

---

# Rheologie komplexer Flüssigkeiten

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaft der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des  
akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin  
Edda Traute Christine Kettler  
aus Bremen

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Walter Richtering  
Privatdozent Dr. rer. nat. Uwe Beginn

Tag der mündlichen Prüfung: 16. April 2007

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 2002 bis Januar 2007 am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrecht-Universität Kiel und am Institut für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Herrn Prof. Dr. Walter Richtering danke ich für die interessante Themenstellung, für fachliche Anregungen und Diskussionen während der Betreuungszeit und für die Möglichkeit erste Kontakte zur Industrie zu knüpfen.

Herrn Priv. Doz. Dr. Uwe Beginn möchte ich für die freundliche Übernahme des Koreferates danken.



Für Bernd

Wahrheit

Eine nur ist sie für alle,  
Doch sieht sie jeder verschieden,  
Daß es eines doch bleibt,  
Macht das Verschiedene wahr.

Friedrich von Schiller



## Abstract

Investigated complex fluids comprised polymer-surfactant-mixtures (PTMs) and oil-in-water (o/w)-emulsions. The mechanical properties were probed by oscillatory and continuous flow rheometry, microstructures of emulsions were evaluated by optical microscopy while droplet size and droplet size distribution were studied by flow particle image analysis (FPIA). 0.3 - 4.0 wt% of hydrophobically modified (hm)-(acrylic acid)copolymers and hm-(poly)urethans were combined with 0.0 - 2.0 wt% low molecular surfactant (sodium dodecylsulfate (SDS) - anionic, cetyltrimethylammonium-bromide (CTAB) - cationic, ethoxylated fatty alcohol (Arylpon F, Dehydol LS 9.5) - nonionic). The resulting PTMs revealed different polymer-surfactant interactions, due to surfactant / polymer charge and structure. In case of nonionic surfactants and SDS, polymer-surfactant interactions resulted in a more or less pronounced „thin-to-thick“-effect of PTMs depending on surfactant concentration and structure, whereas in CTAB-PTMs thickening as well as phase separation were observed depending on CTAB concentration. For PTMs from 1.0 wt% crosslinked polymer and surfactants an uncommon second shear thinning region, which is not mentioned in the literature so far, region was observed in the flow curves, which could be related to shear induced structural changes.

The investigations on PTMs gave basic understanding of a possible applicability of polymeric thickeners in emulsions. Because low molecular surfactants showed some disadvantages in emulsions, only polymeric stabilized emulsions were investigated which contain silicon-based polymeric emulsifiers (dimethicones). Rheological properties and microstructures of polymer stabilized emulsions were compared to properties of classic emulsions with low molecular emulsifiers as stabilizing components. The investigations concerning rheological properties and droplet size of emulsions, presented here, dealt with o/w-emulsions containing polymeric thickener Pemulen TR-1 (TR-1) and silicone based emulsifier (DC 193). By varying thickener and emulsifier content rheological properties and droplet size of emulsions changed significantly. Experimental results and a statistical analysis showed that the physical network, build up by TR-1 in a concentration range from 0.1 - 1.0 wt%, was the dominating factor for rheological properties and increased moduli and viscosity of emulsions. The development of droplet diameters revealed that a systematic control of droplet parameters was possible by increasing the DC 193 concentration from 0.0 - 5.0 wt%. In contrast, increasing TR-1 concentration led to either large or small droplets. The influence of larger droplets in the emulsions was revealed when the arithmetic diameter and the Sauter diameter were compared and displayed huge differences. These differences resulted from a rather small amount of big droplets with diameters above 40  $\mu\text{m}$ , which could be seen in the droplet size distributions of emulsions. An influence of oil droplets on

emulsion elasticity was only observed for emulsions with low TR-1 concentration ( $\leq 0.1$  wt %), because at higher concentrations the influence of oil droplets was superimposed by thickening properties of TR-1.



## Kurzfassung

Die untersuchten komplexen Flüssigkeiten umfassten Polymer-Tensid-Mischungen (PTMs) und Öl-in-Wasser (o/w)-Emulsionen, deren mechanische Eigenschaften durch Oszillations- und Scherrheologie charakterisiert wurden. Die Mikrostruktur der Emulsionen wurde mittels optischer Mikroskopie beurteilt, während die Bestimmung von Tröpfchengrößen und Größenverteilungen durch automatisierte Partikel-Bildanalyse (FPIA) erfolgte. Bei den verwendeten Polymeren (0.3 - 4.0 wt%) handelte es sich um hydrophob modifizierte (hm)-Acrylpolymere und hm-Polyurethane, die in PTMs mit 0.0 - 2.0 wt% niedermolekularen Tensiden (Natriumdodecylsulfat (SDS) - anionisch, Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) - kationisch, ethoxylierte Fettalkohole (Arylpon F, Dehydol LS 9.5) - nichtionisch) kombiniert wurden. Die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Tensid führten im Fall der nichtionischen Tenside und SDS zu unterschiedlich stark ausgeprägten „thin-to-thick“-Effekten der PTMs in Abhängigkeit von Tensidkonzentration und -struktur, während in CTAB-PTMs eine Verdickung und, bei höherer CTAB-Konzentration, die in der Literatur bekannte Phasenseparation beobachtet werden konnte. Für PTMs aus 1.0 wt% vernetztem Polymer und Tensiden wurde in den Fließkurven ein ungewöhnliches zweites Scherplateau mit anschließender Scherverdünnung beobachtet, das bisher noch nicht in der Literatur erwähnt wurde. Der zweiten Scherverdünnung kann eine scherinduzierte Strukturumwandlung zugeordnet werden.

Die Untersuchung der PTMs lieferte grundlegende Erkenntnisse zur möglichen Verwendung polymerer Verdicker in Emulsionen. Da der Einsatz niedermolekularer Tenside (Emulgatoren) in Emulsionen mit einigen Nachteilen behaftet ist, wurden polymerstabilisierte o/w-Emulsionen untersucht, die statt dessen polymere Emulgatoren auf Silikonbasis (Dimethicone) enthielten. Die rheologischen Eigenschaften und die Mikrostruktur der polymerstabilisierten Emulsionen wurden mit denen klassischer Emulsionen verglichen. Die präsentierten Ergebnisse zum Zusammenhang zwischen rheologischen Eigenschaften und der Tröpfchengröße von Emulsionen, beziehen sich auf o/w-Emulsionen, die sowohl den polymeren Verdicker Pemulen TR-1 (TR-1) als auch einen silikonbasierten Emulgator (DC 193) enthielten. Durch Variation des Verdicker- bzw. Emulgatorgehaltes wurden sowohl die rheologischen Eigenschaften als auch die Tropfengrößen signifikant verändert. Die experimentellen Befunde und die statistische Analyse zeigten, daß ein physikalisches Netzwerk, ausgebildet durch TR-1 im Konzentrationsbereich von 0.1 - 1.0 wt%, der dominierende Faktor der rheologischen Eigenschaften war und die Moduli sowie die Scherviskosität der Emulsionen erhöhte. Die Änderung des Tropfendurchmessers zeigte, daß eine systematische Kontrolle der Tropfenparameter durch steigende DC 193 Konzentration (0.0 - 5.0 wt%) möglich war. Im Gegensatz dazu führte die Erhöhung der TR-1 Konzentration

entweder zu kleinen oder großen Tropfen. Der Einfluß großer Tropfen in den Emulsionen wurde durch den Vergleich des arithmetischen Durchmessers mit dem Sauter-Durchmesser möglich. Deren Differenz resultierte aus einem kleinen Anteil großer Tropfen mit Durchmessern größer als  $40 \mu\text{m}$ . Ein Einfluß der Öltröpfchen auf die Elastizität der Emulsionen war nur bei niedrigen TR-1 Konzentrationen ( $\leq 0.1 \text{ wt } \%$ ) zu beobachten, da bei höherem TR-1 Anteil der Einfluß der Öltröpfchen durch die verdickenden Eigenschaften des TR-1 überlagert wurde.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
2.1	Tenside - Grundlagen . . . . .	3
2.2	Polymere - Grundlagen . . . . .	4
2.3	Wechselwirkungen von Polymeren und Tensiden . . . . .	6
2.4	Emulsionen . . . . .	8
2.5	Polymerstabilisierte Emulsionen . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>15</b>
3.1	Rheologie . . . . .	15
3.1.1	Scherviskosität . . . . .	17
3.1.2	Viskoelastische Eigenschaften . . . . .	19
3.1.3	Cox-Merz-Regel . . . . .	22
3.1.4	Rheologische Experimente . . . . .	22
3.2	Rheo-Mikroskopie . . . . .	23
3.3	Automatisierte Partikel-Bildanalyse (FPIA) . . . . .	25
3.4	Dynamische Lichtstreuung (DLS) . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Polymer-Tensid-Mischungen</b>	<b>31</b>
4.1	Struktur und Konzentration der Polymere . . . . .	31
4.2	Struktur und Konzentration des Tensids . . . . .	35
4.2.1	Natriumdodecylsulfat - SDS . . . . .	37
4.2.2	Dehydol LS 9.5 und Arylpon F . . . . .	44
4.2.3	Cetyltrimethylammoniumbromid - CTAB . . . . .	49
4.3	Vergleich der Tenside . . . . .	52
4.3.1	Verdickungseffekt . . . . .	52
4.3.2	Verifizierung der Cox-Merz-Regel . . . . .	59
4.3.3	Interpretation des zweiten Scherplateaus . . . . .	62
4.4	Einfluß des pH-Wertes . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Emulsionen</b>	<b>69</b>
5.1	Vergleich der Rohemulsionen auf Cetiol-Basis . . . . .	69
5.1.1	Viskoelastische Eigenschaften . . . . .	70
5.1.2	Viskosität . . . . .	72

5.1.3	Tröpfchengrößen . . . . .	73
5.2	Klassische und polymerstabilisierte Emulsionen . . . . .	75
5.2.1	Viskoelastische Eigenschaften . . . . .	76
5.2.2	Viskosität . . . . .	79
5.2.3	Die Mikrostruktur von Emulsionen . . . . .	80
5.3	Emulsionen mit Pemulen TR-1 und DC 193 . . . . .	84
5.3.1	Viskoelastische Eigenschaften der Emulsionen . . . . .	84
5.3.2	Viskosität . . . . .	88
5.3.3	Tropfendurchmesser und Größenverteilung . . . . .	88
5.3.4	Vergleich von Moduli und Tropfengröße . . . . .	93
5.3.5	Korrelationsparameter . . . . .	95
5.4	Einfluß des Wassergehaltes . . . . .	96
5.5	Einfluß von Glycerin . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>105</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>113</b>
7.1	Präparation . . . . .	113
7.1.1	Polymer-Tensid-Mischungen . . . . .	113
7.1.2	Emulsionen . . . . .	114
7.2	Geräte und Messmethoden . . . . .	115
7.2.1	Rheologie . . . . .	115
7.2.2	Rheo-Mikroskopie . . . . .	115
7.2.3	Automatisierte Partikel-Bildanalyse . . . . .	115
7.2.4	Konduktometrie, Potentiometrie, Trübung . . . . .	116
7.2.5	Dynamische Lichtstreuung (DLS) . . . . .	116
7.2.6	Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS) . . . . .	116
	<b>Literatur</b>	<b>119</b>
	<b>Anhang</b>	<b>129</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>157</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>161</b>

# 1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß von Tensiden, hydrophob modifizierten (hm-) Polymeren und einzelnen Emulsionskomponenten (Öl, Emulgator) auf die rheologischen Eigenschaften komplexer Flüssigkeiten genauer zu beleuchten. Die Komplexität der untersuchten Systeme wurde schrittweise erweitert, indem zunächst verschiedene niedermolekulare Tenside zu Lösungen aus hm-Acrylcopolymere bzw. hm-Polyurethanen in Wasser zugesetzt wurden. Von besonderem Interesse war der resultierende Verdickungseffekt, der je nach Kombination von hm-Polymer und Tensid stark ausfallen kann und für industrielle Anwendungen von Bedeutung ist. Nach der Charakterisierung der Polymer-Tensid-Mischungen (PTMs), war es möglich die rheologischen Eigenschaften einfacher polymerstabilisierten und klassischer o/w-Emulsionen zu verstehen. Im Fall polymerstabilisierter Emulsionen wurde die Wirkung polymerer Emulgatoren auf die rheologischen Eigenschaften und Tröpfchengrößen herausgearbeitet. Außerdem sollte geklärt werden, wie Öltröpfchen die Elastizität von polymerstabilisierten Emulsionen beeinflussen.



## 2 Einleitung

Klassische Beispiele komplexer Flüssigkeiten sind:

- Polymerlösungen, -mischungen und -schmelzen
- Amphiphile Systeme, d.h. Mischungen aus Öl, Wasser und Tensiden (Emulgatoren)
- Mischungen von Block-Copolymeren und Homopolymeren
- Lyotrope Flüssigkristalle
- Kolloidale Suspensionen

Diese Materialklassen bestehen aus weicher Materie, deren Eigenschaften durch Bausteine festgelegt werden, die Mikro- oder Nanometer messen. Sie sind komplex aufgebaut und werden durch eine große Zahl an Freiheitsgraden bestimmt (Freiheitsgrade sind die Bewegung von funktionellen Gruppen der Moleküle, Schwingungen, kooperative Effekte, etc.). Des Weiteren sind große Zeit- und Energieskalen für komplexe Flüssigkeiten von Bedeutung. Experimentelle und theoretische Untersuchungen, sowie das Verständnis der Eigenschaften dieser Materialien stellen eine zentrale Fragestellung in der derzeitigen Kolloid- und Polymerforschung dar. In dieser Arbeit werden komplexe Flüssigkeiten der ersten beiden Kategorien untersucht.

### 2.1 Tenside - Grundlagen

Tenside oder Emulgatoren sind oberflächenaktive Moleküle, die sich aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einer hydrophoben Kohlenstoffkette (oder umgekehrt<sup>1</sup>) zusammensetzen. Ab einer bestimmten Konzentration bilden niedermolekulare Tenside in Lösung größere Mizellare Strukturen und nachfolgend lyotrope Mesophasen aus (Abb. 1).<sup>2-6</sup> Die Konzentration, bei der die Bildung der Mizellen erfolgt, bezeichnet man als kritische Mizellen Konzentration (cmc).<sup>7-9</sup>

Je nachdem, ob Tenside mit ionischer<sup>10-12</sup> (z. B. Sulfate, Sulfonate, Ammoniumionen) oder nichtionischer<sup>13,14</sup> (Fettalkohole) Kopfgruppe vorliegen, ändern sich die Wechselwirkungen (WW) zwischen einzelnen Molekülen und der Umgebung. In wässrigen Lösungen, die anionische und nichtionische Tenside enthalten, bilden sich z. B. Mischmizellen.<sup>15</sup> Äußere Einflüsse (Temperatur, Scherkräfte) können zur Bildung von Überstrukturen und

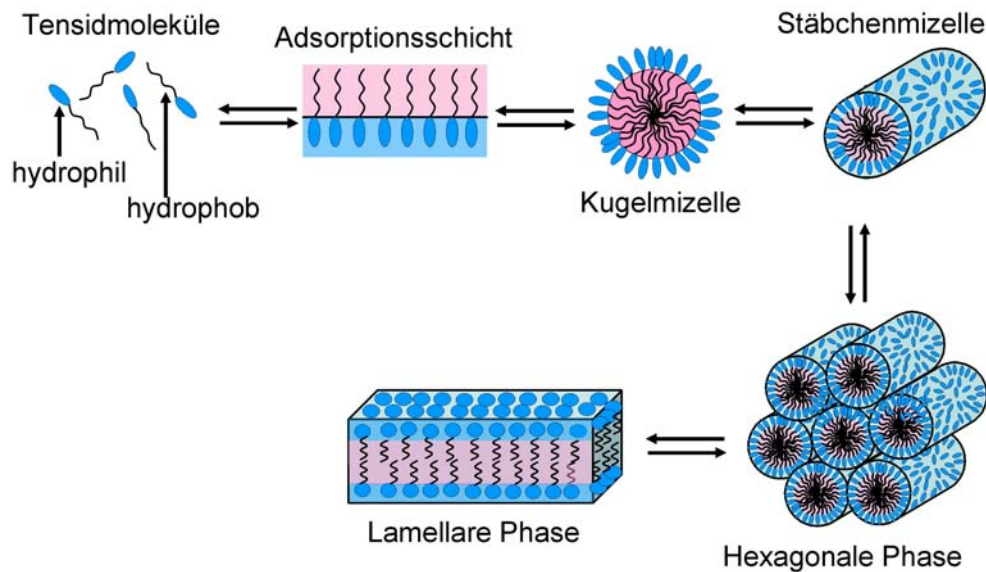


Abb. 1: Strukturbildung und Aggregationsformen niedermolekularer Tenside.

deren Umwandlung ineinander führen und z.B. doppelbrechende Strukturen entstehen lassen.<sup>16</sup> Die Bildung von Vesikeln aus einer lamellaren Phase wurde mit rheologischen Experimenten und durch Kleinwinkel-Neutronen-Streuung (SANS) nachgewiesen.<sup>17-20</sup> Welche Aggregationsform ausgebildet wird, hängt von den physikalischen Umgebungsparametern, der Struktur (linear, verzweigt), der Kettenlänge<sup>21</sup> und der Kopfgruppe des Tensids ab.

Niedermolekulare Tenside werden in großen Mengen in Waschmitteln, Reinigern, Duschgelen und Hautcremes eingesetzt.<sup>22,23</sup> Zusätzlich werden in den letzten Jahren verstärkt hochmolekulare Tenside oder Emulgatoren in Formulierungen verwendet, um die große Menge konventioneller Emulgatoren teilweise zu ersetzen. Zu den hochmolekularen Emulgatoren gehören z. B. Polydimethylsiloxane, deren Konformation in Abhängigkeit von Molmasse und Struktur von Arrighi et al. untersucht wurde.<sup>24</sup>

## 2.2 Polymere - Grundlagen

Polymere (oder Makromoleküle) sind große Moleküle, die durch kovalent miteinander verknüpfte, funktionalisierte Monomereinheiten aufgebaut werden. Da die Zahl der erhältlichen Monomeren sehr groß ist<sup>25</sup> und die möglichen Synthesewege zahlreich, werden im Folgenden nur die für diese Arbeit relevanten Beispiele erläutert.

Zur Herstellung der verwendeten Polymere wird die Emulsionspolymerisation, mit den



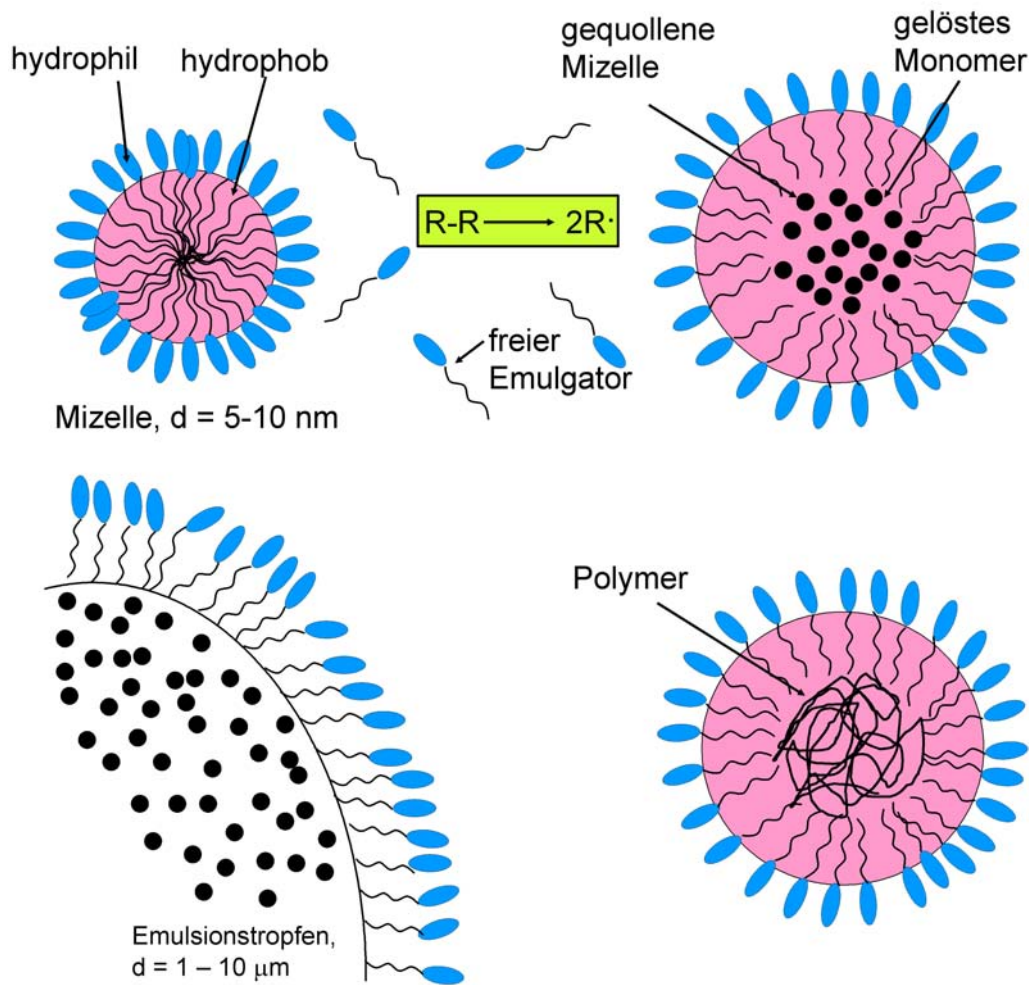


Abb. 2: Vereinfachte Darstellung der Emulsionspolymerisation.

Bestandteilen Monomer, Wasser, Emulgator und wasserlöslichem Starter (z. B. Kaliumperoxodisulfat - KPS), verwendet. Die Vorteile dieser Methode liegen in der problemlosen Wärmeabführung, der nur geringen Viskositätserhöhung und dem Verzicht auf organische Lösemittel. Außerdem kann die Kettenlänge des Polymers durch die Menge an Starter oder eine Temperaturänderung leicht beeinflusst werden.

Der niedermolekulare Emulgator, z.B. SDS, bildet in Wasser Mizellen mit Durchmessern zwischen 5 - 10 nm. Das zugegebene Monomer bildet zu einem kleinen Teil in der wässrigen Phase Tropfen ( $d = 1-10 \mu\text{m}$ ), während der Hauptteil in die Mizellen wandert und diese aufquellen lässt. Die Zugabe des Starters führt zur Polymerisation des Monomers, die hauptsächlich in den Mizellen abläuft, da die Zahl der Mizellen ( $10^{21} \text{ L}^{-1}$ ) die Zahl der Monomertropfen (ca.  $10^{13} - 10^{14} \text{ L}^{-1}$ ) bei weitem übersteigt (Abb. 2)<sup>25</sup>.

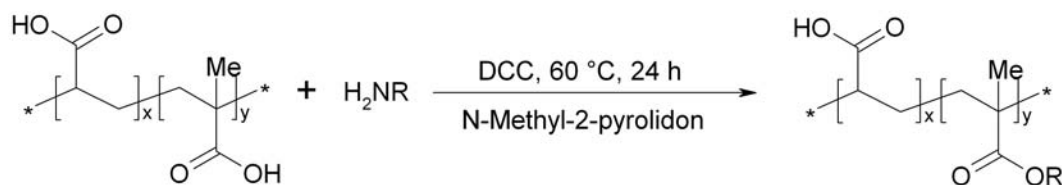


Abb. 3: Reaktionsführung zur Herstellung einer hm-Polyacrylsäure ( $M = 450.000$  g/mol), R:  $C_{18}$  - Alkylketten (3 wt%).

Die Synthese von hm-PAA mit unterschiedlichen Modifizierungsgraden und deren rheologischen Eigenschaften werden von Wang et al.<sup>26,27</sup> beschrieben. Hydrophobe Seitenketten werden chemisch an das Polymerrückrad gebunden, indem die PAA gewünschter Molmasse mit N-Alkylamin (Hydrophob) und DCC in N-Methyl-2-pyrrolidon 24 h unter Rückfluß erhitzt wird (Abb. 3).

Die rheologischen Eigenschaften eines hm-Polymers werden sowohl durch die Art<sup>28</sup>, den Vernetzungsgrad<sup>29</sup> und die Länge des Polymer-Rückrades<sup>30</sup> als auch durch die Art der Seitenketten<sup>31</sup> und den Modifizierungsgrad<sup>26,27</sup> bestimmt. Der Salzgehalt in Lösungen von Polyelektrolyten spielt ebenfalls eine Rolle, da freie Ionen die WW von Polymerketten untereinander erschweren oder verhindern können.<sup>32</sup>

Wie die genannten Parameter die Eigenschaften von Multikomponenten-Mischungen von Polymeren hinsichtlich ihres Phasenverhaltens und ihrer Morphologie beeinflussen, wurde von Han et al.<sup>33</sup> mit Hilfe von Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS), Kleinwinkel-Lichtstreuung (SALS) und mikroskopischen Methoden an zahlreichen Systemen untersucht.

In jedem Fall unterscheiden sich hm-Polymere in ihren Eigenschaften signifikant von denen unmodifizierter Polymere.<sup>34</sup> Dadurch können die physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Polymers an den jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden.

## 2.3 Wechselwirkungen von Polymeren und Tensiden

Die Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Tensiden sind in den letzten Jahren zunehmend untersucht worden.<sup>35,36</sup> Besondere Aufmerksamkeit gilt den hm-Polymeren, die sich durch ihre Fähigkeit, die Viskosität wässriger Lösung zu erhöhen, auszeichnen.<sup>20,37</sup> Der Name „Assoziativverdicker“ für diese Klasse von Verbindungen (Abb. 4), beschreibt die Fähigkeit der Polymere, durch intra- und intermolekulare Zusammenlagerung ihrer hydrophoben Seitenketten große Assoziate auszubilden, die die Viskosität beeinflussen.

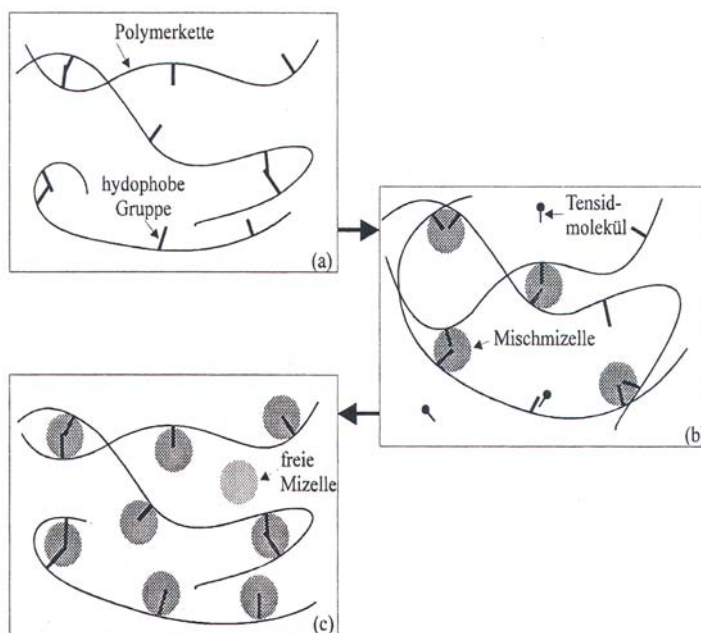


Abb. 4: Möglicher Mechanismus zur Verdickung bei Zugabe von Tensiden zu einem hm-Polymer<sup>39</sup>.

Das Verhalten der Nullscher-Viskosität, die Viskosität einer Polymerlösung bei unendlich kleinen Scherkräften, in Abhängigkeit von der Konzentration des hm-Polymers im halbverdünnten Bereich wurde z. B. von Heo und Larson<sup>38</sup> untersucht.

Die Viskositätserhöhung durch hydrophobe Modifizierung wird u.a. bei Celluloseethern beobachtet, die in Verbindung mit Tensiden rheologisch<sup>40–43</sup>, mittels NMR<sup>44</sup> und fluoreszenzspektroskopisch<sup>45,46</sup> charakterisiert wurden. Chronakis et al.<sup>47</sup> legen den Schwerpunkt der rheologischen Untersuchungen auf Systeme mit unterschiedlichen Polymermolmassen und Tensidstrukturen, während Couderc-Anzani et al.<sup>48</sup> durch Titrations-Kalorimetrie und SANS-Messungen die Bindung von SDS an nichtionische und polykationische Polymethacrylate unterschiedlicher Architektur untersuchen. In rheologischen Arbeiten von Egermayer et al.<sup>49,50</sup> werden die WW zwischen unterschiedlich geladenen Tensiden und Cellulosederivaten, sowie der Einfluß der Struktur von hydrophoben Seitenketten im Polymer, bestimmt. Die Experimente an Celluloseethern zeigen ein Viskositätsmaximum der Null-Viskosität in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration, das auch bei hm-Polyacrylsäuren (hm-PAA)<sup>51,52</sup> und Polyacrylamiden<sup>53</sup> auftritt. Die Viskositätserhöhung resultiert aus der Bildung von Mischmizellen aus Tensid und hydrophober Seitenkette (Abb. 4 b). Die hierfür benötigte Konzentration an Tensid wird als kritische Aggregationskonzentration ( $c_{ac}$ ) bezeichnet und ist normalerweise kleiner als die kritische Mizellkonzentration

on (cmc) des freien Tensids. Die Mischmizellen bilden zusätzliche Verknüpfungspunkte zwischen den Polymerketten und reduzieren durch Abschirmung der hydrophoben Seitenketten den Kontakt zum Lösungsmittel (Wasser). Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration werden die hydrophoben Seitenkette mit Tensidmolekülen belegt, so daß keine Verknüpfungspunkte mehr zwischen den Polymerketten existieren. Die Mischmizellen reihen sich am Rückrad des Polymers auf, wie an einer Kette (Necklace-Modell).<sup>54,55</sup> Überschüssige Tensidmoleküle bilden bei weiterer Tensidzugabe freie kleinere Mizellen und reduzieren die Viskosität (Abb. 4 c).

Liegen gegensätzlich geladene Polymer-Tensid-Systeme vor (z.B. Polyacrylate und CTAB), können Phasenseparationen auftreten, die von Allen et al.<sup>56</sup> beschrieben wurden. Experimente, zur Aufklärung des Bindungsmechanismus von Polyacrylsäuren mit anionischen<sup>51,57</sup>, kationischen<sup>58-60</sup> und nichtionischen<sup>61</sup> Tensiden und die Auswirkung der Kombinationen auf die Viskosität, umfassen rheologische Messungen, isothermale Titrations-Kalorimetrie und Lichtstreuung<sup>62,63</sup>.

Weitere Untersuchungen zur Aufklärung der Bindungsmechanismen beschäftigen sich mit hm-Celluloseethern<sup>64,65</sup>, Caprolactamderivaten<sup>66</sup> und HM-Urethanethoxylaten<sup>52,67,68</sup>. Als adäquate Untersuchungsmethoden für Polymer-Tensid-Systeme, sind die dynamische Lichtstreuung (DLS)<sup>69</sup>, Kleinwinkel-Neutronen-Streuung (SANS)<sup>70,71</sup>, Schwelllexperimente<sup>72</sup> und die Bestimmung von Bindungsisothermen<sup>52</sup> zu nennen, die die Ergebnisse aus rheologischen Experimenten komplettieren.

## 2.4 Emulsionen

Unter Emulsionen versteht man die Mischung nicht mischbarer flüssiger Phasen. In Gegenwart eines Emulgators wird eine der beiden flüssigen Phasen in der anderen emulgiert. Im Fall einer klassischen Öl in Wasser (o/w-) Emulsion (Mayonnaise, Milch, Hautcreme) (Abb. 5 A), die thermodynamisch instabil ist und hauptsächlich aufgrund kinetischer Faktoren existiert<sup>73,74</sup>, bestehen die Emulgatoren aus einer hydrophilen Kopfgruppe, die mit der polaren Phase wechselwirkt, und dem hydrophoben Schwanz, der mit der unpolaren Phase interagiert (Abb. 1). Auf diese Weise lagert sich der Emulgator an die Grenzfläche zwischen kontinuierlicher und dispergierter Phase und reduziert die Grenzflächenspannung.<sup>75,76</sup>

Im Gegensatz dazu stehen sogenannte Mikroemulsionen bei denen es sich um thermodynamisch stabile Emulsionen handelt, die sich spontan bilden. Die Bildungsrate der spontanen Emulsionsbildung kann z. B. mit Laser-Diffraktionstechniken bestimmt werden.<sup>77</sup> Mikroemulsionen sind optisch transparente kolloidale Lösungen. Die Stabilisierung

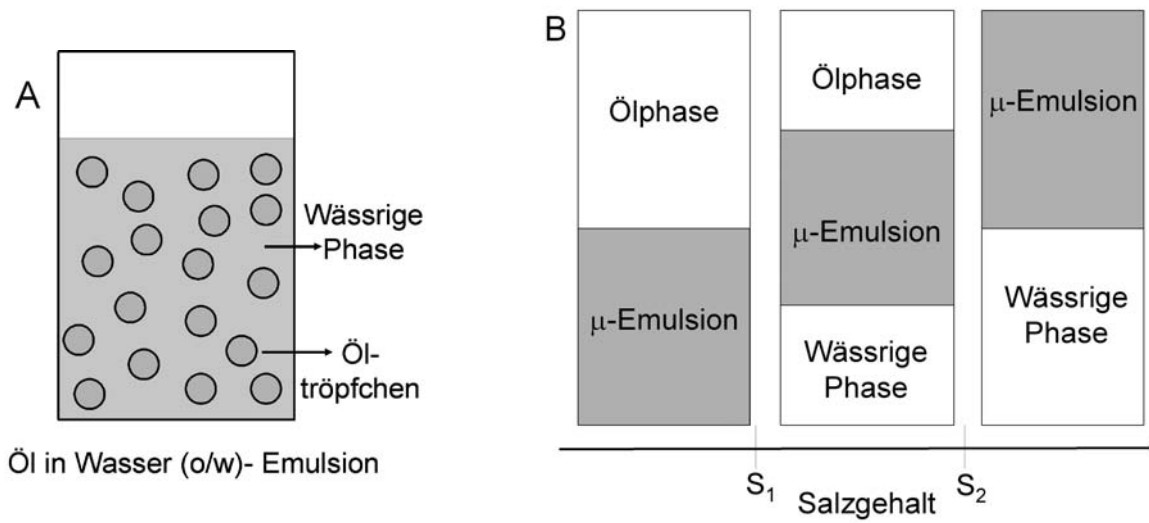


Abb. 5: A: Vereinfachte Struktur einer Öl in Wasser (o/w-) Emulsion und B: Gleichgewicht einer Mikroemulsion mit Öl- und/oder Wasserphase.

der Tröpfchen (Größe zwischen 1 - 1000 nm) erfolgt innerhalb der Mikroemulsion durch Tensid (z. B. SDS) und Cotensid (z. B. AOT).<sup>78</sup> Die Mikroemulsion steht im Gleichgewicht mit überschüssiger Ölphase oder wässriger Phase (Wasser + Salz) und bildet sich in Abhängigkeit vom Salzgehalt (S) (Abb. 5 B).<sup>79,80</sup>

Die Mikrostruktur einer Emulsionen hängt von den Herstellungsparametern ab (Abb. 6), die mechanischer (z.B. Energieeintrag, Rührwerkzeug), physikalischer (Volumen der Probe, Temperaturführung) und/oder chemischer Natur (Art des Öls, Emulgators usw.) sein können.<sup>81,82</sup>

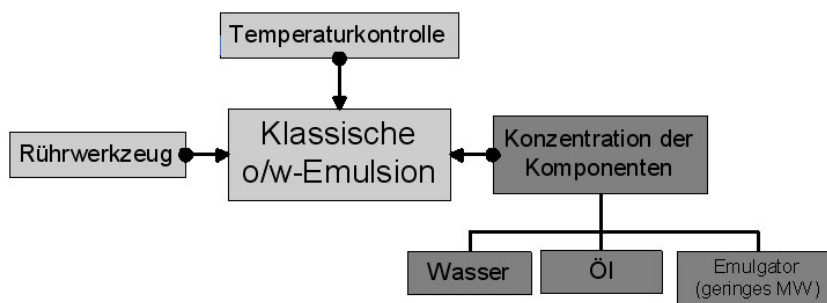


Abb. 6: Herstellungsparameter und Komponenten die klassische Emulsionen beeinflussen können; in dunkelgrau die untersuchten Einflüsse.

Die Temperaturführung ist besonders für klassische Emulsionen von Bedeutung, da in diesem Fall von den niedermolekularen Emulgatoren flüssigkristalline Strukturen in Abhängig-

keit von der Temperatur ausgebildet werden können. Diese Strukturen tragen zur Stabilität der Emulsion bei<sup>83</sup> und können die rheologischen Eigenschaften einer Emulsion beeinflussen.

Die Herstellung von Emulsionen kann mit verschiedenen Rührwerkzeugen erfolgen. Genutzt werden z.B. Dispergierscheiben<sup>84</sup>, Ultraschallstäbe, diverse Rührer und Mikromischer.<sup>85–87</sup> Da bei jedem Werkzeug der Energieeintrag anders erfolgt, kann die Struktur der Emulsionen stark variieren. Aus diesem Grund sollten, bei einem Vergleich zwischen Emulsionen, die mit unterschiedlichen Werkzeugen hergestellt wurden, andere Parameter, wie Temperaturführung, Emulgierzeit und Rührgeschwindigkeit, konstant gehalten werden. Zur Charakterisierung der entstehenden Mikrostruktur und Tropfengrößenverteilung von Emulsionen kann mit mikroskopischen Methoden gearbeitet werden.<sup>88,89</sup>

Der Einsatz eines Ultraturrax wurde in grundlegenden Untersuchungen zur Tröpfchengrößenverteilung in Benzol/Wasser Emulsionen (Tensid: SDS) von Rehfield<sup>90</sup> beschrieben. Die Analyse in Abhängigkeit von der Emulgierzeit erfolgte mittels Coulter Counter und Trübungsmessung und ergab (bis zur Einstellung der Gleichgewichtstropfengröße) einen linearen Zusammenhang zwischen Emulgierzeit und Emulgatorkonzentration.

Liu und McGrath<sup>91</sup> erkannten in Abhängigkeit vom Energieeintrag unterschiedliche Mikrostrukturen, die durch TEM, NMR und Rheologie charakterisiert wurden. Dazu zählten neben dispergierten Tröpfchen unter anderem eine bikontinuierliche Phase und eine „closed-cell foam“ Struktur.<sup>92</sup>

Die Tropfenkoaleszenz klassischer Emulsionen wurde von Danner<sup>93</sup> mit Hilfe einer Färbemethode untersucht, bei der die Ölphasen zweier Rohemulsionen mit Farbstoffen (Sudan<sup>®</sup>-blau 673, Sudan<sup>®</sup>-gelb 172) angefärbt und die Rohemulsionen anschließend miteinander vermischt wurden. In Abhängigkeit vom Energieeintrag wurden in den fertigen Emulsionen Tröpfchen der reinen Farbe bzw. Mischfarbe ausgezählt und so die Koaleszenzrate bestimmt.

Eine neuere Technik zur Emulsionsherstellung ist die Membranemulgierung. Hierbei wird die kontinuierliche Phase entlang einer Membran gepumpt, auf deren Poren sich Tröpfchen der dispersen Phase befinden.<sup>94</sup> Die Tröpfchengröße wird bei dieser Technik durch die Porengröße der Membran und nicht länger durch Energieeintrag oder Rührgeschwindigkeit (wie bei herkömmlichen Methoden) bestimmt. Theoretische Betrachtungen und Modellentwicklungen zu Flussraten und Grenzflächenspannung bei dieser neuen Technik, die die Voraussage der Tröpfchengrößenverteilung erleichtern sollen, wurden von Rayner et al. durchgeführt.<sup>95</sup>

Um die herkömmlichen Tenside in Emulsionen zu ersetzen, werden Silica-Nanopartikel<sup>96,97</sup> verwendet, deren Aggregate an der Grenzfläche von disperser und kontinuierlicher Pha-

se adsorbieren.<sup>98–100</sup> Die Auswirkungen von Flussraten in einem Mikromischer auf Silica stabilisierte Emulsionen wurden von Xu et al. untersucht.<sup>101</sup> Dabei zeigte sich, daß die Polydispersität in Emulsionen durch Nutzung des Mikromischers stark reduziert wurde und das die Silikapartikel um Öltröpfchen eine Einzelschicht bilden. Um die Emulgierereigenschaften der Partikel weiter zu verbessern, werden zusätzlich Tenside, Costabilisatoren und Elektrolyte zugefügt bzw. der pH-Wert verändert.<sup>102</sup> Der Einsatz von pH- sowie temperatursensitiven Mikrogelen<sup>103</sup> führt schließlich zu Emulsionen, deren Eigenschaften durch externe Faktoren gezielt gesteuert werden können.

## 2.5 Polymerstabilisierte Emulsionen

Je nachdem in welchem Bereich Emulsionen verwendet werden sollen, variieren die eingesetzten Polymere (Tab. 1).

Substanzklasse	Anwendungsbereich
Proteine, Lecithine	Lebensmitteltechnologie
hm-Polyacrylate	Kosmetische Industrie
Polyacrylamidosulfonsäuren	Kosmetische Industrie
Polysiloxane (Dimethicone)	Kosmetische Industrie

Tabelle 1: Einsatzbereich stabilisierende Polymere.

In der Lebensmitteltechnologie werden hauptsächlich Proteine und Lecithine als Emulgatoren verwendet.<sup>104–106</sup> Für kosmetische Zwecke reichen die Emulgatoreigenschaften dieser Substanzen jedoch nicht aus, daher wird mit hohen Anteilen an klassischen Emulgatoren auf Fettalkoholbasis gearbeitet, die jedoch z.B. bei Cremes zu Hautreizungen führen können und eine genaue Temperaturführung während des Herstellungsprozesses erfordern. Um diese Nachteile zu verringern und trotzdem ansprechende, stabile Emulsionen zu produzieren, werden seit einiger Zeit Polymere auf Basis von Polysiloxanen, hydrophob modifizierten Polyacrylaten oder Polyacrylamidosulfonsäuren (PAM-s) eingesetzt. Polymerstabilisierte Emulsionen zeigen gute Stabilität bei wenig Polymeranteil, gute Verträglichkeit durch wenig oder gar keinen Einsatz von Tensiden, hohe Kompatibilität mit Ölen und einen vereinfachten Herstellungsprozess.<sup>107</sup>

Polysiloxane oder Dimethicone werden in der kosmetischen Industrie in kleineren Mengen als Coemulgator und Conditioner eingesetzt. Sie finden Anwendung in Shampoos<sup>108</sup> Lotionen, Sonnenschutzcremes<sup>109</sup> und sonstigen Hautpflegepräparaten<sup>110</sup>. In größeren Mengen werden sie zur Stabilisierung von Wasser in Öl (w/o-) Emulsionen eingesetzt, deren Eigen-

schaften in Abhängigkeit von verschiedenen Ölen von De Smedt<sup>111</sup> et al. untersucht wurden. In der Pharmazie finden sie als Emulgatoren zum Aufbau von Öl/Silicon-Emulsionen Verwendung<sup>112</sup> um z.B. lipophile Wirkstoffe gezielter freizusetzen.

Polyacrylamidosulfonsäuren (PAM-S) zeichnen sich durch Elektrolyttoleranz, Stabilität über einen weiten pH-Bereich und die Verträglichkeit mit polaren Lösungsmitteln aus. Durch die Modifikation mit hydrophoben Seitenketten haben sie gute emulgierende Eigenschaften und lassen sich deshalb für tensidfreie Formulierungen verwenden. Außerdem sind PAM-S's industriell einfach herzustellen. Rheologische Untersuchung zum Einfluß von Strukturänderungen (Seitenketten, Vernetzer etc.) auf PAM-S wurden von Miller et al.<sup>113</sup> durchgeführt.

In die Gruppe der PAM-S fällt Aristoflex AVC (AVC), welches als verdickender Emulgator in diversen Emulsionen dieser Arbeit eingesetzt wurde. Es wird durch Copolymerisation von Acrylamidpropansulfonsäure und Vinylpyrrolidon in Gegenwart von Ammoniak und Vernetzer<sup>114</sup> synthetisiert. AVC zeigt neben den rheologischen Vorzügen (geringe Beeinflussung durch hohe Scherkräfte), hohe Stabilität gegenüber UV-Licht und exzellente sensorischen Eigenschaften (gutes Hautgefühl, niedrige Klebrigkeit etc.).

Als weitere Stabilisatoren mit verdickenden Eigenschaften (Assoziativverdicker) in Emulsionen wurden Pemulen TR-1 (TR-1) und Pemulen TR-2 (TR-2) verwendet. Dabei handelt es sich um mit Allylpentaerythritol vernetzte Polyacrylsäuren mit hydrophoben Seitenketten (C<sub>10</sub> - C<sub>30</sub>), wobei der Anteil an Seitenketten in TR-2 größer ist als in TR-1. Die Stabilisierung von Emulsionen erfolgt nach Lochhead et al.<sup>115</sup> durch Adsorption der Pemulene an der Öl/Wasser Phasengrenze, wobei bei niedrigen Konzentrationen von TR-1 elektrostatische Stabilisierung vorliegt und bei höheren Konzentrationen ein assoziativer Verdickungsmechanismus postuliert wird.

Die durch Pemulene erzielte Verdickung von Emulsionen, verhindert zusätzlich die Koaleszenz von Tröpfchen. Besonders interessant ist TR-1 für die kosmetische oder pharmazeutische Industrie durch seine Eigenschaft bei Kontakt mit Elektrolyten auf der Haut Wirkstoffe freizusetzen.<sup>116</sup> Gute Applikationseigenschaften und die Bildung eines kontinuierlichen Ölfilms auf der Haut sind hierfür Voraussetzung und wurden von Förster et al.<sup>117</sup> nachgewiesen.

Die rheologischen Eigenschaften von TR-1 in Emulsionen mit niedriger Pemulen- und hoher Ölkonzentration wurden von Tamburic et al.<sup>118</sup> untersucht und mit Texturanalysen der Emulsionen verglichen. Dabei zeigte sich unter anderem, daß TR-1 stabile Emulsionen mit durchschnittlichen Tröpfchengrößen von 50 µm bildet. Zur Verbesserung der Emulsi-  
onseigenschaften in kosmetischer Hinsicht, wurde der Einsatz nichtionischer Emulgatoren (Fettalkohole, ethoxylierte Fettalkohole) vorgeschlagen<sup>107</sup>. Savic et al.<sup>119</sup> untersuchten



im Hinblick auf Konzentration des nichtionischen Emulgators, sowie Tröpfchengröße und Polydispersität die resultierenden Emulsionen und zeigte, daß deren rheologische Eigenschaften durch erhöhte Temperatur und monatelange Lagerung nicht beeinflusst wurden.



## 3 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Untersuchungsmethoden und der Aufbau einzelner Geräte erläutert. Es handelt sich um Methoden mit denen

- die mechanischen Eigenschaften der Polymer-Tensid-Mischungen und Emulsionen gemessen und beurteilt werden können (Rheologie).
- Aussagen über Aggregat- oder Tropfengrößen bzw. Tropfengrößeverteilungen getroffen werden können (Rheo-Mikroskopie, Automatisierte Partikel-Bildanalyse, DLS)

Die Spezifikationen der Geräte, experimentelle Parameter und die Meßbedingungen befinden sich in Kap. 7.

### 3.1 Rheologie

Rheologie (gr.: rheos=fließen) ist die Lehre vom Fließen. Prinzipiell bewegt sich die Rheologie zwischen zwei Grenzfällen, dem Fließen von idealviskosen Flüssigkeiten (Newton'sches Gesetz, Dämpfermodell - irreversible Prozesse) und der Deformation idealelastischer Festkörper (Hook'sches Gesetz, Federmodell - reversible Prozesse).

Im linearviskoelastischen Bereich (LVE) wird das Hook'sche Gesetz

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (1)$$

( $\sigma$ : Schubspannung,  $G$ : Schubmodul,  $\gamma$ : Deformation) zur Beschreibung des linear-elastischen Verhaltens und das Newton'sche Gesetz

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

( $\sigma$ : Schubspannung,  $\eta$ : Viskosität,  $\dot{\gamma}$ : Scherrate) zur Beschreibung des linear-viskosen Verhaltens angewendet. Es liegt ein proportionaler Zusammenhang zwischen den vorgegebenen (Schubspannung  $\sigma$ ) und den gemessenen Parametern vor. Bei Schubspannungsvorgabe (Amplitudentest, AS) und kleiner Deformation verlaufen die Moduli bei konstanten Werten. Ist der Speichermodul ( $G'$ ) größer als der Verlustmodul ( $G''$ ) weist die gemessene Probe überwiegend elastische Eigenschaften auf. Außerhalb des LVE verformt sich die innere Struktur einer Probe und kann irreversibel zerstört werden. Dadurch fallen die Moduli im AS stark ab. Einfache proportionale Zusammenhänge gelten nicht mehr.

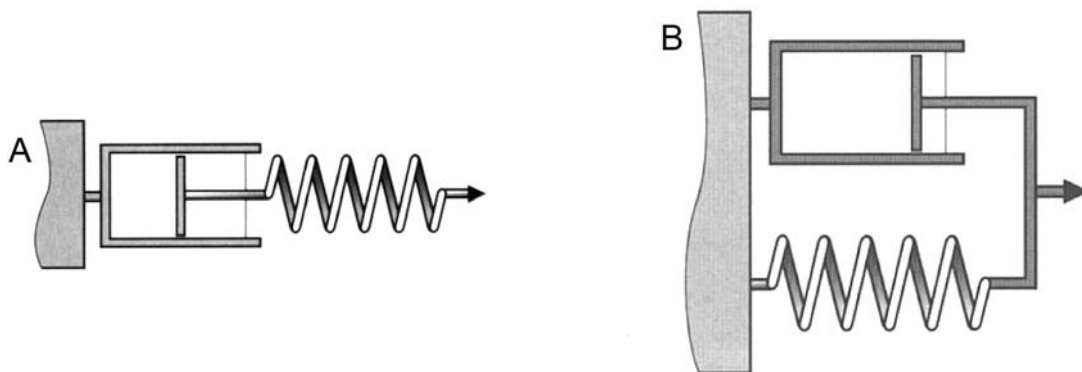


Abb. 7: A: Maxwell-Modell und B: Kelvin-Voigt-Modell<sup>120</sup>

Die rheologischen Eigenschaften einer realen Substanz setzen sich aus viskosem und elastischem Anteil zusammen. Die viskoelastischen (VE-) Eigenschaften können im LVE durch Kombination des Hook'schen und Newton'schen Gesetzes beschrieben werden.

Durch Hintereinanderschalten eines Dämpfers und einer Feder erhält man das Maxwell-Modell (Abb. 7 A) zur Beschreibung viskoelastischer Flüssigkeiten. Unterwirft man eine VE-Flüssigkeit einem Belastungs-Entlastungszyklus, ist die Probe am Ende des Zyklus teilweise deformiert, weil sich nur der elastische Anteil (die Feder) zurückstellt. Der viskose (Dämpfer-) Anteil bleibt nach seiner Auslenkung im deformierten Zustand. Der Deformationsprozess ist irreversibel.

Kombiniert man Feder und Dämpfer in paralleler Weise indem man sie über einen starren Rahmen miteinander verbindet, erhält man das Kelvin-Voigt-Modell (W.Thomson, W. Voigt, 1890, Abb. 7 B) zur Beschreibung viskoelastischer Festkörper. In diesem Modell können sich Dämpfer und Feder nicht unabhängig voneinander bewegen. Die Deformation beider Komponenten erfolgt zeitgleich und in gleichem Maße, jedoch wegen des Dämpfers zeitlich verzögert, solange die deformierende Kraft wirkt. Nach Entlastung der Feder stellt sich diese zurück, was zu einer phasenverschobenen Wiederherstellung des Ausgangszustandes führt. Das Kelvin-Voigt-Modell beschreibt somit einen vollständig reversiblen Prozess.

Zur Durchführung rheologischer Experimente werden u. A. Rotationsviskosimeter (Rheometer, Abb. 8 A) mit unterschiedlichen Messsystemen verwendet. Zu den gängigsten Geometrien gehören koaxiale Zylinder-Systeme bei denen entweder der äußere Meßbecher (Couette-Methode) oder der innere Meßkörper (Searle-Methode) rotiert, außerdem Doppelspalt-Messsysteme, die die Messung sehr niedrigviskoser Flüssigkeiten erlauben. Desweiteren werden häufig Kegel-Platte oder Platte-Platte-Messgeometrien verwendet. Platte-Platte-Geometrie sind u. A. zur Messung hochviskoser Proben und Dispersionen mit großen Teilchen geeignet, jedoch ist es nicht möglich bei konstantem Schergradienten

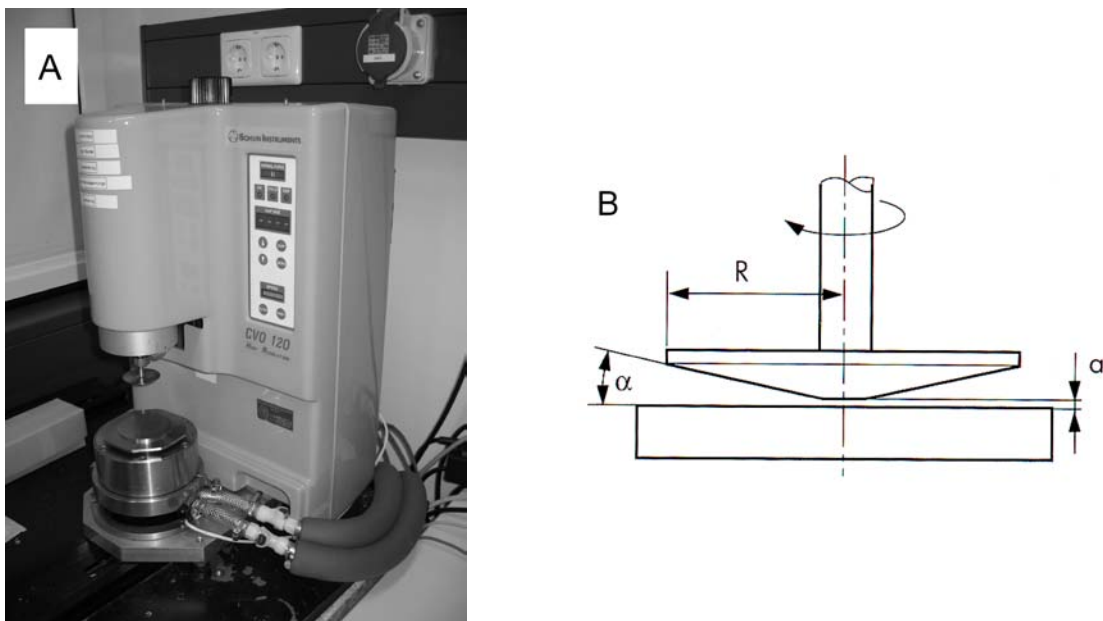


Abb. 8: A: CVO-120 Rheometer mit automatischer Spalteinstellung, B: verwendete Kegel/Platte-Messgeometrie<sup>120</sup>.

zu messen, da die Scherdeformation von der Mitte zum Plattenrand ansteigt. Dieses Problem lässt sich mit einem Kegel-Platte-System umgehen, das im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Der Öffnungswinkel des Kegels ermöglicht einen konstanten Schergradienten und damit homogene Scherbedingungen (Abb. 8 B). Außerdem sind die benötigten Probenmengen geringer als in den übrigen Messsystemen. Weitere Informationen zu Messsystemen und Viskosimetern findet sich in der einschlägigen Fachliteratur.<sup>120</sup>

### 3.1.1 Scherviskosität

Das Fließverhalten von Substanzen lässt sich als scherratenunabhängig, scherverdünnend und scherverdickend beschreiben. Im Gegensatz zum idealviskosen (scherratenunabhängigen) Fließverhalten (Abb. 9, A, Kurve 1), das z. B. bei Wasser und Mineralöl definierter Kettenlänge auftritt, zeigt eine Probe bei Scherverdünnung abnehmende Viskosität mit steigender Scherrate (Abb. 9, A, Kurve 2). Beispiele für dieses Verhalten sind Lösungen unvernetzter Polymere, Kleister und Shampoo. Scherverdickung tritt z. B. bei starkem Rühren in Stärkelösungen auf, da sich die verzweigten Stärkemoleküle ineinander verhaften und dadurch die Viskosität erhöhen (Abb. 9, A, Kurve 3).

Lösungen linearer, unvernetzter Polymere liegen im Normalfall als verschlaufte Knäule vor. Erhöht man die Scherbelastung auf die Knäule, richten sie sich entlang des Schergradienten und der Scherrichtung aus.

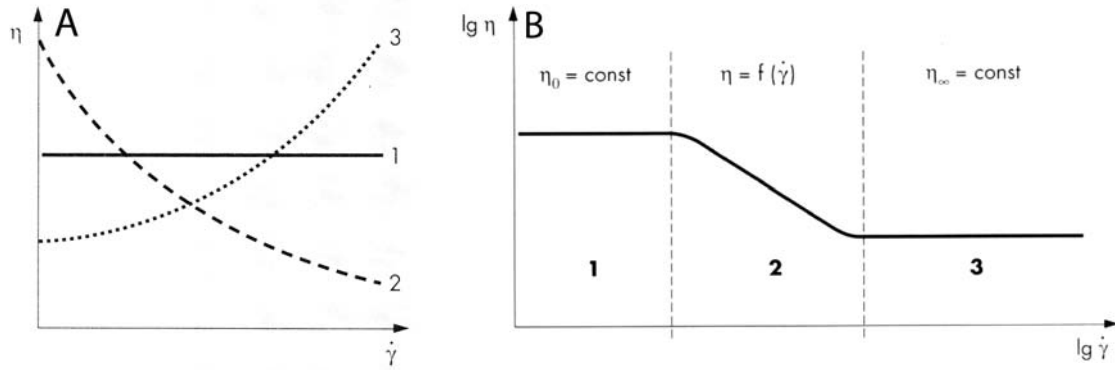


Abb. 9: A: Fließkurven; 1. idealviskos, 2. scherverdünnend, 3. scherverdickend.<sup>120</sup> B: Fließkurve eines linearen Polymers; 1. Nullscherplateau, 2. Scherverdünnung, 3. Hochscherplateau.<sup>120</sup>

Die Zahl der Verschlaufungen nimmt ab, ebenso der Fließwiderstand, wodurch die Viskosität sinkt (Scherverdünnung). Im Idealfall, d.h. ohne zusätzliche Wechselwirkungen physikalischen oder chemischen Ursprungs, kann man die resultierende Viskositätskurve eines linearen Polymers in drei Bereiche unterteilen. Im ersten Bereich (Abb. 9, B1) bei sehr kleinen bis kleinen Scherraten heben sich die durch Scherung hervorgerufenen Entschlafungen (erniedrigte Viskosität) und die neu entstehenden Verschlaufungen der Moleküle (erhöhte Viskosität) im zeitlichen Mittel auf, d. h. das System kann vollständig relaxieren. Da im Mittel keine Veränderung der Probenstruktur erfolgt, die zur Reduzierung des Fließwiderstand führt, bleibt die Viskosität konstant. Sie wird für unendlich kleine Scherraten als Null-Viskosität ( $\eta_0$ ) bezeichnet

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) \quad (3)$$

Im zweiten Abschnitt der Fließkurve (Abb. 9, B2) ist die Probe ab einer bestimmten kritischen Scherrate  $\dot{\gamma}_{krit}$  scherverdünnend.  $\dot{\gamma}_{krit}$  ist dabei umgekehrt proportional zur Relaxationszeit  $\tau$  der Probe. Die Scherbelastung ist so hoch, daß Entschlafungen in der Polymerprobe überwiegen und sich die Moleküle orientieren, da der Probe nicht mehr genügend Zeit zur Relaxation bleibt. Dies führt zu einer strukturellen Veränderung und zur Verringerung des Fließwiderstandes. Die minimale Viskosität wird bei hohen Scherraten im dritten Abschnitt der Fließkurve erreicht (Abb. 9, B3). Hier sind die Moleküle maximal entschlaucht und orientiert, die Viskosität ist wieder unabhängig von der Scherrate und verläuft im Hochscherplateau mit der Hochscherviskosität ( $\eta_\infty$ ) für unendlich hohe Scherraten:

$$\eta_\infty = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta(\dot{\gamma}) \quad (4)$$

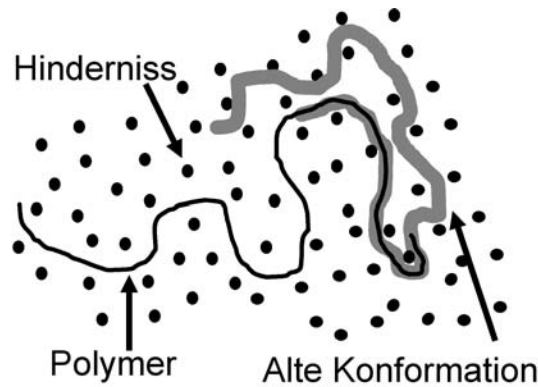


Abb. 10: Reptations-Modell nach De Gennes.

Weisen Fließkurven scherratenunabhängige Viskosität bei sehr kleinen und unendlich hohen Scherraten auf, entspricht die Scherrate bei der Scherverdünnung eintritt einer Relaxationszeit  $\tau_s$ . Zur Berechnung von  $\tau_s$  kann z. B. das Cross-Modell<sup>121</sup>:

$$\eta = \eta_\infty + \left( \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{1 + (\tau_s \cdot \dot{\gamma})^n} \right) \quad (5)$$

mit  $\eta_0$ : Nullscherviskosität bei unendlich kleinen Scherraten,  $\tau_s$ : Relaxationszeit und  $n$ : Exponent der Steigung (zwischen 0.5 und 0.9), an die Datenpunkte (Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate) angepasst werden. Zur ausschließlichen Bestimmung des Nullscherplateaus kann die vereinfachte Form der Cross-Gleichung (Gl. 6) verwendet werden:

$$\eta = \left( \frac{\eta_0}{1 + (\tau_s \cdot \dot{\gamma})^n} \right) \quad (6)$$

In Lösungen verschlaurter Polymere kann  $\tau_s$  sehr große Werte annehmen. De Gennes<sup>122</sup> erklärt dies mit Hilfe des Reptations-Modell (Abb. 10). Dabei wird angenommen, daß sich das Makromolekül innerhalb eines Gels nur entlang von Verknüpfungspunkten bewegen kann, jedoch nicht durch diese Verknüpfungen hindurch. Die langen  $\tau_s$  entsprechen der Zeit die ein Makromolekül vom Zeitpunkt  $t$  (Beginn der Beobachtung) an braucht, sich komplett aus dem „Tunnel“ seiner vorherigen Konformation heraus zu bewegen.

### 3.1.2 Viskoelastische Eigenschaften

Zur Bestimmung viskoelastischer Eigenschaften, werden sowohl an niedrig viskosen Flüssigkeiten als auch an Gelen und starren Festkörpern, häufig Oszillationsexperimente durchgeführt. Diese haben den Vorteil, daß die Probe relativ kleinen Deformationen unterliegt

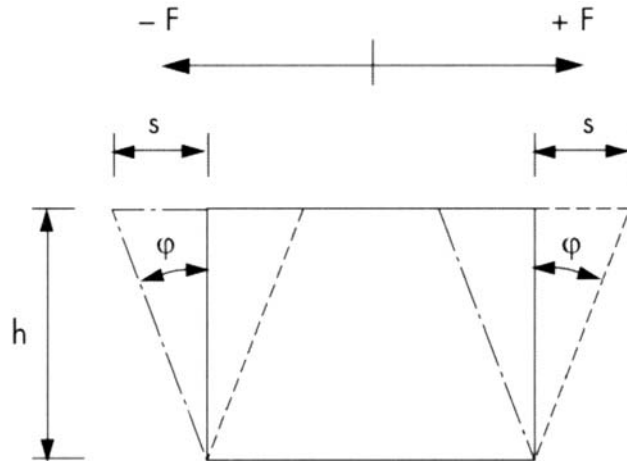


Abb. 11: Zwei-Platten-Modell: Scherkraft  $\pm F$ , Auslenkung  $\pm s$  und Auslenkwinkel  $\varphi$  im Scherspalt  $h$ .<sup>120</sup>

und ihre Struktur nicht zerstört wird, wie es im einfachen Scherexperiment der Fall sein kann. Das Oszillationsexperiment wird durch ein Zwei-Platten-Modell beschrieben (Abb. 11), in dem die obere bewegliche Platte der Fläche  $A$  durch die Scherkraft  $F$  zu sinusförmigen Schwingungen (angegeben als Kreisfrequenz  $\omega$  in  $[\text{rad s}^{-1}]$  oder als Frequenz in  $[\text{Hz}]$ ) angeregt wird und die untere Platte unbeweglich ist. Dies führt zur Scherung der zwischen den Platten befindlichen Probe, mit der Schubspannung

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t \quad (7)$$

( $\sigma_0$ : Schubspannungsamplitude) und der resultierenden Deformation

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (8)$$

( $\gamma_0$ : Deformationsamplitude,  $\delta$ : Phasenverschiebungswinkel).

Im LVE können die idealelastischen Eigenschaften einer Substanz durch das Hook'sche Gesetz in komplexer Form beschrieben werden und man erhält den komplexen Schubmodul

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} \quad (9)$$

welcher ein Maß für die Steifigkeit einer Substanz ist. Analog gilt für idealviskose Substanzen das Newton'sche Gesetz in komplexer Form:

$$\sigma = \eta^* \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (10)$$



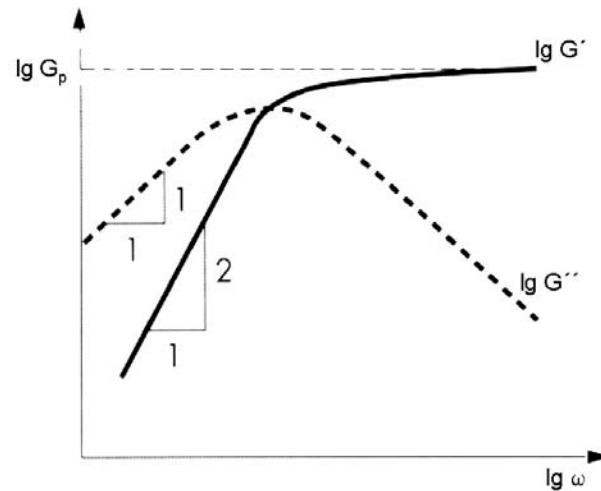


Abb. 12: Verlauf von  $G'$  und  $G''$  für eine VE-Flüssigkeit, beschrieben durch das Maxwell-Modell.<sup>120</sup>

Die komplexe Viskosität ( $\eta^*$ ) stellt den Fließwiderstand einer Substanz dar. Weitere zur Interpretation der Meßdaten herangezogene Größen, die aus oszillatorischen Experimenten erhalten werden können sind  $G'$  und  $G''$ .  $G'$  beschreibt die in der Probe gespeicherte Energie, die nach Beendigung der Belastung wieder zur Rückverformung der Probe zur Verfügung steht und damit das elastische Probenverhalten.  $G''$  hingegen beschreibt ein irreversibles (viskoses) Deformationsverhalten der Probe, hervorgerufen durch dissipierte Energie.

Bei genügend kleinen Frequenzen (langer Meßdauer) ist  $G''$  größer als  $G'$  (Abb. 12), da eine Probe genügend Zeit hat auf angelegte Kräfte mit einer Strukturänderung zu reagieren (viskoses Fließen). Die Steigungen der Moduli stehen bei doppelt logarithmischer Auftragung im Verhältnis 1:2 ( $G'' : G'$ ), so daß bei der Schnittfrequenz von

$$\omega_c = 1/\tau_c \quad (11)$$

mit  $\tau_c$ : Relaxationszeit zunächst  $G' = G''$  wird. Viskoses und elastisches Verhalten sind hier im Gleichgewicht und Rückschlüsse auf die Relaxationszeit werden möglich. Bei weiterer Erhöhung der Frequenz nimmt der Verlustmodul stetig ab während  $G'$  zunächst noch leicht ansteigt und schließlich in ein Plateau  $G_p$ , welches die maximale Steifigkeit einer Probe beschreibt, läuft. Eine viskoelastische Probe wird bei genügend hohen Frequenzen als starrer Festkörper, der vollständig elastisch reagiert, wahrgenommen.

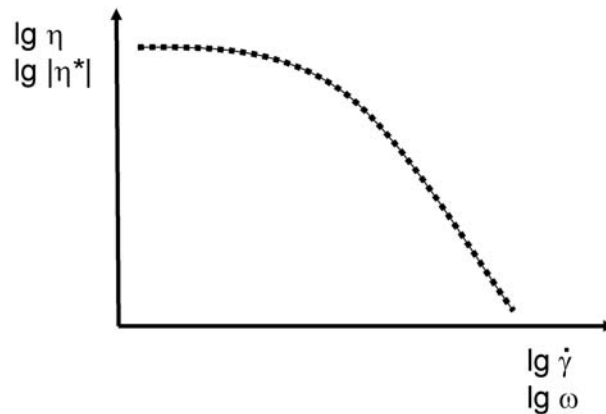


Abb. 13: Viskositätsverlauf nach Cox-Merz.

### 3.1.3 Cox-Merz-Regel

Cox und Merz stellten 1958 die empirische Regel auf, daß  $\eta$  und  $\eta^*$  bei Darstellung im selben Diagramm (Abb. 13) für Polymerlösungen den gleichen Kurvenverlauf haben können.<sup>123</sup> Als Voraussetzung für die Übereinstimmung der beiden Viskositäten,

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad (12)$$

müssen die Polymere eine einfache Struktur aufweisen, so daß nur mechanische WW (Verschlaufungen) zwischen den Makromolekülen auftreten können, die die rheologischen Eigenschaften beeinflussen. Abweichungen zwischen  $\eta$  und  $\eta^*$  der untersuchten Polymer-Tensid-Mischungen (PTMs) können somit auf chemische oder elektrostatische WW zwischen Tensiden und Polymersträngen hindeuten. Die Gültigkeit der Cox-Merz-Regel kann zur Vereinfachung von Experimenten dienen, da bei Bedarf die Viskositätskurve aus unterschiedlich gemessenen Teilstücken zusammengesetzt werden kann.

### 3.1.4 Rheologische Experimente

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten rheologischen Experimente umfassen bei jeder Probe Amplitudensweeps (AS) zur Bestimmung der Obergrenze (Schubspannung:  $\sigma_{\max}$ ) des LVE. Die ermittelte  $\sigma_{\max}$  wurde als Schubspannungsvorgabe im Frequenztest (OSC) genutzt.

Der Frequenztest ermöglicht die Messung von  $G'$  und  $G''$  bei konstanter Schubspannung ( $\sigma_{\max}$ ) und variabler Kreisfrequenz und untersucht das zeitabhängige Scherverhalten.

Niedrige Frequenzen ergeben Daten zum Langzeitverhalten, hohe Frequenzen das Verhalten bei kurzen Zeiten. Durch Vergleich der Moduli unterschiedlicher Proben kann die Elastizität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben beurteilt werden.

Die Aufnahme der Fließkurve (SV) ergibt die Scherviskosität ( $\eta$ ) der komplexen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der angelegten Schubspannung. Die Scherviskosität wird durch Verformung von Tröpfchen in Emulsionen entlang der Fließrichtung, durch die Zerstörung von z. B. lamellaren Strukturen oder durch intra- und intermolekulare Verschlaufungen von Polymeren beeinflusst. Das Verhalten der komplexen Flüssigkeiten unter Scherbelastung kann zur Simulation der Scherkräfte auf der Haut, die z. B. beim Einreiben einer Emulsionen auftreten können, dienen.

## 3.2 Rheo-Mikroskopie

Der Aufbau einer Scherzelle in einem Mikroskops (Abb. 15) unterscheidet sich im Wesentlichen in zwei Punkten vom Meßaufbau der verwendeten Rheometer. Erstens handelt es sich um eine Platte-Platte-Meßgeometrie bei der die untere Trägerplatte mit der Probe angetrieben wird. Die Platte-Platte-Geometrie führt zur Ausbildung eines Schergradienten und damit zu unterschiedlich großen Deformationen innerhalb der Probe. Die eingestellte, gewünschte Scherrate gilt also nur für Bereiche, die sich bei einem bestimmten Radius in der Probe befinden. Zweitens wird die Kraft, die benötigt wird, um gewünschte Scherrate zu erzielen, nicht gemessen, weswegen keine Aussage zu rheologischen Eigenschaften einer Probe getroffen werden kann. Die Temperierung der Proben in der Scherzelle des Mikroskops erfolgt durch Silberblöcke, die sowohl Trägerplatte als auch Deckplatte auf die gewünschte Temperatur bringen. Im Rheometer wird nur die stationäre Platte thermostatisiert. Die Ergebnisse der Rheo-Mikroskopie können die aus der Rheologie erhaltenen Daten sinnvoll ergänzen. Rheo-mikroskopische Experimente geben Aufschluß darüber, welchen Einfluß hohe Scherbelastungen auf die Mikrostruktur einer Emulsion haben. Insbesondere die Tröpfchengrößen und das Auftreten lamellarer Überstrukturen (in klassischen Emulsionen) können sich bei hoher Scherung verändern und dadurch die rheologischen Eigenschaften einer Emulsion beeinflussen. Temperatureffekte, z. B. das Aufschmelzen von Emulsionskomponenten oder Phasenübergänge, können in der beheizbaren Scherzelle des Mikroskopes direkt verfolgt und mit einer Kamera dokumentiert werden (Abb. 14). Da es möglich ist mit unpolarisiertem, linear polarisiertem und depolarisiertem Licht Bilder zu erhalten, kann das Auftreten oder Verschwinden von Doppelbrechung quasi „in situ“ verfolgt werden. Die Auswertung der Mikrostruktur ist mit einer Kamera und der mikroskopeigenen Software nur qualitativ möglich, da nur

ein kleiner Bereich der jeweiligen Probe direkt betrachtet werden kann (ca. 2.5 mm im Durchmesser). Eine ausreichend gute Statistik über die gesamte Probe ist dadurch nicht gegeben. Zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung einiger ausgewählter Emulsionen wird deshalb die automatisierte Partikel Bildanalyse angewendet.

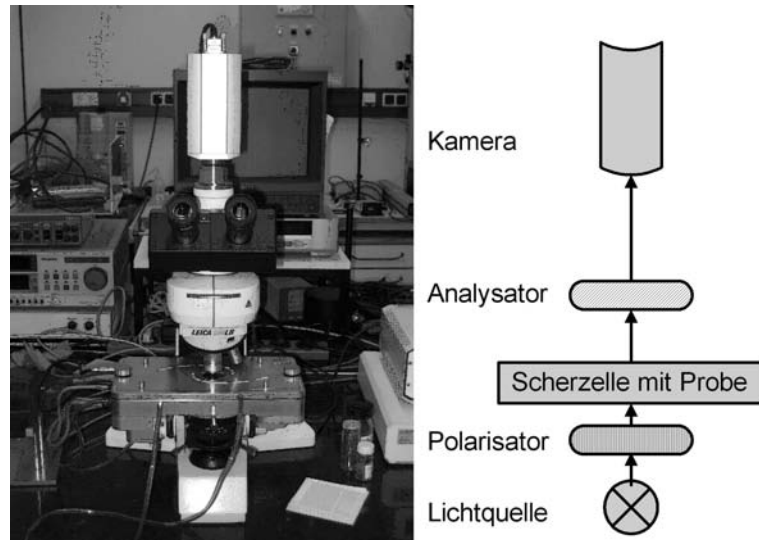


Abb. 14: Strahlengang mit Kamera und Scherzelle.

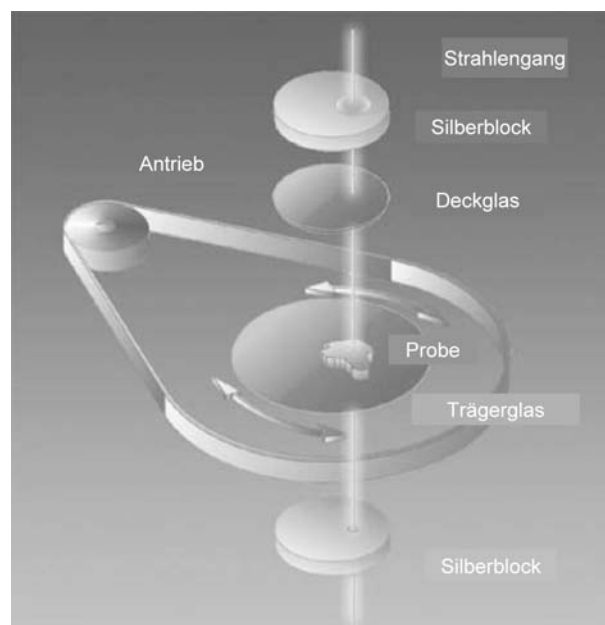


Abb. 15: Strahlengang in der Scherzelle.<sup>124</sup>

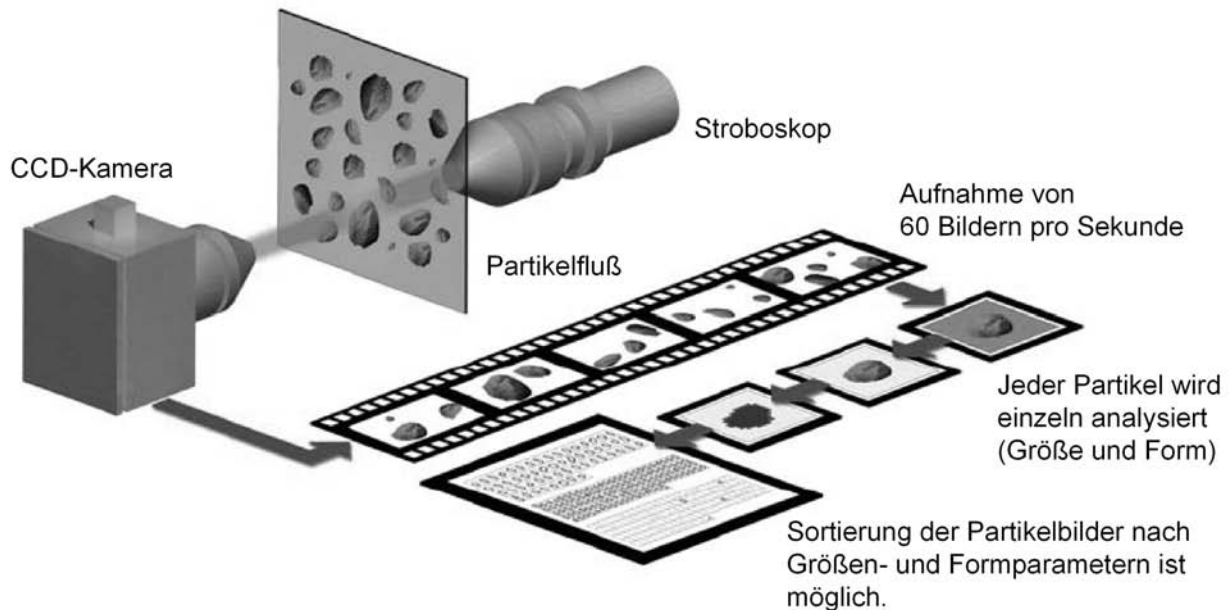


Abb. 16: Schematischer Aufbau und Bildanalyse des FPIA.<sup>125</sup>

### 3.3 Automatisierte Partikel-Bildanalyse (FPIA)

Teilchengrößenbestimmungen stellen mit optischen Methoden eine große Herausforderung dar. Der Sysmex FPIA-3000 kann im Meßbereich von 0.8 bis 300  $\mu\text{m}$  (je nach verwendeter Linse) mit einem automatisierten Bildanalyseverfahren zuverlässig Partikelgrößen, Partikelformen und Partikelgrößenverteilung bestimmen (Abb. 16). Er ist sowohl für die Untersuchung von Emulsionen als auch für Suspensionen geeignet. Zur Bildanalyse wird jeder Partikel separiert und fokussiert vermessen. Zur Belichtung der Proben wird ein Stroboskop eingesetzt, die Bildaufnahme erfolgt mit einer CCD-Kamera.

Die Strömungszelle (Abb. 17) mit der jeweils verwendeten Schutzflüssigkeit ist deshalb von entscheidender Bedeutung. Sie ermöglicht einen hohen Durchsatz an Partikeln (bis zu 300.000 pro Messung) und sorgt für die exakte Ausrichtung der einzelnen Partikel während der Messung, so daß die größte Fläche der Partikel immer zur Kamera weist. Die Meßzeiten liegen typischerweise bei ca. drei Minuten.

Die Analyse der Partikel erfolgt über Formparameter, z. B. gilt der berechnete Durchmesser für einen Kreis, der dieselbe Fläche hat wie der tatsächliche Partikel (unabhängig von der Partikelform). Ein Maß für die Form eines Partikels ist die Zirkularität (C). Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der partikeläquivalenten Kreisfläche zum Perimeter des

Partikels:

$$C = \frac{2\sqrt{\pi A_p}}{P_p} \quad (13)$$

mit  $A_p$ : Fläche des Partikels und  $P_p$ : Perimeter des Partikels.

Bei einer Zirkularität von  $C = 1$  liegen vollkommen runde Partikel vor, deren Kreisform mit sinkenden C-Werten abnimmt, bis bei Zirkularitäten um 0.886 quadratische Partikel vorliegen (Tab. 2). Auf diese Weise können Partikel leicht klassifiziert werden. Das Wissen über die Form von Partikel ist sowohl für wissenschaftliche als auch für industrielle Anwendungen von Bedeutung, da so z. B. Abweichungen von Spezifikationen leicht detektiert werden können.

Zirkularität	1	0.886	0.777	0.660	0.509	0.400
Partikelform	Kreis	Quadrat	Dreieck	Rechteck, breit	Rechteck, schmal	Nadel

Tabelle 2: Grenzwerte für Zirkularitäten und die dazu gehörenden Grenzformen der Partikel.<sup>125</sup>

In den Untersuchungen zu Tropfengrößen und Tropfengrößevertelungen (Kap. 5.3.3) werden unterschiedliche, mit dem FPIA ermittelte Tropfendurchmesser diskutiert. Das arithmetische Mittel des Tropfendurchmessers  $d_{mean}$  wird durch

$$d_{mean} = 2 \cdot \left( \frac{\sum_i (ir_i)}{n} \right) \quad (14)$$

berechnet, wobei  $i$ : der Tropfenanzahl mit Radius  $r_i$  und  $n$ : der gesamten Tropfenanzahl entspricht. Diese Berechnung verstärkt den Einfluß kleiner Tropfen auf  $d_{mean}$ , weil die kleinen Tropfen zahlreich sind. Deswegen wird zusätzlich der Sauter-Durchmesser ( $d_S$ ) berechnet. Wie Sauter<sup>126</sup> bereits 1926 beschrieb, kann der Einfluß großer Tropfen auf den Durchmesser betont werden, indem die vorliegende inhomogene Emulsion durch eine Modellemulsion mit Tropfen gleichen Volumens (Gl. 15) und gleicher Oberfläche (Gl. 16) ersetzt wird. Desweiteren wird angenommen, daß die Modellemulsion das gleiche Gesamtvolumen und die gleiche Tropfenoberfläche besitzt wie die Originalemulsion. Tropfenvolumen ( $V_{drop}$ ) und Tropfenoberfläche ( $S_{drop}$ ) sind gegeben durch:

$$V_{drop} = \frac{4}{3}\pi \sum_i (ir_i^3) \quad (15)$$

und

$$S_{drop} = 4\pi \sum_i (ir_i^2) \quad (16)$$

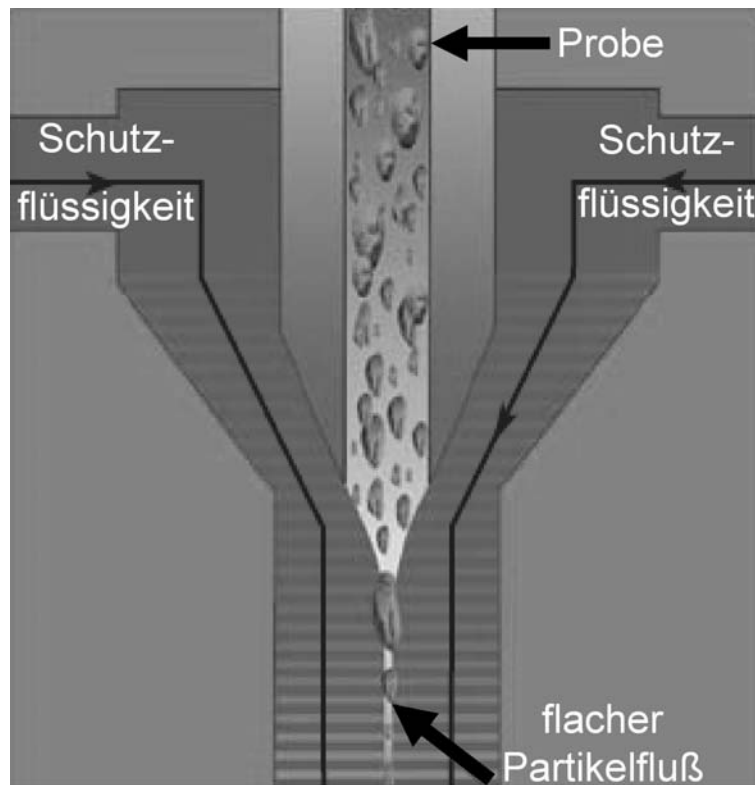


Abb. 17: FPIA-Meßzelle mit Probenstrom und Schutzflüssigkeit.<sup>125</sup>

Der Sauter-Durchmesser  $d_S$  ergibt sich zu:

$$d_S = 2 \cdot \left( \frac{3V_{drop}}{S_{drop}} \right) = 2 \cdot \left( \frac{\sum_i (ir_i^3)}{\sum_i (ir_i^2)} \right) \quad (17)$$

Gl. 17 entspricht dem Verhältnis aus arithmetischem mittleren Volumen und arithmetischer mittlere Tropfenoberfläche und umfasst die Tropfengrößeverteilung der untersuchten Emulsionen. Für eine theoretische monomodale Größenverteilung<sup>126</sup> ist der Sauter-Durchmesser ca. zweimal größer als das arithmetische Mittel des Durchmessers, weil der Einfluß der voluminöseren, aber weniger zahlreichen, Tropfen mehr gewichtet wird. Die Angabe von  $d_{90}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{10}$  ermöglicht die Fraktionierung der Tropfen nach ihrem Durchmesser, so daß 90, 50 bzw. 10 % aller Tropfen kleiner sind als die angegebenen Werte.

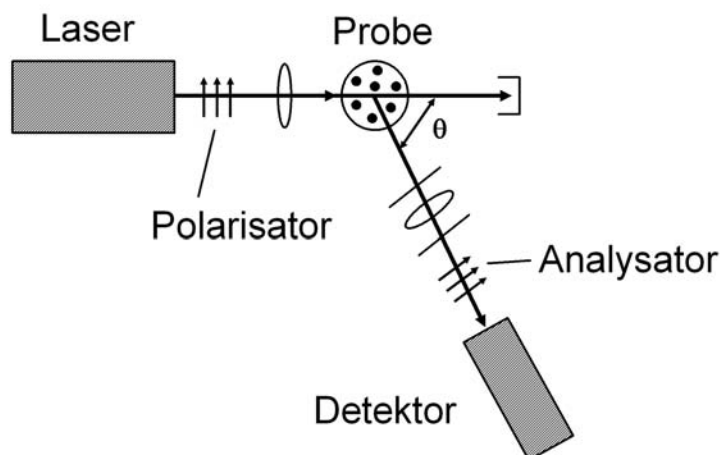


Abb. 18: Vereinfachter Strahlengang einer Lichtstreuapparatur.

### 3.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die unterschiedlichen Varianten der Lichtstreuung ermöglichen die Größenbestimmung von Teilchen im Bereich von 5 nm bis 1mm.<sup>127</sup> Bei der hier verwendeten Dynamischen Lichtstreuung (DLS) ist es wichtig, daß als Lichtquelle ein leistungsstarker Laser mit hoher Kohärenzwellenlänge verwendet wird. Die Proben sollen, um Mehrfachstreuung und Interferenzen zu vermeiden, von möglichst niedriger Konzentrationen sein. Das polarisierte Laserlicht trifft auf die Probe und das entstehende Streulicht kann abhängig vom Streuwinkel  $\theta$  gemessen werden (Abb. 18).

Bei der dynamischen Lichtstreuung werden Intensitätsfluktuationen, die durch thermische Bewegung der Teilchen entstehen, am Detektor gemessen. Die resultierende Intensitätszeitfunktion wird mit Hilfe einer Autokorrelationsfunktion analysiert.<sup>128</sup> Geht man in einer ersten Näherung von monodispersen kugelförmigen Teilchen aus, erhält man als normierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion:

$$g^2(\tau) = 1 + \beta \cdot \exp(-2 \cdot Dq^2 \cdot \tau) \quad (18)$$

Hier ist  $q$ : Streuvektor,  $\beta$ : Intercept (zwischen 0 und 1) und  $D$ : Diffusionskoeffizient. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich nach der Stokes-Einstein-Beziehung aus

$$R = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (19)$$

mit  $k_B$ : Boltzmann-Konstante,  $T$ : absolute Temperatur und  $\eta$ : Viskosität des Lösungsmittels und  $R$ : Partikelradius. Da es sich im Fall von Polymersystemen nicht um feste Partikel



handelt, ersetzt man  $R$  durch den hydrodynamischen Radius ( $R_h$ ). Die Streuintensität von Polymerlösungen ist oftmals gering, so daß mit Konzentrationen gearbeitet werden muß, bei denen die freie Bewegung der Teilchen nicht mehr gewährleistet ist. Folglich wird der Diffusionskoeffizient aufgrund von Molekülwechselwirkungen konzentrationsabhängig. Um diesen Effekt zu erfassen wird  $D$  in einen linearen Virialansatz entwickelt, der den zweiten Virialkoeffizienten  $k_D$  enthält:

$$D(c) = D_0 \cdot (1 + k_D \cdot c) \quad (20)$$

mit  $D_0$ : Diffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung.  $k_D$  beinhaltet die WW der Polymermoleküle untereinander und die WW mit den Lösungsmittelmolekülen. Wenn  $k_D$  Werte  $>0.7$  annimmt, kann man von starken Abstoßungskräften der Moleküle voneinander ausgehen. Der ermittelte  $R_h$  wird bei winkelabhängigen Messungen in Abhängigkeit vom Streuvektor  $q$  aufgetragen. Dieser ergibt sich zu

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \cdot \sin \frac{\theta}{2} \quad (21)$$

mit  $n$ : Brechungsindex des Lösungsmittels,  $\lambda$ : Wellenlänge des verwendeten Lasers und  $\theta$ : Streuwinkel.



## 4 Polymer-Tensid-Mischungen

In diesem Kapitel werden die Veränderungen der rheologischen Eigenschaften von Polymer-Tensid-Mischungen (PTM) durch äußere Einflüsse oder Variationen der Mischungskomponenten diskutiert. Die gesammelten Erkenntnisse dienen dem besseren Verständnis der Stabilisierungsmechanismen in Emulsionen (Kap. 5). Zu den untersuchten Einflüssen gehören:

- die Struktur und Konzentration der Polymere,
- die Struktur und Konzentration der Tenside,
- der pH-Wert.

### 4.1 Struktur und Konzentration der Polymere

Es werden zwei unterschiedliche Klassen von Polymeren (Verdickern) in den PTMs eingesetzt und ihr rheologisches Verhalten näher untersucht. Einerseits handelt es sich dabei um kommerzielle nichtionische hm-ethoxylierte Polyurethane (HEUR), andererseits kommen kommerzielle Produkte auf Acrylatbasis zum Einsatz, die sich in der Art der hydrophoben Modifizierung und in ihrem Vernetzeranteil unterscheiden.

Generell führt die Erhöhung des Polymergehaltes in den PTMs zur Erhöhung der Viskosität und Moduli, jedoch zeigen die unterschiedlichen eingesetzten Verdicker vor allem im Verlauf der Scherviskosität markante Unterschiede. Die eingesetzten nichtionischen Verdicker (NioV) Optiflo M 200, M 210, H 600 und Acrysol RM-8W zeigen im untersuchten Bereich scherratenunabhängiges Fließverhalten und die gemessenen Scherviskositäten dieser nichtionischen Verdicker in Wasser liegen deutlich unterhalb der Viskositäten der Verdicker auf Polyacrylatbasis bei vergleichbarer Konzentration (Abb. 19 A).

In analogen Untersuchungen an Celluloseethern verschiedener Molmassen fanden Chronakis und Alexandridis<sup>129</sup>, daß die Molmasse des Polymers die Ausgangsviskosität beeinflusste (höhere Molmasse = höhere Viskosität). Die wenig ausgeprägte Verdickung durch NioV weist demzufolge darauf hin, daß ihre Molmasse relativ gering ist.

Das scherratenunabhängige Fließverhalten der NioV und die geringen Viskositäten deuten darauf hin, daß leicht aufzubrechende Assoziate aus hydrophoben Seitenketten vorliegen. Die Ausrichtung der Polymerketten entlang der Scherrichtung findet schnell statt und die Entschlaufung der einzelnen Polymerstränge ist im untersuchten Bereich soweit fortgeschritten, daß die Erhöhung der Schubspannung nicht mehr zur Reduzierung der Vis-

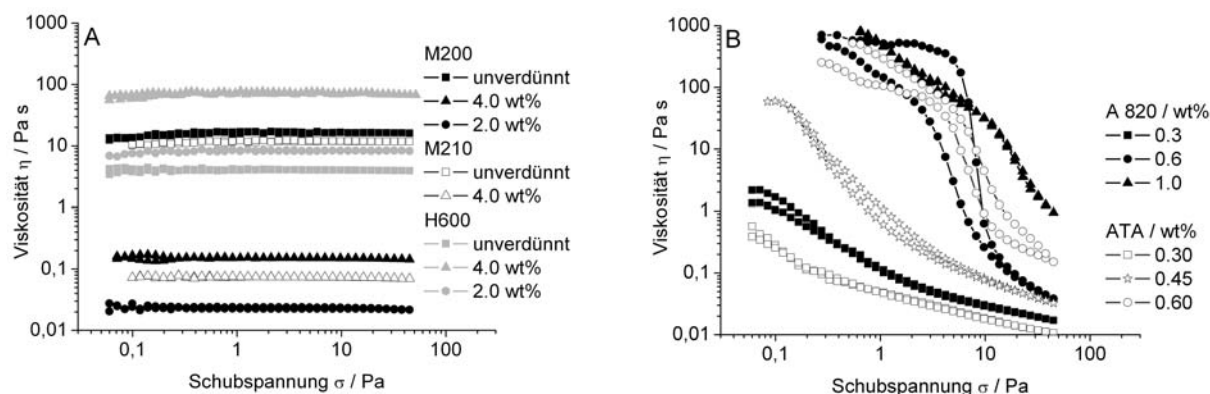


Abb. 19: Fließkurven A: der nichtionischen Verdicker Optiflo M 200, Optiflo M 210 und Optiflo H 600 (2 und 4 wt% in Wasser; Vergleich mit unverdünntem Verdicker) und B: der anionischen Verdicker Rheovis ATA und Acusol 820 (0.3 - 1.0 wt%).

kosität führt. Ein weiteres Indiz für einen sehr schnellen Strukturabbau ist die fehlende Hysterese zwischen Viskositätswerten, die bei Messung zu hohen bzw. niedrigen Schubspannungen aufgenommen wurden.

Im Gegensatz dazu ist das aufgebaute Netzwerk in den anionischen Verdickern bei geringerer Verdicker-Konzentration wesentlich fester, d. h. es ist mehr Kraft nötig um das Netzwerk aufzubrechen, die Polymerketten auszurichten und zu entschlaufen. Ein festeres Netzwerk kann z.B. durch längere hydrophobe Seitenketten aufgebaut werden, da eine bessere Überlappung möglich wird. Aus diesem Grund zeigen die Fließkurven der anionischen Verdicker, z. B. Acusol 820 (A 820) und Rheovis ATA (ATA) im Rahmen des Experiments (Abb. 19 B), starke Scherverdünnung ab einer kritischen Schubspannung ( $\sigma_{krit}$ ). Wird die Konzentration des anionischen Verdickers genügend reduziert (z. B für ATA  $c_{Polymer} < 0.30$  wt%), geht die Scherverdünnung in scherratenunabhängiges Fließverhalten über, weil im hochverdünnten Bereich nicht mehr genügend intermolekulare WW zwischen einzelnen Polymersträngen auftreten. Die Hysterese zwischen den Auf- und Abmessungen der Viskosität von Acrylcopolymeren weist darauf hin, daß die vorhandenen negativen Ladungen im Acrylcopolymer durch elektrische Abstoßungskräfte ein sofortiges Zusammenlagern der hydrophoben Seitenketten erschweren, wodurch das ursprünglich vorhandene assoziative Netzwerk mehr Zeit benötigt, bis es wieder etabliert ist.

Das Art und Grad der Modifizierung eines Polymers Einfluß auf die Viskosität (auch in Abhängigkeit der Tensidkonzentration) haben, wurde bereits in früheren Untersuchungen nachgewiesen. So fanden Panmai et.al<sup>40</sup> bei hydrophob modifizierter Cellulose das sowohl längere hydrophobe Seitenketten (Vergleich von C<sub>12</sub> und C<sub>16</sub>) als auch ein höherer Modifizierungsgrad jeweils zu stärker ausgeprägter Viskositätserhöhung führen. Analoge Unter-

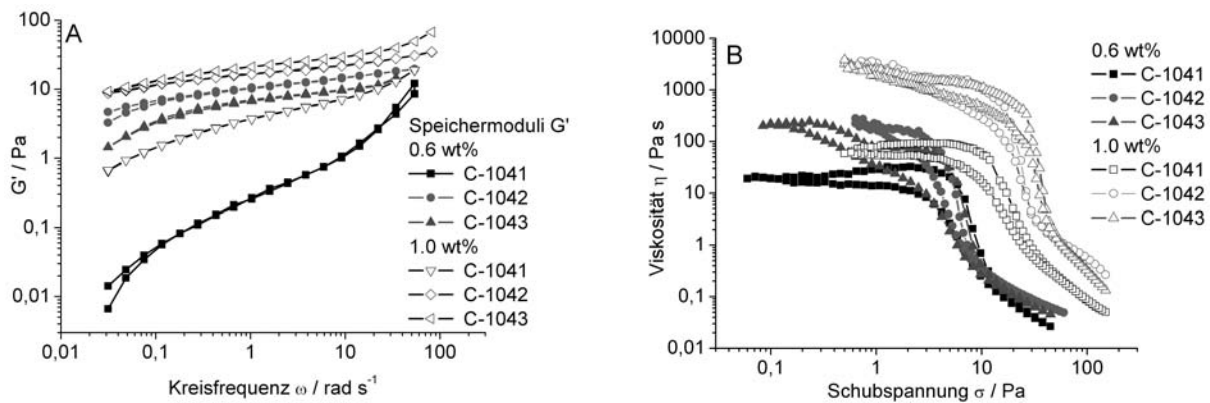


Abb. 20: Moduli (A) und Fließkurven (B) der hm-Acrylcopolymere (je 0,6 und 1,0 wt% in Wasser) C-1041 (kein Vernetzer), C-1042 (150ppm Vernetzer) und C-1043 (250ppm Vernetzer).

suchungen wurden von Wang et al.<sup>26,27</sup> an hydrophob modifizierter Polyacrylsäure durchgeführt. Ein höherer Modifizierungsgrad und längere Seitenketten führten zu verstärkter Viskositätserhöhung. Die Unterschiede in den Verdickungseigenschaften der hier untersuchten kommerziellen Produkt kann demzufolge mit verschiedenen Molmassen, Vernetzungsgraden und der Länge der Seitenketten erklärt werden.

Die Polymere, der PTMs auf Basis von C-1041, C-1042 und C-1043 weisen einen unterschiedlich hohen Vernetzeranteil auf. Das wirkt sich auf die Moduli und die Viskosität der PTMs unterschiedlich aus, wobei ein höherer Polymeranteil immer zu höheren Moduli und Viskositäten führt (Abb. 20 A, B). Der Vergleich der einzelnen Polymere (0,6 wt% in Wasser) zeigt, daß Polymere mit Vernetzer (C-1042, C-1043) deutlich höhere Moduli aufweisen als Proben ohne Vernetzer (C-1041), weil der Aufbau einer gelartigen Struktur durch die bereits bestehenden chemischen Bindungen erleichtert wird und dadurch überwiegend elastisches Verhalten der Probe ( $G' > G''$ ) erzielt werden kann. Für 0,6 wt% C-1041 in Wasser ergibt sich ab Kreisfrequenzen von  $\omega > 3 \text{ rad s}^{-1}$  ein höherer Speicher- als Verlustmodul, d.h. bis dahin verhält sich die Probe wie eine viskose Flüssigkeit (Abb. 20 A). Bei höherem Polymeranteil ( $> 1,0 \text{ wt}\%$ ) gelingt es auch mit C-1041 stabile, elastische Strukturen herzustellen.

Die vernetzten Polymere unterscheiden sich nicht wesentlich in ihren Moduli und Viskositäten. Der erhöhte Vernetzeranteil in PTMs mit 0,6 wt% C-1043 führt zu einer leichten Abnahme der Elastizität und Viskosität. Dies entspricht Ergebnissen von Lang et al.<sup>29</sup>, die in theoretischen Untersuchungen die Abnahme der Elastizität mit einer wachsenden Zahl an Netzwerk-Maschen und einer steigenden Zahl freier Seitenketten, die dem Netzwerk nicht zur Aufnahme von Energie zur Verfügung stehen, erklärt haben. Bei höherem

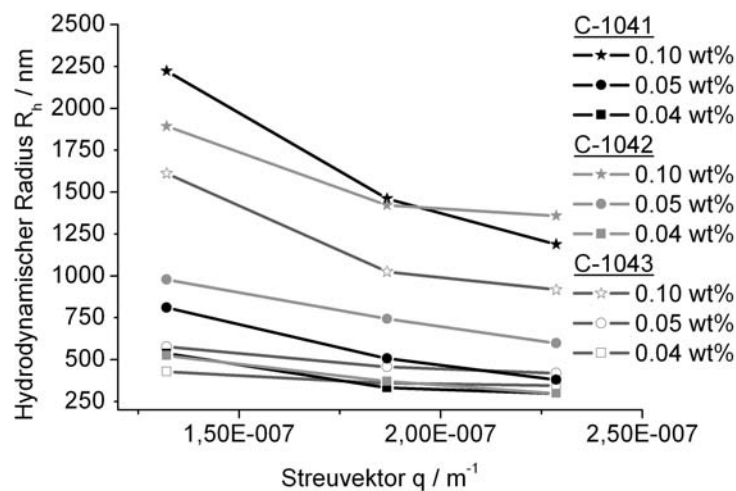


Abb. 21: Konzentrations- und Winkelabhängigkeit der hydrodynamischen Radien ( $R_h$ ) von C-1041, C-1042 und C-1043 bei pH 9.

Polymeranteil ( $> 1.0$  wt%) sind höhere Moduli für Proben mit C-1043 im Vergleich zu C-1042 zu erkennen. In diesem Fall können die verdickenden Eigenschaften von C-1043 die Einflüsse der freien Seitenketten auf die Elastizität überlagern.

Die Ergebnisse der DLS-Messungen bestätigen die Schlußfolgerung der dichtesten Polymerknäuel für C-1043, da für Mischungen aus Polymer in Wasser (pH 9) die kleinsten hydrodynamischen Radien ( $R_h$ ) für C-1043 erhalten werden (Abb. 21). Außerdem ist deutlich die Konzentrationsabhängigkeit des hydrodynamischen Radius zu erkennen, d.h. es bilden sich in wässriger Lösung bei steigender Polymerkonzentration Aggregate aus. Das am stärksten vernetzte Polymer C-1043 zeigt die kleinsten  $R_h$ -Werte und bildet in Wasser die dichtest gepackten und damit kleinsten Aggregate. Ähnliches Aggregationsverhalten wurde u. A. von Norisuye et al.<sup>130</sup> auch für unterschiedlich hoch vernetzte Poly(N-isopropylacrylamiden) beobachtet.

Ohne Vernetzer ergeben sich geringere Scherviskositäten als mit Vernetzer, allerdings beeinflusst die Höhe des Vernetzeranteils die Scherviskosität nur geringfügig (Abb. 20 B). Proben, die unvernetztes C-1041 enthalten, zeigen unabhängig vom Polymergehalt ein gut ausgeprägtes Nullscherplateau, während Proben mit vernetzten Polymeren nur zu einem Plateau dieser Art tendieren. Je nachdem wie hoch der Polymeranteil in den Proben ist, zeigen die Fließkurven eine Hysterese, die aus dem Strukturabbau des assoziativen Netzwerk bei steigender Scherung resultiert. Die Reduzierung der Scherkraft führt zum Strukturaufbau, wobei die Neubildung von Bindungen im assoziativen Netzwerke einige Zeit beansprucht. Dies thixotrope Verhalten von Polymerlösungen unter Scherung kann

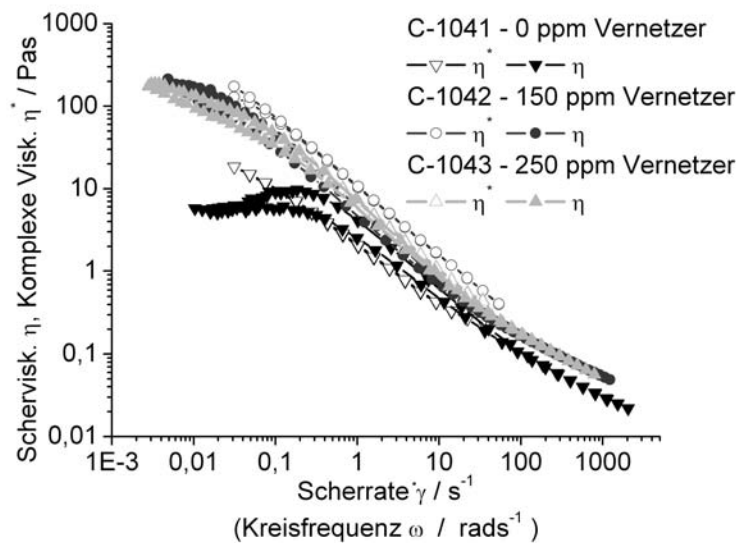


Abb. 22: Cox-Merz Beziehung an den reinen Verdickern C-1041, C-1042 und C-1043

auf andere Systeme, z. B. Amylose-hm-Celluloseethern von Chronakis et al.<sup>44</sup> übertragen werden.

Der Vergleich von  $\eta^*$  mit  $\eta$  zeigt eine gute Übereinstimmung der beiden rheologischen Parameter, d. h. außer den mechanischen WW der Makromoleküle miteinander, treten im hier untersuchten Fall keine weiteren Kräfte auf, die das assoziative Netzwerk beeinflussen (Abb. 22).<sup>123</sup>

Wenn Vernetzer in den Polymeren vorliegt, gelingt es mit geringen Polymerkonzentrationen ein Gel hoher Viskosität und Elastizität herzustellen, das unter Belastung scherverdünnend reagiert. Die hohen Moduli und Viskositäten im Vergleich zum unvernetzten C-1041 resultieren aus der Kombination von intramolekularen chemischen Bindungen (Vernetzer) und intermolekularen WW (Zusammenlagern hydrophober Seitenketten).

## 4.2 Struktur und Konzentration des Tensids

Der Einfluß unterschiedlich geladener Tenside auf die rheologischen Eigenschaften von Polymer-Tensid-Mischungen (Abb. 23) wird diskutiert. Als klassisches anionisches Tensid wird Natriumdodecylsulfat (SDS) eingesetzt und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) veranschaulicht die Wirkung kationischer Tenside auf Verdicker unterschiedlicher Art. Arylpon F (mit 2.5 mol Ethylenoxid-Einheiten (EO)) sowie Dehydol LS 9.5 (9.5 mol EO) decken die nichtionischen Tenside (Niotenside) ab, wobei zusätzlich der

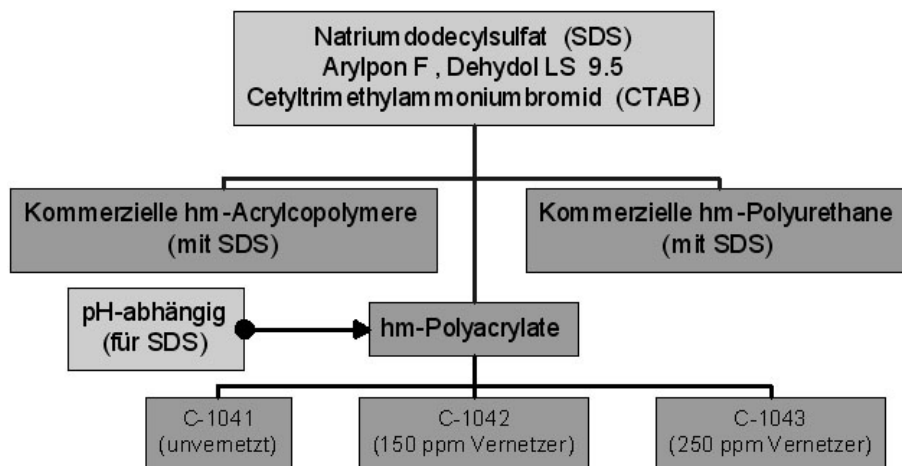


Abb. 23: Rheologisch untersuchte Polymer-Tensid-Mischungen. Einfluß ionischer und nicht-ionischer Tenside bei unterschiedlichen Konzentrationen.

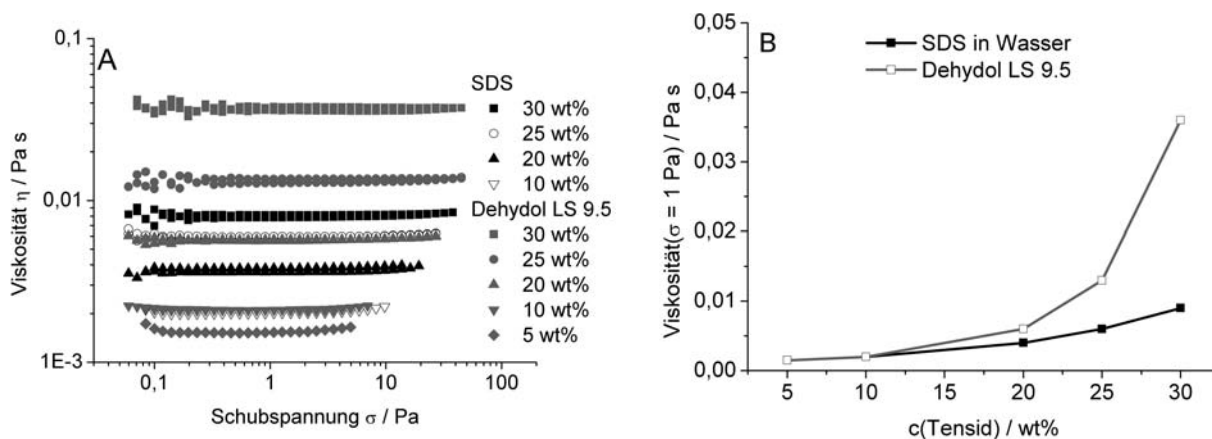


Abb. 24: Fließkurven (A) und Nullscherviskositäten (B,  $\sigma = 1$  Pa) wässriger Tensidlösungen in Abhängigkeit von SDS- und Dehydol LS 9.5 Konzentration bei 25 °C.



Einfluß kurzer (Arylpon F) und langer (Dehydol LS 9.5) Kettenlänge verdeutlicht werden kann (Kap. 4.2.2). Die hier untersuchten Tenside zeigen in wässriger Lösung scherratenunabhängiges Fließverhalten, unabhängig davon in welcher Konzentration sie vorliegen (Abb. 24 A). Exemplarisch sind die Fließkurven für SDS als ionisches und Dehydol LS 9.5 (LS 9) als nichtionisches Tensid gezeigt. Die Nullscherviskositäten (Abb. 24 B), bei Schubspannungen von  $\sigma = 1$  Pa zeigen, daß wässrige SDS-Lösungen bei gleicher Konzentration niedrigere Viskositäten annehmen als vergleichbare LS 9-Proben. Desweiteren steigt die Scherviskosität im untersuchten Konzentrationsbereich für LS 9 exponentiell an. Die Beobachtungen decken sich mit denen von Hoffmann et al.<sup>131</sup> für den Verlauf der Nullscherviskositäten ionischer Tenside, die Wurmmizellen ausbilden können, und wird mit dem Erreichen der Überlappungskonzentration ( $c^*$ ) der Tenside in Verbindung gebracht. Der Viskositätsanstieg ist außerdem ein Hinweis, daß die Tensidaggregate bei steigender Tensidkonzentration wachsen, wie es MacKintosh et al.<sup>132</sup> postulierten. LS 9 neigt durch seine Kettenlänge und die ungeladene Kopfgruppe zur Ausbildung größerer Aggregate, z.B. lamellarer Strukturen bei sehr hoher Konzentration, wie sie in Untersuchungen von Mitchel et al.<sup>6</sup> beschrieben werden. Da SDS im Gegensatz dazu nur kleine Kugelmizellen ausbildet, ist der Viskositätsanstieg mit steigender SDS-Konzentration dementsprechend geringer.

### 4.2.1 Natriumdodecylsulfat - SDS

Die PTMs aus nichtionischem Verdicker, hier am Beispiel von Optiflo H 600 und SDS (Abb. 25 A), verhalten sich im experimentellen Rahmen wie viskose Flüssigkeiten ( $G' > G''$ ). Der Verlauf der Moduli entspricht dem eines idealen Maxwell-Elementes, denn die Steigungen von  $G''$  und  $G'$  verlaufen bei niedrigen Kreisfrequenzen (zwischen 0.02 und 0.3  $\text{rad s}^{-1}$ ) im Verhältnis 1:2.

Für den reinen Verdicker H600 (4 wt% in Wasser) kann der Schnittpunkt der Moduli bei  $\omega = 7 \text{ rad s}^{-1}$  beobachtet werden. Für die PTM mit 0.08 wt% SDS ist  $\omega_c$  bereits zu 30  $\text{rad s}^{-1}$  verschoben und für die PTMs mit höherem SDS-Anteil (0.24 - 2.00 wt%) kann kein  $\omega_c$  beobachtet werden, da es außerhalb des Meßbereiches liegt. Da  $\omega_c$  einer reziproken Relaxationszeit  $\tau_c$  des Systems entspricht, bedeutet dies, daß durch den höheren Tensidanteil die Relaxationszeiten in den PTMs kürzer werden.

Die PTMs aus 0.6 wt% Acrylcopolymeren und SDS verhalten sich im Bereich kleiner Kreisfrequenzen wie viskose Flüssigkeiten ( $G'' > G'$ ). Ab einer bestimmten  $\omega_c$  kehrt sich das Verhältnis der Moduli um und die PTMs verhalten sich wie elastische Festkörper.

Die Moduli der PTMs mit C-1041 und SDS zeigen, unabhängig von der SDS-Konzentration,

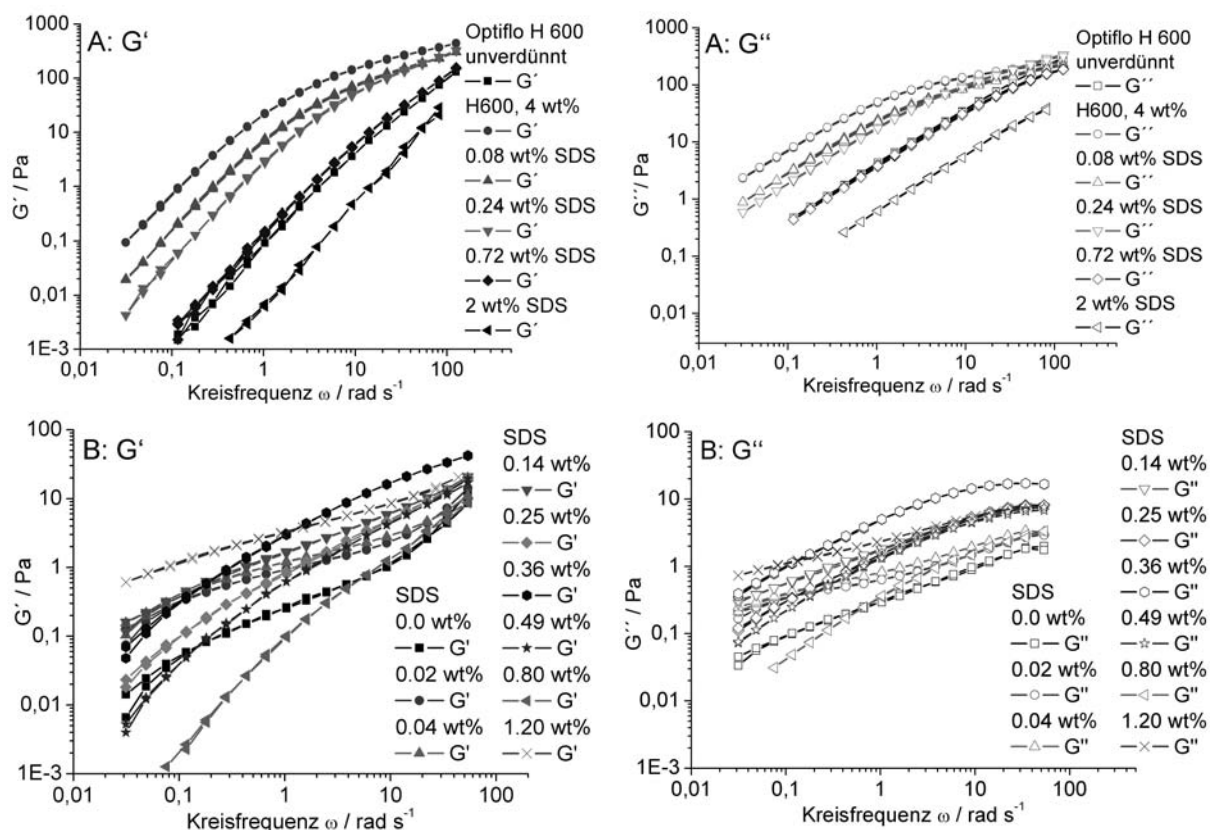


Abb. 25: Frequenzabhängigkeit der Moduli, bei  $\sigma = 1$  Pa in PTMs aus SDS und A: nichtionischem Verdicker H 600, B: für 0.6 wt% C-1041 (unvernetzt).

frequenzabhängiges Verhalten, da sowohl  $G'$  als auch  $G''$  mit steigender Kreisfrequenz zunehmen (Abb. 25 B).

Im Gegensatz dazu zeigen die Moduli der PTMs aus vernetztem hm-Acrylcopolymer C-1042 (150 ppm Vernetzer) erst oberhalb von 0.14 wt% SDS einen Schnittpunkt, bei niedrigeren SDS-Konzentrationen dominiert das elastische Verhalten. Die PTMs mit C-1043 (250 ppm Vernetzer) und SDS verhalten sich weniger elastisch, wodurch die Bestimmung von  $\omega_c$  möglich wird. In PTMs aus C-1043 und SDS existieren freie Seitenketten, die nicht zur Kraftaufnahme im Netzwerk genutzt werden können und so zur Reduzierung der Elastizität beitragen.<sup>29</sup> Da der Anteil der Seitenketten in C-1042 kleiner ist als in C-1043, verhalten sich PTMs mit C-1042 überwiegend elastisch. Dies weist darauf hin, daß ein mittlerer Vernetzungsgrad wie in C-1042 die Elastizität von PTMs im Vergleich zu unvernetzten Polymeren fördert, während ein zu hoher Vernetzungsgrad den gegenteiligen Effekt erzielt.

Es ist ein Zusammenhang zwischen  $\tau_c$  (Gl. 11) und der SDS-Konzentration zu erkennen. Für einen Polymergehalt von 0.6 wt% zeigt sich, daß  $\tau_c$  in PTMs aus unvernetztem C-1041

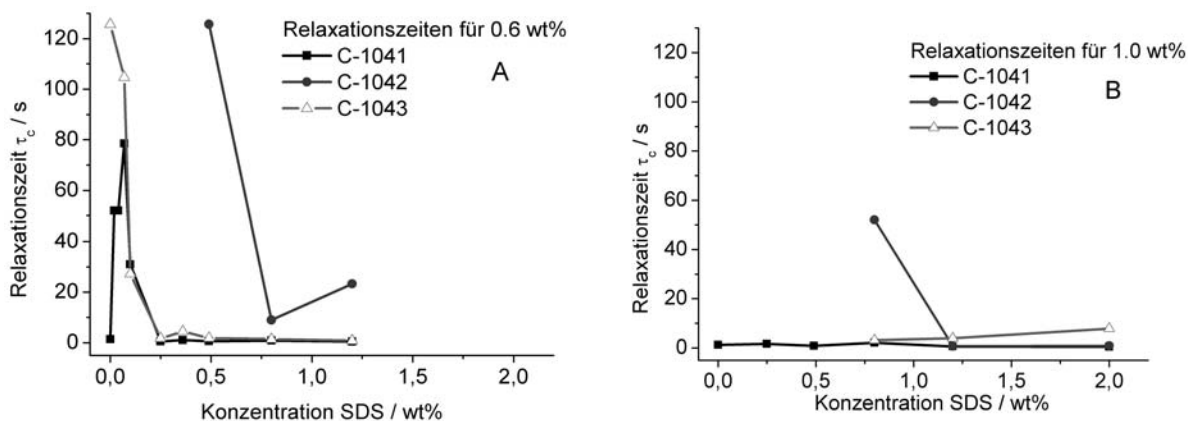


Abb. 26: Relaxationszeiten  $\tau_c$  aus den Frequenztests an PTMs aus SDS und A: 0.6 wt% CIBA-Copolymeren, B: 1.0 wt% CIBA-Copolymer.

und SDS bei niedrigen SDS-Konzentrationen (0.07 wt%) ein Maximum durchläuft und danach stetig abnimmt (Abb. 26 A, Tab. 3). Ähnliche  $\tau_c$ , wie die des unvernetzten Polymers, zeigen PTMs des hochvernetzten C-1043 (250 ppm Vernetzer), mit dem Unterschied, daß kein erkennbares Maximum vorliegt. Die  $\tau_c$  sind bei kleinen SDS-Konzentrationen maximal und nehmen dann ab. Im Gegensatz dazu sind die  $\tau_c$  für PTMs aus C-1042 (150 ppm Vernetzer) zu deutlich längeren Zeiten verschoben und die Bestimmung der  $\tau_c$  aus den Frequenztests ist bei niedrigen SDS-Konzentrationen ( $< 0.25$  wt%) nicht möglich, da die PTMs im gesamten Meßbereich elastischen Charakter zeigen.

Untersuchungen zu Aggregationszahl ( $Z_{ag}$ ) und Relaxationszeiten in Polymer-Wasser-Mischungen von Tam et al.<sup>133</sup> führen zu der Erkenntnis, daß eine wachsende  $Z_{ag}$ , z. B. durch höhere Polymerkonzentration, die Relaxationszeit anhebt. Dabei ist es unerheblich ob die Reduzierung der  $Z_{ag}$  aus der Verringerung der Polymerkonzentration oder aus der Separation einzelner Polymerstränge bei hoher Tensidkonzentration resultiert. Das in PTMs aus C-1041 zu beobachtende Maximum der Relaxationszeit entspricht der höchsten  $Z_{ag}$  gebildeter Polymer-Tensid-Aggregaten, die auch die höchsten Scherviskositäten hervorrufen.

Die hohe Konzentration an SDS, die benötigt wird, um eine  $Z_{ag}$  in PTMs mit C-1042 zu erzielen, die denen von C-1041 und C-1043 gleicht, weist darauf hin, daß die Aggregation mit C-1042 erschwert ist. Die Struktur der C-1042 Polymerknäuel, die einerseits die Elastizität der PTMs fördert, führt andererseits dazu, daß die Aggregation der Knäuel, vermutlich aufgrund fehlender Seitenketten die Mischmizellen mit SDS bilden, gehemmt ist.

In PTMs aus C-1043 existieren wiederum so viele freie Seitenketten, die nicht zur Kraftaufnahme im Netzwerk genutzt werden, daß die Aggregation erleichtert wird und die  $\tau_c$

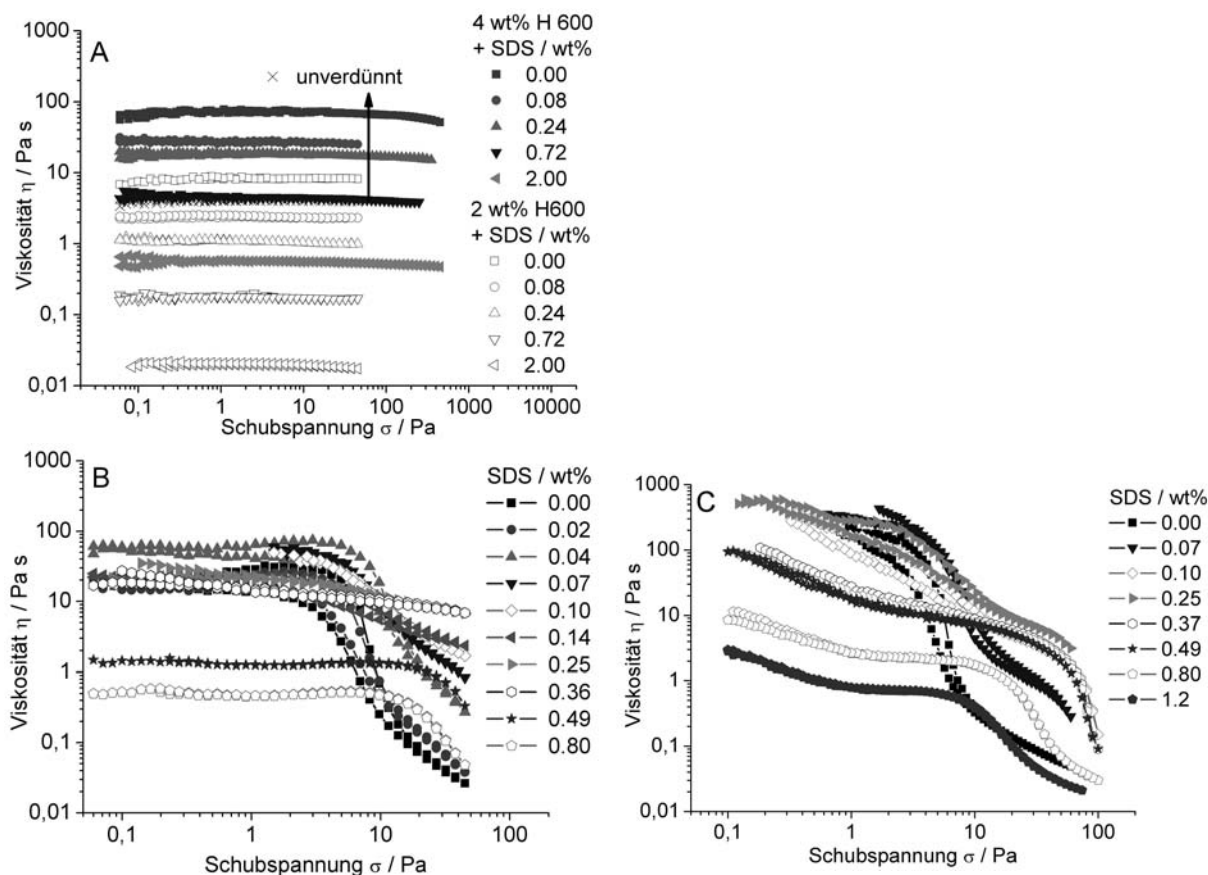


Abb. 27: Fließkurven von PTMs mit SDS; A: 2 und 4 wt% Nichtionischer Verdicker Optiflo H600 (0.00 - 2.00 wt% SDS), B: 0.6 wt% C-1041 (0.00 - 0.80 wt% SDS) und C: 0.6 wt% C-1042 (0.00 -1.20 wt% SDS).

ähneln denen der C-1041 PTMs. Nach Tam et al.<sup>133</sup> entspricht dies auch ähnlichen  $Z_{ag}$ . Zusätzlich hat C-1043 hat wegen seiner höheren Vernetzung eine dichteren Struktur als C-1042 (Abb. 21), wodurch sich die einzelnen Polymerknäuel nicht so sehr behindern wie in C-1042-PTMs.

Die Erhöhung des Polymeranteils auf 1.0 wt% (Abb. 26 B, Tab. 3) führt zu abnehmenden  $\tau_c$ -Werten zwischen 2 und 0.4 Sekunden für PTMs mit C-1041. Die PTMs aus vernetzten Polymeren reagieren in vielen Fällen im gesamten Meßbereich elastisch und lassen die Bestimmung der  $\tau_c$  nicht zu. Die gemessenen Werte zeigen für C-1042 wieder eine starke Abnahme der  $\tau_c$  bei steigendem SDS-Gehalt und für C-1043 annähernd konstante Werte zwischen 4 und 7 Sekunden (Abb. 26 B). Durch den höheren Polymeranteil besteht die Möglichkeit eine größere Anzahl an Polymeraggregaten zu bilden ( $Z_{ag}$  steigt an), wodurch die  $\tau_c$  heraufgesetzt wird. Die Erhöhung der  $Z_{ag}$  durch mehr Polymer gleicht die Reduzierung von  $Z_{ag}$  durch viel Tensid aus und die  $\tau_c$  bleibt in etwa konstant.

SDS <sup>a</sup>	0.6 wt% C-1041			0.6 wt% C-1042			0.6 wt% C-1043		
	$\omega_c^b$	$\tau_c^c$	$\tau_s^c$	$\omega_c^b$	$\tau_c^c$	$\tau_s^c$	$\omega_c^b$	$\tau_c^c$	$\tau_s^c$
0.00	4.5	1.4	1.0	-	-	54	0.05	126	120
0.02	0.12	52	1.6	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
0.04	0.12	52	6.2	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
0.07	0.08	79	8.0	-	-	68	0.06	105	17
0.10	0.2	31	8.5	-	-	283	0.2	27	45
0.14	-	-	10	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	0.6
0.25	13	0.5	1.5	2.5	2.5	476	3.7	1.7	195
0.36	5.9	1.1	1.0	-	-	160760 (18)	1.4	4.5	676
0.49	11	0.6	0.02	0.05	126	686 (0.4)	3.4	1.9	15 (0.2)
0.80	15	0.4	0.02	0.7	9.0	90 (0.08)	4.6	1.4	0.8 (0.01)
1.20	7.3	0.9	-	0.27	23	32 (0.04)	7.5	0.8	0.08 (0.01)

Tabelle 3: Schnittfrequenzen  $\omega_c$  und Relaxationszeiten aus Frequenztests  $\tau_c$  und Fließkurven  $\tau_s$  an PTMs aus SDS und 0.6 wt% CIBA-Copolymeren; a: in wt%, b: in  $\text{rad s}^{-1}$ , c: in s.

Die Fließkurven der nichtionischen Verdicker zeigen unabhängig vom SDS-Anteil in weiten Bereichen schubspannungsunabhängiges Verhalten (Abb. 27 A). Erst oberhalb von Schubspannungen  $\sigma > 100$  Pa beobachtet man leichte Scherverdünnung. Im Fall von H 600 tritt durch die Zugabe von SDS keine Verdickung, sondern eine Abnahme der Viskosität ein. Dies ist mit dem in H600 vorhandenen Lösungsmittel (16 wt% 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol) zu erklären, das die WW zwischen Tensid und Polymer weitgehend verhindert.

Die PTMs mit C-1041 zeigen bis zu Konzentrationen von 0.10 wt% SDS ein deutlich ausgeprägtes Nullscherplateau mit einem Bereich leichter Scherverdickung ab  $\sigma = 1$  Pa und einsetzende starke Scherverdünnung zwischen 4 und 8 Pa (Abb. 27 B). Bei Konzentrationen von 0.25 und 0.36 wt% SDS liegen PTMs vor, die vergleichsweise hohe Viskositäten aufweisen. Deshalb wird im Rahmen des Experiments für diese PTMs der Bereich ausgeprägter Scherverdünnung nicht erreicht. Bei höherer SDS-Konzentration, wird die Viskosität herabgesetzt und es tritt wieder ein klares Nullscherplateau gefolgt von Scherverdünnung oberhalb von  $\sigma = 10$  Pa auf. Zeigt die Fließkurve zwei Bereiche der Scherverdünnung, z. B. PTM mit 0.6 wt% C-1042 und 0.80 wt% SDS (Abb. 27 C), deutet das auf einen zweiten Relaxationsmechanismus bzw. eine scherinduzierte Strukturumwandlung hin. Das vereinfachte Cross-Modell (Gl. 6) wird dann an beide Stufen angepasst und so zwei Relaxationszeiten bestimmt. Die errechneten Werte für  $\tau_s$  finden sich in Tab. 3, die Zahl in Klammern entspricht den  $\tau_s$  für die zweite Stufe.

Die zweiten Stufen finden sich in PTMs der vernetzten Polymere bei SDS-Konzentrationen oberhalb von 0.36 wt%. Außer für die reine Polymerlösung von C-1041 (0.6 wt%) sowie für PTM-0.25 und PTM-0.36 findet man keine Übereinstimmung in den ermittelten Relaxationszeiten aus Frequenztest und Fließkurve. Für PTMs mit C-1041 sind die  $\tau_c$  deutlich größer als  $\tau_s$ , wobei die  $\tau_s$ -Werte ebenfalls ein Maximum durchlaufen (Tab. 3). Dies weist darauf hin, daß mit den beiden Meßmethoden unterschiedliche Relaxationsprozesse angeregt werden und deshalb auch unterschiedliche Relaxationszeiten beobachtbar werden. Lange Relaxationszeiten verschlaurter Polymere sind bereits aus der Literatur bekannt und durch das Reptations-Modell von de Gennes<sup>122</sup> zu erklären.

Für die zweiten Stufen ergeben sich generell  $\tau_s$ , die wesentlich kürzer sind (Tab. 3, Werte in Klammern) als die  $\tau_s$  für den Beginn der ersten Scherverdünnung. Im Gegensatz zum Verlauf der  $\tau_c$ -Werte, die mit zunehmender SDS-Konzentration sinken, zeigen die  $\tau_s$ -Werte für steigende SDS-Konzentration in PTMs der vernetzten Polymere ein deutliches Maximum bei 0.36 wt% SDS.

Der erste Bereich der Scherverdünnung, bei relativ niedrigen Schubspannungen und wenig Tensid, entspricht bei allen PTMs den Entschlaufung der Polymerstränge und dem Aufbrechen leicht zugänglicher hydrophober Domänen, die durch hydrophobe Seitenketten gebildet werden.

Der Zusatz von SDS im niedrigen Konzentrationsbereich führt zu Mischmizellen, die zusätzliche Verknüpfungspunkte zwischen den einzelnen Polymersträngen schaffen, wodurch die  $\tau_s$  erhöhen werden. Bei weiterem SDS-Zusatz findet die vollständige Belegung der hydrophoben Seitenketten mit SDS-Molekülen statt und die Polymerstränge werden separiert. Das Ausrichten der Moleküle entlang der Scherrichtung ist dadurch vereinfacht und die  $\tau_s$  verkürzt sich deutlich.

Im Fall vernetzter Polymere ist zu klären, welcher Relaxationsprozess dem zweiten Scherplateau entspricht. Das Plateau in PTMs mit 0.6 wt% Acrylcopolymer tritt nur bei Tensidkonzentrationen oberhalb von 0.36 wt% SDS auf. Bei Erhöhung des Polymeranteils in den PTMs tritt das zweite Plateau erst bei noch höheren Tensidkonzentrationen (> 0.5 wt%) auf.

In beiden Fällen befindet man sich bereits deutlich oberhalb der cmc ( $8.3 \cdot 10^{-3}$  M) von SDS und es liegen sowohl vollständig belegte Polymerstränge als auch freie Mizellen vor. Um mehr Hinweise auf die vorliegenden Mechanismen zu erhalten wurde an PTMs aus C-1042 und 0.8 wt% SDS Kleinwinkelneutronenstreuung (Small Angle Neutron Scattering - SANS) durchgeführt. Es wurden drei Proben aus 0.6 wt% Methacrylsäure/Ethylacrylat-Copolymer mit 150 ppm Vernetzergehalt (C-1042) in D<sub>2</sub>O bei pH 10 mit SANS untersucht. Eine Probe enthielt zusätzlich 0.277 mmol (0.80 wt%) SDS, die zweite Probe enthielt 0.277

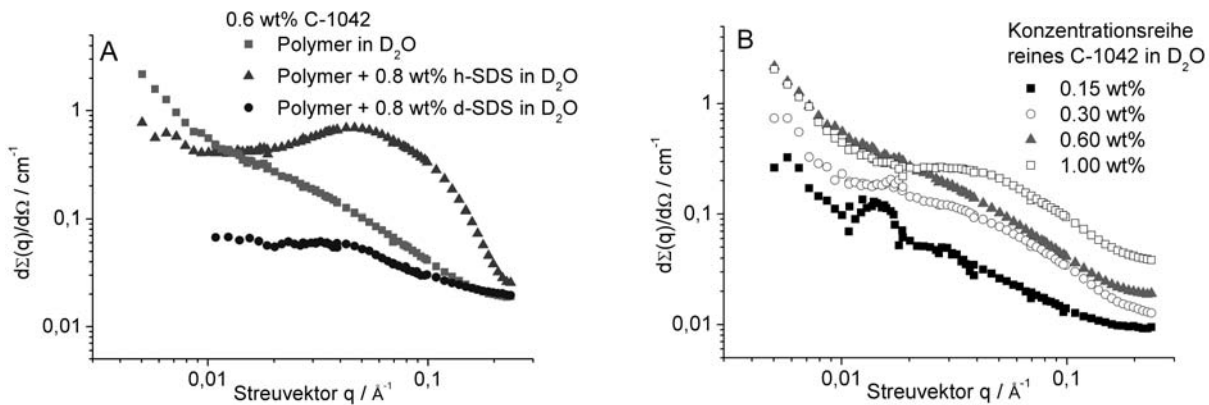


Abb. 28: SANS an A: PTMs aus 0.6 wt% C-1042 und h- bzw. d-SDS in  $\text{D}_2\text{O}$  mit Kontrastvariation, B: Konzentrationsreihe von C-1042 in  $\text{D}_2\text{O}$  im Bereich von 0.15 - 1.00 wt%.

mmol (0.87 wt%) deuteriertes SDS. Durch die Kontrastvariationen zwischen Polymer und h/d-SDS können WW und charakteristische Längenskalen zwischen Polymer und Tensid ermittelt werden.

Das Streumaximum bei  $4\text{-}5 \text{ \AA}^{-1}$  kann mit dem Auftreten freier SDS-Mizellen in der Probe mit h-SDS erklärt werden<sup>15</sup>, da die eingesetzte SDS-Konzentration (0.27 mM) deutlich oberhalb der cmc liegt (Abb. 28 A). Das Maximum verschwindet wenn deuteriertes SDS verwendet wird und nur ein kleiner Streubeitrag des Polymers wird sichtbar.

Zur Aufklärung des Verhaltens der in PTMs eingesetzten Polymere wurde eine Konzentrationsreihe von vier Proben aus Methacrylsäure / Ethylacrylat-Copolymer (Polymerkonzentration 0.15, 0.30, 0.60 und 1.0 wt%) mit 150 ppm Vernetzer (C-1042) in  $\text{D}_2\text{O}$  hergestellt. Die Streukurve ändert sich deutlich in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (Abb. 28 B). In der Probe mit dem niedrigsten Polymeranteil, sind im  $q$ -Bereich von  $0.01 - 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  Minima zu erkennen. Die Minima verschwinden bei höheren Konzentrationen und ab 0.6 wt% Polymergehalt nimmt die Streuintensität mit steigendem  $q$  stetig ab. Die weitere Erhöhung der Polymerkonzentration auf 1.0 wt% führt zu einem Plateau der Streuintensität im  $q$ -Bereich von  $0.02 - 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ , gefolgt von einer erneuten Abnahme. Schosseler et al.<sup>134</sup> fanden für Polyacrylsäure-Lösungen unterschiedlicher Konzentration heraus, daß die Streuintensität mit steigender Polymerkonzentration abnimmt und das Streusignale weniger deutlich werden. Beide Beobachtungen resultieren aus Veränderungen im Polymernetzwerk, die in den hier untersuchten PTMs ebenfalls auftreten können. Qualitativ betrachtet, liegen bei niedrigen Polymerkonzentrationen diskrete Knäuel vor, deren Existenz durch die auftretenden Minima in der Streukurve bestätigt wird (Abb. 28 B). Die geringe Tiefe der Minima und die verschmierten Konturen weisen

außerdem auf polydisperse Proben hin, da Monodispersität tiefe Minima mit scharfen Grenzen hervorruft. Bei höheren Konzentrationen treten die Knäuel miteinander in Kontakt und eine Netzwerkstruktur wird ausgebildet, wodurch die Streubeiträge separater Knäuel verschwinden (Plateau, Abb. 28 B).

Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der rheologischen Untersuchungen, die für höhere Polymerkonzentrationen die Ausbildung von Gelstrukturen mit ausgeprägter Elastizität und Viskosität ergaben. Die hier durchgeführten SANS-Messungen schließen eine ungewöhnliche Komplexbildung zwischen Tensid und Polymer, die einen zusätzlichen Relaxationsmechanismus erklären würden, aus. Um jedoch scherinduzierte Vorgänge verfolgen zu können muß SANS unter Scherung (Rheo-SANS) durchgeführt werden.

### 4.2.2 Dehydol LS 9.5 und Arylpon F

Die hergestellten Mischungen aus C-1041, C-1042 und C-1043 mit Arylpon F (AF, kurz-kettig) bzw. Dehydol LS 9.5 (LS 9, langkettig) enthalten zwischen 0.002 und 0.53 wt% des jeweiligen Tensids. Die Größenordnung in der sich die Moduli bewegen wird durch den Polymergehalt (Verdicker) vorgegeben. Das Verhältnis von Speicher- zu Verlustmodul und damit die Einteilung in elastische Festkörper (Gele) und viskose Flüssigkeiten wird durch die enthaltene Menge an Tensid bestimmt, wobei je nach Länge des Tensids, die Auswirkung der Tensidkonzentration auf die rheologischen Eigenschaften der PTMs unterschiedlich ist.

Die Moduli der PTMs mit AF (Abb. 29 A) sind, unabhängig vom Polymergehalt, um Faktor 10 höher als die in PTMs mit Dehydol F (Abb. 29 B). Eine Erklärung hierfür ist, daß die Kettenlänge von AF besser zur Kettenlänge der hydrophoben Seitenketten im Polymer passt, und dadurch die Stabilisierung der PTMs begünstigt.

Talwar et al.<sup>68</sup> konnten durch Untersuchungen an PTMs aus nichtionischen Tensiden und bei verschiedenen Polymerkonzentrationen bestätigen, daß die Zahl der Moleküle, die an einer Mischmizelle beteiligt sind, die Höhe der Moduli beeinflusst. Die niedrigen Moduli in PTMs mit LS 9 weisen darauf hin, daß relativ wenig LS 9 Moleküle an der Bildung der Mischmizellen beteiligt sind, weil die lange Ethylenoxid-Kette die Interaktion mit den hydrophoben Seitenketten des Polymers erschwert.

Zunächst führt der Zusatz von AF zu C-1041 zu PTMs in denen  $G'' > G'$  ist und bei 0.03 wt% AF erreichen die Moduli einen minimalen Wert (Abb. 29 A), mit einer Fließgrenze, die bei ca. 0.1 Pa liegt. Weitere Zugabe von AF lässt die Moduli und die Fließgrenze ansteigen und bei 0.11 wt% AF nehmen  $G'$  und  $G''$  die gleichen Werte an ( $\sigma_{max} = 0.8$  Pa). Anschließend führt der Zusatz von mehr als 0.03 wt% AF dazu, daß die Moduli ihr



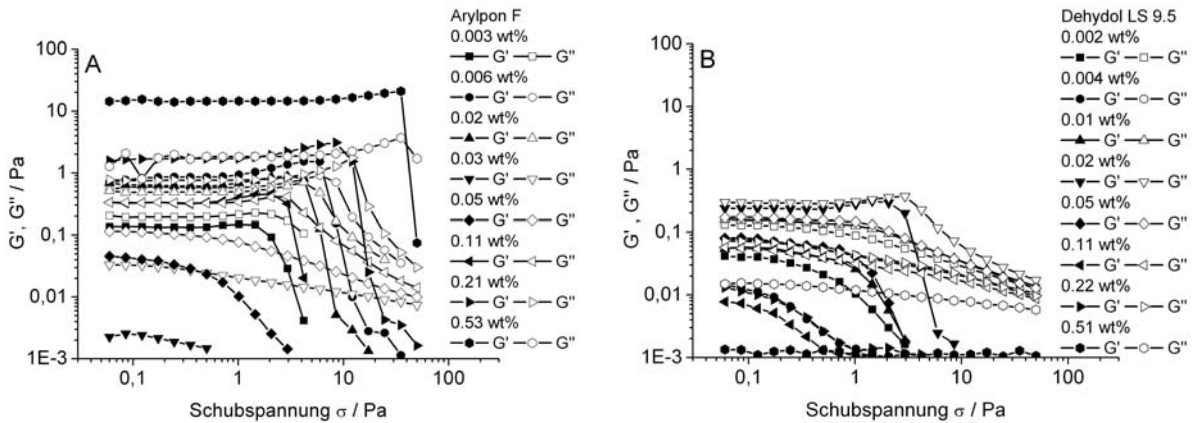


Abb. 29: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs mit 0.6 wt % C-1041 und A: 0.003 - 0.53 wt% Arylpon F bzw. B: 0.002 - 0.51 wt% Dehydol LS 9.

Verhältnis umkehren ( $G' > G''$ ) und höhere Werte annehmen. Das heißt der Charakter der PTMs wandelt sich von dem einer viskosen Flüssigkeiten zu einem elastischen Festkörper und durch mehr AF entstehen PTMs die eine Gelstruktur aufweisen.

PTMs aus 0.6 wt% C-1041 und LS 9 haben einen viskosen Charakter (Abb. 29 B). Maximale Moduli-Werte werden für LS 9 Konzentrationen um 0.02 wt% erreicht, höhere LS 9 Konzentrationen senken die Moduli wieder ab. Dieses Verhalten ist unabhängig vom Polymeranteil, dessen Erhöhung zu elastisch-gelartigen PTMs führt. Das viskose Verhalten wird zusätzlich durch die Struktur des Verdickers begünstigt (Kap. 4.1), da das unvernetzte C-1041, wenn es in Wasser vorliegt, keine oder nur schwache gelartige Strukturen ausbildet.

Im Frequenztest verhalten sich die PTMs mit AF stark unterschiedlich jedoch überwiegend wie elastische Festkörper. Für PTMs mit 0.003-0.02 und 0.11 wt% AF ergeben sich Schnittfrequenzen zwischen 0.008 und 0.05  $\text{rad s}^{-1}$ . Lediglich für 0.03 und 0.05 wt% AF, d. h. für die Proben mit den niedrigsten Moduli, tritt die Schnittfrequenz erst bei ca. 12  $\text{rad s}^{-1}$  auf. Diese ausgeprägt viskosen PTMs reagieren erst bei hohen Kreisfrequenzen wie elastische Festkörper. Im Gegensatz dazu zeigen die PTMs mit den höchsten Moduli (0.21 und 0.51 wt% AF) einen Speichermodul, der im gesamten Meßbereich in einem Plateau verläuft, was die stabile Gelstruktur dieser Proben verdeutlicht (Abb. 30 A, B). Die Mischungen des unvernetzten C-1041 mit LS 9 verhalten sich im Frequenztest analog zu den Ergebnissen aus dem Amplitudentest bis zu einer Kreisfrequenz von  $\omega = 14$   $\text{rad s}^{-1}$  wie viskose Flüssigkeiten ( $G'' > G'$ , Abb. 30 C, D).

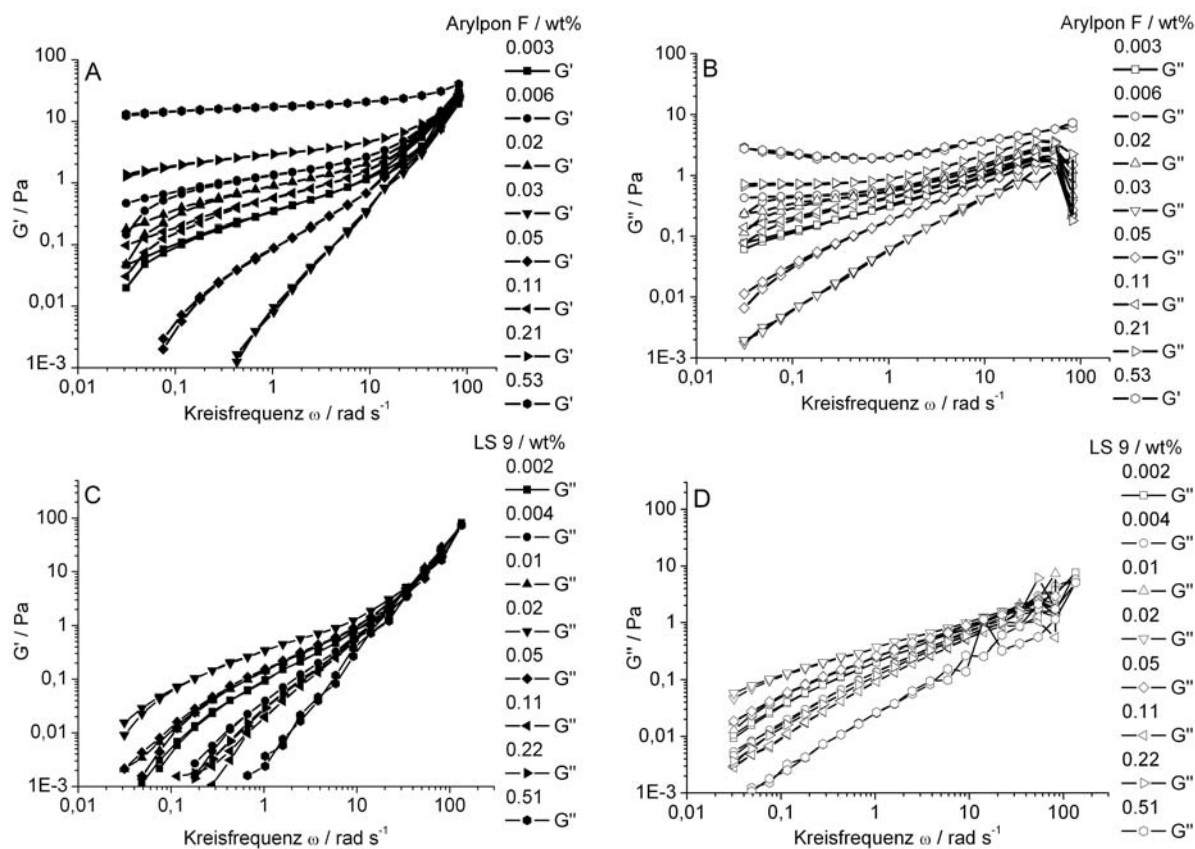


Abb. 30: Frequenzabhängigkeit der Moduli, bei einer Schubspannung  $\sigma = 0.1$  Pa, in PTMs aus 0.6 wt % C-1041 mit 0.003 - 0.53 wt% Arylpon F und 0.002 - 0.51 wt% Dehydol LS 9.5 (LS 9); A:  $G'$ -AF, B:  $G''$ -AF, C:  $G'$ -LS 9, D:  $G''$ -LS 9.

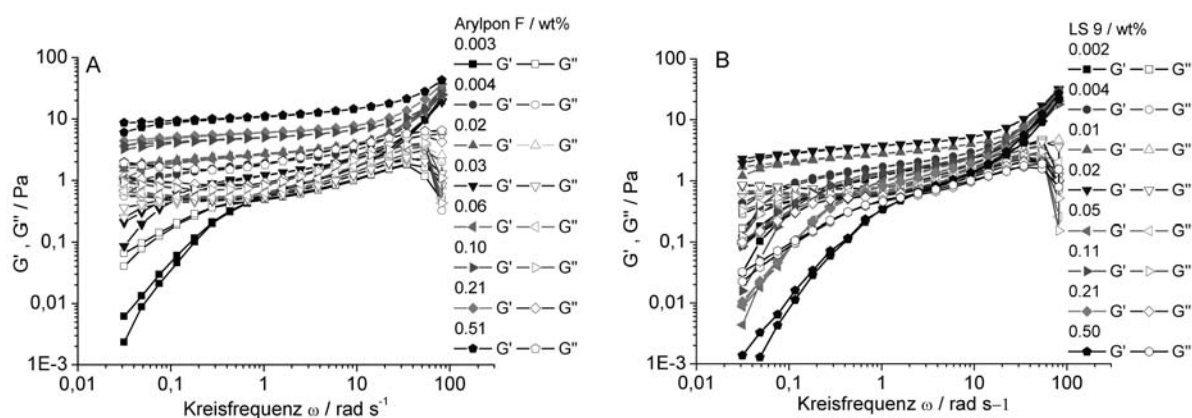


Abb. 31: Frequenzabhängigkeit der Moduli, bei einer Schubspannung  $\sigma = 0.1$  Pa, in PTMs aus 0.6 wt % C-1042 und A: 0.003 - 0.53 wt% Arylpon F, B: 0.002 - 0.51 wt% Dehydol LS 9.5 (LS 9).

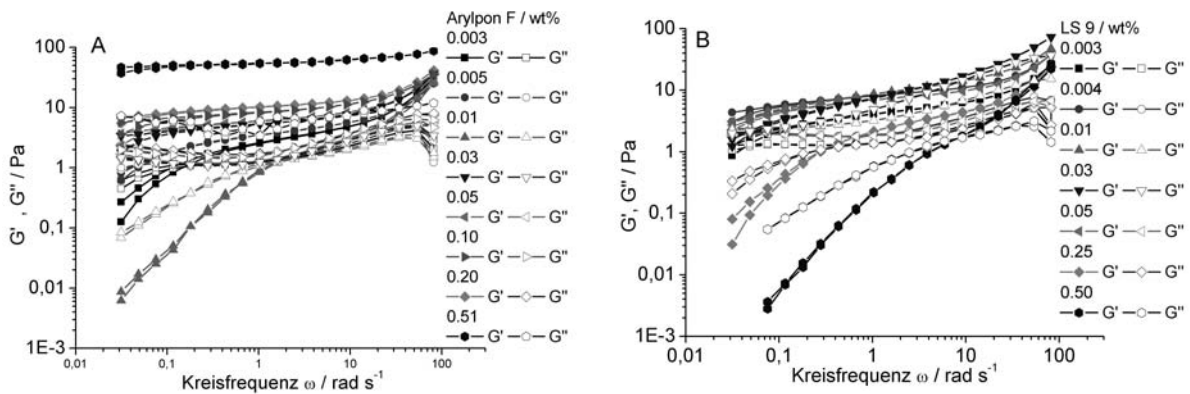


Abb. 32: Frequenzabhängigkeit der Moduli, bei einer Schubspannung  $\sigma = 0.1$  Pa, von PTMs aus 0.6 wt % C-1043 und A: 0.003 - 0.53 wt% Arylpon F, B: 0.002 - 0.51 wt% Dehydol LS 9.5 (LS 9).

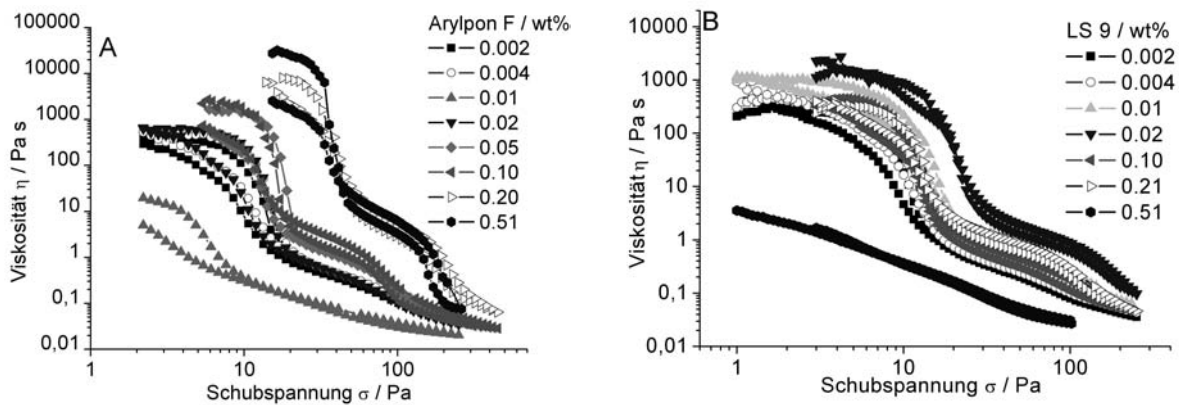


Abb. 33: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 1.0 wt% C-1042 und A: 0.003 - 0.51 wt% Arylpon F, B: 0.002 - 0.51 wt% Dehydol LS 9.5 (LS 9).

Lediglich für Mischungen mit 0.02 wt% LS 9, für die sich im Amplitudentest bereits die höchsten Moduli ergeben haben, liegt die Schnittfrequenz mit  $\omega = 1.8$  rad  $s^{-1}$  wesentlich niedriger. Mit 1.0 wt% Polymer verschiebt sich die Schnittfrequenz auf 0.2 rad  $s^{-1}$  (bei vergleichbarer Dehydol-Konzentration) und der Speichermodul überwiegt - die Proben verhalten sich elastisch. Die Moduli verlaufen bei weitgehend konstanten Werten, steigen bei hohen Kreisfrequenzen jedoch nochmals an.

Der Vernetzer in C-1042 (150 ppm) (Abb. 31) und C-1043 (250 ppm) (Abb. 32) führt zu Proben, die überwiegend elastische Eigenschaften haben. Die interessante Ausnahme bildet die PTM aus 0.6 wt% C-1042 und 0.03 wt% AF (bzw. C-1043 und AF), deren Moduli niedriger sind als in PTMs mit weniger AF und die  $\tau_c$  von  $\omega = 1$  rad  $s^{-1}$  hat (Abb. 31, 33). Bei Steigerung der AF-Konzentrationen nehmen die Moduli wieder zu und werden annäher-

end frequenzunabhängig, außerdem sind die PTMs trüb. Für PTMs aus C-1042 (bzw. C-1043) und LS 9 ergeben sich niedrigere Moduli, die im untersuchten Konzentrations- und Meßbereich nur für 0.01 und 0.02 wt% LS 9 im gesamten Meßbereich elastisch reagieren. In Abhängigkeit von der Tensidkonzentration ergibt sich das bereits bekannte Verdickungsmuster in Abhängigkeit der Tensidkonzentration, das von Talwar et al.<sup>68</sup> in früheren Studien an Mischungen aus Assoziativverdicker und Nonylphenolethoxylaten nachgewiesen wurde.

Die hydrophoben Seitenketten des Polymers und die Tensidmoleküle bilden Mischmizellen, wodurch die Elastizität erhöht wird. Da PTMs mit AF nicht dem bereits diskutierten Verdickungsmuster folgen, muß in Kombination mit hm-Acrylcopolymeren ein anderer Verdickungsmechanismus vorliegen.

Sarrazin-Cartalas et al.<sup>61</sup> beobachteten in rheologischen Messungen an PTMs aus hm-Polyacrylaten und Niotensiden in Abhängigkeit von der Temperatur, die Bildung elastischer Gele und damit verbunden eine starke Zunahme von  $G'$ . Der für dieses Verhalten vorgeschlagene Verdickungsmechanismus beschreibt aus Niotensiden gebildete Vesikel, die durch einzelne Polymerketten miteinander verbrückt sind. Die Existenz der Vesikel wurde von Kunieda et al.<sup>135</sup> durch Video Enhanced Microscopy (VEM) nachgewiesen.

Die bei hohen AF-Konzentrationen auftretende Trübung deutet auf die Formation großer Aggregate hin und erklärt die starke Erhöhung der Elastizität in den hier untersuchten PTMs.

Unter Scherung wird in PTMs mit AF die Verbrückung der größeren Tensidaggregate gelöst, während die Scherverdünnung in den untersuchten Proben mit LS 9 dem Aufbrechen der Bindungen im assoziativen Netzwerk zugeordnet werden kann.<sup>136</sup> Ein zweites Scherplateau, wie es bereits aus PTMs der vernetzten Polymere mit SDS bekannt ist, wird jedoch in diesen Untersuchungen nicht erwähnt.

Das Scherplateau tritt in PTMs der vernetzten Polymere bei hohem Polymeranteil (1.0 wt%) mit AF (Abb. 33 A) und LS 9 (Abb. 33 B) auf. Mit C-1042 als Polymer ist eine zweite Region der Scherverdünnung bereits oberhalb von 0.05 wt% Arylpon F zu erkennen. C-1043 zeigt ähnliches Verhalten, wobei die zweite scherverdünnende Region stärker ausgeprägt ist als in weniger vernetzten Polymeren. Bei niedrigem Polymergehalt (0.6 wt%) tritt ein zweites Scherplateau nur bei den PTMs mit der höchsten Viskosität (< 0.05 wt% LS 9) auf.

### 4.2.3 Cetyltrimethylammoniumbromid - CTAB

Es werden Mischungen von jeweils 0.6 bzw. 1.0 wt% Polymer mit 0.01 bis 0.50 wt% CTAB rheologisch untersucht. Die unterschiedlich geladenen Komponenten führen bereits bei der Herstellung der CTAB-haltigen PTMs zur Phasenseparation<sup>39,58</sup>, wenn die einzelnen Komponenten nicht in der richtigen Reihenfolge zusammen gegeben werden (Kap. 7). Dabei erfolgt das Verklumpen verstärkt in PTMs aus vernetzten Copolymeren (C-1042, C-1043) und bei hohen CTAB-Konzentrationen (0.21-0.51 wt%). Daran ist zu erkennen, wie stark die WW zwischen den gegensätzlich geladenen PTM-Komponenten sind und wie sehr die Aggregation einzelner bei pH 9-10 negativ geladener Polymerketten durch die Zugabe des positive geladenen CTAB verstärkt wird.

Lim et al.<sup>59</sup> beobachteten bei CTAB-Konzentrationen von 0.5 - 1.0 wt% Phasenseparation und oberhalb von >3 wt% CTAB Resolubilisierung der Aggregate, so daß die PTMs wieder klar wurden, wobei die Viskosität dieser PTMs sehr gering war. Dieses Verhalten wird mit der Bildung kompakter PAA/CTAB-Komplexe bei hoher CTAB-Konzentration erklärt.

Die geringen Unterschiede in der Höhe der Moduli, deren Verlauf oder der Viskosität, weisen darauf hin, daß der Vernetzeranteil auf die rheologischen Eigenschaften der PTMs mit CTAB nur sehr geringen Einfluß nimmt (Anhang Abb. 115 - 120). Deshalb werden die Ergebnisse der rheologischen Experimente exemplarisch an den Graphen für PTMS aus C-1042 und CTAB gezeigt (Abb. 34 - 36).

Die schubspannungsabhängige Messung der Moduli von PTMs aus CTAB und 0.6 wt% C-1042 (Abb. 34 A) zeigt elastisches Verhalten ( $G' > G''$ ) aller PTMs bei CTAB Konzentrationen bis 0.10 wt%. Die Speichermoduli verlaufen, je nach CTAB-Konzentration, konstant zwischen 7 und 10 Pa und die Fließgrenzen dieser PTMs liegen ca. bei  $\sigma_{max} = 10$  Pa.

Die Mischung PTM-0.20A ist bei der Herstellung schwer zu homogenisieren und ein Teil des Polymers flockt aus. Da das Polymer nicht vollständig zur Verdickung der PTM zur Verfügung steht, nimmt  $G'$  nur Werte von 2 Pa an und die Fließgrenze liegt bereits bei  $\sigma_{max} = 0.4$  Pa. Theoretisch wird die Phasenseparation u. A. von Allen et al.<sup>56</sup> erklärt, jedoch wird bei seinem Ansatz das Ausmaß der Phasenseparation zu wenig berücksichtigt. Das Ausflocken des Polymers macht sich bei höherem Polymeranteil von 1.0 wt% noch stärker bemerkbar, wobei das Einsetzen des Ausflockens von Ashbaugh et al.<sup>60</sup> mit der Neutralisierung der Polyelektrolyladungen in Verbindung gebracht wird.

Die Moduli der PTMs mit 1.0 wt% C-1042 (Abb. 34 B) werden im Vergleich zu A nur geringfügig angehoben. Bei CTAB-Konzentrationen von 0.20 wt% zeigt sich der Beginn der Aggregation (Herabsetzen der Moduli, niedrige Fließgrenze) und bei 0.51 wt% wird

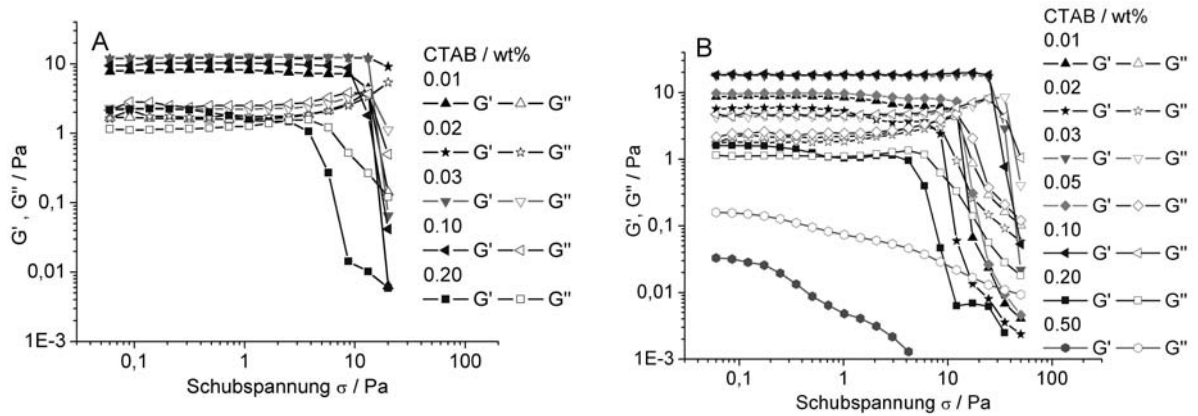


Abb. 34: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% CTAB und C-1042 (150 ppm Vernetzer); A: 0.6 wt% C-1042, B: 1.0 wt% C-1042.

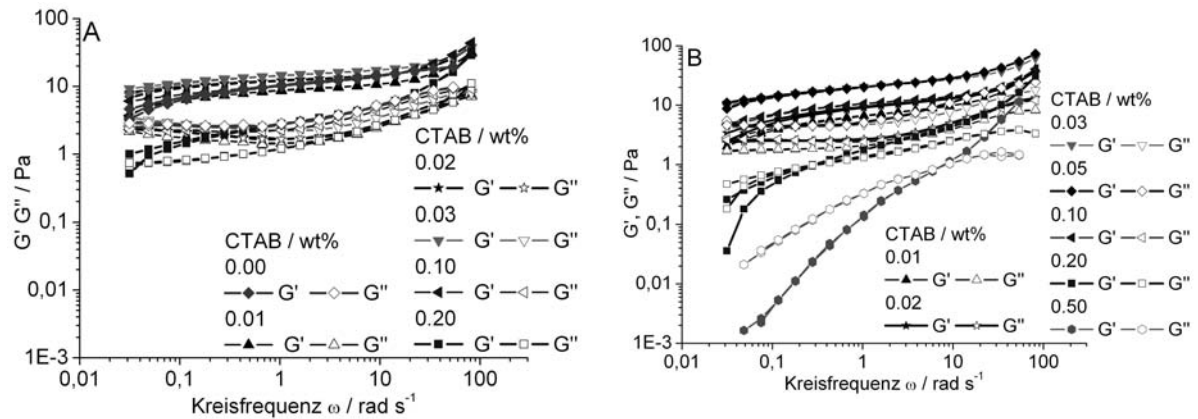


Abb. 35: Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs, bei einer Schubspannung von  $\sigma = 0.1$  Pa, aus 0.01 - 0.50 wt% CTAB und A: 0.6 wt% C-1042, B: 1.0 wt% C-1042.

das Polymer durch CTAB soweit aus der PTM entfernt, daß eine viskose Flüssigkeit mit sehr niedrigen Moduli vorliegt. Wegen der Inhomogenität der PTMs sind die rheologischen Daten nicht aussagekräftig, da keine Angabe darüber möglich ist, wieviel Polymer bzw. Tensid tatsächlich gelöst wurde. Da der Effekt der Aggregation jedoch qualitativ beobachtbar wird, werden die Daten der inhomogenen PTMs zusammen mit den homogenen dargestellt. Die in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz gemessenen Moduli der CTAB-PTMs (Abb. 35 A) lassen bei einem C-1042-Anteil von 0.6 wt% kaum einen Einfluß des Tensids auf die Moduli erkennen. Dies deckt sich mit Ergebnissen, die Chronakis et al.<sup>44</sup> für Mischungen eines positiv geladenen Celluloseethers mit SDS, publizierten und bei denen das Tensid die untergeordnete Rolle in der Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften spielte.

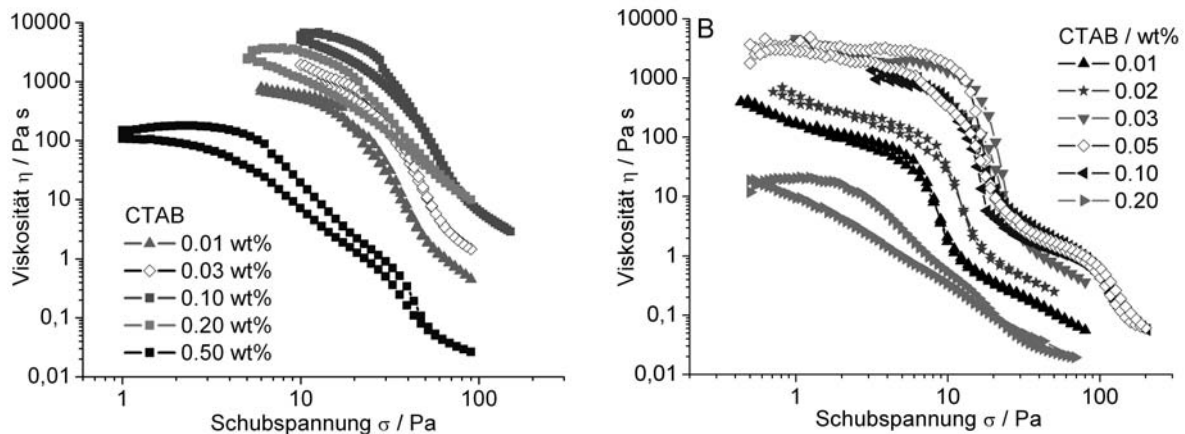


Abb. 36: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% CTAB und C-1042; A: 0.6 wt% C-1042, B: 1.0 wt% C-1042.

Der Speichermodul verläuft für alle PTMs in einem nahezu frequenzunabhängigen Plateau bei ca. 10 Pa, während  $G''$  ein Minimum durchläuft. PTM-0.20A (Abb. 35 A) zeigt im Rahmen des Experimentes elastisches Verhalten ( $G' > G''$ ), dennoch sind deutlich niedrigere Moduli, analog den schubspannungsabhängigen Messungen der Moduli, aufgrund fehlender Homogenisierung zu beobachten.

Der höhere Polymeranteil beeinflusst die frequenzabhängigen Moduli nur wenig. In PTM-0.20B (Quadrate) und PTM-0.50B (Kreise) (Abb. 35 B) ergibt sich, aufgrund der Aggregation von CTAB und Polymer während der Herstellung, eine Schnittfrequenz der Moduli. Bis zur  $\omega_c$  ist  $G'' > G'$ , danach kehrt sich das Verhalten um. Da bei höherem CTAB-Anteil mehr Polymer der Mischung entzogen wird, sind die Moduli von PTM-0.50B dementsprechend niedrig. Die Fließkurven in PTMs mit 0.6 wt% C-1042 zeigen bei kleinen Schubspannungen ( $\sigma < 3$  Pa) einen schubspannungsunabhängigen Bereich der Viskosität für alle Messungen zu hohen Schubspannungen („auf“). Bei Schubspannungen zwischen 3 und 10 Pa tritt eine abrupte Scherverdünnung auf (Abb. 36 A), die für alle PTMs zur Reduzierung der Viskosität um mehrere Größenordnungen auf  $\eta(\sigma = 10\text{Pa}) = 1$  bis 3 Pa s führt. Die starke Abnahme der Scherviskosität ist mit dem Aufbrechen der Verknüpfungspunkte im Netzwerk der PTMs zu erklären. Da es sich um gegensätzlich geladene Komponenten handelt, ergeben sich zwei Möglichkeiten zur Bildung von Verknüpfungspunkten. Erstens bilden sich durch hydrophobe WW Mischmizellen an den hydrophoben Seitenketten und zweitens können durch Anziehungskräfte der unterschiedlichen Ladungen von Polymer und Tensid Ladungsassoziate am Polymerrückrad entstehen.<sup>39</sup>

Oberhalb von  $\sigma = 10$  ist die zu beobachtende Scherverdünnung moderat, die Viskosität sinkt nochmals auf ca. 0.04 Pa s ( $\sigma = 40$  Pa) ab und für die Fließkurven deutet sich ein

Hochscherplateau bei Schubspannungen oberhalb von 50 Pa an. In diesem Schubspannungsbereich haben sich die Polymerstränge maximal ausgerichtet und der Fließwiderstand ist minimal.

Die starke Hysterese zwischen den Auf- und Abmessungen, tritt im Bereich der abrupten Scherverdünnung auf. Bei den Messungen zu kleinen Schubspannungen ist der zu beobachtende Strukturaufbau langsamer als der Abbau bei den „auf“-Messungen. Diese Tatsache ist besonders gut an den Mischungen mit 0.10 wt% CTAB (Abb. 36 A) zu erkennen, da die Viskosität der Messung zu kleinen Schubspannungen nicht schubspannungsunabhängig wird, sondern ansteigt.

Bei höherem Polymeranteil ändert sich das Fließverhalten der PTMs in Abhängigkeit vom CTAB-Anteil merklich (Abb. 36 B). Bei niedrigen CTAB-Konzentrationen (bis 0.02 wt%) zeigen die Fließkurven keine Unterschiede zwischen Auf- und Abmessung und es liegt kein schubspannungsunabhängiger Bereich der Viskosität vor. Nach klarer Scherverdünnung bei Schubspannungen zwischen 7 und 15 Pa, ist die Scherverdünnung oberhalb von  $\sigma = 15$  Pa weniger ausgeprägt.

Die Zugabe von mehr CTAB (0.03 - 0.10 wt%) in den PTMs führt einerseits zu erhöhter Viskosität der PTMs und andererseits, bei kleinen Schubspannungen, zu schubspannungsunabhängiger Viskosität. Außerdem tritt in den Fließkurven dieser PTMs eine Hysterese zwischen Auf- und Abmessung auf, die jedoch im Bereich kleiner Schubspannungen verschwindet. Ähnlich wie in den Fließkurven der PTMs mit SDS treten bei hohem Polymergehalt zwei Bereiche mit starker Scherverdünnung auf, die darauf hindeuten, daß in den PTMs zwei scherinduzierte Strukturänderungen auftreten. Die ausführliche Diskussion dieses Verhaltens findet sich in Kap. 4.3.3.

## 4.3 Vergleich der Tenside

### 4.3.1 Verdickungseffekt

Die untersuchten Verdicker zeigen, mit Ausnahme von Optiflo H 600, alle in Abhängigkeit der SDS Konzentration einen Verdickungseffekt, sobald die SDS-Konzentration um die kritische Mizellkonzentration ( $\text{cmc} = 8.3 \cdot 10^{-4}$  M) herum liegt. Der Verdickungseffekt ist für die nichtionischen Verdicker jedoch wesentlich geringer als für die Acrylpolymere (Abb. 37). Wang et al.<sup>27</sup> und Iliopoulos et al.<sup>26</sup> beobachten in Kombinationen aus hm-Polyacrylsäuren und anionischen, nichtionischen und kationischen Tensiden einen Verdickungseffekt, der für gegensätzlich geladenen Systeme am ausgeprägtesten ist. Dies ist auf die unterschiedliche Wechselwirkung der Tensidmoleküle mit den Polymeren zurück-



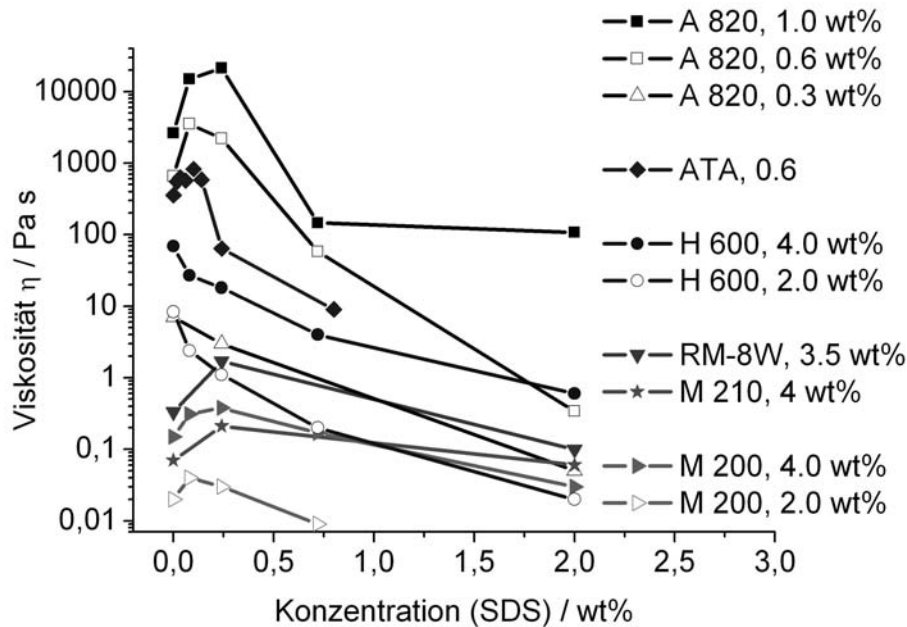


Abb. 37: Scherviskosität  $\eta$  ( $\sigma = 0.5$  Pa) in Abhängigkeit der SDS-Konzentration. Vergleich der kommerziellen nichtionischen und anionischen Verdicker.

zuführen und kann mehrere Ursachen haben. Eine mögliche Erklärung für den geringen Verdickungseffekt mit nichtionischen Polymeren, ist die fehlende Überlappung zwischen der hydrophoben Schwanzgruppe des SDS und den hydrophoben Seitenketten der Polymere, weil die Länge beider Ketten nicht zueinander passt. Wenn SDS zum Ausbilden von Mischmizellen nur schlecht geeignet ist, kann eine zusätzliche Verknüpfung mehrerer Polymerketten nur schwer erfolgen und die Viskosität der PTMs wird nicht erhöht. Außerdem sind die Ladungen im System zu betrachten. Die Verdicker sind nicht ionisch, SDS besitzt jedoch eine negativ geladene Kopfgruppe. Unter den gegebenen Bedingungen (wässriges Medium, pH 9-10) zeigen die negativen Ladungen in einer Mizelle nach außen. Für Polymerstränge, die mit solchen Mizellen belegt sind ergeben sich Abstoßungskräfte, die eine Aggregation erschweren würden. Aus fehlender Zusammenlagerung resultiert die niedrige Viskosität der PTMs mit nichtionischen Verdickern. Weitere Gründe, die zur geringen Viskosität der PTMs mit nichtionischen Verdicker beitragen können, sind ein zu geringer oder zu hoher Modifizierungsgrad und eine zu geringe Molmasse des Verdickers. Da diese Daten für die kommerziellen Produkte nicht verfügbar sind, kann auf diese Effekte nicht näher eingegangen werden.

Im Fall von Optiflo H600 ist keine Verdickung in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration zu beobachten (Abb. 37, Quadrate). Die kommerzielle Formulierung von H600 enthält

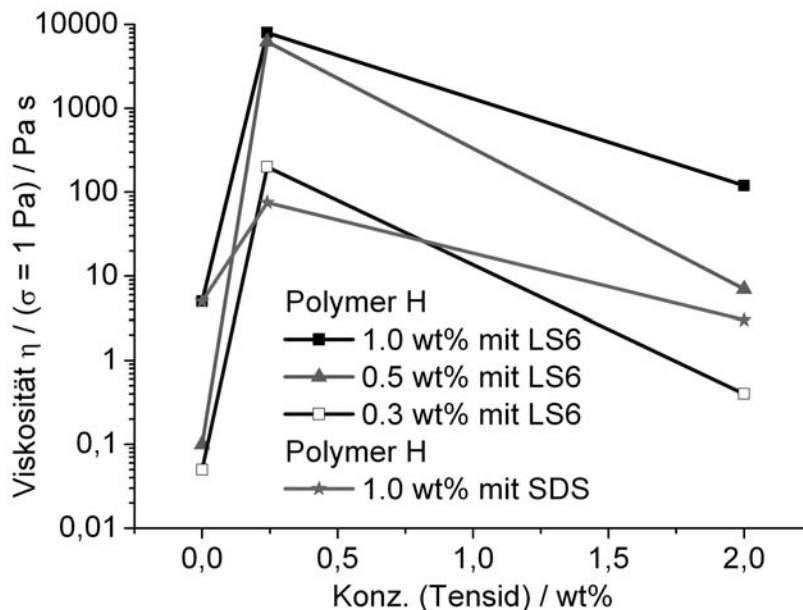


Abb. 38: Viskosität  $\eta$  ( $\sigma = 1$  Pa) von Polymer-H in Abhängigkeit der Tensid-Konzentration.

Vernetzer und zusätzliches Lösungsmittel. Beide Komponenten erschweren durch ihre Anwesenheit, die Bildung intermolekularer Verknüpfungen. Hydrophobe Domänen, die im reinen Vernetzer vorliegen können, werden durch die Anwesenheit von SDS aufgebrochen und so die Viskosität zusätzlich verringert.

In Mischungen aus negativ geladenen hm-Acrylcopolymeren mit und SDS durchläuft die Scherviskosität in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration ein relativ ausgeprägtes Maximum. Tan et al.<sup>137</sup> berichteten, daß Salzzugabe die Abstoßung zwischen negativ geladenen SDS-Molekülen und den negativen Ladungen am Polymerrückrad einschränkt, wodurch mehr SDS-Moleküle an der Bildung von Mischmizellen beteiligt werden und stärkere intra- und intermolekulare Bindungen entstehen. Dadurch wird die Elastizität der untersuchten Mischungen erhöht und auch der Verdickungseffekt verstärkt.

Da im hier beschriebenen Fall ohne Salzzugabe gearbeitet wird, ist davon auszugehen, daß die Überlappung von SDS und hydrophoben Seitenketten bereits so gut ist, daß die Bindungskräfte, die durch Ausbildung eines assoziativen Netzwerkes entstehen, größer sind als die Abstoßung, die durch identische Ladung von Tensid und Polymer hervorgerufen wird. Maximal wird der Verdickungseffekt mit SDS in PTMs mit Polymer H,

da in diesem speziell hergestellten Polymer sowohl der Modifizierungsgrad, als auch die Kettenlänge und die Gesamtmolmasse des Polymers eine sehr gute Interaktion mit SDS ermöglichen. Insgesamt wird bei einer Ausgangskonzentration von 1 wt% Polymer-H mit SDS eine Verdickung um Faktor 100 erzielt (Abb. 38). Dieser Effekt kann noch verstärkt werden, indem statt SDS Dehydol LS 6 (ein kürzeres Homologes von Dehydol LS 9.5 mit 6 statt 9 EO-Einheiten) in den PTMs mit Polymer H verwendet wird.

Bereits bei einer Polymer-Konzentration von 0.3 wt% erzielt man Viskositätserhöhungen um Faktor 20 (Abb. 38). Die Erhöhung des Polymeranteils auf 1 wt% führt zu Viskositätssteigerungen um Faktor 2000 (Abb. 38). Die verdickten PTMs haben eine stabile Gelstruktur und reagieren vollständig elastisch, während die PTMs ohne LS 6 oder mit 2 wt% LS 6 viskose Flüssigkeiten sind ( $G'' > G'$ ).

Piculell et al.<sup>41</sup> kommen in Untersuchungen an Mischungen aus Celluloseethern und unterschiedlichen Tensiden zu dem Schluß, daß das am Viskositätsmaximum gebildete Netzwerk für alle Tenside die gleiche Struktur haben muß. Die Lage des Viskositätsmaximums in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration wird jedoch durch die cmc des jeweiligen Tensids bestimmt und die Stärke der Viskositätserhöhung wird auf Unterschiede in der Lebensdauer der Bindungen in Mischmizellen zurück geführt.

Der Anstieg in der Lebensdauer von Tensid-Polymer-Bindungen in Abhängigkeit der Tensidkonzentration wird von Jimenez-Regalado et al.<sup>53</sup> für hm-Polyacrylamide bestätigt. Dies weist darauf hin, daß die großen Unterschiede zwischen den SDS und LS 6 PTMs mit Polymer-H ebenfalls mit der unterschiedlichen Lebensdauer der Bindungen erklärt werden können. Der drastische „thin-to-thick“-Effekt mit LS 6 wird sowohl durch gute sterische WW zwischen den einzelnen Komponenten ermöglicht, als auch durch elektronische WW bevorzugt.

Während in PTMs mit SDS immer noch die Abstoßung der gleichgeladenen Moleküle die Lebensdauer der Bindungen in Mischmizellen verringert, entfällt dieser Punkt bei nichtionischen Tensiden und ermöglicht die stärkere Verdickung.

Der Einfluß des Vernetzungsgrades auf die Verdickung in SDS-PTMs ist in Abb. 39 gezeigt. Da der Modifizierungsgrad (3%) und die Seitenketten ( $C_{18}$ ) in allen CIBA-Polymeren gleich sind und angenommen wird, daß die Ausgangskettenlänge der Polymere gleich ist, bleibt nur der Vernetzer als Auslöser für unterschiedliches rheologisches Verhalten.

Während für das unvernetzte C-1041 ein leichtes Maximum unabhängig von der Polymerkonzentration beobachtet werden kann, zeigt C-1042 (mit 150 ppm Vernetzer) nur bei geringem Polymergehalt (0.6 wt%, Abb. 39 A) eine Viskositätserhöhung, die bei höherem Polymergehalt in eine mehr oder weniger konstant hohe Viskosität übergeht. Für C-1043 (mit 250 ppm Vernetzer) ist für beide Polymergehalte kein eindeutiges Maximum

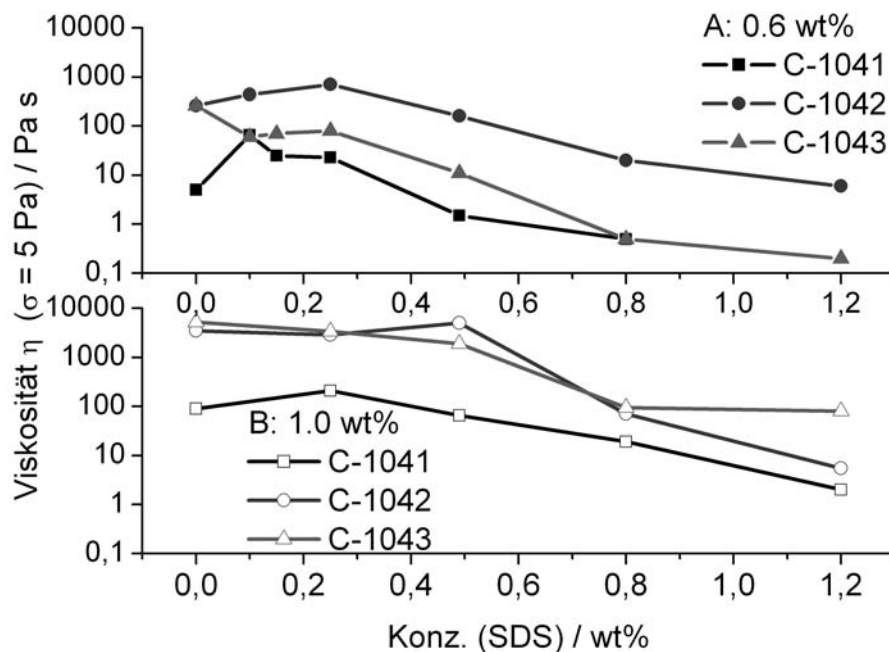


Abb. 39: Viskosität  $\eta$  in Abhängigkeit der SDS-Konzentration; A: 0.6 wt% Acrylcopolymer  $\eta$  ( $\sigma = 2$  Pa) und B: 1.0 wt% Acrylcopolymer  $\eta$  ( $\sigma = 5$  Pa).

zu identifizieren. Der vorhandene Verdicker unterbindet den „thin-to-thick“-Effekt, der normalerweise durch SDS-Zugabe hervorgerufen wird. Die gemessenen Viskositäten sind jedoch relativ hoch und weisen darauf hin, daß eine Aggregatbildung erfolgt. Wegen des hohen Vernetzeranteils, liegen viele freie Seitenketten im Molekül vor, die miteinander bevorzugt interagieren, da so Abstoßungskräfte der identischen Ladungen von Polymer und Tensid minimiert werden. Die Bildung von Mischmizellen mit SDS wird gehemmt und die Verdickung in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration verringert. Da weniger SDS in Mischmizellen gebunden wird, sondern eher in Form freier Mizellen vorliegt, wird die Viskosität zusätzlich durch Abstoßungskräfte zwischen den gleichgeladenen PTM-Komponenten reduziert.<sup>137</sup>

Betrachtet man den Verlauf der Scherviskosität (bei  $\sigma = 5$  Pa) in Abhängigkeit der Arylponkonzentration, erfolgt ein Einbruch der Viskosität (Abb. 40 A) bei 0.02 wt% AF für 0.6 wt% bzw. 1.0 wt% C-1041 und für die vernetzten Polymere bei 0.01 wt% Arylpon F. Danach erfolgt ein Anstieg der Scherviskosität. Ein weiteres Absinken der Werte ist im untersuchten Konzentrationsbereich nicht festzustellen. Dieses Verhalten spiegelt sich in den Messungen der viskoelastischen Eigenschaften der Proben wieder, da eine starke Abnahme in den Werten für  $G'$  und  $G''$  und die anschließende Zunahme in den Moduli beobachtet werden kann. Im Gegensatz dazu durchläuft die Scherviskosität für PTMs, die

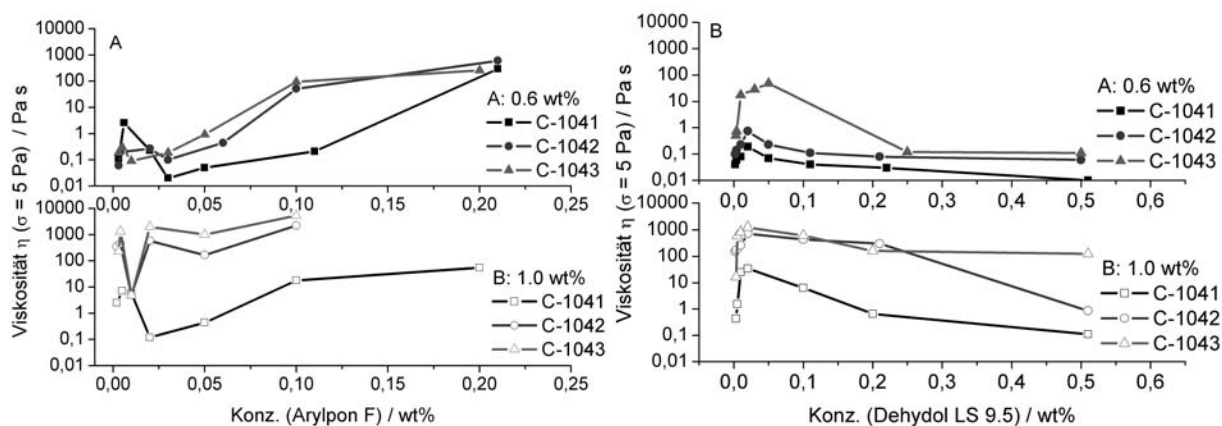


Abb. 40: Scherviskositäten ( $\sigma$ : 5 Pa) in Abhängigkeit von der Arylpon-Konzentration (A) bzw. der Dehydrol LS 9.5-Konzentration (B) für die Polymere C-1041, C-1042 und C-1043.

Dehydrol LS 9.5 enthalten, ein Maximum bei ca. 0.20 wt% LS 9 - unabhängig vom Polymergehalt und nimmt dann stetig ab (Abb. 40 B). Die geringsten Viskositäten ergeben sich für PTMs die das unvernetzte C-1041 enthalten. Wie bereits in Kap. 4.1 gezeigt wurde ist die verdickende Wirkung dieses Copolymers nicht so hoch wie die seiner vernetzten Analoga. Der Zusatz von LS 9 zu PTMs führt zwar zunächst zu einem Verdickungseffekt, anschließend jedoch zur deutlichen Abnahme der Scherviskosität (Abb. 40 B). Daher ist anzunehmen, daß der Zusatz von mehr als 0.05 wt% LS 9 zugunsten der Belegung aller hydrophober Seitenketten des Polymers erfolgt und daher die Bildung von intermolekularen Mischmizellen aufgehoben wird. Diese Resultate stehen in Einklang mit Ergebnissen von Seng et al.<sup>138</sup>, die die Zunahme der Viskosität dem Anstieg der intermolekularen Bindungen und der durchschnittlichen Lebensdauer dieser Bindungen zuordnen. Die anschließende Abnahme der Viskosität wird mit einer geringeren Zahl an intermolekularen hydrophoben Bindungen und einem Abbau der Netzwerkstruktur in Verbindung gebracht. Bei AF-Konzentrationen oberhalb von 0.03 wt% erfolgt eine stetige Zunahme der Viskosität (Abb. 40 A), ähnlich der Zunahme der Moduli. Wie bereits in Kap. 4.2.2 besprochen, besteht die Möglichkeit der Vesikelbildung in PTMs mit AF, wie sie von Sarrazin-Cartalas et al.<sup>61</sup> beschrieben wurde. Über Polymerketten verbrückte Vesikel erhöhen durch ihren Fließwiderstand die Scherviskosität. Die beobachtete Trübung in den PTMs mit hoher AF-Konzentration weist ebenfalls auf die Bildung großer Aggregate hin.

Das Verhalten der Scherviskosität in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration ist für die hier untersuchten Copolymere unabhängig vom Polymeranteil. Allerdings nimmt der höhere Polymeranteil in PTMs von C-1041 und LS 9 stärkeren Einfluß auf die rheologischen Eigenschaften, d. h. Moduli und Viskosität der PTMs werden stärker erhöht als in Mischungen, die von vornherein eine hohe Viskosität haben.

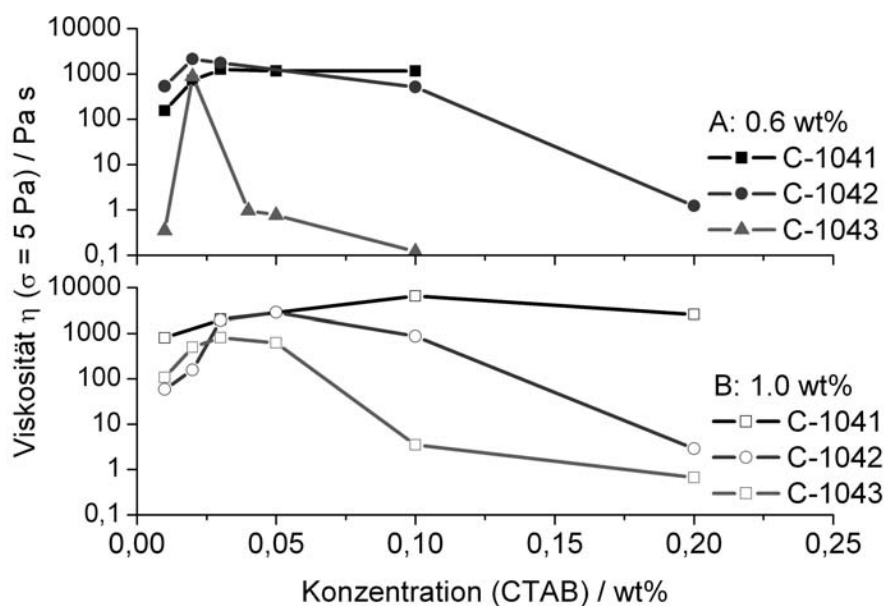


Abb. 41: Scherviskosität ( $\sigma = 5 \text{ Pa}$ ) in Abhängigkeit der CTAB-Konzentration; A: 0.6 wt% Polymer, B: 1.0 wt% Polymer.

Die Zugabe von CTAB führt, im Gegensatz zu PTMs mit SDS, zu einem relativ deutlichen Viskositätsmaximum in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration (Abb. 41), das unabhängig vom Vernetzeranteil in den Polymeren ist. Magny et al.<sup>58</sup> analysierten die Aggregationszahlen von Mischmizellen in PTMs aus CTAB und hm-Polyacrylaten mit Fluoreszenzmethoden und fanden heraus, daß am Viskositätsmaximum Mischmizellen vorliegen, die mehrere Polymerstränge miteinander verbrücken und die ca. doppelt so viele Alkylgruppen enthalten wie Mischmizellen jenseits des Maximums bei CTAB-Überschuß. In den Mischungen die bereits ihre verdickenden Eigenschaften verlieren, beinhalten die Mischmizellen jedoch immer noch mehr als eine hydrophobe Seitenkette, wodurch dem Aggregationsmechanismus eine hohe intramolekulare Komponente zugeschrieben wird. Das Aggregation bzw. Phasenseparation in gegensätzlich geladenen Systemen auftreten können, beobachteten auch Guillemet et al.<sup>139</sup> in Mischungen aus SDS und kationischen Cellulosederivaten. Sie erklären die Viskositätssteigerung ebenfalls über die Stöchiometrie von Polymerseitenketten in der Mischmizelle und betonen den Einfluß der Polymerkonzentration, wegen der Konkurrenz zwischen intra- und intermolekularen Bindungen. Die Anziehungskräfte, die sich durch die gegensätzlich geladenen Komponenten ergeben, führen zur ausgeprägten Aggregation einzelner Polymerstränge, was die Viskosität ansteigen lässt. Es fällt jedoch auf, daß beim höchstvernetzten Polymer C-1043 die erzielten Viskositäten am niedrigsten sind.

Die dichteren und kleineren Polymerknäule (Vgl. Kap. 4.1, Abb. 21) bilden ein schwächeres assoziatives Netzwerk aus, dessen mangelnde Flexibilität der Polymerketten, wie Goddard et al.<sup>35</sup> herausfanden, die Reaktivität bzw. die Orientierung bindungswilliger Gruppen im Molekül einschränkt und die niedrige Viskosität in PTMs mit C-1043 hervorruft.

### 4.3.2 Verifizierung der Cox-Merz-Regel

In Abb. 42 A-D sind sowohl die Scherviskositäten als auch die komplexen Viskositäten von PTMs mit 0.6 wt% C-1041 und verschiedenen Tensiden zu sehen. Die Übereinstimmung von  $\eta$  und  $\eta^*$  ist für die Kombination von CTAB mit dem unvernetzten C-1041 (Abb. 42 B) am größten. Der hier dargestellte Konzentrationsbereich umfasst den Vergleich für PTMs unterhalb (0.01 wt%) und deutlich oberhalb (0.10 wt%) der cmc von CTAB ( $9.2 \cdot 10^{-4}$  M), wobei 0.03 wt% CTAB der cmc entsprechen. Die Bildung von Mischmizellen ist möglich, wodurch die Scherviskosität in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration erhöht wird.

Bei 0.10 wt% CTAB liegen genug vollständig belegte Polymerketten vor, so daß die Scherviskosität, durch die Trennung der einzelnen Polymerstränge voneinander, reduziert wird (vgl. Abb. 41). Die unterschiedliche Ladung von Polymer und Tensid hat ausgeprägte elektrostatische Anziehungskräfte zur Folge, die bei weiterer Erhöhung der CTAB-Konzentration ( $> 0.2$  wt%) zum Ausflocken von Polymer-Tensid-Aggregaten führen. Dadurch sind rheologische Messungen nicht mehr sinnvoll. Ein Vergleich nach Cox-Merz in einem größeren CTAB-Konzentrationsbereich wird unmöglich.

Die elektrostatischen WW zwischen SDS und dem Polymer erhalten mehr Bedeutung wenn die SDS-Konzentration ansteigt (Abb. 42 A). Während bei kleinen Scherraten ( $< 0.1 \text{ s}^{-1}$ )  $\eta$  und  $\eta^*$  beide in ein Nullscherplateau laufen, ist die Scherviskosität bei Scherraten  $> 1 \text{ s}^{-1}$  höher als die komplexe Viskosität. Dieser Effekt ist in PTMs deren SDS Konzentration oberhalb der cmc ( $8.3 \cdot 10^{-3}$  M) von SDS liegt (0.49 wt%) deutlicher ausgeprägt als in PTMs mit weniger SDS, wobei 0.25 wt% SDS der cmc-Konzentration entsprechen.

Im Vergleich zu Abb. 39 wird deutlich, daß man sich bei den hier gezeigten Konzentrationen bereits im Bereich jenseits der Viskositätsmaxima befindet. In Abhängigkeit von der Tensidkonzentration können sich Polymerstränge bilden, deren hydrophobe Seitenketten vollständig mit Tensid belegt sind. Die Bündelung negativer Ladungen an den Polymerketten führt zu Abstoßungen zwischen den einzelnen Ketten, die ausgeprägter wird je mehr Tensid zur Verfügung steht. Das erklärt die Abweichungen zwischen  $\eta$  und  $\eta^*$ , da die Abstoßungskräfte der Ladungen, die mechanischen WW überlagern.

In PTMs der nichtionischen Tenside AF und LS 9 ist besonders der Einfluß der Ket-

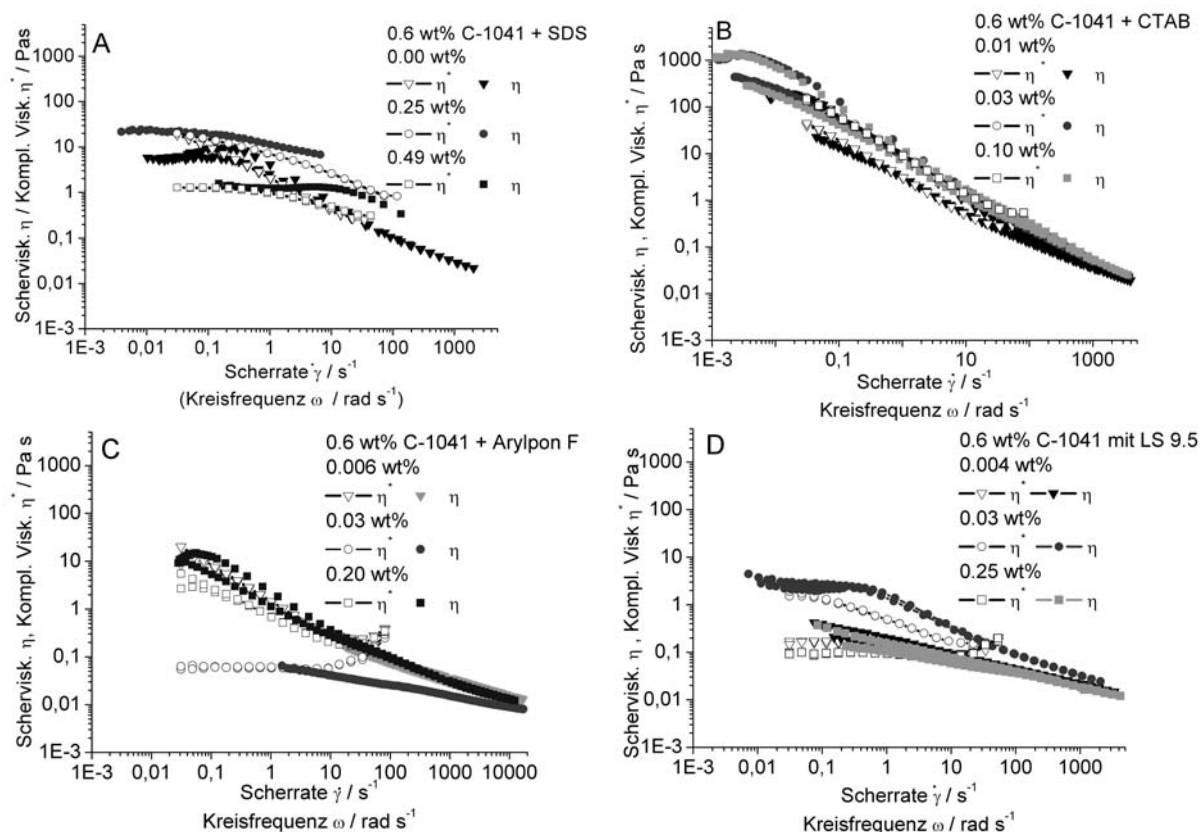


Abb. 42: Scherviskosität und komplexe Viskosität in PTMs mit 0.6 wt% C-1041. A: SDS, B: CTAB, C: Arylpon F, D: Dehydrol LS 9.5

tenlänge auf die rheologischen Eigenschaften der PTMs interessant. In PTMs mit C-1041 ergibt sich für AF eine gute Übereinstimmung von  $\eta$  und  $\eta^*$  für die untersuchten Tensidkonzentrationen. Im Bereich kleiner Scherraten stellt die komplexe Viskosität die Verlängerung der Scherviskositätskurve dar, d. h. die Cox-Merz-regel trifft zu. Für 0.03 wt% AF zeigt  $\eta^*$  ein Nullscherplateau, während  $\eta$  das Nullscherplateau noch nicht erreicht hat (Abb. 42 C). Betrachtet man den Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit von der AF-Konzentration (Abb. 40 A) führt der Zusatz geringer Mengen AF zum Einbruch der Viskosität. Das relativ kurze AF-Molekül verhindert in geringer Menge den Aufbau des assoziativen Netzwerkes und einzelne Polymerstränge interagieren weniger miteinander (sinkende Viskosität). Die „einfachere“ Struktur dieser PTMs ist an der guten Übereinstimmung von  $\eta$  und  $\eta^*$  zu erkennen.

Die Erhöhung der AF-Konzentration führt zum Aufbau intermolekularer Verknüpfungspunkte bzw. zur Verbrückung von Vesikeln durch Polymerketten<sup>61</sup>, wodurch die Viskosität erhöht wird (Kap. 4.2.2). Dementsprechend verändern sich die elektrosterischen WW zwischen den Molekülen, was an den Abweichungen zwischen  $\eta$  und  $\eta^*$  zu erkennen ist.



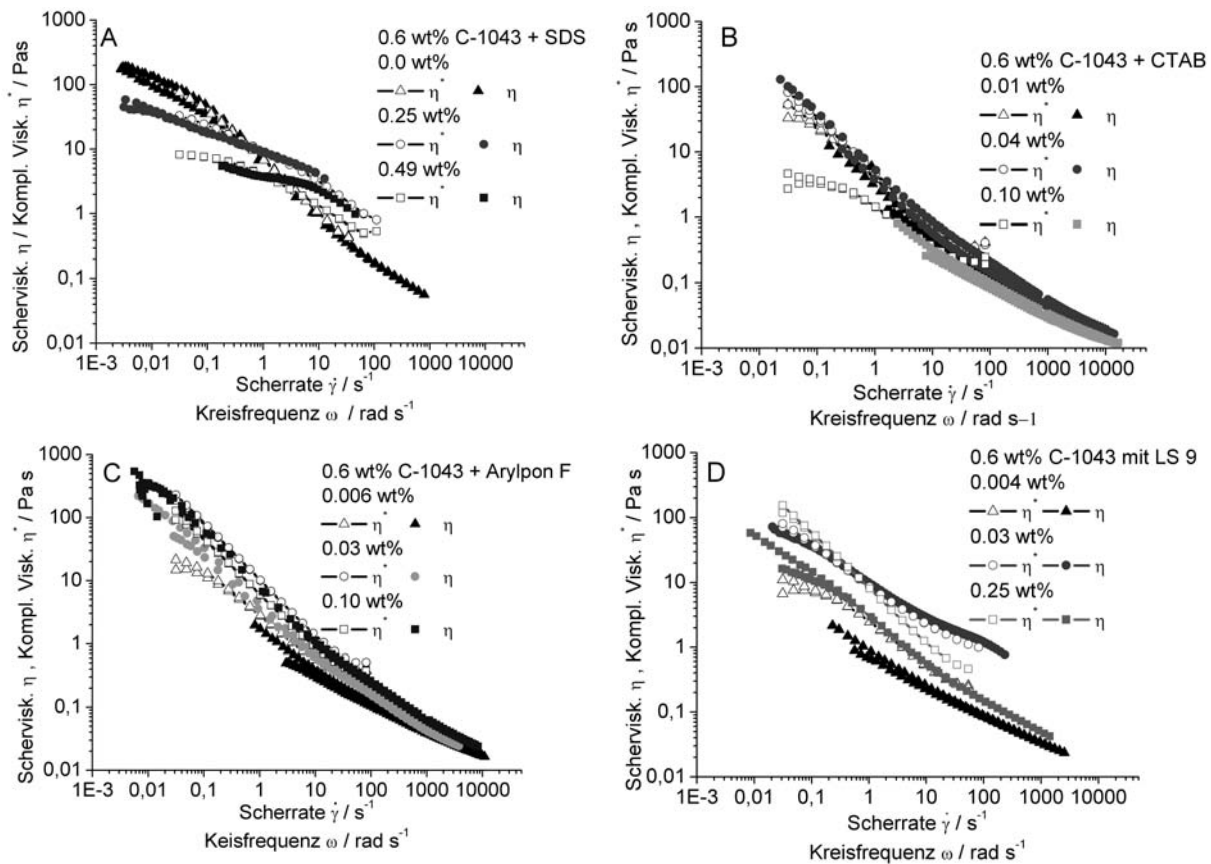


Abb. 43: Scherviskosität und komplexe Viskosität in PTMs mit 0.6 wt% C-1043. A: SDS, B: CTAB, C: Arylpon F, D: Dehydol LS 9.5

Der Einsatz des längerkettigen LS 9 führt bereits bei kleinen Konzentrationen zu starken WW der einzelnen Komponenten (Abb. 42 D). Es sind kaum noch Übereinstimmungen zwischen  $\eta$  und  $\eta^*$  festzustellen. Die komplexe Viskosität ist entweder wesentlich niedriger als die Scherviskosität (bei 0.03 wt% LS 9) oder sie verläuft in einem Plateau während die Scherviskosität scherratenabhängige Werte zeigt. Die längere Ethylenoxid-Kette von LS 9 ist dafür verantwortlich, daß die WW zwischen Polymer und Tensid bereits bei kleinen Konzentrationen an Tensid so ausgeprägt sind, daß sich sehr gut zusätzliche intermolekulare Verknüpfungen ausbilden können, die die Viskosität der PTMs in die Höhe treiben (Abb. 40 B). Die Bildung der Mischmizellen wird durch die gut zueinander passenden Längen von Tensid und Seitenketten erleichtert. Allerdings führt das auch dazu, daß schnell alle Seitenketten belegt sind und die PTM-Viskosität wieder sinkt.

Für PTMs aus ionischen und nichtionischen Tensiden gilt gleichermaßen, daß die Unterschiede zwischen  $\eta$  und  $\eta^*$  durch das vernetzte Polymer C-1043 (250 ppm Vernetzer) reduziert werden (Abb. 43 A-D). Die Übereinstimmung der beiden Viskositäten ist im Fall

von SDS, CTAB und AF sehr gut. Für LS 9 ergibt sich, im Vergleich zu C-1041 (Abb. 42 D), eine wesentlich bessere Übereinstimmung. Dies weist auf die dichtere Konformation des vernetzten Polymers hin (kleiner  $R_h$ , Kap. 4.1, Abb. 21), die negative Ladungen am Polymerrückrad besser gegen WW mit Tensiden abschirmt und so die elektrostatischen WW mit den Tensiden reduziert.

### 4.3.3 Interpretation des zweiten Scherplateaus

Das zweite Plateau tritt in PTMs aus vernetztem Polymer mit geringer Viskosität und relativ hohem Tensidanteil auf. (Tab. 4) Die hydrophoben Seitenketten sind mit viel Tensid belegt und bestehende intermolekulare Verknüpfungspunkte werden durch Sättigung aufgebrochen.<sup>49</sup> Durch Fluoreszenzexperimente konnten Panmai et al.<sup>40</sup> nachweisen, daß die Zahl, der beteiligten hydrophoben Seitenketten des Polymers, mit steigender Tensidkonzentration abnimmt. Da sich in den Fließkurven dieser PTMs keine Hysterese zeigt und die bestimmten Relaxationszeiten kurz sind, handelt es sich um einen schnellen reversiblen Prozess.

Polymer	SDS	CTAB	Arylpon F	Dehydol LS 9.5
Rheovis ATA, 0.6 wt%	0.36 - 1.20	n. u.	n. u.	n. u.
C-1041, 0.6 wt%	-	-	-	-
C-1041, 1.0 wt%	-	-	-	-
C-1042, 0.6 wt%	0.25 - 1.20	-	-	-
C-1042, 1.0 wt%	0.80 - 1.20	0.05 - 0.10	0.002 - 0.51	0.02 - 0.21
C-1043, 0.6 wt%	0.25 - 0.37 <sup>a</sup> 0.49 - 1.20 <sup>b</sup>	-	0.01 - 0.03	0.01 - 0.05
C-1043, 1.0 wt%	0.80 - 1.20	0.03 - 0.05	0.002 - 0.51	0.005 - 0.51

Tabelle 4: Konzentrationsbereich (in wt%) der Tenside für das zweites Scherplateau der Fließkurven ; n.U.: nicht untersucht, <sup>a</sup>: leicht, <sup>b</sup>: stark

Das erste Scherplateau (Abschnitt 1, Abb. 44) entspricht in gleichem Maße der Bildung und dem Aufbrechen hydrophober Aggregate und eventuell vorhandener intermolekularer Mischmizellen. Die erste Scherverdünnung (Abschnitt 2) tritt dann auf, wenn die Scherrate größer wird als die längste Relaxationszeit der Polymere.<sup>122</sup> Die Separierung der Aggregate und die Ausrichtung der Polymerstränge (prolate spheroid shape)<sup>140</sup> entlang der Scherrichtung nimmt zu, wodurch der Fließwiderstand kleiner wird und die Viskosität sinkt bis auf den Wert der Hochscherviskosität (vgl. Abb. 9), dem eine maximale Trennung

der einzelnen Polymerstränge entspricht (Abschnitt 3). Im Fall von vernetzten Polymeren erfolgt bei weiterer Erhöhung der Scherkraft die maximale Dehnung im intramolekularen Netzwerk der vernetzten Polymere, die zur Bildung „zigarrenförmiger“ Polymerknäule führt. Die zweite Scherverdünnung kann erreicht werden, wenn sich diese Zigarren senkrecht zur Scherrichtung ausrichten. Dadurch können sie leicht aneinander vorbei bzw. übereinander hinweg gleiten, was den Fließwiderstand nochmals reduziert (Abschnitt 4). Bei Reduzierung der Scherrkraft können sich wieder Knäuel bilden (schnelle Reversibilität). Für die Ausrichtung der Polymere entlang der neutralen Achse spricht die Tatsache, daß bei Untersuchungen in einer Searl-Scherzelle keine Änderung der Doppelbrechung beobachtet wird, da der Laserstrahl ebenfalls in neutraler Richtung durch die Probe geführt wird. Das Vorliegen zigarrenförmiger Aggregate oder Polymermoleküle, die entlang der Scherrichtung ausgerichtet sind, hätte wegen unterschiedlicher Brechungsindizes ein Signal hervorrufen müssen.

Das Ausrichten der elongierten vernetzten Polymermoleküle ist kein abrupter Prozess, sondern kann kontinuierlich erfolgen. Das erklärt, warum in PTMs aus vernetztem Copolymer und nichtionischen Tensiden häufig Bereiche auftreten, die abgeschwächte Scherverdünnung statt eines Plateaus aufweisen, wie z. B. in PTMs aus C-1042 und Dehydrol LS 9.5 (Abb. 33 B). In diesem Fall müssen nur hydrophoben WW zwischen einzelnen „Zigarren“ überwunden werden, um die neue Orientierung zu erreichen. Für PTMs mit CTAB müssen zusätzliche Anziehungskräfte der unterschiedlich geladenen Komponenten überwunden werden, was zur stärker ausgeprägten Scherverdünnung führt.

## 4.4 Einfluß des pH-Wertes

Die Änderung des pH-Wertes in PTMs nimmt großen Einfluß auf die rheologischen Eigenschaften der Mischungen, wenn das verwendete Polymer pH-sensitive funktionelle Gruppen (z. B.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) enthält. Werden diese funktionellen Gruppen, abhängig vom pH-Wert protoniert oder deprotoniert, ändert sich die Hydrophobizität eines Polymers, und dadurch seine Konformation im Lösungsmittel.

Im Fall der hier untersuchten hm-Polyacrylsäure und deren Copolymeren wird durch Erhöhung des pH-Wertes auf pH 10 die Viskosität der PTMs schlagartig erhöht, da Wasser gebunden wird. Es soll geklärt werden in welchem Maß der pH-Wert Einfluß auf das Fließverhalten der PTMs nimmt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die SDS-Konzentration in den untersuchten PTMs bei 0.80 wt% gehalten (Abb. 45).

Bei niedrigen pH-Werten liegen die hm-Acrylcopolymere vollständig protoniert und ungeladen als ungequollene Polymerkügelchen vor und die Lösung erscheint milchig trüb. Im

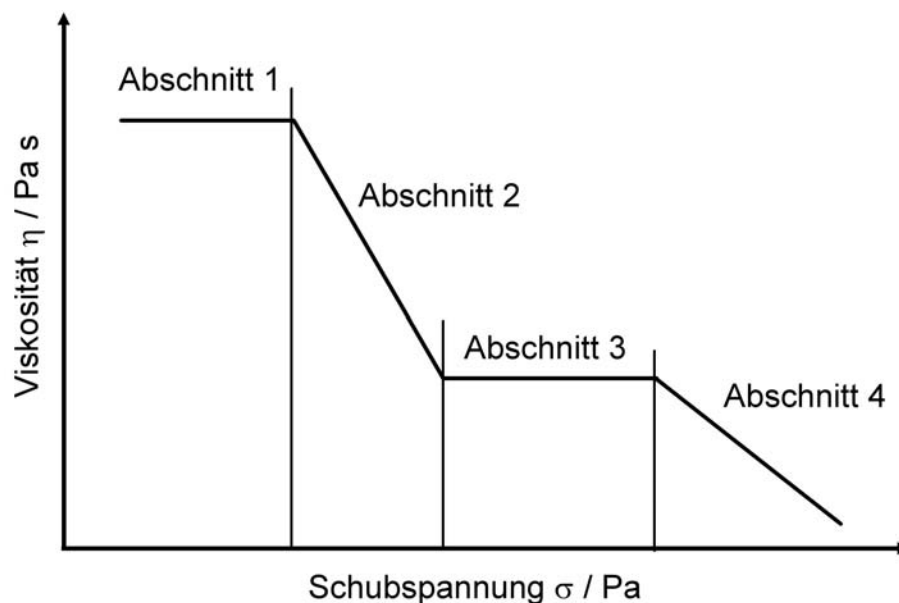


Abb. 44: Vereinfachte Scherviskosität der PTMs mit zweitem Plateau.

basischen Milieu werden die hm-Acrylcopolymere deprotoniert. Durch die entstehenden Ladungen am Polymer werden die Mikrodomänen der hydrophoben Seitenketten aufgebrochen und Wasser wird zu einem geeigneteren Lösungsmittel. Die Polymerkügelchen quellen zu statistischen Knäueln auf.<sup>141-143</sup> Dies erkennt man deutlich an klaren Lösungen der hm-Acrylcopolymere in Wasser bei hohem pH 10. Zur Bestimmung des genauen pH-abhängigen Trübungspunktes wurden Säure-Base Titrations an C-1041, C-1042 und C-1043 in Wasser durchgeführt (Abb. 46).

Die Titration der Polymere erfolgt bei einer Konzentration von 0.3 wt%, weil sonst keine ausreichende Homogenisierung der Mischungen gewährleistet ist (zu starke Verdickung der Probe). Bei Erhöhung des pH-Wertes erfolgt eine rasche Zunahme der Transmission zwischen pH 2.6 und 2.9 (Tab. 5), abhängig vom Vernetzungsgrad. Dies entspricht dem Übergang vom Polymerkügelchen zum Knäuel und spiegelt sich im Verschwinden der Trübung wider. Die pK-Werte variieren zwischen pH 7 und 7.8, was zu den in der Literatur genannten Werten für Polymethacrylsäure passt.<sup>144,145</sup> Die Vergrößerung bzw. Konformationsänderung von hm-PAA Molekülen in Abhängigkeit vom pH-Wert konnte desweiteren durch Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS)<sup>146</sup> nachgewiesen werden und deckt sich mit Ergebnissen aus SANS-Messungen von Madge et al.<sup>147</sup> und Lee et al.<sup>148</sup>.

Im AS bei  $f = 0.1$  Hz (Abb. 47) erkennt man den viskosen Charakter der Proben, da  $G''$  im gesamten Meßbereich dominiert. Für alle Proben zeigt sich eine Fließgrenze un-

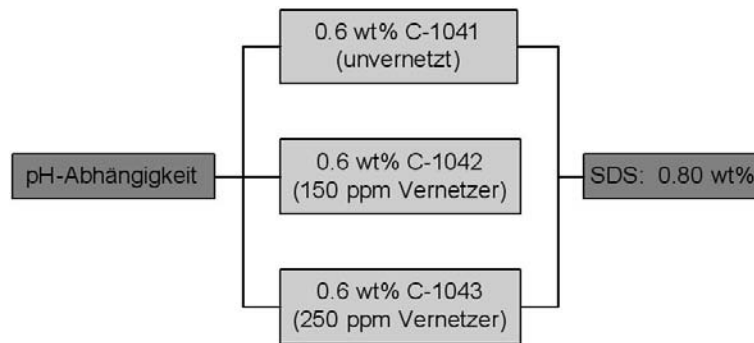


Abb. 45: pH-abhängig untersuchte Polymer-Tensid-Mischungen.

Bezeichnung	Vernetzer (ppm)	pH <sub>TR</sub>	pK
C-1041	0	2.6	7
C-1042	150	2.7	7.2
C-1043	250	2.9	7.8

Tabelle 5: Trübungspunkte und pK-Werte aus der Titration von je 0.3 wt% C-1041, C-1042 und C-1043 mit 0.1 M NaOH.

terhalb von  $\sigma = 0.3$  Pa. Daraus resultiert für die folgenden Frequenztests eine  $\sigma_{max} = 0.1$  Pa, damit die Messungen im LVE stattfinden. Sowohl Speicher- als auch Verlustmodul steigen im Bereich von pH 7 - 10 von 0.7 auf ca. 2.5 Pa an und fallen anschließend wieder auf die Ausgangswerte zurück. Der Verdickungseffekt durch pH-Erhöhung ist, bei der vorliegenden hohen Tensidkonzentration und der daraus resultierenden Trennung der Polymerketten voneinander, nicht stark genug um wieder einen gelartigen Charakter der Proben zu erzielen. Dazu müsste entweder die Konzentration des Polymers erhöht werden oder das Verhältnis Polymer zu Tensid vergrößert werden. Die Moduli der PTMs zeigen für Kreisfrequenzen kleiner als  $2.5 \text{ rad s}^{-1}$  viskoses Verhalten ( $G'' > G'$ ) (Abb. 48). Oberhalb von  $2 \text{ rad s}^{-1}$  dominiert der elastische Anteil. Bei keiner der untersuchten Proben tritt ein Plateaumodul auf, sondern beide Moduli steigen zu höheren Kreisfrequenzen an. Dabei fällt auf, daß die  $G'$  bei den höchsten Kreisfrequenzen zusammenlaufen.

Die Steigungen bei kleinen Kreisfrequenzen entsprechen denen eines Maxwell-Elementes zur Beschreibung viskoelastischer Flüssigkeiten: das Verhältnis von  $G'$  zu  $G''$  ist gleich 2:1. Die Moduli steigen mit zunehmendem pH-Wert an, was darauf hindeutet, daß die PTMs bei höherem pH-Wert höhere Viskosität annehmen. Das Verhältnis von  $G'$  und  $G''$  bleibt jedoch gleich. Die Fließkurven (Abb. 49 A) zeigen deutlich das zweite Scherplateau, das aus Mischungen der Copolymere mit SDS bekannt ist (Kap. 4.2.1, Abb. 27 C). Dieses

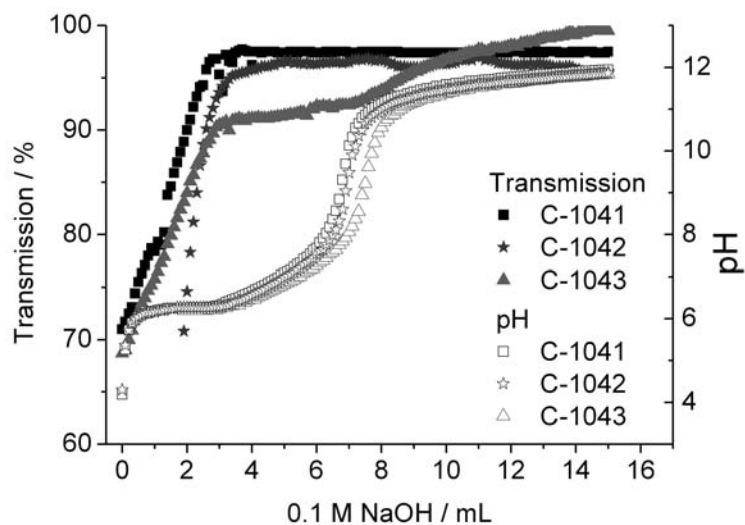


Abb. 46: Titrationskurven und Transmissionsmessung von C-1041, C-1042 und C-1043 (je 0.3 wt%) titriert mit 0.1 M NaOH.

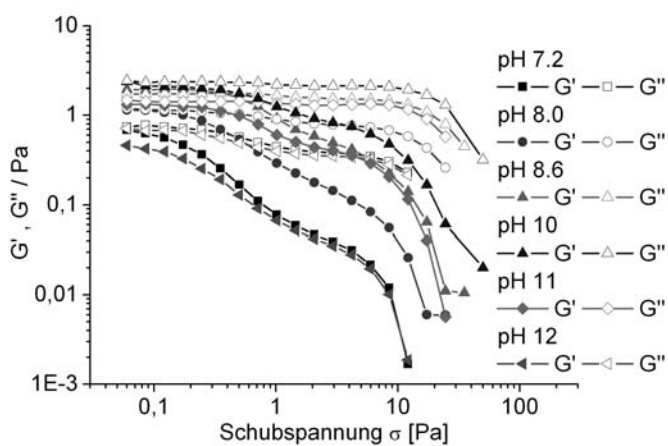


Abb. 47: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei  $f = 0.1$  Hz, an PTMs aus 0.6 wt% C-1042 und 0.80 wt% SDS bei pH 7-12.

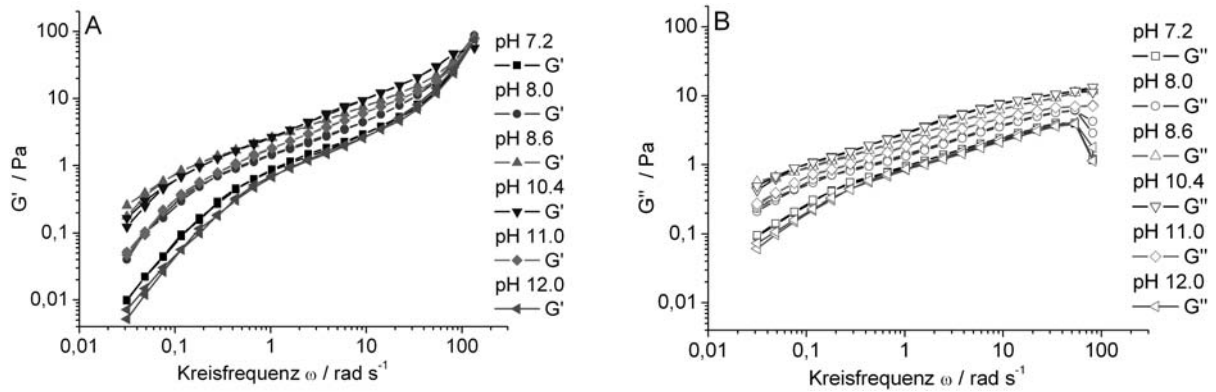


Abb. 48: Frequenzabhängigkeit der Moduli, bei  $\sigma = 0.1$  Pa, in PTMs aus 0.6 wt% C-1042 und 0.80 wt% SDS bei pH 7-12; A:  $G'$ , B:  $G''$ .

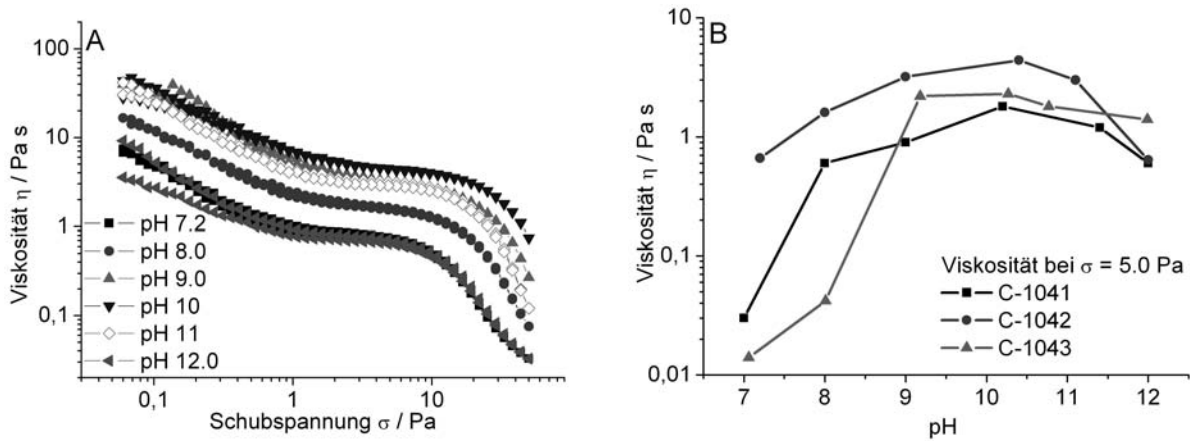


Abb. 49: PTMs aus 0.6 wt% C-1042 und 0.80 wt% SDS; A: Fließkurven bei pH 7.0-12, B: pH-Abhängigkeit der Scherviskosität bei  $\sigma = 5.0$  Pa.

Plateau tritt unabhängig vom pH-Wert der einzelnen Mischungen auf und hängt demnach nicht mit der Ladung der Polyelektrolyten oder dem Salzgehalt in den PTMs zusammen. Anderenfalls müsste eine Änderung in den Fließkurven mit steigendem pH zu erkennen sein. Für C-1042 liegen die Grenzen des zweiten Viskositätsplateaus der höher viskosen Proben (pH 9.0, 10 und 12) zwischen ca. 1.5 und 10 Pa. Für die Proben mit geringeren Viskositäten (pH 7.2, 8.6 und 12) erfolgt der Beginn des Plateaus ebenfalls bei ca. 1.5 Pa. Die Scherverdünnung tritt wegen der niedrigeren Viskosität bereits bei 6 Pa auf.

Es ist zu erkennen, daß ein höherer pH-Wert zunächst zu höheren Viskositäten führt, die bei weiterem Anstieg des pH wieder abnimmt. Für PTMs mit 0.6 wt% C-1041 oder C-1042 mit je 0.80 wt% SDS ergibt sich ein Maximum der Viskosität oberhalb von pH 10 (Abb. 49 B). Ein ähnliches Verhalten wurde bei hm-Polyacrylsäuren von Wang et al.<sup>27</sup> und an kommerziellen hm-Acrylcopolymeren von Bremecker et al.<sup>116</sup> beobachtet.

Bei diesem pH sind die Säuregruppen der untersuchten PTMs vollständig deprotoniert und es liegt ein negativ geladener Polyelectrolyt in Lösung vor. Das in den PTMs vorhandene SDS liegt mit 0.80 wt% in einer Konzentration vor, die die Belegung vieler hydrophober Seitenketten des Polymers ermöglicht.

Deswegen existieren kaum noch intermolekulare Mischmizellen, die einzelne Polymerstränge miteinander verbinden. Statt dessen liegen Perlenketten-ähnliche Strukturen vor (Necklace-Modell), deren Volumen durch anhängende SDS-Seitenketten-Mizellen stark vergrößert ist und die sich bei geringer Scherung nur schwer entlang des Schergradienten ausrichten können, wodurch die Viskosität erhöht wird.

Für Pfropf-copolymere aus Poly(N,N-dimethylacrylamid)(Seitenkette: PDMAM) und Polyacrylsäure (Rückrad: PAA) wurde von Sotiropoulou et al.<sup>149</sup> ebenfalls ein Maximum der Viskosität in Abhängigkeit vom pH-Wert ermittelt. Allerdings liegt das Maximum bei pH 3.5 und wird der Wasserstoffbrücken-Bildung zwischen den verschiedenen Polymergerüsten und den Seitenketten zugesprochen. Das Absinken der Viskosität bei  $\text{pH} > 3.5$  wird durch die steigende ladungsbedingte Abstoßung zwischen den einzelnen Polymerketten erklärt. Die weitere Erhöhung des pH-Wertes führt in den hier untersuchten PTMs zum Ansteigen der negativen Ladung am Polyelektrolyten. Die negativen Ladungen der deprotonierten Carboxylgruppen können jedoch durch bestehende Mischmizellen abgeschirmt werden, wodurch die Ladungsabstoßung verringert wird.



# 5 Emulsionen

Im Rahmen einer Industriekooperation wurden Emulsionen unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht, um die Vor- und Nachteile der verschiedenen Stabilisierungsmechanismen in klassischen und polymerstabilisierten Emulsionen herauszuarbeiten. Schließlich sollte der Zusammenhang zwischen Tröpfchengröße und rheologischen Eigenschaften polymerstabilisierter Emulsionen, die polymere Emulgatoren enthalten, geklärt werden. Die untersuchten Einflüsse der Zusammensetzung von Emulsionen auf rheologische und mikroskopische Eigenschaften sind:

- die Art- und Konzentrationsänderung von verdickendem Polymer und Emulgator.
- die Art der verwendeten Öle.
- die Konzentrationsänderung von Wasser.

## 5.1 Vergleich der Rohemulsionen auf Cetiol-Basis

Im ersten Schritt werden Rohemulsionen, deren Zusammensetzungen in Tab. 6 aufgelistet sind, hergestellt, um die Einflüsse verschiedener Emulgatoren (Dimethicone) und verdickender Polymere (hm-Polyacrylate) bzw. die Kombination von beiden Bestandteilen auf die Stabilität von Emulsionen zu untersuchen. Dabei wird der Anteil des Öls in den Emulsionen konstant gehalten (10 wt% Cetiol B).

Bezeichnung	CeUltra	CeBel	CeCre	CePe1	CePe2	CeBelPe1
Cetiol B	10	10	10	10	10	10
Ultrasil DW-AV	2.5	–	–	–	–	–
Belsil DMC 6031	–	2.5	–	–	–	2.5
Cremophor CO 40	–	–	2.5	–	–	–
Pemulen TR-1	–	–	–	0.5	–	0.5
Pemulen TR-2	–	–	–	–	0.5	–
Wasser	87.5	87.5	87.5	89.5	89.5	87.0

Tabelle 6: Zusammensetzung der Rohemulsionen in wt% bei 25 °C, Cetiol B als Ölphase.

Um beurteilen zu können, ob in den untersuchten Rohemulsionen ein geeignetes Basissystem für eine produktionstaugliche Formulierung vorliegt, dienen zwei kommerziellen

Produkte Kom1 und Kom2 als Vergleichsysteme. Verglichen werden die rheologischen Eigenschaften (Moduli, Scherviskosität) und die Tröpfchengröße der Emulsionen.

Die Rohemulsionen, die nur Emulgator auf Dimethicon (Polysiloxan)-Basis enthalten (CeUltra, CeCre und CeBel, Tab.6), sind nicht stabil. Nach spätestens 12h zeigen diese Emulsionen ohne verdickendes Pemulen TR-1 (TR-1) oder Pemulen TR-2 (TR-2) Aufrahmung, da die Öltröpfchen wegen der niedrigen Viskositäten (ca. 1 mPas) ungehindert nach oben wandern können. Im Gegensatz dazu sind Emulsionen, die TR-1 (geeignet zur Stabilisierung von o/w-Emulsionen) oder TR-2 (hochmodifiziert, stabilisiert bevorzugt w/o-Emulsionen) enthalten, stabil, weil der Verdicker ein physikalisches Netzwerk ausbildet und durch die erhöhte Viskosität die Öltröpfchen daran hindert zusammenzufließen.<sup>115</sup>

### 5.1.1 Viskoelastische Eigenschaften

Die Schubspannungsabhängigkeit des Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmoduls ( $G''$ ) wird bei 0.1 Hz gemessen um den Einfluß unterschiedlicher Komponenten auf die Fließgrenze der Rohemulsionen und die Obergrenze des LVE-Bereichs ( $\sigma_{max}$ ) bestimmen zu können. Alle Verdicker enthaltenden Emulsionen zeigen gelartigen Charakter, da sie höhere Speicher- als Verlustmoduli aufweisen (Abb. 50). In rheologischen und mikroskopischen Experimenten von Savic et al.<sup>119</sup> wurden Emulsionen untersucht, die zur primären Stabilisierung TR-1 oder TR-2 enthielten, während in weiteren Proben zusätzlich ein nichtionischer klassischer Emulgator eingesetzt wurde. Die Emulsion mit der Kombination von TR-1 und Emulgator zeigte die höchste Viskosität und den kleinsten Tropfendurchmesser.

Bei den hier untersuchten Emulsionen kann ein analoges Verhalten festgestellt werden. Die größtmögliche Ähnlichkeit zwischen kommerziellem Produkt und Rohemulsion kann durch die Kombination von TR-1 (Verdicker) und Belsil DMC 6031 (Emulgator) in der Rohemulsion CeBelPe1 (Dreiecke, Abb. 50) erzielt werden. Der Speichermodul in CeBelPe1 wird auf ca. 300 Pa angehoben werden und nähert sich den  $G'$ -Werten der kommerziellen Produkte Kom1 (inverse Dreiecke) ca. 1000 Pa und Kom2 (Rauten) ca. 500 Pa.

Da in den hohen  $G'$ -Werten der Emulsionen Kom1, Kom2 und CeBelPe1 kein Abfall der  $G'$ -Werte auftritt, sondern  $G'$  schubspannungsunabhängig in einem Plateau verläuft, kann die Fließgrenze dieser Emulsionen im Rahmen des Experiments nicht bestimmt werden. Im Gegensatz dazu zeigen CePe1 (Quadrate) und CePe2 (Kreise) relativ niedrige  $G'$ -Werte (ca. 100 bzw. 20 Pa) und einen deutlichen Abfall des Speichermodul. Die Fließgrenze liegt für CePe1 bei  $\sigma_{max} = 10$  Pa und für CePe2 bei  $\sigma_{max} = 7$  Pa. Die Frequenzabhängigkeit der Moduli wird gemessen, um Rückschlüsse auf die Elastizität der Emulsionen zuzu-

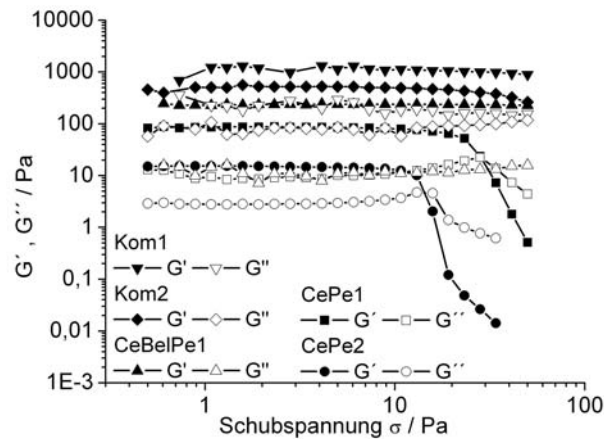


Abb. 50: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli Cetioldhaltiger Emulsionen bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz.

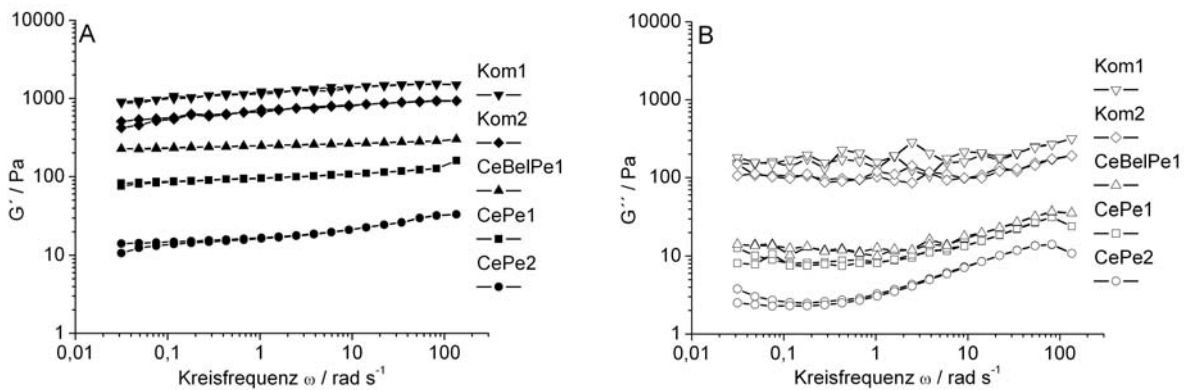


Abb. 51: Frequenzabhängigkeit der Moduli bei  $\sigma = 5$  Pa, von Cetioldhaltigen Rohemulsionen; A:  $G'$ , B:  $G''$ .

lassen. Im gesamten Meßbereich zeigen die Rohemulsionen höhere  $G'$ - als  $G''$ -Werte, die frequenzunabhängig verlaufen. Dieses Ergebnis zeigt, daß aufgrund des Verdickeranteils die maximale Elastizität für die jeweilige Rohemulsion erreicht wird. Dies bestätigt den gelartigen Charakter der Emulsionen, der bereits im Amplitudentest beobachtet wird. Die deutlich höheren Moduli von CePe1 ( $G'$  ca. 100 Pa, Abb. 51 A, Quadrate) im Vergleich zu CePe2 ( $G'$  ca. 20 Pa, Abb. 51 B, Kreise) resultieren aus der chemischen Beschaffenheit des Verdickers. TR-2 ist ein hochmodifiziertes Polyacrylat und zur Stabilisierung von w/o-Emulsionen geeignet, da es besonders hydrophob ist. Bei der vorliegenden Rohemulsion handelt es sich jedoch um einen o/w-Typ, so daß die hydrophoben Eigenschaften des TR-2 zu stark ausgeprägt sind, um die Rohemulsion gut stabilisieren zu können.

Die Elastizität der Rohemulsionen wird durch das Zusammenspiel von verdickendem Polymer (TR-1) und Emulgator erhöht, weil sich ein assoziatives Netzwerk ausbildet, indem

sich Dimethicone mit hydrophoben Seitenketten des Polymers zusammenlagern. Die Stabilisierung der Emulsion kann einerseits über die resultierende Viskositätserhöhung erfolgen, weil es den Emulsionstropfen unmöglich wird, wieder zusammen zu fließen. Andererseits kann der Emulgator Öltropfen sterisch stabilisieren und dadurch die Koaleszenz verhindern. Die elastischere Struktur des durch TR-1 und Belsil ausgeprägten Netzwerkes von CeBelPe1, ist am höheren Speichermodul (ca. 300 Pa, 51 A, Dreiecke) zu erkennen.

### 5.1.2 Viskosität

Die Scherviskosität der Rohemulsionen im Vergleich zu den kommerziellen Produkten wird in Abhängigkeit von der Schubspannung dargestellt. Die Fließkurven (Abb. 52) zeigen für alle untersuchten Rohemulsionen reversibles scherverdünnendes Verhalten. Eventuelle durch Scherung hervorgerufene Strukturveränderungen, haben während des Experimentes genügend Zeit zu relaxieren. Im Rahmen des Experiments kann für keine der untersuchten Rohemulsionen ein Nullscher- oder Hochscherplateau erreicht werden. Die beobachtete Reversibilität entspricht den Resultaten von Bremecker et al.<sup>116</sup>, die den Wirkstofftransport in TR-1 haltigen Emulsionen untersuchten.

Die Ausnahme bildet Kom2 (Abb. 52, Rauten) deren Fließkurve eine Hysterese zwischen Auf- und Abmessung zeigt. In diesem kommerziellen Produkt wurde zur Stabilisierung der Emulsion eine Kombination von verdickendem Polymer und klassischen Emulgatoren eingesetzt. Die lamellaren Strukturen, die durch klassische Emulgatoren aufgebaut werden und zur Stabilisierung dienen, benötigen nach Scherbelastung um Zeit sich wieder zu etablieren und verlangsamen die Einstellung der ursprünglichen Viskosität.

Die Höhe von Viskosität und Moduli wird durch die Stärke des assoziativen Netzwerkes bestimmt, das sich in der Emulsion ausbildet. Die Zusammensetzung der Rohemulsion ist somit von entscheidender Bedeutung. Offensichtlich ist es in o/w-Rohemulsionen aus TR-1 und Belsil (CeBelPe1, Abb. 52, Dreiecke) möglich stabile Strukturen zu erzeugen, die in ihrer Elastizität und Viskosität deutlich über denen der einfachen Polymer-Wasser-Mischungen liegen.

Einen kleineren Effekt auf die Elastizität und die Viskosität hat der geringere Wasseranteil in CeBelPe1, der durch den Einsatz von Belsil DMC 6031 auf 87 wt%, im Vergleich zu CePe1 mit 89.5wt%, gesenkt wird. Wenn weniger Wasser in einer Formulierung zur Verfügung steht, kann die verdickende Wirkung des Polymers in der Emulsion stärker zur Geltung kommen. Eine ausführliche Diskussion zum Einfluß des Wassergehaltes auf die rheologischen Eigenschaften von Emulsionen findet sich in Kap. 5.4.

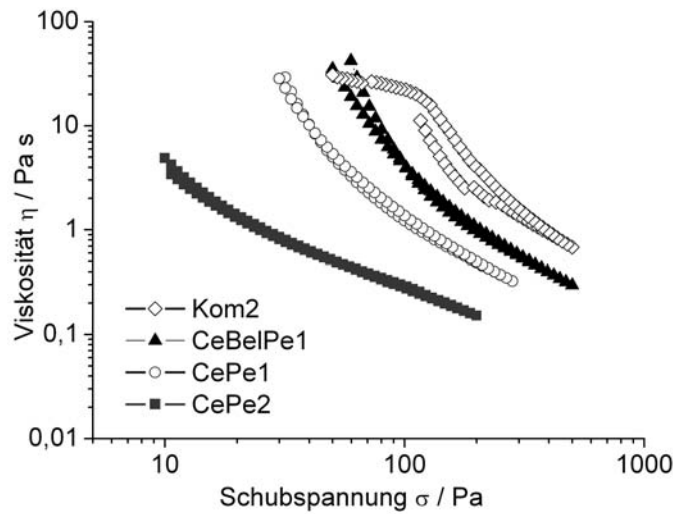


Abb. 52: Fließkurven der verdickten Cetiol-haltigen Emulsionen CePe1 (offene Kreise), CePe2 (Quadrate) und CeBelPe1 (Dreiecke) im Vergleich zum kommerziellen Produkt Kom2 (Rauten).

### 5.1.3 Tröpfchengrößen

Der Einfluss der Zusammensetzung von Emulsionen auf die Tröpfchengröße wird rheomikroskopisch in der Scherzelle des Mikroskopes untersucht. Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen CeUltra (Tab. 6) vor der Aufräumung direkt nach dem Einfüllen der geschüttelten Probe (Abb. 53 A) in die Scherzelle des Mikroskopes (Spalt =  $500 \mu\text{m}$ ). Es sind einzelne Tröpfchen zu erkennen, deren Durchmesser zwischen  $7$  und  $27 \mu\text{m}$  liegt. Wird CeUltra, oder eine der anderen Rohemulsionen aus Tab. 6, einer Scherbelastung unterzogen, kann im Rahmen des Experiments keine Veränderung in der Tropfengröße beobachtet werden. Die makroskopische Trennung der Emulsionen CeUltra, CeBel und CeCre in hydrophile und hydrophobe Phase (Aufräumung) kann in der Scherzelle des Mikroskopes nicht verfolgt werden. Die Aufräumung der Emulsionen kann durch den Einsatz eines verdickenden Polymers unterbunden werden, weil die Diffusion der Tröpfchen durch die erhöhte Viskosität verhindert wird. Zusätzlich werden Öltröpfchen durch die grenzflächenaktiven Eigenschaften von TR-1 und TR-2 stabilisiert<sup>115</sup>, da jedoch nur eine begrenzte Anzahl an hydrophoben Seitenketten in den Polymeren zur Verfügung steht, bilden sich relativ große Tröpfchen (zwischen  $5$  und  $12 \mu\text{m}$ , teilweise größer, Abb. 53 B). Die Verwendung des Emulgator Belsil DMC 6031 zeigt in der Mikroskopie wenig Einfluß auf die Tröpfchengröße, denn es bilden sich nach wie vor Tröpfchen mit maximalen Durchmessern von  $14 \mu\text{m}$  (Abb. 53 C). Allerdings ist ihre Anzahl relativ gering und man

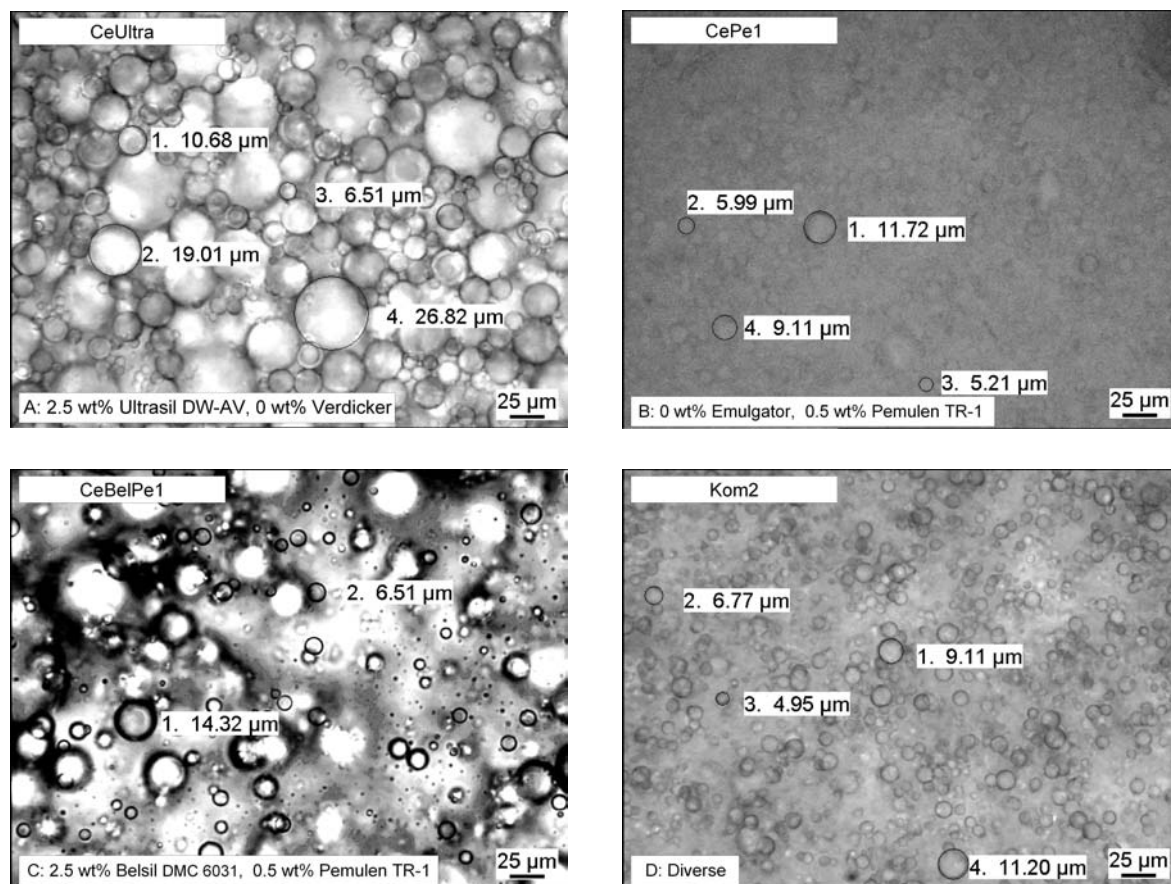


Abb. 53: Mikroskopieaufnahmen der Cetiol-haltigen Rohemulsionen, ungeschert bei 500  $\mu\text{m}$  Spalt; Durchmesser für A: CeUltra, B: CePe1, C: CeBelPe1, D: Kom2.

erkennt auch zahlreiche Tröpfchen, die kleiner als Tröpfchen in CePe1 sind. Die beobachteten Tröpfchengröße entsprechen ungefähr denen von Bremecker et al.<sup>116</sup> für Pemulen-stabilisierte Emulsionen, die zwischen 10-40  $\mu\text{m}$  lagen. Theoretisch sollten in CeBelPe1 mehr und kleinere Tröpfchen vorliegen als in CePe1, weil durch den Emulgator eine ausreichende Stabilisierung an der Öl-Wasser-Grenzfläche gewährleistet ist.

Im kommerziellen Produkt Kom2 liegt eine sehr homogene Struktur vor (Abb. 53 D), in der einzelne Tröpfchen schwer zu erkennen sind. Wie bereits in Kap. 5.1.2 erwähnt, liegen in der fertigen Formulierung von Kom2 Kombinationen von Komponenten vor, die sowohl die rheologischen Eigenschaften, als auch die Teilchengrößen beeinflussen können. Der zusätzliche Einsatz von klassischen Emulgatoren kann, wie Untersuchungen von Goodrich et al.<sup>107</sup> bestätigen, die Reduzierung der Tropfengröße und eine homogene Tröpfchengrößenverteilung ermöglichen.

Für w/o-Emulsionen konnten Bengoechea<sup>150</sup> ähnliches viskoelastisches Verhalten beobachten, wie in den hier untersuchten Emulsionen. Sie fanden Hinweise, daß die dicht

gepackte Mikrostruktur der Emulsionen mit höheren Moduli in Verbindung steht. Die Ergebnisse aus den mikroskopischen Untersuchungen zeigen einen möglichen Zusammenhang zwischen den rheologischen Eigenschaften von Emulsionen und deren Tröpfchengröße in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung. Kleinere Tröpfchen, die sich dichter aneinander packen können (z.B. in CeBelPe1), führen zu Emulsionen deren Elastizität und Viskosität erhöht ist. Daher wird in weiteren Untersuchungen u. A. geklärt, wie groß der Einfluss von Verdicker- und Emulgatoranteil auf rheologische Parameter und die Tröpfchengröße ist bzw. wie die Tröpfchengröße von Emulsionen die elastischen Eigenschaften der Emulsionen beeinflusst.

## 5.2 Klassische und polymerstabilisierte Emulsionen

Im diesem Abschnitt werden Emulsionen, die Kombinationen eines polymeren Verdickers (Aristoflex AVC, Pemulen TR-1) mit verschiedenen Emulgatoren auf Dimethicon-Basis und verschiedenen Ölen (Paraffinöl, Isopropylmyristat (IPM)) enthalten, rheologisch untersucht (Tab. 7).

Bezeichnung	SE43	SE44	SE45	SE46	SE47	SE48	SE-E	SE-G	SE-H	SE-I
AVC <sup>a</sup>	1.00	1.00	1.00	1.00	–	–	–	–	–	–
TR-1 <sup>b</sup>	–	–	–	–	0.50	0.50	–	–	–	–
DW-AV <sup>c</sup>	2.50	–	2.50	–	–	–	–	–	–	–
DC 193	–	2.50	–	2.50	2.50	2.50	–	–	–	–
Paraffinöl	15.0	15.0	–	–	15.0	–	15.0	15.0	–	–
IPM <sup>d</sup>	–	–	15.0	15.0	–	15.0	–	–	15.0	15.0
Lanette O	–	–	–	–	–	–	8.00	6.00	6.00	8.00
B3 <sup>e</sup>	–	–	–	–	–	–	4.00	4.00	2.00	4.00
Parabene <sup>f</sup>	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
Wasser	81.1	81.1	81.1	81.1	81.3	81.6	74.6	74.6	74.6	74.6

Tabelle 7: Zusammensetzung der klassischen und polymerstabilisierten Rohemulsionen in wt%; <sup>a</sup>: Aristoflex AVC, <sup>b</sup>: Pemulen TR-1, <sup>c</sup>: Ultrasil DW-AV, <sup>d</sup>: Isopropylmyristat, <sup>e</sup>: Eumulgin B3, <sup>f</sup>: je 0.2 wt% Methyl- bzw. Propylparaben.

Der Vergleich mit klassischen Emulsionen dient zum Aufzeigen von Vor- und Nachteilen der mit polymeren Verdickern hergestellten Emulsionen. Der Einfluss der Emulgatoranteile (Eumulgin B3/Lanette O) und des Öls auf die Konsistenz klassischer Emulsionen

wird zusätzlich untersucht. Es sei darauf hingewiesen, daß bei klassischen Emulsionen nicht nur die Zusammensetzung der Emulsion die rheologischen Eigenschaften merklich beeinflussen kann, sondern auch die Herstellungsparameter (Abb. 6), auf die hier nicht weiter eingegangen wird.

### 5.2.1 Viskoelastische Eigenschaften

Die Variation des Emulgators (Ultrasil DW-AV oder DC 193) bzw. die Variation des Öls (Paraffinöl oder IPM) zeigt auf die schubspannungsabhängig gemessenen Moduli von polymerstabilisierten Emulsionen (SE-43 bis SE-48) keine Auswirkungen. Alle Emulsionen zeigen ausgeprägt elastische Eigenschaften ( $G' > G''$ ), die jedoch abhängig vom verwendeten Verdicker und dessen Konzentration unterschiedlich hoch liegen (vgl. Kap. 4.1).

Die  $G'$  für AVC-stabilisierte Emulsionen verlaufen bei 500 Pa und die  $G''$  bei ca. 100 Pa (Abb. 54 A) frequenzunabhängig in einem Plateau. Bei Schubspannungen oberhalb von  $\sigma = 10$  Pa ist eine Abnahme des Speichermoduls zu erkennen, der der Fließgrenze der Emulsionen entspricht und das Verlassen des LVE signalisiert. Als Schubspannungsvorgabe für den Frequenztest der AVC-haltigen Emulsionen wird  $\sigma_{\max} = 5$  Pa gewählt um zu gewährleisten, daß die folgenden Messungen im LVE durchgeführt werden.

Die Moduli der Emulsionen SE-47 und SE-48 sind wegen des geringen Verdickeranteils (0.5 wt% TR-1 statt 1.0 wt% AVC, Tab. 7) um Faktor fünf kleiner als die Moduli in AVC-haltigen Emulsionen. Es handelt sich jedoch um elastische Emulsionen mit frequenzunabhängigen Moduli und  $G'$ -Werten bei ca. 100 Pa ( $G''$  ca. 20 Pa), die erst oberhalb von  $\sigma = 20$  Pa (SE47) bzw. 40 Pa (SE-48) eine Fließgrenze zeigen. Die durch TR-1 stabilisierten Emulsionen sind in höherem Maße belastbar als die AVC-Systeme, weil das durch TR-1 ausgebildete Netzwerk länger elastisch reagieren kann.

In den Amplitudentests der klassischen Emulsionen (SE-E, -G, -H und -I) wird die Fließgrenze der Emulsionen im Rahmen des Experimentes erreicht und der LVE wird verlassen (Abb. 54 B). Das schubspannungsabhängige Verhalten der Moduli der klassischen Emulsionen ähnelt sich unabhängig von Art und Anteil der verwendeten Emulgatoren oder Öle (Tab. 7). Bis zu  $\sigma_{\max} = 1$  Pa zeigen die klassischen Emulsionen (mit Ausnahme von SE-G) Speichermoduli mit Werten von ca. 1000 Pa. Als Ausnahme vom Verhalten im AS liegen die Moduli von SE-G (Abb. 54 B, Kreise) deutlich niedriger als die der restlichen klassischen Emulsionen.  $G'$  nimmt nur Werte von ca. 200 Pa an. Die frühe Abnahme der Moduli von SE-G ( $\sigma_{\max} = 0.1$  Pa) weist auf die schwache Struktur der Emulsion hin. Die Kombination von Paraffinöl und klassischen Emulgatoren eignet sich demzufolge nicht zur Herstellung von Emulsionen mit ausgeprägt elastischen Eigenschaften.



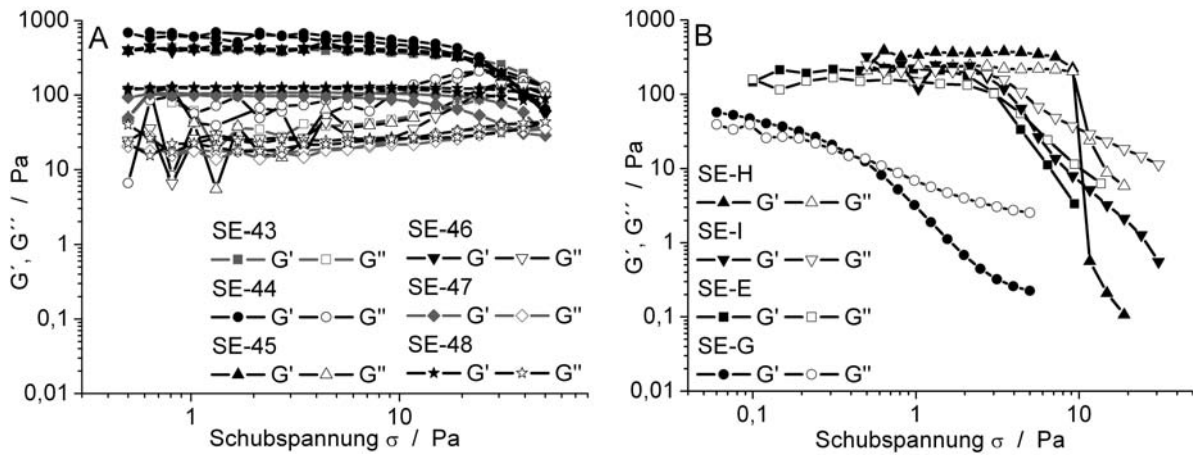


Abb. 54: Schubspannungsabhängige Moduli, bei  $f = 0.1$  Hz, für A: AVC-haltige Emulsionen SE-43 bis SE-48 und B: klassische Emulsionen SE-E bis SE-H.

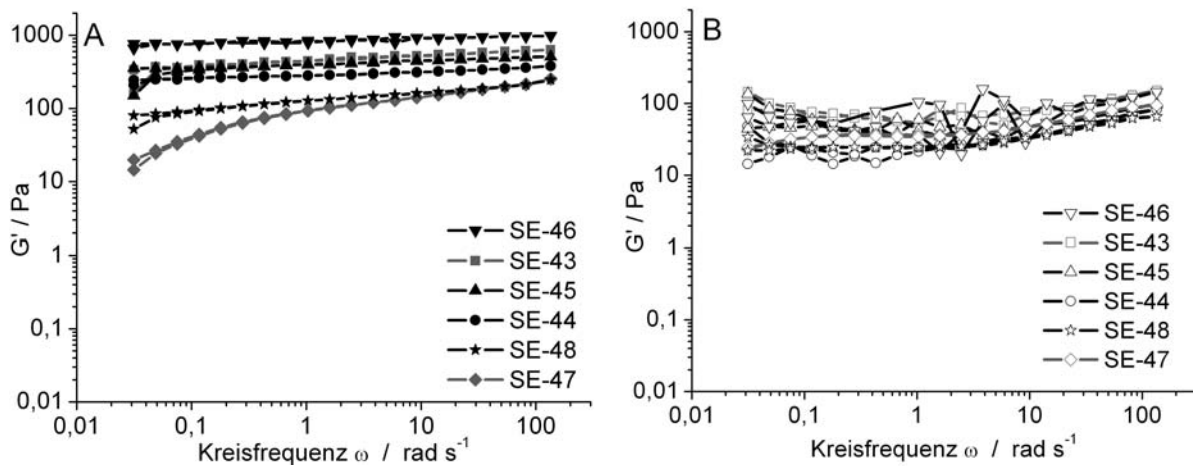


Abb. 55: Frequenzabhängigkeit der Moduli, bei  $(\sigma_{max} = 1 \text{ Pa})$ , von polymerstabilisierten Emulsionen SE43 bis SE48, A: Speichermoduli, B: Verlustmoduli.

Für AVC-haltige Emulsionen wurde von Löffler et al.<sup>114</sup> im Frequenztest ein frequenzunabhängiges Verhalten des Speichermodul beobachtet.

Dies Verhalten kann bestätigt werden. Das elastische Verhalten ( $G' > G''$ ) der AVC-haltigen Emulsionen im gesamten Messbereich (Abb. 55 A) lässt auf die Ausbildung eines stabilen Netzwerkes schließen, welches den Emulsionen Stabilität verleiht und zu hoher Elastizität führt. Je nach Zusammensetzung der Proben liegen die Werte für  $G'$  zwischen 300 und 900 Pa, wobei die Emulsion mit der höchsten Elastizität aus der Kombination von AVC, DC 193 und IPM (SE46) resultiert. Wird statt IPM Paraffinöl verwendet (SE44)

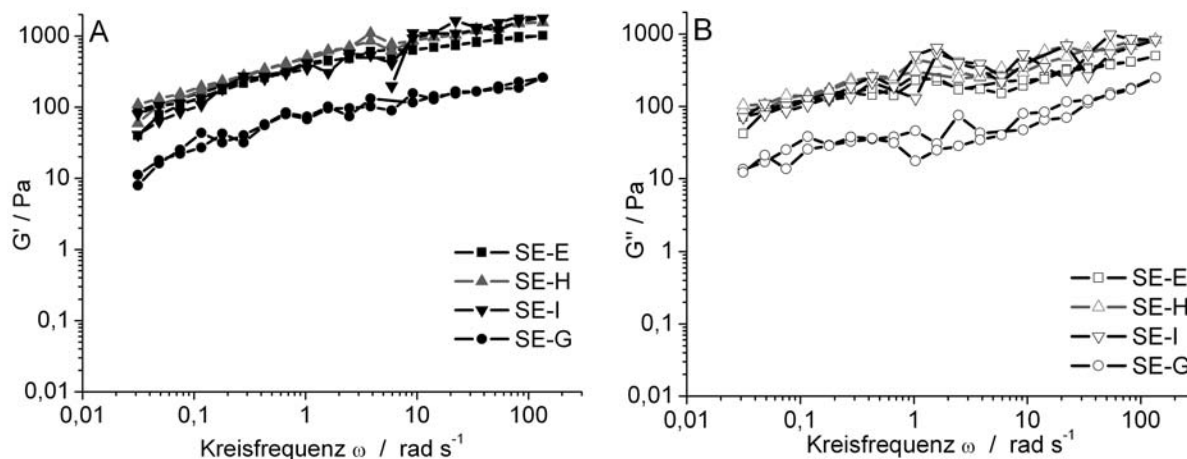


Abb. 56: Frequenzabhängigkeit der Moduli, bei ( $\sigma_{max} = 0.1$  Pa), von klassischen Emulsionen SE-E bis SE-H, A: Speichermoduli, B: Verlustmoduli.

sinkt der Speichermodul deutlich ab und die erhaltene Emulsion ist weniger elastisch. Die Emulsionen SE-47 (Rauten, Abb. 55 A) und SE-48 (Sterne, Abb. 55 A), die als Verdicker TR-1 enthalten, zeigen erstens niedrigere Moduli als die AVC-stabilisierten Varianten und zweitens frequenzabhängige Moduli, die zu hohen Kreisfrequenzen ansteigen. Dieser Unterschied zu AVC-haltigen Emulsionen wird durch den niedrigeren Verdickeranteil in den TR-1 -Emulsionen hervorgerufen und kann durch Anheben des Verdickeranteils ausgeglichen werden. Die unterschiedlichen Moduli von SE-47 und SE-48 deuten dahingegen darauf hin, daß die Stabilisierung in Emulsionen mit DC 193 und IPM (SE48) besser funktioniert als in der analogen Emulsion mit Paraffinöl (SE47).

Die Elastizität der klassischen Emulsionen ist niedriger als die der polymerhaltigen Emulsionen und  $G'$  verläuft nicht in einem Plateau (Abb. 56 A), sondern steigt (analog zu  $G''$ ) von niedrigen zu hohen Kreisfrequenzen an.

Dies deutet darauf hin, daß bei höheren Kreisfrequenzen die maximale Steifigkeit der klassischen Emulsionen erreicht wird. Die Moduli von SE-G (Abb. 56 A, B - Kreise) zeigen zwar den gleichen qualitativen Verlauf wie in den restliche klassischen Emulsionen, jedoch liegen die Werte der Moduli deutlich niedriger ( $G'(0.03 \text{ rads}^{-1}) = 10$  Pa,  $G'(100 \text{ rads}^{-1}) = 100$  Pa).

Die Stabilisierung der Emulsionen durch Einsatz klassischer Emulgatoren in relativ hohen Mengen ist nicht annähernd so gut wie die Stabilisierung durch verdickende Polymere. Dies zeigt sich an höheren Fließgrenzen für polymerstabilisierte Emulsionen, da ihre innere Struktur erst bei höheren Kräften aufgebrochen wird als die der klassischen Emulsionen. Außerdem sind die gemessenen Elastizitäten der klassischen Emulsionen wesentlich niedriger als die der polymerstabilisierten Emulsionen. Dies deutet darauf hin, daß Kräfte die

auf klassische Emulsionen wirken eher zur Strukturveränderung führen können als es in polymerstabilisierten Emulsionen der Fall wäre.

### 5.2.2 Viskosität

Die Auswirkungen konstanter Scherbelastung auf verschiedene Emulsionen können in Fließkurven veranschaulicht werden und machen deutlich, daß die Viskositäten der klassischen Emulsionen niedriger sind (Abb. 57 A) als die der polymerstabilisierten Emulsionen (Abb. 57 B). Das in SE-G verwendete Verhältnis der Emulgatoren Lanette O und Eumulgin B3 (6wt% bzw. 4wt%) in Kombination mit Paraffinöl liefert die Emulsion mit der niedrigsten Elastizität und Viskosität. Nach anfänglich starker Scherverdünnung, die einem abrupten Strukturabbau entspricht, zeigt SE-G mit  $\eta = 0.04$  Pas die niedrigste Scherviskosität von allen untersuchten Emulsionen (Abb. 57 A, Kreise). Bei höheren als den dargestellten Schubspannungen treten zunächst turbulente Strömungen und danach ein Probenverlust auf, die die Viskositätswerte verfälschen, so daß die dargestellten Werten nur den zu hohen Schubspannungen gemessenen Datenpunkte entsprechen, die nicht in dieser Weise fehlerbehaftet sind. Die niedrigen Moduli von SE-G, die in Amplituden- und Frequenztest beobachtet werden, entsprechen der geringen Scherviskosität dieser klassischen Emulsion.

Die mit Pemulen TR-1 stabilisierten Emulsionen zeigen im gesamten Meßbereich reversibel scherverdünnendes Verhalten, wobei die Viskositäten für SE47 im Schubspannungsbereich von 30 bis 100 Pa niedriger sind als die in SE48, während sie oberhalb von 100 Pa annähernd identisch sind. Der Einfluß des Öl auf die rheologischen Eigenschaften ist in diesen Emulsionen nicht stark ausgeprägt.

SE44 zeigt, im Gegensatz zu den anderen Emulsionen, im untersuchten Meßbereich kein rein scherverdünnendes Verhalten, sondern einen Bereich, in dem die Viskosität einen relativ konstanten Wert annimmt. Zwischen der Auf- und der Abmessung bildet sich in diesem Bereich (zwischen 40 und 100 Pa) eine leichte Hysterese aus, die bei kleineren Schubspannungen wieder verschwindet. Der Strukturaufbau nach Scherung von SE44 benötigt mehr Zeit als in den restlichen untersuchten Emulsionen.

Die Fließkurve von SE44 liegt im Vergleich zur Fließkurve von SE46 höher und zeigt eine charakteristische Form, deren Herkunft rheologisch und mikroskopisch genauer analysiert werden soll. Da sich SE44 und SE46 nur im verwendeten Öl unterscheiden, muß der Einfluß des Öls auf die rheologischen Eigenschaften genauer untersucht werden.

Um den Vergleich mit klassischen Emulsionen führen zu können, wurden SE-E und SE-I, die ebenfalls unterschiedliches Scherverhalten zeigen (Abb. 57 A) und sich nur in der

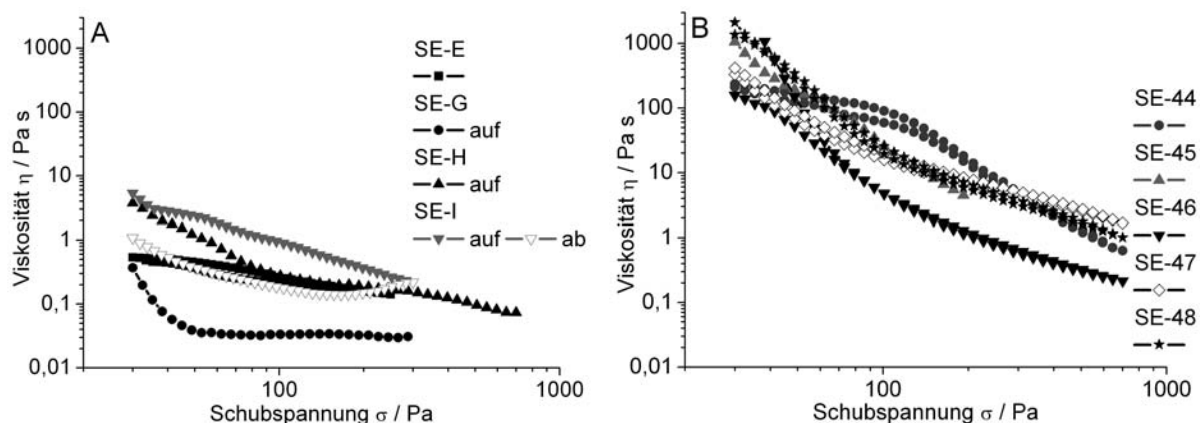


Abb. 57: Fließkurven der A: polymerhaltige Emulsionen SE-44 bis SE-48 und B: klassischen Emulsionen SE-E bis SE-H.

Ölkomponente unterscheiden (Tab. 7) weiterhin untersucht. Die folgenden Untersuchungen an diesen Emulsionen sollten insbesondere den Einfluß von Scherung auf die Mikrostruktur und Tröpfchengrößen der Emulsionen klären.

### 5.2.3 Die Mikrostruktur von Emulsionen

Es werden klassische und polymerstabilisierte Emulsionen (Tab. 7) hinsichtlich des Einflusses von Öl und Scherung auf die Elastizität und Tröpfchengröße der Emulsionen untersucht. Die rheologische Experimente umfassen zwei Frequenztests, zwischen denen Scherung der Emulsionen (300 s mit  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ ) erfolgt. Die mikroskopischen Experimente zeigen dementsprechend Bilder der Probe vor und nach der Deformation (300 s mit  $\dot{\gamma} = 7500 \text{ s}^{-1}$ , Spalt =  $10 \mu\text{m}$ ). Da der Meßspalt der Scherzelle des Mikroskopes mit  $10 \mu\text{m}$  sehr klein gewählt ist, um einerseits hohe Scherraten zu erreichen und andererseits die Überlagerung zuvieler Tropfenschichten zu vermeiden, besteht die Möglichkeit, daß die ausgewerteten Tröpfchen flach gedrückt wurden, wodurch die Größenbestimmung ungenau wird. Die diskutierten Durchmesser können deswegen nur als grobe Richtwerte angesehen werden.

Die Notwendigkeit von Überstrukturen zur Stabilisierung klassischer Emulsionen in der Kosmetik wurde von Engels et al.<sup>82</sup> generell beschrieben. Novales et al.<sup>83</sup> hingegen beschränken sich auf die Untersuchung von Emulsionen, die Palminsäure/Palmitin Vesikel enthalten. Diese Emulsionen mit Vesikeln waren stabil und deutlich höher viskos als Emulsionen ohne Überstrukturen, die außerdem aufrahmten.

Die Wichtigkeit der Überstrukturen zeigt sich bei Scherexperimenten an den hier untersuchten klassischen Emulsionen. Vor dem Experiment zeigen die Proben elastisches

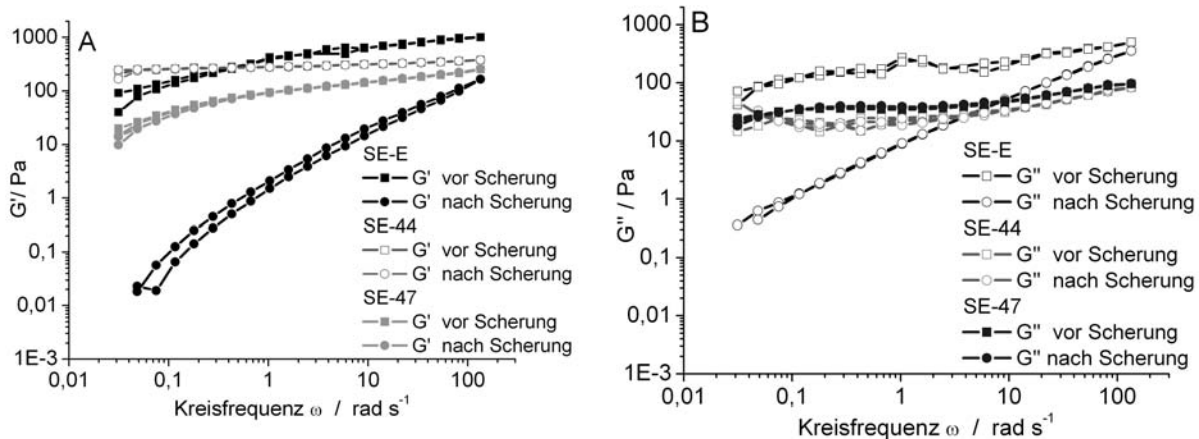


Abb. 58: Frequenzabhängigkeit der Moduli vor und nach Scherung für SE-E bei  $\sigma = 0.1$  Pa und für SE-44 bzw. SE-47 bei  $\sigma = 1.0$  Pa; A:  $G'$ , B:  $G''$ .

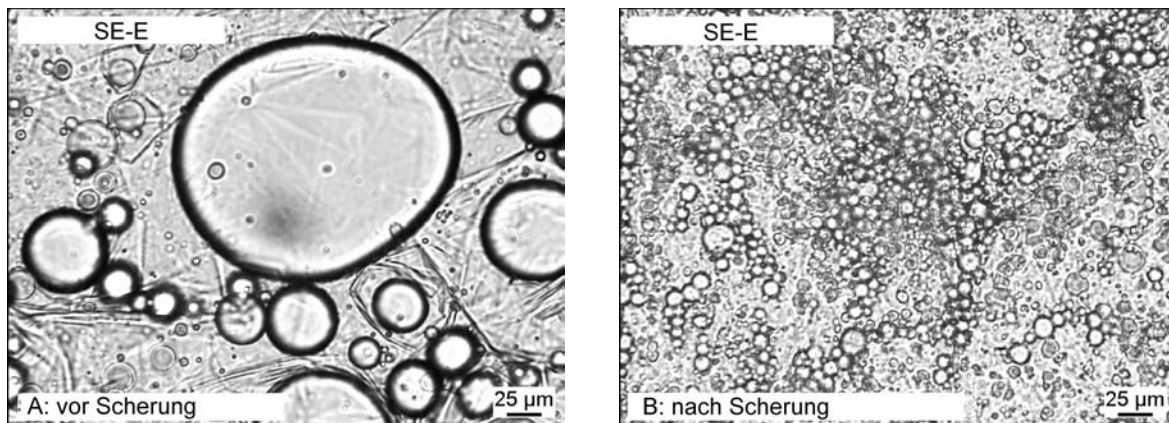


Abb. 59: Mikroskopieaufnahmen von SE-E bei  $10\mu\text{m}$  Spalt; A: ohne Scherung, B: nach Scherung für 300 s mit  $\dot{\gamma} = 7500\text{s}^{-1}$ .

Verhalten unter Anstieg der Moduli von ca. 30 auf 300 Pa ( $G'$ , Abb. 58 A) bzw. auf ca. 200 Pa ( $G''$ , Abb. 58 B). Scherung führt zum Absinken der Moduli im Bereich kleiner Frequenzen ( $G' = 0.02$  Pa,  $G'' = 0.3$  Pa) und einem viskosen Verhalten im gesamten Meßbereich ( $G'' > G'$ ). Mikroskopiebilder vor (Abb. 59 A) und nach dem Scherexperiment (Abb. 59 B) bestätigt, die starke Reduzierung der Tröpfchengröße und die Zerstörung lamellarer Strukturen, wodurch die Elastizität der klassischen Emulsionen aufgehoben wird. Im Gegensatz zu den klassischen Emulsionen (Abb. 58, schwarze Symbole) ist bei den mit AVC oder Pemulen TR-1 stabilisierten Emulsionen kein Einfluss der Scherung auf die Moduli der Emulsionen zu erkennen. Alle Emulsionen dieser Art behalten ihr elastisches Verhalten bei und die durch AVC bzw. Pemulen TR-1 aufgebauten Gelstrukturen in den Emulsionen blieben unverändert. Mikroskopische Untersuchungen bestätigen den gerin-

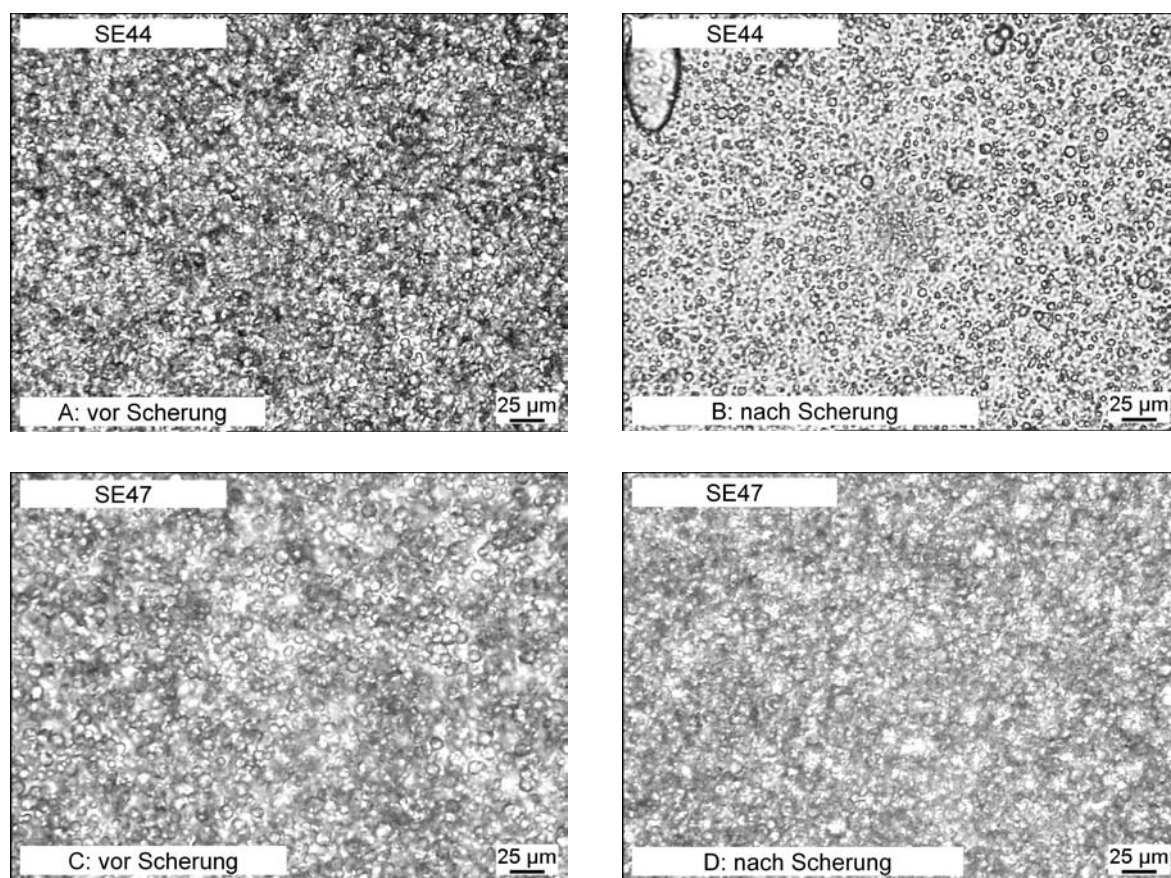


Abb. 60: Mikroskopieaufnahmen von SE44 und SE47 bei 10  $\mu\text{m}$  Spalt; A: SE44 vor Scherung, B: nach Scherung für 300 s mit  $\dot{\gamma} = 7500\text{s}^{-1}$ , C: SE47 vor Scherung, D: SE47 nach Scherung für 300 s mit  $\dot{\gamma} = 7500\text{s}^{-1}$ .

gen Einfluß des Scherexperiments, da im Vergleich zu den klassischen Systemen (Abb. 59) AVC-haltige Emulsionen nur eine leichte Vergrößerung der Tröpfchen zeigen (Abb. 60 A, B). Die Tröpfchengrößen der Emulsionen mit Pemulen TR-1 ändern sich nicht (Abb. 60 C, D), weil die während des Herstellungsprozesses etablierte Tröpfchengröße in den polymerstabilisierten Emulsionen unempfindlich gegenüber Deformationen ist.

Die Fließkurven (Abb. 61) zeigen, daß Öl und Stabilisierungssystem (Lanette O, AVC oder Pemulen TR-1) erheblichen Einfluß auf die Scherviskosität der einzelnen Emulsionen nimmt. Die Scherviskositäten der klassischen Emulsionen liegen deutlich unter denen der Systeme mit AVC bzw. TR-1. Das Verhalten von SE-E (schwarze Quadrate) ist im untersuchten Bereich reversibel, da die Viskositätswerte für Auf- und Abmessung annähernd gleich sind. Durch Scherung hervorgerufene strukturelle Änderungen (Reduzierung der Tröpfchengröße, Aufhebung des elastischen Charakters) können durch Messung der Fließkurve nicht bestätigt werden, da die Scherviskosität weniger sensitiv auf Strukturände-

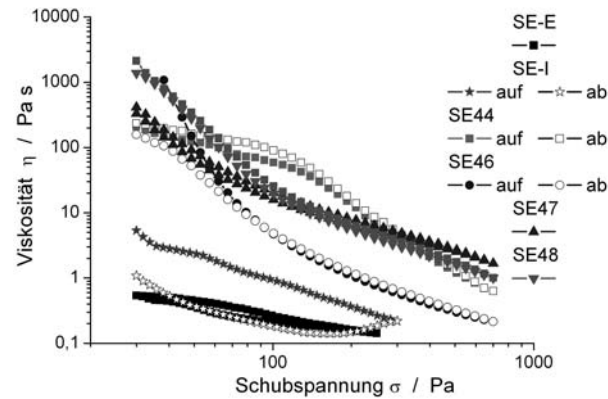


Abb. 61: Fließkurven von SE-E, SE-I, SE44, SE46, SE47 und SE48; Einfluß unterschiedlicher Öle.

rungen reagiert als die Moduli. Im Gegensatz dazu steht die Emulsion SE-I (mit IPM als Öl, Sterne), die ähnliche Moduli wie SE-E zeigt (Abb. 56). In der Fließkurve tritt eine stark ausgeprägte Hysterese zwischen Auf- und Abmessung auf, wobei die Abmessung niedrigere Scherviskositäten zeigt. In Untersuchungen von Ozer et al.<sup>151</sup> wurde beobachtet, daß Emulsionen auf Paraffinölbasis wesentlich stabiler sind als z.B. Emulsionen auf Triglyceridbasis.

Die niedrigere Viskosität von SE-I kann ebenfalls durch das verwendete IPM begünstigt werden. wird durch die Ausrichtung der lamellaren Strukturen in Scherrichtung bzw. durch deren Zerstörung hervorgerufen (vgl. Abb. 58). IPM begünstigt die scherbedingte Strukturveränderungen, da es zum einen eine niedrigere Viskosität als Paraffinöl hat und zum anderen die höhere Polarität des IPM nicht gut zu den nichtionischen und damit unpolaren Emulgatoren passt. Lamellare Domänen können somit gut aufgebrochen werden. Große Unterschiede zeigen sich im Fließverhalten der Emulsionen SE44 und SE46. SE46 (Abb. 61, Kreise) ist bei niedrigen Schubspannungen ( $\sigma = 30\text{-}60$  Pa) kontinuierlich scherverdünnend, während SE44 (Abb. 61, Quadrate) bei Schubspannungen zwischen 30 und 100 Pa ein schubspannungsunabhängiges Viskositätsplateau zeigt. Eine Erklärung für unterschiedliches Fließverhalten sind die Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten des Verdickers und dem verwendeten Öl.

Wenn die Seitenkettenlänge des Verdickers besser zum Paraffinöl als zum IPM passt, erklären die schwächeren Wechselwirkungen der Moleküle miteinander die ausgeprägtere Scherverdünnung in der IPM-haltigen Emulsion SE46. Die Fließkurven der reinen wässrigen Phase (AVC / Wasser bzw. TR-1 / Wasser) zeigen die gleiche Kurvenform wie in den Emulsionen (Abb. 62 A). Jedoch liegen die Viskositätswerte der wässrigen Phase um eine

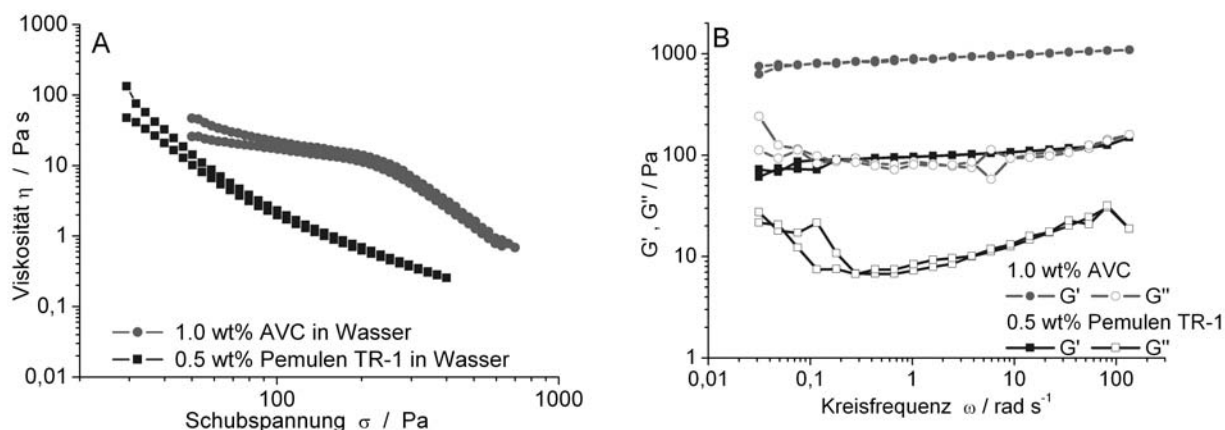


Abb. 62: AVC und TR-1 in Wasser bei pH 6.5; A: Fließkurven von 1.0wt% AVC bzw. 0.5wt% TR-1, B: frequenzabhängige Moduli von 1wt% AVC bzw. 0.5wt% Pemulen TR-1.

Größenordnung niedriger als in den entsprechenden Emulsionen. In den Moduli (Abb. 62 B) können keine Unterschiede zwischen wässriger Phase und den Emulsionen festgestellt werden. Das bedeutet, daß die Verdicker die rheologischen Eigenschaften der Emulsionen bestimmen und das die Öltröpfchen nur geringen Einfluß auf die Scherviskosität und die Elastizität der Emulsionen haben.

### 5.3 Emulsionen mit Pemulen TR-1 und DC 193

Zur Aufklärung der Einflüsse von Verdicker- bzw. Emulgatoranteil auf die rheologischen Eigenschaften und die Struktur von Emulsionen wurden diverse Variationen des Systems TR-1/ DC 193/ Wasser/ Paraffinöl hergestellt, bei denen der Anteil des Verdickers TR-1 im Bereich von 0.1 - 1.0 wt% und der Anteil des Emulgators DC193 im Bereich von 0.5 - 5.0wt% variiert wurden (Tab. 8). In industriellen Untersuchungen werden normalerweise alle Komponenten einer Emulsion vorgelegt und auf Kosten des Wasser-Anteils variiert. Die Erhöhung des Pemulen-Anteils hatte dementsprechen eine Reduzierung des Wasseranteils zur Folge, wobei die übrigen Komponenten in den Formulierungen konstant gehalten wurden. Die Reduzierung des Ölanteils trat auf, weil DC 193 als öllöslicher Emulgator in der Berechnung der Ölphase zugeschlagen wurde.

#### 5.3.1 Viskoelastische Eigenschaften der Emulsionen

Die Schubspannungsabhängigkeit des Speicher- ( $G'$ ) und des Verlustmoduls ( $G''$ ) wird bei 0.1 Hz gemessen um den Einfluß von unterschiedlichen TR-1 und DC 193 Konzentratio-



Bezeichnung	Pemulen TR-1	DC193	Paraffinöl	Wasser	Parabene
Variation des Verdicker-Anteils					
SE47-01-05-17	0.1	0.5	17.0	82.0	0.4
SE47-03-05-17	0.3	0.5	17.0	81.8	0.4
SE47-05-05-17	0.5	0.5	17.0	81.6	0.4
SE47-07-05-17	0.7	0.5	17.0	81.4	0.4
SE47-09-05-17	0.9	0.5	17.0	81.2	0.4
SE47-10-05-17	1.0	0.5	17.0	81.1	0.4
SE47-10-00-17	1.0	0.0	17.0	81.6	0.4
Variation des Emulgatoranteils					
SE47-01-00-17	0.1	0.0	17.0	82.5	0.4
SE47-01-15-16	0.1	1.5	16.0	82.0	0.4
SE47-01-25-15	0.1	2.5	15.0	82.0	0.4
SE47-01-35-14	0.1	3.5	14.0	82.0	0.4
SE47-01-45-13	0.1	4.5	13.0	82.0	0.4
SE47-01-50-12	0.1	5.0	12.0	82.0	0.4

Tabelle 8: Zusammensetzung der Emulsionen mit Pemulen TR-1 und DC 193 in wt%.

nen auf die Fließgrenze der Emulsionen zu bestimmen. Die ansteigende Schubspannung (bis 20 Pa) beeinflusste die Moduli der Emulsionen mit einem TR-1 Gehalt von mehr als 0.1 wt% nicht (Abb. 63 A). Die  $G'$ -Werte sind konstant und der LVE wird nicht überschritten (kein erkennbarer Abfall der  $G'$ -Werte). Dies bedeutet, daß die Fließgrenze für Emulsionen mit TR-1 Konzentrationen größer als 0.1 wt% im Rahmen der Messung nicht erreicht wird. Alle Emulsionen weisen einen gelartigen Charakter auf ( $G' > G''$ ). Der Anstieg der TR-1 Konzentration führt zu einem schrittweisen Anstieg in den  $G'$ -Werten bis zum Maximalwert von  $G'$  bei ca. 600 Pa (bei 1.0 wt% TR-1).

Die Tatsache, daß höhere Konzentrationen von hydrophob modifizierten Verdickern in Wasser, z. B. Cellulose Ether<sup>40,41,43</sup> oder Polyacrylsäuren<sup>26,27</sup> zu erhöhten Moduli und Viskositäten führen, wird allgemein damit erklärt, daß die Agglomeration hydrophober Seitenketten zur Ausbildung eines Netzwerkes führt, das Moduli und Viskosität erhöht. Offensichtlich gilt dieses Model auch in o/w-Emulsionen und die verstärkte Elastizität der Emulsionen wird durch den höheren Verdickeranteil hervorgerufen, während der Einfluß der Öltröpfchen auf die Emulsonseigenschaften nur eine untergeordnete Rolle spielt. Im Gegensatz dazu führt die Erhöhung der DC 193 Konzentration in Emulsionen mit niedrigem TR-1 Anteil (0.1 wt%) nur zu kleinen Veränderungen in den  $G'$ -Werten.

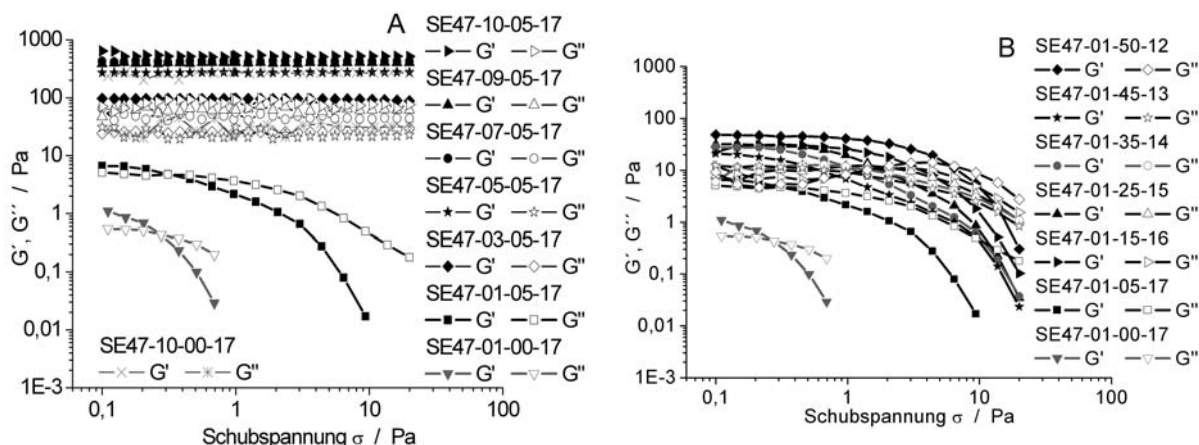


Abb. 63: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz; A: verschiedene TR-1 (0.1-1.0 wt%) und niedrige DC 193 Konzentration (0.5 wt%), B: verschiedene DC 193 (0.0-5.0 wt%) und niedrige TR-1 Konzentration (0.1 wt%)

Die Schubspannungsabhängigkeit des Speichermoduls ist evident, da ein klarer Abfall von  $G'$ , oberhalb einer bestimmten  $\sigma_{max}$  in Emulsionen mit steigender DC 193 Konzentration, erfolgt.  $\sigma_{max}$  wird von Werten  $< 0.1$  Pa in SE47-01-00-17 (kein DC 193) auf 1.0 Pa in SE47-01-50-12 (5.0 wt% DC 193) verschoben, was ein klarer Hinweis auf die verbesserten elastischen Eigenschaften der Emulsionen ist. Savic et al.<sup>119</sup> beschreiben ähnliches Verhalten für Kombinationen von TR-1 und klassischen niedermolekularen Emulgatoren. Die Frequenzabhängigkeit des Speicher- ( $G'$ ) und des Verlustmoduls ( $G''$ ) wird gemessen um den Einfluß unterschiedlicher TR-1 und DC 193 Konzentration auf die Elastizität der Emulsionen beurteilen zu können. Im gesamten Meßbereich sind die Speichermoduli  $G'$  größer als die Verlustmoduli  $G''$ , unabhängig von der verwendeten TR-1 oder DC 193 Konzentration (Abb. 64, 65). Gelartiges Verhalten wird auch für multiple Emulsionen<sup>152</sup> und w/o-Emulsionen<sup>153</sup> beschrieben.

Die Ergebnisse für die Variation des TR-1 Anteils sind in Abb. 64 A und 64 B präsentiert. Die niedrigsten Moduli ergeben sich für SE47-01-00-17 (Abb. 64 A, inverse Dreiecke) mit TR-1 Konzentrationen von 0.1 wt% und ohne Emulgator. Die Frequenzabhängigkeit von  $G'$  und  $G''$  ist nur schwach ausgeprägt, aber ein steter Anstieg der Moduli mit steigender Kreisfrequenz kann beobachtet werden. Die Zugabe von DC 193 während der Herstellung der Emulsionen verringert die Frequenzabhängigkeit der Moduli. In SE47-01-50-12 (5.0 wt% DC 193, Abb. 64 A: Rauten) ist die Frequenzabhängigkeit nicht mehr so ausgeprägt wie in Emulsionen mit niedrigerer DC 193 Konzentration und der Speichermodul ist höher als bei SE47-01-00-17.  $G'$  verläuft bei nahezu konstanten Werten (ca. 50 Pa) während des gesamten Experiments (Abb. 64 A).

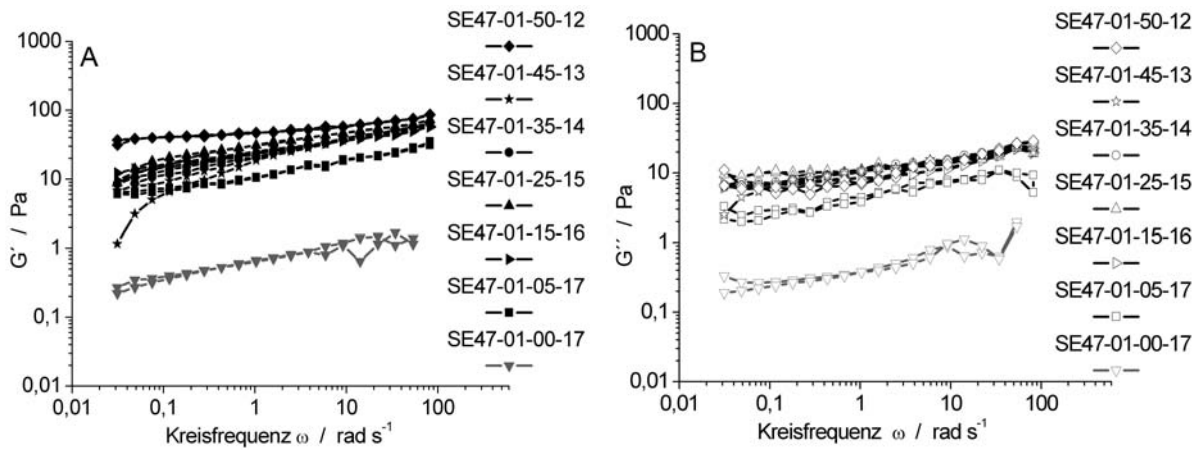


Abb. 64: Frequenzabhängigkeit von A:  $G'$  und B:  $G''$  bei verschiedenen DC 193 Konzentrationen; angelegte Schubspannung für SE47-01-00-17, SE47-01-05-17:  $\sigma_{max} = 0.1$  Pa, für die restlichen Emulsionen:  $\sigma_{max} = 0.5$  Pa.

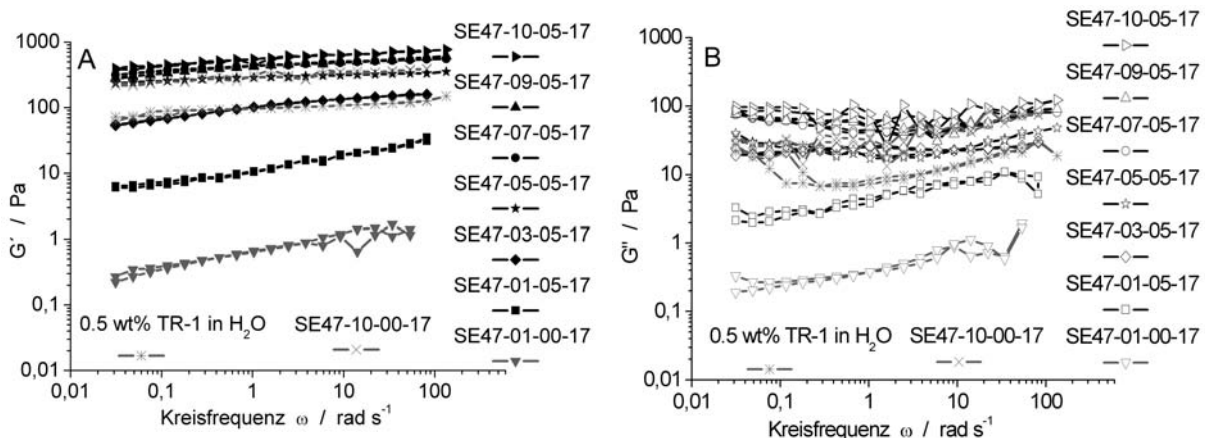


Abb. 65: Frequenzabhängigkeit von A:  $G'$  und B:  $G''$  bei verschiedenen TR-1 Konzentrationen; angelegte Schubspannung für SE47-01-00-17, SE47-01-05-17:  $\sigma_{max} = 0.1$  Pa, für die restlichen Emulsionen:  $\sigma_{max} = 3$  Pa.

Die Erhöhung der TR-1 Konzentration führt generell zu höheren und frequenzunabhängigen Moduli. Außerdem ist die Gegenwart von DC 193 in den Emulsionen nicht zwingend notwendig, um die Frequenzunabhängigkeit der Moduli zu erreichen. Dies wird klar beim Vergleich von  $G'$  in SE47-05-05-07 (Abb. 65 A, Sterne) und SE47-01-00-17 (Abb. 65 A, Kreuze), die nahezu die gleichen Verläufe und Werte zeigen.

Bei TR-1 Konzentrationen von 0.7 wt% (mit 0.5 wt% DC 193 und 17 wt% Öl) wird  $G'$  frequenzunabhängig und verläuft in einem Plateau bei ca. 500 Pa. Dieser „Plateauwert“

wird durch weitere Erhöhung der TR-1 Konzentration nicht mehr signifikant angehoben, was auf das Erreichen der Elastizitäts-Obergrenze hinweist. Ein Vergleich der Moduli von Emulsionen mit und ohne Emulgator bzw. der Vergleich mit der reinen wässrigen TR-1 Lösung bei einer Kreisfrequenz von  $20 \text{ rad s}^{-1}$  erfolgt später, um die Frage zu beantworten, ob die Öltröpfchen die Elastizität der Emulsion beeinflussen oder nicht.

### 5.3.2 Viskosität

Die präsentierten Fließkurven verdeutlichen den Einfluß der variierenden DC 193 Konzentration (0.0 - 5.0 wt%) bei einer konstant niedrigen TR-1 Konzentration (0.1 wt%) auf die Scherviskosität von Emulsionen. Alle Emulsionen zeigen reversibel scherverdünnendes Verhalten (Abb. 66), was auf vollständig reversible Strukturänderungen im Rahmen der Messung hindeutet. Wenn die DC 193 Konzentration von 0 auf 1.5 wt% angehoben wird, steigt die Scherviskosität  $\eta$  bei Schubspannungen von 10 Pa um zwei Größenordnungen von  $\eta(\text{SE47-01-00-17}) = 0.03 \text{ Pa s}$  auf  $7 \text{ Pa s}$  ( $\eta(\text{SE47-01-15-16})$ ). Die weitere Erhöhung der DC 193 Konzentration hat nur noch kleinere Steigerungen der Viskosität zu Folge. Ähnliche Ergebnisse wurden von Sanchez et al.<sup>154</sup> für Modellemulsionen aus Polyethylenglycol, Sonnenblumenöl und Wasser publiziert.

Die steigende Emulgator-Konzentration bewirkt die Stabilisierung von mehr und kleineren Öltröpfchen. Die angelegte Scherströmung fördert stärkere Wechselwirkungen zwischen den Tröpfchen während der Scherung und erhöht dadurch die Viskosität. Außerdem trägt die Bildung von Mischmizellen und die Wechselwirkungen zwischen Polyacrylat und anionischen bzw. kationischen niedermolekularen Tensiden<sup>51,58,61</sup> zur Erhöhung der Viskosität um mehrere Größenordnungen bei. Verglichen mit diesen Ergebnissen, ist der durch DC 193 induzierte Anstieg der Moduli (Abb. 64 A, B) oder der Viskosität (Abb. 66) klein und resultiert aus der eher schwachen Wechselwirkung zwischen TR-1 und DC 193.

### 5.3.3 Tropfendurchmesser und Größenverteilung

Alle Emulsionen werden mit dem FPIA-3000 charakterisiert, damit der Einfluß von TR-1 und DC 193 auf die Tröpfchengröße und die Größenverteilung beurteilt werden kann. Im untersuchten Konzentrationsbereich nimmt die Tropfengröße ab, gleichgültig welche Komponentenkonzentration erhöht wird. Die Art der Größenreduzierung ist jedoch vom Einfluß des DC 193 bzw. TR-1 abhängig.

Der größte mittlere Tropfendurchmesser ( $d_{mean}$ ), der aus den emulgierenden Eigenschaften des TR-1 resultiert, beträgt  $11 \mu\text{m}$  in Emulsion SE47-01-00-17 (Tab. 9), die keinen

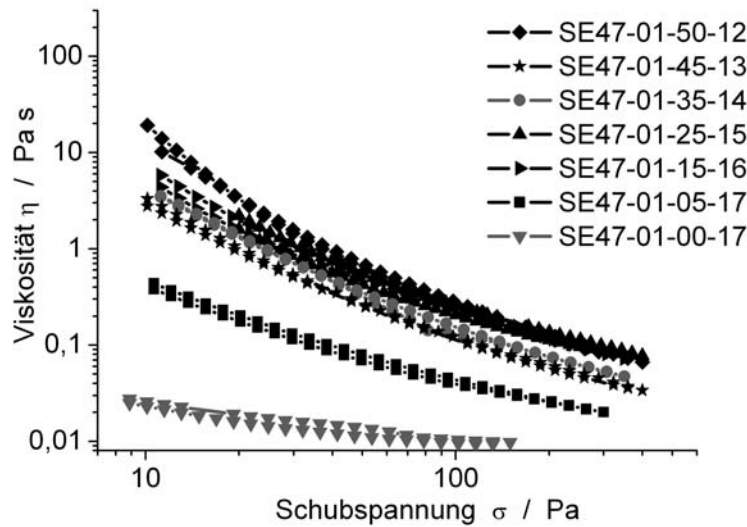


Abb. 66: Fließkurven: Variation der Emulgator-Konzentration.

Emulgator enthält. Die erhöhte TR-1 Konzentration von 1.0 wt% in SE47-10-00-17 führt zu kleinen Tropfen mit  $d_{mean} = 3.3 \mu\text{m}$ , wohingegen die Addition von 0.5 wt% DC 193 in SE47-01-05-17 den Tropfendurchmesser kaum verringert. Die emulgierenden Eigen-

Konzentrationsänderung TR-1						Konzentrationsänderung DC 193					
Bezeichnung	$d_S$	$d_{90}$	$d_{mean}$	$d_{50}$	$d_{10}$	Bezeichnung	$d_S$	$d_{90}$	$d_{mean}$	$d_{50}$	$d_{10}$
SE47-01-05-17	36	31	10	4.3	1.7	SE47-01-00-17	63	30	11	3.8	1.5
SE47-03-05-17	40	7.1	3.6	2.3	1.4	SE47-01-05-17	36	31	10	4.3	1.7
SE47-05-05-17	20	6.2	3.4	2.4	1.4	SE47-01-15-16	56	11	5.5	2.9	1.5
SE47-07-05-17	16	5.2	3.1	2.1	1.4	SE47-01-25-15	36	11	5.4	3.1	1.6
SE47-09-05-17	13	5.4	3.0	2.2	1.4	SE47-01-35-14	15	7.9	3.9	2.6	1.5
SE47-10-05-17	11	4.9	2.9	2.2	1.4	SE47-01-45-13	22	4.6	2.7	2.0	1.4
SE47-10-00-17	12	5.8	3.3	2.1	1.4	SE47-01-50-12	44	5.8	3.5	2.8	1.6

Tabelle 9: Tropfendurchmesser  $d_S, d_{90}, d_{mittel}, d_{50}$  und  $d_{10}$  (alle in  $\mu\text{m}$ ) der Emulsionen bei Variation der Verdicker- (0.1 - 1.0 wt%) und der Emulgatorkonzentration (0.0 - 5.0 wt%).

schaften von TR-1 sind in diesem kleinen Konzentrationsbereich sehr ausgeprägt und überlagern den Einfluß von DC 193. Durch die Erhöhung der TR-1 Konzentration auf 1.0 wt%, bei gleichbleibender DC 193 Konzentration (0.5 wt%), wird  $d_{mean}$  auf  $2.9 \mu\text{m}$  reduziert (Tab. 9, Abb. 67). Eine ähnliche scharfe Abnahme des Tropfendurchmessers ist nicht zu beobachten wenn die DC 193 Konzentration erhöht wird, obwohl der untersuchte

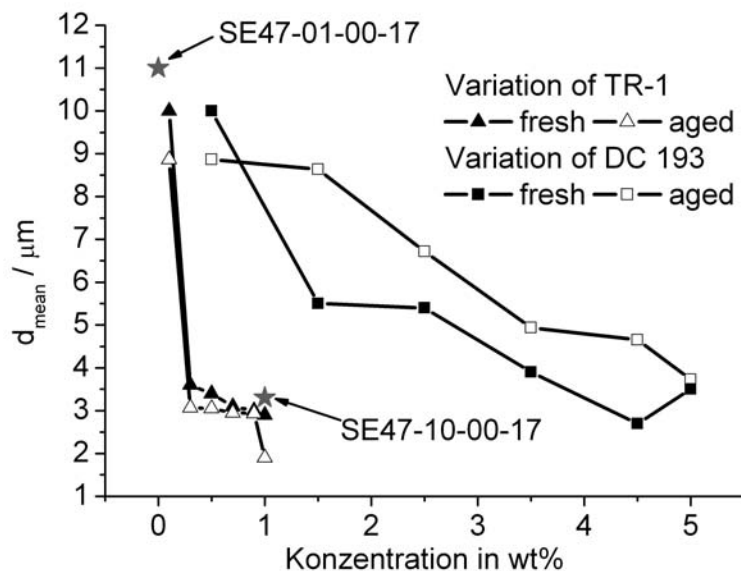


Abb. 67: Durchschnittlicher Tropfendurchmesser  $d_{mean}$  der Emulsionen. Dreiecke: Variation von TR-1 (0.1 - 1.0 wt%), DC 193 = 0.5 wt%, Quadrate: Variation von DC 193 (0.5 - 5.0 wt%), TR-1 = 0.1 wt%. Sterne: SE47-01-00-17 (0.1 wt% TR-1), SE47-10-00-17 (1.0 wt% TR-1) ohne Emulgator, mit 17 wt% Öl.

Konzentrationsbereich viel breiter ist als der für TR-1. In Emulsionen mit variiertem DC 193 Konzentration ist eine deutliche Abnahme der Tropfengröße erst bei Konzentrationen oberhalb von 0.5 wt% DC 193 zu erkennen (Abb. 67, Tab. 9). Bei der höchsten untersuchten DC 193 Konzentration von 5.0 wt% (TR-1: 0.1 wt%) ist der  $d_{mean}$ -Wert ungefähr so groß wie in Emulsionen mit hohem TR-1 Anteil. Durch das Anheben der DC 193 Konzentration ist es möglich die Tropfengröße schrittweise um ca.  $1.2 \mu\text{m}$  zu reduzieren, während die Variation des TR-1 Anteils entweder zu kleinen oder zu großen Tropfen führt.

Die Emulsion SE47-01-00-17 enthält den niedrigsten Verdicker- und Emulgatoranteil (Tab. 8). Diese Emulsion hat einen hohen Grad an Polydispersität (Abb. 68 A) im Bereich von 1 bis  $100 \mu\text{m}$  und zeigt die Tendenz zur bimodalen Größenverteilung. Sie steht exemplarisch für Emulsionen mit TR-1 Anteilen von 0.1 wt% und einem DC 193 Anteil bis zu 0.5 wt%. Die Inhomogenität dieser Emulsion zeigt, daß die Öl/Wasser-Grenzfläche wegen fehlendem Emulgator oder ausreichend TR-1, weit weniger stabilisiert ist, als in allen anderen untersuchten Emulsionen. Emulsionen mit einem DC 193 Gehalt zwischen 1.5 und 2.5 wt% (0.1 wt% TR-1) haben immer noch eine breite, dafür monomodale Tropfengrößenverteilung (Abb. 68 B), die bei DC 193 Konzentrationen von 3.5 wt% in eine Verteilung mit geringerer Polydispersität übergeht (Abb. 68 C). Ein ähnliches Verhalten

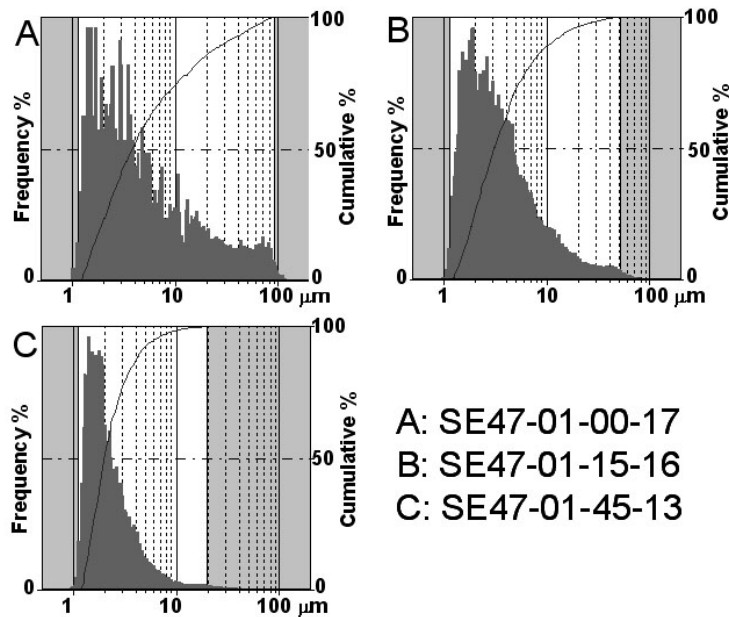


Abb. 68: Tropfengrößevertelung für Emulsionen gemessen mit dem FPIA. A (SE47-01-00-17): typisch für DC 193 Konzentrationen  $< 0.5$  wt%. B (SE47-01-15-16): typisch für Emulsionen mit DC 193 zwischen 1.5 und 2.5 wt%. C (SE47-01-45-13): typisch für Emulsionen mit DC 193  $\geq 3.5$  wt%.

für Modellemulsionen ist von Sanchez et al.<sup>154</sup> beobachtet worden. Mit niedrigem TR-1 (0.1 wt%) und DC 193 Anteil (0.5 wt%) erzielt man Emulsionen, die eine breite bimodale Tropfengrößevertelung aufweisen (Abb. 69 A). Die Erhöhung des TR-1 Anteils auf 0.5 wt% oder mehr hat eine scharfe Reduzierung der Breite der Tropfengrößevertelung zur Folge und der bimodale Charakter der Vertelung verschwindet (Abb. 69 B). Bei Konzentrationen von 0.9 wt% TR-1 werden die Vertelungen sogar noch schmalere (Abb. 69 C), weil die emulgierenden Eigenschaften des TR-1, die durch hydrophobe Seitenketten induziert werden bei hohen Konzentrationen besonders prägnant sind. Durch Variation der TR-1 Konzentration ist es jedoch nur möglich zwischen kleinen und großen Tropfen zu unterscheiden, was an der starken Abnahme der Tropfendurchmesser zwischen 0.1 und 0.3 wt% TR-1 zu erkennen ist. Durch die Erhöhung des DC 193 Anteils von 0.5 wt% (in SE47-01-05-17) auf 5.0 wt% (in SE47-01-50-12) werden die Tropfendurchmesser auf  $d_{90} = 5.8 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 2.8 \mu\text{m}$  und  $d_{10} = 1.6 \mu\text{m}$  (Tab. 9) reduziert. Es werden mehr und kleinere Tropfen durch den höheren Emulgatoranteil stabilisiert.

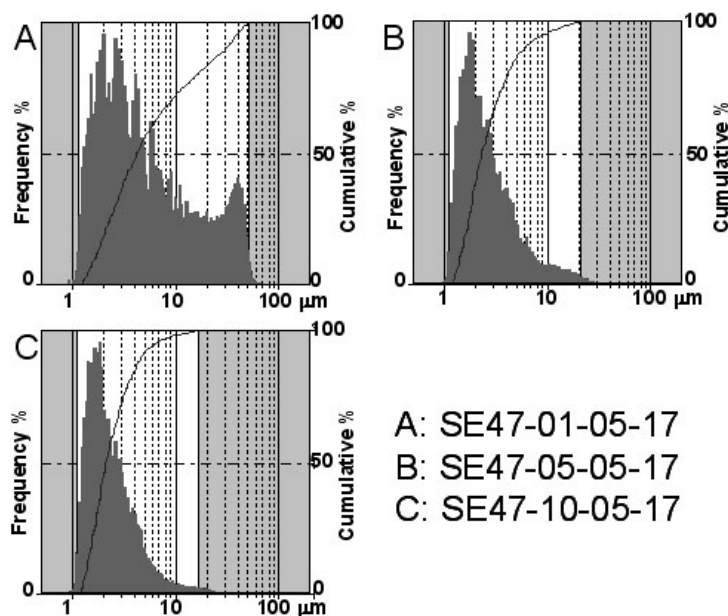


Abb. 69: Tropfengrößevertelung für Emulsionen gemessen mit dem FPIA. A (SE47-01-05-17): typisch für TR-1 Konzentrationen  $< 0.3$  wt%. B (SE47-05-05-17): typisch für Emulsionen mit TR-1 zwischen 0.3 und 0.7 wt%. C (SE47-10-05-17): typisch für Emulsionen mit TR-1  $\geq 0.9$  wt%.

Die berechneten  $d_S$ -Werte der hier untersuchten Emulsionen sind ca. vier bis zehnmal so groß wie  $d_{mean}$  (Tab. 9) und spiegeln damit die breiten monomodalen oder bimodalen Größenverteilungen der Emulsionen wieder (Abb. 68, 69). Ein kleiner Teil von Tropfen, deren Durchmesser 40  $\mu\text{m}$  oder größer sind, führt zur Vergrößerung des  $d_S$ , was den Unterschied zwischen  $d_S$  und  $d_{mean}$  der Emulsionen SE47-01-00-17 bis SE47-01-25-15 erklärt. Die Polydispersität der Emulsionen SE47-01-35-13 bis SE47-01-50-12 (Abb. 68 C) ist geringer und resultiert in weniger ausgeprägten Unterschieden für  $d_S$  und  $d_{mean}$ .

Um eine maximale Homogenität des untersuchten Systems zu erzielen, ist eine hohe Emulgatorkonzentration notwendig. Die Bildung einer stabilen Emulsion mit relativ kleinen Tropfen kann jedoch bereits in Emulsionen mit hohem TR-1 Anteil beobachtet werden (Tab. 8) und die erreichten Tropfengrößenverteilungen liegen in einer Größenordnung, die ebenfalls von Jager-Lézer et al.<sup>153</sup> gefunden wurde.

Die Tropfendurchmesser gealterter Emulsionen sind, nach 12 Monaten Lagerzeit bei RT (Variation von TR-1), kleiner als  $d_{mean}$ -Werte frischer Emulsionen (Abb. 67). Für SE47-01-05-17 und SE47-10-05-17 beträgt der Unterschied der Durchmesser ca. 1  $\mu\text{m}$ , wohingegen bei TR-1 Konzentrationen von 0.3 und 0.9 wt%  $d_{mean}$  von alten Emulsionen nur



0.5  $\mu\text{m}$  kleiner ist, als der von frischen Emulsionen. Die Tropfengrößeverteilung in den gealterten Emulsionen ist schmaler als in den frischen Proben und ähnelt denen aus Abb. 68 C. Die Größenverteilungen zeigen einen größeren Anteil an kleinen Tropfen wodurch ein kleinerer  $d_{mean}$  resultiert (Abb. 132, 133).

Für Emulsionen mit niedriger TR-1 (0.1 wt%) und DC 193 Konzentration bis zu 5.0 wt% ist der  $d_{mean}$  der gealterten Emulsionen größer als in den frischen Emulsionen. Dies passt zu Ergebnissen von Bremecker et al.<sup>116</sup> und Suitthimeathegorn et al.<sup>112</sup>. Die Tropfengrößeverteilungen der gealterten Emulsionen SE47-01-05-17 bis SE47-01-50-12 zeigen eine Polydispersität, die der von frischen Emulsionen ähnelt, sie sind jedoch bimodal (vgl. Abb. 68 A) und zeigen deutlich den anteilmäßigen Anstieg der großen Tropfen mit Durchmessern von ca. 30-40  $\mu\text{m}$ . Die größeren Durchmesser sind ein Anzeichen für Tropfenkoaleszenz, die während der Lagerzeit stattfand. Für w/o-Emulsionen wurden von Masalova et al.<sup>155</sup> ähnliche Ergebnisse publiziert.

### 5.3.4 Vergleich von Moduli und Tropfengröße

Um die Frage zu beantworten, ob die Gegenwart von Öltröpfchen die Elastizität der Emulsionen beeinflusst oder nicht, muß das Verhalten von  $G'$  und  $d_{mean}$  mit steigender TR-1 oder DC 193 Konzentration verglichen werden. Für hochkonzentrierte w/o-Emulsionen führten Malkin et al.<sup>156</sup> ebenfalls rheologische Untersuchungen durch, deren Eigenschaften sich in Abhängigkeit von der Tröpfchengröße jedoch nicht merklich änderten. Im untersuchten Konzentrationsbereich ist es möglich stabile Emulsionen herzustellen, mit mittleren Durchmesser  $d_{mean}$  von 2.7 - 11  $\mu\text{m}$  (Abb. 67) Die benötigte Menge an Emulgator ist jedoch wesentlich höher als die notwendige Menge an Verdicker.

Der Vergleich der Moduli bei  $\omega = 20 \text{ rad s}^{-1}$  verdeutlicht, daß die Veränderungen in der Größenordnung der Elastizität leicht durch die Variation der TR-1 Konzentration erreicht werden kann, während der Einfluß von DC 193 ziemlich gering ist (Abb. 70). DC 193 hat den geringeren Einfluß sowohl auf die rheologischen Eigenschaften als auch auf die Tropfendurchmesser der Emulsionen.

Die Emulsion SE47-01-00-17 enthält am wenigsten Verdicker (0.1 wt%) und keinen Emulgator. Für diese Emulsion wurden die niedrigsten Moduli und die größten Tropfendurchmesser ermittelt. Die Zugabe von 0.5 wt% DC 193 erhöht die Moduli um Faktor 10 aber der Tropfendurchmesser sinkt nur um 1  $\mu\text{m}$ . Die Untersuchung einer Lösung von 0.5 wt% TR-1 in Wasser (entspricht ca. 0.4 wt% TR-1 in einer Emulsion) hat ungefähr die gleichen Moduli wie die Emulsion SE47-03-05-17 (Abb. 65 A, 70) mit 0.3 wt% TR-1. Eine stabile Emulsion ohne Emulgator aber mit 1.0 wt% TR-1 (SE47-10-00-17) hat sogar höhere

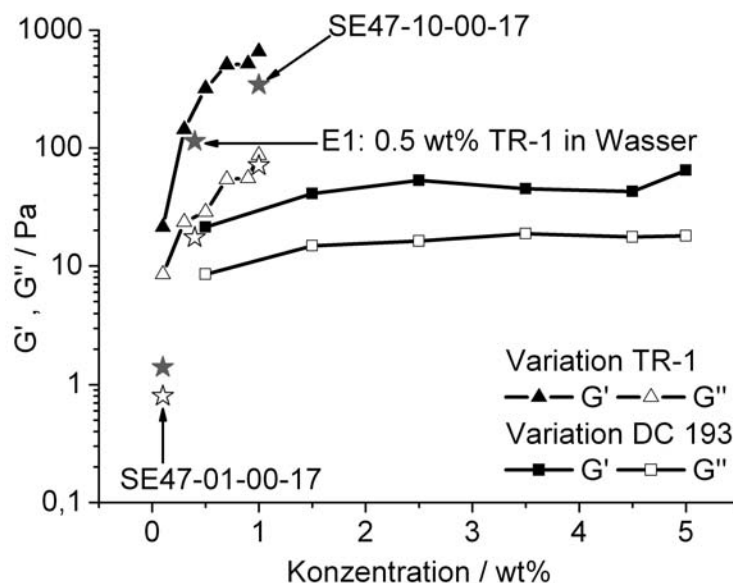


Abb. 70: Moduli  $G'$  (geschlossene Symbole) und  $G''$  (offene Symbole) bei  $\omega = 20 \text{ rad s}^{-1}$ . Dreiecke: Einfluß von TR-1 (0.1 - 1.0 wt%), DC 193 = 0.5 wt% (x-Achse: TR-1 Konzentration). Quadrate: Einfluß von DC 193 (0.0 - 5.0 wt%), TR-1 = 0.1 wt% (x-Achse: DC 193 Konzentration). Sterne: SE47-01-00-17 (0.1 wt% TR-1), SE47-10-00-17 (1.0 wt% TR-1) kein Emulgator, 17 wt% Öl; E1: 0.5 wt% TR-1 in Wasser - kein Öl, kein Emulgator.

$G'$ -Werte und fast die gleichen viskoelastischen Eigenschaften und Tropfendurchmesser wie SE47-05-05-17 (0.5 wt% TR-1). Diese Beispiele zeigen, daß TR-1, wenn es in Wasser gelöst ist, ein physikalisches Netzwerk aufbaut, das die rheologischen Eigenschaften der Emulsionen dominiert.

Bei niedrigen TR-1 Konzentrationen reduziert die Zugabe von DC 193 den Tropfendurchmesser um Faktor drei. Im Gegensatz dazu werden die Moduli von 20 auf 65 Pa um Faktor drei erhöht. Daß Öltröpfchen einen Einfluß auf die Moduli haben können, zeigen Mason et al.<sup>157</sup> allerdings an komprimierten monodispersen Emulsionen. Sie beobachten das Ansteigen der Moduli in Abhängigkeit des Tröpfchen-Volumenbruchs.

Simulationen an komprimierten Emulsionen von Lacasse et al.<sup>158</sup> bringen dieses Verhalten mit der höheren Koordinationszahl von Öltröpfchen in Emulsionen in Einklang. Bei höherer Koordinationszahl können auf die Emulsionen einwirkende Kräfte besser in Form von Energie gespeichert werden. Ähnliches Verhalten kann in den hier untersuchten Emulsionen erwartet werden, wobei dieser Zusammenhang nur bei geringer TR-1 Konzentration zu beobachten ist. Bei TR-1 Konzentrationen oberhalb von 0.1 wt% werden die Moduli um

Faktor 40 erhöht, aber der Tropfendurchmesser wird nur um  $0.7 \mu\text{m}$  reduziert. Dies zeigt, daß Öltropfen die Elastizität von Emulsionen nicht beeinflussen wenn die TR-1 Konzentration größer als  $0.1 \text{ wt}\%$  ist. In diesem Fall überdecken die verdickenden Eigenschaften von TR-1 den Einfluß der Öltropfen auf die Elastizität der Emulsionen.

### 5.3.5 Korrelationsparameter

Um den Einfluß der verschiedenen Emulsionskomponenten auf die rheologischen Eigenschaften und die Tropfengröße zu ermitteln, wird eine statistische Analyse der Form

$$f(A, B, C, D) = A \cdot c_A + B \cdot c_B + C \cdot c_C + D \cdot c_D + [AB] \cdot c_A \cdot c_B + [AC] \cdot c_A \cdot c_C + \dots \quad (22)$$

mit A, B, C, D: Korrelationsparametern (Einfluß einzelner Komponenten), [AB], [AC]: Kreuz-Korrelationsparameter von zwei Komponenten und  $c_A, c_B$  etc. : Komponentenkonzentration in  $\text{wt}\%$  wird an rheologische Parameter und Tropfendurchmesser ( $d_{mean}$ ) der Emulsionen angepasst. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 zusammengefasst.

Korrelationsparameter	Komponente	$G'$	$d_{mean}$
A	Öl	-33	-1.9
B	TR-1	-13175	+1388
C	DC 193	+1125	+22
D	Aq. Phase <sup>a</sup>	-1.7	0.0
AB	Öl/TR-1	+158	-14
AC	Öl/DC 193	-12	-0.2
AD	Öl/Aq. Phase	+0.5	0.0
BC	TR-1/DC 193	-18	-12
BD	TR-1/Aq. Phase	+137	-14
CD	DC 193/Aq. Phase	-12	-0.3

Tabelle 10: Korrelationsparameter abgeleitet von Gl. 22; <sup>a</sup>: Aq. Phase - wässrige Phase aus Wasser und Konservierungsmitteln.

Je größer der Betrag der Parameter  $G'$  und  $d_{mean}$  sind, desto größer ist der Einfluß einzelner Komponenten oder der Komponenten-Kombination auf die Eigenschaften der Emulsionen. Der Einfluß von TR-1 auf die rheologischen Eigenschaften der Emulsionen ist ca. zehnmal größer als der Einfluß von DC 193 (Vergleich von B und C für  $G'$  in Tab. 10). Die Statistik korrespondiert mit den experimentellen Daten, da eine steigende TR-1 Konzentration den dominanten Einfluß auf die Moduli der Emulsionen nimmt (Abb. 70).

Der Einfluß von TR-1 auf die Tropfendurchmesser ist, laut statistischem Ergebnis, sogar noch deutlicher und ca. 60 mal so groß wie der Einfluß von DC 193 (Vergleich von B und C für  $d_{mean}$ , Tab. 10). Dies spiegelt die abrupte Abnahme des  $d_{mean}$  in Abb. 69 wieder, die im Fall der TR-1-Variation wesentlich ausgeprägter ist als bei Variation von DC 193. Die statistischen Resultate bestätigen den starken Einfluß von TR-1 auf die rheologischen Eigenschaften und Tropfengrößen der Emulsionen im Bereich kleiner Konzentrationen (Abb. 67, 69). Die Unterschiede im Einfluß von DC 193 und TR-1 auf die Homogenität der Emulsionen wird jedoch nicht exakt wiedergegeben, weil die Daten für  $d_{90}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{10}$  in die Berechnung nicht einbezogen wurden.

## 5.4 Einfluß des Wassergehaltes

Es werden Emulsionen vom Typ SE-E, SE44 und SE47 untersucht, denen während der Herstellung wenig Wasser zugesetzt wurde. Durch Rheologie und Rheo-Mikroskopie ist es einerseits möglich den Vergleich zwischen „normalen“ Emulsionen und solchen mit wenig Wasser zu ziehen. Andererseits können Unterschiede, hervorgerufen durch unterschiedliche Stabilisierungsmechanismen, sichtbar gemacht werden. Die Bezeichnung der Proben nennt immer die verwendete Originalemulsion. Die Zahl gibt an wieviel Prozent Wasser in der Emulsion noch enthalten ist. Betrachtete man die Zusammensetzungen der einzelnen Emulsionen (Tab. 11), wird deutlich, daß bei den meisten Formulierungen mehr Wasser als Öl enthalten ist.

Außer den mit Klammern gekennzeichneten Emulsionen sind alle Emulsionen stabile o/w-Systeme. Die Emulsion SE-E23 (Abb. 75 F) bildet eine w/o-Emulsion (bestätigt durch Leitfähigkeitsmessungen der Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf, deren Phasen sich nach ca. drei Tagen trennen. Bei Emulsionen vom Typ SE44 (stabilisiert mit AVC) muß das Öl zu Wasser Verhältnis mindestens bei 1:2 liegen, um eine stabile o/w-Emulsion zu gewährleisten. Bei den Emulsionen SE44-56, -46, -30 und SE47-31 setzt sich Öl ab, da ein Großteil des vorhandenen Wassers über das Polymer gebunden wird und Öl nicht mehr dispergiert werden kann. Da alle Emulsionen mit reduziertem Wasseranteil eine sehr hohe Viskosität aufweisen, werden keine Fließkurven gezeigt, da u. A. Schlupfeffekte beim Messen auftreten und das stationäre Fließen nicht erreicht wird.

Die schubspannungsabhängig gemessenen Moduli der Amplitudentests aller Emulsionen lassen die Zunahme der Elastizität mit abnehmendem Wassergehalt erkennen. Erstens steigen die Werte der Moduli, die für alle Emulsionen zwischen 100 und 1000 Pa liegen, an und zweitens wird die Fließgrenze der Emulsionen zu höheren Schubspannungen verschoben.

Bezeichnung	B3 <sup>a</sup>	Lanette O	AVC <sup>b</sup>	TR-1 <sup>c</sup>	DC193	Öl <sup>d</sup>	Wasser	Parabene
SE-E-75	4.0	6.0	./.	./.	./.	15.0	74.6	0.4
SE-E-60	6.4	9.6	./.	./.	./.	23.9	59.5	0.6
SE-E-54	7.2	10.9	./.	./.	./.	27.2	54.0	0.7
SE-E-47	8.4	12.6	./.	./.	./.	31.4	46.9	0.7
SE-E-37	9.9	14.9	./.	./.	./.	37.2	37.0	1.0
(SE-E-23)	12.2	18.2	./.	./.	./.	45.6	22.8	1.2
SE44-81	./.	./.	1.0	./.	2.5	15.0	81.1	0.4
SE44-68	./.	./.	1.7	./.	4.2	25.2	68.2	0.7
SE44-63	./.	./.	1.9	./.	4.9	29.2	63.2	0.8
(SE44-56)	./.	./.	2.3	./.	5.8	34.7	56.3	0.9
(SE44-46)	./.	./.	2.8	./.	7.1	42.7	46.2	1.2
(SE44-30)	./.	./.	3.7	./.	9.3	55.6	30.0	1.5
SE47-82	./.	./.	./.	0.5	2.5	15.0	81.6	0.4
SE47-69	./.	./.	./.	0.8	4.2	25.3	68.9	0.8
SE47-64	./.	./.	./.	1.0	4.9	29.4	63.9	0.8
SE47-57	./.	./.	./.	1.2	5.8	35.0	57.1	0.9
SE47-47	./.	./.	./.	1.4	7.2	43.2	47.0	1.2
(SE47-31)	./.	./.	./.	1.9	9.4	56.4	30.8	1.5

Tabelle 11: Emulsionen mit „wenig“ Wasser: Zusammensetzung in wt%. Emulsionen in Klammern zeigen Phasenseparation. <sup>a</sup>: Eumulgin B3, <sup>b</sup>: Aristoflex AVC, <sup>c</sup>: Pemulen TR-1, <sup>d</sup>: Paraffinöl

Die Abnahme der Moduli erfolgt für SE-E60 (Rauten, Abb. 71 A) bereits bei ca.  $\sigma = 1$  Pa, für SE-E47 erst bei ca. 10 Pa liegt und für SE-E37 wird die Fließgrenze im Rahmen des Experiments nicht mehr erreicht, da die Moduli im Meßbereich in einem Plateau verlaufen. Die Fließgrenze ist, im Rahmen des Experiments, für die polymerstabilisierten Emulsionen (Typ SE44 und SE47) schwieriger zu erreichen als in den klassischen Systemen. Die  $G'$  verlaufen annähernd in einem Plateau. Lediglich für die Originalemulsion SE44-81 beginnt die Abnahme von  $G'$  bei ca. 10 Pa. Durch die Verringerung des Wasseranteils in den AVC-haltigen Emulsionen wird die Fließgrenze auf ca. 20 Pa angehoben (Abb. 71 B, Quadrate). Emulsionen, die durch Pemulen TR-1 stabilisiert werden, zeigen im Rahmen des Experiments ebenfalls eine wenig ausgeprägte Fließgrenze, die bei ca. 20 Pa liegt (für SE47-81 ist  $\sigma = 10$  Pa).

Die Emulsionen SE47-47 (Abb. 71 C, Quadrate) und SE47-57 (Abb. 71 C, Dreiecke) verhalten sich schubspannungsunabhängig, mit Plateauwerten um ca. 800 Pa (Abb. 71 C).

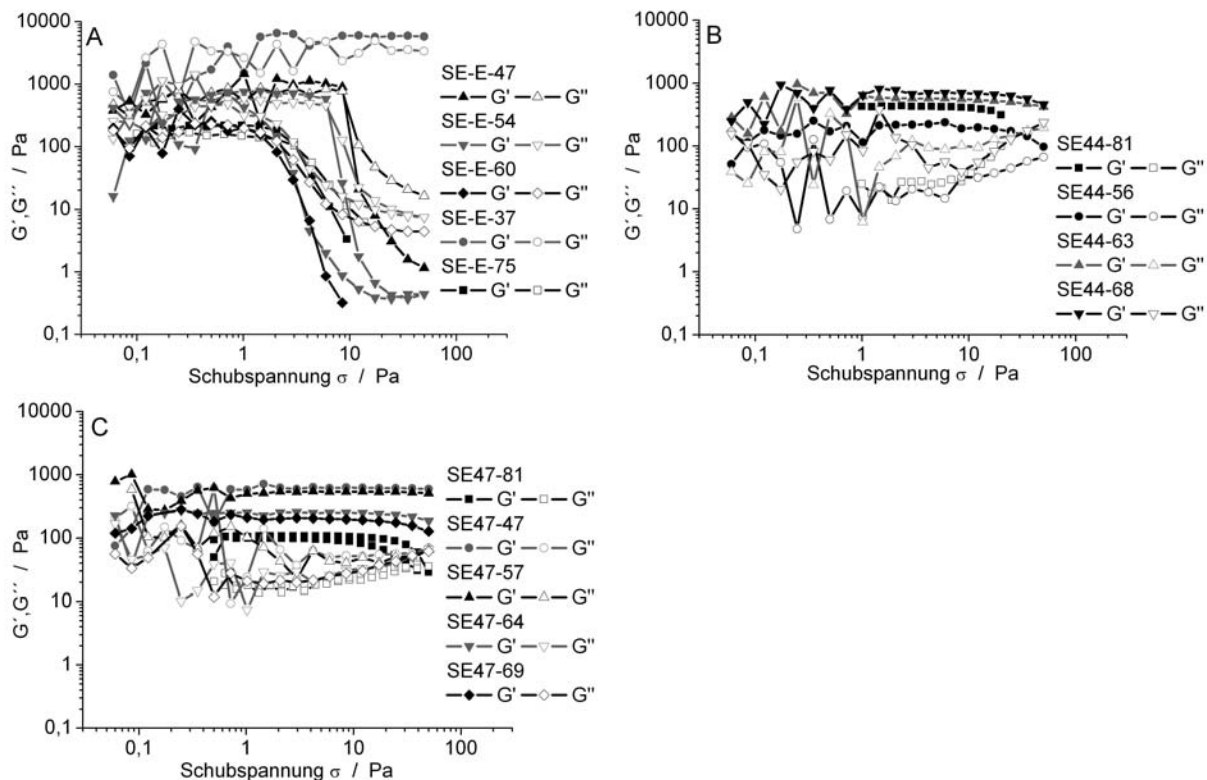


Abb. 71: Schubspannungsabhängige Moduli der Emulsionen mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$ . A: Klassische Emulsion Typ SE-E, B: AVC-stabilisierte Emulsionen Typ SE-44, C: Pemulen TR-1-stabilisierte Emulsionen Typ SE-47.

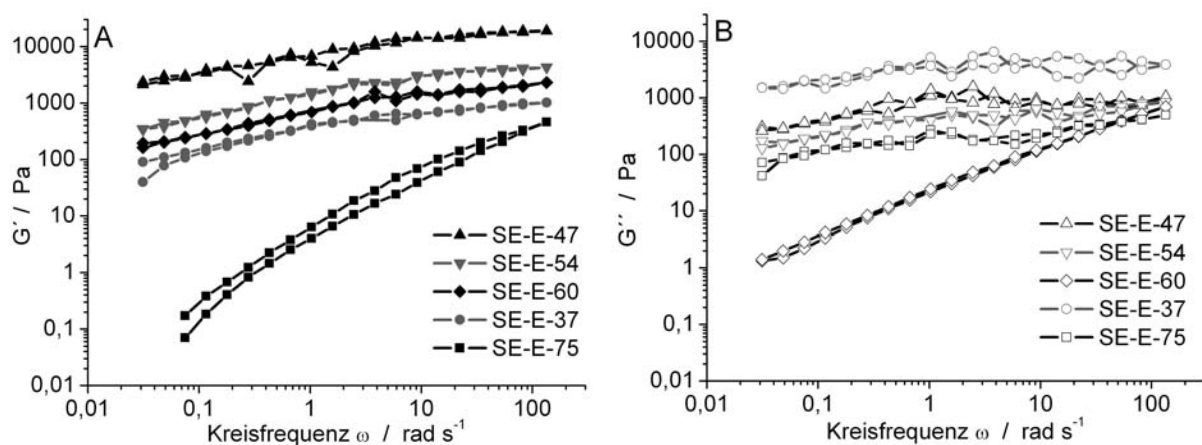


Abb. 72: Frequenzabhängigkeit der Moduli der klassischen Emulsionen Typ SE-E ( $\sigma = 3 \text{ Pa}$ ) mit wenig Wasser; A: Speichermodul  $G'$ , B: Verlustmodul  $G''$ .

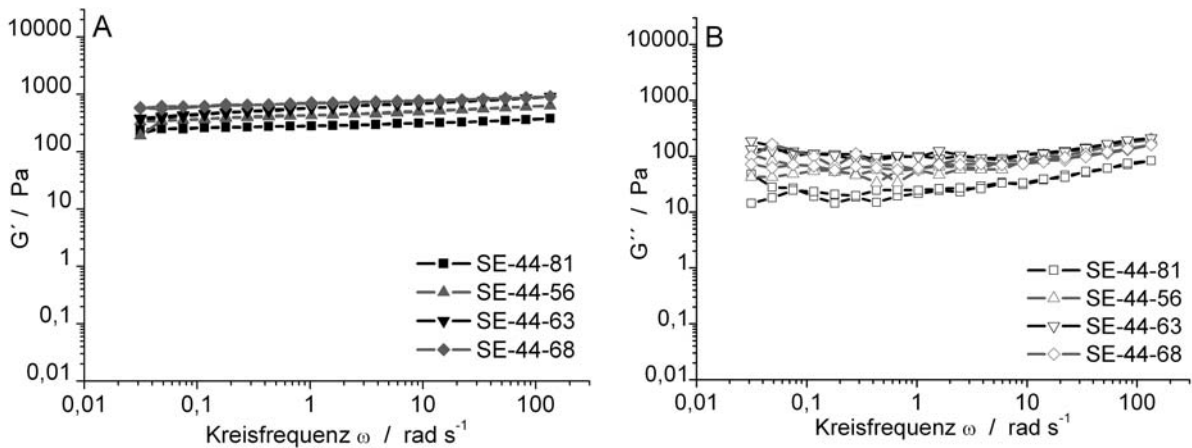


Abb. 73: Frequenzabhängigkeit der AVC-stabilisierten Emulsionen Typ SE-44 ( $\sigma = 10$  Pa) mit wenig Wasser; A: Speichermodul  $G'$ , B: Verlustmodul  $G''$ .

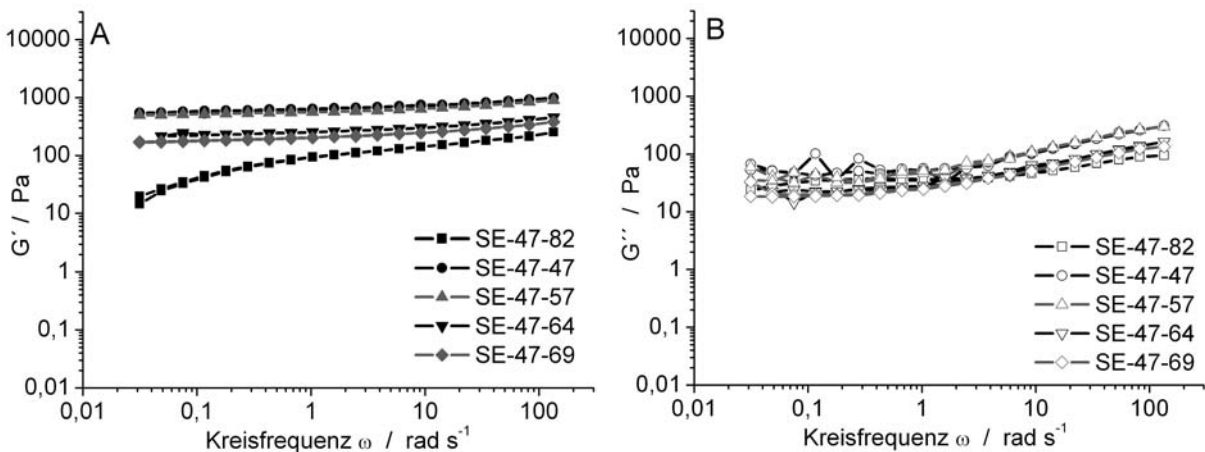


Abb. 74: Frequenzabhängigkeit der TR-1-stabilisierten Emulsionen Typ SE-47 ( $\sigma = 10$  Pa) mit wenig Wasser; A: Speichermodul  $G'$ , B: Verlustmodul  $G''$ .

Die  $G'$  aller Emulsionen sind größer als die  $G''$  (Abb. 72). Das bedeutet alle Emulsionen haben einen ausgeprägten Gelcharakter ( $G' > G''$ ). Für die klassischen Emulsionen steigen die  $G'$  und  $G''$  während der Messung an und nähern sich einem Plateauwert (Abb. 72 A, B) im Bereich hoher Kreisfrequenzen.

Polymerhaltige Emulsionen zeigen frequenzunabhängige  $G'$ . Weniger Wasser führt bei AVC-haltigen Emulsionen zunächst zum Anstieg des Plateauwertes auf ca. 800 Pa in SE44-68 (Abb. 73 A, inverse Dreiecke), danach sinken die Moduli wieder ab, z.B. verläuft  $G'$  für SE44-56 (Abb. 73 A, Kreise) nur noch bei ca. 400 Pa. Die durch AVC ausgebildete Gelstruktur der Emulsion wird bei weniger Wasser schwächer, schließlich erfolgt Phasentrennung in SE44-46, SE44-30 und nach einigen Wochen in SE44-56 (Abb. 75).

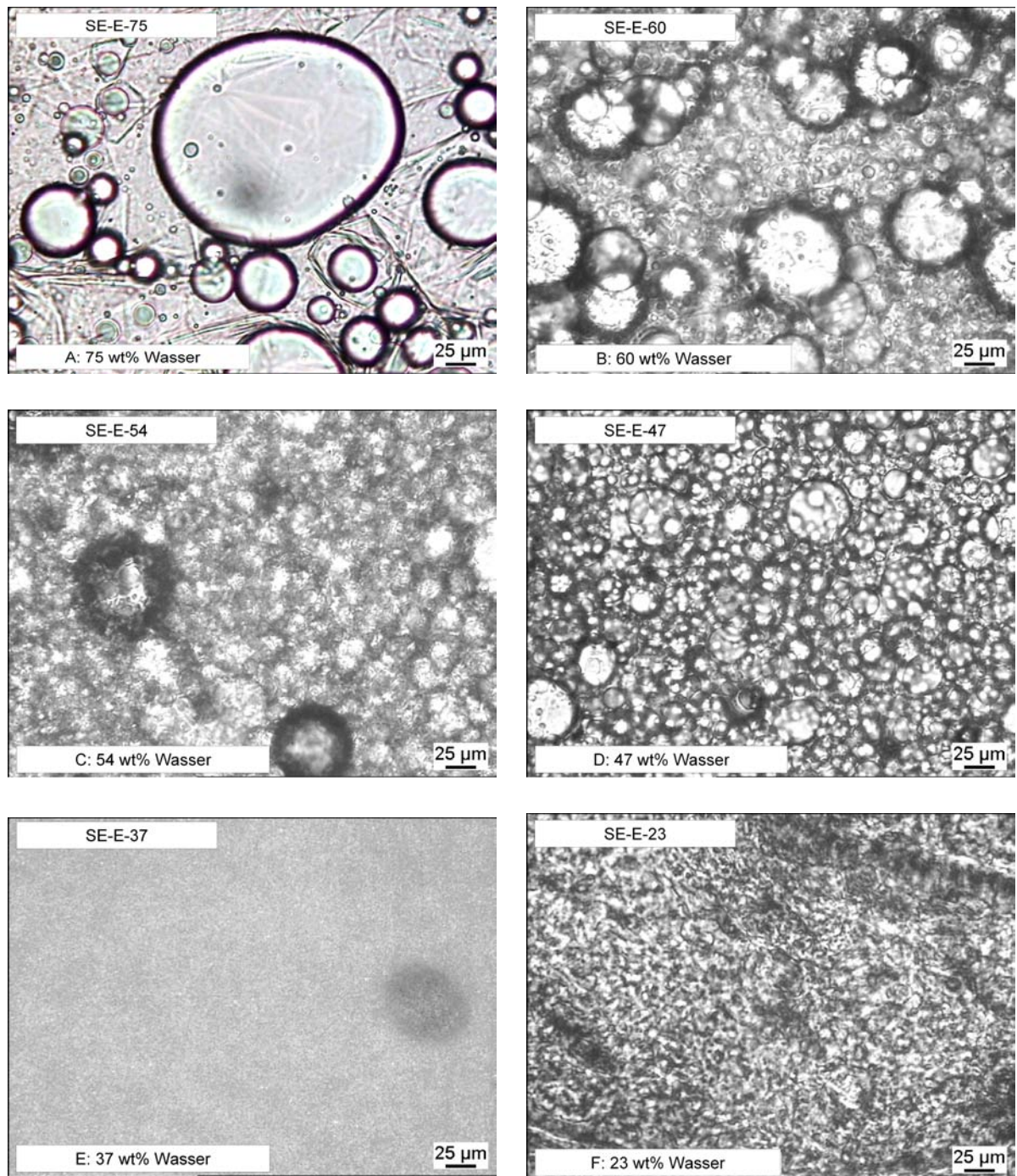


Abb. 75: Mikroskopieaufnahmen der Emulsionen mit reduziertem Wasseranteil vom Typ SE-E. A: höchster Wasseranteil, F: niedrigster Wassergehalt. Aufnahmeparameter:  $0s^{-1}$ , 50x,  $10\mu m$  Spalt.



Die  $G'$  der TR-1-stabilisierten Emulsionen verlaufen unabhängig vom Wassergehalt in einem Plateau. Die Ausnahme bildet SE47-82 (Abb. 74 A, Quadrate) deren  $G'$  im Bereich bis ( $<2 \text{ rad s}^{-1}$ ) ansteigt und dann in ein Plateau bei ca. 100 Pa läuft.

Die Pemulen TR-1-haltigen Emulsionen reagieren auf weniger Wasser in der Formulierung mit Erhöhung der Moduli.  $G'$  verläuft für SE47-69 (Abb. 74 A, Rauten) in einem Plateau bei ca. 200 Pa und für SE47-57 bei ca. 700 Pa, da das in den Emulsionen vorhandene Wasser durch Pemulen TR-1 gebunden und dadurch die Gelstruktur der Emulsionen verstärkt wurde.

Die Tröpfchengröße der klassischen Emulsionen nimmt mit geringerem Wasseranteil ab, die Anzahl der Tröpfchen nimmt zu, d. h. die Tröpfchenstabilisierung ist ausgeprägter wenn weniger Wasser in den klassischen Emulsionen vorliegt. Die lamellaren Strukturen der von SE-E75 sind in analogen Emulsionen mit weniger Wasser jedoch nicht zu erkennen (Abb. 75 A-F). In mikroskopischen Untersuchungen beobachtete man im Vergleich zu der Originalemulsionen von SE44 bei AVC-haltigen Emulsionen eine Verringerung der Tröpfchengröße. Bei Emulsionen des Typs SE47 bleibt die feine Struktur, die auch bei hohem Wasseranteil zu erkennen ist, über weite Bereiche erhalten (Anhang Abb. 135).

## 5.5 Einfluß von Glycerin

Einigen Emulsionen auf Basis von SE47-82 wurde während der Herstellung Glycerin zugesetzt (Tab. 12). Dadurch werden Emulsionen bestimmter Klebrigkeit erzeugt, die als Referenz für sensorische Tests dienen sollten, da Glycerin das Klebrigkeitsgefühl einer Emulsion auf der Haut negativ beeinflusst.

Gleichzeitig soll geklärt werden, ob ein Zusammenhang zwischen den rheologischen Eigenschaften und der Sensorik von Emulsionen besteht.

Bezeichnung	SE47-82	SE47-2	SE47-4	SE47-6	SE47-8	SE47-10
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Pemulen TR-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DC 193	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Paraffinöl	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Glycerin(86%ig)	./.	2	4	6	8	10
Parabene	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Wasser	81.6	79.6	77.6	75.6	73.6	71.6

Tabelle 12: Zusammensetzung glycerinhaltiger Emulsionen auf Basis von SE47.

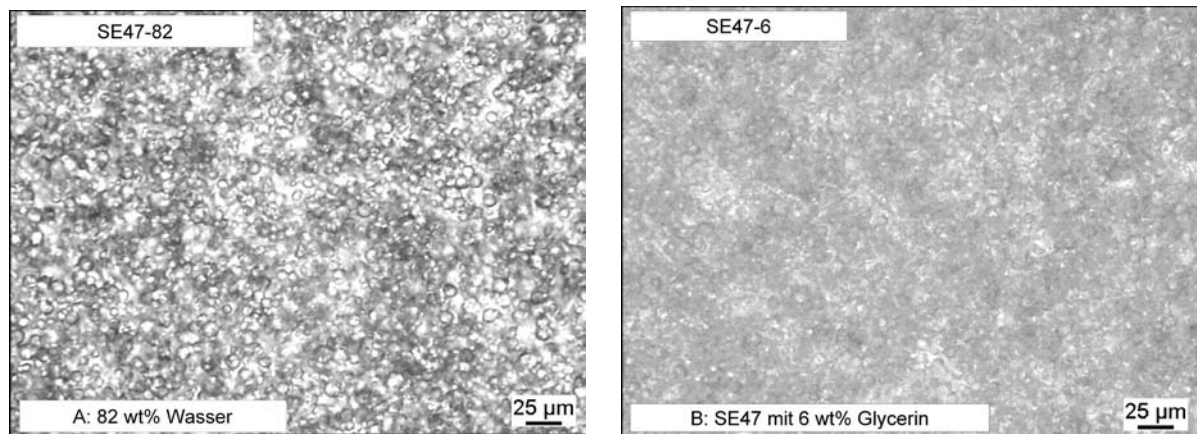


Abb. 76: Mikroskopieaufnahmen der Emulsion SE47-82 (A: ohne Glycerin) und SE47-6 (B: mit 6 wt% Glycerin).

Im AS der glycerinhaltigen Proben (Abb. 77 A) zeigen sich weder Unterschiede zwischen den einzelnen Emulsionen bei Erhöhung des Glycerinanteils noch Unterschiede zur Originalemulsion SE47-82. Die Speichermoduli sind größer als die Verlustmoduli. Dies deutet auf den gelartigen Charakter der Emulsionen hin, der durch Zusatz von Glycerin nicht beeinflusst wird. Unterhalb einer Schubspannung von  $\sigma_{max} = 10$  Pa verläuft  $G'$  in einem Plateau mit Werten um 100 Pa. Oberhalb von 10 Pa erfolgt eine deutliche Abnahme der  $G'$ -Werte, d. h. die Fließgrenze der Emulsionen liegt unabhängig vom Glycerinanteil bei  $\sigma_{max} = 10$  Pa. Die Frequenztests (Abb. 77 B, C) zeigen für alle Emulsionen dieser Gruppe im gesamten Messbereich einen größeren Speicher- als Verlustmodul. Unterschiede zwischen der Originalemulsion SE47-82 und den glycerinhaltigen Emulsionen treten nur im Bereich kleiner Kreisfrequenzen auf. Zu hohen Kreisfrequenzen erfolgt ein leichter Anstieg der  $G'$ -Werte der glycerinhaltigen Proben bis auf ca. 100 Pa. Scherung zwischen zwei Frequenztests zeigt keinen Einfluss auf die Moduli der Emulsionen unabhängig vom Glycerinanteil. Alle glycerinhaltigen Emulsionen zeigen scherverdünnendes Verhalten und eine etwas niedrigere Scherviskosität als die Originalemulsion SE47-82 (Abb. 77 D). Bei niedrigen Schubspannungen (20 Pa) deutet sich bei den Emulsionen ein Viskositätsplateau an. Differenzen zwischen den Auf- und Abmessungen in diesem Experiment sind nicht zu erkennen. Die große Ähnlichkeit der Emulsionen untereinander wird durch die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen bestätigt, da keine Abweichungen in der Tröpfchengröße (ca.  $5 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit vom Glyceringehalt erkennbar sind (Abb. 76 A, B). Durch die verwendeten rheologischen und mikroskopischen Methoden konnte keine Unterscheidung getroffen werden, die Rückschlüsse auf die Klebrigkeit von Emulsionen zugelassen hätte. Ein direkter Zusammenhang zwischen Rheometrie / Mikroskopie und Sensorik konnte nicht aufgestellt werden.

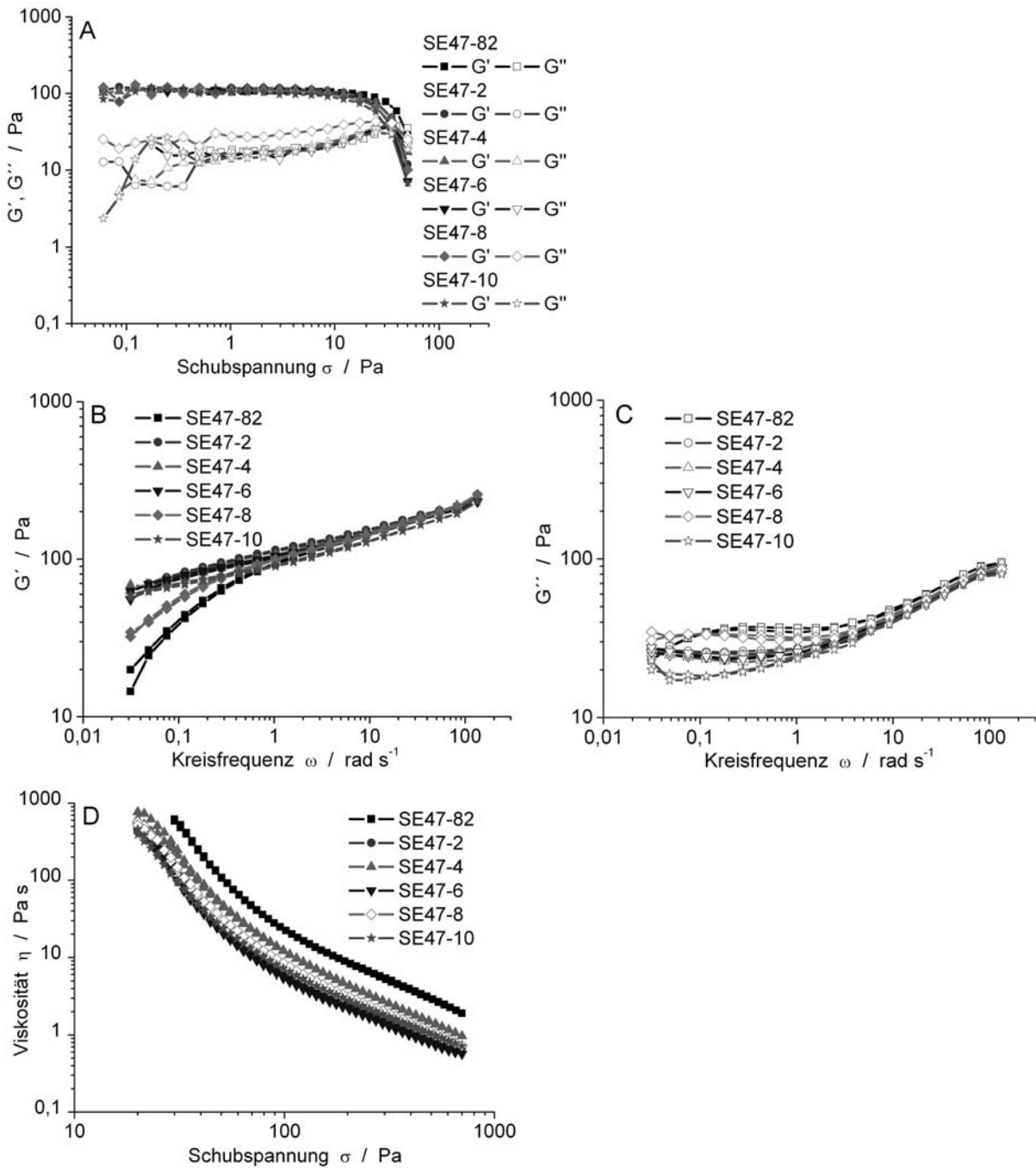


Abb. 77: Rheologie der glycerinhaltigen Proben im Vergleich zur Emulsion ohne Glycerin (SE47-82). A: Bestimmung der Fließgrenze, B-C: Bestimmung von Speicher- und Verlustmodul ( $\sigma = 10 \text{ Pa}$ ), D: Fließkurven.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten komplexen Flüssigkeiten umfassen Polymer-Tensid-Mischungen (PTMs) und o/w-Emulsionen, deren mechanische Eigenschaften durch Oszillations- und Scherrheologie charakterisiert wurden. Die Mikrostruktur der Emulsionen wurde mittels optischer Mikroskopie beurteilt, während Tröpfchengrößen und Größenverteilungen durch automatisierte Partikel-Bildanalyse (FPIA) bestimmt wurden.

Bei den verwendeten Polymeren (0.3 - 4.0 wt%) handelte es sich um kommerziell erhältliche Assoziativverdicker deren Struktur entweder auf hydrophob modifizierten (hm)-Acrylcopolymeren oder auf hm-Polyurethanen beruhte. Außerdem wurden spezielle hm-Acrylcopolymere in den PTMs verwendet, die sich in ihrem Vernetzeranteil unterschieden (0, 150 und 250 ppm Vernetzer), jedoch die gleiche hydrophobe Modifizierung (3% C<sub>18</sub>-Seitenketten) besaßen.

Aus der Literatur ist bekannt, daß hm-Polymere in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration ein Maximum der Viskosität zeigen, wobei die höchsten Viskositäten in etwa bei der kritischen Mizellkonzentration (cmc) des jeweiligen Tensids erreicht werden. Das Verdicken wässriger Lösungen durch hm-Polymere ist von diversen Faktoren, u. A. dem Modifizierungsgrad, der Länge der hydrophoben Seitenketten, der Struktur des Polymerrückgrades (linear, vernetzt) und der Polymermolmasse abhängig. Unter geeigneten Bedingungen können einzelne Polymerstränge hydrophobe Domänen ausbilden, die intra- und intermolekulare Verknüpfungspunkte erzeugen. Die Aggregate erhöhen durch ihre voluminöse Struktur den Fließwiderstand wässriger Lösungen und damit die Viskosität. Durch steigende Konzentration von Tensiden in PTMs werden die Verknüpfungspunkte zunächst zahlreicher und dann weniger, was sich in einer Erhöhung der Viskosität und anschließender Reduzierung derselben bemerkbar macht (Kap. 2.3, Abb. 4).

Für die kommerziellen hm-Polymere wurde dieses Verhalten in PTMs mit SDS überprüft. Dabei konnte unterschiedliches Fließverhalten der beiden Verdickerarten beobachtet werden (Kap. 4.1, Abb. 19). Außerdem trat ein unterschiedlich stark ausgeprägter Verdickungseffekt in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration auf. Für beide Verdickerarten wurde beobachtet, daß die Erhöhung der Viskosität auch einer Erhöhung der Moduli entsprach.

Die nichtionischen hm-Polyurethane mussten in vergleichsweise hoher Konzentration (2.0 - 4.0 wt%) eingesetzt werden, um eine nennenswerte Verdickung zu erzielen. Ihr Fließverhalten war unabhängig vom Verdickergehalt im gesamten Meßbereich schubspannungsunabhängig. Im Gegensatz dazu verdickten die hm-Acrylcopolymere schon bei Konzentration

nen von 0.3 wt% wässrige Lösungen merklich, zeigten scherverdünnendes Verhalten und einen ausgeprägten „thin-to-thick“-Effekt in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration (Kap. 4.3.1, Abb. 37). Diese Ergebnisse ließen den Schluß zu, daß in den PTMs aus nichtionischem Verdicker (hm-Polyurethan) weniger Wechselwirkungen der Polymere untereinander als auch Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Seitenketten der Polymere und SDS stattfanden als in hm-Acrylcopolymeren. In der Literatur werden für nichtionische Verdicker hauptsächlich Molmassen von 45.000 - 100.000 g/mol erwähnt, während die untersuchten ionischen Verdicker (hm-Acrylcopolymer, hm-Celluloseether) sich im Bereich von Molmassen bis zu 450.000 g/mol, teilweise auch höher, bewegen. Dies ist ein Grund für den in PTMs mit nichtionischem Verdicker auftretenden geringeren Verdickungseffekt.

Da der Verdickungseffekt in Abhängigkeit der Tensidkonzentration besonders stark sein sollte, um in der Anwendungstechnik möglichst wenig Polymer einsetzen zu müssen, wurde zunächst ein speziell hergestelltes hm-Polymer (Polymer-H:  $M_w = 450.000$  g/mol, 3% C<sub>18</sub>-Seitenketten) in Kombination mit SDS untersucht (Kap. 4.3.1, Abb. 38). Im Vergleich zu Proben der reinen Polymere von 0.6 wt% Rheovis<sup>®</sup>ATA ( $\eta \approx 300$  Pa s) und 1.0 wt% Acusol<sup>™</sup>820 ( $\eta \approx 3000$  Pa s) in Wasser, lag die Viskosität von 1.0 wt% Polymer-H in Wasser ( $\eta \approx 5$  Pa s) wesentlich niedriger. Die erzielte Verdickung mit SDS, hervorgerufen durch Wechselwirkungen des Tensids mit den hydrophoben Seitenketten des Polymers, war in PTMs mit Polymer-H jedoch wesentlich höher als bei den kommerziellen Produkten. Eine mögliche Erklärung ist, daß die untersuchten kommerziellen hm-Polyacrylsäuren zwar eine höhere Molmasse als Polymer-H haben, aber einen niedrigeren Modifizierungsgrad, so daß erhöhte Wechselwirkungen mit Tensid und dadurch verstärkte Verdickung nicht auftreten können.

In weiteren Untersuchungen an PTMs wurden hm-Acrylcopolymere mit unterschiedlichem Vernetzeranteil in Kombination mit 0.0 - 2.0 wt% niedermolekularen Tensiden (Natriumdodecylsulfat (SDS) - anionisch, Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) - kationisch, ethoxylierte Fettalkohole (Arylpon F, Dehydol LS 9.5) - nichtionisch) eingesetzt und die Wechselwirkungen in den PTMs beurteilt (Kap. 4.2).

Die PTMs mit nichtionischen Tensiden zeigten wegen der unterschiedlichen Kettenlänge von Arylpon F (AF - kurzketzig) und Dehydol LS 9.5 (LS 9 - langketzig) unterschiedliche rheologische Eigenschaften. Im Fall von Dehydol LS 9.5 gab es einen klaren „thin-to-thick“-Effekt, der über die Bildung und das Aufbrechen von Mischmizellen erklärt werden konnte. In AF-PTMs nahm die Viskosität mit steigender Tensidkonzentration zunächst ab und dann zu (Kap. 4.3.1, Abb. 40), was auf einen zusätzlichen Verdickungsmechanismus hinwies.

Außerdem waren die AF-PTMs bei hohen Konzentrationen ( $AF > 0.03 \text{ wt}\%$ ) trüb. Beide Beobachtungen konnten auf die Bildung großer polymerverbrückter Vesikel zurückgeführt werden.

Der Einfluß gegensätzlicher Ladungen von Polymer und Tensid auf die assoziativen Eigenschaften von PTMs, konnte durch Untersuchungen an CTAB-PTMs verdeutlicht werden. Zunächst wurde Verdickung und, bei höherer CTAB-Konzentration, Phasenseparation beobachtet, da die Anziehungskräfte zwischen Tensid und Polymer sehr stark waren (Kap. 4.3.1, Abb. 41). Die rheologische Charakterisierung der phasenseparierten PTMs zeigte Scherviskositäten und Moduli, die sehr niedrig waren, was auf Tensid-Polymer-Komplexe hinwies, die nicht mehr zur Verdickung beitrugen.

Unabhängig von der Art des Tensids konnte in Fließkurven einiger kommerzieller PTMs und in den PTMs mit vernetztem Polymer (C-1042, C-1043) ein reversibles zweites Scherplateau beobachtet werden, das nicht dem Hochscherplateau entsprach (Kap. 4.3.3, Tab. 4). Das Scherplateau entsprach einer scherinduzierten Strukturumwandlung und trat vornehmlich in PTMs mit 1.0 wt% Polymer, hohem Vernetzeranteil (250 ppm) und Tensidkonzentrationen oberhalb der cmc auf. Unter diesen Voraussetzungen lagen in den PTMs sowohl mit Tensid belegte Seitenketten der Polymerstränge als auch freie Tensidmizellen vor. Die Ausrichtung der Polymere in Scherrichtung und die Entschlaufung erfolgt während der ersten Scherverdünnung.

Die nochmalige Reduzierung des Fließwiderstandes bei höherer Scherbelastung entsprach einem weiteren Strukturabbau, der nicht näher charakterisiert werden konnte. Es ist möglich, daß es sich um eine weitere Dehnung der vernetzten Moleküle handelt. So könnten z.B. intramolekulare hydrophobe Domänen durch Scherung aufgebrochen werden, die bei kleineren Kräften durch die räumlich Anordnung der vernetzten Polymermoleküle geschützt waren. Für diese Theorie spricht, daß das zweite Plateau vornehmlich bei hohen Polymerkonzentrationen auftritt, die die Abschirmung hydrophober Domänen fördert.

Eine weitere Möglichkeit ist die Umwandlung der leicht elongierten Knäuel-Struktur in eine „Zigarre“, die sich dann in neutraler Richtung in der Scherzelle orientiert. Für die Ausrichtung der Polymere entlang der neutralen Achse spricht die Tatsache, daß bei Untersuchungen in einer Searl-Scherzelle keine Änderung der Doppelbrechung beobachtet wurde, da der Laserstrahl ebenfalls in neutraler Richtung durch die Probe geführt wurde. Das Vorliegen zigarrenförmiger Aggregate oder Polymermoleküle, die entlang der Scherrichtung ausgerichtet sind, hätte wegen unterschiedlicher Brechungsindizes ein Signal hervorrufen müssen.

Die Untersuchungen an PTMs lieferten grundlegende Erkenntnisse zur möglichen Verwendung polymerer Verdicker in Emulsionen. Da der Einsatz niedermolekularer Tenside

(Emulgatoren) in Emulsionen mit einigen Nachteilen behaftet ist, wurden polymerstabilisierte o/w-Emulsionen untersucht, die statt dessen polymere Emulgatoren auf Silikonbasis (Dimethicone) enthielten. Die rheologischen Eigenschaften und die Mikrostruktur der polymerstabilisierten Emulsionen wurde mit denen klassischer Emulsionen verglichen.

Stabile Emulsionen waren nicht durch alleinige Verwendung eines Emulgators auf Dimethiconbasis herstellbar. Nach spätestens 12h erfolgte Aufräumung in den Emulsionen CeUltra, CeBel und CeCre, die nur aus Öl, Wasser und Emulgator bestanden. Die Stabilisierung der Rohemulsionen trat erst bei Zugabe eines verdickenden Polyacrylats durch Viskositätserhöhung ein (Kap. 5.1, Tab. 6). Hierdurch entstanden Rohemulsionen mit reversibel scherverdünnendem Verhalten (Abb. 52), die mehrere Monate stabil waren. Pemulen TR-1 zeigte aufgrund seiner geringeren hydrophoben Modifizierung ausgeprägtere Viskositätserhöhung in o/w-Emulsionen als Pemulen TR-2 und erhöhte die Elastizität der Rohemulsionen bei gleichem Gewichtsanteil besser (Abb. 51, 52).

Die Scherexperimente ließen unterschiedliche rheologische Eigenschaften polymerstabilisierter (Aristoflex AVC, Pemulen TR-1) und klassischer Emulsionen (Kap. 5.2, Tab. 7) erkennen. Die untersuchten klassischen Emulsionen zeigten generell niedrigere Scherviskositäten, weniger ausgeprägte Scherverdünnung (Abb. 57 A) und geringere Moduli (Abb. 56) als die polymerstabilisierten Systeme (Abb. 57 B). Die Variation des Öls (Paraffinöl oder IPM) beeinflusste die elastischen Eigenschaften der Emulsionen nicht, jedoch konnte ein deutlicher Unterschied im Verlauf der Scherviskosität beobachtet werden (Abb. 58).

Zum Beispiel zeigte SE44 (mit Paraffinöl) ein Viskositätsplateau in Abhängigkeit von der Schubspannung (Abb. 61, Quadrate), wohingegen SE46 (Abb. 61, Kreise) kontinuierlich scherverdünnendes Verhalten zeigte. Für das unterschiedliche Fließverhalten der beiden Emulsionen waren die Wechselwirkungen der Seitenketten des Verdickers Aristoflex AVC mit den Ölen verantwortlich, die im Fall von AVC und IPM weniger ausgeprägt waren und so die schnellere Orientierung der Moleküle in Fließrichtung ermöglichten, da sie besser aneinander entlang gleiten konnten. Die Stabilität von SE44 wurde durch die Verwendung von Paraffinöl begünstigt.

Den geringsten Effekt hatte die Variation des Öls auf Emulsionen, die mit Pemulen TR-1/DC193 stabilisiert wurden. Diese Emulsionen zeigten in rheologischen Experimenten kontinuierliche Scherverdünnung unabhängig vom verwendeten Öl und die Elastizität (Abb. 55) wurde ebenfalls nicht beeinflusst. Es konnte gezeigt werden, daß Öltropfen die rheologischen Eigenschaften von Emulsionen nicht beeinflussen.

Im Rahmen des Scherexperimentes trat bei SE-E reversibel scherverdünnendes Verhalten auf, während die Fließkurve von SE-I in Form einer Hysterese verlief, was den langsamen Strukturaufbau nach Reduzierung der Scherkraft verdeutlicht. IPM begünstigt in diesem



Fall die Strukturveränderungen. Dies hängt mit der niedrigeren Viskosität und der höheren Polarität von IPM im Gegensatz zu Paraffinöl zusammen.

Die Wichtigkeit lamellarer Überstrukturen zeigte sich bei Scherexperimenten an den klassischen Emulsionen. Vor dem Experiment zeigten die Proben elastisches Verhalten unter Anstieg der Moduli von ca. 30 auf 300 Pa ( $G'$ , Abb. 58 A) bzw. auf ca. 200 Pa ( $G''$ , Abb. 58 B). Scherung führte zum Absinken der Moduli im Bereich kleiner Frequenzen ( $G' = 0.02$  Pa,  $G'' = 0.3$  Pa) und einem viskosen Verhalten im gesamten Meßbereich ( $G'' > G'$ ). Mikroskopiebilder vor (Abb. 59 A) und nach den Scherexperimenten (Abb. 59 B) bestätigten, die starke Reduzierung der Tröpfchengröße und die Zerstörung lamellarer Strukturen, wodurch die Elastizität der klassischen Emulsionen aufgehoben wurde.

Im Gegensatz dazu erfolgte in den Emulsionen SE44 und SE46 durch Scherung eine leichte Vergrößerung der Tröpfchen (Abb. 60 A, B) und in TR-1-stabilisierten Emulsionen veränderte sich die Tröpfchengröße nicht. Die geringe Reaktion der Mikrostruktur der Emulsionen spiegelt sich im Verhalten der Elastizität wieder, die sich nicht wesentlich veränderte (Abb. 58).

Die präsentierten Ergebnisse zum Zusammenhang zwischen rheologischen Eigenschaften und der Tröpfchengröße von Emulsionen, beschäftigten sich mit o/w-Emulsionen, die sowohl den polymeren Verdicker TR-1 als auch einen silikonbasierten Emulgator (0.0 - 5.0 wt% DC 193) enthielten. Durch Variation des Verdicker- bzw. Emulgatorgehaltes wurden sowohl die rheologischen Eigenschaften als auch die Tropfengrößen signifikant verändert (Kap. 5.3, Tab. 8).

Es wurde deutlich, dass das rheologische Verhalten der Emulsionen hauptsächlich durch TR-1 bestimmt wurde, während die Tröpfchengrößen durch den Emulgator DC193 beeinflussbar waren (Kap. 5.3.4). Die niedrigste Elastizität (niedrigster Speichermodul) lag in der Probe mit dem geringsten TR-1 und DC 193 Anteil vor (Emulsion SE47-01-00-17, Abb. 64, 65) und korrelierte mit den größten Tröpfchen ( $d_{mean} = 11 \mu\text{m}$ , Tab. 9). Die Erhöhung des TR-1 Anteils führte zum Anstieg der Moduli, da mit mehr TR-1 ein festeres internes Netzwerk aufgebaut werden konnte.

Durch die steigende Viskosität der Emulsionen wurde die Tröpfchenkoaleszenz nach Ende des Emulgierprozesses verhindert. Außerdem wurden die Tröpfchen bei höherem TR-1 Anteil kleiner (Abb. 67), da die grenzflächenaktiven Eigenschaften des TR-1 bei höherem Anteil stärker zum Tragen kamen. Die experimentellen Ergebnisse und die statistische Analyse zeigten, daß ein physikalisches Netzwerk, ausgebildet durch TR-1 im Konzentrationsbereich von 0.1 - 1.0 wt%, der dominierende Faktor der rheologischen Eigenschaften war und die Moduli sowie die Scherviskosität der Emulsionen erhöhte. Der Verlauf des Tropfendurchmesser zeigte, daß eine systematische Kontrolle der Tropfenparameter durch

steigende DC 193 Konzentration (0.0 - 5.0 wt%) möglich war. Im Gegensatz dazu führte die Erhöhung der TR-1 Konzentration entweder zu kleinen oder großen Tropfen.

Der Einfluß des TR-1 und DC 193 Anteils auf die Tröpfchengrößen und Tropfengrößenverteilungen der Emulsionen wurde beim Vergleich des arithmetischen Durchmessers mit dem Sauter-Durchmesser deutlich (Tab. 9). Deren Differenz resultierte aus einem kleinen Anteil großer Tropfen mit Durchmessern größer als 40  $\mu\text{m}$ . Die Erhöhung der TR-1 Konzentration auf 0.5 wt% führt schnell zu einer relativ schmalen monomodalen Tropfengrößenverteilung (Abb. 69 B). Der gleiche Effekt konnte durch Erhöhung der DC 193 Konzentration erreicht werden (Abb. 68), allerdings wurde wesentlich mehr DC 193 (4.5 wt%) benötigt als TR-1. Ein Einfluß der Öltröpfchen auf die Elastizität der Emulsionen war nur bei niedrigen TR-1 Konzentrationen ( $\leq 0.1$  wt %) zu beobachten, da bei höherem TR-1 Anteil der Einfluß der Öltröpfchen durch die verdickenden Eigenschaften des TR-1 überlagert wurde (Kap. 5.3.4, Abb. 70).

## Ausblick

Im Zusammenhang mit dem Auftreten des zweiten Scherplateaus in Fließkurven vernetzter Polymere, muß geklärt werden, ob die vorgeschlagene scherinduzierte Strukturumwandlung vom Knäuel zur „Zigarre“ tatsächlich stattfindet. Diese Frage kann mit Kleinwinkel-Neutronenstreuung unter Scherung beantwortet werden. Durch die Untersuchung von PTMs mit unterschiedlicher Tensidkonzentration und einer passenden Kontrastvariation durch Einsatz deuterierter Tenside, könnte man über die einzelnen Streubeiträge zusätzlich klären, inwiefern Tenside an der Ausbildung des Scherplateaus beteiligt sind.

Die Beurteilung der emulgierenden Eigenschaften von Pemulen TR-1 sollte genauer untersucht werden, wobei zu klären ist, wo sich das Polymer im Verhältnis zum Öltropfen befindet. Zu diesem Zweck kann die Grenzflächenspannung eines Öltropfens in Abhängigkeit von der Pemulen-Konzentration gemessen werden. Analoge Untersuchungen bieten sich auch für den polymeren Emulgator an. Dies könnte z. B. mit der „Pendant-Drop“-Methode erfolgen. Hierbei wird ein Tropfen der Phase höherer Dichte (wässrige Phase) in die Phase niedrigerer Dichte (Ölphase) eingebracht. Das Meßgerät analysiert Tropfenform und Querschnittsfläche und berechnet daraus die Grenzflächenspannung.

Wenn viel TR-1 an der Öl-Wasser-Grenzfläche vorhanden ist, sollte die Grenzflächenspannung dementsprechend niedrig sein. Die Quantifizierung des emulgierenden Anteils von Pemulen in einer o/w-Emulsion kann dazu beitragen, die beobachteten Zusammenhänge

zwischen rheologischen Eigenschaften und Tröpfchengröße bzw. Tröpfchengrößeverteilung auf andere Systeme zu übertragen. Sollte das der Fall sein, könnten neue Formulierungsgrenzen für Emulsionen erstellt werden, die die Reduzierung des Anteils von Emulgatoren und Verdickern ermöglichen.



# 7 Experimenteller Teil

## 7.1 Präparation

### 7.1.1 Polymer-Tensid-Mischungen

- Herstellung der Polymer-SDS Mischungen:  
Die benötigte Menge SDS wurde eingewogen und unter leichtem Rühren bei RT in deionisiertem Wasser gelöst. Anschließend wurde das jeweilige Polymer zugesetzt. Der gewünschte pH-Wert (pH 9) wurde mit Hilfe von 1 M und 0.1 M NaOH eingestellt. Bei den Mischungen der pH-Meßreihen wurde zusätzlich mit 0.01 M NaOH gearbeitet, um die korrekte Einstellung des pHs zu gewährleisten.
- Herstellung der Polymer-Arylpon F / Dehydol LS 9.5 Mischungen:  
Die benötigte Menge Arylpon F (Dehydol LS 9.5) wurde eingewogen und unter Rühren bei RT in deionisiertem Wasser gelöst. Anschließend wurde das jeweilige Polymer unter starkem Rühren zugegeben, da das Polymer bei höherem Tensidgehalt agglomerierte. Der gewünschte pH-Wert (pH 9) wurde mit Hilfe von 1 M und 0.1 M NaOH eingestellt.
- Herstellung der Polymer-CTAB Mischungen:  
Das jeweilige Polymer wurde eingewogen und deionisiertes Wasser unter Rühren hinzu gefügt. pH 9 wurde mit Hilfe von 1 M und 0.1 M NaOH eingestellt. Anschließend wurde vorsichtig unter Rühren die benötigte Menge CTAB zugefügt und die Mischung dann 2 Tage bei RT gerührt bis sich alles CTAB gelöst hatte. Erfolgte die Zugabe der einzelnen Komponenten nicht in der angegebenen Reihenfolge, konnte Phasenseparation beobachtet werden.

Die hochviskosen Proben wurden nach Einstellen des pH-Wertes 24 h bei RT leicht gerührt, um eine Homogenisierung zu gewährleisten. Luftblasen wurden durch Zentrifugation entfernt. Alle Proben standen min. 24 h bevor sie charakterisiert wurden.

### 7.1.2 Emulsionen

Bei der Herstellung der Emulsionen wurde ein Rührwerk der Firma IKA Labortechnik Typ: Eurostar digital mit einer 40 mm Dissolverscheibe verwendet.

- Herstellung der polymerstabilisierten Emulsionen:  
Die Ölphase bestehend aus Öl, Emulgator und Propylparaben und die wässrige Phase, bestehend aus Wasser, Pemulen TR-1 und Methylparaben, wurden unter Rühren mit 200 rpm im Wasserbad getrennt voneinander auf 50 °C vortemperiert. Anschließend wurde die wässrige Phase unter starkem Rühren (1700 rpm) zur Ölphase hinzugegeben und 15 min emulgiert. Nach 15 min wurden die Mischung auf RT abgekühlt und der pH-Wert mit 0.1 M NaOH auf 6.5 eingestellt. Bei Zugabe der NaOH trat die Verdickung der Emulsion ein.
- Herstellung der AVC-haltigen Emulsionen:  
Die zu dispergierende Phase bestehend aus Öl, Emulgator, Aristoflex AVC und Propylparaben und die wässrige Phase, bestehend aus Wasser und Methylparaben, wurden unter Rühren mit 200 rpm im Wasserbad getrennt voneinander auf 50 °C vortemperiert. Anschließend wurde die wässrige Phase zur Ölphase hinzugegeben, wobei Verdickung durch AVC eintrat und 15 min bei 1700 rpm emulgiert. Danach wurden die Mischung auf RT abgekühlt und der pH-Wert mit 0.1 M NaOH auf 6.5 eingestellt.
- Herstellung der klassischen Emulsionen:  
Die Ölphase, bestehend aus Öl, Lanette O und Propylparaben wurde vorgelegt und unter Rühren (200 rpm) auf 75 °C im Wasserbad vortemperiert. Die wässrige Phase, bestehend aus Wasser, Eumulgin B3 und Methylparaben wurde ebenfalls auf 75 °C vortemperiert und anschließend unter starkem Rühren (1700 rpm) langsam zur Ölphase hinzugegeben. Nach 15 min kräftigem Rühren wurde das Wasserbad mit Eis abgekühlt und der pH mit 0.1M NaOH auf 6.5 eingestellt.

## 7.2 Geräte und Messmethoden

### 7.2.1 Rheologie

Die rheologischen Messungen wurden, soweit nicht anders beschrieben, bei 25 °C an schubspannungskontrollierten Rheometern, Typ: Bohlin CS 10 (manuelle Spalteinstellung), CVO-50 und CVO-120 (automatische Spalteinstellung), mit Kegel-Platte Geometrie durchgeführt. Der Kegelwinkel betrug  $\alpha = 1^\circ$  und der Kegelradius  $R = 20$  mm.).

### 7.2.2 Rheo-Mikroskopie

Die mikroskopischen Untersuchungen zur Bestimmung der Tröpfchengrößen der Emulsionen wurde an einem Mikroskop, Typ: Leica DMLB mit Scherzelle, Typ: Linkam CSS450 durchgeführt. Die Bilder wurden mit einer Kamera, Typ Kappa CF15DSP bei  $T = 25$  °C und einem Spalt  $a = 10$   $\mu\text{m}$  aufgenommen. Durch die Spalteinstellung konnte sowohl eine gute Bildschärfe als auch eine hohe Scherrate für Scherexperimente in der Scherzelle des Mikroskopes erreicht werden. Bei den Proben an denen der Einfluss einer Scherströmung untersucht wurde, wurde die Emulsion vor dem Aufnehmen des Bildes die angegebene Zeit vorgeschert. Dargestellt sind die Bilder mit der jeweils höchsten angewandten Scherrate. Abweichungen von den allgemeinen Vorgaben sind bei den jeweiligen Bildern angegeben.

### 7.2.3 Automatisierte Partikel-Bildanalyse

Tropfengrößen und Tropfengrößevertelungen wurden bei 23 °C mit einem Flow Particle Image Analyzer, Typ FPPIA-3000 (Sysmex / Malvern, UK) gemessen. Durch die verwendete Linse mit 20 facher Vergrößerung konnte ein Größenbereich von 0.8 - 200  $\mu\text{m}$  untersucht werden. Pro Messung wurden ca. 300.000 Tropfen ausgewertet, wobei die Zirkularität auf  $\geq 0.95$  gesetzt wurde, so daß Agglomerate nicht in die weitere Analyse einbezogen wurden. Die in dieser Arbeit diskutierten Durchmesser  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{90}$  beziehen sich auf den Durchmesser bei dem 10, 50 und 90% aller Teilchen kleiner sind als der berechnete Wert.  $d_{mean}$  entspricht dem arithmetische Zahlenmittel über alle Tropfen. Bei der verwendeten Schutzflüssigkeit handelte es sich um die kommerziell erhältliche wässrige Lösung mit 7.1 g/L Natriumchlorid, 0.6 g/L Tensid, 2.0 g/L TRIS und 0.2 g/L EDTA-2K.

### 7.2.4 Konduktometrie, Potentiometrie, Trübung

Zur konduktometrischen und potentiometrischen Titration der PTMs bei 23 °C wurde ein kombiniertes pH-Meter/Konduktometer, Typ: Mettler Toledo - Seven Multi mit einer pH-Elektrode, Typ: Mettler Toledo - InLab<sup>®</sup>413 und einer Leitfähigkeitselektrode, Typ: Mettler Toledo - InLab<sup>®</sup>730, sowie einem Dosimat, Typ: Metrohm - Dosimat 765 mit 5 mL Burette und 0.1 N Natronlauge (Fa. Roth) verwendet. Die Trübung wurde mit einer Spectrode, Typ: Metrohm 610 mit  $\lambda = 610$  nm gemessen.

Zum Rühren der unter Stickstoff-Atmosphäre befindlichen Probe wurde ein Rührer, Typ: IKA-Werke - Mini MR-Standard genutzt. Die Meßwerte für Potentiometrie, Konduktometrie und Trübung wurden mit LabView, Typ: Titration-Software, Version 1.0, Dez. 2005, C. B. Müller, W. Richtering aufgenommen.

### 7.2.5 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die dynamische Lichtstreuung wurde an wässrigen Polymerlösungen bei 25 °C und einer Wellenlänge  $\lambda = 633$  nm durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über einen Korrelator, Typ ALV-LSE-5003 (ALV GmbH / Langen, Germany). Die Einstellung der verschiedenen Streuwinkel ( $\theta = 60, 90$  und  $120$  °) erfolgte über ein Laser-Goniometer-System, Typ ALV/CGS-8F S/N 046 (ALV GmbH / Langen, Germany). Die zu untersuchenden Proben von C-1041, C-1042 und C-1043 mit Konzentrationen von je 0.04, 0.05 und 0.1 wt% wurden vor dem Einbringen in die mit Aceton gespülten Lichtstreuöküvetten zweimal durch Spritzenfilter (Porendurchmesser:  $0.80 \mu\text{m}$ ) filtriert, um Staubfreiheit sicherzustellen.

### 7.2.6 Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS)

Die SANS-Experimente wurden im Zeitraum vom 15. - 19. 11. 2004 am SANS-1 des GKSS in Geesthacht mit einer Neutronen-Wellenlänge von  $\lambda = 8.5 \text{ \AA}$  durchgeführt. Der Streuvektorbereich ( $0.005 < q < 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ ) wurde durch drei verschiedene Detektorabstände (1.1 - 9m) erzielt. Die Wellenlängenauflösung betrug 10% bei maximaler Halbwertsbreite. Die Messungen erfolgten bei 20 °C in Quarzküvetten mit einer Weglänge von 2mm. Die Proben wurden abweichend von Kap. 7.1.1 durch Mischen von 0.6 wt% Copolymer mit 0.27 mM protoniertem oder deuteriertem SDS in D<sub>2</sub>O und Einstellen des pH-Wertes mit NaOH hergestellt. Die SDS-Konzentration lag deutlich über der cmc von SDS ( $8.3 \cdot 10^{-3}$  M). Die Konzentrationsreihe wurde durch Zugabe von 0.15, 0.30, 0.60 and 1.0 wt% Copolymer zu D<sub>2</sub>O und dem Einstellen des pH mit NaOH hergestellt.



---

Alle Proben waren transparent und während des gesamten Experiments stabil. Die Rohdaten wurden um den Hintergrund des Lösungsmittels, der Probenzelle usw. mit üblichen Methoden korrigiert. Die zweidimensionalen isotropen Streuspektren der Proben wurden azimuthal gemittelt und auf eine absolute Skala normiert, in dem durch das inkohärente Streuspektrum von reinem Wasser geteilt wurde. Das Streuspektrum von reinem Wasser wurde in Quarzküvetten mit 1mm Weglänge gemessen.<sup>15</sup>



# Literatur

- [1] S. E. Friberg, T. Flaim, *ACS Symposium Series* (1982) **177**, 1–17.
- [2] H. D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin (1973).
- [3] P. Walde, *Orig. Live Evol. Biosph.* (2006) **36**, 109–150.
- [4] J. L. Wolgemuth, R. K. Workman, S. Manne, *Langmuir* (2000) **16**, 3077–3081.
- [5] C. Manohar, U. R. K. Rao, B. S. Valaulikar, R. M. Iyer, *Chem. Commun.* (1986) **5**, 379–381.
- [6] D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M. P. McDonald, *Faraday Trans. I* (1983) **79**, 975–1000.
- [7] A. Ben-Naim, F. H. Stillinger, *J. Phys. Chem.* (1980) **84**, 2872–2876.
- [8] F. C. De Schryver, *Gov. Rep. Announce. Index U.S.* (1987) **87**, Abstr. No. 729, 714.
- [9] P. D. T. Huibers, V. S. Lobanov, A. R. Katritzky, D. O. Shah, M. Karelson, *Langmuir* (1996) **12**, 1462–1470.
- [10] E. A. G. Aniansson, S. N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang, C. Tondre, *J. Phys. Chem.* (1976) **80**, 905–922.
- [11] E. Cappelaere, R. Cressely, J. P. Decruppe, *Colloids Surf. A* (1995) **104**, 353–374.
- [12] E. Cappelaere, J. F. Berret, J. P. Decruppe, R. Cressely, P. Lindner, *Phys. Rev. E* (1997) **56**, 1869–1878.
- [13] R. Gdanski, *Proceedings-International Symposium on Oil Field Chemistry* (1995) , 263–268, San Antonio.
- [14] R. Nagarajan, C.-C. Wang, *J. Colloid Interf. Sci.* (1996) **178**, 471–482.
- [15] V. Garamus, *Langmuir* (2003) **19**, 7214–7218.
- [16] B. K. Mishra, S. D. Samant, P. Pradhan, S. B. Mishra, C. Manohar, *Langmuir* (1993) **9**, 894–898.
- [17] W. Richtering, *Curr. Opinion Colloid Interf. Sci.* (2001) **6**, 446–450.

- [18] F. Nettesheim, C. B. Müller, U. Olsson, W. Richtering, *Colloid Polymer. Sci.* (2004) **282**, 918–926.
- [19] F. Nettesheim, U. Olsson, P. Lindner, W. Richtering, *J. Phys. Chem. B* (2004) **108**, 6238–6335.
- [20] H. Hoffmann, *Progr. Colloid Polym. Sci.* (1990) **83**, 16–28.
- [21] M. Pisarcik, M. Dubnickova, F. Dervinsky, I. Lacko, J. Skvarla, *Colloids Surf. A* (1998) **143**, 69–75.
- [22] R. Kanlun, *Patent Nr. EP 0 595 590*, B1 (1999).
- [23] M. Harris, N. F. Cooper, J. Marshall, *Patent Nr. WO 96/21721*, A1 (1996).
- [24] V. Arrighi, S. Gagliari, A. C. Dagger, J. A. Semlyen, J. S. Higgins, M. J. Shenton, *Macromolecules* (2004) **37**, 8057–8065.
- [25] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden (1997).
- [26] T. K. Wang, I. Iliopoulos, R. Audebert, *Polymer Bulletin* (1988) **20**, 577–582.
- [27] T. K. Wang, I. Iliopoulos, R. Audebert, *Water Soluble Polymers*, ACS, Washington D. C. (1991), 218–231.
- [28] A. Abdala, W. Wu, K. R. Olesen, R. D. Jenkins, A. L. Tonelli, S. A. Khan, *J Rheol.* (2004) **48**, 979–994.
- [29] M. Lang, D. Göritz, S. Kreitmeier, *Macromolecules* (2003) **36**, 4646–4658.
- [30] W. Graessley, *Polymer.* (1980) **21**, 258–262.
- [31] F. Petit-Agnely, I. Iliopoulos, R. Zana, *Langmuir* (2000) **16**, 9921–9927.
- [32] H. Dautzenberg, J. Kriz, *Langmuir* (2003) **19**, 5204–5211.
- [33] C. C. Han, Y. Yao, R. Zhang, E. K. Hobbie, *Polymer* (2006) **47**, 3271–3286.
- [34] H. Bu, A.-L. Kjøniksen, A. Elgsaeter, B. Nyström, *Colloids Surf. A* (2006) **278**, 166–174.
- [35] E. D. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* (1994) **71**, 1–16.
- [36] M. A. Winnik, A. Yekta, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* (1997) **2**, 424–436.

- [37] H. Hoffmann, *Progr. Colloid Polym. Sci.* (1991) **84**, 24–35.
- [38] A. Heo, R. G. Larson, *J. Rheol.* (2005) **49**, 1117–1128.
- [39] U. Kästner, *Dissertation*, PhD thesis Universität Bayreuth (1995).
- [40] S. Panmai, R. K. Prud'homme, D. G. Peiffer, *Colloids Surf. A* (1999) **147**, 3–15.
- [41] L. Piculell, M. Egermayer, J. Sjöström, *Langmuir* (2003) **7**, 617–619.
- [42] L. Piculell, M. Egermayer, J. Sjöström, *Langmuir* (2003) **19**, 3643–3649.
- [43] E. Hoff, B. Nyström, B. Lindman, *Langmuir* (2001) **17**, 28–34.
- [44] I. S. Chronakis, M. Egermayer, L. Piculell, *Macromolecules* (2002) **35**, 4113–4122.
- [45] S. Nilsson, B. Nyström, K. Thuessen, B. Lindman, *Macromolecules* (2000) **33**, 9641–9649.
- [46] S. Panmai, R. K. Prud'homme, D. G. Peiffer, S. Jockusch, N. J. Turro, *Langmuir* (2002) **18**, 3860–3864.
- [47] I. S. Chronakis, P. Alexandridis, *Macromolecules* (2001) **34**, 5005–5018.
- [48] S. Couderc-Azouani, J. Sidhu, T. K. Georgiou, D. C. Charalambous, M-Vamvakaki, C. S. Patrickios, D. M. Bloor, J. Penfold, J. F. Holzwarth, E. Wyn-Jones, *Langmuir* (2004) **20**, 6458–6469.
- [49] M. Egermayer, J. Norrman, L. Piculell, *Langmuir* (2003) **19**, 10036–10043.
- [50] M. Egermayer, M. Karlberg, L. Piculell, *Langmuir* (2004) **20**, 2208–2214.
- [51] I. Iliopoulos, T. K. Wang, R. Audebert, *Polymer Bulletin* (1991) **7**, 617–619.
- [52] K. C. Tam, R. D. Jenkins, M. A. Winnik, D. R. Bassett, *Macromolecules* (1998) **31**, 4149–4159.
- [53] E. Jiménez-Regalado, J. Selb, F. Candau, *Langmuir* (2000) **16**, 8611–8621.
- [54] A. Bonincontro, P. Michiotti, C. La Mesa, *J. Phys. Chem. B* (2003) **107**, 14164–14170.
- [55] E. Castro, P. Taboada, V. Mosquera, *J. Phys. Chem. B* (2005) **109**, 5592–5599.
- [56] R. J. Allen, P. B. Warren, *Europhys. Lett.* (2003) **64**, 468–474.

- [57] H. Li, C. P. Tripp, *Langmuir* (2004) **20**, 10526–10533.
- [58] B. Magny, I. Iliopoulos, R. Zana, R. Audebert, *Langmuir* (1994) **10**, 3180–3187.
- [59] P. F. C. Lim, L. Y. Chee, S. B. Chen, *J. Phys. Chem. B* (2003) **107**, 6491–6496.
- [60] H. S. Ashbaugh, K. Boon, R. K. Prud'homme, *Colloid Polym. Sci.* (2002) **280**, 783–788.
- [61] A. Sarrazin-Cartalas, I. Iliopoulos, R. Audebert, U. Olsson, *Langmuir* (1994) **10**, 1421–1426.
- [62] C. Wang, K. C. Tam, *J. Phys. Chem. B* (2004) **108**, 8976–8982.
- [63] C. Wang, K. C. Tam, *Langmuir* (2002) **18**, 6484–6490.
- [64] K. Thuresson, S. Nilsson, B. Lindman, *Langmuir* (1996) **12**, 530–537.
- [65] K. Thuresson, S. Nilsson, B. Lindman, *Langmuir* (1996) **12**, 2412–2417.
- [66] C. Galant, A.-L. Kjøniksen, K. D. Knudsen, G. Helgesen, R. Lund, A. Laukkanen, H. Tenhu, B. Nyström, *Langmuir* (2005) **21**, 8010–8018.
- [67] J.-F. Le Meins, J.-F. Tassin, *Macromolecules* (2001) **34**, 2641–2647.
- [68] S. Talwar, L. F. Scanu, A. A. Khan, *J. Rheol.* (2006) **50**, 831–847.
- [69] J. Fundin, W. Brown, I. Iliopoulos, D. M. Claesson, *Colloid Polym. Sci.* (1999) **277**, 25–33.
- [70] J. Merta, V. M. Garamus, R. Willumeit, P. Stenius, *Langmuir* (2002) **18**, 7272–7278.
- [71] L. A. Bastardo, V. M. Garamus, M. Bergström, P. M. Claesson, *J. Phys. Chem. B* (2005) **109**, 167–174.
- [72] J. Sjöström, L. Piculell, *Langmuir* (2001) **17**, 3836–3843.
- [73] R. Aveyard, B. P. Binks, J. Esquena, P. D. I. Fletcher, P. Bault, P. Villa, *Langmuir* (2002) **18**, 3487–3494.
- [74] R. Aveyard, B. P. Binks, J. Esquena, P. D. I. Fletcher, R. Buscall, S. Davies, *Langmuir* (1999) **15**, 970–980.
- [75] M. P. Aronson, *Langmuir* (1989) **5**, 494–501.

- [76] M. Balcan, D. F. Anghel, *Colloid Polym. Sci.* (2005) **283**, 982–986.
- [77] J. C. López-Montilla, P. E. Herrera-Morales, D. O. Shah, *Langmuir* (2002) **18**, 4258–4262.
- [78] L. García-Río, J. C. Mejuto, M. Pérez-Lorenzo, A. Rodríguez-Álvarez, P. Rodríguez-Dafonte, *Langmuir* (2005) **21**, 6259–6264.
- [79] P. A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.* (1948) **44**, 376–398.
- [80] B. P. Binks, J. Meunier, O. Abillon, D. Langevin, *Langmuir* (1989) **5**, 415–421.
- [81] H. P. Schuchmann, Th. Danner, *Chem. Ing. Tech.* (2004) **4**, 364–375.
- [82] T. Engels, W. von Rybinski, *J. Materials Chem.* (1998) **8**, 1313–1320.
- [83] B. Novales, M. H. Ropers, J.-P. Douliez, *Colloids Surf. A* (2005) **269**, 80–86.
- [84] H. Höcker, G. Langer, U. Werner, *Chem. Ing. Tech.* (1980) **11**, 916–917.
- [85] I. Loennqvist, A. Khan, O. Söddermann, *J. Colloid Interf. Sci.* (1991) **144**, 401–411.
- [86] S. Tesch, B. Freudig, H. Schubert, *Chem. Eng. Technol.* (2003) **26**, 569–573.
- [87] C. Mabile, V. Schmitt, Ph. Gorria, F. L. Calderon, V. Faye, B. Deminière, J. Biette, *Langmuir* (2000) **16**, 442–429.
- [88] C. Bengoechea, F. Cordobés, A. Guerrero, *Rheo. Acta* (1999) **46**, 145–159.
- [89] C. Bower, C. Gallegos, M. R. Mackles, J. M. Madiedo, *Rheo. Acta* (2006) **38**, 1–9.
- [90] S. J. Rehfield, *J. Colloid Interf. Sci.* (1967) **24**, 358–365.
- [91] E.-H. Liu, K. M. McGrath, *Colloids Surf. A* (2005) **262**, 101–112.
- [92] E.-H. Liu, P. T. Callaghan, K. M. McGrath, *Langmuir* (2003) **19**, 7149–7258.
- [93] Th. Danner, *Tropfenkoaleszenz in Emulsionen*, GCA-Verlag, Karlsruhe (2001).
- [94] S. J. Peng, R. A. Williams, *Chem. Eng. Res. Des.* (1998) **76**, 894–901.
- [95] M. Rayner, G. Trägårdh, C. Trägårdh, *Colloids Surf. A* (2005) **266**, 1–7.
- [96] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc. Trans.* (1907) **91**, 2001–2020.

- [97] R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, *Adv. Colloid Inter. Sci.* (2003) **100-102**, 503–546.
- [98] H. Hassander, B. Johansson, B. Törnell, *Colloids Surf. A* (1989) **402**, 93–105.
- [99] B. R. Midmore, *Colloids Surf. A* (1998) **145**, 133–143.
- [100] B. R. Midmore, *Colloids Surf. A* (1998) **132**, 257–265.
- [101] Q. Y. Xu, M. Nakajima, B. P. Binks, *Colloids Surf. A* (2005) **262**, 94–100.
- [102] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (1999) **1**, 3007–3016.
- [103] T. Ngai, S. H. Behrens, H. Auweter, *Chem. Comm.* (2005) , 331–333.
- [104] R. Jiménez-Flores, A. Ye, H. Singh, *Journal of Agric. and Food Chemistry* (2005) **53**, 4213–4219.
- [105] T. Nii, F. Ishii, *Colloids Surf. B* (2005) **41**, 305–311.
- [106] J. E. Moros, J. M. Franco, C. Gallegos, *Int. J. Food Sci. Tech.* (2002) **37**, 297–307.
- [107] B. F. Goodrich Specialty Chemicals, *Emulsification Properties, Bulletin* (1994) , 13.
- [108] K. S. Kang, H. H. Park, D. B. Park, Y. R. Cho, *Patent Nr. KR 182599*, B1 (1999).
- [109] K. Ogawa, K. Ohashi, *Patent Nr. JP 2002-253762*, A2 (2004).
- [110] R. Kroepke, M. Christiansen, *Patent Nr. DE 10137413*, A1 (2003).
- [111] A. De Smedt, N. Lee, J. Mentele, S. Grigoras, R. Cooper, A. M. Vincent, *Parfümerie und Kosmetik* (1996) **77**, 544–548.
- [112] O. Siutthimeathegorn, V. Jaitely, A. T. Florence, *Int. Journal of Pharmaceutics* (2005) **298**, 367–371.
- [113] D. J. Miller, R. Morschhäuser, M. Löffler, R. Milbradt, W. Stelter, *Cosmetics and Toiletries* (2004) **119**, 47–50.
- [114] M. Löffler, D. Miller, *SÖFW-Journal* (2002) **128**, 46–52.
- [115] R. Y. Lochhead, C. J. Rullson, *Colloids and Surfaces A* (1994) **88**, 27–32.



- [116] K. D. Bremecker, B. Koch, W. Krause, L. Neuenroth, *Pharmazeutische Industrie* (1992) **54**, 182–185.
- [117] T. Förster, B. Jackwerth, W. Pittermann, W. von Rybinski, M. Schmitt, *Emulsions Technology, Structures, Ingredients, Formulations*, Verlag für die Chem. Industrie (1998).
- [118] S. Tamburic, G. Vuleta, S. Simovic, J. Millic, *SÖFW-Journal* (1998) **124**, 204–209.
- [119] S. Savic, J. Millic, G. Vuleta, M. Primorac, *STP Pharma Sciences* (2002) **12**, 321–327.
- [120] Th. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, Vincentz Verlag, Hannover (2000).
- [121] M. M. Cross, *J. Colloid Sci.* (1965) **20**, 417–437.
- [122] P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* (1971) **55**, 572–579.
- [123] W. P. Cox, E. H. Merz, *J. Polym. Sci.* (1958) **28**, 619–622.
- [124] Linkam Scientific Instruments, *CSS 450 Optical Shearing System*, [www.linkam.co.uk/specificapps/optical\\_rheology\\_system.html](http://www.linkam.co.uk/specificapps/optical_rheology_system.html) (2003).
- [125] Sysmex Malvern Instruments, *FPIA 3000 - Flow Particle Image Analysis of size and shape*, [www.malvern.co.uk/LabEng/products/sysmex\\_fpia3000/sysmex\\_fpia3000.htm](http://www.malvern.co.uk/LabEng/products/sysmex_fpia3000/sysmex_fpia3000.htm) (2005).
- [126] J. Sauter, *Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Ingenieurwesens, Heft 279*, VDI-Verlag GmbH, Berlin (1926).
- [127] H. Wiese, *GIT Fachz. Lab.* (1992) **4**, 385–388.
- [128] H. Wiese, *GIT Fachz. Lab.* (1992) **10**, 1029–1033.
- [129] I. S. Chronakis, P. Alexandridis, *Macromolecules* (2001) **34**, 5005–5018.
- [130] T. Norisuye, M. Takeda and M. Shibayama, *Macromolecules* (1998) **31**, 5316–5322.
- [131] H. Hoffmann, Markus Schwoerer, Thomas Vogtmann, *Macromolecular Systems: Microscopic Interactions and Macroscopic Properties - Final Report*, Wiley-VCH, Berlin (2000).
- [132] F. C. MacKintosh, S. A. Safran, P.A. Pincus, *J. Phys. Condens. Matter* (1990) **2**, 359 – 364.

- [133] K. C. Tam, W. K. Ng, R. D. Jenkins, *J. Appl. Polym. Sci.* (2006) **102**, 5166–5173.
- [134] F. Schosseler, F. Ilmain, S. J. Candau, *Macromolecules* (1991) **24**, 225–234.
- [135] H. Kunieda, K. Nakamura, H. T. Davis, D. F. Evans, *Langmuir* (1991) **7**, 1915–1919.
- [136] K. C. Tam, W. P. Seng, R. D. Jenkins, D. R. Bassett, *J. Polym. Sci. B* (2000) **38**, 2019–2032.
- [137] H. Tan, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Langmuir* (2000) **16**, 5600–5606.
- [138] W. P. Seng, K. C. Tam, R. D. Jenkins, *Colloid Surf. A* (1999) **154**, 365–382.
- [139] F. Guillemet, L. Piculell, *J. Phys. Chem.* (1995) **99**, 9201–9209.
- [140] S. Bruzzone, M. Malvaldi, *J. Chem. Phys.* (2006) **1252**, 064909–1 to 064909–9.
- [141] J. Blaakmeer, M. R. Böhmer, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, *Macromolecules* (1990) **23**, 2301–2309.
- [142] Y. Nakamura, N. Sasaki, M. Nakata, *Macromolecules* (2001) **34**, 5992–6002.
- [143] F. Tanaka, *Macromolecules* (2000) **33**, 4249–4263.
- [144] T. Mauser, C. Déjugnat, G. B. Sukhorukov, *Macro. Rapid Comm.* (2004) **25**, 1781–1785.
- [145] N. Kato, P. Schuetz, A. Fery, F. Caruso, *Macromolecules* (2002) **35**, 9780–9787.
- [146] D. Pristinski, V. Kozlovskaya, S. A. Sukhishvili, *J. Chem. Phys.* (2005) **122**, 0149071–9.
- [147] D. Madge, E. Elson, W. W. Webb, *Biopolymers* (1976) **13**, 29.
- [148] A. S. Lee, V. Bütün, M. Vamvakaki, S. P. Armes, J. A. Pople, A. P. Gast, *Macromolecules* (2002) **35**, 8540–8551.
- [149] M. Sotiropoulou, G. Bokias, G. Staikos, *Macromolecules* (2003) **36**, 1349–1354.
- [150] C. Bengoechea, F. CordobSés, A. Guerrero, *Rheologica Acta* (2006) **46**, 1–9.
- [151] O. Ozer, B. Aydin, Y. Yazan, *Cosmetics and Toiletries* (2006) **121**, 57–64.
- [152] F. Michaut, P. Perrin, P. Hébraud, *Langmuir* (2004) **20**, 8576–8581.

- 
- [153] N. Jager-Lézer, J.-F. Tranchant, V. Alard, C. Vu, P. C. Tchoireloff, J.-L. Grossiord, *Rheol. Acta* (1998) **37**, 129–138.
- [154] M. C. Sánchez, C. Valencia, C. Gallegos, *J. Colloid Interf. Sci.* (2001) **241**, 226–232.
- [155] I. Masalova, A. Y. Malkin, E. Ferg, E. Kharatiyan, M. Taylor, R. Haldenwang, *J. Rheol.* (2006) **50**, 435–451.
- [156] A. Y. Malkin, I. Masalova, P. Slatter, K. Wilson, *Rheol. Acta* (2004) **43**, 584–591.
- [157] T. G. Mason, J. Bibette, D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* (1995) **75**, 2051–2054.
- [158] M.-D. Lacasse, G. S. Grest, D. Levine, T. G. Mason, D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* (1996) **76**, 3448–3451.



# Anhang

## Materialien

Bezeichnung	Funktion	INCI	Hersteller
Natronlauge	Base	sodium hydroxide	Roth
C-1041	Verdicker	methyl-/ethylacrylate <sup>a</sup>	Ciba GmbH
C-1042	Verdicker	methyl-/ethylacrylate <sup>b</sup>	Ciba GmbH
C-1043	Verdicker	methyl-/ethylacrylate <sup>c</sup>	Ciba GmbH
Rheovis <sup>®</sup> ATA	Verdicker	acrylate	Ciba GmbH
Acrysol <sup>™</sup> RM-8W	Verdicker	HEUR <sup>d</sup>	Rohm & Haas
Acusol <sup>™</sup> 820	Verdicker	acrylate	Rohm & Haas
Optiflo <sup>®</sup> M 200	Verdicker	HEUR	Südchemie
Optiflo <sup>®</sup> M 210	Verdicker	HEUR	Südchemie
Optiflo <sup>®</sup> H 600	Verdicker	HEUR	Südchemie
Pemulen TR-1	Verdicker	C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> acrylate <sup>e</sup>	Noveon
Pemulen TR-2	Verdicker	C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> acrylate <sup>f</sup>	Noveon
Aristoflex AVC	Verdicker	acryloyl dimethyltaureate	Clariant
SDS	Tensid	sodium lauryl sulfate	Fluka
CTAB	Tensid	cetyltrimethylammonium bromide	Fluka
Arylpon F	Tensid	EO fatty alcohol	Henkel KGaA
Dehydol <sup>®</sup> LS 9.5	Tensid	EO fatty alcohol	Cognis
Cetiol B	Öl, stark polar	dibutyl adipate	Aldrich
Isopropylmyristat	Öl, mittel polar	isopropyl myristate	Cognis
Paraffinöl DAB9	Öl, unpolar	Paraffinum Liquidum	Merck
Belsil DMC 6031	Emulgator	PEG/PPG-25/25 Dimethicone	Wacker
Ultrasil DW-AV	Emulgator	PEG-7 Dimethicone	Noveon
DC 193	Emulgator	PEG-12 Dimethicone	Dow Corning
Cremophor CO40	Emulgator	PEG-40, castor oil	BASF
Lanette O	Emulgator	cetearyl alkohol	Cognis

Weiter auf der nächsten Seite



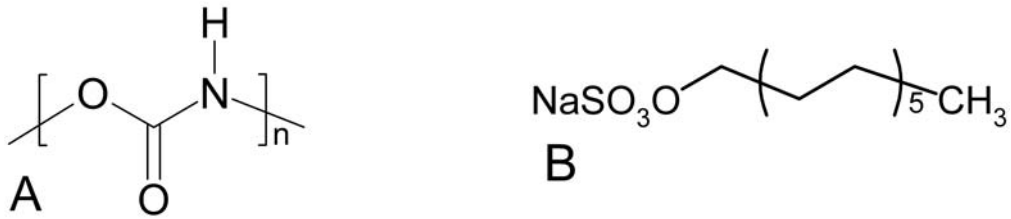


Abb. 80: A: hm-Polyurethan (HEUR - hydrophobically modified ethoxylated urethane), B: Natriumdodecylsulfat (SDS).



Abb. 81: A: Deyhdol LS 9.5 für  $n= 9.5$ , Arylpon F für  $n= 2.5$ ; B: Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB).

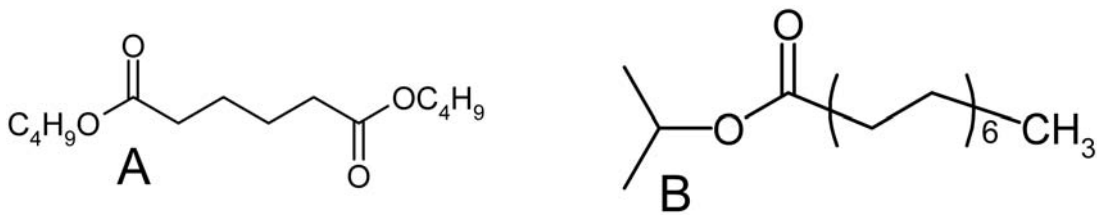


Abb. 82: A: Dibutyladipat (Cetiol B), B: Isopropylmyristat (IPM).



Abb. 83: A: Paraffinöl, B: Parabene, R = Me bzw. Pr.

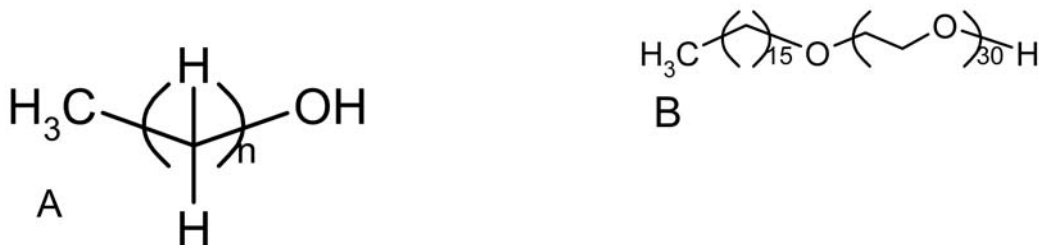


Abb. 84: A: Lanette O (Mischung aus Stearyl- ( $n = 17$ ) und Cetearyl- ( $n = 15$ ) Alkohol), B: Eumulgin B3 (PEG-30).

## Polymer-Tensid-Mischungen

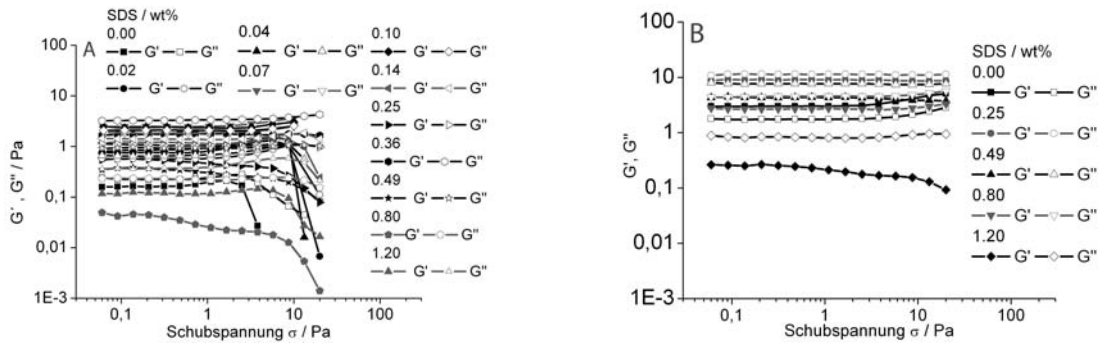


Abb. 85: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus 0.00 - 2.00 wt% SDS und A: 0.6 wt% C-1041, B: 1.0 wt% C-1041.

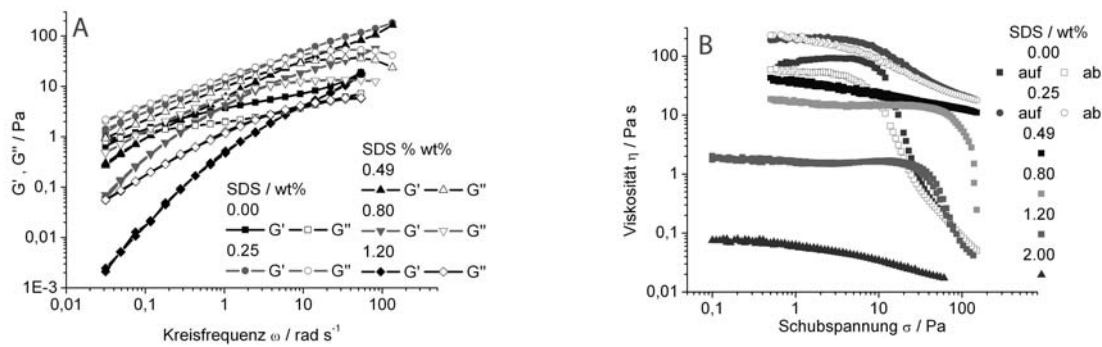


Abb. 86: PTMs aus 1.0 wt% C-1041 und 0.00 - 2.00 wt% SDS: A: Frequenzabhängigkeit bei  $\sigma = 0.1$  Pa, B: Fließkurven.

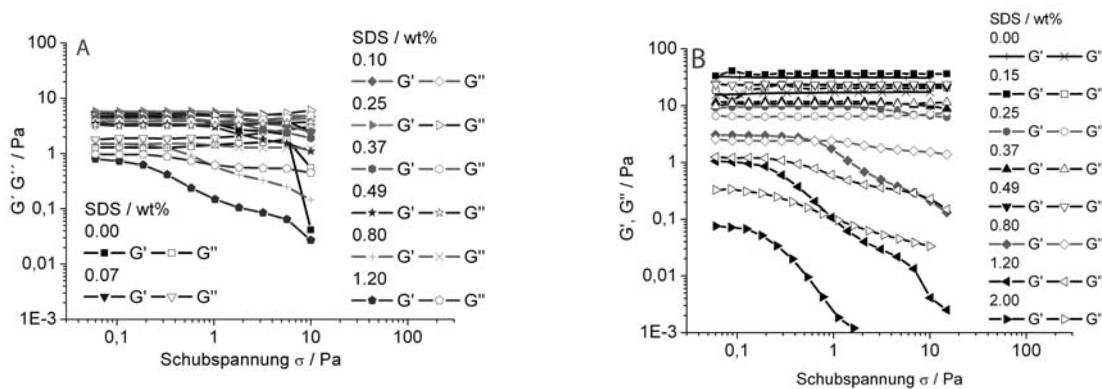


Abb. 87: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus 0.00 - 2.00 wt% SDS und A: 0.6 wt% C-1042, B: 1.0 wt% C-1042.



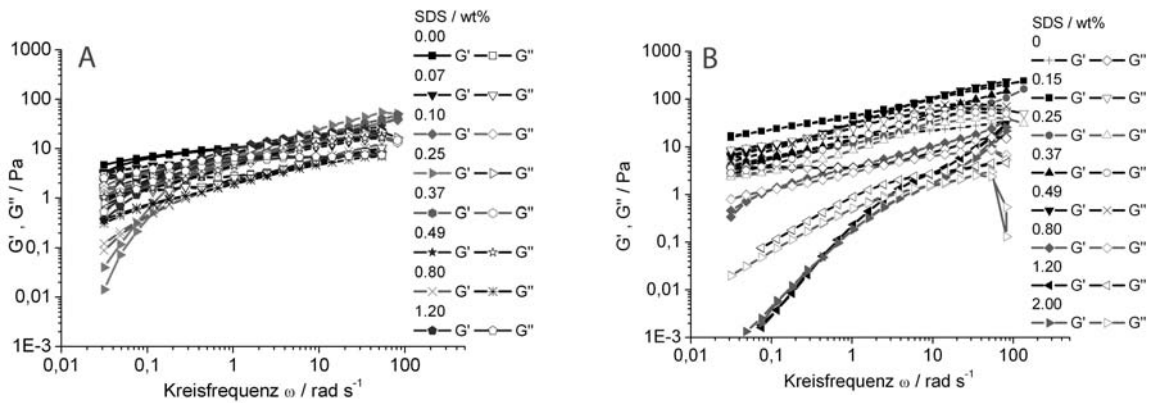


Abb. 88: Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs, bei einer Schubspannung von  $\sigma = 0.1$  Pa, aus 0.00 - 2.00 wt% SDS und A: 0.6 wt% C-1042, B: 1.0 wt% C-1042.

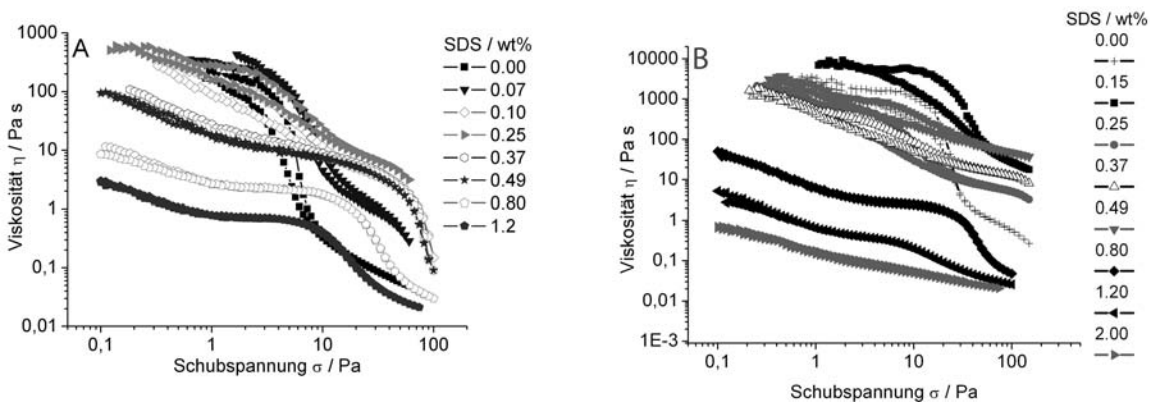


Abb. 89: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 0.00 - 2.00 wt% SDS und A: 0.6 wt% C-1042. B: 1.0 wt% C-1042.

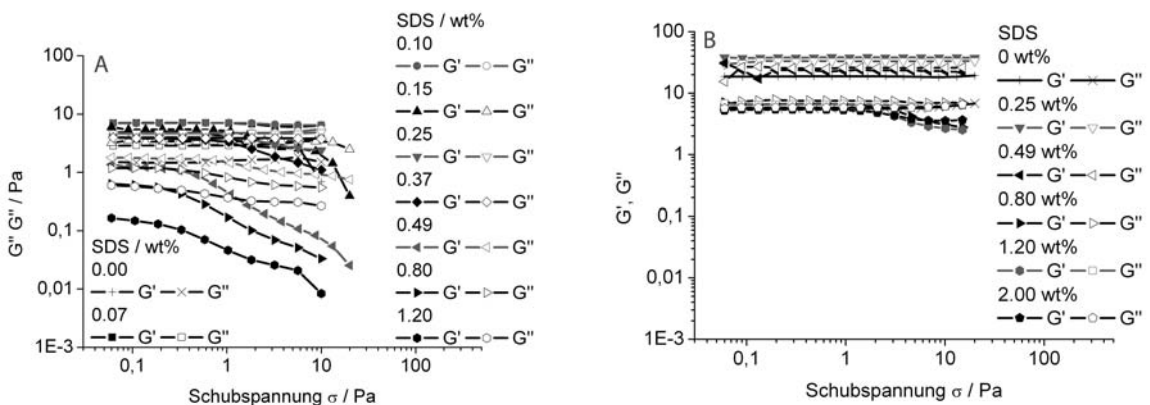


Abb. 90: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus 0.00 - 1.20 wt% SDS und A: 0.6 wt% C-1043, B: 1.0 wt% C-1043.

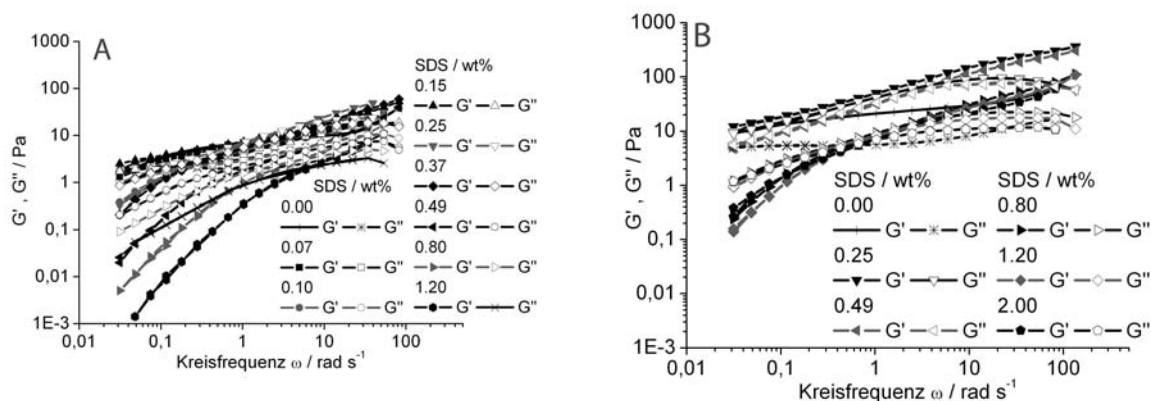


Abb. 91: Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs, bei einer Schubspannung von  $\sigma = 0.1$  Pa, aus 0.00 - 1.20 wt% SDS und A: 0.6 wt% C-1043, B: 1.0 wt% C-1043.

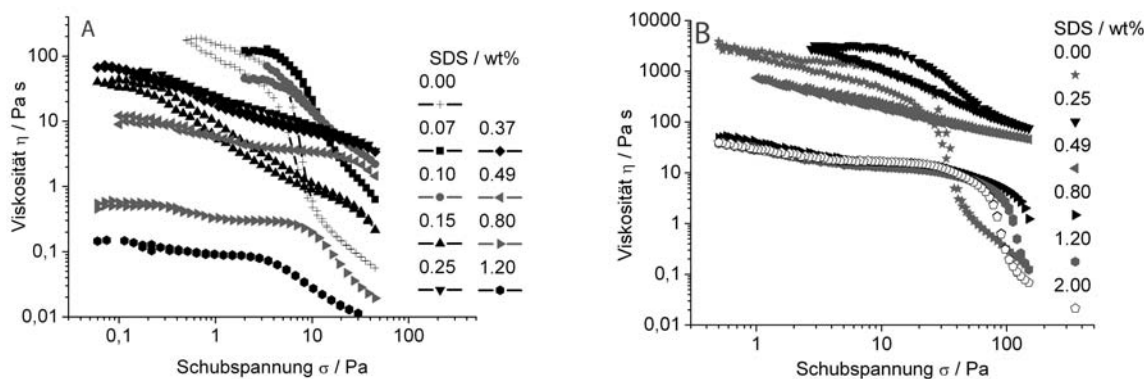


Abb. 92: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 0.00 - 1.20 wt% SDS und A: 0.6 wt% C-1043, B: 1.0 wt% C-1043.

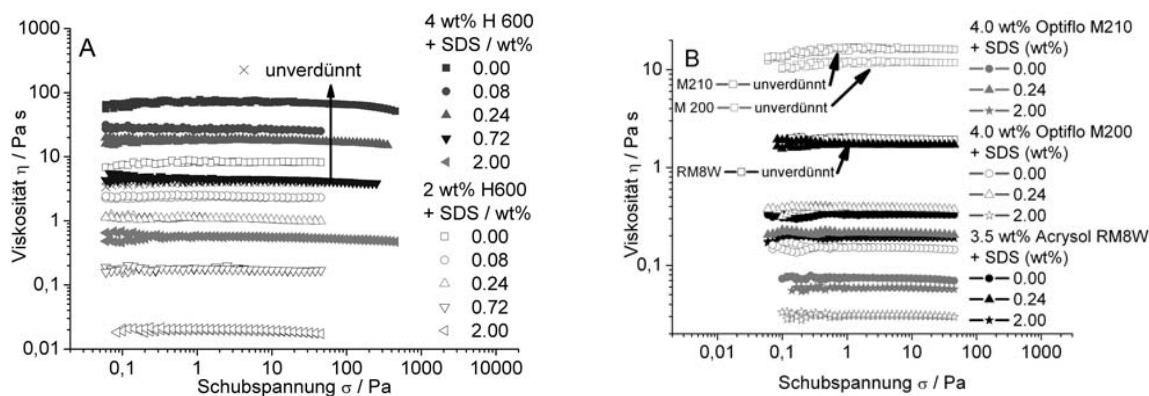


Abb. 93: Fließkurven der PTMs aus 0.00 - 2.00 wt% SDS und nichtionischen Verdickern; A: Optiflo H 600 und B: Acrysol RM8W, Optiflo M200 und Optiflo M 210.

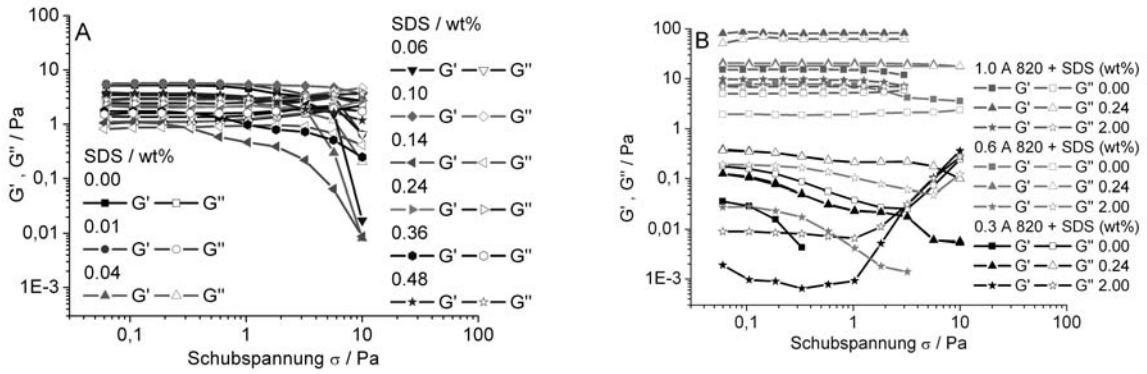


Abb. 94: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli in PTMs aus Acrylcopolymer und SDS.

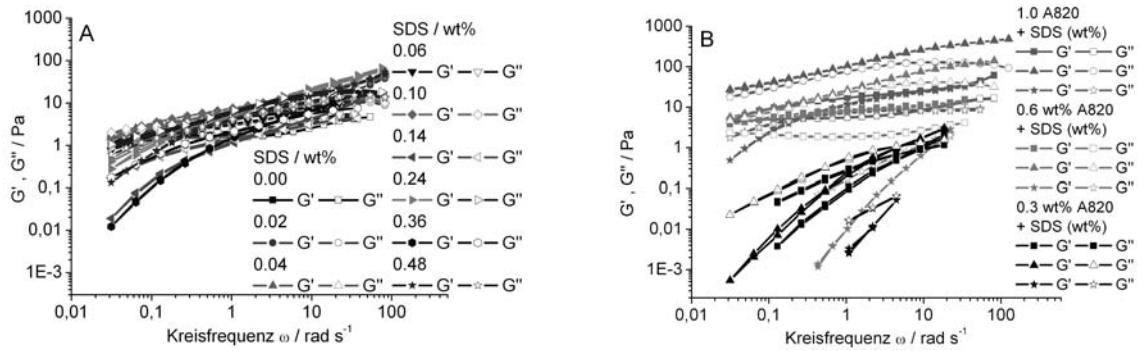


Abb. 95: Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs, bei einer Schubspannung von  $\sigma = 0.1$  Pa, aus 0.00 - 1.20 wt% SDS und A: 0.6 wt% C-1043, B: 1.0 wt% C-1043.

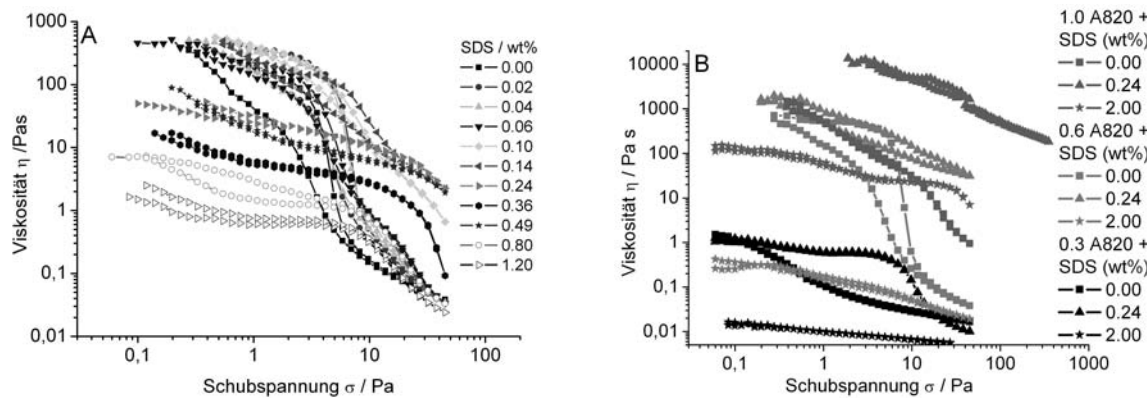


Abb. 96: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 0.00 - 1.20 wt% SDS und A: 0.6 wt% C-1043, B: 1.0 wt% C-1043.

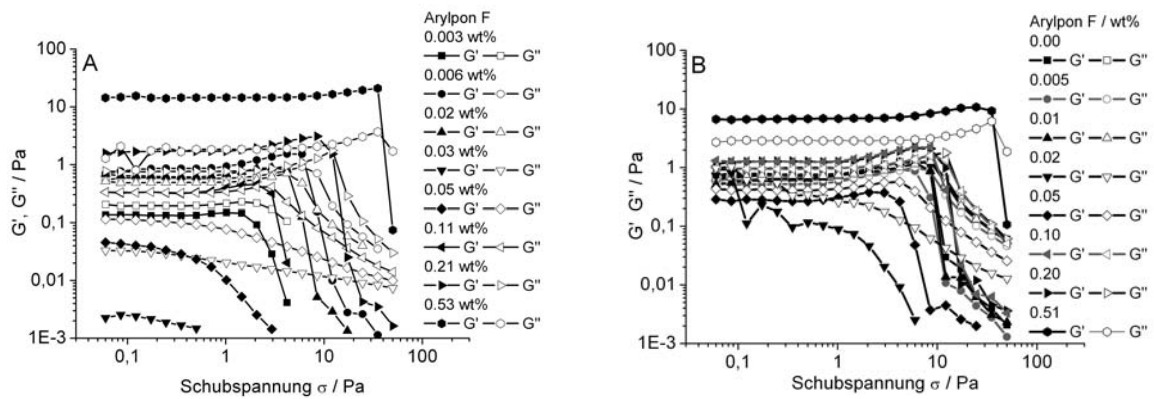


Abb. 97: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% Arylpon F und A: 0.6 wt% C-1041, B: 1.0 wt% C-1041.

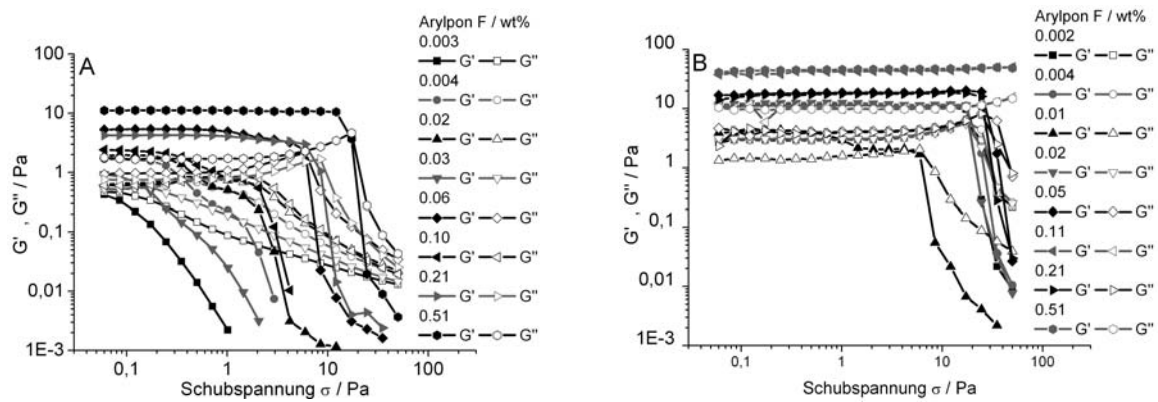


Abb. 98: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% Arylpon F und A: 0.6 wt% C-1042, B: 1.0 wt% C-1042.

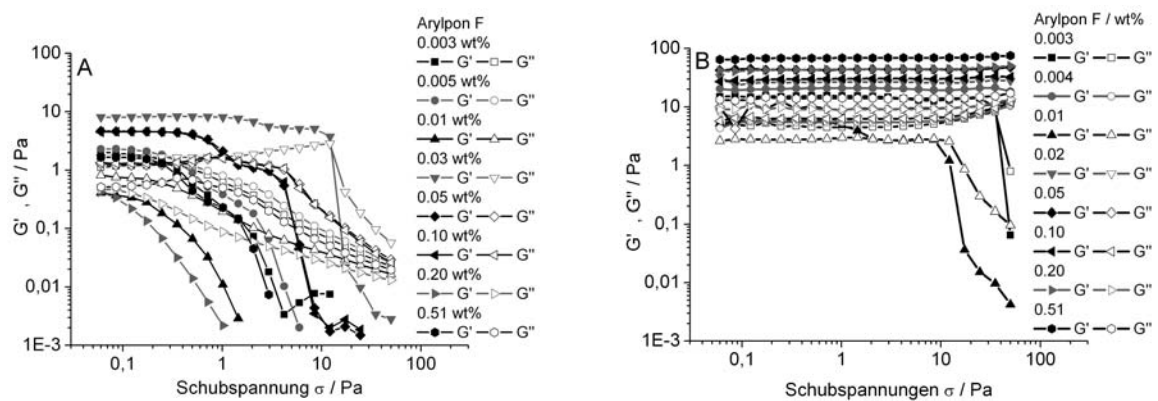


Abb. 99: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% Arylpon F und A: 0.6 wt% C-1043, B: 1.0 wt% C-1043.

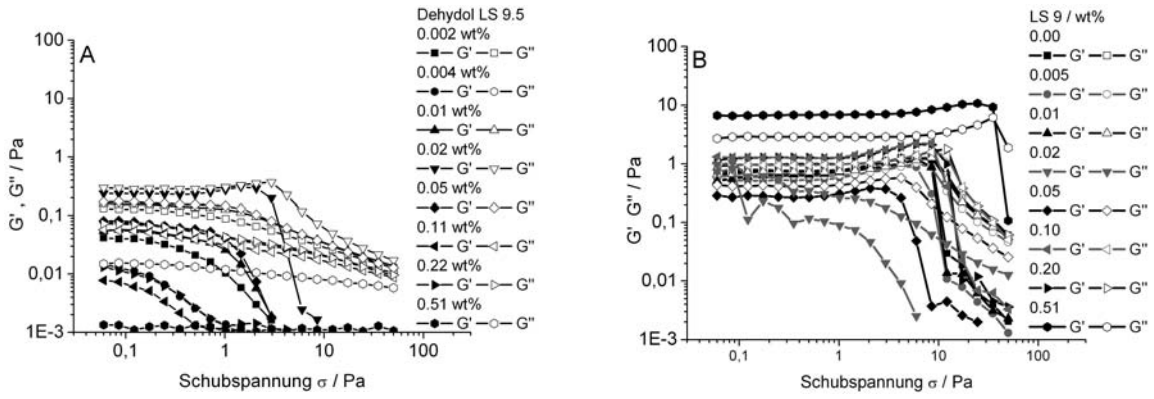


Abb. 100: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% Dehydrol LS 9.5 und A: 0.6 wt% C-1041, B: 1.0 wt% C-1041.

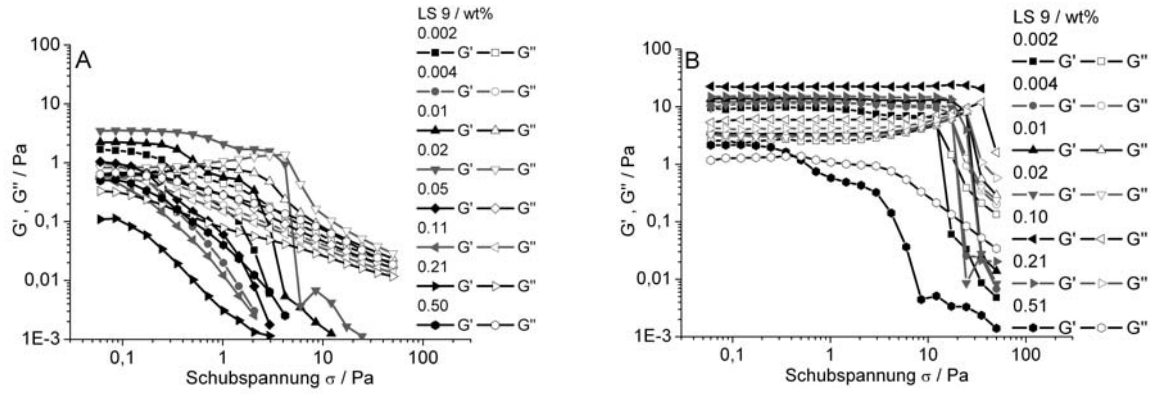


Abb. 101: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% Dehydrol LS 9.5 und A: 0.6 wt% C-1042, B: 1.0 wt% C-1042.

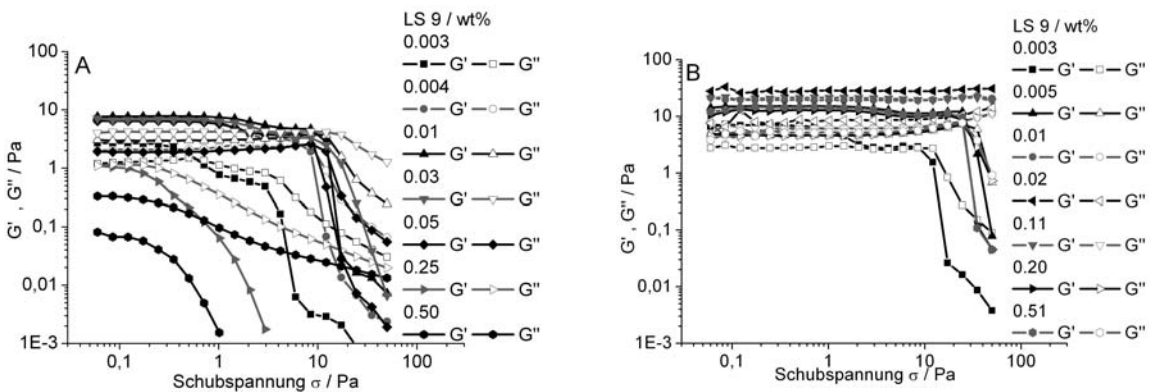


Abb. 102: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% Dehydrol LS 9.5 und A: 0.6 wt% C-1043, B: 1.0 wt% C-1043.

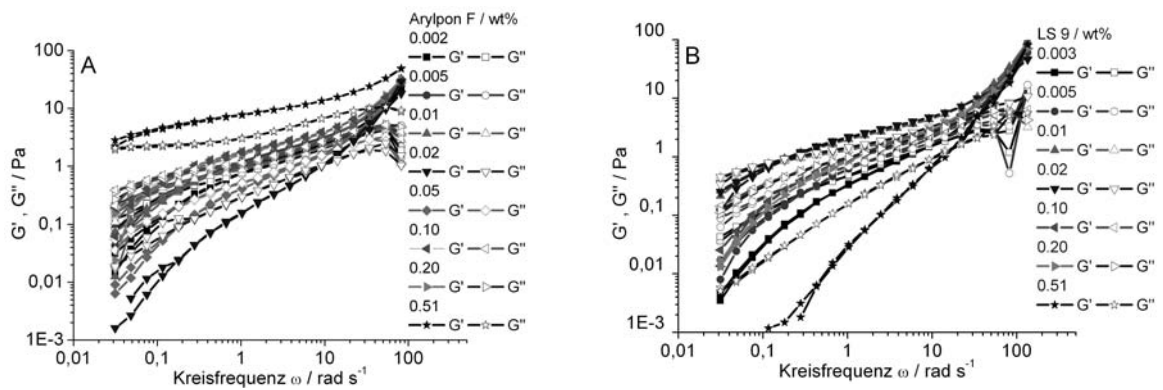


Abb. 103: Moduli der PTMs aus 1.0 wt% C-1041 und A: 0.002 - 0.51 wt% Arylpon F, B: 0.002 - 0.51 wt% Dehydol LS 9.5.

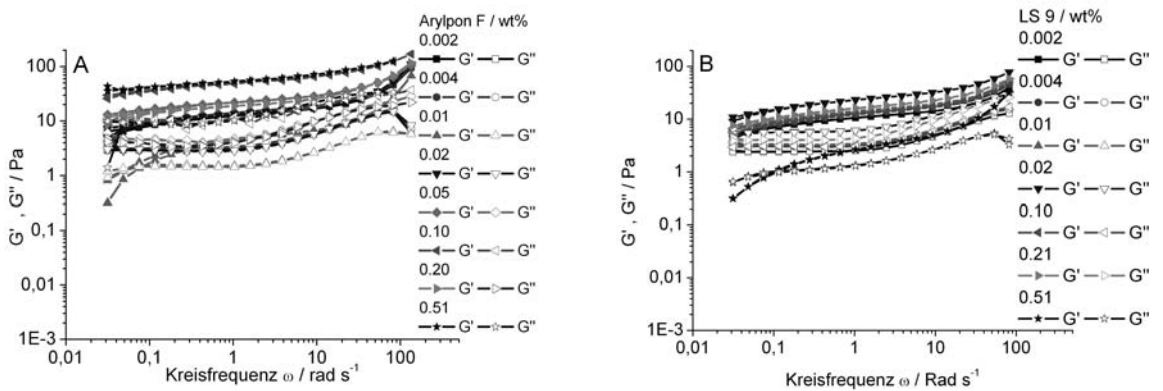


Abb. 104: Moduli der PTMs aus 1.0 wt% C-1042 und A: 0.002 - 0.51 wt% Arylpon F, B: 0.002 - 0.51 wt% Dehydol LS 9.5.

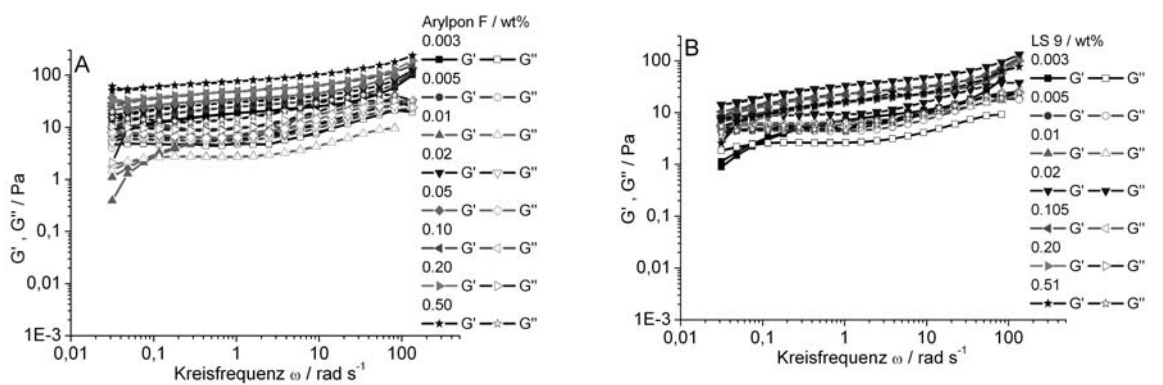


Abb. 105: Moduli der PTMs aus 1.0 wt% C-1043 und A: 0.002 - 0.51 wt% Arylpon F, B: 0.002 - 0.51 wt% Dehydol LS 9.5.

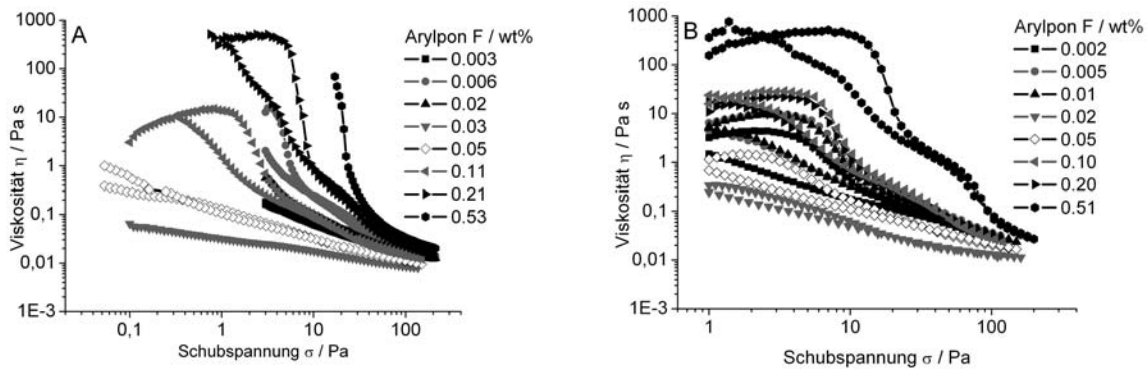


Abb. 106: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% Arylpon F und A: 0.6 wt% C-1041, B: 1.0 wt% C-1041.

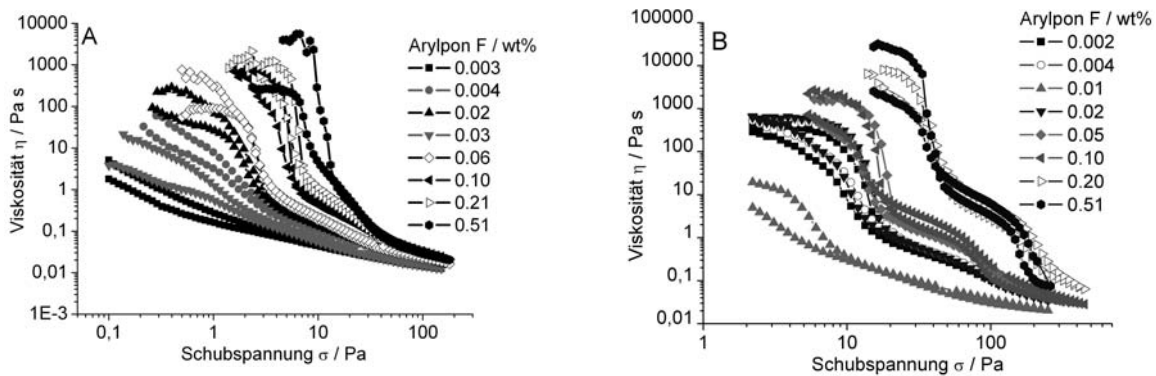


Abb. 107: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% Arylpon F und A: 0.6 wt% C-1042, B: 1.0 wt% C-1042.

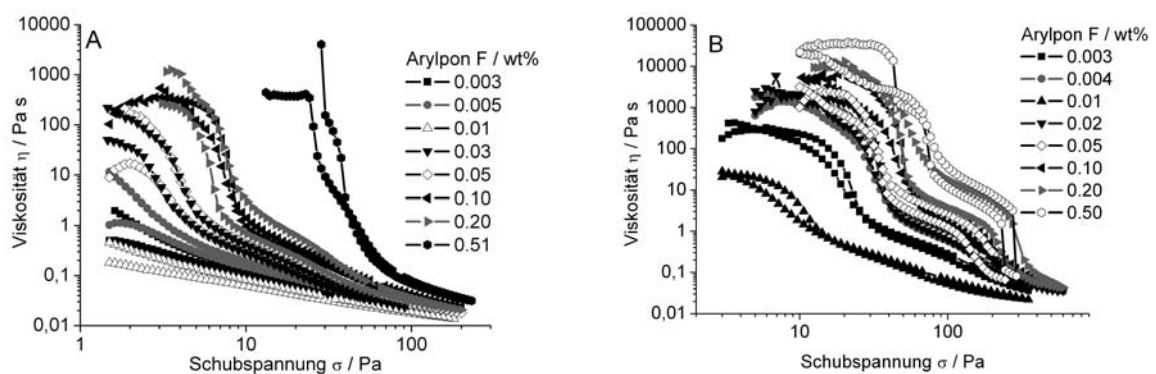


Abb. 108: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% Arylpon F und A: 0.6 wt% C-1043, B: 1.0 wt% C-1043.

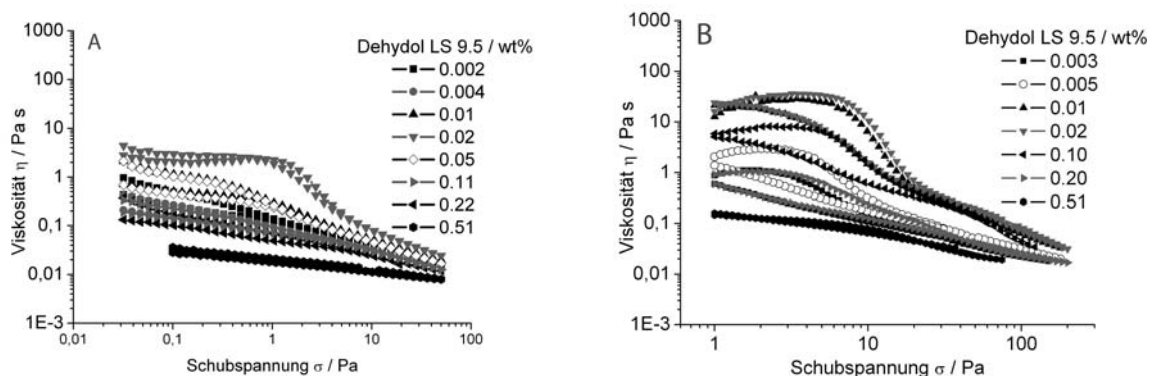


Abb. 109: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% Dehydol LS 9.5 und A: 0.6 wt% C-1041, B: 1.0 wt% C-1041.

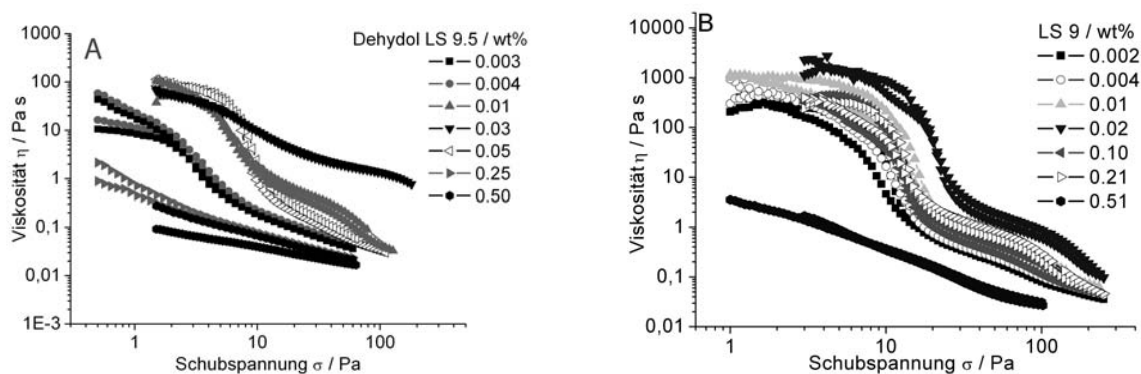


Abb. 110: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% Dehydol LS 9.5 und A: 0.6 wt% C-1042, B: 1.0 wt% C-1042.

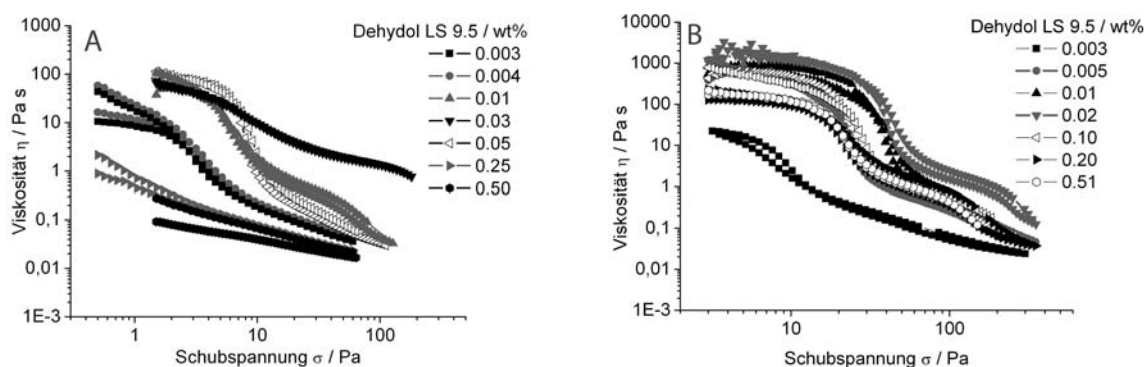


Abb. 111: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% Dehydol LS 9.5 und A: 0.6 wt% C-1043, B: 1.0 wt% C-1043.



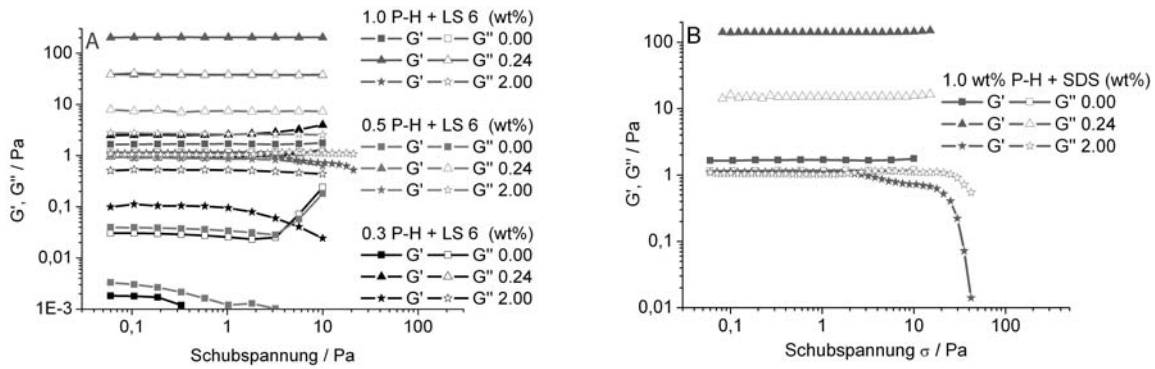


Abb. 112: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus Polymer-H und A: Dehydrol LS 6 und B: SDS.

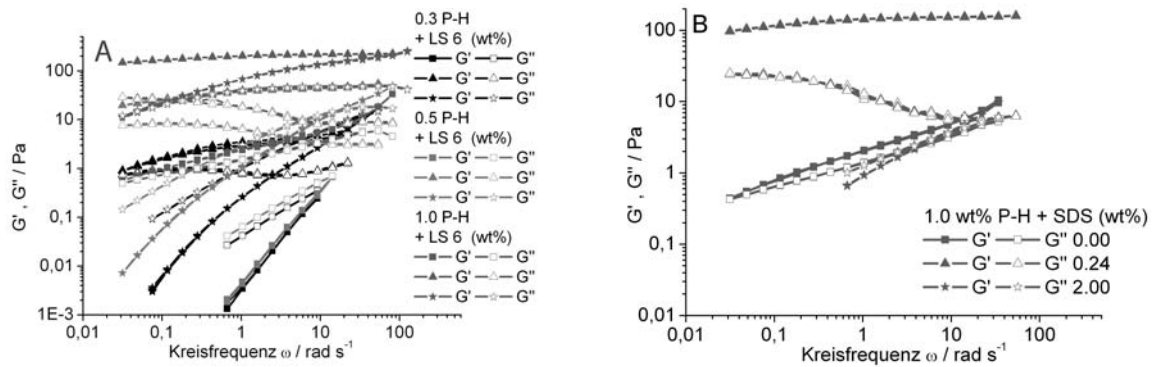


Abb. 113: Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs, bei einer Schubspannung von  $\sigma = 0.1$  Pa, aus Polymer-H und A: Dehydrol LS 6, B: SDS.

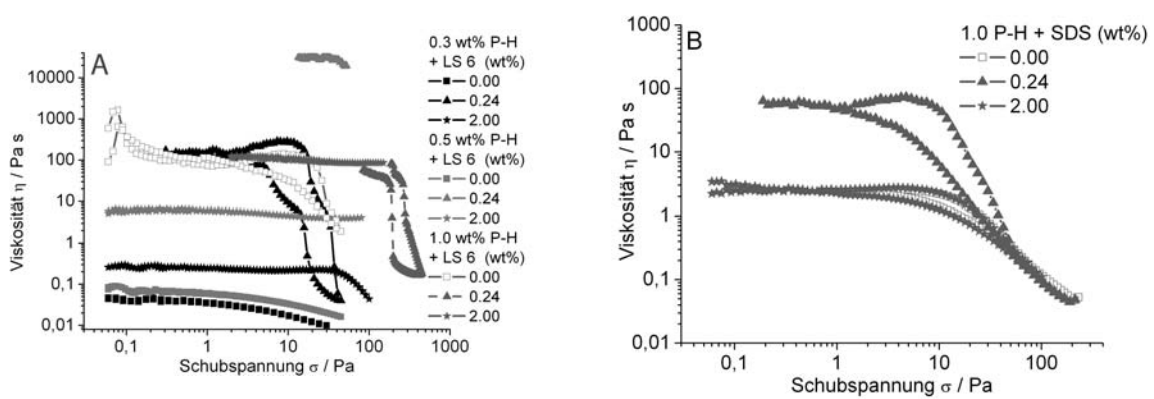


Abb. 114: Fließkuren der PTMs aus Polymer-H und A: Dehydrol LS 6, B: SDS..

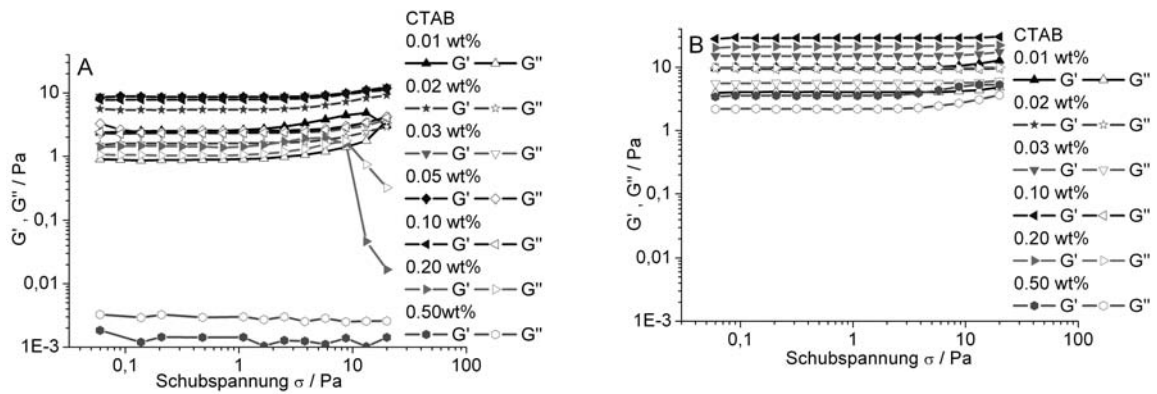


Abb. 115: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% CTAB und C-1041 (ohne Vernetzer); A: 0.6 wt% C-1041, B: 1.0 wt% C-1041.

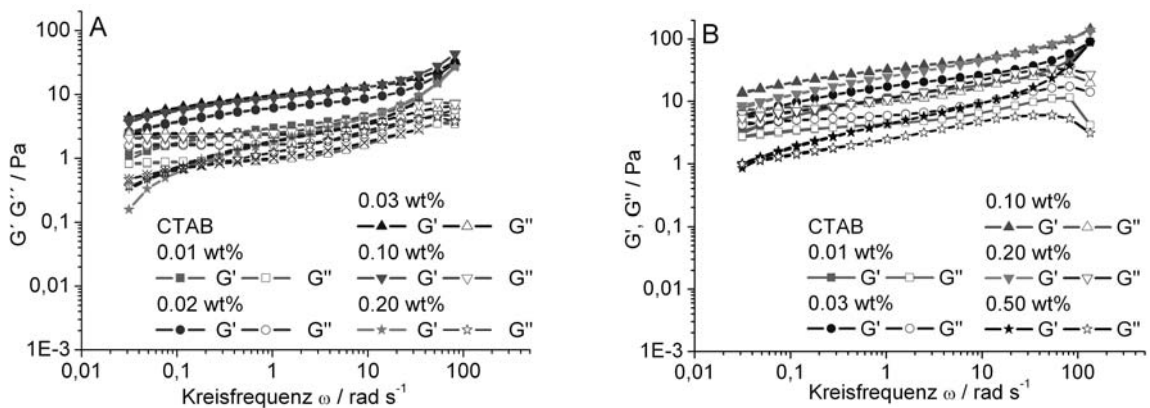


Abb. 116: Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs, bei einer Schubspannung von  $\sigma = 0.1$  Pa, aus 0.01 - 0.50 wt% CTAB und A: 0.6 wt% C-1041, B: 1.0 wt% C-1041.

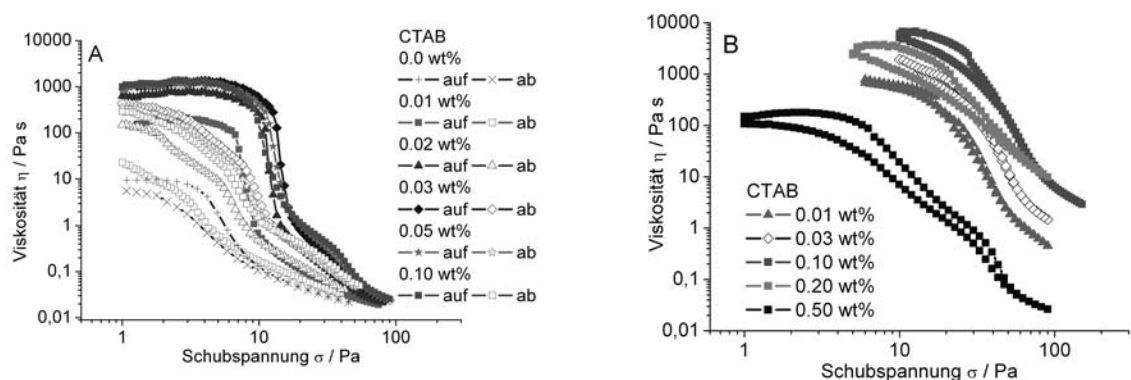


Abb. 117: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% CTAB und A: 0.6 wt% C-1041, B: 1.0 wt% C-1041.

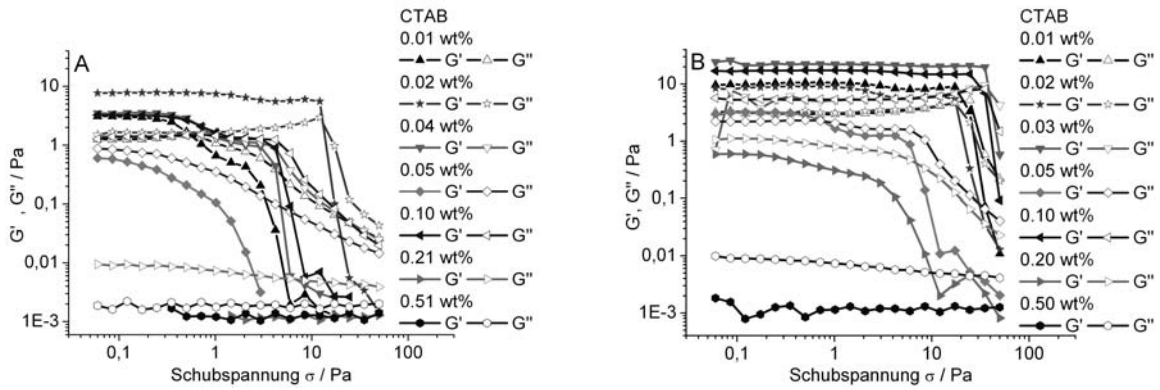


Abb. 118: Schubspannungsabhängigkeit der Moduli, bei einer Frequenz von  $f = 0.1$  Hz, in PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% CTAB und A: 0.6 wt% C-1043, B: 1.0 wt% C-1043.

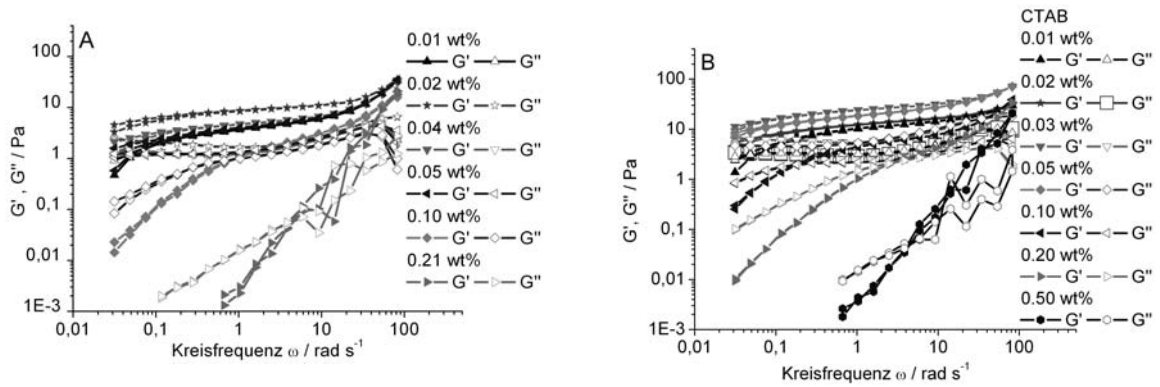


Abb. 119: Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs, bei einer Schubspannung von  $\sigma = 0.1$  Pa, aus 0.01 - 0.51 wt% CTAB und A: 0.6 wt% C-1043, B: 1.0 wt% C-1043.

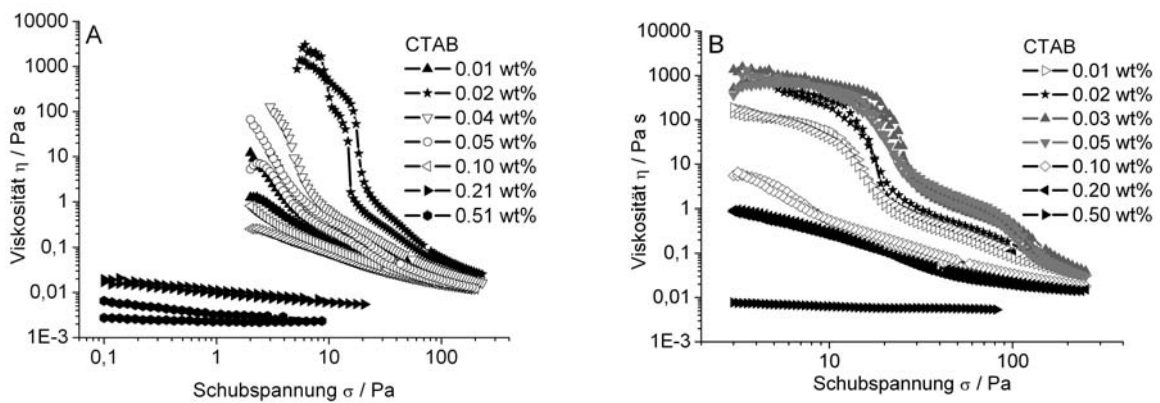


Abb. 120: Schubspannungsabhängige Fließkurven der PTMs aus 0.003 - 0.51 wt% CTAB und A: 0.6 wt% C-1043, B: 1.0 wt% C-1043.

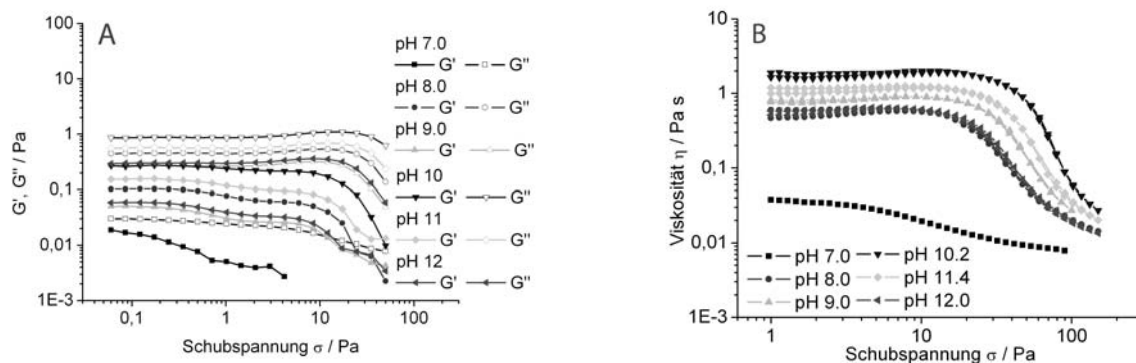


Abb. 121: A: Amplitudentest und B: Fließkurven an PTMs aus 0.6 wt% C-1041 und 0.80 wt% SDS, pH 7-12.

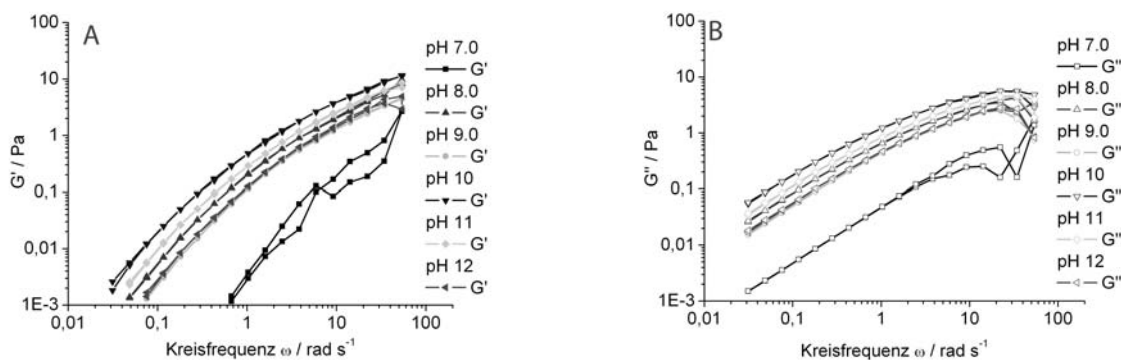


Abb. 122: Moduli von 0.6 wt% C-1041 mit 0.80 wt% SDS, pH 7 - 12.; A:  $G'$  B:  $G''$

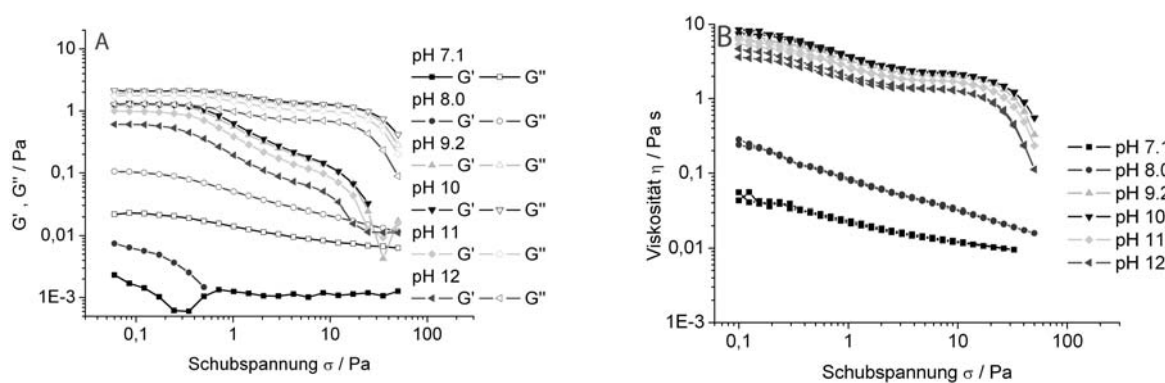


Abb. 123: A: Amplitudentest und B: Fließkurven an PTMs aus 0.6 wt% C-1043 und 0.80 wt% SDS, pH 7-12.

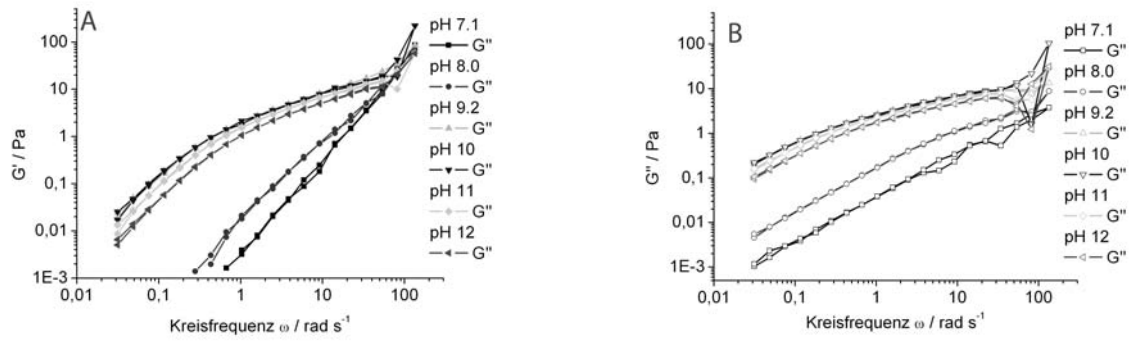


Abb. 124: Moduli von 0.6 wt% C-1043 mit 0.80 wt% SDS, pH 7 - 12.; A:  $G'$  B:  $G''$

## Emulsionen

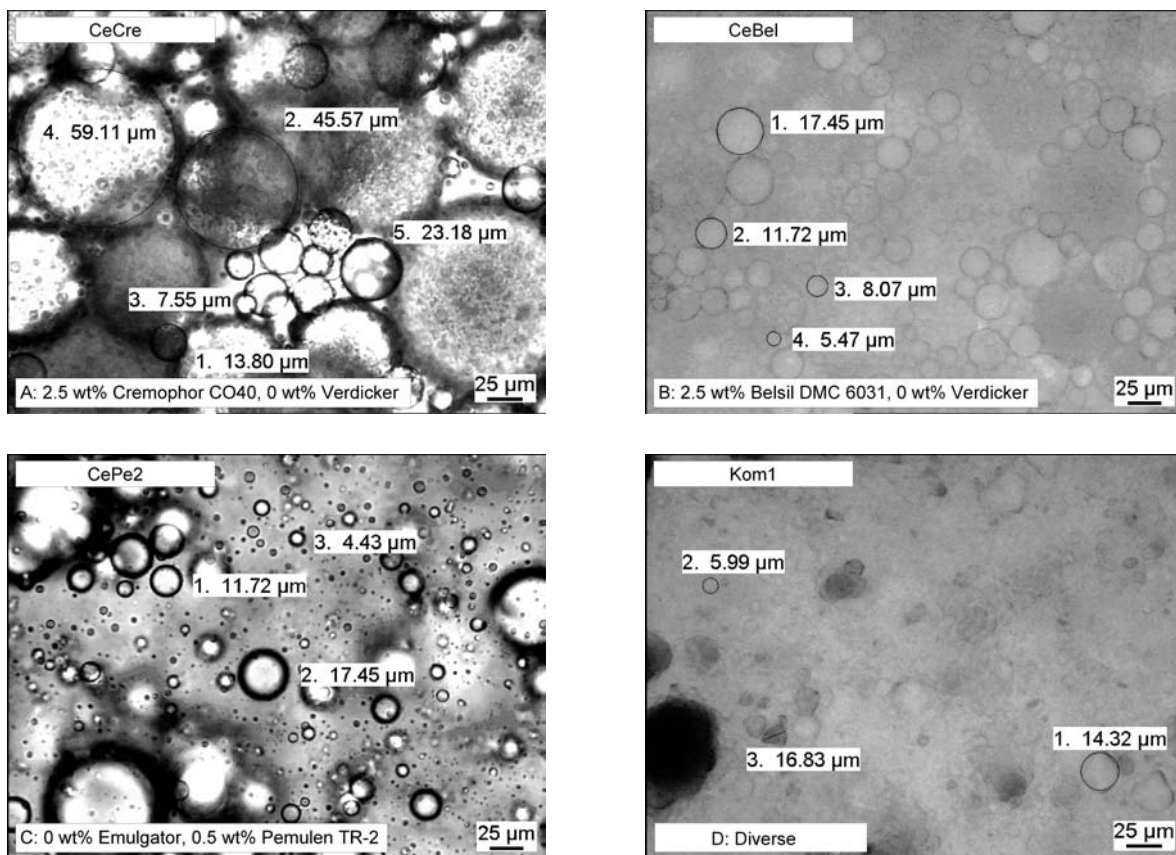


Abb. 125: Mikroskopie-Parameter:  $0s^{-1}$ , 50x, 500µm Spalt, pol; Radien für A: CeCre, B: CeBel, C: CePe2, D: Kom1.

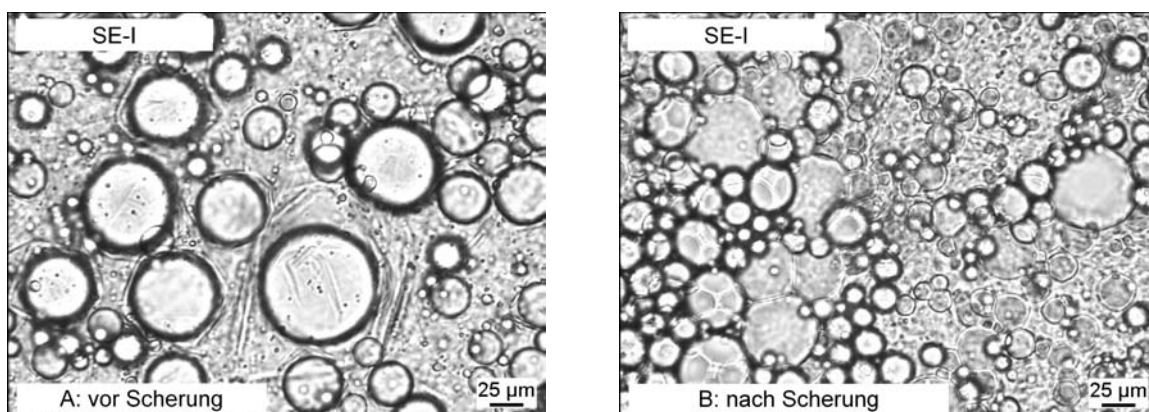


Abb. 126: Mikroskopieaufnahmen von SE-I bei 10 µm Spalt; A: vor Scherung, B: nach Scherung für 300 s mit  $\dot{\gamma} = 7500s^{-1}$ .

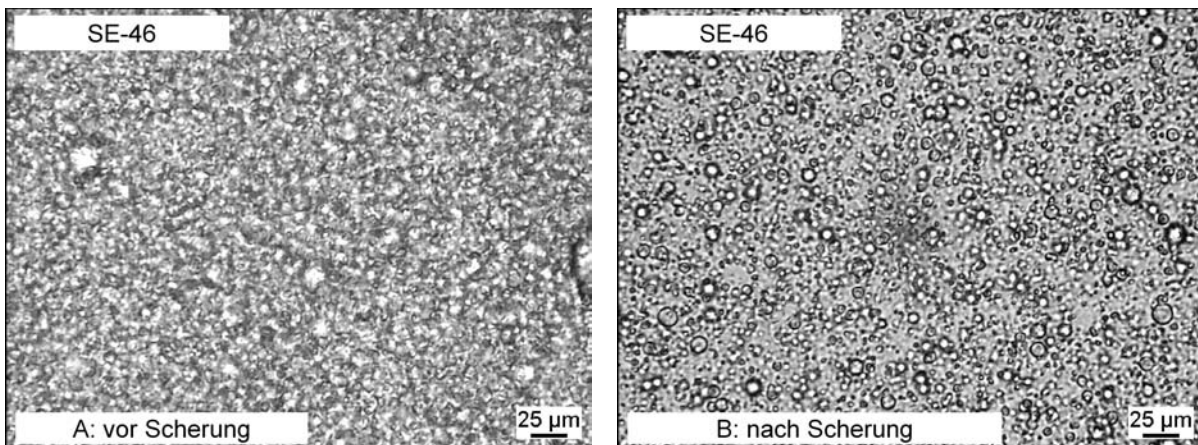


Abb. 127: Mikroskopieaufnahmen von SE-46 bei 10  $\mu\text{m}$  Spalt; A: vor Scherung, B: nach Scherung für 300 s mit  $\dot{\gamma} = 7500\text{s}^{-1}$ .

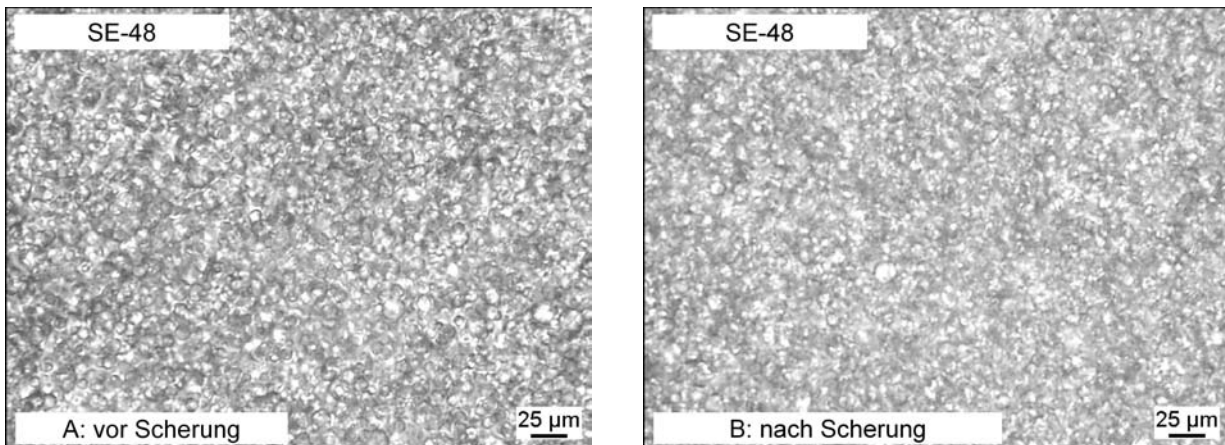


Abb. 128: Mikroskopieaufnahmen von SE-48 bei 10  $\mu\text{m}$  Spalt; A: vor Scherung, B: nach Scherung für 300 s mit  $\dot{\gamma} = 7500\text{s}^{-1}$ .

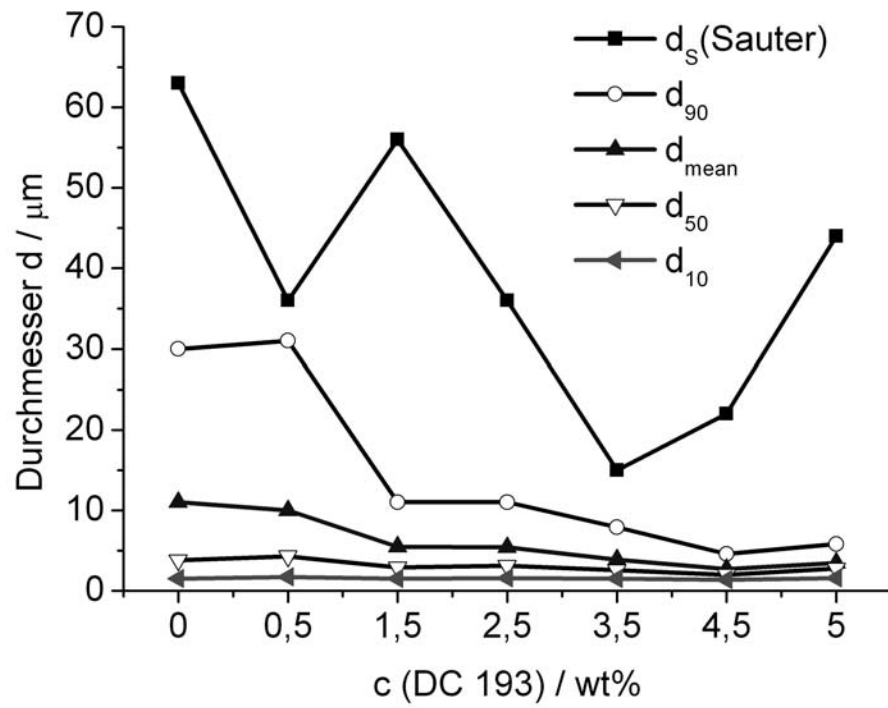


Abb. 129: Vergleich der Tropfendurchmesser (Tab. 8):  $d_S$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{mean}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{10}$  in  $\mu\text{m}$ .



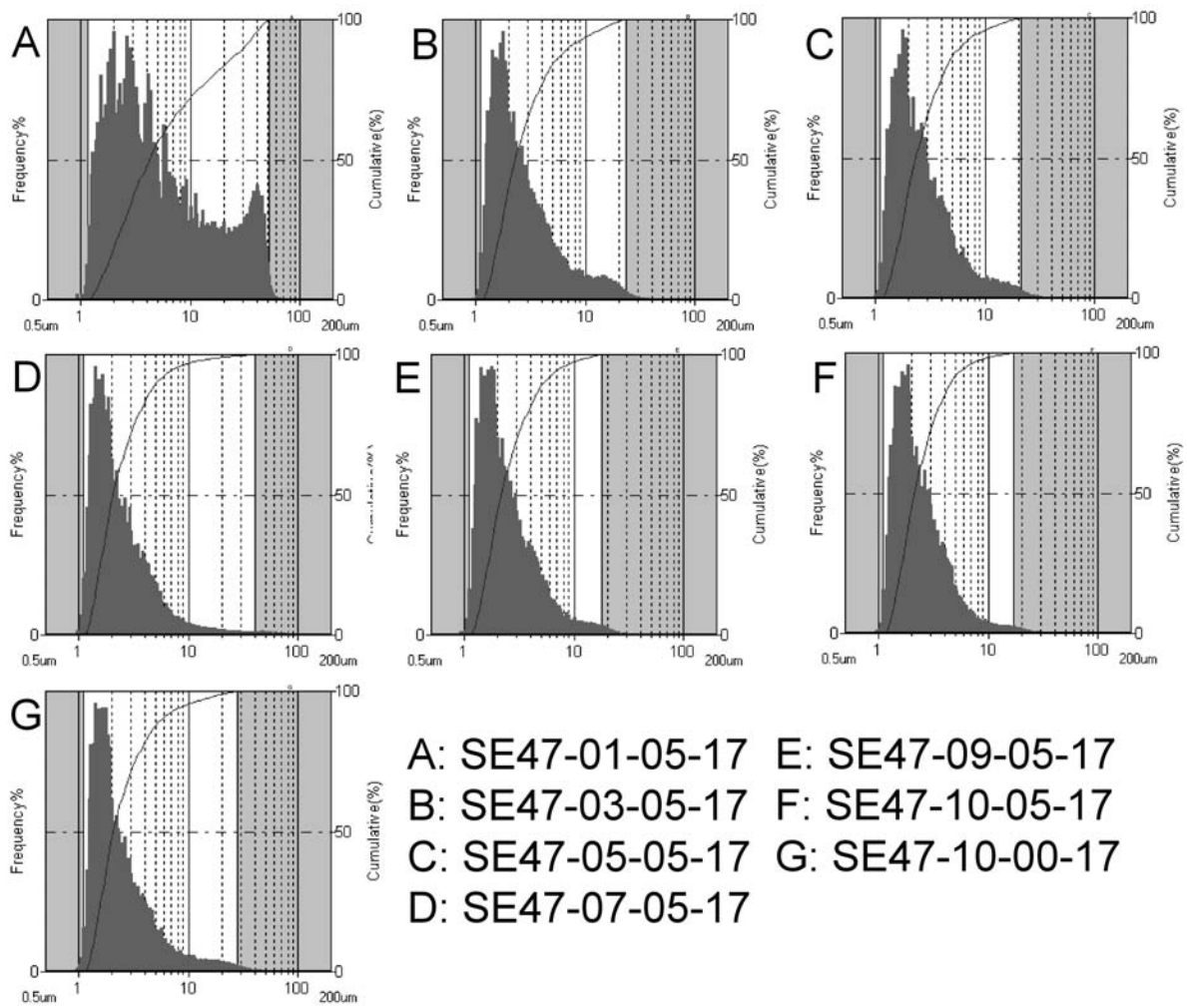


Abb. 130: Tropfengrößevertelung an frischen Emulsionen bei Variation von TR-1 (0.1 - 1.0 wt%) im Bereich von 0.5 - 200  $\mu\text{m}$  in Emulsionen mit 0.5 wt% DC 193 (von A bis G: 0.1 - 1.0 wt%).

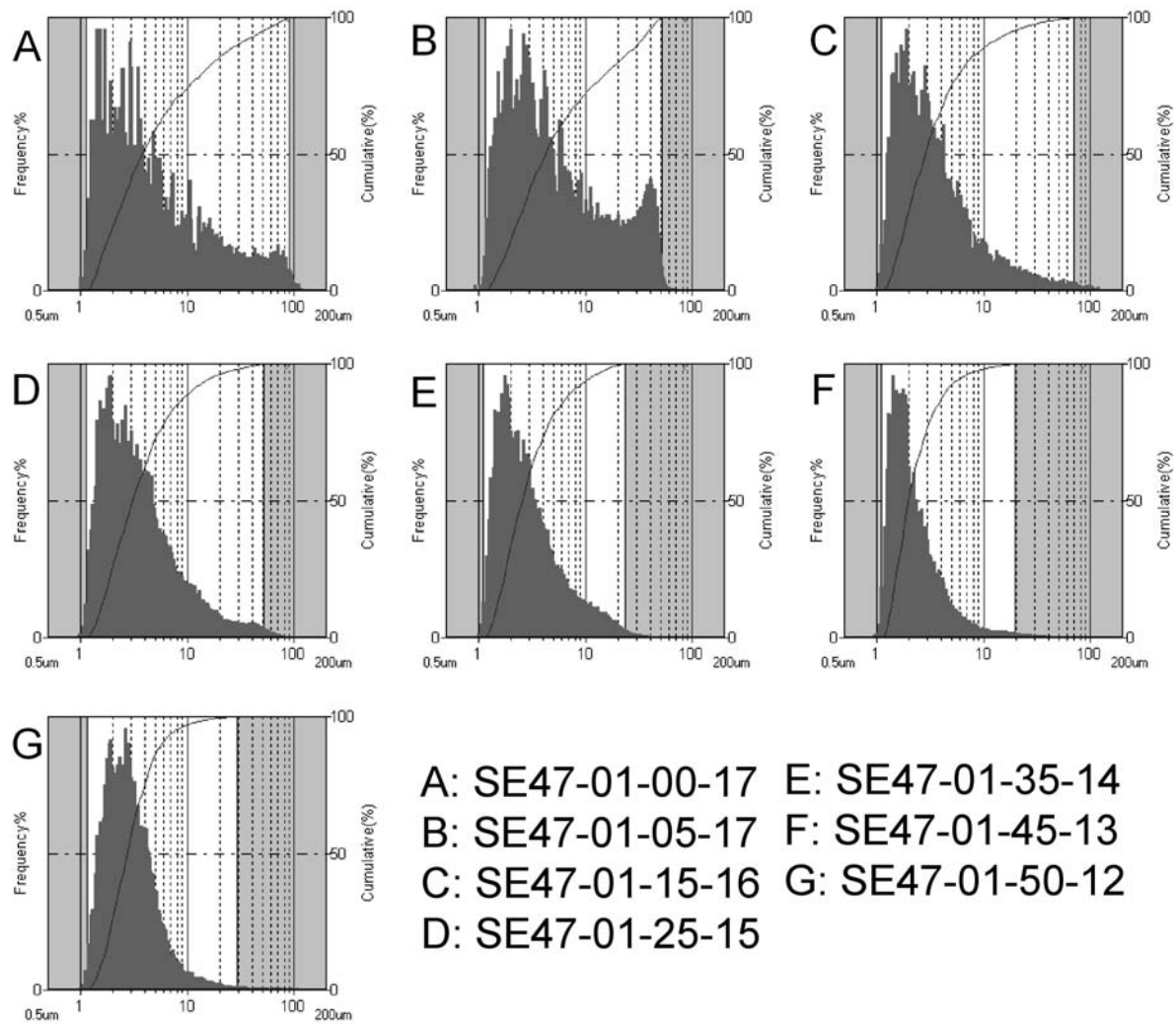
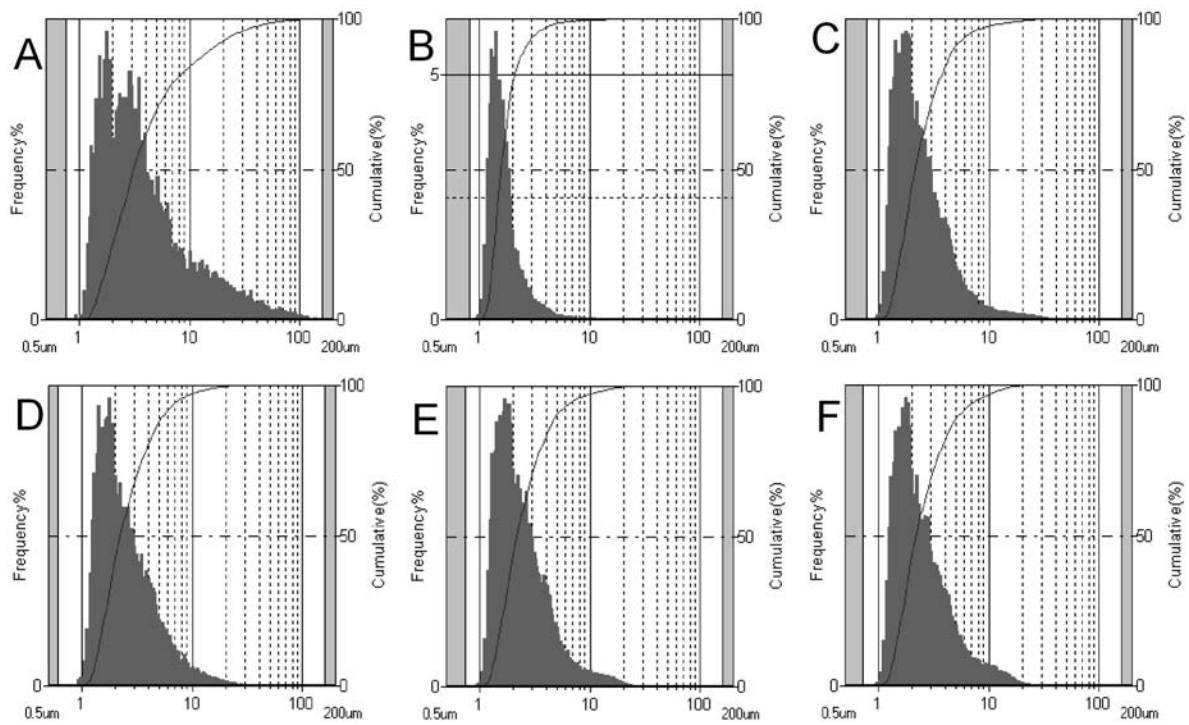


Abb. 131: Tropfengrößevertelung an frischen Emulsionen bei Variation von DC 193 (0.0 - 5.0 wt%) im Bereich von 0.5 - 200  $\mu\text{m}$  in Emulsionen mit 0.1 wt% TR-1 (von A bis G: 0.0 - 5.0 wt%).



A: SE47-01-05-17

E: SE47-09-05-17

B: SE47-03-05-17

F: SE47-10-05-17

C: SE47-05-05-17

TR-1 - alt

D: SE47-07-05-17

Abb. 132: Tropfengröße-Verteilung an gealterten Emulsionen bei Variation von TR-1 (0.1 - 1.0 wt%) im Bereich von 0.5 - 200  $\mu\text{m}$  in Emulsionen mit 0.5 wt% DC 193 (von A bis G: 0.1 - 1.0 wt%).

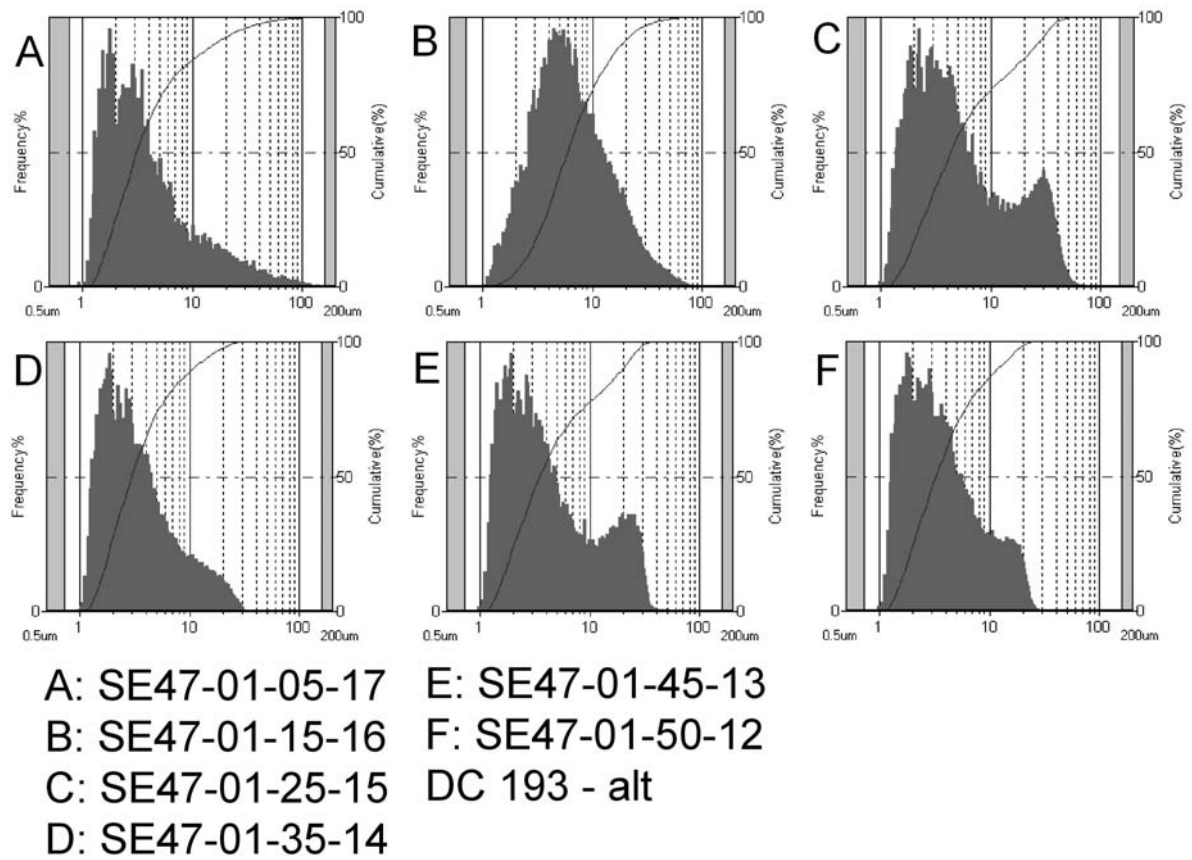


Abb. 133: Tropfengröße-Verteilung an gealterten Emulsionen bei Variation von DC 193 (0.5 - 5.0 wt%) im Bereich von 0.5 - 200  $\mu\text{m}$  in Emulsionen mit 0.1 wt% TR-1 (von A bis G: 0.5 - 5.0 wt%).

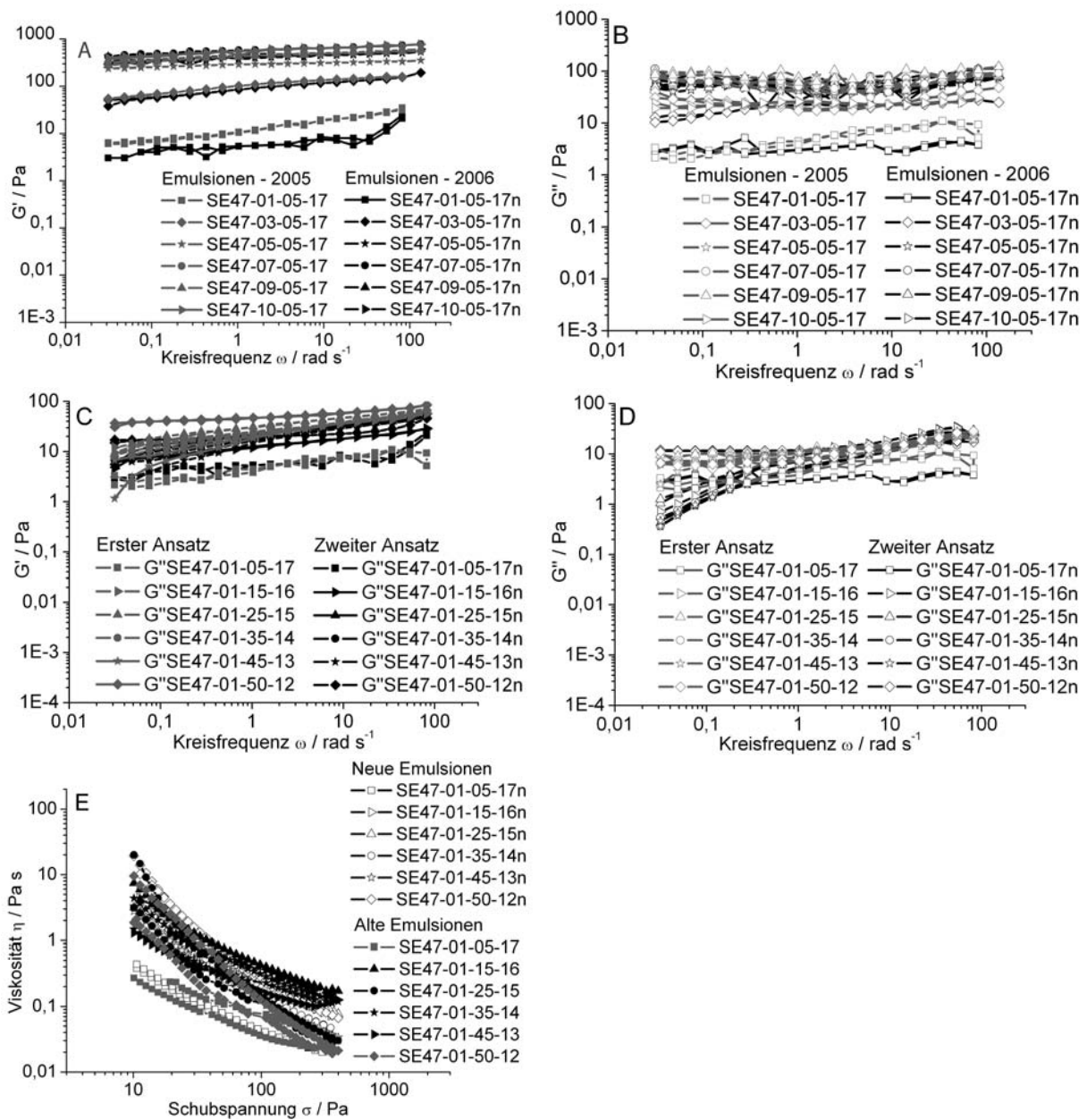


Abb. 134: Überprüfung der Reproduzierbarkeit rheologischer Daten von Emulsionen. Rote Symbole: frische Emulsionen aus 2005, schwarze Symbole: frische Emulsionen aus 2006. A, B: Moduli bei Variation von TR-1, C, D: Moduli bei Variation von DC 193, E: Fließkurven bei Variation von DC 193.

## Mikroskopie an Emulsionen mit wenig Wasser

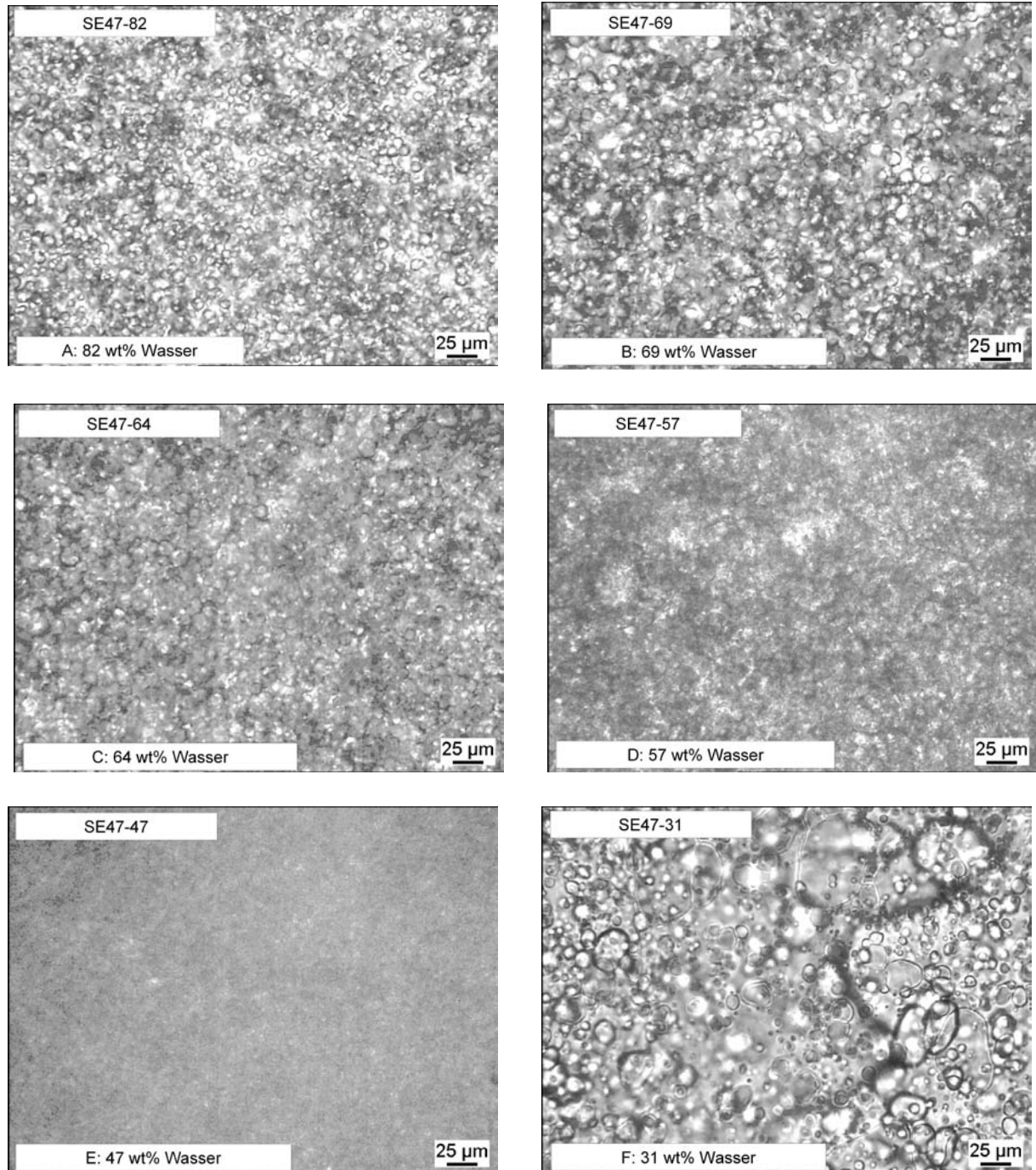


Abb. 135: Mikroskopieaufnahmen der Emulsionen mit wenig Wasser vom Typ SE-47. A: höchster Wasseranteil, F niedrigster Wassergehalt. Aufnahmeparameter:  $0s^{-1}$ , 50x, 10  $\mu m$  Spalt, pol.

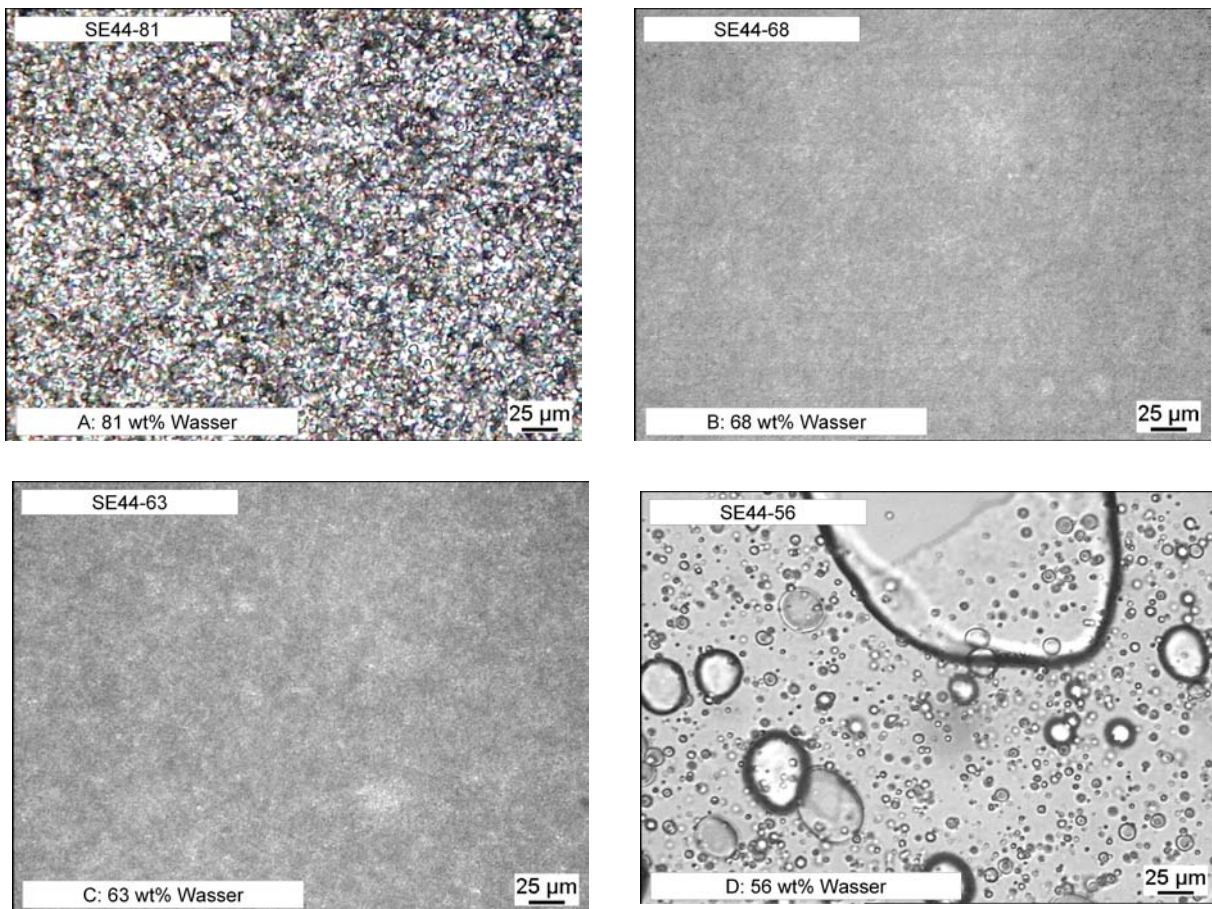


Abb. 136: Mikroskopieaufnahmen der Emulsionen mit wenig Wasser vom Typ SE-44. A: höchster Wasseranteil, D niedrigster Wassergehalt. Aufnahmeparameter:  $0s^{-1}$ , 50x,  $10\ \mu m$  Spalt, pol.





# Abbildungsverzeichnis

1	Strukturbildung und Aggregationsformen niedermolekularer Tenside. . . . .	4
2	Vereinfachte Darstellung der Emulsionspolymerisation. . . . .	5
3	Reaktionsführung zur Herstellung einer hm-Polyacrylsäure. . . . .	6
4	Verdickungsmechanismus. . . . .	7
5	Öl in Wasser (o/w-) Emulsion und Mikroemulsion. . . . .	9
6	Herstellungsparameter und Komponenten klassischer Emulsionen. . . . .	9
7	Maxwell-Modell und Kelvin-Voigt-Modell. . . . .	16
8	Rheometer CVO-120 und die verwendete Meßgeometrie. . . . .	17
9	Mögliche Fließkurven und ideale Fließkurve eines linearen Polymers. . . . .	18
10	Reptations-Model nach De Gennes. . . . .	19
11	Zwei-Platten-Modell. . . . .	20
12	Verlauf von $G'$ und $G''$ für eine VE-Flüssigkeit. . . . .	21
13	Viskositätsverlauf nach Cox-Merz. . . . .	22
14	Strahlengang mit Kamera und Scherzelle. . . . .	24
15	Strahlengang in der Scherzelle. . . . .	24
16	Schematischer Aufbau und Bildanalyse des FPIA. . . . .	25
17	FPIA-Meßzelle mit Probenstrom und Schutzflüssigkeit . . . . .	27
18	Vereinfachter Strahlengang einer Lichtstreuapparatur. . . . .	28
19	Fließkurven der verschiedenen Verdicker. . . . .	32
20	Moduli und Fließkurven der CIBA-Verdicker. . . . .	33
21	Konzentrations- und Streuvektorabhängigkeit von $R_h$ . . . . .	34
22	Cox-Merz Beziehung an CIBA-Verdickern . . . . .	35
23	Rheologisch untersuchte Polymer-Tensid-Mischungen. . . . .	36
24	Fließkurven und Nullscherviskosität der Tenside . . . . .	36
25	Moduli der PTMs mit SDS. . . . .	38
26	Relaxationszeiten in PTMs aus SDS und CIBA-Copolymer . . . . .	39
27	Fließkurven und Nullscherviskosität von PTMs mit SDS . . . . .	40
28	SANS an PTMs . . . . .	43
29	Amplitudentest an PTMs mit nichtionischen Tensiden. . . . .	45
30	Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs aus C-1041 und Niotensiden. . . . .	46
31	Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs aus C-1042 und Niotensiden. . . . .	46
32	Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs aus C-1043 und Niotensiden. . . . .	47
33	Fließkurven der PTMs aus C-1042 und nichtionischen Tensiden. . . . .	47

34	Schubspannungsabhängigkeit der Moduli in PTMs aus CTAB und C-1042.	50
35	Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs aus CTAB und C-1042. . . . .	50
36	Fließkurven der PTMs aus CTAB und C-1042. . . . .	51
37	Scherviskosität der nichtionischen / anionischen Verdicker. . . . .	53
38	Viskosität von Polymer-H in Abhängigkeit der Tensid-Konzentration. . . .	54
39	Viskosität der CIBA-Polymere in Abhängigkeit der SDS-Konzentration. . .	56
40	Scherviskositäten von PTMs in Abhängigkeit der Niotensidkonzentration. .	57
41	Scherviskosität der CTAB-PTMs in Abhängigkeit der Tensidkonzentration.	58
42	Cox-Merz-Vergleich an PTMs mit C-1041. . . . .	60
43	Cox-Merz-Vergleich an PTMs mit C-1043. . . . .	61
44	Vereinfachte Scherviskosität der PTMs mit zweitem Plateau. . . . .	64
45	pH-abhängig untersuchte Polymer-Tensid-Mischungen. . . . .	65
46	Titrationenkurven und Transmissionskurven. . . . .	66
47	Schubspannungs- und pH-Abhängigkeit der Moduli von C-1042.PTMs. . .	66
48	Frequenz- und pH-Abhängigkeit der Moduli von C-1042-PTMs. . . . .	67
49	pH-Abhängigkeit der Scherviskosität. . . . .	67
50	Schubspannungsabhängigkeit der Moduli Cetioli-haltiger Emulsionen. . . .	71
51	Frequenzabhängigkeit der Moduli von Cetioli-haltigen Rohemulsionen. . . .	71
52	Fließkurven der verdickten Cetioli-haltigen Emulsionen und Kom 2. . . . .	73
53	Mikroskopieaufnahmen der Cetioli-haltigen Rohemulsionen. . . . .	74
54	Amplitudentest an AVC-haltigen und klassischen Emulsionen. . . . .	77
55	Frequenzabhängigkeit der polymerstabilisierten Emulsionen SE-43 bis SE-48.	77
56	Frequenzabhängigkeit der klassischen Emulsionen SE-E -bis SE-H. . . . .	78
57	Fließkurven der polymerhaltigen und klassischen Emulsionen. . . . .	80
58	Frequenzabhängigkeit der Moduli vor und nach Scherung. . . . .	81
59	Mikroskopieaufnahmen von SE-E vor und nach Scherung. . . . .	81
60	Mikroskopieaufnahmen von SE44 und SE47 vor und nach Scherung. . . . .	82
61	Fließkurven: Einfluß unterschiedlicher Öle. . . . .	83
62	Rheologische Messungen an AVC und TR-1 in Wasser bei pH 6.5. . . . .	84
63	Schubspannungsabhängigkeit der Moduli: Variation von TR-1 und DC 193.	86
64	Frequenzabhängigkeit der Moduli bei Variation von DC 193. . . . .	87
65	Frequenzabhängigkeit der Moduli bei Variation von TR-1. . . . .	87
66	Fließkurven: Variation der Emulgator-Konzentration. . . . .	89
67	Durchschnittlicher Tropfendurchmesser $d_{mean}$ der Emulsionen. . . . .	90
68	Tropfengröße-Verteilung bei Variation von DC 193. . . . .	91
69	Tropfengröße-Verteilung bei Variation von TR-1. . . . .	92

70	Moduli ( $\omega = 20 \text{ rad s}^{-1}$ ) bei Variation von TR-1 und DC 193. . . . .	94
71	Schubspannungsabhängigkeit der Moduli von Emulsionen mit wenig $\text{H}_2\text{O}$ . . .	98
72	Frequenzabhängigkeit der Moduli klassischer Emulsionen mit wenig Wasser. .	98
73	Frequenzabhängigkeit der AVC-stabilisierten Emulsionen mit wenig Wasser. .	99
74	Frequenzabhängigkeit der TR-1-stabilisierten Emulsionen mit wenig Wasser. .	99
75	Mikroskopieaufnahmen der Emulsionen mit wenig Wasser: Typ SE-E. . . . .	100
76	Mikroskopieaufnahmen von Emulsionen mit und ohne Glycerin. . . . .	102
77	Rheologie der glycerinhaltigen Emulsionen. . . . .	103
78	Polysiloxan (Dimethicon) . . . . .	130
79	Verdickende Polymere Pemulen und Aristoflex AVC. . . . .	130
80	hm-Polyurethan und SDS. . . . .	131
81	Dehydol LS 9.5 bzw. Arylpon F, CTAB . . . . .	131
82	Cetiol B und IPM. . . . .	131
83	Paraffinöl und Parabene. . . . .	131
84	Klassische Emulgatoren. . . . .	131
85	Amplitudentest an PTMs aus SDS und C-1041. . . . .	132
86	Frequenzabhängigkeit: Fließkurven der PTMs aus SDS und 1.0 wt% C-1041. .	132
87	Amplitudentest an in PTMs aus SDS und C-1042. . . . .	132
88	Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs aus SDS und C-1042. . . . .	133
89	Fließkurven der PTMs aus SDS und C-1042. . . . .	133
90	Amplitudentest an PTMs aus SDS und C-1043. . . . .	133
91	Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs aus SDS und C-1043. . . . .	134
92	Fließkurven der PTMs aus SDS und C-1043. . . . .	134
93	Fließkurven der PTMs aus SDS und nichtionischen Verdickern. . . . .	134
94	Amplitudentest an PTMs aus Acrylcopolymer und SDS. . . . .	135
95	Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs aus SDS und C-1043. . . . .	135
96	Fließkurven der PTMs aus SDS und C-1043. . . . .	135
97	Amplitudentest an PTMs mit Arylpon F. . . . .	136
98	Amplitudentest an PTMs aus Arylpon F und C-1042. . . . .	136
99	Amplitudentest an PTMs aus Arylpon F und C-1043. . . . .	136
100	Amplitudentest an PTMs mit Dehydol LS 9.5. . . . .	137
101	Amplitudentest an PTMs aus Dehydol LS 9.5 und C-1042. . . . .	137
102	Amplitudentest an PTMs aus Dehydol LS 9.5 und C-1043. . . . .	137
103	Moduli der PTMs aus C-1041 und nichtionischen Tensiden. . . . .	138
104	Moduli der PTMs aus C-1042 und nichtionischen Tensiden. . . . .	138
105	Moduli der PTMs aus C-1043 und nichtionischen Tensiden. . . . .	138

106	Fließkurven der PTMs aus C-1041 und Arylpon F. . . . .	139
107	Fließkurven der PTMs aus C-1042 und Arylpon F. . . . .	139
108	Fließkurven der PTMs aus C-1043 und Arylpon F. . . . .	139
109	Fließkurven der PTMs aus C-1041 und Dehydol LS 9.5. . . . .	140
110	Fließkurven der PTMs aus C-1042 und Dehydol LS 9.5. . . . .	140
111	Fließkurven der PTMs aus C-1043 und Dehydol LS 9.5. . . . .	140
112	Amplitudentest an PTMs aus Tensid und Polymer-H. . . . .	141
113	Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs aus Tensid und Polymer-H. . .	141
114	Fließkurven der PTMs aus Polymer-H und Tensiden. . . . .	141
115	Schubspannungsabhängigkeit der Moduli in PTMs aus CTAB und C-1041. .	142
116	Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs aus CTAB und C-1041. . . . .	142
117	Fließkurven der PTMs aus CTAB und C-1041. . . . .	142
118	Schubspannungsabhängigkeit der Moduli in PTMs aus CTAB und C-1043. .	143
119	Frequenzabhängigkeit der Moduli in PTMs aus CTAB und C-1043. . . . .	143
120	Fließkurven der PTMs aus CTAB und C-1041. . . . .	143
121	Amplitudentest und Fließkurven an PTMs aus C-1041 und SDS, pH 7-12. .	144
122	Moduli von C-1041 mit SDS, pH 7 - 12. . . . .	144
123	Amplitudentest und Fließkurven an PTMs aus C-1043 und SDS, pH 7-12. .	144
124	Moduli von C-1043 mit SDS, pH 7 - 12. . . . .	145
125	Mikroskopieaufnahmen der Emulsionen mit Cetiol-B. . . . .	146
126	Mikroskopieaufnahmen vor und nach Scherung von SE-I. . . . .	146
127	Mikroskopieaufnahmen vor und nach Scherung von SE-46. . . . .	147
128	Mikroskopieaufnahmen vor und nach Scherung von SE-48. . . . .	147
129	Vergleich der ermittelten Tropfendurchmesser. . . . .	148
130	Tropfengröße-Verteilung bei Variation von TR-1 an frischen Emulsionen. . .	149
131	Tropfengröße-Verteilung bei Variation von DC 193 an frischen Emulsionen. .	150
132	Tropfengröße-Verteilung bei Variation von TR-1 an gealterten Emulsionen. .	151
133	Tropfengröße-Verteilung bei Variation von DC 193 an gealterten Emulsionen.	152
134	Reproduzierbarkeit rheologischer Daten von Emulsionen. . . . .	153
135	Mikroskopieaufnahmen der Emulsionen mit wenig Wasser vom Typ SE-47. .	154
136	Mikroskopieaufnahmen der Emulsionen mit wenig Wasser vom Typ SE-44. .	155

# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
$A_p$	Partikelfläche
$\alpha$	Kegelwinkel
AF	Arylpon F
AS	Amplitudentest
c	Konzentration [wt%] oder [molL <sup>-1</sup> ]
C	Zirkularität
cac	kritische Aggregationskonzentration [M]
cmc	kritische Mizellenkonzentration [M]
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
d	Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]
$d_S$	Sauter-Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]
$d_{mean}$	arithmetisches Mittel des Durchmessers [ $\mu\text{m}$ ]
$\delta$	Phasenverschiebungswinkel [°]
D	Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
DCC	Dicyclocarbodiimid
DLS	Dynamische Lichtstreuung
EO	Einheiten Ethylenoxid
$\eta$	Viskosität [Pa s]
$\eta^*$	komplexe Viskosität [Pa s]
$\eta_0$	Nullscherviskosität [Pa s]
$\eta_\infty$	Hochscherviskosität [Pa s]
f	Frequenz [Hz]
F	Scherkraft [N]
FPIA	Automatisierte Partikel Bildanalyse
$\gamma$	Deformation [%]
$\gamma_0$	Deformationsamplitude [%]
$\dot{\gamma}$	Scherrate [s <sup>-1</sup> ]

Weiter auf der nächsten Seite

Fortsetzung von der vorherigen Seite

Abkürzung	Bedeutung
$\dot{\gamma}_{krit}$	kritische Scherrate [ $s^{-1}$ ]
G	Schubmodul [Pa]
$G^*$	komplexer Schubmodul [Pa]
$G'$	Speichermodul [Pa]
$G''$	Verlustmodul [Pa]
$G_p$	Plateaumodul [Pa]
h	Scherspalt [ $\mu m$ ]
hm	hydrophob modifiziert
HEUR	hm-ethoxylierte Polyurethane
IPM	Isopropylmyristat
$k_B$	Boltzmann-Konstante [ $JK^{-1}$ ]
$k_D$	zweiter Virialkoeffizient
KPS	Kaliumperoxodisulfat
$\lambda$	Wellenlänge [nm]
LS 9	Dehydol LS 9.5
LVE-Bereich	Linear-viskoelastischer Bereich
M	molar
$M_m$	Molmasse [g/mol]
NMR	Magnetische Kernresonanz Spektroskopie
$\omega$	Kreisfrequenz [ $rad s^{-1}$ ]
$\omega_c$	Schnittfrequenz [ $rad s^{-1}$ ]
o/w	Öl in Wasser
OSC	Frequenztest
$P_p$	Partikelparameter
$pH_{TR}$	pH bei Verschwinden der Trübung
ppm	parts per million
$\phi$	Auslenkwinkel [ $^\circ$ ]
PAM-S	Polyacrylamidosulfonsäure
PDADMAC	Polydimethyldiallylammoniumchlorid
PTM	Polymer-Tensid-Mischung
q	Streuvektor [ $A^\circ^{-1}$ ]
R	Kegelradius [mm]

Weiter auf der nächsten Seite

*Fortsetzung von der vorherigen Seite*

Abkürzung	Bedeutung
$R_h$	hydrodynamischer Radius [ $\mu\text{m}$ ]
RT	Raumtemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
rpm	Umdrehung pro Minute
S	Salzgehalt
SANS	Kleinwinkel-Neutronen-Streuung
SALS	Kleinwinkel-Licht Streuung
SDS	Sodiumdodecylsulfat
$S_{drop}$	Tropfenoberfläche [ $\text{cm}^2$ ]
$\sigma$	Schubspannung [Pa]
$\sigma_0$	Schubspannungsamplitude [Pa]
$\sigma_{max}$	Obergrenze des LVE-Bereiches [Pa]
SV	Fließkurven
$\tau$	Relaxationszeit [s]
$\tau_c$	Relaxationszeit [s] bei Schnittfrequenz $\omega_c$
$\tau_s$	Relaxationszeit [s] aus der Fließkurve
$\theta$	Streuwinkel [ $^{\circ}$ ]
T	absolute Temperatur [K]
TEM	Transmissions Elektronenmikroskopie
VE	viskoelastisch
$V_{drop}$	Tropfenvolumen [ $\text{cm}^3$ ]
w/o	Wasser in Öl
wt%	Gewichtsprozent
WW	Wechselwirkung
$Z_{ag}$	Aggregationszahl





# Danksagung

„Nach meinen Erfahrungen ist es am Besten das Leben so zu nehmen, wie es kommt“ (Terry Pratchett - Hohle Köpfe). Ich möchte allen danken, die mir Wurzeln, Kraft, Rückhalt und Gelassenheit gaben:

- Meiner Mutter und meinen beiden Vätern (sei die räumliche Distanz auch noch so groß) für die moralische und emotionale Unterstützung.
- Meiner Familie in Axstedt für die Möglichkeit nach Hause zu kommen und Jannis und Jette, die mich nicht vergessen lassen, wie wichtig Neugier ist.

Für meine Flügel und die Kraft mein Leben aus eigenem Antrieb zu verändern danke ich folgenden Personen:

- Claus B. Müller (Bernd): Du bist der größte Schatz! Ich danke Dir für Liebe und Unterstützung in jeder Lebenslage, dafür daß Du mich stärkst und mich immer zum Lachen bringen kannst. Du bist mein Leuchtturm.
- Sonja Lüthje: Meine beste Freundin, die oft als mein Gewissen und Diplomatin vom Dienst agiert. Danke, daß Du mich immer verstehst und vom Aufgeben abgehalten hast.
- Mike Boysen und Oliver Sperling für ihre Unterstützung schon während der Diplomarbeit und die nachfolgende Freundschaft über Landesgrenzen hinaus. Ingo Berndt und Matthias Soddemann für den wissenschaftlichen und freundschaftlichen Kontakt über die Dauer der Promotion hinaus.

Außerdem möchte ich danken:

- Der Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf für die Kooperationsbereitschaft. Den Mitarbeiter Herrn Dr. M. Hloucha für die Betreuung der Kooperationen, ständigen Email-Kontakt und produktive Meetings, Herrn Dr. R. Hoffmann als Quelle des Wissens für Tenside, Herrn Striepling für sein Wissen über Emulsionen und Herrn Dr. W. von Rybinski für die Unterstützung der Kooperationen in jeder Hinsicht.
- Herrn Dr. Vasil Garamus für die Durchführung der SANS-Messungen am GKSS in Geesthacht.

- Den Mitarbeitern des AK-Richtering für ihre Unterstützung. Martina für ihren schwäb´schen Humor, Sport und die DLS-Messungen. Bastian für die Bedienungseinweisung zum FPIA und Diskussionen über Durchmesser und alles was rund ist (oder auch nicht). Bernd, für das angenehme Arbeitsklima in unserem Büro, das wiederholte Korrekturlesen und die Hilfe bei der Formatierung. Stephan Wimmers für seine Hilfe bei der Chemikalien-Inventur und Entsorgung. Ralph Klemp für die Herstellung der Emulsionen und deren rheologische Charakterisierung. Frau Dr. Lachmann (Gabi), für ihre Gelassenheit in den stressigsten Situation und die Organisation der Fahrradtouren samt Grillfest. Gabi, Ralph und Stephan dafür, daß sie uns Nordlichter beim Start in Aachen so unterstützt haben und alles etwas leichter machten.
- Den Mitarbeitern des IPC der RWTH-Aachen, insbesondere Frau Anneliese Birnbaum für die schöne Zeit während der Praktikumsbetreuung. Frau Christa Fuhs für einen Teil ihres Schreibtisches während der Praktikumszeiten, ihre erfrischende Ehrlichkeit und Naturprodukte aus eigenem Anbau. Den Mitarbeitern der Elektronik-Werkstatt, besonders Bernd Huppertz, den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt (Herrn Palm, Herrn Schütz) und unserem Glasbläser Herrn Volkmar für die Anfertigung des RWTH Schaukasten-Exponats.

## **Lebenslauf**

### **Edda Traute Christine Kettler**

Diplom Chemikerin

geb. 07. Januar 1977 in Bremen

### **Anschrift**

Brückweg 3

52146 Würselen

Tel. 02405 / 80 27 03

Email: eddakettler@compuserve.de

### **Familienstand**

ledig, keine Kinder

### **Schulische Ausbildung**

1993 - 1996

Gymnasium Osterholz-Scharmbeck, Abitur (2.0)

### **Akademischer Werdegang**

10/1996 - 07/2001

CAU Kiel, Studium der Chemie

08/2001 - 03/2002

Diplomarbeit: „Einfluß von Substituenteneffekten auf die Orthoesterbildung bei der Glycosylierung“, Diplom-Chemie (gut)

08/2002 - 09/2003

CAU Kiel, Institut für Physikalische Chemie (Prof. Richtering)  
Industriekooperation „Rheologie von Polymer-Tensid-Mischungen“

10/2003 - 02/2007

RWTH Aachen, Institut für Physikalische Chemie (Prof. Richtering)  
Rheologische Untersuchungen an Polymer-Tensid-Mischungen,  
Industriekooperation „Rheologie von Emulsionen“,  
Sicherheitsbeauftragte des Lehrstuhl II,  
Betreuung des Grundpraktikums Physikalische-Chemie

16. April 2007

Tag der mündlichen Prüfung

### **Konferenzen / Symposien**

12. - 15. 07. 2005 Students Conference, Biezenmortel, Niederlande  
Vortrag: „Flow Properties of Polymer-Surfactant Solutions“  
E. Kettler, W. Richtering
26. - 28. 09. 2005 42. Kolloidtagung, Aachen, Deutschland  
Poster: „Flow Properties of Polymer-Surfactant Solutions“  
E.Kettler, W. Richtering, V. Garamus
04. 10. 2006 COE-LCC Keio-Aachen Joint Symposium, Aachen  
Poster: „Polymer Stabilized Emulsions“  
B. Brugger, E. Kettler, W. Richtering

### **Besondere Kenntnisse**

#### **Sprachen:**

Englisch - fließend in Wort und Schrift  
Französisch - Grundlagen

#### **EDV:**

Microsoft Office XP, 2000 und 2003  
OriginLab Origin 7.5  
UNIX - Grundlagen  
L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X 2<sub>ε</sub>- Fortgeschritten

#### **Sonstige:**

Eingeschränkte Sachkunde nach §5 Abs. 1 Nr.7  
Chemikalien Verbotsverordnung