Anzahl der Waschvorgänge sich nur unwesentlich auf das rheologische Verhalten der Probe auswirkt. So können aus rheologischer Sicht die Waschvorgänge so kurz wie nötig gehalten werden, ohne das mit großen Veränderungen der Eigenschaften des Hydrogels gerechnet werden muss.

4.3.4. Variation des Vernetzerverhältnisses

Ein weiterer interessanter Syntheseparameter ist das Verhältnis von Dichloressigsäure (DCE, hier der Vernetzer) zu Monochloressigsäure (MCE, hier um die Carboxymethylfunktion einzuführen) und die Auswirkung der Variation desselben auf die Hydrogeleigenschaften. So wurde bei dem Probensatz 290101, 300101, 080201, 120201, 130201, 140201, 150201, 160201, 190201, 210201 und 150101 das Verhältnis zwischen DCE und MCE zwischen 100:0 und 0:100 in Zehnerschritten variiert. Es wurde jeweils eine 2%-ige Probe angesetzt. Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 53 zuerst nur die Speichermodule G' in Abhängigkeit der Frequenz ω gezeigt.

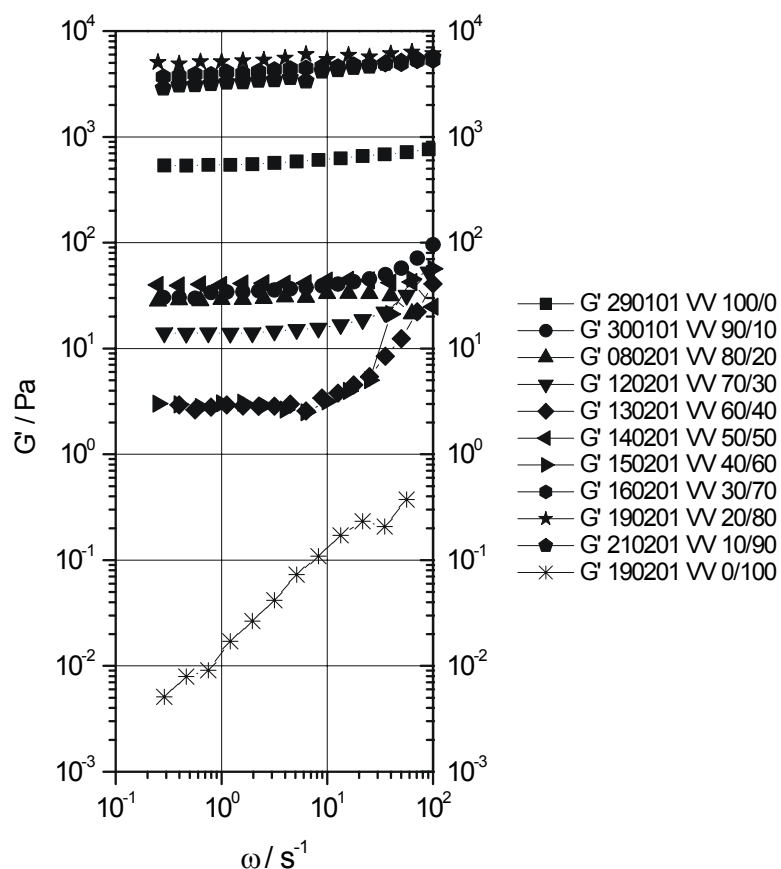


Abbildung 53.: Speichermodule G' in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Variation des Vernetzerverhältnisses

Die 100/0-Probe zeigt ein Speichermodule von $5 \cdot 10^2$ Pa und liegt höher als die zunächst folgenden Proben, welche eine Dekade unterhalb dieser liegen. Bei den Proben 90/10 und 80/20 beträgt das Speichermodule $3 \cdot 10^1$ Pa und liegt etwas höher als die Probe 70/30 mit einem Speichermodule $1 \cdot 10^1$ Pa. Die 60/40-Probe liegt fast eine Dekade unterhalb der 70/30-Probe. Dann steigen die Materialfunktionen mit der 50/50-Probe wieder an, welche wieder Speichermodulewerte um $4 \cdot 10^1$ Pa zeigt. Die 40/60-Probe zeigt ein ähnliches Verhalten wie die 60/40-Probe. Mit den drei Proben 30/70, 20/80 und 10/90 ist dann ein Maximum in der Gelstabilität erreicht, mit Werten des Speichermoduls zwischen 4 und $5 \cdot 10^3$ Pa. Bei diesen Proben liegt ein auch optisch festes Gel vor, und

die Proben zeigen keine signifikanten Unterschiede in ihren Materialfunktionen. Die Materialfunktionen der 0/100-Probe fallen dann erwartungsgemäß gegenüber allen anderen deutlich ab mit Speichermodulwerten von 4 und mehr Dekaden unterhalb der festesten Gele. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Frequenz für diese Probe, so dass die Definition für ein Gel nicht mehr erfüllt ist.

In Abbildung 54 ist neben dem Speichermodul G' der Verlustmodul G'' und die komplexe Schwingungsviskosität in Abhängigkeit der Frequenz ω aufgetragen. In diesen Abbildungen bestätigt sich der oben besprochene Verlauf der Materialfunktionen dieser Variationsreihe.

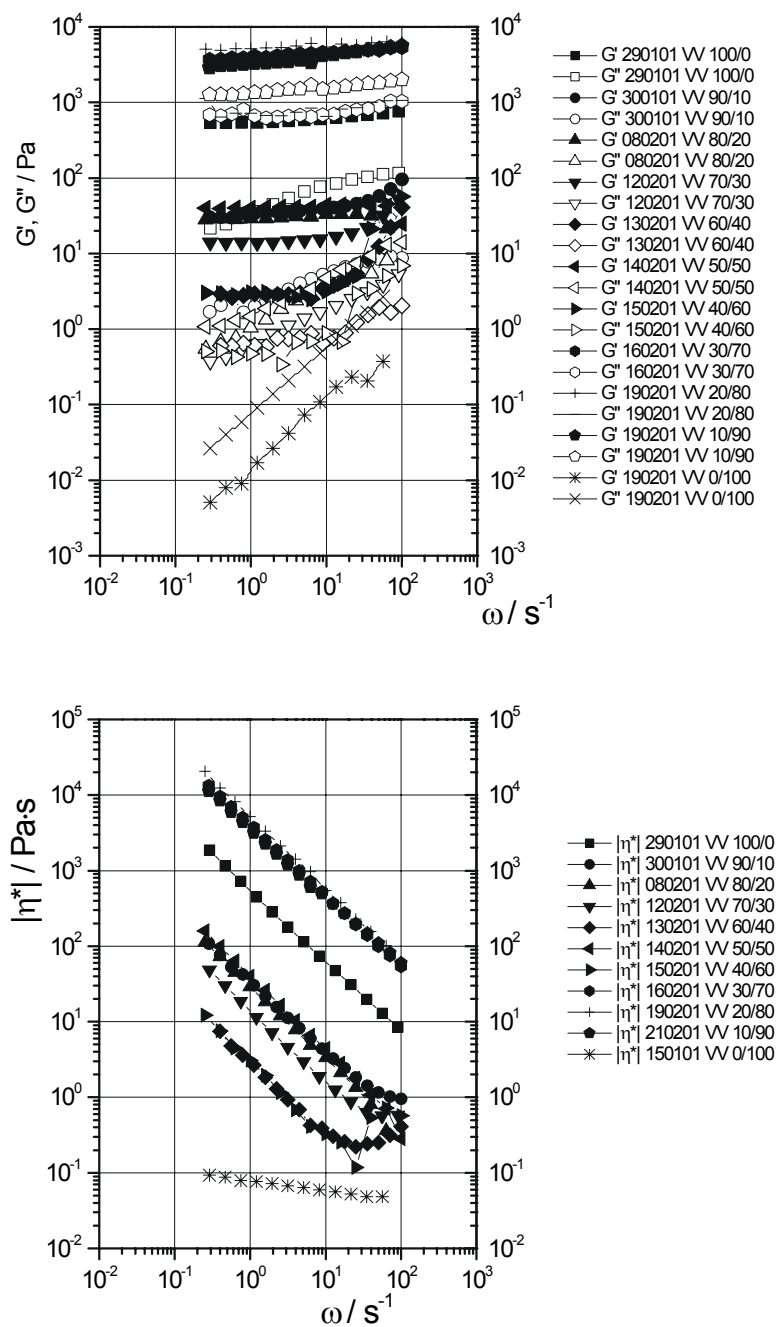


Abbildung 54.: Speichermodule G' und Verlustmodul G'' und die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω für die Variation des Vernetzerverhältnisses

Als Grundlage für die Bestimmung der Netzwerkparameter wurde der G' -Wert bei einer Frequenz von $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ verwendet. Aus diesen Daten wurde die Verhängungsmolmasse M_e , die Netzpunktdichte v_e und der Netzpunktabstand ξ errechnen werden. In Tabelle 7 sind die aus dem Plateaumodul G'_p errechneten Netzwerkparameter aufgelistet.

Tabelle 7:

Probe mit Vernetzer-verhältnis	Plateaumodul G'_p [Pa]	Verhängungs-molmasse M_e [g/mol]	Netzpunktdichte v_e [m^{-3}]	Netzpunktabstand ξ [m]
290101 100/0	605	81628	$1,47\cdot 10^{23}$	$1,89\cdot 10^{-8}$
300119 90/10	39,1	1263048	$9,53\cdot 10^{21}$	$4,71\cdot 10^{-8}$
080201 80/20	33,1	1491999	$8,06\cdot 10^{21}$	$4,98\cdot 10^{-8}$
120201 70/30	15,5	3186139	$3,77\cdot 10^{21}$	$6,42\cdot 10^{-8}$
130201 60/40	3,41	14482452	$8,31\cdot 10^{20}$	$1,06\cdot 10^{-7}$
140201 50/50	43,8	1127515	$1,06\cdot 10^{22}$	$4,54\cdot 10^{-8}$
150201 40/60	3,16	15628215	$7,70\cdot 10^{20}$	$1,09\cdot 10^{-7}$
160201 30/70	4590	10759	$1,11\cdot 10^{24}$	$9,63\cdot 10^{-9}$
190201 20/80	5410	9128	$1,31\cdot 10^{24}$	$9,11\cdot 10^{-9}$
210201 10/90	4170	11843	$1,01\cdot 10^{24}$	$9,94\cdot 10^{-9}$
150101 0/100	0,109	453074862	$2,65\cdot 10^{19}$	$3,35\cdot 10^{-7}$

Es lässt sich feststellen, dass die Variation des Verhältnisses von Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure einen großen Einfluss auf die resultierenden Materialeigenschaften der Carboxymethylstärke-Stärkegele hat.

4.3.5. Variation der Beimischungen von Konservierungsmitteln

Den herkömmlichen Ultraschallgelen werden verschiedene Stoffe beigemischt um einerseits die Haltbarkeit zu erhöhen und andererseits um gewisse sensorische Eigenschaften herzustellen. So wurde der Rezeptur NRF 13.2 Isopropylalkohol als Konservierungsmittel und 1,2-Propandiol als Dickemittel hinzugesetzt, während für die Rezeptur Kawason Glycerin als Dickemittel und Euxyl K 400 als Konservierungsmittel benutzte wurde. In dieser Versuchsreihe wurde der grundsätzliche Einfluss dieser Zugaben an einer Probe untersucht. Von der Probe 311000 wurde ein Satz Proben in den Konzentrationen 1%, 1,125% und 1,25% hergestellt und dann mit Konservierungsmitteln (4-Hydroxy-benzoesäure-propylester 0,05% und 4-Hydroxy-benzoesäure-methylester 0,10%) und einem Dichtemitteln (Propylenglykol 5%) versetzt. In Abbildung 55 ist neben dem Speichermodul G' der Verlustmodul G'' und die komplexe Schwingungviskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Frequenz ω für den Einfluss der Beimischungen von Konservierungsmitteln aufgetragen.

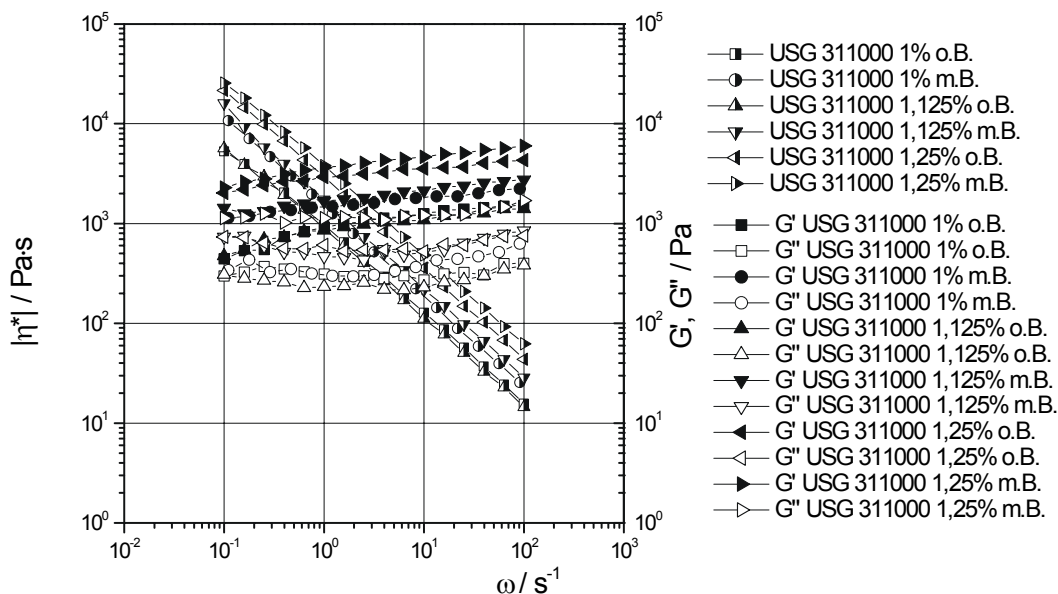


Abbildung 55.: Speichermodule G' und Verlustmodul G'' und die komplexe Schwingungviskosität $|\eta^*|$ für den Einfluss von Konservierungsmitteln

Es zeigt sich bei diesen Proben nur ein kleiner Unterschied zwischen den Proben mit und ohne Beimischungen von Konservierungsmitteln. Für die Proben der Konzentrationen 1% und 1,125% ohne Beimischung ist kein Unterschied in den Materialfunktionen ersichtlich. Die Speichermodule für beide Proben liegen zwischen $3 \cdot 10^2$ Pa und $1 \cdot 10^3$ Pa. Die Module der beiden Konzentrationen mit Beimischungen von Konservierungsmitteln liegen bis zu einer halben Dekade über den Werten der Proben ohne Beimischungen von Konservierungsmitteln, unterscheiden sich aber auch untereinander nicht signifikant.

Die Probe der Konzentration 1,25% liegt mit ihren Materialfunktionen deutlich oberhalb der anderen beiden Konzentrationen, mit Werten für die Speichermodule zwischen $2 \cdot 10^3$ und $4 \cdot 10^3$ Pa. Die 1,25%-Probe mit Beimischungen von Konservierungsmitteln zeigt wieder leicht erhöhte Materialfunktionen gegenüber den Proben ohne Beimischungen von Konservierungsmitteln.

Abschließend läßt sich sagen, dass die Beimischungen von Konservierungsmitteln einen Einfluss auf die Gelfestigkeit haben, allerdings hat die Konzentrationserhöhung eine deutlich größere Auswirkung auf die Gelstärke.

Als Grundlage für die Bestimmung der Netzwerkparameter wurde der G' -Wert bei einer Frequenz von $10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ verwendet. Aus diesen Werten wurde die Verhängungsmolmasse M_e , die Netzpunktdichte ν_e und der Netzpunktabstand ξ errechnet. In Tabelle 8 sind die aus diesem Plateaumodul G'_p errechneten Netzwerkparameter aufgelistet.

Tabelle 8

Probe mit/ohne Beimischungen von Konservierungsmitteln	Plateaumodul G'_p [Pa]	Verhängungs- molmasse M_e [g/mol]	Netzpunktdichte v_e [m ⁻³]	Netzpunkt- abstand ξ [m]
311000 1% o.B.	1250	39508	$3,04 \cdot 10^{23}$	$1,48 \cdot 10^{-8}$
311000 1% m.B.	1800	27436	$4,38 \cdot 10^{23}$	$1,31 \cdot 10^{-8}$
311000 1,125% o.B.	1090	45307	$2,65 \cdot 10^{23}$	$1,55 \cdot 10^{-8}$
311000 1,125% m.B.	2140	23077	$5,21 \cdot 10^{23}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$
311000 1,25% o.B.	3550	13911	$8,65 \cdot 10^{23}$	$1,05 \cdot 10^{-8}$
311000 1,25% m.B.	4660	10598	$1,13 \cdot 10^{24}$	$9,58 \cdot 10^{-9}$

Es lässt sich feststellen, dass die Beimischung von Konservierungsmitteln und Dichtemitteln in den Konzentrationen, die hier beigemischt wurden, vom rheologischen Standpunkt keine signifikanten Auswirkungen haben. So können die Beimischungen von Konservierungsmitteln ohne Probleme hinzugegeben werden. Sollten allerdings Beimischungen von Konservierungsmitteln in signifikant größeren Mengen nötig sein, müssten weitere rheologische Untersuchungen gemacht werden, um eventuell auftretende negative Einflüsse auf die Geleigenschaften abzuklären. Diese Proben wurden auch an den Verein Technologie in Medizin und Gesundheitswesen e.V. (TIMUG e.V.) geschickt, um sie auf ihre Tauglichkeit als Ultraschallgel hin zu prüfen. Im folgenden werden Auszüge aus dem Prüfbericht präsentiert.

4.3.6.Prüfbericht der TIMUG e.V. zu den Variationen der Beimischungen von Konservierungsmitteln

In diesem Prüfbericht wurden verschiedene Parameter vermessen und ausgewertet. Zuerst wurden die akustischen Parameter wie Schallgeschwindigkeit, Dichte und Dämpfung vermessen. Als weiterer Punkt erfolgt die Beurteilung der akustischen Ankopplungseigenschaften der Gelproben anhand einer Versuchsreihe mit einem Ultraschallbildgerät an Gewebephantomen.

4.3.6.1.Messung der akustischen Parameter

4.3.6.1.1.Messaufbau und Durchführung der Messung

Es wurden zwei verschiedene Messaufbauten zur Bestimmung der akustischen Parameter verwendet, siehe Abbildung 56, um systematischen Fehler zu minimieren. Bei Aufbau 1 wurde ein so genanntes Kugeltarget in einem festen Abstand von einem Breitband-Ultraschallwandler angeordnet. Die komplette Messanordnung wurde dann in der zu messenden Gelprobe versenkt. Vor und nach jeder Messung an den verschiedenen Gelproben wurde die Anordnung in Wasser gemessen, um Justierungsfehler oder Fehler durch Bewegung der Anordnung auszuschließen. In Aufbau 2 wurde das Target auf dem Gefäßboden angeordnet. Das Gefäß wurde dann unter den fest gehaltenen Schallwandler auf einen X-Y-Verschietisch gestellt. Durch die X-Y-Verschiebung wurde das Signal des Ultraschalls optimal eingestellt. Zur Bestimmung der Dichte wurde eine Mikrowaage eingesetzt.

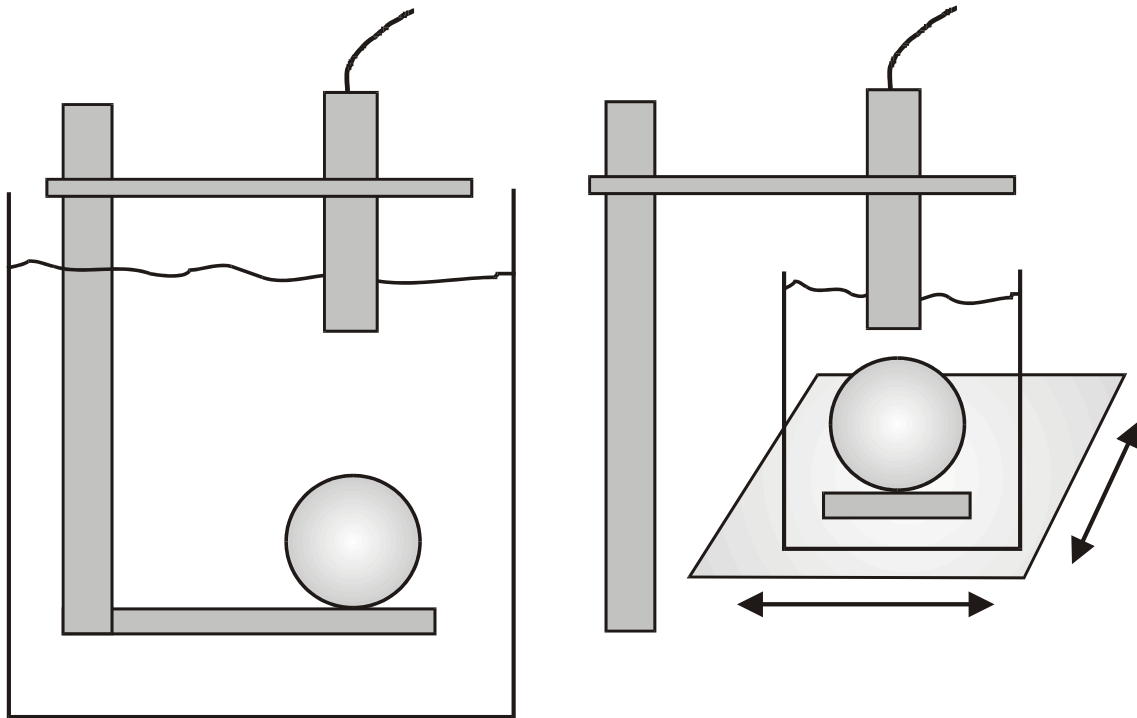


Abbildung 56.: Messaufbauten 1 und 2

Diese Messungen wurden an den sechs Gelproben sowie an dest. Wasser und einem herkömmlichen Vergleichsgel durchgeführt. Bei dem Füllen des Testgefäßes entstand bei einigen Gelen eine erhebliche Anzahl von Luftblasen, die soweit möglich mit einer Spritze entfernt wurden. Zur Bestimmung der Dämpfung wurden Frequenzkomponenten zwischen 5 und 15 MHz ausgewertet. Die Temperatur bei den Messungen betrug 24 °C.

4.3.6.1.2. Ergebnisse der Ermittlung der akustischen Parameter

Die Ergebnisse der Ermittlung der akustischen Parameter sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9:

Gelprobe	Schallgeschwindigkeit $\pm$ Unsicherheit [% Unterschied zu Wasser]	Dichte [kg/m³]	Dämpfung [dB/MHz/cm] Aufbau 1	Dämpfung [dB/MHz/cm] Aufbau 2
Gel 1% ohne K.	$-0,273 \pm 0,029$	1000,7	-0,01	-0,01
Gel 1,125% ohne K.	$-0,315 \pm 0,045$	1000,3	-0,01	-0,01
Gel 1,25% ohne K.	$-0,284 \pm 0,035$	1000,4	-0,01	-0,01
Gel 1% mit K.	$-2,107 \pm 0,023$	-	-0,04	-0,08
Gel 1,125% mit K.	$-2,138 \pm 0,044$	-	-0,2	-
Gel 1,25% mit K.	$-2,036 \pm 0,041$	-	-0,4	-
Vergleichsgel	$-1,640 \pm 0,010$	-	0	-
Wasser	0	997,3	0	0

Die feste Konsistenz einiger Gelproben hat die Messung z.T. erheblich erschwert, da sich durch Umfüllen Blasen und Lufteinschlüsse gebildet hatten. Zwar wurden diese Lufteinschlüsse soweit wie möglich entfernt, aber durch Kleinstblasen kommt es zu Abschwächungs- und Streueffekten, die zum einen die Ungenauigkeit der Laufzeitmessungen erhöhen, und eine objektive Bestimmung der Dämpfung des Materials nicht zulassen. So wurden die Unsicherheiten in der Bestimmung der akustischen Parameter erhöht, und bei einigen Gelproben konnten aus diesem Grund nicht alle Parameter bestimmt werden.

Alle Gele haben Schallgeschwindigkeiten, die sehr nahe an der von Wasser liegen. Dabei ist im Rahmen der Fehlergrenzen die auf den Proben angegebene Prozentzahl ohne Einfluss auf die Schallgeschwindigkeit des entsprechenden Gels. Zwischen der Gruppen von Gelen mit und ohne Konservierungsmittel lassen sich systematische Unterschiede der Schallgeschwindigkeit feststellen.

In allen Proben verblieben Kleinstblasen, sodass die Unsicherheit bei den Messungen der Proben ohne Konservierungsmittel $\pm 2\%$ für die Dämpfung und $\pm 0,7\%$ für die Dichte betragen. Die Dämpfungswerte sind ein Mittelwert aus einer Messreihe jeder Probe. Sie setzten sich dadurch aus dem Materialwert der Probe und dem mittleren Einfluss der in der Probe verbliebenen Blasen zusammen. Für die Proben ohne Konservierungsmittel lässt sich im Rahmen der Messgenauigkeit kein Einfluss der Prozentzahlen auf die Dämpfung nachweisen. Auch der Unterschied im Verhältnis zu Wasser verschwindet innerhalb der Fehlergrenzen.

Die Dichtewerte liegen leicht oberhalb denen des Wassers. Allerdings sind die Abweichungen so gering, dass die akustische Kopplung ohne nennenswerte Verluste (im Vergleich zur Ankopplung an Wasser) gewährleistet ist. Die akustischen Parameter lassen also auf eine gute Eignung als Ankopplungsmedium für Ultraschall schließen. Bei den Proben mit Konservierungsmitteln und Konzentrationen oberhalb von 1,125% überwiegt der Einfluss der Luftblasen bei der Messung der Dämpfungswerte, so dass hier keine Fehlergrenze angegeben werden kann.

Anzumerken ist, dass generell die luftblasenbedingte Abschwächung des Schalls im Medium nicht (linear) frequenzabhängig ist. Bei geringeren (bzw. höheren) Frequenzen wird sich der Dämpfungswert (in dB) in einer bestimmten Entfernung also nicht linear mit der Frequenz (in MHz) verkleinern (bzw. vergrößern). Dies gilt für den gesamten Frequenzbereich von 5 bis 15 MHz und darüber hinaus.

4.3.6.2. Beurteilung der Breitband-Bilder

Die Messungen wurden mit einer Siemens Sonoline Sienna 6 MHz-Linear-Array Ultraschallsonde anhand eines Gewebephantoms (ATS Mehrzweckultraschallphantom Modelnr. 539) unter Ankopplung mit den verschiedenen Ultraschallkontaktgelen durchgeführt. Es wurden verschiedene Bereiche des Gewebephantoms betrachtet. Für alle Gelproben wurden je 4 Ultraschallbilder für verschiedene Tests aufgenommen. Die Tests sind im folgenden näher erläutert.

Test	Kriterium
Gelvorlaufstrecke vor Phantom-Oberfläche	Innenstruktur innerhalb der Vorlaufstrecke; Streuer am Phantomkörper
Kontaktankopplung Zysten (echoarm) (verschiedener Größen)	Kontrast der Zysten zu umgebendem Streuergewebe
Kontaktankopplung stark reflektierender Fäden in 5-7 cm Tiefe	Axiale und laterale Auflösung
Kontaktankopplung stark reflektierender Fäden unter der Oberfläche	Ausdehnung des Fadenechos

Bei Wasser ist keine Innenstruktur der Vorlaufstrecke sichtbar. Es ergeben sich die besten Darstellungen. Das herkömmliche Vergleichsgel zeigt etwa gleiche Anteile von Streueffekten wie die Gele ohne Konservierungsmittel, während die Gele mit Konservierungsmitteln eine deutlich stärkere Innenstruktur zeigen. Dies deutet auf größere und eine höhere Anzahl an Luftblasen hin. Bei dem Gel 1,25% mit Konservierungsmitteln sind sogar Abschattungseffekte zu erkennen und die Grenzfläche Gel/Phantom hebt sich deutlich weniger ab als das bei den anderen Gelen der Fall ist.

In den Bildern mit direkter Ankoppelung sind nur kleine Unterschiede zu erkennen, da eine minimale Vorlaufstrecke zur Ankopplung auch weniger Lufteinschlüsse enthält. Nicht nur die stark echoarmen Zonen und die im Phantommaterial vorhandenen

Streukörper werden mit allen Gelen gut dargestellt. Wie aus der Bestimmung der akustischen Parameter zu erwarten war, zeigen alle Gele gute Ankopplungseigenschaften hinsichtlich der Materialübergänge Wandleroberfläche/Gel/Gewebe.

Die Unterschiede in der Konsistenz bewirken vor allem Unterschiede in der Handhabbarkeit der Gele. Beim Aufsetzen (Eindrücken des Schallkopfes in das Gel) bewirkt die feste Konsistenz der Gele mit Konservierungsmitteln, dass das Gel nur unvollständig am Schallkopf haftet. Dieser Effekt ist besonders bei Bewegung der Schallsonde auf der Oberfläche (Verschieben, Kippen und Drehen) zu beobachten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Prüfung akustischer Parameter die Schallgeschwindigkeit der Gelproben geringfügig niedriger als in Wasser war. Sie war ohne Verwendung von Konservierungsmitteln um 0,3% niedriger und mit Konservierungsmitteln um 2% niedriger. Dies entspricht z.B. bei einer Schallgeschwindigkeit für Wasser von $c_L = 1480 \text{ m/s}$ bei $T = 20 \text{ °C}$ von $1275,5 \text{ m/s}$ (-0,3%) oder 1450 m/s (-2%). Die Dichtewerte lagen (soweit sie messbar waren) geringfügig über der von Wasser. Hieraus ergeben sich rechnerisch Werte für die Schallkennimpedanz der Gele von $Z_L = 10^{-6} \text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$. Diese Werte unterscheiden sich nur in der dritten Dezimalen, d.h. äußerst geringfügig von Wasser. Schalldämpfung (soweit messbar) unterschied sich nicht messbar von den Werten für Wasser.

Die akustischen Größen zeigen, dass die Gelproben für Ultraschallapplikationen im Frequenzbereich von 5-15 MHz eine Ankopplung ohne nennenswerte Verluste, im Vergleich zu Wasser gewährleisten. Die Eigenschaften der Gelproben entsprechen insoweit denen der Vergleichsprodukte.

Beim praktischen Einsatz, wie der Ankopplung eines Ultraschallapplikators (Schallkopf) an ein Gewebephantom, ergaben sich Hinweise auf eine mögliche Beeinträchtigung als Folge der festen Konsistenz und der Neigung zu Lufteinschlüssen. Die feste Konsistenz der Gelproben mit Konservierungsmitteln konnte die Ankopplung

im Randbereich der Schallköpfe beeinträchtigen. Im Falle der Ankopplung durch dickere Schichten des Gels konnten Lufteinschlüsse die Bildwiedergabe ungünstig beeinflussen. Bei Kontaktkopplung durch einen dünnen Gelfilm zeigten dagegen alle Gelproben gute Ankopplungseigenschaften, beeinflussten die Bildgüte im Vergleich zu Wasser nicht merklich und entsprachen den herkömmlichen Vergleichsgelen.

4.3.7. Variation des Vernetzers; Vernetzung mit 1,3-Dichlorpropanol

Wie unter 3.1.2. beschrieben, gibt es viele Möglichkeiten zur Vernetzung der Kartoffelstärke. Es wurden zu Vergleichszwecken Synthesen mit anderen möglichen Vernetzern durchgeführt. Eine weitere Alternative ist die Verwendung von 1,3-Dichlorpropanol als Vernetzer. Um direkte Vergleiche zwischen den Vernetzerqualitäten zu bekommen, wurde diese Synthese auch mit Dichloressigsäure durchgeführt (siehe 3.1.3).

4.3.7.1. Variation des Vernetzers; Probe DP 1

In Abbildung 57 sind der Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ gegen die Frequenz ω für die Probe DP1 dargestellt.

Für die mit 1,3-Dichlorpropanol vernetzte Probe DP1 wurde eine Konzentrationsreihe hergestellt, um denjenigen Konzentrationsbereich zu finden, in dem die Materialfunktionen gut mit denen der Eckparameter übereinstimmen. Das 1 Gew.-%-ige Gel der DP1 Probe liegt mit Werten des Speichermoduls G' um 50 Pa deutlich unterhalb der geforderten Gelstärke von 800 Pa. Zum Gel mit der Konzentration von 1,5 Gew.-% erfolgt ein großer Sprung in den Materialfunktionen. Die Werte von G' liegen hier um 700 Pa etwas unterhalb der geforderten Werte, jedoch nicht signifikant kleiner. Der beobachtete große Sprung zwischen 1 Gew.-% und 1,5 Gew.-% findet im Übergang zur 2 Gew.-%-igen Gelprobe nicht mehr statt. Hier steigen die Materialfunktionen nicht mehr über eine Dekade an. Der nächste Sprung von der 2 Gew.-%-igen Probe zur Konzentration von 2,5 Gew.-% ist nochmals kleiner. Der gleiche Verlauf findet sich bei dem Verlustmodul G'' und bei der Schwingungsviskosität wieder. Auch hier ist ein großer Sprung zwischen 1 und 1,5 Gew.-%, dann flachen die Sprünge ab.

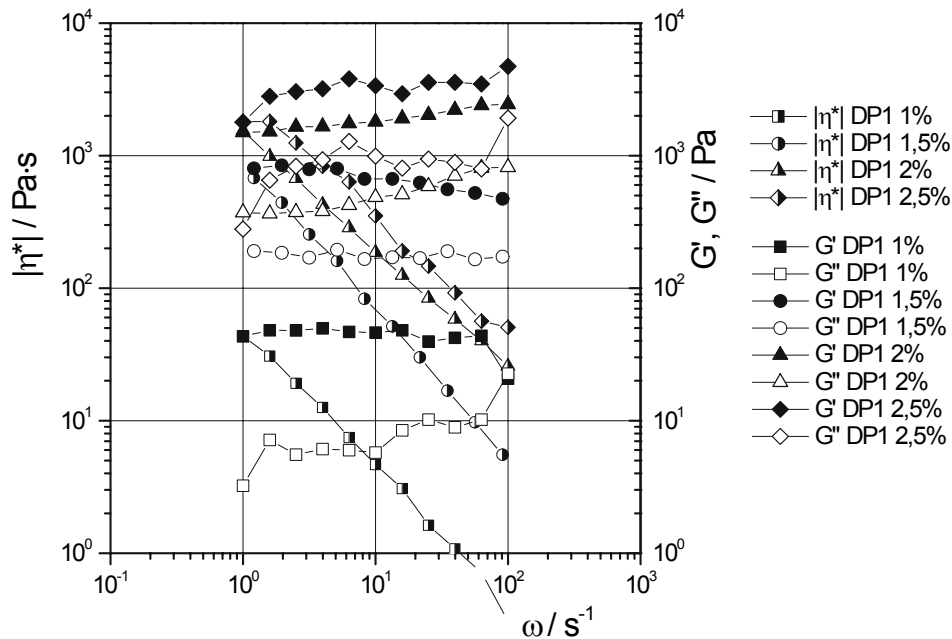


Abbildung 57.: Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ gegen die Frequenz ω für eine Konzentrationsreihe der Probe DP1

Bei dieser Syntheseriehe zeigt sich, dass beim Verlustfaktor $\tan \delta$ (siehe Abb. 58) die Werte für die höheren Konzentrationen ab 1,5 Gew.-%, welche auf der eine Seite eine ausreichende Gelstabilität besitzen, in diesen Werten oberhalb des bestimmten Eckparameters von $\tan \delta = 0,04$ bis 0,2 liegen. Es zeigt sich, dass hier der Verlustmodul G'' im Verhältnis zum Speichermodul G' zu hoch ist. Die 1 Gew.-% Gelprobe zeigt hier zwar den geforderten Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$, hat aber keine ausreichende Gelstabilität, wie schon vorher besprochen.

In Abbildung 58 ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Frequenz ω für die Probe DP1 dargestellt.

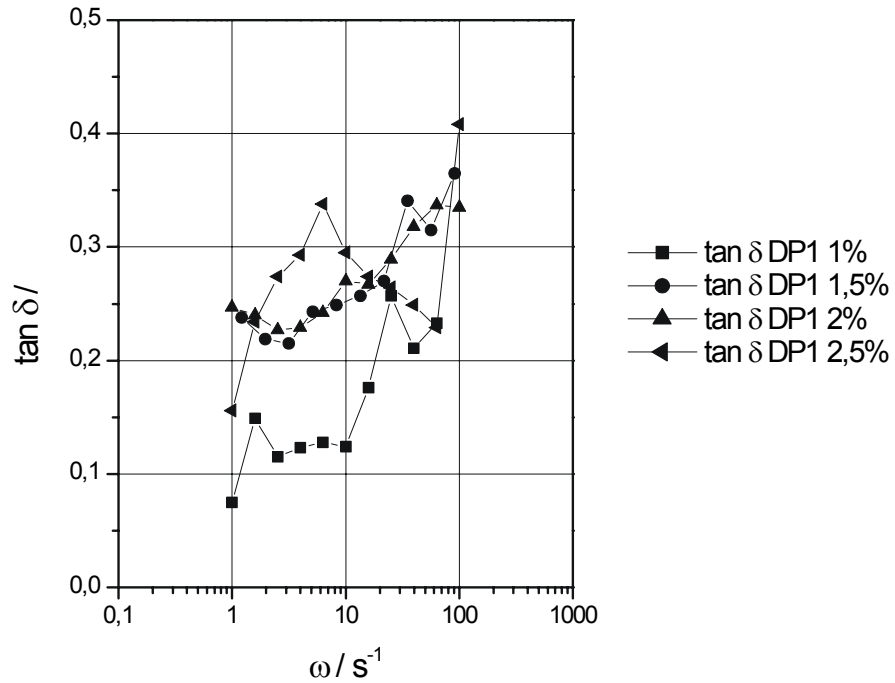


Abbildung 58.: Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Frequenz ω für die Probe DP1

4.3.7.2. Variation des Vernetzers; Probe DP 6

In Abbildung 59 sind der Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungviskosität $|\eta^*|$ gegen die Frequenz ω für eine Konzentrationsreihe der Probe DP6 dargestellt.

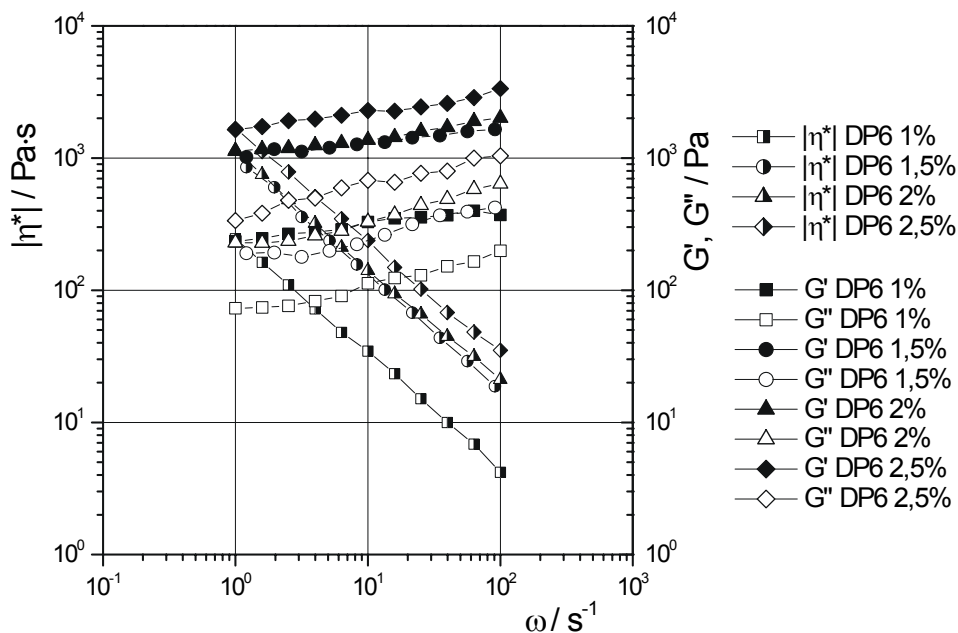


Abbildung 59.: Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungviskosität $|\eta^*|$ für eine Konzentrationsreihe der Probe DP6

Im Vergleich zu der Probe DP1 liegt die 1 Gew.-%-ige Lösung mit Werten um $G' = 400$ Pa schon deutlich höher und nur knapp unterhalb der Werte der herkömmlichen Ultraschallgele. Wie bei der DP1 Probe ist ein großer Sprung von der 1 Gew.-%-igen Probe hin zum 1,5 Gew.-%-igen Gel. Hier steigen der Speichermodul G' um fast eine Dekade an. Danach sind die Sprünge wieder deutlich kleiner. Zum 2 Gew.-%-igen Gel ist fast kein Unterschied in den Materialeigenschaften zu erkennen und auch der letzte Sprung zum 2,5 Gew.-%-igen Gel ist nicht so ausgeprägt wie der erste Sprung.

In Abbildung 60 ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Frequenz ω für die Probe DP6 dargestellt.

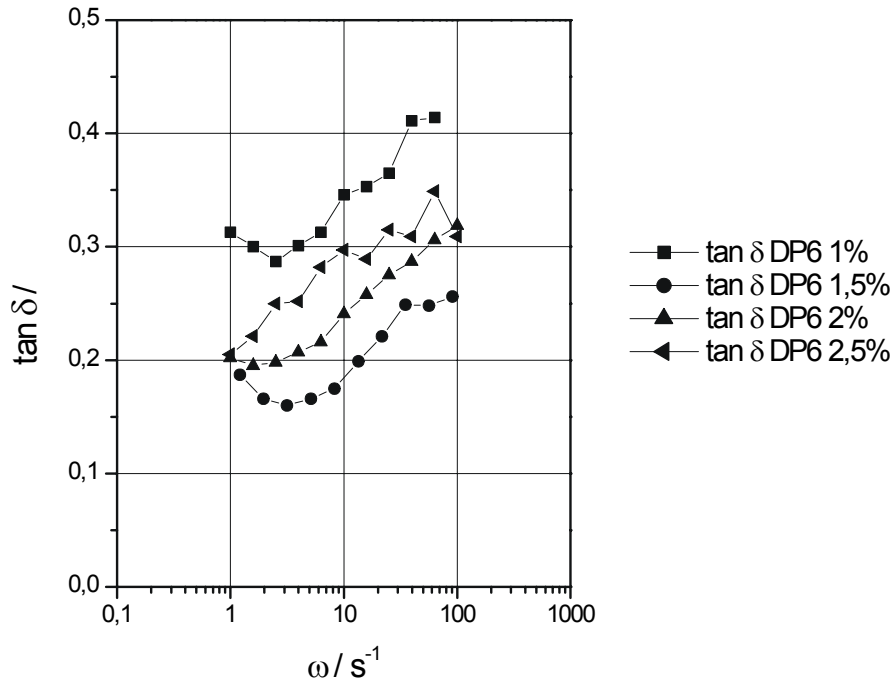


Abbildung 60.: Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Frequenz ω für die Probe DP6

Auch bei diesen Proben zeigt sich, dass die Verlustfaktoren oberhalb der festgelegten Grenze von $\tan \delta = 0,2$ liegen. Bei der 1 %-igen Probe liegen die Verlustfaktorwerte am höchsten. Hier ist der Verlustmodul G'' im Verhältnis zum Speichermodul G' deutlich erhöht, d.h. die viskosen Eigenschaften spielen in dieser Probe eine stärkere Rolle. Die höher konzentrierten Gelproben der DP6-Reihe liegen zwar wieder bei kleineren Verlustfaktoren $\tan \delta$, sind aber auch oberhalb der von den herkömmlichen Gelen abgeleiteten Eckwerten. Die 1,5 %-ige Gelprobe hat noch den kleinsten Anteil an viskosen Eigenschaften. Dieser Einfluss steigt dann aber über die 2 Gew.-%-ige Gelprobe bis hin zur 2,5 Gew.-%-igen Probe. Es kann festgestellt werden, dass auch mit anderen Vernetzermolekülen brauchbare Gele hergestellt werden können. Allerdings zeigt sich bei diesen mit 1,3-Dichlorpropanol hergestellten Gelen ein erhöhter viskoser Anteil in Form eines im Verhältnis zum Speichermodul G' erhöhten Verlustmoduls G'' ,

was man am Verlauf und Lage des Verlustfaktors $\tan \delta$ sehen kann.

4.3.7.3. Variation des Vernetzers; Probe DC 14

Um einen direkten Vergleich des Einflusses der Vernetzermoleküle auf die Geleigenschaften herstellen zu können, wurde der Syntheseweg des 1,3-Dichlorpropanols auch mit Dichloressigsäure durchgeführt. In Abbildung 61 sind der Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ gegen die Frequenz ω für eine Konzentrationsreihe der Probe DC14 dargestellt.

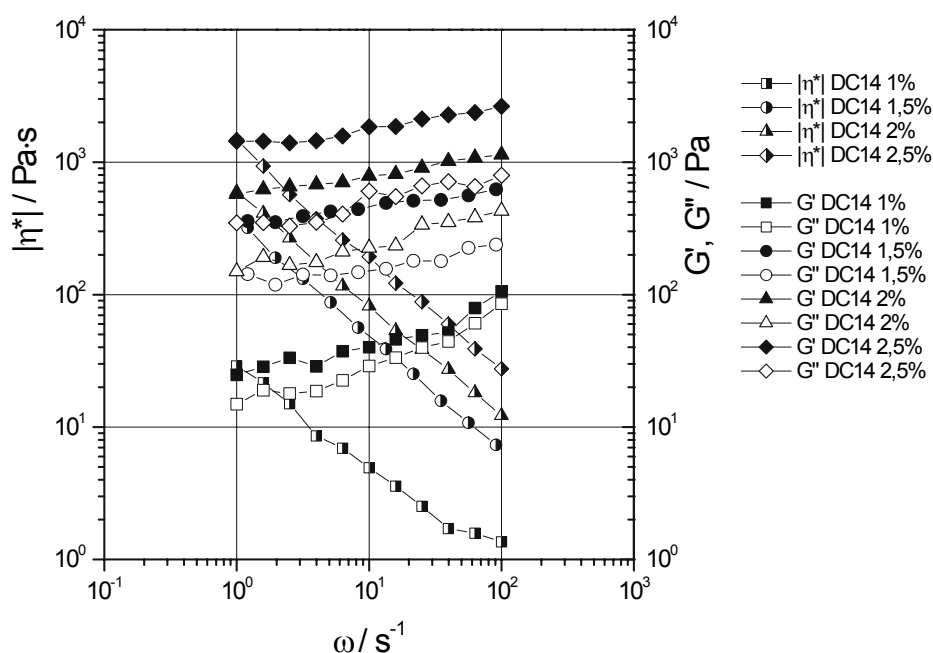


Abbildung 61.: Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ für eine Konzentrationsreihe der Probe DC14

Auch bei dieser Vernetzervariation wurde die gleiche Konzentrationsreihe wie bei den beiden DP-Proben hergestellt. Die Gelprobe DC14 zeigt ein ähnliches Verhalten wie die DP-Proben. Die 1 Gew.-%-ige Gelprobe liegt mit Speichermodulwerten um $G' = 50 \text{ Pa}$ über eine Dekade unterhalb der Vergleichswerte der herkömmlichen Gele. Hier ist die

Lage der Materialfunktionen ähnlich der Probe DP1. Auch hier ist der Sprung zwischen der 1 %-igen Probe und der 1,5 %-igen Gelprobe am stärksten. Der Speichermodul G' des 1,5 Gew.-%igen Gels liegt mit 500 Pa knapp unterhalb der geforderten Eckparameter, während die 2 Gew.-%ige Gelprobe etwas oberhalb liegt. So läge die ideale Konzentration im Bereich zwischen diesen Werten. Der Sprung zur 2 %-igen bzw. zur 2,5 Gew.-%igen Gelprobe ist wiederum nicht so groß wie der erste Sprung.

In Abbildung 62 ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Frequenz ω für die Probe DC14 dargestellt.

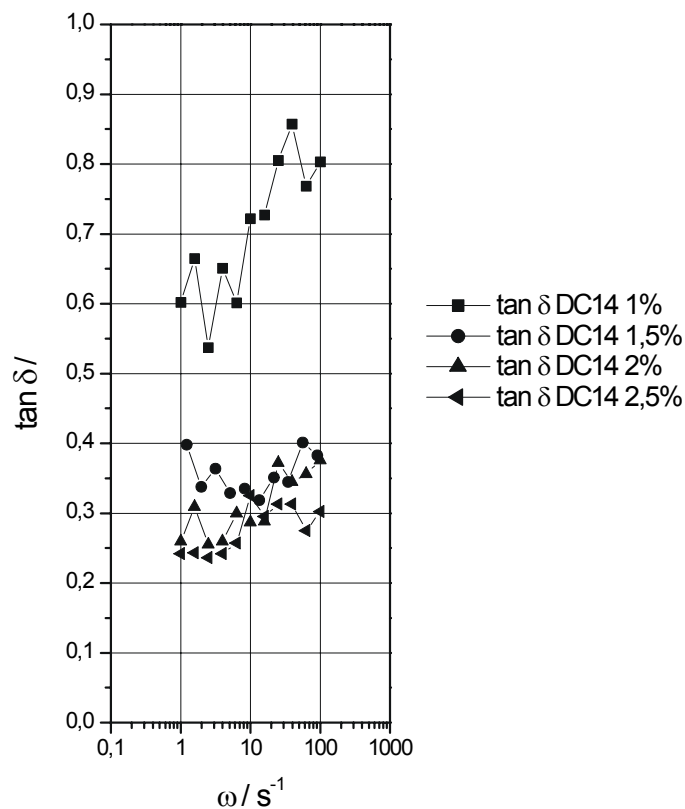


Abbildung 62.: Verlustfaktor $\tan \delta$ gegen die Frequenz ω für die Probe DC14

Bei Betrachtung der Verlustfaktorwerte für die Probe DC14 zeigt sich, dass die 1 Gew.-%ige Gelprobe, wie bei der DP-Reihe, höher als die anderen liegt. Hier befindet sie sich allerdings sehr deutlich oberhalb mit Werten von $\tan \delta$ zwischen 0,6 und 0,85. Hier

nähert sich das Verhältnis von Verlust- zu Speichermodul immer mehr dem Wert 1, d.h. die viskosen Eigenschaften nehmen stark zu. Die Verlustfaktorwerte der anderen drei Proben liegen wie bei der DP-Probenreihe um 0,3 bis 0,4. Auch bei der DC-Probe sind die viskosen Anteile in der Gelprobe höher als in den Eckwerten gefordert.

Für die Proben DP1, DP6 und DC14 wurden die Netzwerkparameter aus den Schwingungsmessung bestimmt. Als Grundlage für die Bestimmung wurde der G' -Wert bei einer Frequenz von $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ verwendet. Es kann die Verhängungsmolmasse M_e , die Netzpunktdichte v_e und der Netzpunktabstand ξ errechnen werden. In Tabelle 10 sind die aus dem Plateaumodul G'_p errechneten Netzwerkparameter aufgelistet.

Tabelle 10:

Probe mit Konzentrationen	Plateaumodul G'_p [Pa]	Verhängungs- molmasse M_e [g/mol]	Netzpunktdichte v_e [m^{-3}]	Netzpunkt- abstand ξ [m]
DP1 1,00%	46,3	533317	$1,13 \cdot 10^{22}$	$4,46 \cdot 10^{-8}$
DP1 1,50%	1120	33070	$2,73 \cdot 10^{23}$	$1,54 \cdot 10^{-8}$
DP1 2%	1800	27436	$4,39 \cdot 10^{23}$	$1,32 \cdot 10^{-8}$
DP1 2,50%	3370	18318	$8,22 \cdot 10^{23}$	$1,07 \cdot 10^{-8}$
DP6 1%	328	75282	$7,99 \cdot 10^{22}$	$2,32 \cdot 10^{-8}$
DP6 1,50%	1270	29164	$3,10 \cdot 10^{23}$	$1,48 \cdot 10^{-8}$
DP6 2%	1370	36048	$3,34 \cdot 10^{23}$	$1,44 \cdot 10^{-8}$
DP6 2,50%	2290	26957	$5,58 \cdot 10^{23}$	$1,21 \cdot 10^{-8}$
DC14 1,00%	40,1	1539438	$9,78 \cdot 10^{21}$	$4,68 \cdot 10^{-8}$
DC14 1,50%	442	139664	$1,08 \cdot 10^{23}$	$2,10 \cdot 10^{-8}$
DC14 2%	789	78240	$1,92 \cdot 10^{23}$	$1,73 \cdot 10^{-8}$
DC14 2,50%	1850	33368	$4,51 \cdot 10^{23}$	$1,30 \cdot 10^{-8}$

4.3.8. Variation des Kartoffelstärkeanteils im Ansatz

Bei den Proben 160501, 260401, 150501 und 300401 wurde der Anteil der Kartoffelstärke im Reaktionsansatz in 2,5%-Schritten zwischen 12,5% und 20% variiert. Weiterhin wurden von dieser Reihe gewaschene und ungewaschene Proben hergestellt. Während das Waschen im industriellen Maßstab zu aufwendig ist, sollte mit dem Vergleich der gewaschenen und ungewaschenen Gele gezeigt werden, wie groß der Anteil der nicht signifikant zur Gelbildung beitragenden Fraktion ist. Bei dieser Synthesevariation sind schon visuell starke Unterschiede in den resultierenden Hydrogelen zu erkennen.

4.3.8.1. Konzentrationsreihen mit Variation des Kartoffelstärkeanteils im Ansatz

Zunächst wurden von den gewaschenen und ungewaschenen Proben Konzentrationsreihen hergestellt. Allgemein ist festzustellen, dass die gewaschenen Proben bei deutlich geringeren Konzentrationen deutlich festere Gelstrukturen ausbilden, d.h. höhere Materialfunktionen messbar sind. So liegt z.B. bei der Probe 260401 mit 15% KS im Ansatz die Materialfunktion der ungewaschenen Probe mit einer Konzentration von 3% bei einer Frequenz von 10 s^{-1} fast 4 Dekaden unterhalb der gleich konzentrierten gewaschenen Probe. Die Konzentrationsreihe der Probe 260401 ist in Abbildung 63 dargestellt. Die 1%-ige gewaschene Probe liegt noch über 2 Dekaden oberhalb der 3 %-igen ungewaschenen Probe. Die Materialfunktionen der gewaschenen Probe verlaufen so wie für ein Hydrogel erwartet. Das Speichermodul G' liegt oberhalb des Verlustmoduls G'' , wobei der Abstand zwischen G' und G'' mit steigender Konzentration abnimmt. Die ungewaschene Probe der Konzentration 3 Gew.-% zeigt deutlich geringfügigere Materialfunktionen, und man kann an Hand des Verlaufs der Module sehen, dass sich hier noch keine typische Gelstruktur ausgebildet hat. An Hand dieses Vergleichs erkennt man, dass in der ungewaschenen Probe noch

viele Anteile sind, die die Gelbildung nicht unterstützen.

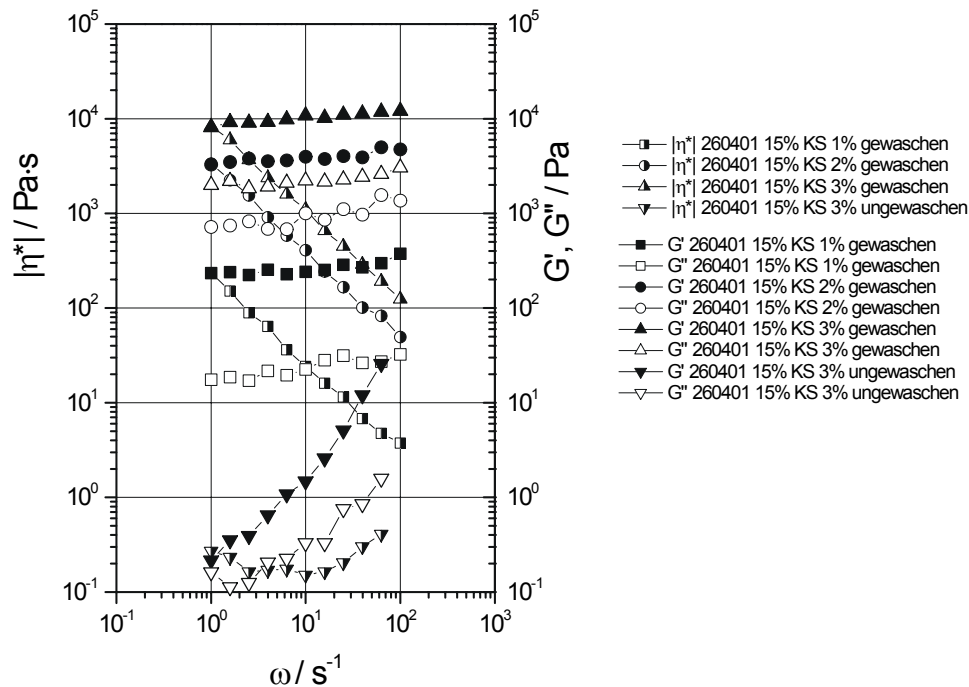


Abbildung 63.: Speicher- und Verlustmodul (G' , G'') und die komplexe Schwingungsviskosität ($|\eta^*|$) für die Konzentrationsreihe der Probe 260401, gew. und ungew.

Bei den ungewaschenen Proben zeigt sich, dass die Probe 160501 mit 12,5% KS im Ansatz die höchsten Materialfunktionen erzielt, bei vergleichbarer Konzentration der Lösungen. Die Proben 260401 und 150501 mit 15% bzw. 17,5% KS im Ansatz zeigen ein rheologisch sehr ähnliches Verhalten und liegen in der Gelstärke bei gleicher Konzentration unterhalb der Werte der Probe 160501. Die Probe 300401 zeigt einen deutlichen Abfall der Materialfunktionen. Die Probe 300401 fällt wieder insgesamt ab und so liegen die Werte der Module der 10%-igen Lösung ca. 2,5 Dekaden unterhalb der der Proben 260401 und 150501. Dies ist in Abb. 64 gezeigt.

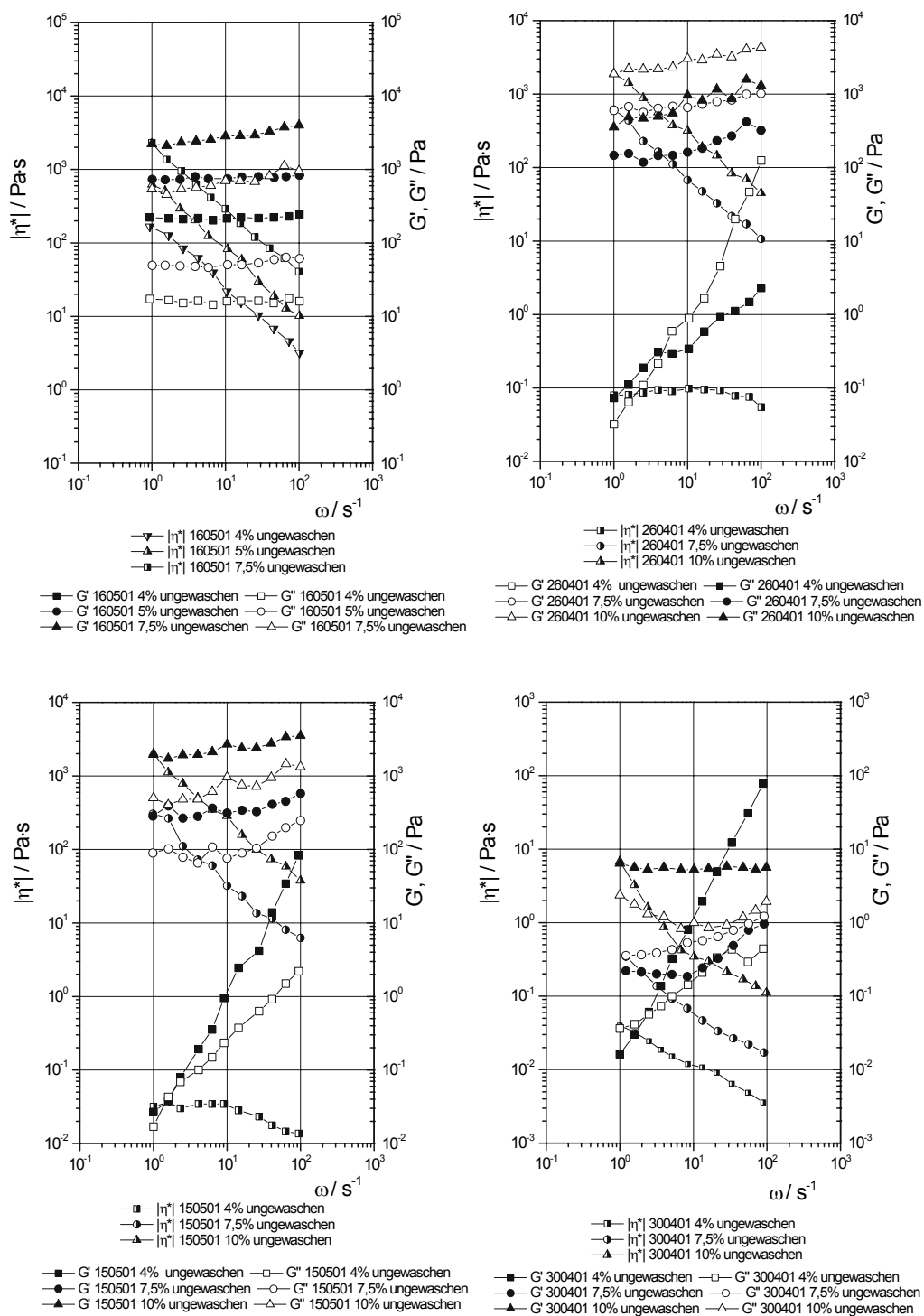


Abbildung 64.: Konzentrationsreihen der ungewaschenen Proben 160501, 260401, 150501 und 300401

Aus diesen Messungen wurde die Probe 160501 mit 12,5% KS im Ansatz favorisiert. Sie zeigt bei den kleinsten Konzentrationen die besten Eigenschaften. Das anfangs gestellte Eigenschaftsprofil wird am besten von der Probe 160501 mit der Konzentration von 5 Gew.-% erfüllt (Abb. 65).

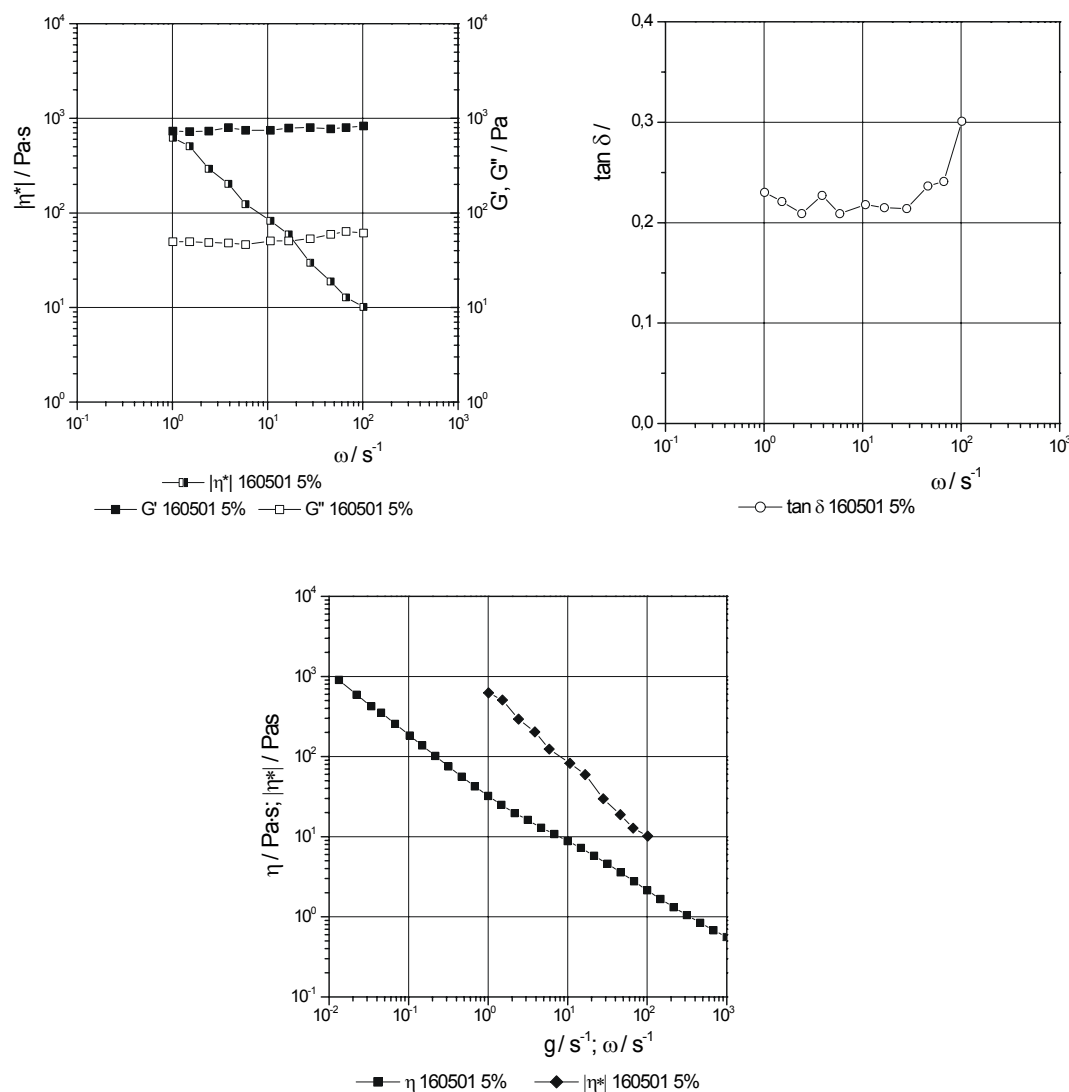


Abbildung 65.: Eigenschaftsprofil Probe 160501 5 Gew.-%

Als Grundlage für die Bestimmung der Netzwerkparameter wurde der G' -Wert bei einer Frequenz von $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ verwendet. Es kann die Verhängungsmolmasse M_e , die Netzpunktdichte ν_e und der Netzpunktabstand ξ errechnen werden. In Tabelle 11 sind

die aus dem Plateaumodul G'_p errechneten Netzwerkparameter aufgelistet.

Tabelle 11:

Probe gewaschen/ ungewaschen mit Konzentrationen	Plateaumodul G'_p [Pa]	Verhängungs- molmasse M_e [g/mol]	Netzpunktdichte v_e [m ⁻³]	Netzpunkt- abstand ξ [m]
160501 g 2%	7520	6567	$1,83 \cdot 10^{24}$	$8,17 \cdot 10^{-9}$
160501 g 2,5%	7910	7804	$1,93 \cdot 10^{24}$	$8,03 \cdot 10^{-9}$
160501 g 3%	10400	7123	$2,54 \cdot 10^{24}$	$7,33 \cdot 10^{-9}$
160501 ng 4%	215	460122	$5,23 \cdot 10^{22}$	$2,67 \cdot 10^{-8}$
160501 ng 5%	747	165251	$1,82 \cdot 10^{23}$	$1,76 \cdot 10^{-8}$
160501 ng 7,5%	2840	65209	$6,92 \cdot 10^{23}$	$1,13 \cdot 10^{-8}$
260401 g 1%	241	102459	$5,87 \cdot 10^{23}$	$2,57 \cdot 10^{-8}$
260401 g 2%	3970	46648	$9,68 \cdot 10^{23}$	$1,01 \cdot 10^{-8}$
260401 g 3%	10800	17148	$2,63 \cdot 10^{23}$	$7,24 \cdot 10^{-9}$
260401 ng 4%	0,9	110330779	$2,18 \cdot 10^{20}$	$1,66 \cdot 10^{-7}$
260401 ng 7,5%	659	281023	$1,61 \cdot 10^{23}$	$1,84 \cdot 10^{-8}$
260401 ng 10%	3040	81226	$7,41 \cdot 10^{23}$	$1,11 \cdot 10^{-8}$
150501 g 2%	2850	17328	$6,95 \cdot 10^{23}$	$1,13 \cdot 10^{-8}$
150501 g 2,5%	8260	7474	$2,01 \cdot 10^{24}$	$7,92 \cdot 10^{-9}$
150501 g 3%	14500	5109	$3,54 \cdot 10^{24}$	$6,56 \cdot 10^{-9}$
150501 ng 4%	0,95	103750336	$2,32 \cdot 10^{20}$	$1,63 \cdot 10^{-7}$
150501 ng 7,5%	313	591675	$7,63 \cdot 10^{22}$	$2,36 \cdot 10^{-8}$
150501 ng 10%	2690	91794	$6,56 \cdot 10^{23}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$
300401 g 2%	19	2640918	$4,55 \cdot 10^{21}$	$6,03 \cdot 10^{-8}$
300401 g 2,5%	451	136877	$1,10 \cdot 10^{23}$	$2,09 \cdot 10^{-8}$
300401 g 3%	1690	43833	$4,12 \cdot 10^{23}$	$1,34 \cdot 10^{-8}$
300401 ng 4%	0,8	123155012	$1,96 \cdot 10^{20}$	$1,72 \cdot 10^{-7}$
300401 ng 7,5%	0,19	1001050541	$4,51 \cdot 10^{19}$	$2,81 \cdot 10^{-7}$
300401 ng 10%	5	47009667	$1,28 \cdot 10^{21}$	$9,21 \cdot 10^{-8}$

4.3.8.2. Trübungsmessungen mit Variation des Stärkegehalts im Ansatz

Die Messungen der Trübungswerte der Carboxymethylstärke-Gele machen Aussagen über die Transparenz und Klarheit der Gele und geben zusätzliche Informationen über die Gelstruktur. In Abbildung 66 sind die Ergebnisse der Trübungsmessungen an den ungewaschenen Proben 160501, 260401, 150501 und 300401 aufgetragen. Es ist die Trübung nach ISO 7027 gegen den Stärkeanteil im Reaktionsansatz dargestellt.

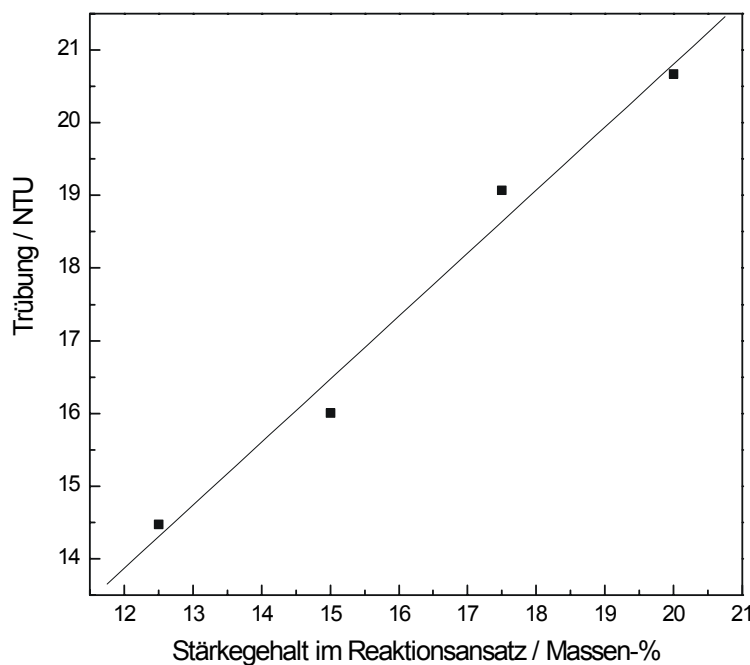


Abbildung 66.: Trübung nach ISO 7027 für ungewaschene Ethergele mit Variation des Stärkeanteils im Reaktionsansatz

Bei diesen Messungen zeigt sich, dass mit steigendem Stärkeanteil im Reaktionsansatz die Trübung linear zunimmt. So liegt die Probe 160501 bei 14,5 NTU. Die Trübung steigt dann über 16 NTU bei der Probe 260401 und 19 NTU bei der Probe 150501 auf 20,5 NTU bei dem Gel 300401.

So nimmt mit steigendem Stärkeanteil im Reaktionsansatz die Vernetzung der Carboxymethylstärke zu und die steigende Anzahl der Knotenpunkte erhöht auch die Anzahl der Streuzentren in der angesetzten Probe. Die Trübung der Gele steigt dabei linear an. Im Umkehrschluss spielen die Verschlaufungen der unvernetzten Anteile für die Trübung offensichtlich keine dominante Rolle wie die kovalent gebundenen Knotenpunkte. In der klarsten Probe 160501, hergestellt im Ansatz mit 12,5 % KS, sind am meisten lösliche Anteile vorhanden, da sie am geringsten vernetzt ist. Umgekehrt ist die Probe mit den wenigsten löslichen Anteilen, also die Probe 300401 mit 20 % KS im Ansatz, die trübste Probe.

4.3.8.3. Quellungsmessungen mit Variation des Stärkegehalts im Ansatz

Die Quellungseigenschaften der Hydrogele sind von elementarem Interesse für die Beurteilung der Eignung als Ultraschallgel und wird durch Messung der Freien Quellbarkeit FSC untersucht.

In Abbildung 67 sind die Ergebnisse der Untersuchung der Quellungseigenschaften von den gewaschenen Proben 160501, 260401, 150501 und 300401 aufgeführt. Es ist der FSC-Wert gegen den Stärkeanteil im Reaktionsansatz aufgetragen.

So zeigt sich in der Reihe der Zunahme des Stärkegehalts von 12,5 % bis 20 % eine Abnahme der FSC von 77 g/g bei 12,5 % KS-Anteil über 68 g/g bei 15 % KS-Anteil und 56 g/g bei 17,5 % KS-Anteil zu 35 g/g für die Probe mit 20 % KS-Anteil. Diese

Abnahme der FSC korreliert mit der Abnahme des DS-Grades der Syntheserieihe.

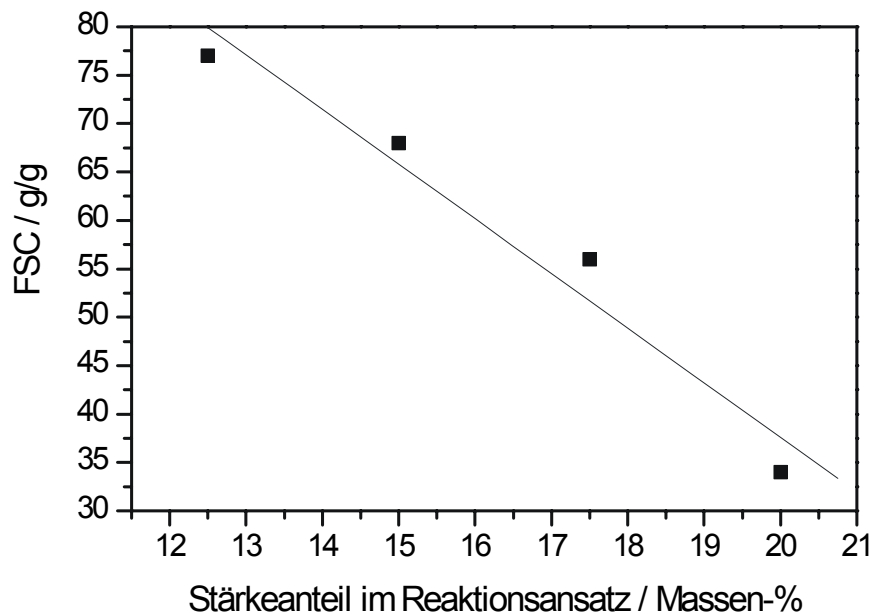


Abbildung 67.: Freie Quellbarkeit (FSC) gegen den Stärkeanteil im Reaktionsansatz

Dieses Ergebnis zeigt auch die Übereinstimmung mit den Trübungsmessungen unter Punkt 4.4.6. Mit steigendem KS-Anteil im Syntheseansatz steigt die Vernetzung der Carboxymethylstärke, also die Trübung der Gele. Gleichzeitig nimmt die Freie Quellbarkeit dieser ab. Da die Ultraschallgele relativ weitmaschige Netzwerkstrukturen haben sollen, sind die Gele mit einer hohen Quellbarkeit am geeignetsten für die praktische Nutzung.

4.3.8.4. Langzeitstabilitätsmessungen mit Variation des Kartoffelstärkeanteils im Ansatz

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Langzeitstabilität der Ultraschallgele. Es ist erforderlich, dass die Gele in den Arztpraxen bis zu 2 Jahre stabil aufbewahrt werden können. Die Estergele zeigten schon innerhalb kurzer Zeit einen Verlust der Gelstruktur durch Hydrolyse der Esterbindungen. Die Ethergele sind gegen Hydrolyse unempfindlich und sollten so eine erhöhte Langzeitstabilität aufweisen.

Zuerst wurden über den Zeitraum von einem Jahr die Gele 160501, 260401, 150501 und 300401 jeden Monat vermessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im folgenden dargestellt. In Abbildung 68 sind der Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ für die Probe 160501 gemessen in monatlichen Abständen über den Zeitraum eines Jahres aufgetragen.

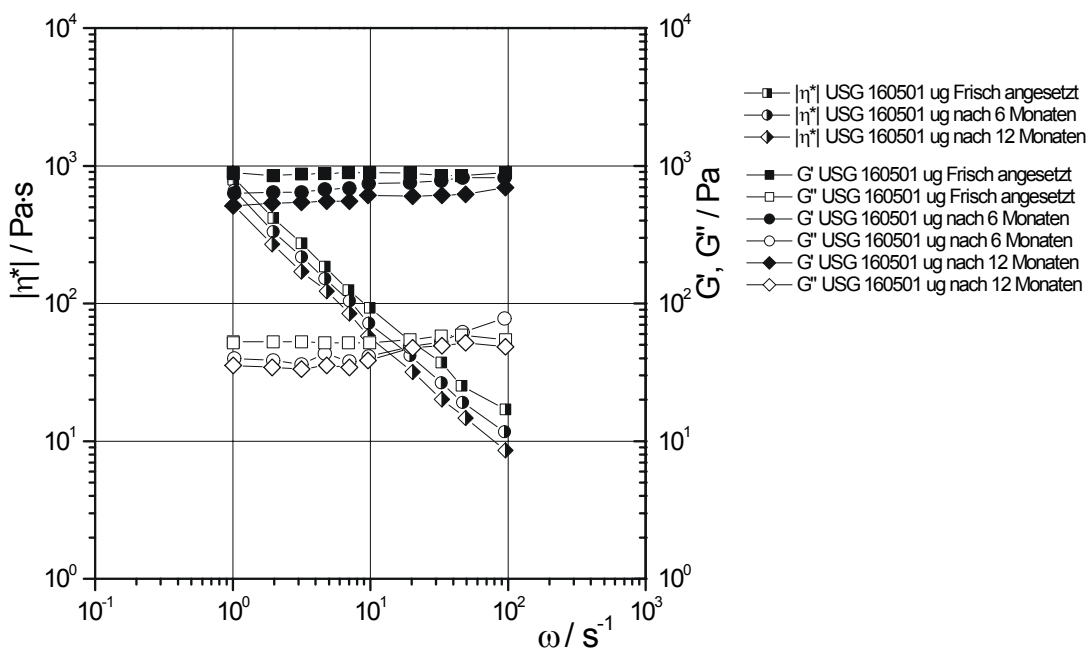


Abbildung 68.: Langzeitmessungen der Probe 160501 5 Gew.-%

Für die Probe 160501 5 Gew.-% zeigt sich, dass über den Verlauf eines Jahres das Speichermodul G' annähernd konstant bleibt. Es zeigt sich ein sehr geringfügiger Abfall nach einem halben Jahr, der sich jedoch später nicht weiter vergrößert. So bleiben die elastischen Eigenschaften dieses Ethergels erhalten. Im Gegensatz dazu stellen sich bei dem Verlustmodul G'' über den Verlauf eines Jahres deutliche Änderungen ein. Nach einem halben Jahr steigen die viskosen Eigenschaften um fast eine halbe Dekade an, um nach einem Jahr weiter anzusteigen, wenn auch nicht mehr in dem Ausmaß. Die komplexe Schwingungsviskosität zeigt sich über den Verlauf eines Jahres ähnlich dem Speichermodul sehr stabil. So sind keine Viskositätsänderungen nach einem Jahr festzustellen.

In Abbildung 69 sind der Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungsviskosität $|\eta^*|$ für eine Probe 260401 7,5 Gew.-% gemessen in monatlichen Abständen über den Zeitraum eines Jahres dargestellt.

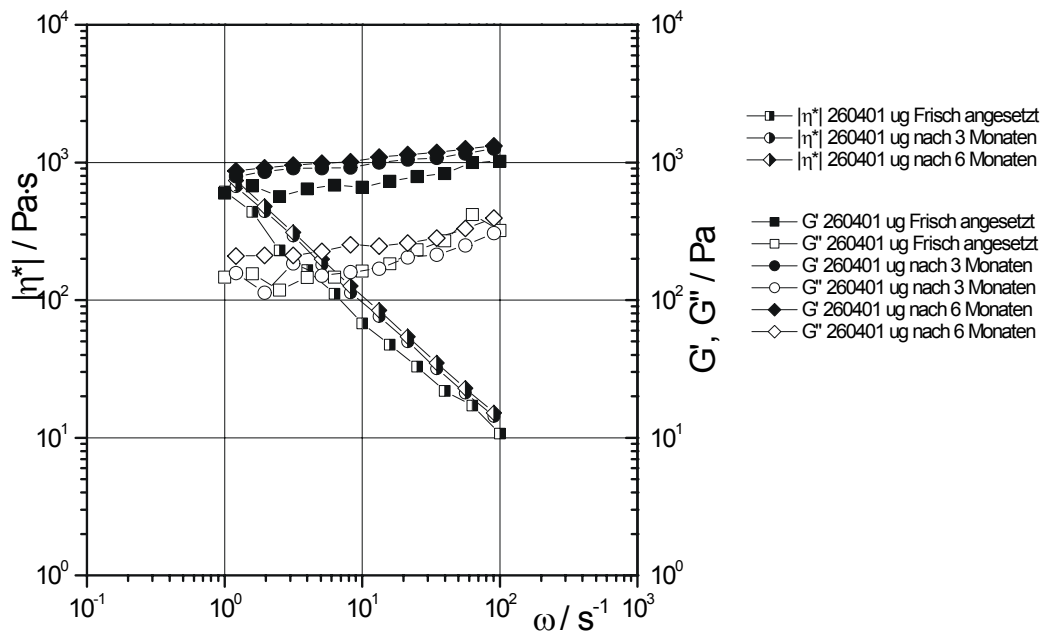


Abbildung 69.: Langzeitmessungen der Probe 260401 7,5 Gew.-%

Bei der Probe 260401 7,5 Gew.-% ist im Vergleich zu dem 160501 5 Gew.-% Gel erkennbar, dass der Speichermodul G' innerhalb des ersten halben Jahres deutlich ansteigt. Die Viskosität $|\eta^*|$ steigt leicht innerhalb der ersten sechs Monate an, und hält dann den leicht erhöhten Wert konstant.

In Abbildung 70 sind der Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungviskosität $|\eta^*|$ für eine Probe 150501 7,5 Gew.-% gemessen in monatlichen Abständen über den Zeitraum von 6 Monaten dargestellt.

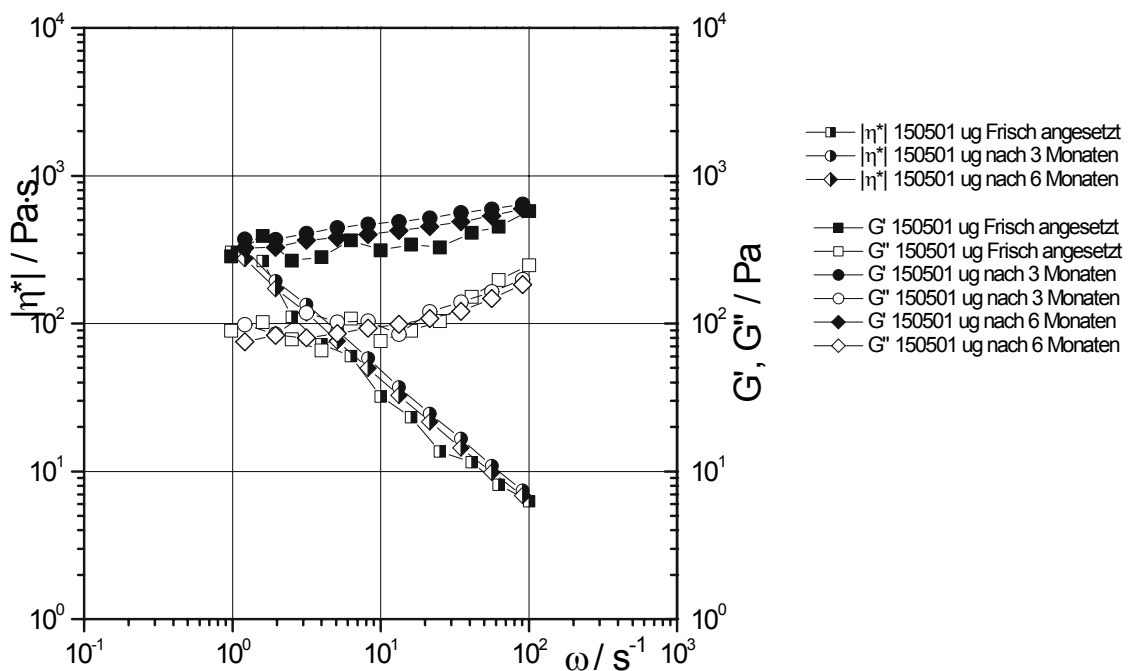


Abbildung 70.: Langzeitmessungen der Probe 150501 7,5 Gew.-%

Die Probe 150501 7,5 Gew.-% zeigt prinzipiell ein ähnliches Verhalten wie die Probe 260401 7,5 Gew.-%. So steigt der Speichermodul G' und die Viskosität nach 3 Monaten leicht an und verbleibt dann auf diesen Werten. Das Verlustmodul G'' hingegen verbleibt auf den ursprünglichen Werten und verändert sich nicht über den vermessenen Zeitraum.

In Abbildung 71 sind der Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sowie die komplexe Schwingungviskosität $|\eta^*|$ für eine Probe 300401 10 Gew.-% gemessen in monatlichen Abständen über den Zeitraum eines Jahres dargestellt. Bei dieser Probe zeigen sich sehr deutlich Änderungen im Zeitraum von 6 Monaten. So steigt der Speichermodul G' innerhalb der ersten Zeit um fast zwei Dekaden an. So befand sich der Speichermodul vorher auch fast zwei Dekaden unterhalb derer der anderen drei vermessenen Proben. Dieses Gel erreicht somit erst nach einigen Monaten eine ähnliche Elastizität wie die anderen frisch angesetzten Proben. Innerhalb der nächsten Monate steigt der Speichermodul weiter leicht an. Bei dem Verlustmodul G'' ist ein ähnlicher Verlauf der Module zu sehen. Das frisch angesetzte Gel liegt ebenfalls fast zwei Dekaden unterhalb der Werte nach einigen Monaten. Auch die komplexe Schwingungviskosität zeigt einen Sprung über zwei Dekaden innerhalb der ersten Zeit und steigt dann nur noch leicht an.

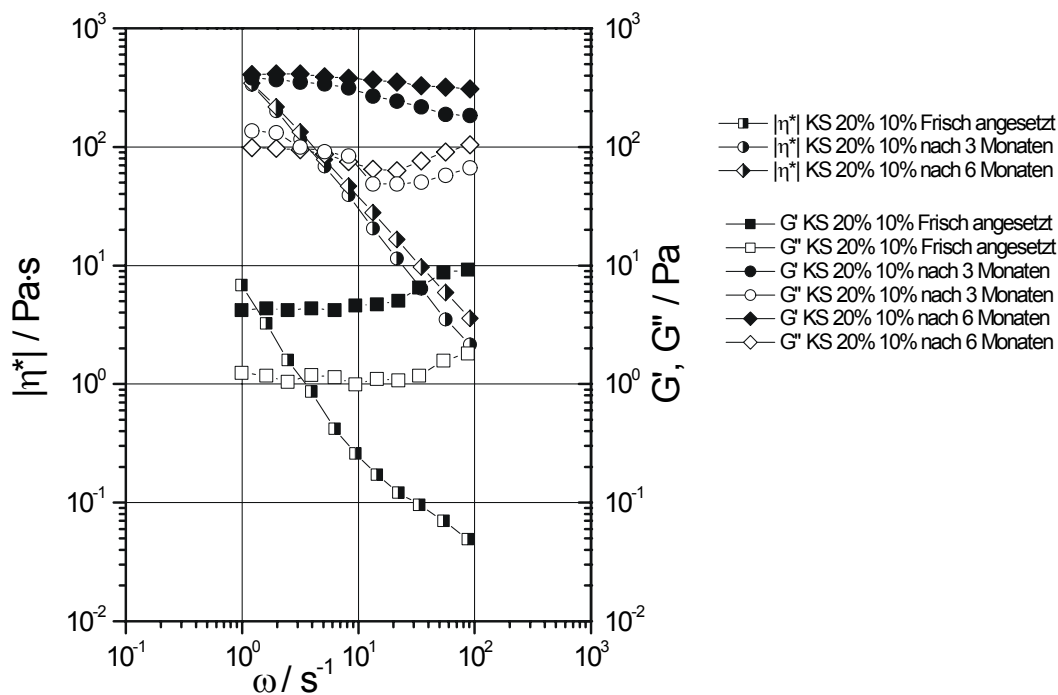


Abbildung 71.: Langzeitmessungen der Probe 300401 10 Gew.-%

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Probe 160501 5 Gew.-% die beste Langzeitstabilität der vier Proben zeigt, und das bei der kleinsten Konzentration. Die etwas höher konzentrierten Proben 260401 und 150501 mit jeweils 7,5 Gew.-% zeigen ein sehr ähnliches Langzeitverhalten. Die Probe 300401 10 Gew.-% zeigt die größte Änderung im viskoelastischen Verhalten innerhalb des vermessenen Zeitraums.

4.3.8.5. Temperatur-Zyklentests mit Variation des Stärkeanteils im Ansatz

Um die Langzeitstabilität nicht durch langwierige Messreihen überprüfen zu müssen, wurden Temperatur-Zyklentests durchgeführt. Dazu wurden bei einer Schwingungsmessung mit konstanter Frequenz Temperaturrampen gefahren. So kann innerhalb kurzer Zeit eine Langzeitbelastung simuliert werden und Veränderungen der oszillatorischen Materialfunktionen geben Auskunft über Strukturveränderungen im Gel. Die Gele 160501, 260401, 150501 und 300401 wurden einem Temperatur-Zyklentest unterzogen, der dem entspricht mit dem die herkömmlichen Ultraschallgele vermessen wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. In Abbildung 72 sind der Speicher- und Verlustmodul G' und G'' gegen die Zeit t für die Probe 160501 5 Gew.-% aufgetragen.

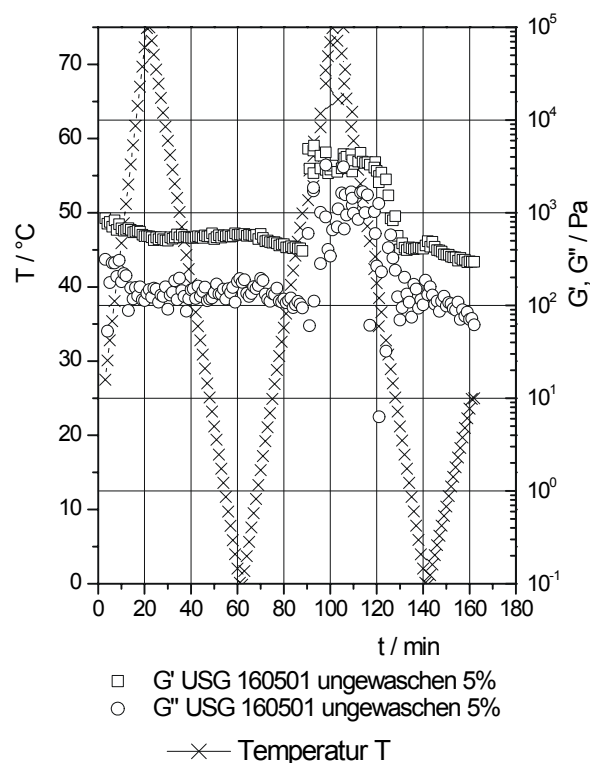


Abbildung 72.: Temperatur-Zyklentest der Probe 160501 5 Gew.-%

In dem Zyklentest der Probe 160501 5 Gew.-% zeigt sich beim ersten Temperaturmaximum eine leichte Abnahme des Speichermoduls G' mit der Zeit. Eine deutliche Änderung des Moduls zeigt sich während des zweiten Temperaturmaximums. Hier steigt G' etwa eine Dekade an und fällt dann mit abklingender Temperatur wieder auf den Ursprungswert des Speichermoduls zurück. Die hier beobachtete Strukturänderung im Gel ist also reversibel, und die Langzeitstabilität ist nach wie vor gegeben. Das Verlustmodul G'' schwankt stärker über den Versuchsverlauf. Bei dem ersten Temperaturmaximum ist ebenfalls kein Anstieg zu beobachten. Ein Anstieg findet erst bei dem zweiten Maximumsdurchlauf statt. Aber auch hier wird der Ursprungswert des Verlustmoduls wieder erreicht, was für eine nicht-irreversible Veränderung der Struktur spricht. In Abbildung 73 sind der Speicher- und Verlustmodul G' und G'' gegen die Zeit t für die Probe 260401 7,5 Gew.-% aufgetragen.

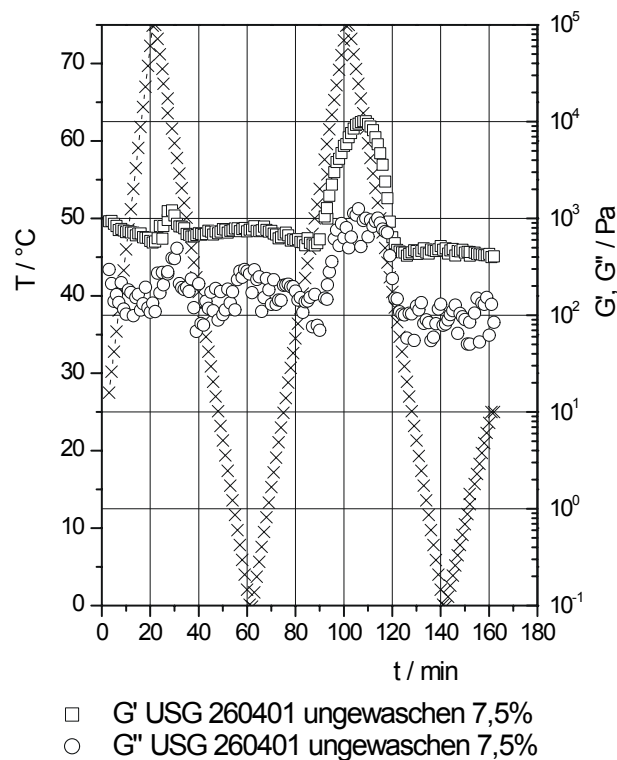


Abbildung 73.: Temperatur-Zyklentest der Probe 260401 7,5 Gew.-%

Bei der Probe 260401 7,5 Gew.-% zeigt sich im ersten Temperaturmaximum ein leichter Anstieg des Speicher- und Verlustmoduls. Dann werden die Ursprungswerte der Module wieder erreicht und es kommt während des zweiten Maximums zu einem stärkeren Anstieg der Speicher- und Verlustmodule. Hier, ähnlich wie bei der Probe 160501 5 Gew.-% ist der Anstieg von G' und G'' über eine Dekade. In der Abkühlungsphase wird der Ursprungswert der Module wieder erreicht, er fällt dann im weiteren aber noch leicht ab. Hier ist schon bei dem ersten Temperaturmaximum ein Anstieg der Module zu beobachten. Dies ist deutlicher als bei der Probe 160501 mit 5 Gew.-%.

In Abbildung 74 sind der Speicher- und Verlustmodul G' und G'' gegen die Zeit t für die Probe 150501 7,5 Gew.-% aufgetragen.

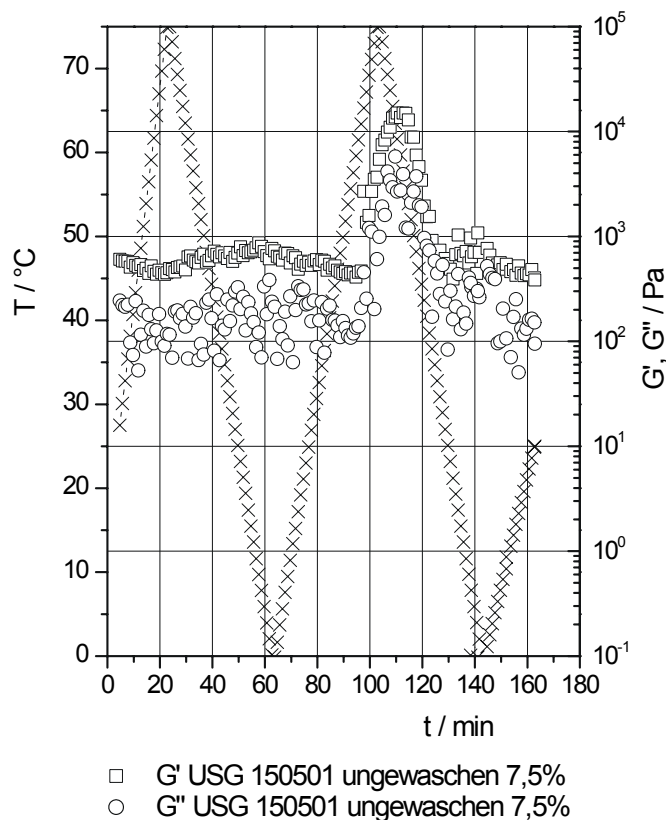


Abbildung 74.: Temperatur-Zyklentest der Probe 150501 7,5 Gew.-%

Wie schon bei den Stabilitätsmessungen zeigt die Probe 150501 7,5 Gew.-% ein ähnliches Verhalten in den Zyklientests wie die Probe 260401 7,5 Gew.-%. Auch hier ist der Anstieg der Speicher- und Verlustmodule bei dem zweiten Maximum über eine Dekade.

In Abbildung 75 sind der Speicher- und Verlustmodul G' und G'' gegen die Zeit t für die Probe 300401 10 Gew.-% aufgetragen.

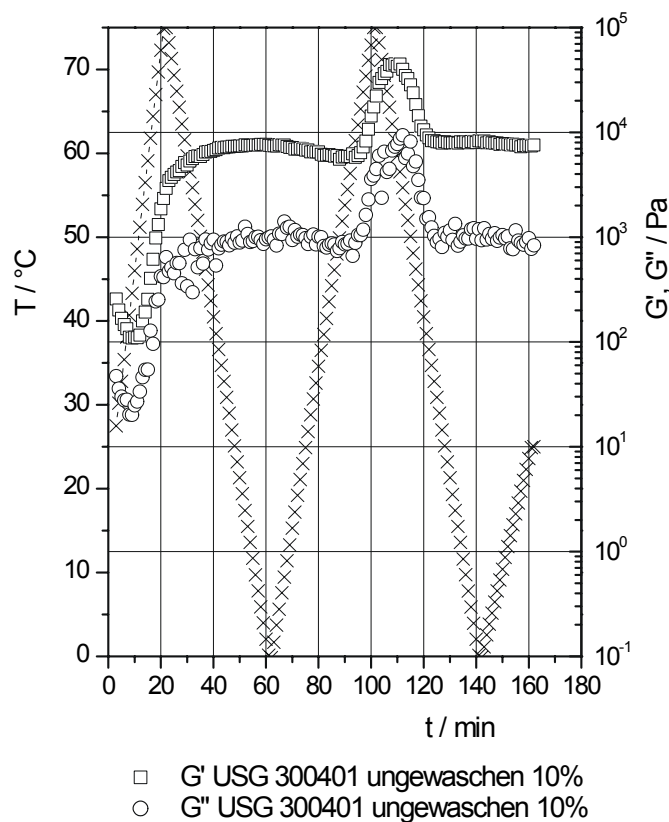


Abbildung 75.: Temperatur-Zyklentest der Probe 300401 10 Gew.-%

Bei der Probe 300401 zeigt sich die schlechteste Langzeitstabilität der untersuchten Gelreihe. Die Module steigen am Anfang der Messungen stark an ehe sie einen konstanten Wert erreichen und steigen beim zweiten Maxima an, um dann auf ein höheres Plateau als nach dem ersten Maxima abzufallen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Probe 160501 5 Gew.-% die besten Ergebnisse bei den Temperatur-Zyklentests der vier Proben zeigt, und das bei der kleinsten Konzentration. Die etwas höher konzentrierten Proben 260401 und 150501 mit jeweils 7,5 Gew.-% zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Die Probe 300401 10 Gew.-% zeigt die größte Änderung im viskoelastischen Verhalten innerhalb des vermessenen Zeitraums.

5. Toxikologische Untersuchungen

Die wichtigen toxikologischen Untersuchungen für eine direkte Auftragung auf die Haut, sowie die generelle Toxizität der Gele wurden von Prof. Dr. Dr. N.-P. Lüpke der Universität Osnabrück durchgeführt.

5.1. HET-CAM Test

Umfangreiche toxikologische Untersuchungen sind für eine direkte Auftragung der Ultraschallgele auf der Haut unabdingbar. Ein Standardtest dafür ist der HET-CAM-Test (Hühnerei-Test-Chorionallantoismembran), der eine Aussage über die Reizwirkung der Gele zulässt. Dazu wird bebrüteten Eiern die äußere Schale teilweise entfernt und auf die schmerzfreie, vitale, vascularisierte Chorionallantoismembran die zu testende Substanz aufgebracht. In diesem Fall wurde eine 1%-ige Gelprobe mit demin. Wasser hergestellt und nach Zentrifugation zur Prüfung verwendet. Über einen Testzeitraum von fünf Minuten wurde auf eventuelle Irritationserscheinungen (Haemorrhagien¹³³, Lysis¹³⁴, Coagulierungen¹³⁵) hin untersucht und mittels Berechnungen des Reizindex (RI) eingestuft.

Mittels diesen Tests wurden 11 Proben untersucht. Dabei waren sechs nachbehandelte und fünf ungewaschene Gele, die mit den verschiedenen Vernetzern und Lösungsmitteln hergestellt worden sind. Der hier maximal ermittelte Reizindex von 2,6 liegt deutlich unterhalb des Grenzwerts von $RI = 6-8$, von dem ab von einer Reizwirkung gesprochen wird. Es zeigt sich, dass bei keinem der Gele eine klinisch relevante Reizreaktion auftrat.

133 Haemorrhagien: Blutungen in die Haut

134 Lysis: Auflösung von Zellen (Bakterien, Blutkörperchen (Hämolyse)) nach Zerstörung der Zellmembran durch Lysine

135 Coagulierungen: Übergang eines kolloidalen Systems aus dem Solzustand in ein Gel, das sich anschließend unter Austritt von Flüssigkeit verdichtet, z.B. bei Blutgerinnung

5.2.HET-MN-Test

Weiterhin war für eine umfassende Beurteilung des toxikologischen Potentials eine Prüfung ob erbgutverändernde, Krebs erzeugende oder missbildende Wirkungen vorliegen, von großer Wichtigkeit. Hierfür wurde der HET-MN-Test, der Micronukleintest an bebrüteten Hühnereiern, durchgeführt. Micronuklei sind kleine Kerne in der Zelle, welche während der Mitose zusätzlich zum Hauptkern gebildet werden und Chromosomen oder Chromosomenteile enthalten. Die Prüfsubstanz wird hier auf die innere Eihaut des Eis gegeben. Ein Blutgefäß wird nach der Einwirkzeit isoliert und punktiert. Das austretende Blut wird auf Objektträger gebracht und angefärbt. Dann werden mind. 1000 Zellen pro Ei auf Veränderungen untersucht.

Hier wurden zwei mit Dichloressigsäure vernetzte Carboxymethylstärke-Gele, die in Ethanol und iso-Propanol synthetisiert wurden, untersucht. Dazu wurde reine Stärke untersucht. Bei keiner dieser Proben konnte eine Schädigung der Chromosomen oder mitotischen Apparates festgestellt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass weder bei den Tests auf Reizreaktionen der Haut noch bei den Tests auf erbgutverändernde oder Krebs erzeugende Eigenschaften, eine der untersuchten Gelproben auf Stärkebasis ein Anzeichen auf ein Gefährdungspotential gezeigt hat. So zeigt die Probe 160501, die eine der hier untersuchten Proben war, die am Anfang geforderte medizinische Unbedenklichkeit, und kann als Ultraschallgel eingesetzt werden.

6.Ausblick

Die Entwicklung einer Synthese eines einsatzfähigen Ultraschallgels auf Basis von Stärkeprodukten konnte im Rahmen dieses Projektes erfolgreich durchgeführt werden. Das Produkt erfüllt die gestellten toxikologischen und ökologischen Anforderungen und kann auch wirtschaftlich umgesetzt werden. Es gibt erste Anfragen von Kliniken, die Interesse an diesem Produkt haben.

Für weitere wissenschaftliche Untersuchungen der Struktur der Hydrogele wären rheo-optische Oszillationsmessungen wünschenswert. Vor allem zeitlich veränderliche Systeme könnten so optisch verfolgt werden. Neben apparativen Schwierigkeiten der exakten Justierung sind die Programmierung der Auswertgleichungen der optischen Signale noch zu lösen. Hier sind bereits Vorarbeiten gemacht worden, die momentan aber noch vor dem endgültigen Abschluss stehen. Es könnten dann optische Oszillationsmodule formuliert werden, die analog zu den mechanischen zu sehen sind. Hierfür wäre eine größere Transparenz der Stärkegele nötig.

In der Synthese stehen noch eine Vielzahl von weiteren Vernetzern zur Auswahl, die noch weitere Erkenntnisse und andere Produkteigenschaften liefern könnten. Auch eine Vernetzung unter Beigabe von anderen (z.B. linearen) Systemen könnten noch weitere Verbesserungen liefern, und die Verwendung anderer Biopolymersysteme wäre denkbar.

Grundsätzlich ist ein Anwendung dieser Hydrogel auf Stärkebasis in anderen Einsatzgebieten denkbar. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass eine große Bandbreite an rheologischen Geleigenschaften eingestellt werden kann, und dies mit relativ einfachen Mitteln der Syntheseführung. So könnten Gele auf Basis nachwachsender Rohstoffe für die toxikologisch und ökologisch bedenklichen synthetischen Gele in anderen Bereichen der Technik und Medizin als sinnvolle Alternative gelten bzw. sie letztendlich ersetzen.

7.Sicherheitshinweise

Maleinsäure

Gefährlichkeitsmerkmale: gesundheitsschädlich, reizend; Gefahrensymbole: Xn

R-Satz: R 22-36/37/38 S-Satz: S 26-28.1-37

WGK: 1 (schwach wassergefährdend); Entsorgung: 4

Bernsteinsäure

Gefährlichkeitsmerkmale: reizend; Gefahrensymbole: Xi

R-Satz: R 36 S-Satz: S 26

WGK: 1 (schwach wassergefährdend); Entsorgung: 4

Glutarsäure

Gefährlichkeitsmerkmale: reizend; Gefahrensymbole: Xi

R-Satz: R 36 S-Satz: S 22-26

WGK: 1 (schwach wassergefährdend); Entsorgung: 4

Adipinsäure

Gefährlichkeitsmerkmale: reizend; Gefahrensymbole: Xi

R-Satz: R 36

WGK: 1 (schwach wassergefährdend); Entsorgung: 4

Malonsäure

Gefährlichkeitsmerkmale: gesundheitsschädlich, reizend; Gefahrensymbole: Xn

R-Satz: R 22-36 S-Satz: S 22-24

WGK: 1 (schwach wassergefährdend); Entsorgung: 4

Citronensäure

Gefährlichkeitsmerkmale: reizend; Gefahrensymbole: Xi

R-Satz: R 36 S-Satz: S 26

WGK: 1 (schwach wassergefährdend)

Weinsäure

Gefährlichkeitsmerkmale: reizend; Gefahrensymbole: Xi

R-Satz: R 36

S-Satz: S 24/25

WGK: 1 (schwach wassergefährdend)

Dichloressigsäure

Gefährlichkeitsmerkmale: ätzend, umweltgefährlich; Gefahrensymbole C, N

R-Satz: R 35-50

S-Satz: S 26-45-61

WGK: 1 (schwach wassergefährdend); Entsorgung: 4

Monochloressigsäure

Gefährlichkeitsmerkmale: giftig, ätzend, umweltgefährlich; Gefahrensymbole: T, N

R-Satz: R 25-34-50

S-Satz: S 23.2-37-45-61

WGK: 2 (wassergefährdend); Entsorgung: 9

Natriumhydroxid

Gefährlichkeitsmerkmale: ätzend; Gefahrensymbole: C

R-Satz: R 35

S-Satz: S 26-37/39-45

WGK: 1 (schwach wassergefährdend)

Ethanol

Gefährlichkeitsmerkmale: leicht entzündlich; Gefahrensymbole: F

R-Satz: R 11

S-Satz: S 7-16

WGK: 1 (schwach wassergefährdend); Entsorgung: 1

Salzsäure

Gefährlichkeitsmerkmale: ätzend; Gefahrensymbole: C

R-Satz: R 34-37

S-Satz: S 26-36/37/39-45

WGK: 1 (schwach wassergefährdend)

1,3-Dichlorpropanol

Gefährlichkeitsmerkmale: Krebs erzeugend, giftig; Gefahrensymbole: T

R-Satz: R 45-E21-E25 S-Satz: S 53-45

WGK: 3* (Stark wassergefährdend, vorläufige Einstufung aufgrund fehlender Daten)

Entsorgung: 9

Methanol

Gefährlichkeitsmerkmale: leicht entzündlich, giftig; Gefahrensymbole: F, T

R-Satz: R 11-23/24/25-39/23/24/25 S-Satz: S 7-16-36/37-45

WGK: 1 (schwach wassergefährdend); Entsorgung: 1

Aceton

Gefährlichkeitsmerkmale: leicht entzündlich, reizend; Gefahrensymbole: F, Xi

R-Satz: R 11-36-66-67 S-Satz: S 9-16-26

WGK: 1 (schwach wassergefährdend); Entsorgung: 1

1,2-Propandiol

WGK: 1 (schwach wassergefährdend)

Isopropylalkohol

Gefährlichkeitsmerkmale: leicht entzündlich, reizend; Gefahrensymbole: F, Xi

R-Satz: R 11-36-67 S-Satz: S 7-16-24/25-26

WGK: 1 (schwach wassergefährdend); Entsorgung: 1

Glycerin

WGK: 1 (schwach wassergefährdend)

Euxyl K 400

Gefährlichkeitsmerkmale: gesundheitsschädlich, reizend; Gefahrensymbole: Xn

R-Satz: R 22-36 S-Satz: S 26

8. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

8.1. Lateinische Buchstaben

A	Fläche	
Abb.	Abbildung	
AGE	Anhydroglucoseeinheit	
AUL	Absorption under Load, Absorption unter Belastung	
BAT	Biologischer Arbeitsstoff Toleranzwert	
bidest.	bidestilliert	
c	Konzentration	[g·ml ⁻¹] bzw. [%]
c	Lichtgeschwindigkeit	[m·s ⁻¹]
CMS	Carboxymethylstärke	
CR	controlled rate	
CRC	Centrifuge Retention Capacity, Zentrifugales Rückhaltevermögen	
CS	controlled stress	
DCE	Dichloressigsäure	
DS	Degree of Substitution, Durchschnittlicher Substitutionsgrad	
f	Funktionalität des Vernetzers	
F	Kraft	
F	Feuchtigkeit	[%]
FSC	Free Swelling Capacity, Freie Schwellungskapazität	
F _Z	Vernetzerverhältnis	
G	Elastizitätsmodul	[Pa]
G'	Speichermodul	[Pa]
G' _p	Plateaumodul	
G''	Verlustmodul	[Pa]
G*	Komplexer Modul	
Gl.	Gleichung	
Hz	Hertz, Einheit der Frequenz	

KS	Kartoffelstärke	
M	Molmasse	[g·mol ⁻¹]
M _e	Verhängungsmolmasse	
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration	
MCE	Monochloressigsäure	
n	Anzahl	
n	Fließkurvensteigung	
N ₁	1. Normalspannungsdifferenz	[Pa]
N _A	AVOGADRO-Konstante	[mol ⁻¹]
NRF	Neues Rezepturformularium	
NTU	Nephelometric Turbidity Units	
p ₀	Druck	[Pa]
Q	Quellungsgrad(= V/V ₀)	
r	Radius	[m]
R	Gaskonstante	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
t	Zeit	[s]
t _{ij}	Spannungstensor	
T	Temperatur	[°C]
t	Tonne	
tan δ	Verlustfaktor (= G'' / G')	
USG	Ultraschallgel	
v	Geschwindigkeit	[m·s ⁻¹]
V	Volumen	[m ³]
W	akustische Impedanz	[Ns/m ³]
x	Strecke	
x,y, z	Raumrichtung	

8.2.Griechische Buchstaben

γ	Deformation	[%]
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	[s ⁻¹]
$\dot{\gamma}_{\text{Krit}}$	Kritische Schergeschwindigkeit	[s ⁻¹]
ξ	Netzpunktabstand	
η	Viskosität	[Pa·s]
$[\eta]$	STAUDINGER-Index	[cm ³ ·g]
η^*	Komplexe Schwingungsviskosität	[Pa·s]
η'	Realteil der komplexen Schwingungsviskosität	[Pa·s]
η''	Imaginärteil der komplexen Schwingungsviskosität	[Pa·s]
η_0	Ruhescherviskosität	[Pa·s]
η_{LM}	Viskosität des Lösungsmittels	[Pa·s]
η_{spez}	Spezifische Viskosität	
λ	Wellenlänge	[nm]
ρ	Dichte	[g·cm ³]
τ_{ij}	Spannungstensor	
$\tau_{11}, \tau_{22}, \tau_{33}$	Erste, zweite und dritte Normalspannung	[Pa]
$\tau_I, \tau_{II}, \tau_{III}$	Erste, zweite und dritte Hauptspannung	[Pa]
σ_{21}	Schubspannung	[Pa]
v_e	Vernetzerdichte, Netzpunktdichte	
ω	Kreisfrequenz	[s ⁻¹]
χ	Winkel	

9.Literaturverzeichnis

- Aberle, T., Burchard, W., Vorwerg, W., Radosta, S.: *Conformational contributions of amylose and amylopektin to the structural properties of starches from various sources*. Starch/Stärke, 46 (1994), 329-335.
- Aggour, Y.A.: *Chemical Modification, crosslinking and Characterization of some starch hydrogels*. J. Texture Studies, 24/2 (1993), 199.
- Barthell, E., Schmidt, O.: DE Pat. 2706135 (1978).
- Belitz, H.-D., Grosch, W.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Berlin (1992).
- Bermann, W.: *Über den Einsatz natürlicher Binder bei der Papierherstellung und -veredlung*. Starch/Stärke 38 (1986), 73.
- Bertoft, E.: *Investigation of the fine structure of alpha-dextrins derived from amylopektin and their relation to the structure of waxy maize starch*. Carbohydr. Res. 212 (1991), 229-244.
- Beuscher-Willems, B., Brüggmann, L., Görg, C., Schmidt, G.: *Ultraschall- Kursbuch. Nach den Richtlinien der DEGUM und der KBV*. Thieme, Stuttgart (1999).
- Beuscher-Willems, B., Brüggmann, L., Greiner, L., Schmidt, G.: *Checkliste Sonographie*. Thieme, Stuttgart (1999).
- Bird, R.B., Hassenger, O., Armstrong, R.C.: *Dynamics of polymeric Liquids in Fluid Mechanics*, Vol. 1, Wiley & Sons, New York (1977).
- Boiko-Alaux, V., Ravel, A., Beyvin, A.J.: *Allergic contact dermatitis with ultrasonic gel*. JEMU, 18/1 (1997) 51.

- Brannon-Peppas, L., Harland, R.S.: *Absorbent Polymer Technology*, in *Studies in polymer science 8* (Eds. L. Brannon-Peppas, R. S. Harland) Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio, (1990).
- Brandt, K.A., Goldman, A.S., Inglin, T.A.: US Patent 4654,039 (1987).
- Braun, D., Rosen, M.: *Rheology Modifiers Handbook*. William Andrew Publishing, Norwich, NY (2000).
- Brummer, R., Hamer, G.: *Rheological Methods to characterize Cosmetics*, Appl. Rheol., 7 (1997), 19.
- Brummer, R., Griebenow, M., Hetzel, F., Schlesiger, V., Uhlmann, R.: *Rheological Swing Test to Predict the Temperature Stability of Cosmetic Emulsions*. XXIst IFSCC International Congress, (2000), 476.
- Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: *Nachwachsende Rohstoffe – Förderung von Forschungs-, Entwicklungs- und Demonstrationsvorhaben*. Bonn (2000).
- Candau, S., Bastide, J., Delsanti, M.: *Structural, elastic and dynamic properties of swollen polymer networks*. Adv. Polym. Sci. 44 (1982), 27-71.
- Carreau, P.J., De Kee, D.C.R., Chabra, R.P.: *Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications*, Hanser, Munich (1997).
- Chamberlain, E.K., Rao, M.A., Cohen, C.: *Shear Thinning and Antithixotropic behaviour of a heated crosslinked Waxy Maize Starch Dispersion*. Int. J. Food Properties 2 (1999) 63.
- Christensen, R.M.: *Theory of Viscoelasticity*, Academic Press, New York (1971).

- Clark, A.H., Ross-Murphy, S.B.: *Structural and mechanical properties of biopolymer gels*. Ad. Pol. Sci. 83 (1987) 57-192.
- Clasen, C.J.H., Kulicke, W.-M.: *Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives*. Prog. Polym. Sci. 26 (2001), 1839-1919.
- Cox, W.P. and E.H. Merz: *Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities*. J. Polym. Sci., 28 (1958) 619-622.
- Daoud, M., Bouchaud, E., Jannink, G.: *Swelling of Polymer Gels*. Macromolecules 19 (1986) 1955.
- DeGennes, P.-G.: *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Correll University Press, Ithaka (N.Y.)(1979).
- Delval, F., Crini, G., Janus, L.: *Novel crosslinked gels with starch derivatives*. Polymer Water Interactions. Macromol. Symp. 166 (2001), 103-108.
- Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK- /BAT-Werte-Liste 1999, Wiley-VCH Weinheim, (1999).
- Domsch, A.: *Die kosmetischen Präparate*. Verlag für chemische Industrie, Augsburg (1992).
- Dubois, I., Picton, L., Muller, G.: *Structure/Rheological Properties Relations of crosslinked potato starch suspensions*. J. Appl. Polym. Sci. 81/10 (2001), 2480-2489.
- Dworschak, M.: *Wunderpulver im Schrumpfpaket*, Der Spiegel, 26 (2002), 178.
- Ebert, G.: *Biopolymere*, Teubner, Stuttgart (1992).

Eggersdorg, M., Spektrum der Wissenschaft 6 (1994), 96.

Eggersdorfer, M., Warwel, S., Wulff G.: *Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie*, VCH mbH, Weinheim, (1993).

Eidam, D., Kulicke, W.-M., Kuhn, K., Stute, R.: *Formation of Maize Starch Gels Selectively Regulated by the Addition of Hydrocolloids*. Starch/Stärke, 47/10 (1995), 378-384.

Elias, H.-G., *Polymere*, Hüthing & Wepf Verlag, (1996).

Elsabee, M.Z., Kulicke, W.-M., Nottelmann, H., Aggour, Y.A.: *Preparation, Characterization and Rheological Behavior of Water-swellaable Polymers*, Polym.Mater.Sci.Eng. 61(1989), 393-397.

Fecht, U.-H., Chem. Ing. Tech. 69 (1997), 546.

Ferry, J.D.: *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley & Sons, New York (1980).

Flory, P.J.: *Principles of Polymer Chemistry*. Correll University Press, Ithaka (N.Y.) (1953).

Flory, P.J., Rehner, J.: *Statistical Mechanics of crosslinked Polymer Networks. II. Swelling*. J. Chem. Phys. 11 (1943) 512-521.

Flügge, W.: *Viscoelastizität*, Springer Verlag, Berlin (1975).

Galaev, I.Y., Mattiasson, B.: *Smart polymers and what they could do in biotechnology and medicine*. Trends Biotechnol. 17 (1999) 335-340.

- Galliard, T., Bowler, P.: *Morphology and composition of starch* in *Starch – Properties and Potential*, Galliard, T.: Society of chemical industry (1987).
- Gärtner, E.: *Was ist nachhaltig?*. Verband der Chemischen Industrie e.V. (1999).
- Gehm, L.: *Rheologie*, Vincentz Verlag Hannover (1998).
- Gehrke, S.H.: *Synthesis and properties of hydrogels used for drug delivery*. *Drugs Pharm. Sci.* 102 (2000) 473-546.
- Gonzales, F., Herraiez, M., Diez, O.: *Flow Behaviour of Carbopol-940 hydrogels*. *Pharmazie* 53/2 (1998), 444.
- Griebel, T., Kulicke, W.-M., Kniewske, R.: *Vorhersage der Viskositätsergiebigkeit von Natriumcarboxymethylcelluloselösungen*. *J. Getreide, Mehl und Brot* 5 (1992) 154-159.
- Griffith, L.G.: *Polymeric biomaterials*, *Acta Mater.* 48 (2000), 263-277.
- Guilbot, A., Mercier, C.: *Starch* in *The Polysaccharides*: Vol. 3, Aspinall, G.O.; Academic Press, New York (1985), 210-283.
- Hebeish, A., Khalil, M.I.: *Chemical Factors Affecting Preparation Of Carboxymethyl Starch*. *Stärke/Starch* 40 (1988), 147-150.
- Heinrich, G., Straube, E., Helmis, G.: *Rubber Elasticity of Polymer Networks: Theories*. *Adv. Polym. Sci.* 85 (1988) 33-87.
- Hennink, W.E., van Nostrum, C.F.: *Novel crosslinking methods to design hydrogels*. *Advanced Drug Delivery Reviews* 43 (2002), 13-36.

Hileman B.: *Acrylamide found in cooked Foods*, C&EN (2002), 33.

Hizukuri, S.: *Polymodal distribution of the chain length of amylopektin and its significance*. Carbohydr. Res. 147 (1986), 342-347.

Hoffman, A.S.: *Intelligent Polymers*, in Park, K. (Ed.): *Controlled Drug Delivery*, American Chemical Society, Washington, DC (1992).

Hoffman, A.S.: *Hydrogels for biomedical applications*. Advanced Drug Delivery Reviews 43 (2002), 3-12.

von Homeyer, A., Kulicke, W.-M.: *Rheo-mechanische Untersuchungen der Netzwerkstruktur von Elektrodenkontaktgelen und HPLC-Methode zur Bestimmung des Restmonomergehalts*. Angew. Makromol. Chemie 256 (1998), 29-37.

Institut für Arzneimittelwesen der DDR. *Informationen für Apotheken und Versorgungsdepots*. Staatliches Versorgungskonstor für Pharmazie und Medizintechnik, Berlin (1990). 50-51.

ISO 7027: *Water Quality: Determination Of Turbidity*.

Jeremic, K., Stojanovic, Z., Jovanovic, S.: *Modification Of Starch Properties*. Hem. Ind. 54/10 (2000), 438-446.

Kapustova, J., Oltus, E.: *Ion-Exchange Materials based on Cellulose*. Chem. Prum. 17/4 (1967), 203.

Kempf, W., Tegge, G., Wilhelm, E.: *Stärke – Rohstoff der Zukunft*. Umschau 3 (1985), 144.

- Kramer, R., Kulicke, W.-M.: *Fließverhalten von Stärke-Polymer Mischungen*. J. Getreide Mehl und Brot 11 (1991), 344-350.
- Kulicke, W.-M.: *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthing & Wepf Verlag, (1986).
- Kulicke, W.-M., Porter, R.S.: *Relation between Steady Shear Flow and Dynamic Rheology*. Rheol. Acta, 19 (1980), 601-605.
- Kulicke, W.-M., Aggour, Y.A., Elsabee, M.Z.: *Swelling and Rheological Studies of some Starch hydrogels*. Starch/Stärke 42 (1990), 134-141.
- Kulicke, W.-M., Eidam, D., Kath, F., Kix, M., Kull, A.: *Hydrocolloids and Rheology: Regulation of Visco-elastic Characterization of Waxy Rice Starch in Mixture with galactomannans*. Starch/Stärke 48/3 (1996), 105-114.
- Kulling, S., Steinhart, H.: *Krank durch Lebensmittel*. Nachr. Chem. 50 (2002) 1103.
- Kuttruff, H.: *Physik und Technik des Ultraschalls*. Hirzel Verlag, Stuttgart (1988).
- Landwirtschaftskammer Hannover, *Märkte für Nachwachsende Rohstoffe* (2000).
- Lazik, W.: *Synthese von vernetzten Polysacchariden und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften in wässrigen Systemen*, Dissertation, Universität Osnabrück, 1997.
- Le Bail, P., Morin, F.G., Marchessault, R.H.: *Characterization of a crosslinked high amylose starch excipient*. Int. J. Biolo. Macromol. 26/2-3 (1999), 193.
- Lechner, M.D., Gehrke, K., Nordmeier, E.H.: *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, (1993).

Lechner, M.D., Lazik, W.: DE Patent 196 54 745 (1998).

Lee, K.Y., Mooney, D.J.: *Hydrogels for tissue engineering*. Chem. Revs. 101 (2001), 1869-1879.

Leitner, B. Hemmer, W., Focke, M.: *Contact Dermatitis against Ultrasonic Gel*, Dermatosen in Beruf und Umwelt, 47/4, (1999), 164.

Lenz, R.W.: *Biodegradable Polymers*, Adv. Polym. Sci., 107 (1993), 3-39.

Liehr, M., Kulicke, W.-M.: *Rheologische Untersuchungen zum Einfluß von Hydrokolloiden auf die Gefrier-Tau-Stabilität von Stärkekleistern*. Starch/Stärke 48/2 (1996), 52-57.

Lixin, H., Junxia, Z., Litian, Z.: *Studies on the reaction and properties of esterified and crosslinked starches*. Food and Fermentation Industries. 27/1/157 (2001) 27-31.

Macosko, C.W.: *Rheology – Principles, Measurements and Applications*, VCH, Weinheim (1994).

Mann, W., Welkoborsky, H.-J., Maurer, J.: *Kompendium Ultraschall*. Thieme, Stuttgart, (1997).

Mezger, T.: *Das Rheologie-Handbuch*, Vincentz Verlag, Hannover, (2000).

Muldoon, B.C.O., Jones, D.S., Woolfson, A.D.: *Rheological Characterization of Carbopol Gels*. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 52/9.1 (2000) 165.

Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium: DFG legt MAK- und BAT-Werte-Liste 1999 vor. 47/9 (1999), 1119.

- Nagy, M.: *Some New Aspects of Research on Polymer Gels*. Coll. Polym. Sci. 263 (1985), 245-265.
- Narvard, P., Budtov, V.P., Frenkel, S.Y.: *Rheological Properties of Highly Swollen Hydrogel Suspensions*, J. Appl. Polym. Sci., 52/6 (1994), 721.
- Neues Rezepturformularium. *Ultraschallkontaktgel (NRF 13.2.)*. DAC (1986).
- Nottelmann, H., Kulicke, W.-M.: *Preparation, Characterization and Rheological Behavior of Water-swellaable Polymer Networks*, in *Polymers as rheology modifiers* ACS-Book Series, 462 (1991), 62.
- Park, K., Shalaby, W.S.W., Park, H.: *Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery*. Technomic, Lancaster, PA (1993).
- Peppas, N.A. (Ed.): *Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Vol.I-III*. CRC Press, Boca Raton (1987).
- Peters, A., Candau S.J.: *Kinetics of Swelling of Polyacrylamide Gels*. Macromolecules 19 (1986) 1952.
- Pipkin, A.C.: *Lectures on Viscoelastic Theory*, Springer Verlag, New York (1972).
- Pomeranz, Y.: *Functional properties of food components*. 2nd Ed., Academic Press, San Diego (1991).
- Ravanelle, F., Marchessault, R.H., Legare, A.: *Mechanical properties and structure of swollen crosslinked high amylose starch tablets*. Carbohydr. Polym. 47/3 (2002), 259-266.

- Reinhardt, U.T., Eidam, D., Kulicke, W.-M. *Rheo-mechanische and Rheo-optische Charakterisierung von komplexen Stärke-Hydrokolloid-Systemen*. J. Getreide, Mehl und Brot 4 (1995), 56-61.
- Ring, S.G., Colonna, P., I'Anson, K.J., Kalichevsky, M.T., Miles, M.J., Morris, V.J. Orford, P.D.: *The gelation and crystallisation of amylopectin*. Carbohydr. Res. 162 (1987), 277-293.
- Robinson, G.: Rheologische Charakterisierung industrieller Produkte. Rheol. 92 (1991), 92-101.
- Schnur, S.: *Rationelle Ultraschalldiagnostik. Grundlagen und problemorientierte Anwendung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2000).
- Schramm, G.: *Einführung in Rheologie und Rheometrie*, Gebr. Haake GmbH, Karlsruhe (1995).
- Seib, P.A., Woo, K.: *Crosslinking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate*. Carbohydrate Polym. 33/4 (1997). 263.
- 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.
- Sohn, C., Holzgreve, W.: *Ultraschall in Gynäkologie und Geburtshilfe*. Thieme, Stuttgart (2000).
- Sorge, G.: *Fazination Ultraschall*. Teubner Verlag (2002).

- Takeda, Y., Shitaozono, T., Hizukuri, S.: *Molecular structure of corn starch*. Starch/Stärke 26 (1988) 51-54.
- Takeda, Y., Shitaozono, T., Hizukuri, S.: *Examination of the purity and structure of amylose by gel-permeation chromatography*. Carbohydr. Res. 132 (1984), 83-92.
- Tanaka, T., *Gels*, Scientific American, 224 (1981), 110-123.
- Tanaka, T., Fillmore, D.J.: Kinetics of Swelling of Gels. J. Chem. Phys. 70 (1979), 1214-1218.
- Tegge, G.: *Stärke und Stärkederivate*. Behr's Verlag, Hamburg (1988).
- Volkert, B., Loth, F., Lazik, W., Koch, W., Hild, A.: DE Patent 100 33 197 C1 (2002).
- Wang, Y-J., Wang, L.: *Effects of modification sequence on structure and properties of hydroxypropylated and crosslinked waxy maize starch*. Starch/Stärke 52/11 (2000), 406-412.
- Werner, G.: *Hochsaugaktive Polymere für Hygieneartikel und für technische Vliesstoffe*. Avr-Allgemeiner Vliesstoff Report 4 (1984), 178-182.
- Woelk, H.: *Stärke als Chemierohstoff. Möglichkeiten und Grenzen*. Starch/Stärke 38 (1981), 397.
- Yarnell, A.: *Acrylamide Mystery solved*, C&EN (2002), 7.
- Zhang, T., Zhang, D-f.: *Study on the lightly crosslinked carboxymethyl starch*. Polymer Materials Science and Engineering, 16/6 (2000), 154-156.
- Zhang, X., Huang, Y., Hu, Y.: *Study on the Synthesis and Water Resistance of crosslinked starch*. Chemical World 39/8 (1998) 425.

Zhang, Q., Zhu, M., Zhang, Z.-H., *Rheological Properties of carbopol gels*. Chinese Pharmaceutical Journal 27/10 (1992), 630.

Zoller, W.G., Gresser, U., Zöller, N.: *Einführung in die Ultraschalldiagnostik. Kurzgefaßtes Lehrbuch und Atlas*. Karger, Freiburg i.B. (1994).

Erklärung

Der Verfasser erklärt die vorliegende Arbeit selbstständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel erstellt zu haben.

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

Curriculum Vitae

Name: Christian Seidel
Geburtstag und -ort: 08.01.1972
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Bildungsgang

Aug. 1978 – Juni 1981	Grundschule Heinrichstrasse, Braunschweig
Auf. 1981 – Juni 1982	Grundschule Breitenfelderstrasse, Hamburg
Aug. 1982 – Juni 1991	Gymnasium Eppendorf, Hamburg
Aug. 1988 – Juni 1989	Austauschjahr, Oscoda Area High School, MI, USA
Aug. 1991 – Sep. 1992	Zivildienst, Hamburg
Okt. 1992 – Dez. 1994	Grundstudium Chemie, Universität Hamburg
Jan. 1995 – Jan. 1999	Hauptstudium Chemie, Universität Hamburg
Feb. 1996 – Juli 1996	ERASMUS-Stipendium, Universität Bern, Schweiz
Feb. 1999 – Sep. 1999	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. W.-M. Kulicke am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg
Okt. 1999 – Jan. 2003	Promotion im Arbeitskreis von Prof. W.-M. Kulicke am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg