

Zusammenfassung

Die fortlaufende Erhaltung konstanter Fließeigenschaften eines für ein spezielles Anwendungsprofil maßgeschneiderten Cellulosederivates ist eine tägliche Herausforderung der Cellulose verarbeitenden Industrie. Diese Problematik besteht deshalb, da Cellulose als nachwachsender Rohstoff bedingt durch unterschiedliche Wachstumsbedingungen und Umwelteinflüsse eine variierende Molmasse bzw. Molmassenverteilung aufweist. Um die Produkteigenschaften konstant zu halten, ist es eine übliche Vorgehensweise in der chemischen Reaktionstechnik die umzusetzende Cellulose aus verschiedenen Proben abzumischen, um den Einfluß der Molmasse bzw. der Molmassenverteilung (MMD, *molar mass distribution*) der einzelnen Cellulosechargen zu minimieren. Obwohl durch dieses Verfahren eine annähernd konstante Ruhescherviskosität η_0 gewährleistet werden kann, sind die Zusammenhänge in „realen“ Fließfeldern komplexer. Dort sind durch verschiedene, dem Scherfließen überlagerte Dehnfelder Fließanomalien wie z.B. Schmelzenbruch oder Fadenzug zu beobachten, weshalb den Dehnviskositäten- und spannungen in der technischen Applikation eine besondere Bedeutung zukommt. Da Fließphänomene wie der Fadenzug oberflächenspannungsgesteuerte Prozesse sind, bei denen nur jeweils die längsten Relaxationsmoden τ_0 eines Polymers angesprochen werden, ist die genaue Kenntnis der Molmassenverteilung von gravierender Bedeutung. Bedingt dadurch, dass die längsten Relaxationsmoden eines Polymers mit zunehmender Molmassenverteilungsbreite bei konstanter gewichtsmittlerer Molmasse ansteigen, ist eine enge Verteilung für eine Optimierung des Fadenzugverhaltens zu gewährleisten. Da die absolute Bestimmung der Molmassenverteilung mittels Lichtstreuung eine sehr kosten- und arbeitsintensive polymeranalytische Methode ist, war es das Hauptziel der hier in dieser Arbeit vorgestellten Forschungsbemühungen zu untersuchen, ob die Molmassenverteilung mit den rheologischen Materialfunktionen das *capillary break-up* korreliert werden kann.

Der *erste Teil* dieser Arbeit behandelt die Rheologie des Polymerstandards Polystyrol (PS) gelöst in Diethylphthalat (DEP) und Styrololigomeren. Dieses bereits in vergangenen Arbeiten gut charakterisierte Polymer [1] wurde herangezogen, um die Möglichkeiten, aber auch die experimentellen Grenzen der relativ neuen Methode des *capillary break-up* mit dem uniaxialen Dehnrheometer CaBER in Hinblick auf ihre Empfindlichkeit gegenüber der Molmasse bzw. ihrer Verteilung, der Konzentration und der Lösungsmittelgüte zu überprüfen.

Zunächst wurde die Konzentrations- und Molmassenabhängigkeit der Materialfunktionen des stationären Scherfließens (Scherviskosität η , längste Relaxationszeit τ_0 und Steigung der Fließkurve n) und der dynamischen Oszillation (G' und G'') untersucht. Um die visko-elastischen Eigenschaften dieses Polymer-Lösungsmittel-Systems quantitativ zu erfassen, wurden die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des Scherfließens für Polystyrol in DEP aufgestellt.

$\eta_0 - [\eta] - c$	$\eta_0 / (Pa \cdot s) = 1.10 \cdot 10^{-2} \left(c \cdot [\eta] + 0.368 \cdot c \cdot [\eta]^2 + 8.46 \cdot 10^{-3} \cdot c \cdot [\eta]^{4.82} + 1 \right)$
$\tau_0 - [\eta] - c$	$\tau_0 / s = 1.29 \cdot 10^{-10} \cdot c^{-2.423} \cdot \left((c \cdot [\eta])^2 + 0.368 \cdot (c \cdot [\eta])^3 + 8.46 \cdot 10^{-3} \cdot (c \cdot [\eta])^{5.82} \right)$
$n - [\eta] - c$	$n = -0.82 + 0.65 \cdot 10^{0.079 \cdot c[\eta]}$

Mit diesen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist es möglich die Fließkurve eines beliebigen Polystyrols in DEP theoretisch als eine Funktion von Konzentration c und Staudinger Index $[\eta]$ zu berechnen. Um den Staudinger Index $[\eta]$ in die gewichtsmittlere Molmasse M_w zu überführen, wurde die Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada Beziehung für dieses Polymer-Lösungsmittel System mittels Viskosimetrie bestimmt:

$$[\eta] = 8.23 \cdot 10^{-3} \cdot M_w^{0.702} \text{ [ml/g]}$$

Für dieselben Polystyrole gelöst in DEP, wurden dann über einen weiten Konzentrationsbereich die dehnreologischen Materialfunktionen des *capillary break-up* bestimmt. Die transienten Dehnviskosität η_E zeigten im Newtonischen Fließbereich die nach dem Trouton-Verhältnis für uniaxiale Dehnfelder erwarteten dreifachen Wert der Ruhescherviskosität des Scherfließens η_0 , im instationären Fließbereich wurden dann aufgrund der *coil-stretch-transition* Dehnviskositäten in der Größenordnung von bis zum 100-fachen von η_0 bestimmt. Die längsten Relaxationszeiten τ_0 stiegen für die verschiedenen Molmassen im untersuchten Konzentrationsbereich um zwei Größenordnungen.

Da die Konzentrationsabhängigkeit der längsten Relaxationszeit τ_0 von ultrahochverdünnten Polymerlösungen in letzter Zeit in der Literatur kontrovers diskutiert worden ist, wurden zusätzlich noch eine Reihe von Polystyrol Bogerfluiden (Polystyrol in Styrololigomer) in hoher Verdünnung untersucht, da in DEP bei Konzentrationen im ppm Bereich keine sinnvollen Ergebnisse aufgrund von nicht mehr detektierbaren Relaxationszeiten erhalten werden. Es konnte gezeigt werden, dass die längste Relaxationszeit τ_0 auch noch unterhalb einer konservativen Definition der kritischen Konzentration c^* mit sinkender Konzentration abnimmt. Diese Abnahme endet erst unterhalb einer neu definierten kritischen Konzentration für uniaxiale Dehnströmungen c^s :

$$c^s > \frac{3}{2} \frac{1}{[\eta] \cdot L^2} \zeta(3\nu)$$

Dieses ist die kleinste Konzentration, bei der sich das Polymer noch im uniaxialen Dehnströmfeld elastisch bemerkbar macht. Es konnte im Gegensatz zur aktuellen Interpretation von experimentellen CaBER-Ergebnissen durch numerische Kalkulationen gezeigt werden, dass unterhalb dieser kritischen Konzentration die längste Relaxationszeit τ_0 mit der Zimm-Relaxationszeit τ_z übereinstimmt und nicht unterhalb dieses theoretischen Wertes fällt.

Um den Einfluß der Molmassenverteilung auf das rheologische Fließverhalten zu erfassen bzw. die längste Relaxationszeit über definierte Moden der Molmassenverteilung zu beschreiben, wurden verschiedene Polystyrole definiert abgemischt, sodass die gewichtsmittlere Molmasse M_w der Abmischungen konstant $5.8 \cdot 10^6$ g/mol betrug, während sich die Molmassenverteilungen und die dazugehörigen Polydispersitäten M_w/M_n in einem Fenster von 1.0 bis 1.84 bewegten. Während Scherexperimente diese Unterschiede in der Molmassenverteilungsbreite nicht auflösen konnten, zeigten sich in der uniaxialen Dehnung gravierende Unterschiede in den längsten Relaxationszeiten für die untersuchten Polystyrolabmischungen. Die so erhaltenen Relaxationszeiten konnten, normiert über die längste Relaxationszeit der monodispersen Probe, über definierte Moden der Molmassenverteilung, das $z+2$ -Mittel M_{z+2} und das Gewichtsmittel M_w beschrieben werden:

$$\frac{\tau_0}{\tau_{0,M}} = \left(\frac{M_{z+2}}{M_w^1} \right)^{1.22}$$

Der *zweite Teil* der Arbeit behandelt die Rheologie der Cellulosederivate Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) und hydrophob modifizierter Hydroxyethylcellulose (hmHEC). Auch diese beiden Hydrokolloide wurden im Hinblick auf den Einfluß der Molmassenverteilung auf das Fließverhalten vollständig rheologisch charakterisiert.

Hierfür wurde zuerst die Konzentrations- sowie Molmassenabhängigkeit der Materialfunktionen des stationären Scherfließens und der dynamischen Oszillation in den Lösungsmitteln Wasser und Natronlauge (2 Gew.%) quantitativ bestimmt. Da die hier untersuchten MHECs aus verschiedenen Cellulosen abgemischt wurden, galt es auch hier vor allem den Einfluß der Molmassenverteilung auf das rheologische Fließverhalten aufzuklären. Es zeigte sich, dass die uniaxiale Dehnung die einzige Methode war, die die Unterschiede in der Molmassenverteilung quantitativ in Form von unterschiedlichen Relaxationszeiten τ erfassen konnte. Desweiteren wurde gefunden, dass das für die Polystyrole erhaltene Skalierungsgesetz zur Korrelation der unterschiedlichen Moden der Molmassenverteilung mit den längsten Relaxationszeiten auch auf die Methylhydroxyethylcellulosen übertragbar war. Die Ergebnisse der uniaxialen Dehnung konnten zudem direkt mit den zuvor mittels einer kombinierten Anlage aus SEC/MALLS/DRI (Größenausschlußchromatographie, Vielwinkellaserlichtstreuung und Differentialrefraktometer) bestimmten absoluten Molmassenverteilungen der untersuchten MHECs korreliert werden. Zusätzlich dazu zeigte sich die uniaxiale Dehnung als wirksames Instrument zur empfindlichen Bestimmung der nicht molekular dispers gelösten Anteile der untersuchten Cellulosederivate (MHEC und hmHEC) in Lösung. Die für die unzentrifugierten Lösungen der Hydrokolloide erheblich längeren Abrisszeiten (obwohl auch diese zum großen Teil optisch transparent waren) konnten direkt mit der Wiederfindungsrate der Lichtstreuung korreliert werden.