

Darstellung und Charakterisierung von molekular
uneinheitlichen hydrophob-modifizierten
(Poly)ethylenoxid-Urethanen (HEUR) und
Multiblockcopolymeren auf Urethanbasis und deren
Verwendung in wässrigen Dispersionen und
Lacksystemen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Holger Hintz
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. C. D. Eisenbach
Mitberichter: Prof. Dr. M. Buchmeiser

Tag der mündlichen Prüfung:
08. Juli 2013

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart
2013

Für Samuel David und Christin

Meinem geliebten Sohn Sammy danke ich dafür, dass er mir durch seinen unermüdlichen Einsatz für seine Träume und Ziele zu kämpfen, auch wenn sie noch so sehr entfernt zu sein scheinen, stets als Vorbild galt und gilt.

Dir, liebe Christin, möchte ich danken für die seelische und moralische Unterstützung, deiner unverdrossenen Bestärkung und den Glaube in meine Fähigkeiten sowie der Tatsache, dass du niemals aufgegeben hast und mir trotz unseres schweren Verlustes zur Seite stehst.

"Man darf nie an die ganze Straße auf einmal denken, verstehst du? Man muss nur an den nächsten Schritt denken, an den nächsten Atemzug, an den nächsten Besenstrich. Und immer wieder nur an den nächsten." Wieder hielt er inne und überlegte, ehe er hinzufügte: "Dann macht es Freude; das ist wichtig, dann macht man seine Sache gut. Und so soll es sein." Und abermals nach einer langen Pause fuhr er fort: "Auf einmal merkt man, dass man Schritt für Schritt die ganze Straße gemacht hat. Man hat gar nicht gemerkt wie, und man ist nicht außer Puste." Er nickte vor sich hin und sagte abschließend: "Das ist wichtig."

(Aus: Michael Ende, Momo)

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von November 2000 bis März 2003 unter Anleitung von Prof. Dr. C. D. Eisenbach am Institut für Angewandte Makromolekulare Chemie der Universität Stuttgart und am Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V. in Stuttgart

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. C. D. Eisenbach für die Überlassung des Themas, seiner Unterstützung und seinem Interesse an der Fortführung der Arbeit.

Herrn Dr. habil. Thadeus Schauer und Herr Dr. Dirnberger möchte ich für die gute Betreuung danken.

Für die kollegiale Zusammenarbeit möchte ich insbesondere Herrn Holger Reimann und Markus Schmidtchen danken, sowie allen anderen Mitarbeitern der beiden Institute.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung - Rheologieadditive für wasserverdünnbare Lacksysteme	1
1.1 Allgemeines über Rheologieadditive und deren Wirkung	1
1.2 Assoziativverdicker	6
2. Aufgabenstellung	11
3. Synthesen	16
3.1 Synthese von PEO-vorverlängerten PU-Verdickern (PEO im Überschuß)	17
3.1.1 Hydroxyl-terminierte Prepolymer-Variante	17
3.1.2 Isocyanat-terminierte Prepolymer-Variante	18
3.2 Synthese von segmentierten Polyurethanen mit Alkandiolen als Kettenverlängerer und hydrophoben Endgruppen oder nicht hydrophoben	20
3.3 Charakterisierung der hergestellten PU-Verdicker	22
3.3.1 ¹ H-NMR-Charakterisierung der PU-Verdicker	22
3.3.2 Gelpermeationschromatographische Analyse der PU-Verdicker	30
4. Analytischer Teil – Rheologische Untersuchungen der PU-Verdicker	42
4.1 Phasenseparation in wässriger Lösung von reinen 3-Block-ABA-PU-Verdickern Vergleich mit vorverlängerten Systemen	42
4.1.1 Bestimmung der CMC (kritische Mizellbildungskonzentration)	47
4.2 Allgemeines über die Rotationsrheometrie	54
4.3 Rotationsrheometrie der PU-Verdicker in wässriger Lösung	57
4.3.1 Rotationsrheometrie der PEO-vorverlängerten PU-Verdicker in wässriger Lösung mit HDI als Diisocyanat-Komponente	57
4.3.2 Auswirkungen des Molekulargewichtes auf die Verdickerwirkung bei gleichem hydrophobem Rest (Hydroxyl-terminierte Prepolymer-Variante)	58
4.3.3 Auswirkungen unterschiedlicher Anzahl an HDI-Einheiten auf die Verdickerwirkung bei vergleichbarem Molekulargewicht	61
4.3.4 Auswirkungen des hydrophoben Restes auf die Verdickerwirkung	64
4.3.5 Rotationsrheometrie von PEO-vorverlängerten PU-Verdickern mit hydrophober Alkylurethan-Endgruppe (Isocyanat-terminierte Prepolymer-Variante)	66

4.3.6	Segmentierte PU-Verdicker mit Kettenverlängerer	68
4.3.7	Rheologische Untersuchung segmentierter Polyurethane ohne hydrophobe Endgruppen	72
4.3.8	Vergleich von PEO-vorverlängerten PU-Verdickern mit Dodecyldiisocyanat und HDI als Diisocyanatkomponente (hydroxyl-terminierte Prepolymer-Variante)	75
4.3.9	Konzentrationsabhängige Rotationsrheometrie von PEO-vorverlängerten und segmentierten PU-Verdickern in wässriger Lösung	77
4.3.10	Schwingungsrheometrie	85
4.3.11	Zusammenfassung: PU-Verdicker in wässriger Lösung	97
4.4	Untersuchung der PU-Verdicker in Dispersion	100
4.4.1	Auswirkungen des Molekulargewichts auf die Verdickerwirkung bei gleichem hydrophobem Rest (Hydroxyl-terminierte Prepolymer-Variante)	100
4.4.2	Auswirkungen unterschiedlicher Vorverlängerungsgrade auf die Verdickerwirkung bei vergleichbarem Molekulargewicht in Dispersion	103
4.4.3	Auswirkungen des hydrophoben Restes der PU-Verdicker auf die Viskosität in Dispersion	105
4.4.4	PEO-vorverlängerte PU-Verdicker mit hydrophober Alkylurethan-Endgruppe (isocyanat-terminierte Prepolymer-Variante)	107
4.4.5	Rotationsrheometrie segmentierter PU-Verdicker mit Kettenverlängerer	109
4.4.6	Rheologische Untersuchung segmentierter Polyurethane ohne hydrophobe Endgruppen	113
4.4.7	Vergleich von PEO-vorverlängerten PU-Verdickern mit Dodecyldiisocyanat und HDI in Dispersion	115
4.4.8	Konzentrationsabhängige Rotationsrheometrie von PEO-vorverlängerten PU-Verdickern	117
4.4.9	Einfluss der Teilchengröße einer Dispersion auf die Verdickerwirkung	122
4.4.10	Schwingungsrheometrie	133
4.5	Untersuchung der PUR-Verdicker in pigmentierten Systemen	139
4.5.1	Versuche zur Verdickung eines Lackes auf Basis einer Alkydharzdispersion	147

5. Zusammenfassung	152
6. Experimenteller Teil	155
6.1 Verwendete Chemikalien und Reagenzien	155
6.2 Synthese der PU-Verdicker	156
6.2.1 Sammelvorschrift der PU-Verdicker nach der hydroxyl-terminierten Variante (siehe Kapitel 3.1.1)	156
6.2.2 Sammelvorschrift zur Synthese der PU-Verdicker nach der isocyanat-terminierten Variante (Syntheseweg nach Kapitel 3.1.2)	159
6.2.2.1 Synthese von Distearylamin (C ₁₈ H ₃₇) ₂ NH	161
6.2.3 Sammelvorschrift zur Synthese der segmentierten PU-Verdicker mit Alkandiolen als Kettenverlängerer mit hydrophoben Endgruppen	162
6.2.4 Sammelvorschrift zur Synthese der segmentierten PU-Verdicker mit Alkandiolen als Kettenverlängerer ohne hydrophobe Endgruppen	165
6.3. Einarbeitung der PU-Verdicker in die Dispersion	167
6.4 Darstellung von praxisrelevanten Lacksystemen	169
6.5 Verwendete Methoden und Geräte	170
7. Summary	172
8. Literaturverzeichnis	175
9. Anhang - Abkürzungen	178

1. Einleitung – Rheologieadditive für wasserverdünnbare Lacksysteme

1.1 Allgemeines über Rheologieadditive und deren Wirkung

Mit dem Bestreben, den Anteil an leichtflüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) in Lacksystemen zunehmend zu reduzieren, gewinnen wässrige bzw. wasserverdünnbare Lacksysteme zunehmend an Bedeutung [1-4].

Dabei kommt dem rheologischen Verhalten eine Schlüsselrolle bei der Verwendung dieser Systeme zu. Zum einen muss eine gute Lagerstabilität gegeben sein und eine Sedimentation von Pigmentteilchen verhindert werden. Dies bedeutet eine hohe Viskosität bei geringer Scherrate. Andererseits soll bei der Applikation der Lack durch Pinseln, Rollen, Walzen oder Spritzen gut verarbeitbar sein, d. h., hier ist eine niedrige Viskosität bei hoher Schergeschwindigkeit erforderlich. In Abbildung 1-1 sind die auftretenden Viskositäten und Schergeschwindigkeitsbereiche gezeigt:

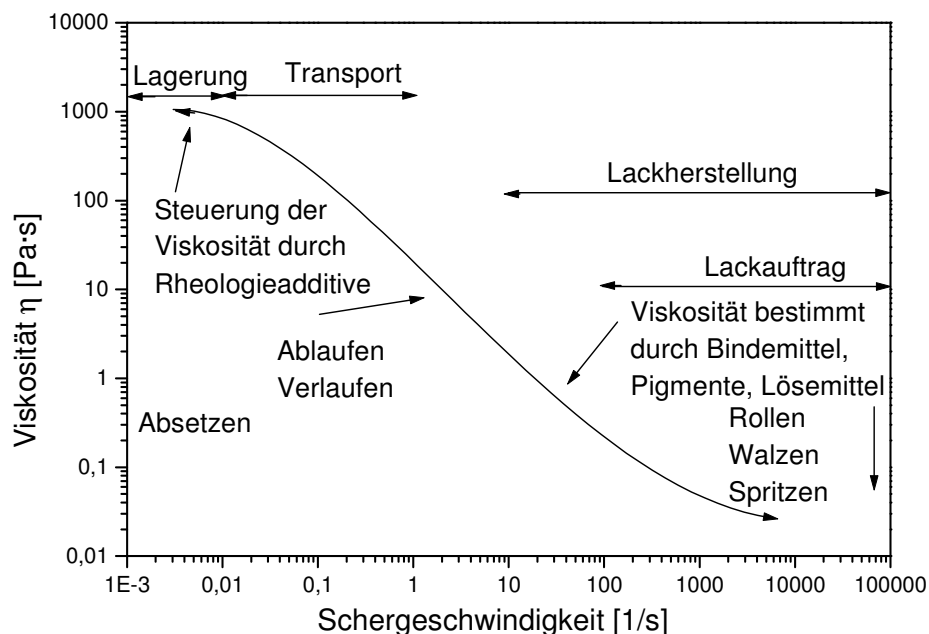


Abb. 1-1: Übersicht der Schergeschwindigkeitsbereiche und Viskositäten wie sie bei der Lackherstellung, Transport, Lagerung und Applikation auftreten (nach [5]);

Im Lebenslauf eines Lackes von der Herstellung über Transport, Lagerung, Anwendung durch Rollen, Walzen oder Spritzen bis zur Filmbildung (Verlauf, leveling) und Trocknung werden

mehrere Dekaden an Schergeschwindigkeitsbereichen von 0,001 bis etwa 100000 1/s durchlaufen.

Zunächst treten bei der Lackherstellung (Dispergieren) hohe Scherraten von 10 bis 100000 1/s auf und eine niedrige Viskosität ist vorteilhaft. Bei der Lagerung und beim Transport sollen sich keine Pigmente absetzen; eine hohe Viskosität ist dazu notwendig. Hohe Scherraten und niedrige Viskositäten treten bei der Applikation auf. Anschließend soll der Lack gut verlaufen (Vermeidung von Pinselfurchen), aber z. B. an einer senkrechten Wand nicht ablaufen.

Die Steuerung der Viskosität ist im Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten von 0,001 bis 10 1/s möglich. Bei sehr hohen Scherraten ist die Viskosität durch Bindemittel, Pigmente, Füllstoffe und Lösungsmittel vorgegeben.

Die Eigenschaft, hohe Viskosität bei geringen Scherraten und niedrige Viskosität bei hohen Scherraten, ist durch den Begriff der Strukturviskosität bzw. Pseudoplastizität definiert. Ein von der Scherrate unabhängiges Fließverhalten zeigen newtonsche Flüssigkeiten. Wird bei zunehmender Scherbelastung die Viskosität größer, spricht man von Dilatanz. Diese Phänomene sind zeitunabhängig. Spielt die Dauer der Scherbelastung eine Rolle und wird mit zunehmender Scherzeit die Viskosität geringer, liegt Thixotropie vor. Dies macht sich in einem Hystereseverhalten bei der Auftragung der Viskosität gegen die Scherrate bemerkbar. Im umgekehrten Fall spricht man von Rheopexie.

Zur Einstellung des rheologischen Verhaltens gibt es bereits eine Vielzahl von Additiven. Abbildung 1-2 gibt eine Gliederung dieser Verdickertypen wieder:

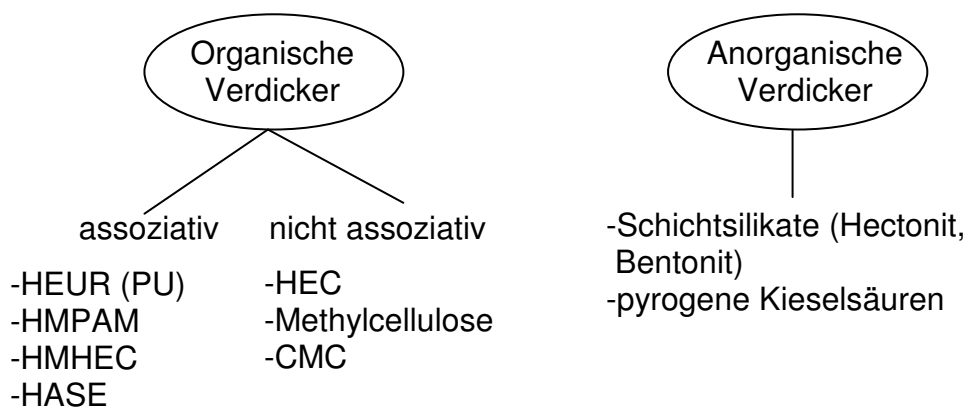


Abb. 1-2: Darstellung der Gruppen von Verdickern: *Hydrophobically modified ethoxylated Urethanes (HEUR)*, *Polyurethanverdicker (PU)*, *hydrophobic modified polyacrylamid*

(HMPAM), hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose (HMHEC), hydrophobically modified alkali soluble emulsions (HASE), hydroxyethyl cellulose (HEC), carboxymethyl cellulose (CMC);

Anorganische Verdicker bilden über Wasserstoffbrückenbindungen dreidimensionale Netzwerke aus. Bei den Cellulosederivaten Hydroxyethylcellulose (HEC), Methylcellulose und Carboxymethylcellulose (CMC) beruht die Verdickerwirkung auf dem hohen Molekulargewicht (Verhakungen und Verschlaufungen) der gelösten Polymerknäuel. Eine Ausnahme bildet die hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (HMHEC), die zu den assoziativ wirkenden Verdickern zählt.

Die Viskosität steigernde Wirkung von nicht assoziativ wirkenden und nicht adsorbierenden Verdickern wie z. B. der Hydroxyethylcellulose in Dispersionen kann durch den Mechanismus der Volumeneinschränkungs-Flokkulation erklärt werden [6].

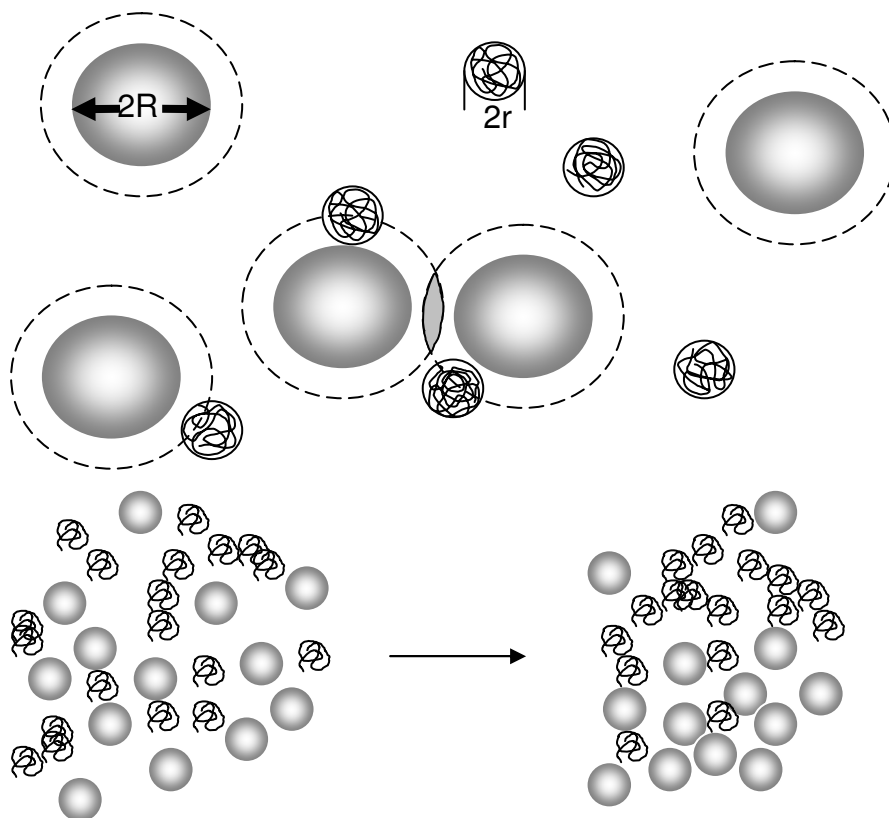


Abb. 1-3: Mechanismus der Volumeneinschränkungs-Flokkulation (depletion-flocculation);

Hier werden die großen Dispersionsteilchen idealerweise als harte Kugeln betrachtet. Kommen sich zwei solche Kugeln näher als der Durchmesser des kleinen Polymerknäuels des gelösten Stoffes (z. B. Hydroxyethylcellulose) von $2r$, so verringert sich das zugängliche Volumen der kleinen Kugel um den überlappten Bereich. Damit verbunden ist eine höhere Konzentration und ein höherer osmotischer Druck im übrigen Volumenbereich der Lösung. Das freie Volumen des gelösten Polymers nimmt zu. Dies führt zur Anziehung der Dispersionsteilchen untereinander. Diese zusammengedrückten harten Kugeln bzw. Dispersionsteilchen führen zu einer höheren Viskosität (vergleiche Abb. 1-3 unten nach [7]).

In wässriger Lösung beginnen die Polyurethan-Verdicker (hydrophobically modified ethoxylated urethanes, HEUR) schon ab etwa 0,5 Gewichtsprozent die low-shear Viskosität zu erhöhen. Nach früheren Modellvorstellungen bilden die einzelnen Verdickermoleküle (1) bei Überschreiten der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) blumen- bzw. rosettenförmige Mizellen (2), die sich untereinander verbrücken und so mizellare Cluster (3) bilden können. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration, oder bei geringer Scherrate bilden diese mizellaren Cluster dann ein Mikrogel (4) [8], [9].

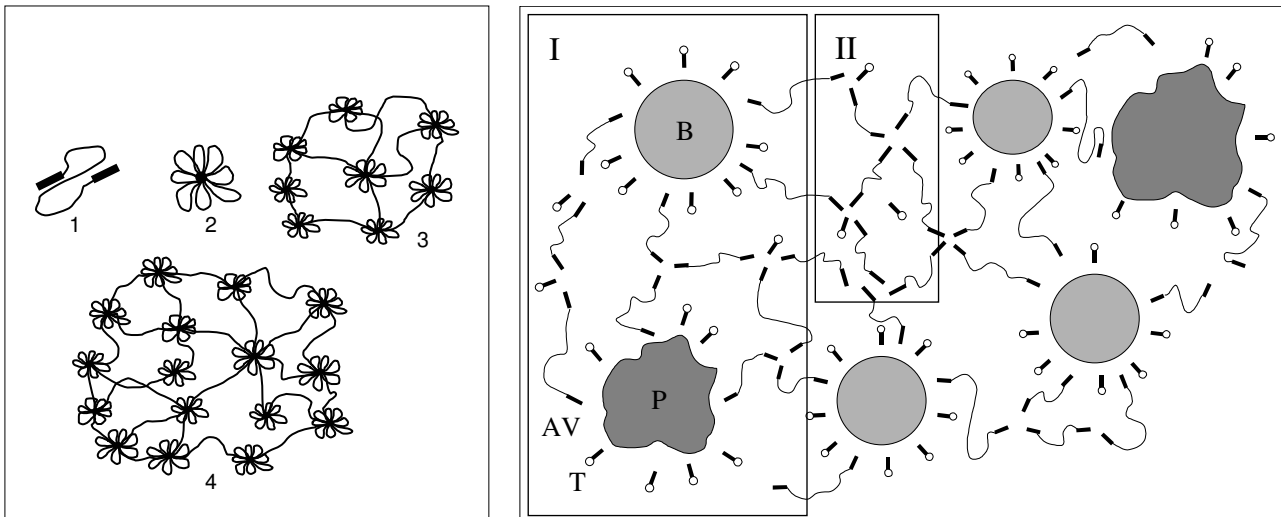


Abb. 1-4: Schematische Modellvorstellung des Verdickungsmechanismus in wässriger Phase (links [7-8]) und in einem Lacksystem, B Bindemittel (Dispersionsteilchen), P Pigmentteilchen (rechts [10]);

Dieses Modell wurde durch Reimann [11] und Schmidtchen [12] erweitert: Danach sind Verdickermizellen in wässriger Lösung nicht gleichmäßig über das gesamte

Flüssigkeitsvolumen verteilt. Vielmehr liegt ein 2-Phasensystem mit einer Verdickermizellen-Struktur und daneben einer fast reinen wässrigen Phase vor; wobei angenommen wird, dass die Bereiche mit vielen Verdickermizellen ein reversibles Verbrückungsnetzwerk, eingebunden zwischen den Latexteilchen bilden.

Auch konnte gezeigt werden, dass Pigment-Verdicker-Wechselwirkungen immer nur indirekt über Acrylat bedeckte Pigmente stattfinden und somit eine korrigierte Modellvorstellung geliefert wird.

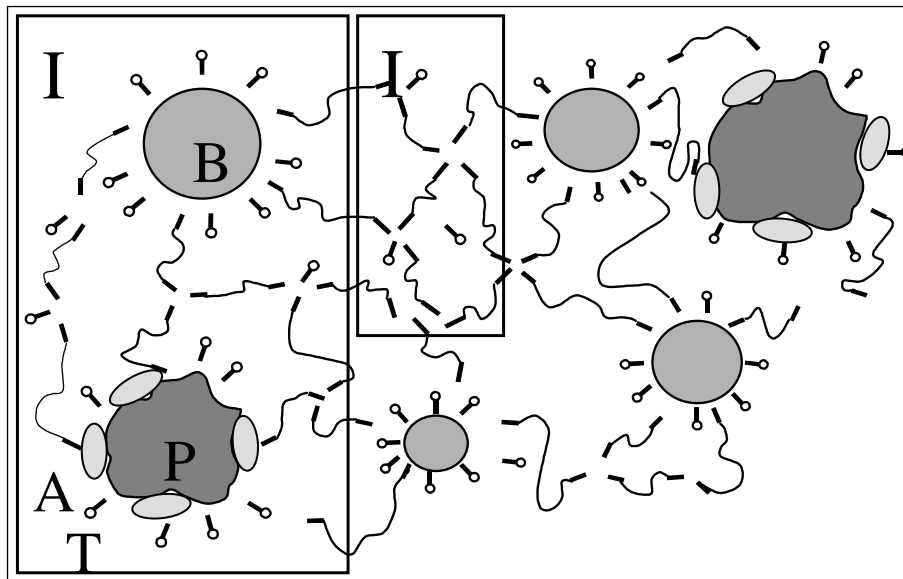


Abb. 1-5: Korrigierte Modellvorstellung mit B Bindemittel (Dispersionsteilchen) und bedeckten Pigmentteilchen (P) nach [12];

Eine wässrige Lackformulierung enthält neben Pigment noch andere Bestandteile wie Entschäumer, die Dispersion (Latex) sowie Netz- und Dispergiermittel (die im einfachsten Fall Tenside sind). All diese Bestandteile können mit dem Polyurethanverdicker wechselwirken.

So ist es bekannt, dass die Viskosität einer 1%igen wässrigen Verdickerlösung (Polyurethan) durch Zugabe von 2-5 mmol eines Tensids (z. B. Natriumdodecylsulfat) beträchtlich erhöht werden kann [13]. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Tenside in die Verdickermizellen eingebaut werden, wodurch ein hydrophobes Ende eines Verdickermoleküls zur Verbrückung und Netzwerkaufbau frei wird. Das kann so weit gehen, bis bei sehr hoher Tensidkonzentration das Verdickernetzwerk wieder zerstört wird.

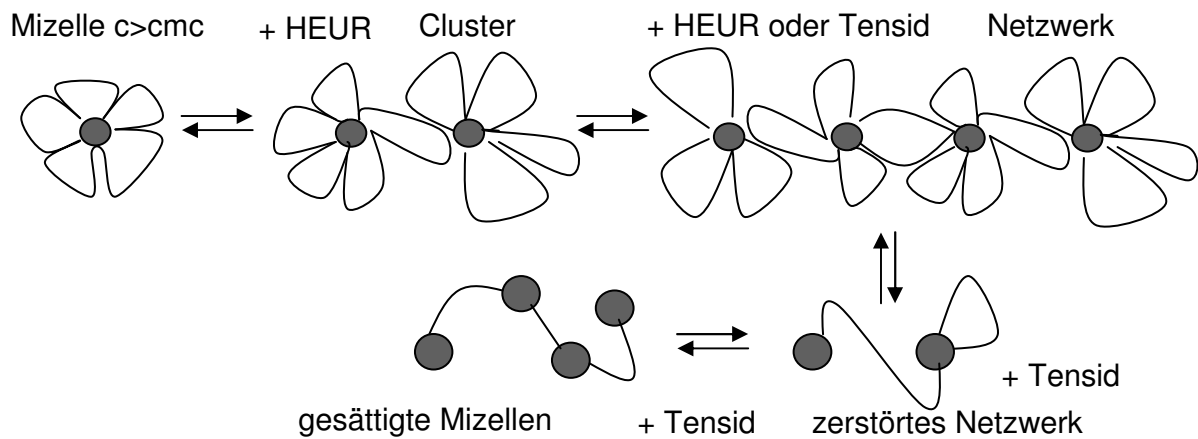


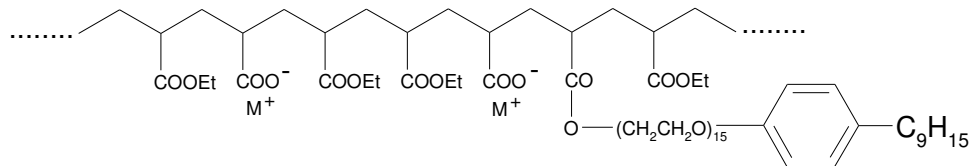
Abb. 1-6: Viskositätserhöhung und Zerstörung eines Verdickernetzwerks durch Tenside nach [13];

1.2 Assoziativverdicker

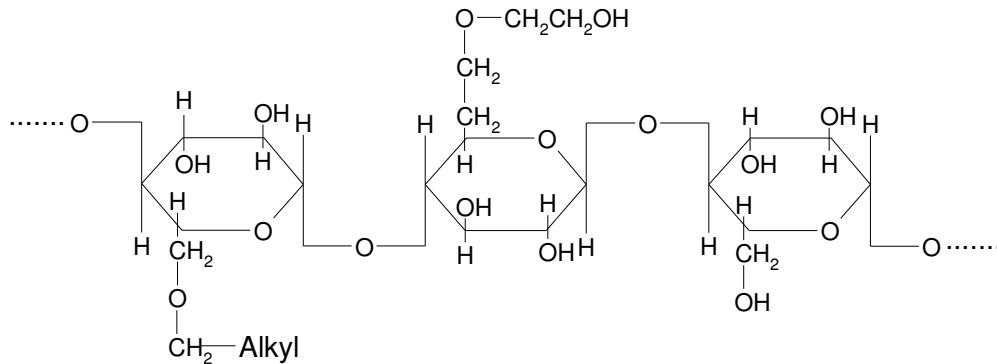
Assoziativverdicker bestehen aus Molekülen mit hydrophoben und hydrophilen Teilen. Die hydrophilen Teile sorgen für die Wasserlöslichkeit, die hydrophoben Teile bilden z. B. durch Mizellen übermolekulare Strukturen.

Verdicker des Typs hydrophob modifizierte Polyacrylamide (HMPAM) haben aufgrund ihrer schlechten Einarbeitbarkeit in wässrige Lacksysteme nur eine geringe Bedeutung und werden eher in der tertiären Erdölgewinnung eingesetzt [14].

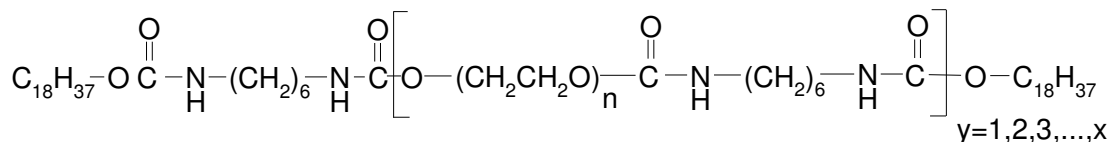
Ein wegen seines geringen Preises häufig verwendeter Verdicker ist der Verdicker des Typs hydrophobically modified alkali soluble emulsion (HASE). Dieser ist ein Copolymer aus hydrophilen Monomeren (Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid) und hydrophoben Monomeren (Ethylacrylat, Butylacrylat, Methylmethacrylat); als Terpolymer enthält es noch eine geringe Menge eines hydrophob modifizierten Monomers (wirkt assoziativ, z. B. Alkylvinylether), sowie eines divinylischen Monomers zur Vernetzung; dieses hält bei Erhöhung des pH-Wertes (8-10) das Latexteilchen zusammen. Die gequollenen Latexteilchen geben eine wässrige Emulsion mit einer milchigen Trübung [15].



Hydrophob modifizierte alkaliuellbare Emulsion HASE



Hydrophob modifizierter Hydroxyethyl-Celluloseether (HMHEC)



Hydrophob modifiziertes ethoxyliertes Urethan (HEUR)

Abb. 1-7: Chemischer Aufbau einiger Assoziativverdicker;

Die Polyurethanverdicker (HEUR – Hydrophobically-modified Ethoxylated Urethans) sind Mitte der 1970er Jahre aufgekommen. Im einfachsten Fall bestehen diese Polyurethanverdicker aus einem hydrophilen Mittelblock aus Poly(ethylenoxid) (PEO), an das durch Umsetzung mit einem Diisocyanat und einem Fettalkohol über Urethanbindungen zwei hydrophobe Endsegmente angeknüpft wurden. Derartige vorverlängerungsfreie Verbindungen ($y=1$ in Abb. 1-5 bzw. 1-6) können nur durch spezielle Syntheseverfahren der Chlorformiat-Route [11] oder der Isocyanat-Route hergestellt werden [12]. Diese als Modellsysteme anzusehenden Polyurethanverdicker weisen eine dem eingesetzten PEO-Diol entsprechende Molekulargewichtsverteilung auf. Bei der normalen und großtechnisch durchgeführten Synthese werden PEO und Diisocyanat in einer Polyaddition miteinander umgesetzt, was nicht nur zu einer sog. Vorverlängerung führt ($y \geq 2$ in Abb. 1-8), sondern auch zu PEO-freien Additionsverbindungen ($y=0$ in Abb. 1-8).

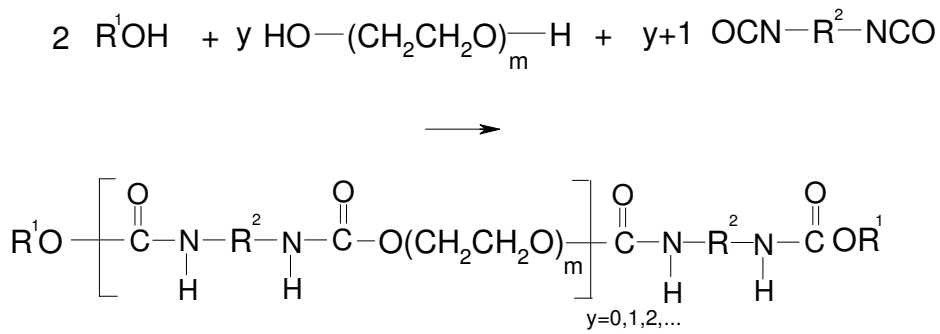


Abb. 1-8: Technische Synthese eines Polyurethanverdickers (1);

Die verschiedenen Strukturen sind in Abb. 1-9 schematisch dargestellt.

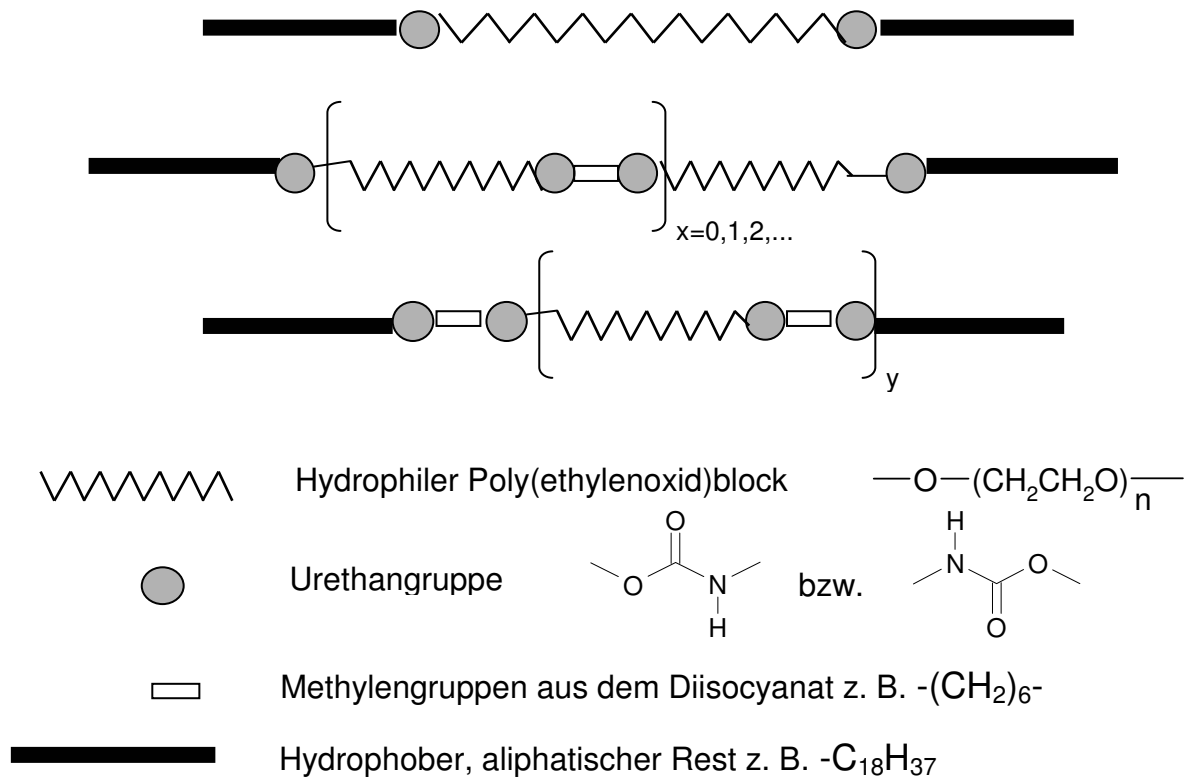


Abb. 1-9: Strukturen von reinen 3-Block-Verdickern (Modellsysteme, oben) und PEO-vorverlängerten-PU-Verdickern mit hydrophoben Endgruppen (mitte) und vom kommerziellen Produkt abgeleitete Strukturen (unten);

Im Vergleich zu den Verdickern auf Cellulosebasis weisen die PU-Verdicker nur geringe mittlere Molekulargewichte von etwa 10000 bis 50000 auf. Sie bieten gegenüber den anderen Verdickertypen einige Vorteile, wie z. B. gute Verträglichkeit mit anderen Formulierungsbestandteilen einer Beschichtung sowie guter Verlauf und Glanz. Wichtig für Polyurethanverdicker sind zwei lange Alkylketten mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen in der Endgruppe. Als Diisocyanatkomponenten eignen sich aliphatische oder cycloaliphatische Diisocyanate wie Hexamethyldiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) oder (H₁₂MDI). Als Polyether kommt die Palette käuflicher Poly(ethylenoxide) bzw. Gemische mit Poly(propylenoxiden) in Frage, so dass sich daraus eine Vielzahl von Möglichkeiten für die Herstellung von PU-Verdickern ergeben.

Neben dem einfachen Verfahren der Herstellung von PU-Verdickern aus PEO-Makrodiol, Diisocyanat und Fettalkohol (vgl. Reaktionsschema Abb. 1-6) finden sich in der Technik auch Herstellungsbeispiele für PU-Verdicker ausgehend von monohydroxyfunktionellen Polyethern mit hydrophoben Endgruppen. Diese wurden z. B. mit Stearylalkohol gestartet und mit Ethylenoxid alkoxyiert (oder mit Ethylenoxid/Propylenoxid-Gemischen) und zusammen mit bifunktionellem Polyethylenglykol und dem Diisocyanat in einem Schritt umgesetzt [16].

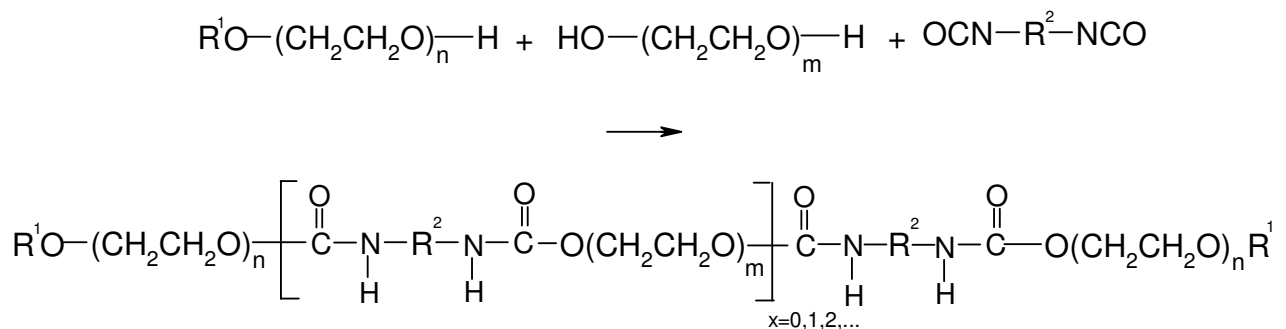


Abb. 1-10: Technische Synthesen von PU-Verdickern (2);

Segmentierte Blockcopolymere wie z. B. thermoplastische PU-Elastomere zeigen in fester Form Segregationserscheinungen der Hart- und Weichsegmente.

In Analogie dazu sollten auch segmentierte Polyurethane mit echten hydrophoben Unterbrechungen zwischen den Polyetherketten (vgl. (d) in Abb. 2-1 und Abb. 3-5) in wässriger Lösung aus Hartsegmenten Mizellen bilden, die für die Rheologie des Systems

wirksam sind. Es wurde daher in dem oben zitierten Patent [16] in weiteren Herstellungsbeispielen zusätzlich Alkandiole ((CH₂)₆ (CH₂)₁₂ und (CH₂)₁₂) zum Polyetherglycol in geringen Mengen bis zu einem viertel der molaren Menge des Polyetherglycols in der Reaktionsführung (one-shot) verwendet.

Diese Polyurethanverdicker sind – wenn sie nicht wasserlöslich sind – zumindest dispergierbar.

Der Unterschied zu den konventionellen PU-Verdickern liegt darin, dass diese über die hydrophoben Teile innerhalb der Polymerkette untereinander wechselwirken und auf diese Weise zur Netzbildung beitragen und keine hydrophoben Endgruppen mehr benötigen.

2. Aufgabenstellung

Zur Einstellung des Rheologieprofils wässriger Lacksysteme werden Rheologieadditive benötigt. Zu ihren Anforderungen gehören die Verbesserung der Fließeigenschaften während der Verarbeitung bei gleichzeitig gutem Verlauf. Außerdem soll eine Sedimentation von Pigmenten verhindert werden und dadurch eine gute Lagerstabilität gewährleistet werden.

Neben den in Kapitel 1 genannten Verdickertypen wie den Cellulosederivaten oder Acrylatverdickern gewinnen hydrophob-modifizierte (Poly)ethylenoxid-Urethane (HEUR) immer mehr an Bedeutung für die Verwendung in wasserverdünnbaren Dispersionsfarben.

Mit den zahlreichen Bestandteilen und anderen Additiven einer Lackformulierung wie Pigmenten, Füllstoffen, Bindemittel, Netz- und Dispergiermittel sowie Entschäumern kann eine Vielzahl von Wechselwirkungen mit dem Rheologieadditiv eingegangen werden. Es ist daher nicht einfach, für viele verschiedene Formulierungen mit unterschiedlichen Pigmenten und Bindemitteln eine Vorhersage über das Rheologieprofil zu treffen, wenn schon kleine Veränderungen in der Rezeptur große Auswirkungen zeigen können.

Daher ist es notwendig geworden, von einer empirischen Betrachtung zu allgemeingültigen Erkenntnissen über die Wirkungsweise von Rheologieadditiven des Typs HEUR zu gelangen. In den Arbeiten von Reimann [11] und Schmidtchen [12] wurden schon grundlegende Arbeiten zur Modellvorstellung der HEUR-Verdicker durch Ausbildung supramolekularer Strukturen anhand von Modellverbindungen mit reiner 3-Block ABA-Struktur vorgestellt. Ergänzend dazu sollte die Übertragbarkeit dieser allgemeingültigen Modellvorstellungen auf molekular uneinheitliche 3-Block- und Multiblockverdicker mit echtem Kettenverlängerer, wie sie in der industriellen Praxis nach dem Polyadditionsverfahren einfach hergestellt werden können, überprüft werden.

Eine Fragestellung war, ob durch eine Polyadditionsreaktion hergestellte vorverlängerte Assoziativverdicker mit kürzeren Polyethylenoxidsegmenten verknüpft durch Alkyldiisocyanate und langen Alkylketten als hydrophobe Endgruppen (vgl. Abb. 2-1) ebenfalls effiziente Rheologieadditive darstellen. Bei den schon bekannten reinen 3-Block Bisurethanverdicker mit einem langen Poly(ethylenoxid)mittelblock (vgl. Abb. 1-9 oben) wurde dies bereits gezeigt.

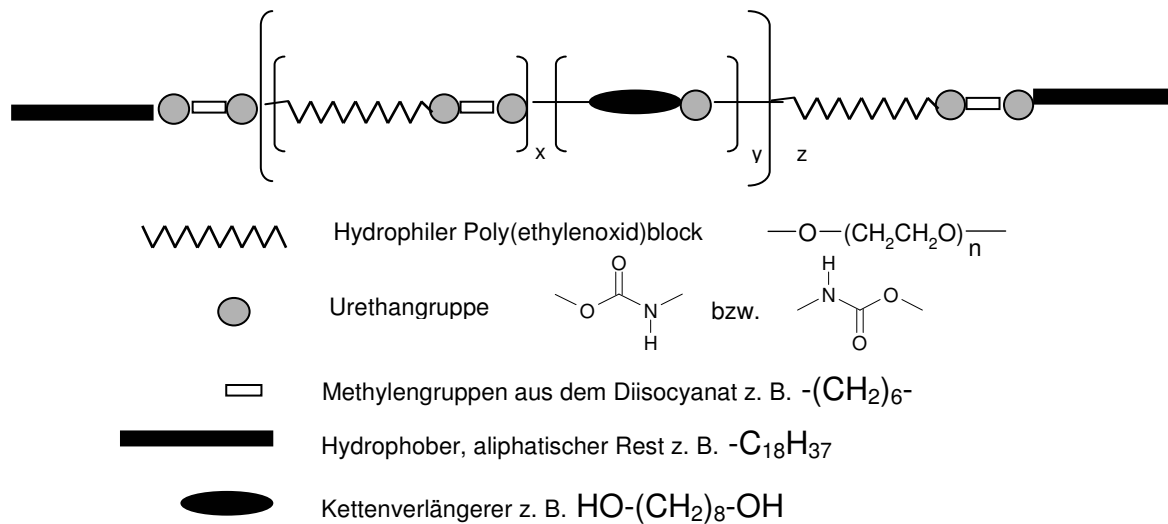


Abb. 2-1: Struktur eines Multiblock-Polyurethan-Copolymeren mit Kettenverlängerer;

Da durch die Polyaddition von Polyolen mit Diisocyanaten molekular uneinheitliche Produkte erhalten werden – dies entspricht z. B. in Abb. 1-9 einem Gemisch aus $x=0$, $x=1$, $x=2$, $x=3$, usw. entsprechend einer Schulz-Flory-Verteilung - stellte sich die Frage, welche Vor- und/oder Nachteile derartige vorverlängerten molekularuneinheitlichen PU-Verdicker bringen. Auch im Hinblick auf die durch die Alkyldiisocyanate (z. B. Dodecyldiisocyanat oder HDI) eingeführten Urethangruppen und hydrophoben Zwischensegmenten stellte sich diese Frage.

Die Länge des hydrophilen Mittelblocks ist durch die Auswahl an kommerziell erhältlichen Polyethern für die reinen 3-Block-ABA-PU-Verdicker nach oben hin begrenzt. Kommerziell erhältliche Polyethylenglykole haben Molekulargewichte von 4000, 6000, 8000, 10.000 bis maximal 35.000. Durch die Verwendung verschiedener kürzerer Ausgangs-Polyether ist eine Vielzahl von Synthesen mittels Polyaddition möglich. Diese erlauben es, bei gleichem Molekulargewicht unterschiedliche Vorverlängerungsgrade zu realisieren und zum anderen ein Molekulargewicht zu ermitteln, bei dem ein maximaler Verdickereffekt auftritt. Denn es ist zu erwarten, dass mit zunehmender Länge des Poly(ethylenoxid)mittelblocks und einem geringeren Anteil an hydrophoben Endgruppen (geringeres Verhältnis hydrophob: hydrophil), die Verdickerwirkung abnimmt.

Damit können richtungsweise HEUR-Verdicker für den Einsatz in der industriellen Praxis gezielt entworfen werden.

Das rheologische Verhalten dieser Verdicker mit eingebauter Vorverlängerung und daraus resultierender Verteilung der Oligomeren (vgl. Abbildung 1-9 mit z. B. $x=3$ als Hauptprodukt mit PEG 6000 ($n=136$)) sollte mit denen der reinen 3-Block-ABA-PU-Verdicker verglichen werden (vgl. Abb. 1-9 oben PEG 20.000 ($n=454$)), aber auch mit einem kommerziell erhältlichen Vergleichsprodukt (Borchigel PW25) von der Firma Borchers.

Außerdem sollten Multiblock-PU-Verdicker mit Alkandiolen als echtem Kettenverlängerer mit hydrophoben Endgruppen hergestellt werden (schematische Darstellung siehe Abb. 2-1), um diese mit den 3-Block-PU-Verdickern vergleichen zu können. Zusätzlich sollten Multiblock-Verdicker ohne hydrophobe Endgruppen (vgl. schematische Struktur Abb. 2-2 unten) unter Variation des hydrophoben Anteils des Kettenverlängerers synthetisiert werden, um in Erfahrung zu bringen, wie hoch dieser sein muss, damit Viskositäten erreicht werden, die denen der 3-Block-PU-Verdicker ebenbürtig sind.

Die Idee, die hinter dieser neuen Klasse von HEUR-Verdickern steckt, ist, dass diese hydrophoben Unterbrechungen innerhalb des (Poly)ethylenoxid-Blocks Bereiche ausbilden können, die ähnlich den Hartsegmenten klassischer Polyurethane in wässriger Lösung Domänen (Abb. 2-2 links) bilden und auf diese Weise ihren Beitrag zur Verdickung und Aufbau eines supramolekularen Netzwerkes leisten. Im Unterschied zu Abb. 2-2 links kann ein Mizellbildungsmechanismus zu Grunde gelegt werden, wie er in Abb. 2-2 (rechts) illustriert ist und intramolekular und intermolekular stattfinden kann. Der hydrophobe Kern ist vom hydrophilen Poly(ethylenoxid)block umgeben und zeigt eine gefaltete Kohlenstoffkette. Isoliert betrachtet unterscheidet sich eine solche Mizelle nicht von einer Mizelle eines 3-Block-ABA-Verdickers wie in Abbildung 1-6, da diese ebenfalls einen hydrophoben Kern und eine hydrophile Hülle besitzt. Doch aufgrund der Polymerstruktur mit hydrophoben Mittelblöcken wird eine eingeschränkte Kettenbeweglichkeit erwartet. Die molekulare Überstruktur wird sich von der in Abb. 1-4 gezeigten unterscheiden. Es wird erwartet, dass das gesamte Flüssigkeitsvolumen mit Polymer ausgefüllt werden muss, um eine Verdickerwirkung zu erzielen.

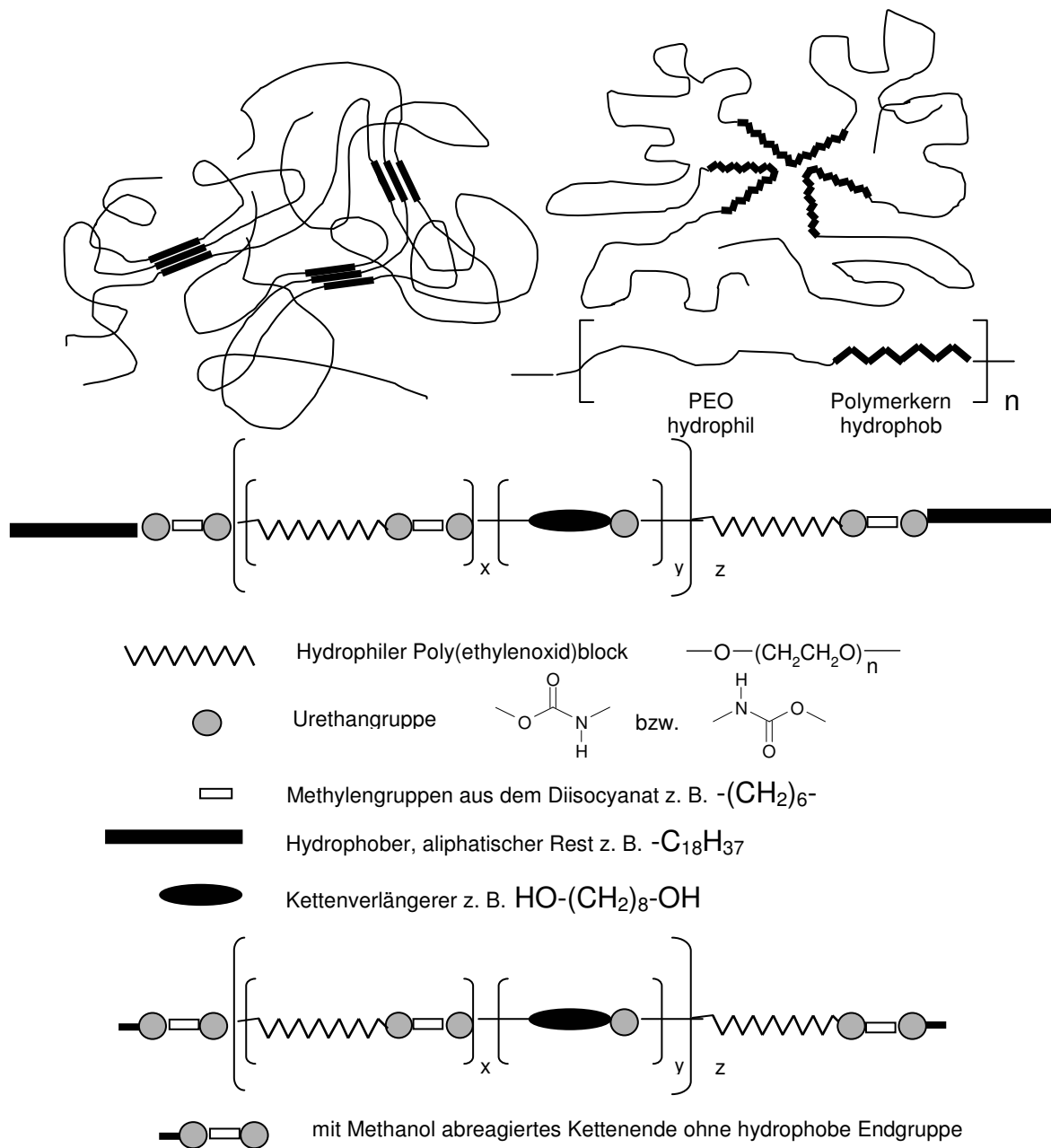


Abb. 2-2: Modell zur Verdickung durch hydrophobe Mittelsegmente;

Die synthetisierten PU-Verdicker sollten mittels NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie charakterisiert werden.

Die hergestellten PU-Verdicker sollten in wässriger Lösung, in Dispersion und in praxisrelevanten Lacksystemen rheologisch untersucht werden.

Die Messung der Viskosität über einen breiten Schergeschwindigkeitsbereich von 0,01 bis 10.000 Pa·s deckt dabei alle Scherbelastungen von der Lagerung zur Applikation ab.

Über die stufenweise Untersuchung vom einfachen wässrigen System (Mizellbildung, Wechselwirkung von Mizellen untereinander) über die in Dispersionen eingearbeiteten Verdicker (Wechselwirkung Mizelle-Latexteilchen-Wasserphase) bis hin zu partikulären Systemen (Pigmentpartikel, Dispersion, Verdicker, Füllstoffe) kann in Erfahrung gebracht werden, ob die aus dem einfachen System Wasser gewonnenen Erkenntnisse auf das System Dispersion und weiter auf das System Dispersion auf Lack übertragen werden können.

Darüber hinaus kann geklärt werden, wie die Eigenschaften verschiedener Bindemittel die Verdickerwirkung beeinflussen. Dazu wurden von der Firma BASF und DuPont Performance Coatings Dispersionen zur Verfügung gestellt, die sich in ihrer Monomierzusammensetzung (Vergleich einer polaren Reinacryldispersion mit einer unpolaren Styrolacrylatdispersion), Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung unterscheiden.

Anhand einer vorgegebenen Rezeptur für eine Seidenglanzfarbe soll ein praxisrelevantes Lacksystem mit dem Weißpigment Titandioxid Kronos 2190, Füllstoff (Kreide, Kaolin), Netz- und Dispergiermittel, Entschäumer, Bindemittel und dem Verdicker rheologisch untersucht werden. Durch Variation der Dispersionen (Reinacrylat- bzw. Styrolacrylatdispersion, Core-Shell-Reinacrylatdispersion, verschiedener Teilchengrößen) kann abgeklärt werden, ob sich das rheologische Verhalten der Dispersion auch auf den Lack übertragen lässt. Der Einsatz von Kaolin soll zeigen wie stark sich die Plättchenstruktur auf die Rheologie im Vergleich zu Kreide auswirkt.

Zusätzlich sollten für ein Lacksystem mit Alkyharz als Bindemittel, das sich nur schwer verdicken lässt, Versuche zur Erhöhung der Viskosität unternommen werden.

3. Synthesen

Für die Polyurethane spielt das Isocyanat eine zentrale Rolle. Als carbonylaktives Substrat mit 3 reaktiven Zentren Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff kann es prinzipiell mit sich selbst reagieren, doch die Hauptanwendung besteht in der Reaktion mit einem H-aciden, nucleophilen Agens. Ist dieses Agens ein Alkohol, erhält man ein Urethan:

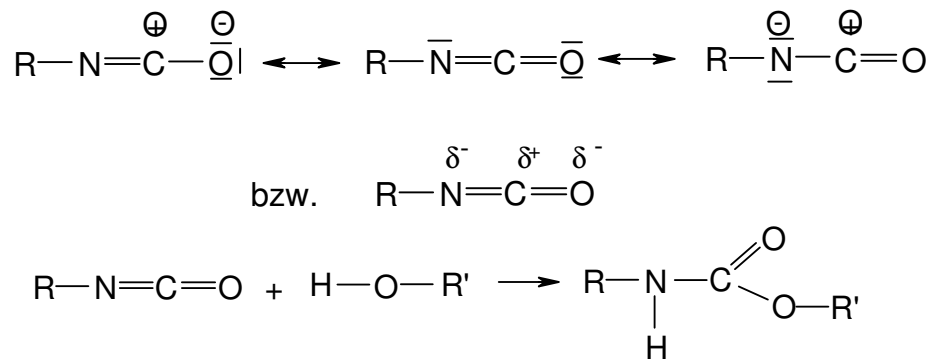


Abb. 3-1: Additionsreaktion eines Alkohols an ein Isocyanat;

Führt man diese Reaktion bifunktional mit einem Diisocyanat und einem zweiwertigen Alkohol durch (Alkandiole, höhermolekulare Polyetherdiole), erhält man im sog. Diisocyanat-Polyadditionsverfahren Polyurethane. Dabei entstehen im Gegensatz zur Polykondensation keine niedermolekularen Abspaltprodukte.

Um Polyadditionsprodukte mit definierten Endgruppen zu erhalten, muss entweder die Makrodiol- (z. B. PEO) oder die Diisocyanatkomponente im Überschuss zugegeben werden. Im ersten Fall kann durch Reaktion die hydrophobe Endgruppe mit einem Monoisocyanat eingeführt werden; im letzteren Fall wird durch Addition von einem Fettalkohol an das Prepolymer eine formal durch eine Urethangruppe unterbrochene längere Alkylurethanendgruppe erhalten (vgl. Abb. 3-3 u. 3-4), [17], [18]).

Als Katalysator wird dabei das in der Polyurethanchemie häufig verwendete Dibutylzinndilaurat (DBTL) verwendet.

3.1. Synthese von PEO-vorverlängerten PU-Verdickern

3.1.1. Hydroxyl-terminierte Prepolymer-Variante

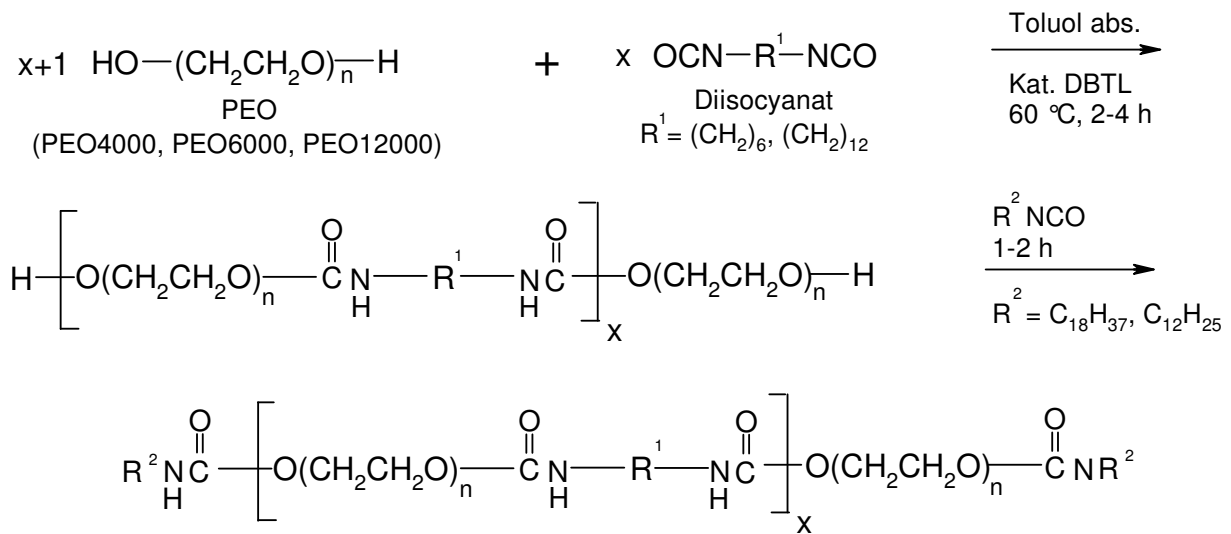


Abb. 3-2: Prepolymerbildung mit Polyol-Überschuss und Kettenendhydrophobierung mit Alkylisocyanat;

Unter Verwendung von Poly(ethylenoxiden) PEO4000, PEO6000 und PEO12000 im Überschuss bezüglich der eingesetzten Diisocyanate lassen sich Prepolymere herstellen, die hydroxyfunktionale Endgruppen besitzen und mit Alkylmonoisocyanat hydrophobiert werden müssen. Je nach Einstellung des PEO/Diisocyanat-Molverhältnisses erhält man verschiedene Zahlenmittel M_n des Polyadditionsproduktes mit dem Vorverlängerungsgrad $x=0, 1, 2, 3, \dots$ usw. Die Verteilung entspricht dabei im Idealfall einer Schulz-Flory-Verteilung, wenn die Reaktion in Lösung durchgeführt wird; hier ist dies durch das Lösungsmittel Toluol gewährleistet [19].

Die hergestellten Verdicker werden nach folgender Nomenklatur benannt, die am Beispiel des Systems aus Poly(ethylenoxid) mittleren Molekulargewichts $M_n=6000$, Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Octadecanisocyanat erklärt ist:



Nach dem Reaktionsschema in Abb. 3-2 wurde das Prepolymer durch eine Reaktion von PEO6000 und HDI im Verhältnis 3 zu 2 gebildet ($x=2$), und anschließend wurde mit Octadecanisocyanat (Stearylisocyanat) hydrophobiert.

3.1.2. Isocyanat-terminierte Prepolymer-Variante

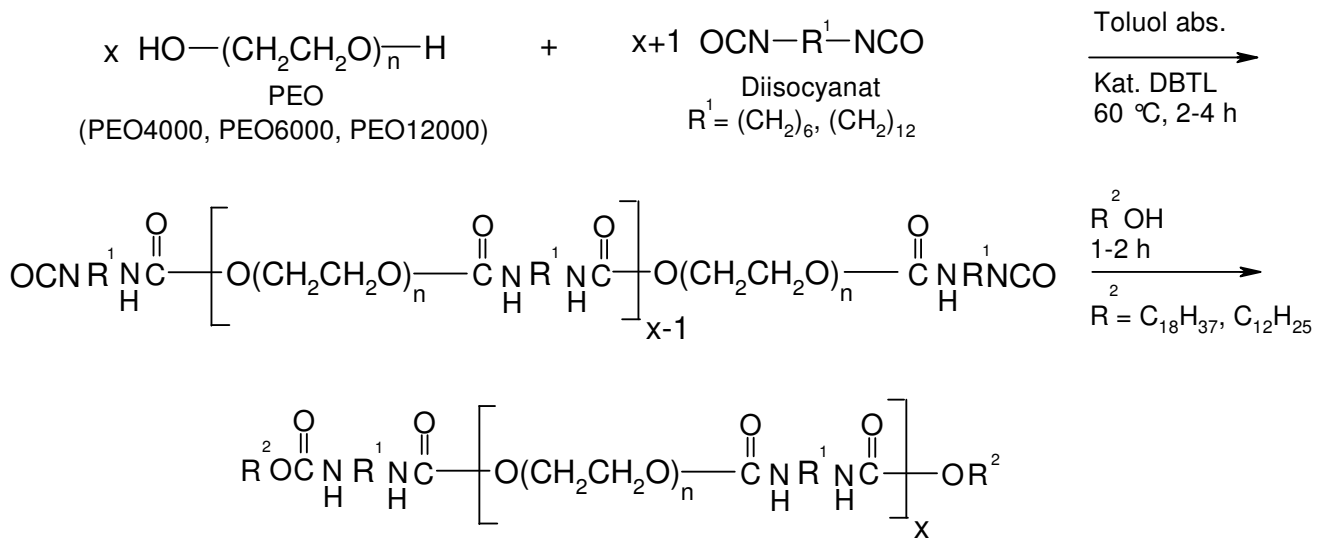


Abb. 3-3: Prepolymerbildung mit Diisocyanatüberschuss und Kettenendhydrophobierung mit Alkanol;

Als Folge der Vorverlängerung mit Diisocyanat im Überschuss bezüglich des Polyethylenglykols entstehen PU-Verdicker mit hydrophoben Endgruppen, die im Gegensatz zu der Variante mit PEO-Überschuss länger sein können und insgesamt eine größere Zahl Methyleneinheiten aufweisen können. Allerdings sind diese durch eine Urethangruppe unterbrochen und bestehen insgesamt aus R^1 und R^2 des Diisocyanats und des Alkanrests [20-22]. Zum Beispiel besteht mit R^1 (C18-Alkylrest) und R^2 (6 Methyleneinheiten aus dem HDI) der Alkylurethanrest aus 24 CH_2 -Einheiten.

In der Nomenklatur bezeichnet R^1 die Alkyl-Komponente aus dem Diisocyanats, R^2 die aus dem Fettalkohol; in Klammern steht wieder das verwendete stöchiometrische Verhältnis von Polyol zu Diisocyanat:



bedeutet z. B., dass HDI:PEO im Verhältnis 5:4 eingesetzt wurde und damit beträgt $x=3$.

Durch die Vorverlängerung sind PU-Verdicker mit längeren Alkylurethan-Endgruppen ohne aufwändige Schutzgruppentechnik zugänglich, bzw. ohne dass ein sehr großer Überschuss

and HDI bezüglich PEO nötig ist, um z. B. ein Modellsystem wie C18C6-PEO20000-C6C18 zu erhalten. An die endständigen Isocyanatgruppen können nicht nur Alkohole, sondern auch primäre Amine (höhere Reaktionsgeschwindigkeit) und sekundäre Amine ($R^1-N-H R^1$) addiert werden und man erhält ein Oligo-Urethan-Harnstoff. Im Falle der Zugabe eines sekundären Amins können PU-Verdicker mit gabelförmiger, hydrophober Endgruppe und insgesamt 4 langen hydrophoben Endgruppen pro Verdickermolekül erhalten werden.

3.2 Synthesen von segmentierten Polyurethanen mit Alkandiolen als Kettenverlängerer und hydrophoben oder nicht hydrophoben Endgruppen

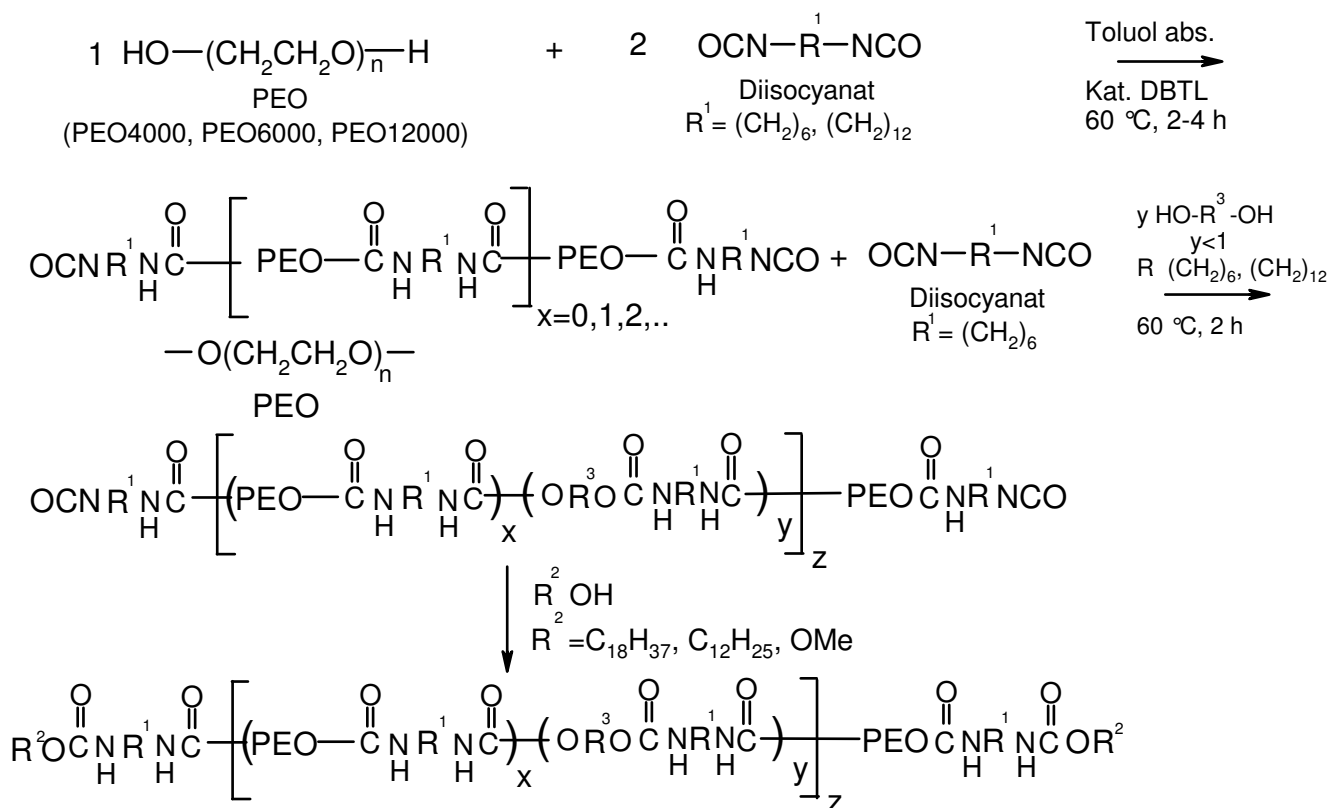


Abb. 3-4: Prepolymerbildung mit Diisocyanatüberschuss, Kettenverlängerung mit Alkandiol und Kettenendhydrophobierung mit Alkanol;

Zur Synthese segmentierter Polyurethane mit einem Alkandiol als echtem Kettenverlängerer wird das Polyol mit dem Diisocyanat im Verhältnis von 1 zu 2 umgesetzt, um es mit Isocyanatgruppen zu funktionalisieren. Dabei entstehen neben dem nicht vorverlängerten Hauptprodukt ($x=0$) in ca. 60%-iger Ausbeute noch die vorverlängerten Nebenprodukte mit $x=1$ und $x=2$. Gibt man zu diesem Prepolymer nun das Alkandiol im Unterschuss hinzu (als Stöchiometrie wurde $y=3/4$ gewählt), verbleiben formal immer noch endständige Isocyanatgruppen, so dass das kettenverlängerte segmentierte Polyurethan durch nachfolgende Umsetzung mit einem länger-kettigen Alkohol hydrophobiert werden kann.

Die Synthese von segmentierten Blockcopolymeren ohne hydrophobe Endgruppen, die als PU-Verdicker nach Abb. 2-2 wirken sollen, wurde ähnlich wie in Abb. 3-5 durchgeführt, nur

dass als Edukte vor der eigentlichen Kettenverlängerung schon ein Teil an längerkettigem Alkandiol mit vorgelegt wurde, d. h. in PEO vor Zugabe des Lösungsmittels aufgelöst wurde:

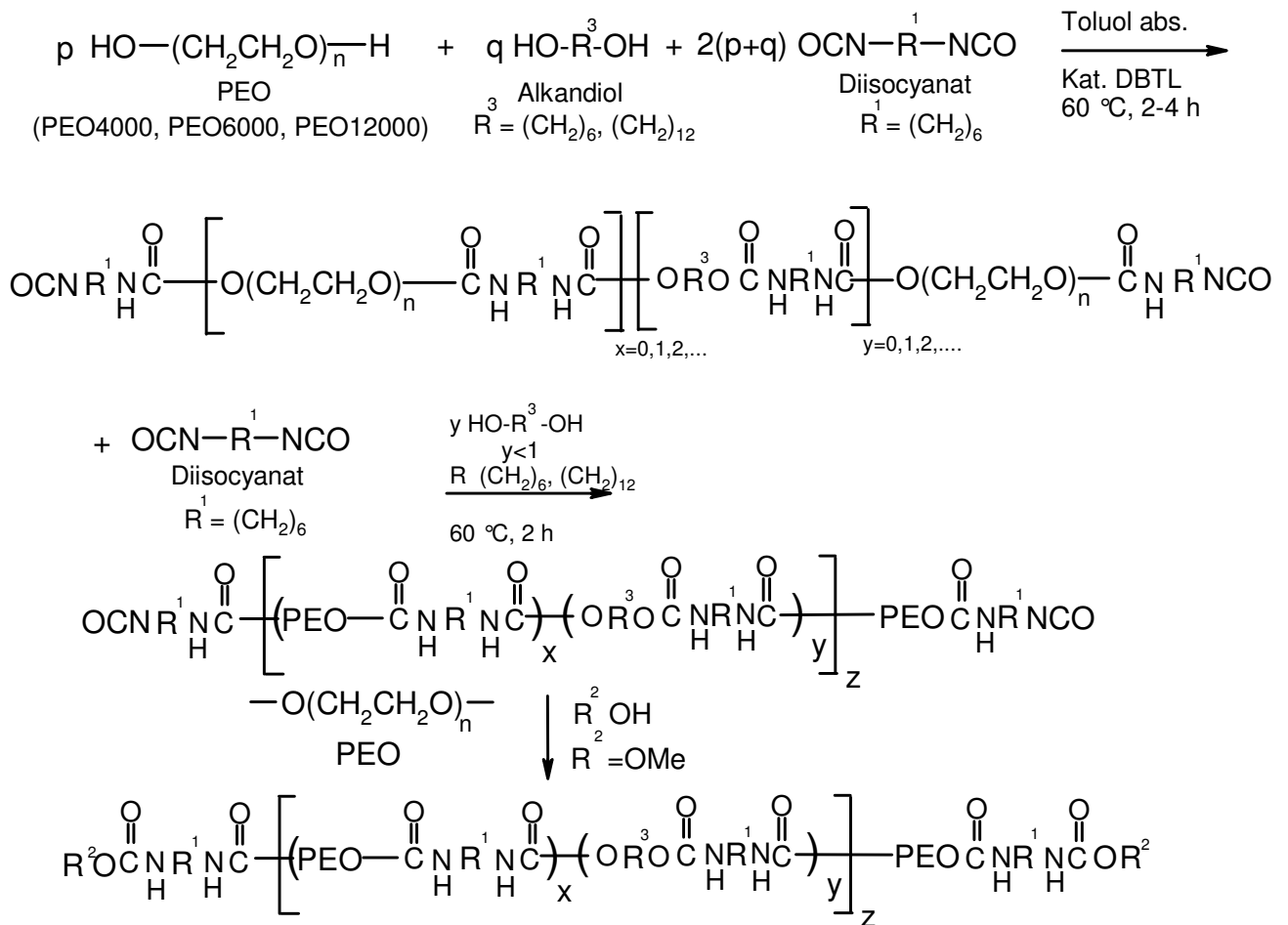


Abb. 3-5 : Reaktionsschema zur Darstellung segmentierter PU-Blockcopolymere;

Dies führt dazu, dass vor der Kettenverlängerung ein höherer Anteil an nicht vorverlängertem PEO-Prepolymer erhalten wird (höherer Anteil an $x=0$, GPC-Analyse). Im Endprodukt wird dadurch insgesamt der Gewichtsanteil an Hartsegmenten erhöht (y in Abb. 3-5), wenn man dies im Vergleich zur Darstellung in Abb. 3-4 sieht; dort dient das Alkandiol nur als Kettenverlängerer. Das Endprodukt in Abb. 3-5 ist mit dem Endprodukt des one-shot-Verfahren identisch.

3.3 Charakterisierung der hergestellten PU-Verdicker

Neben der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie spielt die Gelpermeationschromatographie (GPC) eine zentrale Rolle zur Charakterisierung der PU-Verdickerpolymeren: Mit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wird die Struktur bestimmt und mit der GPC das Molekulargewicht, sowie deren Verteilung. Diese zu machen wird unerlässlich, um Rückschlüsse der Einflüsse dieser Parameter auf die Verdickerwirkung zu ziehen.

3.3.1. $^1\text{H-NMR}$

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie stellt eine häufig angewandte Methode zur Bestimmung der Struktur und Reinheit chemischer Verbindungen dar [23].

Das Zahlenverhältnis der Integrale charakteristischer Gruppen ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ aus dem Polyethylenoxid, Methylenprotonen aus dem HDI) liefert einen Anhaltspunkt zur Überprüfung der Stöchiometrie der durchgeführten Polyaddition.

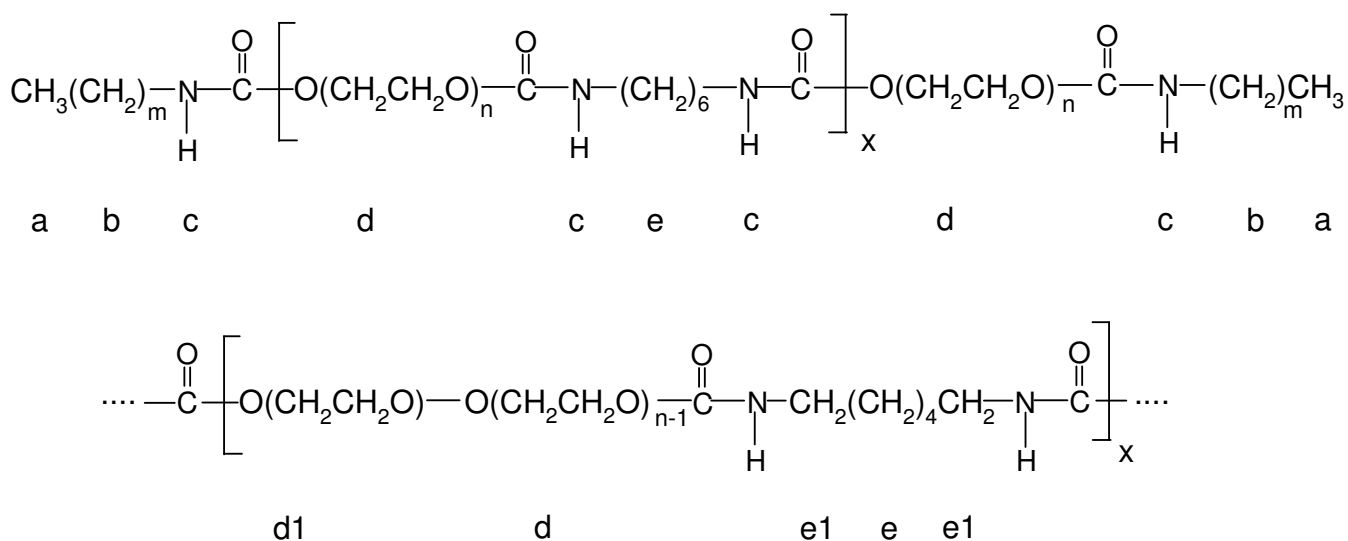


Abb. 3-6: Struktur der PEO-vorverlängerten PU-Verdicker mit Polyethylenoxid im Überschuss und der Carboxygruppe benachbarten Protonen d1 u. d2 des PEO-Blocks bzw. dem Stickstoff benachbarten Methylenprotonen des HDI-Urethans e1 (unten);

Die chemischen Verschiebungen δ in ppm (TMS-Standard) der Verdicker **1-5** und **8** (PEO-Überschuss) werden folgenden Protonen zugeordnet. Sämtliche Verdicker diesen Typs weisen

diese chemischen Verschiebungen auf, das Spektrum unterscheidet sich lediglich in den Verhältnissen der Integrale:

0,88 (t) H_a

1,25-1,48 (s,b): H_b bzw. H_c

3,15 (d) H_{e1}

3,64 (s) PEO-H_d 3,36 (t) und 3,93(t) H_d

4,21 (t) PEO-H_{d1}

4,90 (s, b) H_c

Tabelle 3:1 Integralverhältnis H(PEO):H(HDI);

Nr.	Verbindung	PEO:HDI aus NMR
1	C18(PEO6000:HDI=3:2)C18	3,03:2
2	C18(PEO6000:HDI=4:3)C18	3,92:3
3	C18(PEO6000:HDI=5:4)C18	5,10:4
4	C18(PEO12000:HDI=3:2)C18	3,14:2
5	C18(PEO12000:HDI=4:3)C18	4,13:3
8	C18(PEO4000:HDI=6:5)C18	7,28:5
25	C18(PEO6000:DDI=3:2)C18	2,25:2
26	C18(PEO6000:DDI=4:3)C18	3,69:3
27	C18(PEO6000:DDI=5:4)C18	4,95:4

Für die Verbindungen **1-5** und **27** lässt sich sagen, dass im Rahmen der Genauigkeit der Integration PU-Verdicker erhalten wurden, deren Verhältnis der Protonen aus dem PEO und dem HDI mit denen aus der eingesetzten Stoffmenge (Einwaage) übereinstimmt. Ebenso wurden durch die Reihe Ausbeuten von ca. 98% erhalten (siehe Kapitel 6), so dass von einer vollständigen Umsetzung ausgegangen werden kann. Durch den sog. Kern-Overhauser-Effekt können die Signalintensitäten durch Kopplungen benachbarter Protonen in der Praxis um 1-15% (theoretischer Wert max. 50 % im 1H-NMR) ansteigen. Dadurch wurden keine glatten Werte wie z. B. 4,00:3,00 erhalten, Verbindung **26** z. B. zeigt mit 3,69:3 statt 4:3 eine Abweichung um 8%. In Tabelle 3-2 ist wurden nur bei Verbindung **6, 12, 13** und **28** mehr

oder weniger glatte Werte erhalten. In Tabelle 3-3 liegen bei Verbindung **15**, **16** und **17** und in Tabelle 3-4 bei Verbindung **23** die erwarteten Signalintensitäten nahe den erhaltenen Signalintensitäten. Sonst sind die Abweichungen größer. Zum Beispiel beträgt in Verbindung **7** (Tabelle 3-2) der Fehler ca. 15% (erhaltenes Integralverhältnis ist 6,89:7 statt 6:7), Verbindung **9** in Tabelle 3-2 ca. 8,5% (4:5,42 statt 4:5), für Verbindung **10** beträgt der Fehler ca. 15% (4:5,77 statt 4:5 in Tabelle 3-2). In Tabelle 3-3 beträgt in Verbindung **14** der Fehler 1,25% bzw. 10% (errechnet 4:8:3, erhalten 4:8,10:3,30), für Verbindung **18** 4% bzw. 15% (errechnet 4:8:3, erhalten 4:7,67:2,59). In Tabelle 3-4 wurde für Verbindung **24** ein Signalverhältnis von 10:23,28:10,16 gefunden und ein Verhältnis von 10:22:9,25 errechnet, damit beträgt die Abweichung 6% (HDI-Protonen) bzw. 10% (Protonen des Kettenverlängerers).

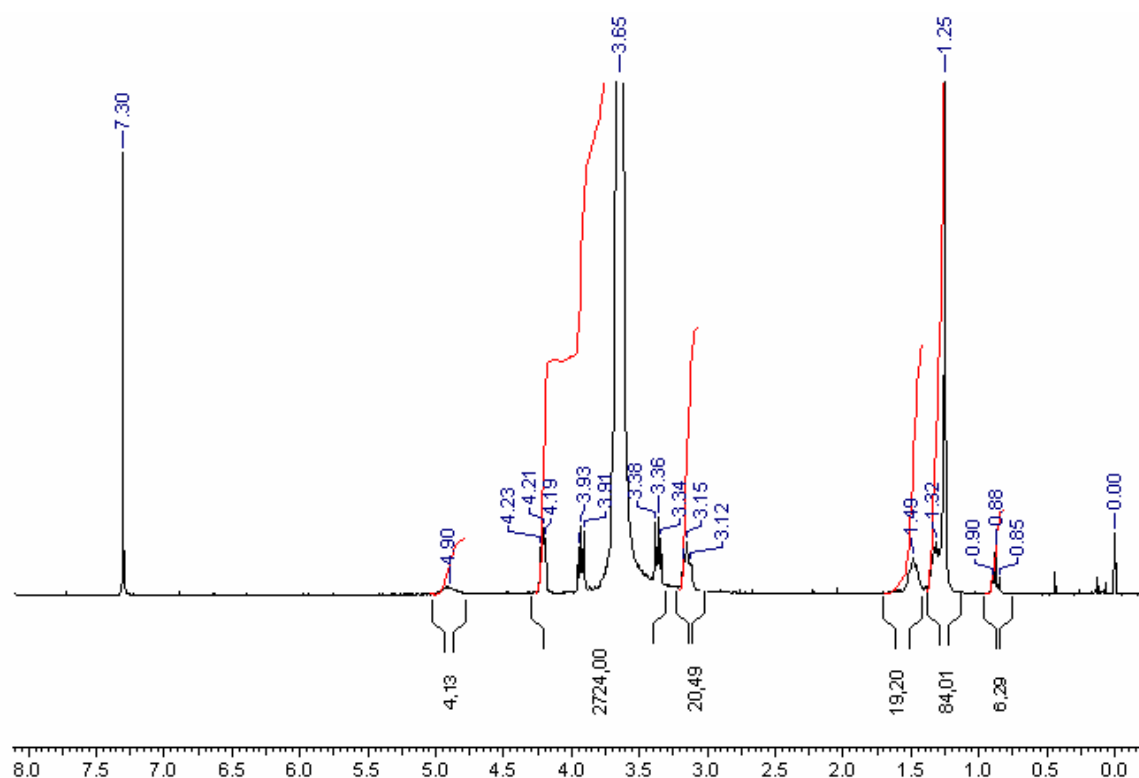


Abb. 3-7: Beispiel für ein NMR-Spektrum eines PEO-vorverlängerten PU-Verdickers mit Polyethylenoxid im Überschuss (hier Verbindung **5**);

Im ^{13}C - NMR ergeben sich folgende chemische Verschiebungen (CDCl_3 -Standart bei 77,0ppm):

14,52: C_a

23,04; 29,71; 30,04; 30,26: C_b

41,21: C_c

70,92: C_e

156,82: C_d

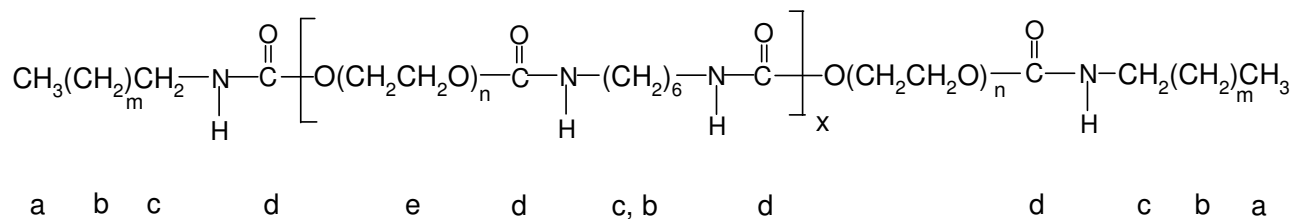


Abb. 3-8: Struktur eines PEO-vorverlängerten PU-Verdicker mit Polyethylenoxid im Überschuss, Bezeichnung der C-Atome;

Die Verdicker **6-7**, **11-13** sowie **28-29** mit HDI im Überschuss (Synthese siehe Kap. 3.1.2.) zeigen im ^1H -NMR-Spektrum chemische Verschiebungen etwa gleich dem der Verdicker mit PEO-Überschuss:

0,88 (t) H_a

1,25-1,48 (s,b): H_b bzw. H_e

3,15 (d) H_c

3,64 (s) PEO- H_g 3,36 (t) und 3,93(t) H_d

4,21 (t) PEO- H_{g1}

4,94 (s, b) H_d

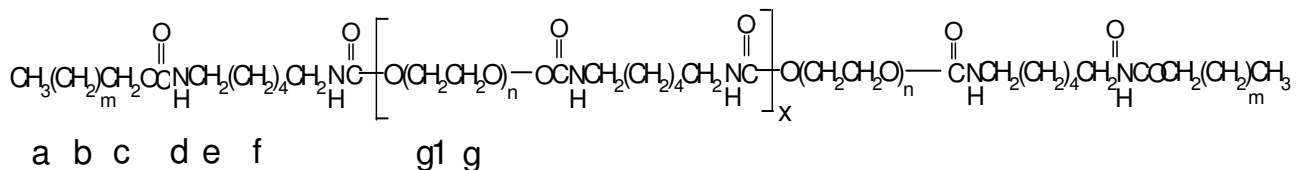


Abb. 3-9: Struktur eines PU-Verdicker nach der isocyanat-terminierten Prepolymer-Variante, Bezeichnung der H-Atome;

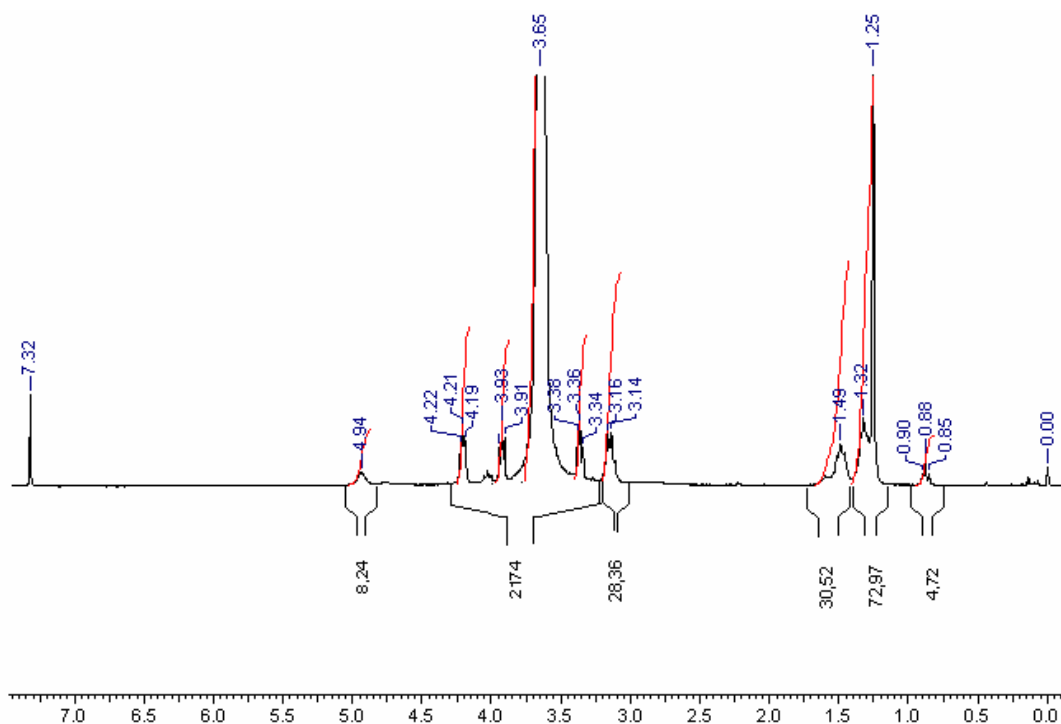


Abb. 3-10: Beispielhaftes NMR-Spektrum für einen PU-Verdicker mit HDI im Überschuss (hier Verbindung **6**);

Tabelle 3-2: Integralverhältnis $H(\text{PEO}):H(\text{HDI})$;

Nr.	Verbindung	PEO:HDI aus NMR
6	C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18	4,07:5
7	C18C6(PEO4000:HDI=6:7)C6C18	6,89:7
9	C12C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C12	4:5,42
10	(C18) ₂ C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C(18) ₂	4:5,77
11	C18C6(PEO6000:HDI=1:2)C6C18	1:2,21
12	C18C6(PEO6000:HDI=2:3)C6C18	2:3,13
13	C18C6(PEO6000:HDI=3:4)C6C18	3:4,20
28	C18C6(PEO12000:HDI=1:2)C6C18	1:2,08
29	C18C6(PEO12000:HDI=2:3)C6C18	2:3,59

Zwei zusätzliche Signale werden für die Muliblockverdicker im $^1\text{H-NMR}$ erhalten:

0,88 (t): (CH_3 -hydrophobe Endgruppe)

1,25-1,59 (s, b): (CH_2 -Methylen aus hydrophober Endgruppe, HDI und Kettenverlängerer)

3,15 (d): (CH_2 -N aus HDI);

3,64 (s) PEO-H; 3,36 (t) und 3,93(t) PEO-H;

4,21 (t) PEO-H (CH_2 -O benachbart zur Carbonylgruppe);

4,02 (t) CH_2O aus Kettenverlängerer

4,75 (s) N-H aus Urethangruppe (HDI-Kettenverlängerer);

4,94 (s, b) N-H aus Urethangruppe (HDI-Polyol);

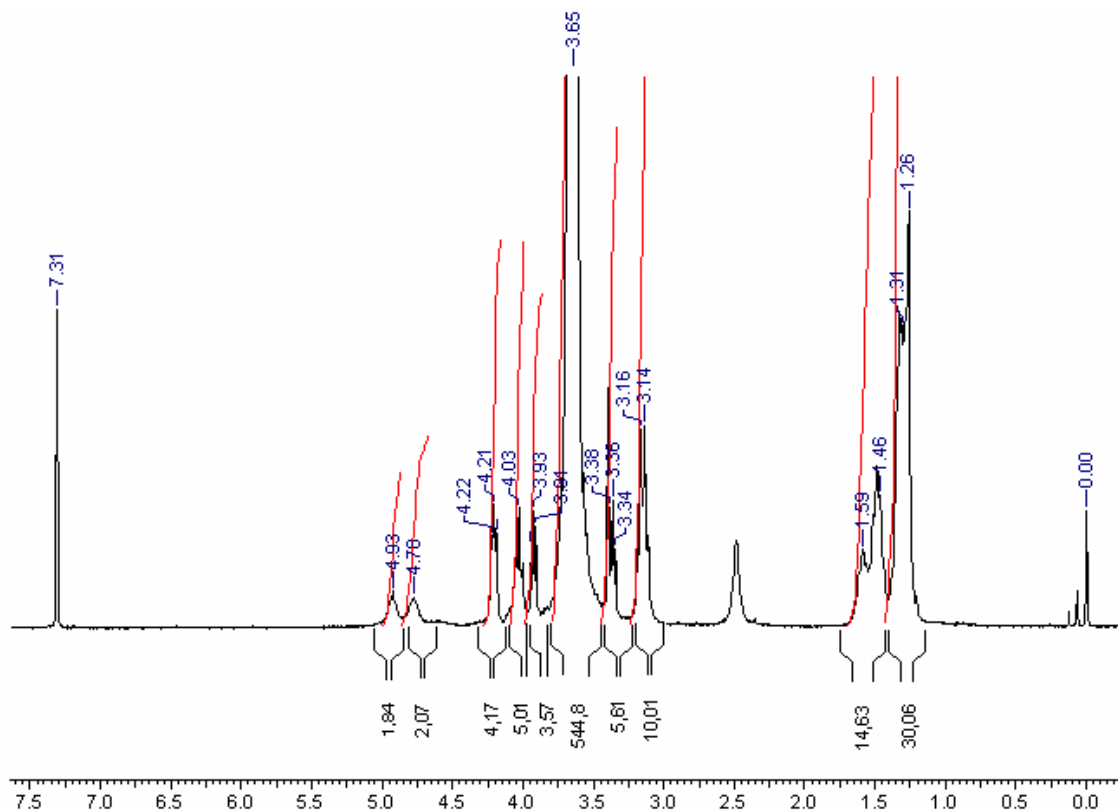


Abb. 3-11: Beispielhaftes NMR-Spektrum für einen Multiblock-PU-Verdicker;

Tabelle 3-3: Integrale: H(PEO): H(HDI aus CH₂N): H(KV aus CH₂-O);

Nr. berechnet: gefunden:	H(PEO)	H(HDI) –CH ₂ N–	H(KV) –CH ₂ -O
14 berechnet: gefunden:	4 4	8 8,10	3 3,30
15 berechnet: gefunden:	4 4	8 8,38	3 2,93
16 berechnet: gefunden:	4 4	8 8,00	3 3,06
17 berechnet: gefunden:	4 4	8 7,84	3 3,01
18 berechnet: gefunden:	4 4	8 7,67	3 2,59
19 berechnet: gefunden:	4 4	8 7,91	3 3,53
20 berechnet: gefunden:	4 4	8 7,49	3 3,45

Die Bezeichnungen der Verbindungen bedeuten:

14 R18-C12-PEO4000, **15** R18-C12-PEO6000, **16** R18-C6-PEO6000,

17 R12-C12-PEO6000, **18** CH₃-C12-PEO6000, **19** R12-C6-PEO6000, **20** CH₃-C6-PEO6000;

R18, R12, bzw. CH₃- bedeutet, dass als (längerkettigen) Alkohol Stearylalkohol, bzw. Dododecanol oder einfach nur Methanol verwendet wurde (R² in Abb. 3-5), C12 bzw. C6 bezeichnet den verwendeten Kettenverlängerer (Dodecandiol oder Hexandiol) und PEO6000 bzw. PEO4000 die Kettenlänge des Polyethylenoxids gemäß dem Reaktionsschema in Abb. 3-5.

Tabelle 3-4: Integrale: H(PEO): H(HDI aus CH₂N): H (Alkdandiol aus CH₂-O) für die Multiblock PU-Verdicker ohne hydrophobe Endgruppen;

Nr. berechnet: gefunden:	H(PEO)	H(HDI) –CH ₂ N–	H(KV) –CH ₂ -O
21 berechnet: gefunden:	2 2	8 7,32	5 4,04
22 berechnet: gefunden:	4 4	12 11,5	7 6,25
23 berechnet: gefunden:	4 4	10 10	5 5
24 berechnet: gefunden:	10 10	22 23,28	9,25 10,16

Die 1-H-NMR liefert also lediglich eine grobe Aussage darüber, dass die verwendeten Monomerbausteine des Polyethylenoxids, des Hexamethyldiisocyanats, des Kettenverlängerers (Alkandiol) sowie der hydrophoben Endgruppe im gewünschten (berechneten) Verhältnis in das Makromolekül eingebaut wurden. Sieht man sich die Tabellen 31- bis 34 an, so stellt man Abweichungen von bis zu 10% vom berechneten Wert fest. Dies liegt nicht etwa in der Stöchiometrie (falsche Einwaage, zu geringer Einbau einer Monomerkomponente in das Makromolekül) begründet, sondern in der Methodik der 1-H-FT-NMR. Durch das Pulsverfahren können schnell Spektren aufgenommen werden, das Signal:Rausch-Verhältnis verbessert sich mit \sqrt{n} ; n stellt die Zahl der Pulse dar. In der Regel wurden Spektren mit 16 oder 64 Pulsen aufgenommen. Wird nicht die vollständige T1-Relaxations-Zeit abgewartet, wird die Anzahl der anregbaren Spins von Scan zu Scan reduziert. Da die verschiedenen Protonen auch verschiedene Relaxationszeiten besitzen, führt dies zu einer Verzerrung der Signalintensitäten.

3.3.2. Gelpermeationschromatographische Analyse der PU-Verdicker

Zur gelpermeationschromatographischen Analyse der PU-Verdicker wurde ein 4 Säulensystem mit DMF als Elutionsmittel gewählt, da die Verdicker in DMF gut löslich sind, die Amidgruppe Assoziationen verhindert (Polyurethane können Wasserstoffbrückenbindungen bilden) und die Ausschlussgrenze erst bei 1.000.000 u liegt.

Da in der GPC der hydrodynamische Radius gemessen wird, sind Theta-Bedingungen anzustreben, bei denen weder eine Knäuelaufweitung noch eine Knäuel-Kollabierung bei der entsprechenden Theta-Temperatur stattfindet. Die Ausschlussgrenze muss genügend hoch sein, sonst werden Moleküle, deren hydrodynamischer Radius größer ist als die Porengröße des Packmaterials nicht mehr aufgetrennt.

Die Kalibrierung fand mit Polyethylenoxid statt.

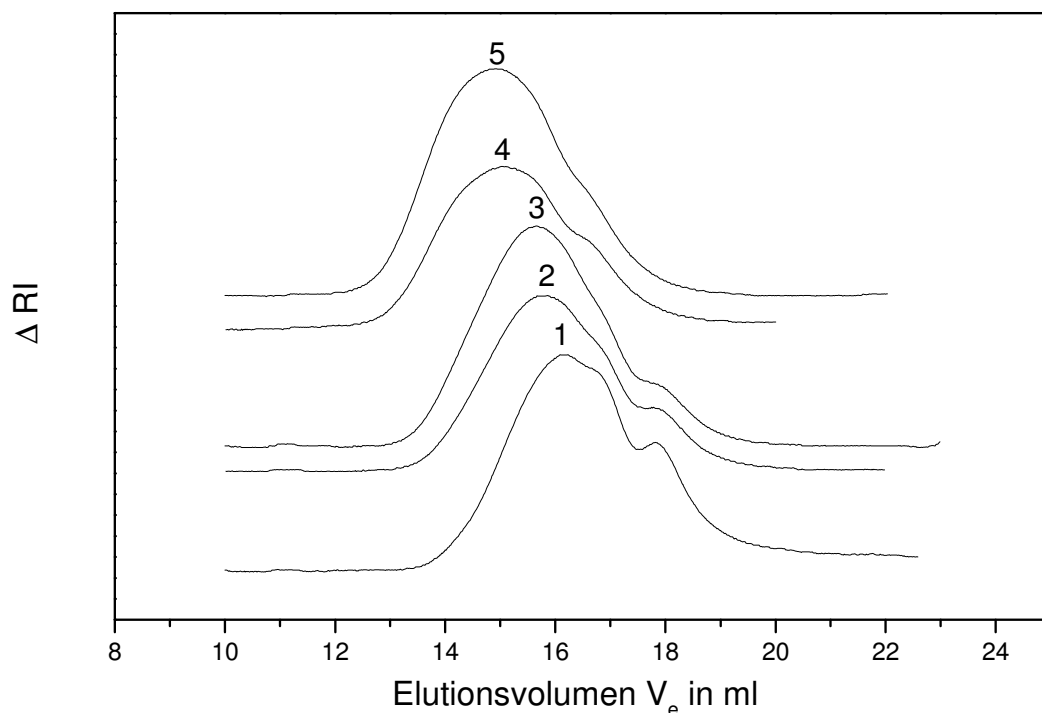


Abb. 3-12: GPC-Chromatogramme der Verbindungen 1-5: C18(PEO6000:HDI=3:2)C18 (1), C18(PEO6000:HDI=4:3)C18 (2), C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 (3), C18(PEO12000:HDI=3:2)C18 (4), C18(PEO12000:HDI=4:3)C18 (5) nach Syntheschema in Abb. 3-3 (vgl. Tabelle 3-1) hydroxyl-terminierte Prepolymer-Variante;

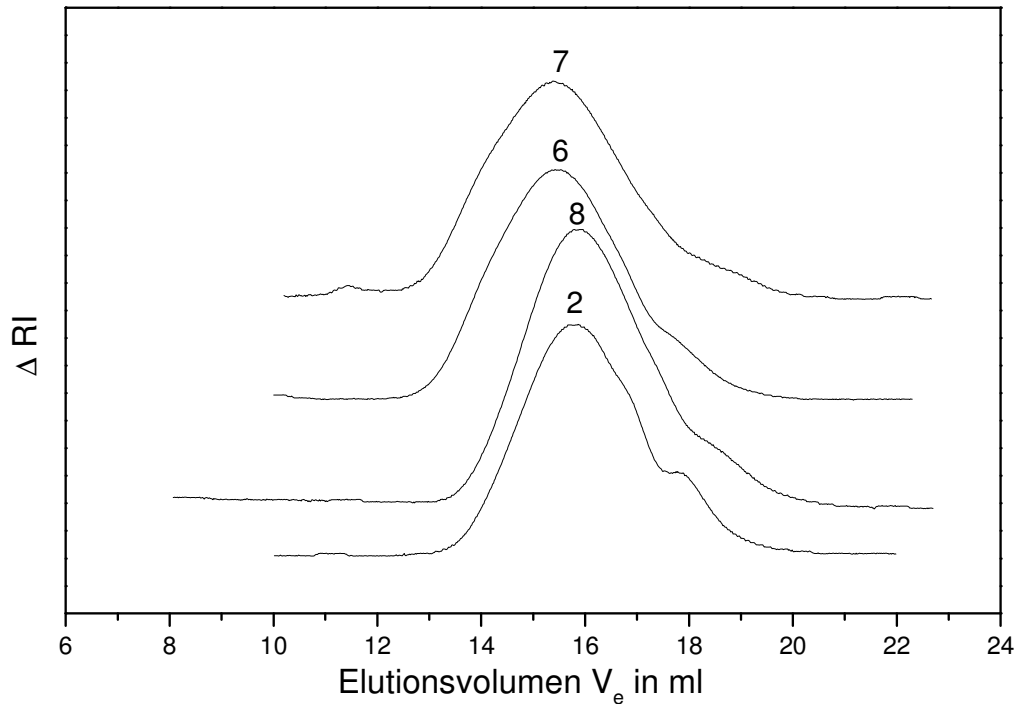


Abb. 3-13: GPC-Chromatogramme der Verbindungen **2**, **6-8**: $C18(PEO6000:HDI=4:3)C18$ (**2**), $C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18$ (**6**), $C18C6(PEO4000:HDI=6:7)C6C18$ (**7**), $C18(PEO4000:HDI=6:5)C18$ (**8**) nach Syntheschema in Abb. 3-3 (hydroxyl-terminierte Variante und Abb. 3-4 (isocyanat-terminierte Variante) (vgl. Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2);

Für die Verbindungen **1-3** wurde PEO6000 und HDI in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen eingesetzt (siehe Syntheschema in Abb. 3-3):

Wie aus Abbildung 3-12 zu entnehmen ist, betrug für die Verbindung **1** das Verhältnis zwischen Polyethylenoxid und Hexamethylendiisocyanat $PEO6000:HDI=3:2$, für Verbindung **2** $PEO6000:HDI=4:3$, für Verbindung **3** $PEO6000:HDI=5:4$, für Verbindung **4** $PEO12000:HDI=3:2$ und schließlich für Verbindung **5** $PEO12000:HDI=5:4$. Es wurden PU-Verdicker erhalten, deren häufigstes Molekulargewicht (Maximum des Chromatogramms) erwartungsgemäß zu geringeren Elutionsvolumina und damit zu höheren Molekulargewichten verschoben sind. Man kann für Verbindung **1** ein Molekulargewicht von 18000, für Verbindung **2** eines von 24000, für Verbindung **3** eines von 30000, für Verbindung **4** eines von 36000 und für Verbindung **5** eines von 48000 erwarten. Erhalten wurde jeweils ein M_n von 11900, 17100, 20400, 32600, 37300; damit liegen die aus der GPC erhaltenen Molekulargewichte unter den berechneten Werten. Trotzdem wurden mit abnehmenden

Verhältnis PEO:HDI sukzessiv höhere Molekulargewichte erhalten, was der Zweck dieser ‚homologen Reihe‘ war; nämlich, eine Abschätzung eines Molekulargewichts, das größte Verdickerwirkung bei gleichen hydrophoben Endgruppen zeigt, zu erhalten (Abb.3-12).

Grund für diese Annahme ist, dass es ein optimales Verhältnis zwischen hydrophober Endgruppe und dem hydrophilen Mittelblock geben sollte, damit der Gyrationradius der Mizellaren Cluster wie in Abb. 1-3 für die Verdickerwirkung am günstigsten ist.

Das Poly(ethylenoxid) lässt sich auf unterschiedliche Weise vorverlängern, um ein bestimmtes Molekulargewicht einzustellen:

So lässt sich zum Beispiel ein Molekulargewicht von 24000 einmal wie in Verbindung **2** C18(PEO6000:HDI=4:3)C18 realisieren oder aber wie in Verbindung **8** C18(PEO4000:HDI=6:5)C18, allerdings unter Verwendung von mehr Hexamethylendiisocyanat, was einen höheren Vorverlängerungsgrad bedeutet (höheres x in Abbildung 3-4). Ebenso lässt sich dies in der isocyanat-terminierten Synthesevariante für ein Molekulargewicht von 240000 bewerkstelligen (Vergleich zwischen Verbindung **6** C18C6(HDI:PEO6000=5:4)C6C18 und **7** C18C6(HDI:PEO4000=7:6)C6C18.

Erhalten wurden Verbindungen mit ähnlichen Molekulargewichten, wenn man **2** und **8** vergleicht, ebenso wenn man Verbindung **6** und **7** vergleicht.

Für **2** liegt das Zahlenmittel M_n bei 17100, das häufigste Molekulargewicht M_p bei 29700, das Gewichtsmittel M_w bei 39900.

Für **8** liegt das Zahlenmittel M_n bei 14000, das häufigste Molekulargewicht M_p bei 28200, das Gewichtsmittel M_w bei 39600.

Für **6** (**7**) wurde ein Zahlenmittel M_n von 22700 (19400) ermittelt, ein M_p von 43300 (45500) und ein Gewichtsmittel M_w von 86300 (84200) ermittelt. Diese Werte liegen somit höher als die der Verbindungen **2** und **8**, was wohl auf die unterschiedliche Endgruppen zurück zu führen ist.

Tabelle 3-5: Durch GPC erhaltene Molekulargewichte (DMF-Eluent, PEO-Eichung);

Verbindung	Stöchiometrie	M _n	M _p	M _w	M _n Soll
1	C18(PEO6000:HDI=3:2)C18	11900	24600	28200	18000
2	C18(PEO6000:HDI=4:3)C18	17100	29700	39900	24000
3	C18(PEO6000:HDI=5:4)C18	20000	34800	47400	30000
4	C18(PEO12000:HDI=3:2)C18	32600	60400	90300	36000
5	C18(PEO12000:HDI=4:3)C18	37300	65600	103600	48000
6	C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18	22800	43300	86300	24000
7	C18C6(PEO4000:HDI=6:7)C6C18	19400	45500	84200	24000
8	C18(PEO4000:HDI=6:5)C18	14000	28200	39600	24000
9	C12C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C12	24800	58700	89200	24000
10	(C18) ₂ C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C(18) ₂	22400	38800	65900	24000
25	C18(PEO6000:DDI=3:2)C18	9100	13700	20700	18000
26	C18(PEO6000:DDI=4:3)C18	16300	29000	37200	24000
27	C18(PEO6000:DDI=5:4)C18	12400	27300	35000	30000

Die Vorverlängerung des PEOs war in der gewählten Stöchiometrie geplant (in Klammern, z. B. (PEO6000:HDI=3:2)). Die Endung C18 sagt aus, dass es sich um die hydroxyl-terminierte Synthesevariante handelt, mit Oktadecanisoyanat als Endgruppe (vgl. Abb. 3-3). Die Endung C6C18 (bzw. C6C12 und C6C(18)₂) sagt aus, dass es sich um die isocyanat-terminierte Prepolymer-Variante handelt (vgl. Abb. 3-4), das Verhältnis PEO:HDI ist kleiner 1. Die Endgruppen C6C18 bzw. (bzw. C6C12 und C6C(18)₂) wurden mit Oktadecanol, bzw. mit Dodecanol und Dioktadecylamin eingeführt - wohlgemerkt bei geteiltem Reaktionsansatz und daher sollte de facto eine gleiche Molekulargewichtsverteilung vorliegen. Daraus ergeben sich die Verbindungen **6**, **9** und **10**, die in der Molekulargewichtsverteilung mit **2** verglichen wird.

Es zeigt sich dass bei **6**, **9** und **10** die Zahlenmittel M_n mit 22700, 24800 und 22400 eng zusammen liegen, während das häufigste Molekulargewicht M_p mit 43300, 58700 und 38800 bzw. die Gewichtsmittel M_w mit 86300, 89200 und 65900 doch deutlichere Unterschiede

zeigen. Dies wird auf unterschiedliche Endgruppen zurückgeführt, die das Elutionsverhältnis bei faktisch gleicher Molekulargewichtsverteilung beeinflussen (siehe Kapitel 4).

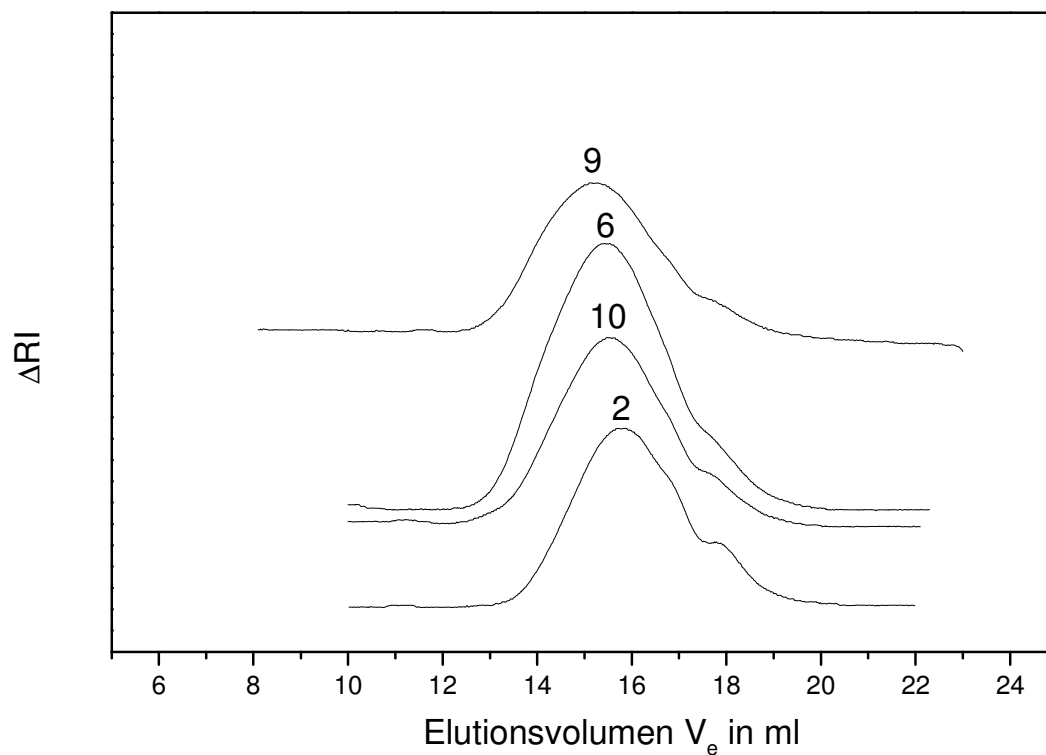


Abb. 3-14: GPC-Chromatogramme der Verbindungen $C18(PEO6000:HDI=4:3)C18$ (**2**), $(C18)_2C6(PEO6000:HDI=4:5)C6(C18)_2$ (**10**), $C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18$ (**6**) und $C12C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C12$ (**9**);

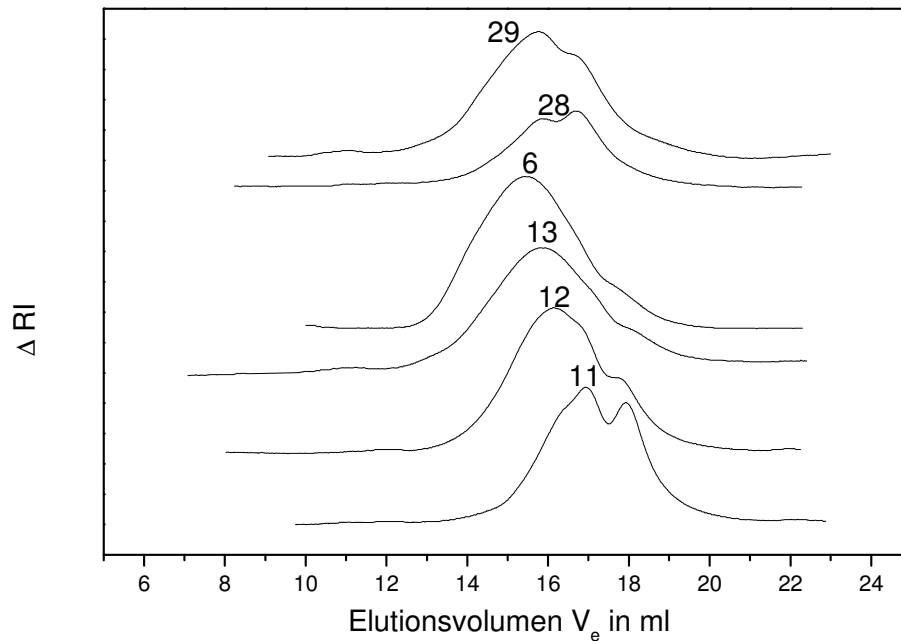


Abb. 3-15: GPC-Chromatogramme der Verbindungen $C18C6(PEO6000:HDI=1:2)C6C18$ (**11**), $C18C6(PEO6000:HDI=2:3)C6C18$ (**12**), $C18C6(PEO6000:HDI=3:4)C6C18$ (**13**) und $C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18$ (**6**);

Ähnlich wie die Verdicker **1-3** zeigen die Verdicker der homologen Reihe **11-13** und **6** (Isocyanat Überschuss) durch schrittweise Anpassung des Verhältnis von PEO6000: HDI von 1:2 bis 4:5 eine stetige Zunahme des Molekulargewichts. Damit verbunden ist eine Verringerung des Gewichtsanteils an nicht vorverlängertem (aber Isocyanat-funktionalisiertem) Produkt.

Tabelle 3-6: Durch GPC erhaltene Molekulargewichte (DMF-Eluent, PEO-Eichung);

Verbindung	Stöchiometrie	M _n	M _p	M _w
11	C18C6(PEO6000:HDI=1:2)C6C18	9700	16200	20600
12	C18C6(PEO6000:HDI=2:3)C6C18	15900	29200	37100
13	C18C6(PEO6000:HDI=3:4)C6C18	19500	38200	54900
6	C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18	22700	43300	86300
28	C18C6(PEO12000:HDI=1:2)C6C18	18000	18900	40900
29	C18C6(PEO12000:HDI=2:3)C6C18	19600	38300	57900

Angestrebtes Molekulargewicht für Verdicker **6** ist ein Zahlenmittel von 24000, für **13** eines von ca. 18000, für **12** eines von ca. 12000 und für **11** idealer Weise von 6000. Allerdings entstehen hier auch Produkte, die vorverlängert sind (d. h. $x > 1$ nach Abb. 3-3); dadurch liegt das Zahlenmittel hier höher bei 9700.

Ebenso lässt sich dies für Verdicker **28** feststellen; hier liegt das Zahlenmittel aufgrund der erfolgten Vorverlängerung ebenfalls höher als 12000. Verdicker **29** mit etwas höherem Zahlenmittel von 19583 (erwartet 24000) lässt im Chromatogramm in Abb. 3-13 aufgrund des Maximums bei einfach vorverlängerten PEO12000 (Molekulargewicht 24000) erkennen, dass bei einem stöchiometrischen Verhältnis PEO12000:HDI von 2:3 das einfach vorverlängerte Produkt auch als Hauptprodukt erhalten wurde.

Auch in dieser ‚homologen Reihe‘ entstehen mit abnehmendem Verhältnis von PEO:HDI zunehmend höhere Molekulargewichte. Die hergestellten Verdicker mit Alkylurethan-Rest (C6C18) können also mit der rheologischen Charakterisierung innerhalb dieser Reihe verglichen werden; die Zahlenmittel dienen zum Vergleich von Verdickern mit C18-Rest.

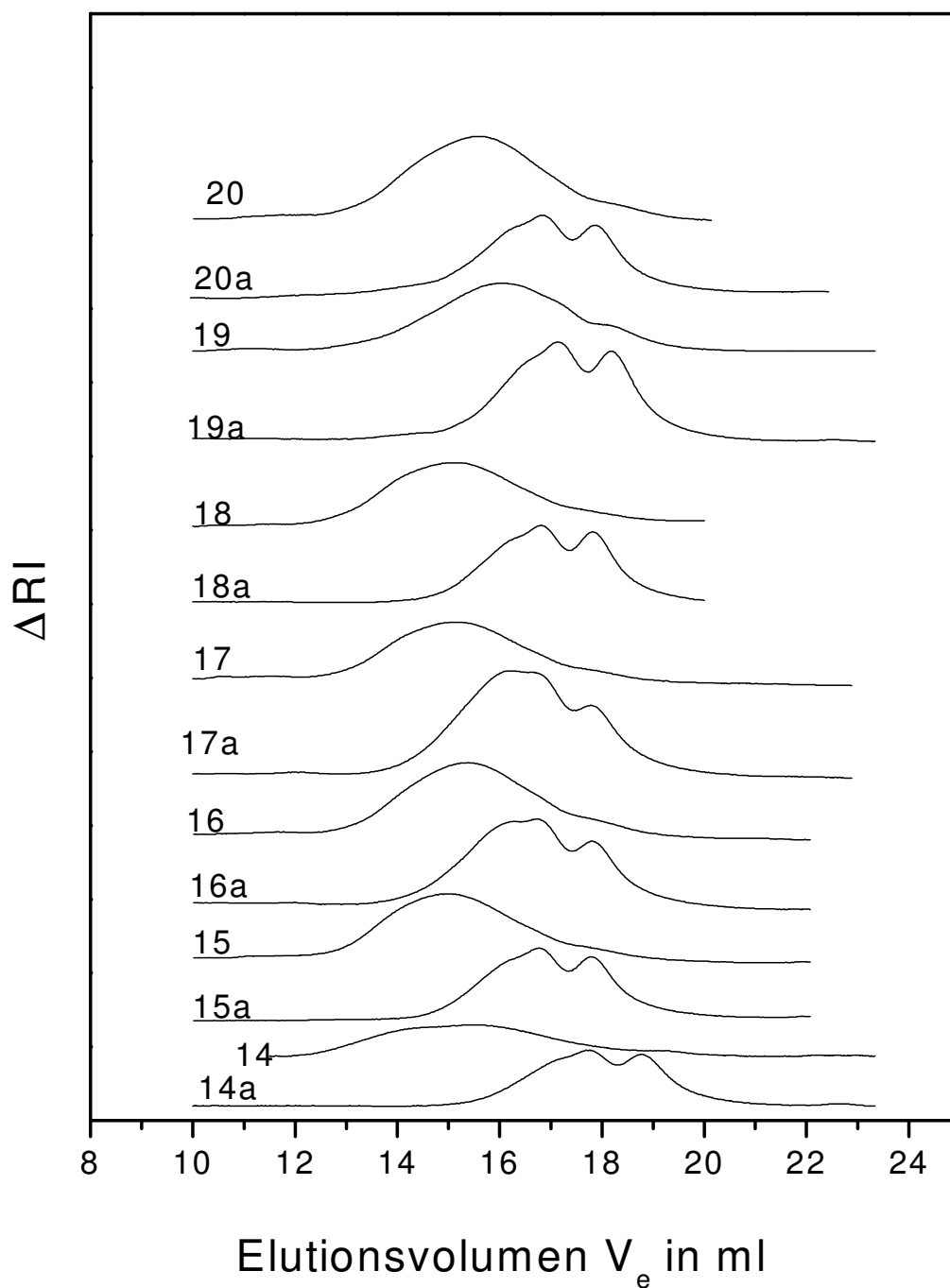


Abb. 3-16: GPC-Chromatogramme der Multiblockverdicker **14** bis **20** nach Reaktionsschema in Abb. 3-5, erhalten durch Kettenverlängerung des entsprechenden Polyisocyanats (Buchstabe a): **14** R18-C12-PEO4000, **15** R18-C12-PEO6000, **16** R18-C6-PEO4000, **17** R12-C12-PEO6000, **18** CH3-C12-PEO6000, **19** R12-C6-PEO6000, **20** CH3-C6-PEO6000;

Tabelle 3-7: Durch GPC erhaltene Molekulargewichte (DMF-Eluent, PEO-Eichung) der Multiblockverdicker 14-20;

Verbindung	Bezeichnung	M _n	M _p	M _w	M _w / M _n
14a	Prepolymer	5300	9200	10800	2,04
14	R18-C12-PEO4000	21800	49500	89100	4,09
15a	Prepolymer	9900	17000	20200	2,04
15	R18-C12-PEO6000	28000	67500	86700	3,10
16a	Prepolymer	10500	15000	26500	2,52
16	R18-C6-PEO6000	23000	46300	87400	3,80
17a	Prepolymer	11300	23500	28400	2,51
17	R12-C12-PEO6000	27500	54000	106900	3,89
18a	Prepolymer	9300	14300	18500	1,99
18	CH3-C12-PEO6000	32200	67600	122400	3,80
19a	Prepolymer	8200	14300	18700	2,28
19	R12-C6-PEO6000	17600	30200	67000	3,81
20a	Prepolymer	11100	17600	25100	2,26
20	CH3-C6-PEO6000	22700	43800	61900	2,73

Die Multiblockverdicker **14-20** wurden gemäß Reaktionsschema in Abb. 3-5 dargestellt. Die Verbindung 14a-20a bezieht sich auf das jeweilige Prepolymer, zu deren Herstellung das Polyethylenoxid PEO6000 mit Hexamethyldiisocyanat im Verhältnis 1:2 umgesetzt wurde. Vor Zugabe des Kettenverlängerers im Unterschuss – Dodecandiol C12 oder Hexandiol C6, 0,75mol pro 1mol PEO – wurde eine kleine Probenmenge gezogen, mit Methanol versetzt und danach in der Gelchromatographie vermessen. Nach Zugabe des Alkandiols und einer Reaktion von zwei Stunden Dauer wurden die verbliebenen Isocyanatgruppen mit 3 verschiedenen Alkanolen – Stearylalkohol R18, Dodecanol R12 und Methanol ohne eine echte hydrophobe Endgruppe zu bilden – versetzt.

Als Prepolymere wurden durchweg Verbindungen mit einem Zahlenmittel zwischen 8200 und 11100 erhalten, d. h. das PEO6000 wurde z. T. schon vorverlängert, hauptsächlich einfach (d. h. $x=1$ in Abb. 3-5); die GPC-Kurven der Prepolymere **15a** bis **20a** zeigen durch die Reihe ein Doppelmaxima auf; das erste Maxima mit höherem Elutionsvolumen ist dem PEO6000

(Isocyanat terminiert und mit Methanol reagiert) zuzuordnen, das zweite Maximum dem einfach vorverlängerten Produkt ($x=1$ in Abb. 3-5).

Der Faktor, um den das Zahlenmittel M_n des Prepolymers vergrößert wurde, beträgt 2,0-2,8, mit Ausnahme von **14** und **18**, hier beträgt der Faktor 4,1 bzw. 3,5.

Durch Zugabe von Alkandiol wurde die Kettenverlängerung erfolgreich durchgeführt, es wurden Verdicker erhalten, deren Molekulargewicht etwa 24000 beträgt; bis auf zwei Ausnahmen (**18** und **19**) beträgt die Abweichung weniger als 4000 u.

Damit ist eine Vergleichbarkeit der Molekulargewichte gegeben. Unterschiede im rheologischen Verhalten sollten durch den Unterschied im Kettenverlängerer und der hydrophoben Endgruppe begründet sein und nicht durch die relativ geringe Streuung im Molekulargewicht der hier erhaltenen Verdicker.

Es wurden also Verbindungen erhalten, die sich hinsichtlich ihrer Struktur durch Hartsegmente innerhalb des PEO-Blockes ($y=1, 2$, in Abb. 3-5) von gewöhnlichen, vorverlängerten 3-Block-PU-Verdicker unterscheiden.

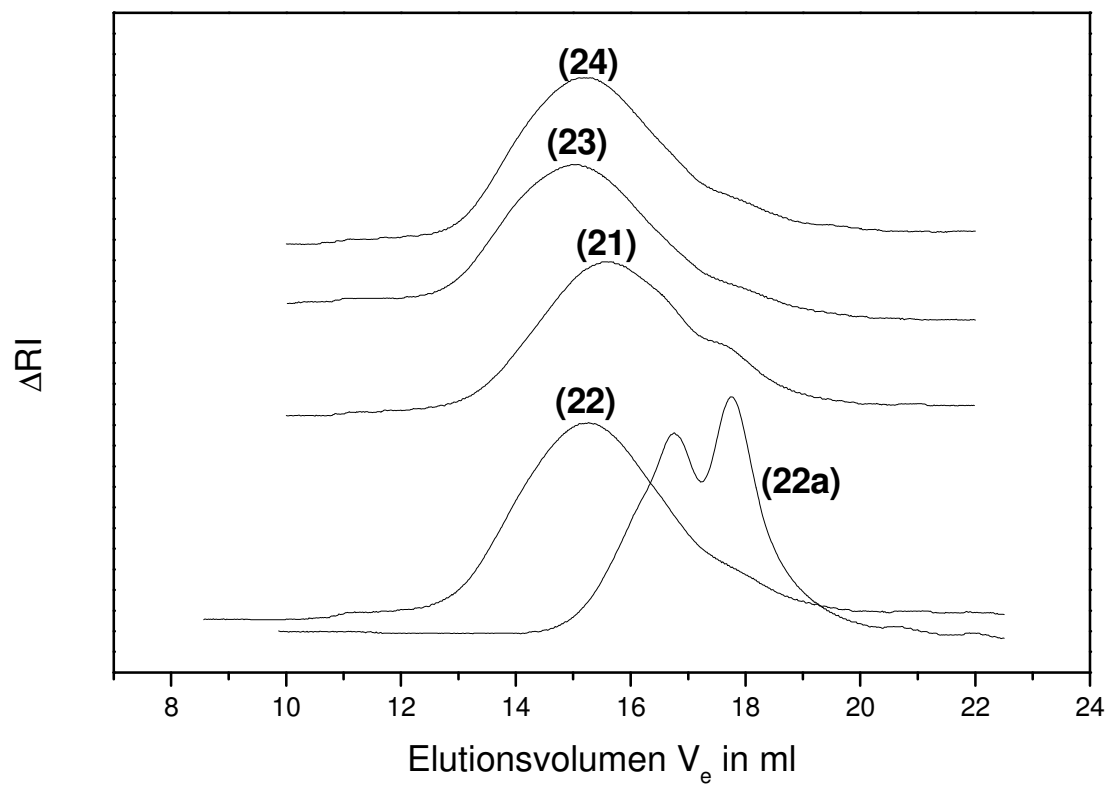


Abb. 3-17: GPC-Chromatogramme der Verbindungen 21-24 mit höherem Gewichtsanteil an Kettenverlängerer Dodecandiol C12;

Table 3-8: Durch GPC erhaltene Molekulargewichte (DMF-Eluent, PEO-Eichung) der Multiblockverdicker **21-24** ohne hydrophobe Endgruppen;

PEO6000	Teile Alkandiol	Diisocyanat HDI	Ketten- verlängerer	Nummer	M_n	M_p	M_w
4	4	8	(Prepolymer)	21a	-	-	-
4	4	8	6	21	18700	40300	56000
4	2	12	(Prepolymer)	22a	9100	8000	15800
4	2	12	5	22	25900	53200	75200
4	1	10	(Prepolymer)	23a	8100	7800	16900
4	1	10	4	23	29200	62200	89700
10	1	22	(Prepolymer)	24a	9100	16800	18800
10	1	22	8,25	24	23000	60500	72700

Um den Kettenverlängerer in höherem Gewichtsanteil bei einem Molekulargewicht, das denen der Verdicker **14-20** in etwa entspricht, einbauen zu können, wird ein Teil des Dodecandiols zusammen mit dem Poly(ethylenoxid) zur Prepolymerbildung zugegeben (höherer Anteil an y in Abb. 3-6 bzw. 3-5). Dadurch entsteht ein höherer Gewichtsanteil an nicht vorverlängertem PEO-Prepolymer (anhand von Verbindung 22a gezeigt). Durch weitere Zugabe von Dodecandiol tritt die Kettenverlängerung ein; angestrebt wurde dabei ein Molekulargewicht von 24000.

Erhalten wurden Verdicker mit einem M_n von 18700-29200, einem M_p von 40300-62200 und einem M_w von 56000-89700. Die Zahlenmittel der Prepolymere wurden um Faktor 2,5-3,6 erhöht. Verbindung **21** zeigt mit 18675 ein etwas geringeres Molekulargewicht. Trotzdem sollten auch hier Unterschiede im rheologischen Verhalten auf die Unterschiede im hydrophoben Mittelblock zurückgehen und nicht dem Molekulargewicht zuzuschreiben sein.

4. Analytischer Teil – Rheologische Untersuchungen der PU-Verdicker

4. 1 Phasenseparation in wässriger Lösung von reinen 3-Block-ABA-PU-Verdickern – Vergleich mit vorverlängerten PU-Verdickern

Von reinen 3-Block-PU-Verdickern mit ABA-Struktur ist bekannt, dass sie in wässriger Lösung zur Phasenseparation neigen [12, 12, 24-35].

Je nach Länge des hydrophilen PEO-Blocks und des hydrophoben Restes wurden Konzentrationsbereiche, in denen eine Phasenseparation auftritt, zwischen 0,05 und 0,2 Gewichtsprozent als Untergrenze bzw. zwischen 2,5 und 6,7 Gewichtsprozent als Obergrenze bestimmt [Schmidtchen (11), Reimann (12)]. Unterhalb dieser Konzentrationen hat man einen niedrig-viskosen Einphasenbereich vorliegen. Innerhalb dieses Konzentrationsbereichs hat man eine makroskopische Entmischung in eine hoch-viskose Phase und in eine niedrig-viskose Phase. Die hoch-viskose Phase nimmt dabei mit steigendem Gewichtsanteil des Verdickers zu, bis man schließlich wieder eine einphasige, hoch-viskose Verdickerlösung erhält.

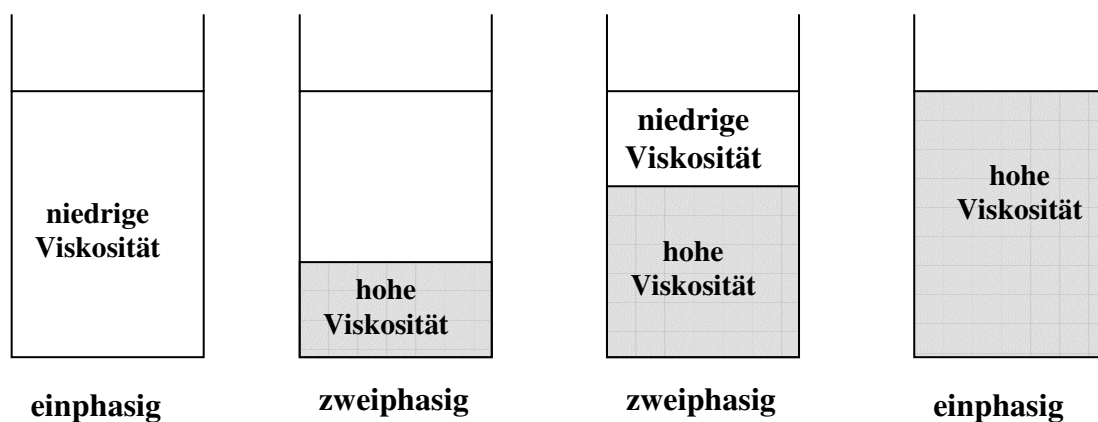


Abb. 4-1: Phasenverhalten von 3-Block-ABA-PU-Verdicker in Wasser;

Francois et al [36] berichten von einer Phasenseparation, wenn das Verhältnis des hydrophoben Endes zum hydrophilen Mittelblock ein kritisches Verhältnis übersteigt. So zeigen C12-PEO2000-C12, C12-PEO4000-C12 und C18-PEO20000-C18 eine Phasenseparation, während dies bei C18-PEO35000-C18 nicht der Fall ist.

Reimann [11] berichtet für C12-PEO6000-C12 sowie für C12-PEO12000-C12 keine Phasenseparation. Dies wäre in Übereinstimmung mit Fracois et al., da der hydrophile Mittelblock verhältnismäßig länger geworden ist; für C18-PEO6000-C18 liegt der Bereich zwischen 0,2 und 6,5 Gewichtsprozent, für C16-PEO12000-C16 zwischen 0,1 und 2,8 Gew.-%, und für C18-PEO12000-C18 zwischen 0,02 und 4,3 Gew.-%. Schmidtchen [12] berichtet für das System C18-PEO20000-C18 eine Phasenseparation zwischen 0,02 und 3,5 Gewichtsprozent.

Dass bei in dieser Arbeit hergestellten HEUR-Verdicker der hydroxyl-terminierten Prepolymer-Variante (Struktur vgl. Abb. 3-2) keine Phasenseparation festgestellt wurde (z. B. in Verbindung 1-3), mag der Tatsache zu verdanken sein, dass in den vorverlängerten Systemen ein genügend großer Anteil an langen HEUR-Molekülen entsteht. So hat z. B. C18(PEO6000:HDI=4:3)C18 **2** ein Gewichtsmittel M_w von 39898.

Es gibt in diesem Verdicker damit genügend Verdickermoleküle, die ein großes Molekulargewicht haben, z. B. C18(PEO6000-HDI)₅PEO6000-C18 $x=5$ und $x>6$, von denen man erwartet, dass sie wie der Verdicker C18-PEO35000-C18 (oder C12-PEO6000-C12) keine Phasenseparation zeigen.

Die PU-Verdickermoleküle mit geringerer Vorverlängerung, die in Verdicker **2** vorliegen, werden in die Mizellen mit eingebaut. Die fehlende Phasenseparation kann also dem Anteil an Molekülen mit hohem Molekulargewicht zugeschrieben werden.

Eine Entmischung eines hypothetischen 1:1 Gemisches aus den zwei verschiedenen 3-Block-ABA-Verdickern C18-PEO6000-C18 und C18-PEO12000-C18 in eine Phase mit überwiegend großen C18-PEO12000-C18 Mizellen (Viskosität ist um Faktor 10 höher) und kleinen C18-PEO6000-C18 Mizellen, ist im Sinne von T. Annable [37] eher unwahrscheinlich. D.h. eine Entmischung in eine hoch- und niederviskose Phase findet nicht statt (Illustration siehe Abb. 4-2, tatsächlich lässt sich eine Anordnung in Form einer kubisch dichtesten Packung erst ab einer sehr hohen Verdickerkonzentration ab 20 Gewichtsprozent beschreiben [38]).

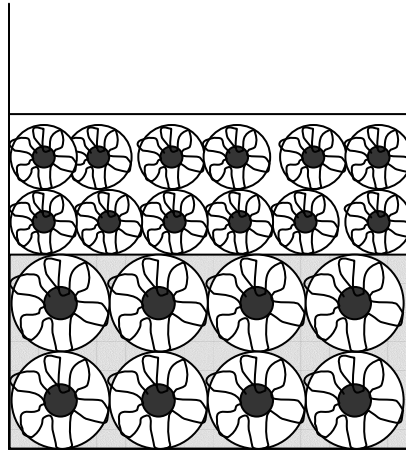


Abb. 4-2: Modellvorstellung einer Entmischung in eine hoch- und niedrigviskose Phase;

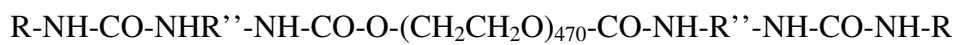
Eine einfache Annahme für Phasenseparation wie sie in [11] und [12] gefunden wurde, besteht darin, dass sich kugelförmige Mizellen zusammenballen und so die hochviskose Phase bilden.

T. Annable et al [37] schlägt vor, dass es sich bei der Phasenseparation um ein rein entropisch gesteuertes Phänomen handelt, das sich gemäß Flory-Huggins theoretisch herleiten lässt. Es wurde gezeigt, dass eine Phasenseparation nur unter der Bedingung auftritt, dass der Volumenbruch des PU-Verdickers C16(IPDI-PEO35000-IPDI)C16 ($M_w/M_n=1,47$) im Gemisch mit reinem PEO35000 kleiner 0,65 ist und die Gesamtkonzentration an Polymer kleiner 2 Gew.-% beträgt.

Es findet eine Phasenseparation in eine hochviskose Phase mit dem PU-Verdicker und in eine niedrig-viskose Phase mit dem PEO statt, die Gesamtpolymerkonzentration bleibt in beiden Phasen die Gleiche, d. h. die Polymerkonzentration der hochviskosen Phase mit viel Verdicker ist gleich der Polymerkonzentration der niedrig-viskosen Phase mit viel PEO und wenig Verdicker.

Hier handelt es sich um ein 2-Polymersystem mit PEO und Assoziativ-Verdicker. Dieses System ist mit der beobachteten Phasenseparation der PU-Verdicker in [11] und [12] nur bedingt vergleichbar; auch wird eine Phasenseparation mit PEO bei einem Assoziativ-Verdicker gefunden, für die Yekta et al [39] bei ähnlicher Struktur keine Phasenseparation gefunden haben.

Für vorverlängerte PU-Systeme bzw. HEUR mit vorhandener Polydispersität im hydrophilen Block und einer Struktur von z. B. $C_{16}H_{33}O-IPDI-[PEO-IPDI]_y-OC_{16}H_{33}$ mit $M_n=51000$, $M_w/M_n=1,7$, $y=6$, $PEO=8200$ (AT 22-3) wird bei [9, 39] über den gesamten Konzentrationsbereich keine Phasenseparation beobachtet. Dies bezieht sich auch auf alle in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen. Auch in [40] z. B. wird keine Phasenseparation beobachtet: Hier wurden u. a. Verdicker synthetisiert, bei denen eine 3-Block ABA-Struktur angestrebt wurde und Polydispersitäten von um 1,25 erhalten wurden, in dem das Diisocyanat in 25-fachem Überschuss zum PEO umgesetzt wurde und mit einem Alkylamin endgruppenfunktionalisiert wurde und es sich um eine Struktur



handelt ($R''=HDI$, $H_{12}MDI$, R =hexyl, octyl, dodecyl).

Zusammenfassend entsprechen diese Verdicker der Struktur der isocyanat-terminierten aus Abb. 3-3 und nicht der hydroxyl-terminierten Variante; es ist also nicht von reinen ABA-3-Block PU wie in [11] und [12] die Rede, in der Polydispersität nur durch das Ausgangs-PEO bedingt ist.

Yekta et al. [39] beschreibt in seinem Modell bei einem molekular uneinheitlichen Assoziativ-Verdicker rosettenförmige Mizellen bei einem System, bei dem keine Phasenseparation auftritt.

Auch bei in dieser Arbeit beschriebenen Assoziativverdickern (sowohl PEO-vorverlängert und segmentierte PU-Verdicker) wird keine Phasenseparation beobachtet.

Wenn PEO-vorverlängerte PU-Verdicker keine makroskopische Phasenseparation zeigen, bleibt die Option einer mikroskopischen Phasenseparation wahrscheinlich.

Darunter wird ein 3-dimensionales Netzwerk verstanden, in dem sich die Mizellen anziehen und längere Ketten bilden. Diese Ketten können sich verzweigen und dadurch ein Netzwerk bilden, das den gesamten Raum einer gegebenen Verdickerlösung ausfüllt. Es tritt damit nur eine hohe Konzentration an Verdickermizellen in den Ketten auf, während es Bereiche gibt, in denen die Konzentration an Verdickermizellen nur gering oder nicht vorhanden ist.

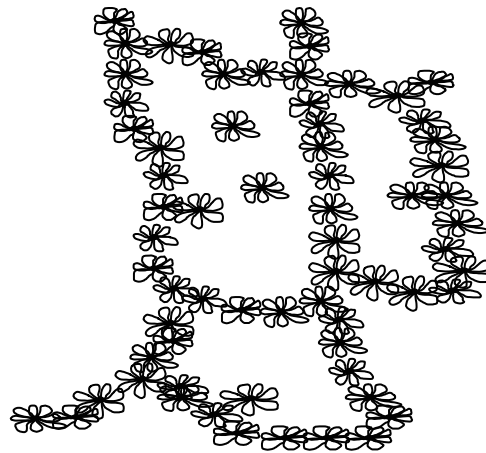


Abb. 4-3: Modell verknüpfter bzw. verbrückter Mizellen nach [9];

Dass es solche Netzwerkstrukturen gibt, konnte anhand von Block-Copolyptiden gezeigt werden. Die Molekülstruktur unterscheidet sich zwar von HEUR-Verdickern, doch bestehen Ähnlichkeiten zwischen den Bildern der Netzwerkstrukturen der Polypeptide mit der Modellvorstellung der verbrückten Mizellen nach [9].

Aufnahmen von Lösungen eines Block-Copolyptids $\text{Lysin}_{160}\text{Leucin}_{40}$ – diese dienen zur Verdickung von Lebensmitteln und bilden Mizellen durch den hydrophoberen Leucin-Block – mit einem Fluoreszenzfarbstoff zeigen in der konfokalen Lasermikroskopie inhomogene, schwammartige Strukturen mit Poren von etwa $10\ \mu\text{m}$ Durchmesser [41]. Je höher der Gewichtsanteil des Polypeptids wird, desto geringer werden die inhomogenen Strukturen Wasser gefüllter Poren in Anzahl und Größe.

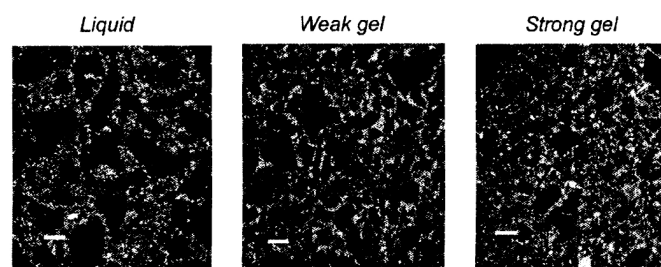


Abb. 4-4: Konfokale Lasermikroskopie Aufnahmen von $\text{Lysin}_{160}\text{Leucin}_{40}$ mit 0,125, 0,25 und 1,0 Gewichtsprozent mit Poren und mikroskopischer Phasenseparation [41];

Ebenso konnte Deming et al [42] bei einem Polypeptid $\text{L-Lysin}_{180}(\text{L-Leucin L-Valin})_{20}$ anhand von konfokaler Lasermikroskopie sowie von Kryo-TEM-Aufnahmen Porenstrukturen visualisieren.

4.1.1 Bestimmung der CMC (kritische Mizellbildungskonzentration)

Zur Bestimmung der CMC wurde die Fluoreszenzspektroskopie herangezogen. Das Messprinzip beruht auf der unterschiedlichen Intensität der Schwingungsbanden I_1 und I_3 von Pyren bei 374 nm bzw. 385 nm. Pyren bevorzugt die unpolaren Domänen und ist damit ein Maß für die Mikropolarität in einem System [43, 44]. Die Wasserlöslichkeit von Pyren ist gering und beträgt $5 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Das Verhältnis I_1/I_3 beträgt in polarer Umgebung des Pyrens 1,8 bis 1,9 (z. B. in Wasser) und erreicht 0,9 in unpolaren Lösungsmitteln. D. h. ausgehend von geringen Tensid- bzw. Verdickerkonzentrationen in Abb. 4-6 bis Abb. 4-8 ist die Umgebung des Pyrens zunächst polar. Sinkt das Verhältnis I_1/I_3 ab, so ist dies ein Hinweis dafür, dass sich an der Umgebungspolarität des Pyrens etwas geändert hat: Pyren wird in die mit zunehmender Verdickerkonzentration gebildeten Micellen eingelagert. Die Abnahme des Verhältnisses I_1/I_3 mit Erhöhung der Verdickerkonzentration spiegelt sowohl die Zunahme der Mizellkonzentration als auch des in den hydrophoben Mizellkernen eingelagerten Pyren-Anteils wider. Das Verhältnis von I_1/I_3 erreicht schließlich einen konstanten geringen Wert zwischen etwa 1,2 und 1,3, der die unpolare Umgebung des Pyrens innerhalb der Mizellen widerspiegelt (siehe Abb. 4-6 bis Abb. 4-8). Die Auftragung von I_1/I_3 gegen $\log c$ ergibt einen sigmoidalen Verlauf der Fitkurve.

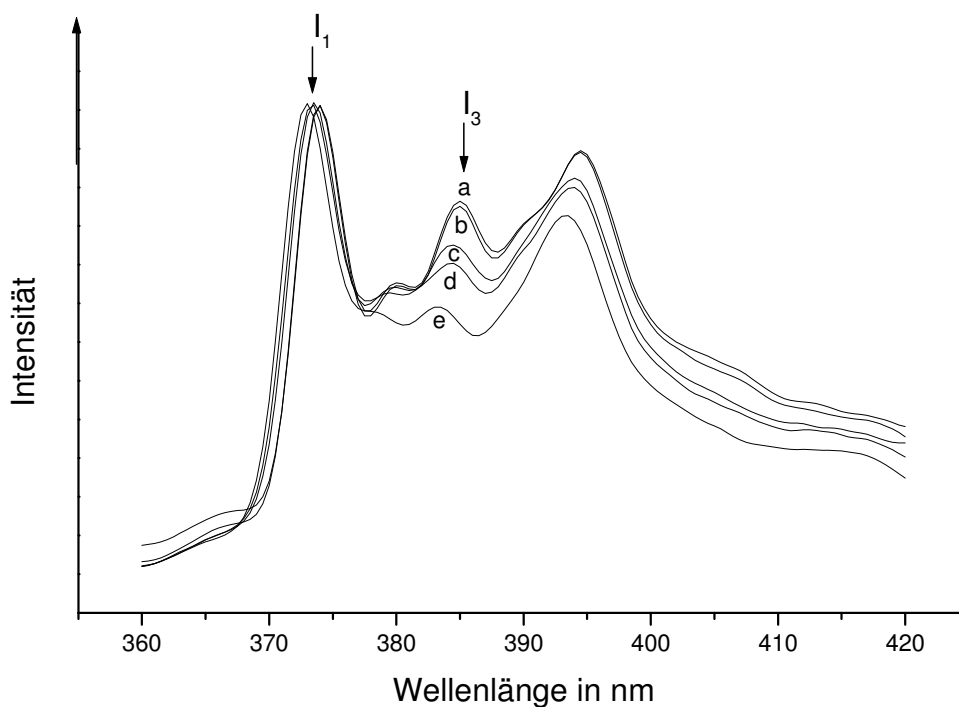


Abb. 4-5: Fluoreszenzspektren des PU-Verdickers C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 **3** bei einer Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l (a), $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l (b), $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l (c), $3,75 \cdot 10^{-6}$ mol/l (d) und $5 \cdot 10^{-9}$ mol/l (e);

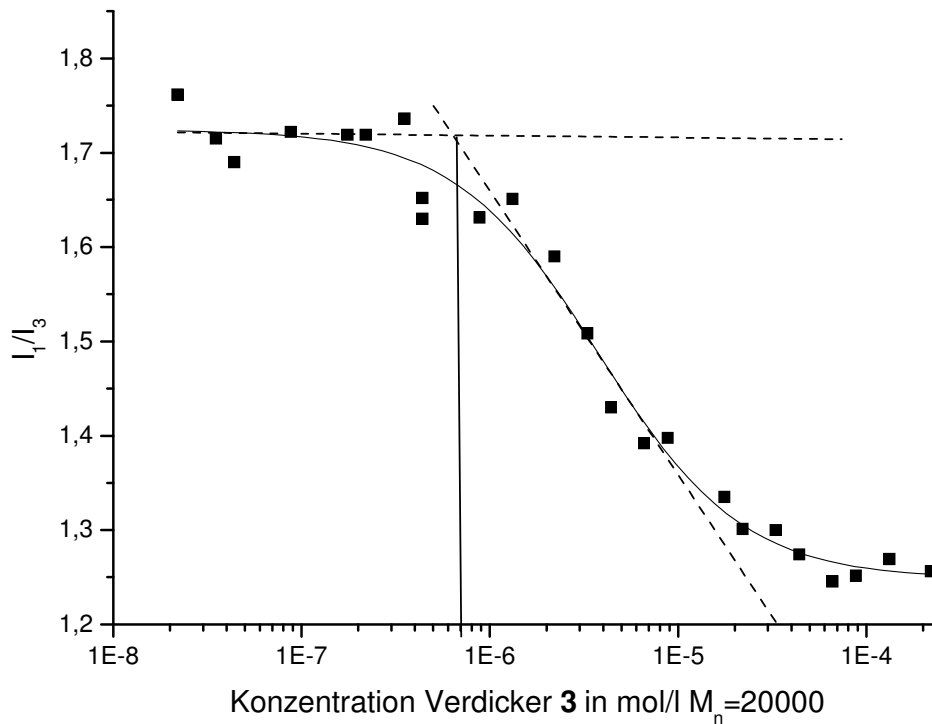


Abb. 4-6: CMC-Bestimmung der Verbindung C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 **3** mit Pyren als Fluoreszenzmittel; $CMC=7,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$;

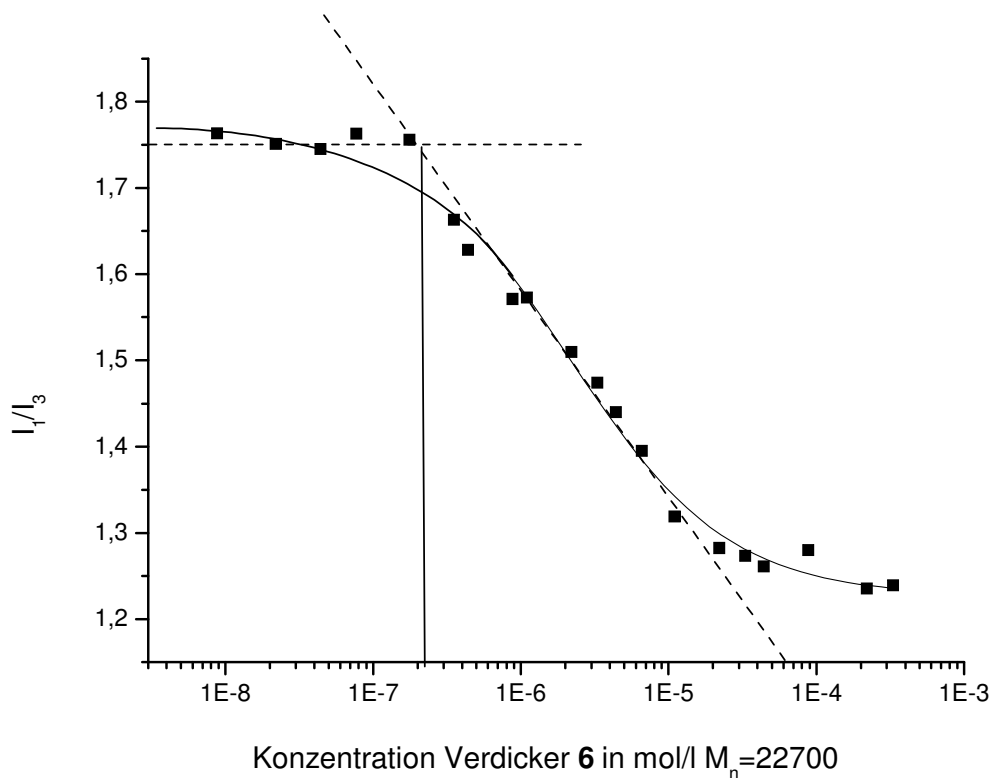


Abb. 4-7: CMC-Bestimmung der Verbindung C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18 **6** mit Pyren als Fluoreszenzmittel; $CMC=2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$;

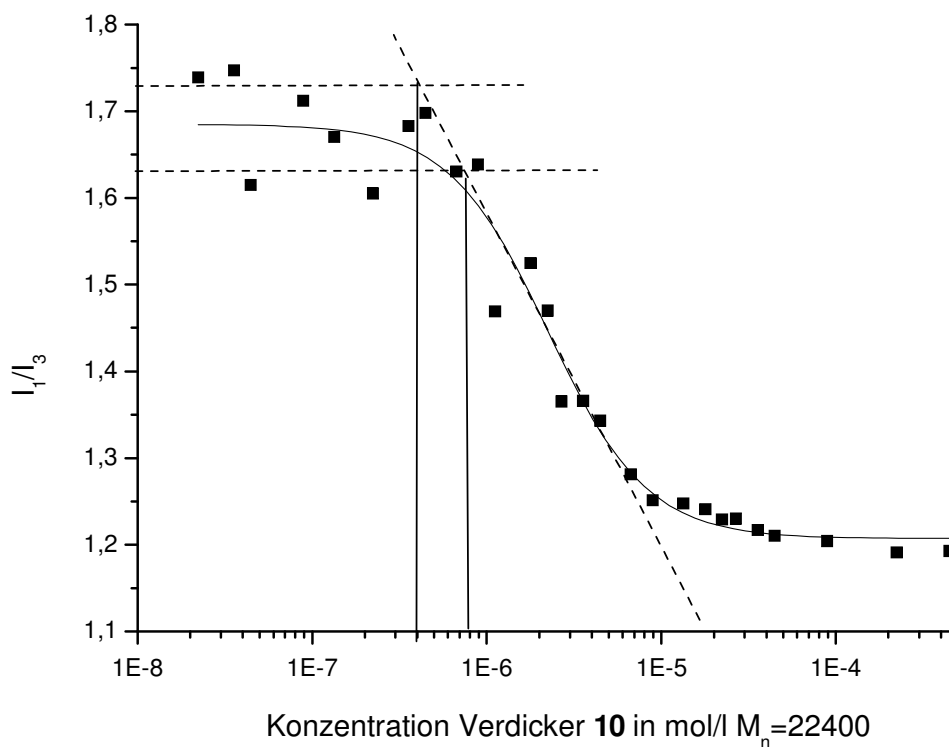


Abb. 4-8: CMC-Bestimmung der Verbindung $(C18)_2C6(PEO6000:HDI=4:5)C6(C18)_2$ **10** mit Pyren als Fluoreszenzmittel; CMC ca. $4,0 \cdot 10^{-7}$ bis $8,0 \cdot 10^{-7}$ mol/l;

Aguiar et al. [45] erwähnen, dass es in der Literatur keine einheitliche Methode gibt, die CMC aus der graphischen Auftragung des Verhältnis I_1/I_3 gegen $\log c$ zu bestimmen. Die CMC kann ermittelt werden, indem (i) der Schnittpunkt der horizontalen Gerade bei einem hohen Verhältnis I_1/I_3 von ca. 1,8 mit der Wendepunkt tangente, (ii) der Wendepunkt selbst oder aber (iii) der Schnittpunkt der horizontalen Geraden bei einem niedrigem Verhältnis I_1/I_3 von ca. 1,2 mit der Wendepunkt tangente bestimmt wird. Für Tenside, die eine kleine CMC unter 1 mmol/l besitzen wird die erste Methode (i) empfohlen und hier auch angewendet, auch um die Ergebnisse mit [11] und [12] vergleichen zu können.

Durch eine alternative Methode wie z. B. kalorimetrische Messungen kann die Lage der CMC nach der Fluoreszenzmethode (Bestimmung des I_1/I_3 -Verhältnisses) wiedergegeben werden.

So berichten Alami et al [43] unter Hinweis auf kalorimetrische Daten, dass für das nichtionische Tensid der Struktur $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{460}OC_{12}H_{25}$ die CMC bei $0,75 \cdot 10^{-3}$ mol/l

liegen sollte, dies befindet sich nahe am Wendepunkt der über die Fluoreszenzmethode erhaltenen sigmoidalen Fitkurve.

Grundsätzlich kann bei den HEUR-Verdickern mit ABA-Struktur die CMC durch die Art der hydrophoben Endgruppe (C18-Rest vs. C18C6-Rest vs. (C18)₂C6-Rest) und durch die Länge des hydrophilen Mittelblocks beeinflusst werden.

Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) von C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 **3** wurde zu $7 \cdot 10^{-7}$ mol/l bestimmt (Schnittpunkt der Horizontalen bei hohem I_1/I_3 -Verhältnis mit der Wendepunkt tangente, siehe Abb. 4-6); der Wendepunkt der Fitkurve liegt bei $3,3 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Allein durch die Definition der Lage der CMC in der I_1/I_3 gegen c Meßkurve ist also eine Unsicherheit gegeben.

Ähnliches gilt für die Bestimmung der CMC von Verdicker **6** in Abb. 4-7. Aus dem Schnittpunkt der Horizontalen bei hohem I_1/I_3 -Verhältnis mit der Wendepunkt tangente erhält man eine CMC von $2,2 \cdot 10^{-7}$ mol/l, während die Auswertung über den Wendepunkt sogar eine um den Faktor 10 höhere CMC von $2,2 \cdot 10^{-6}$ mol/l ergibt.

Die Bestimmung der CMC von Verdicker **10** in Abb. 4-8 gestaltet sich schwierig, da das Intensitätsverhältnis I_1/I_3 bei niedrigen Verdickerkonzentrationen (polare Umgebung des Pyrens) mit Werten um 1,6-1,75 sehr stark streut. Je nach Wichtung der Werte läßt sich eine untere (1,63) und obere (1,73) Mittelwertshorizontale konstruieren. Damit ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Horizontalen mit der Wendepunkt tangente eine CMC-Schwankungsbreite von $4 \cdot 10^{-7}$ - $8 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Die Bestimmung der CMC anhand des Wendepunkts ergibt $2,2 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Die nach der Auswertemethode Schnittpunkt Horizontale/Wendepunkt tangente erhaltenen Werte für die CMC sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst; zum Vergleich sind auch die CMC von 2 Verdickern aus [11] und [12] angegeben.

Tabelle 4-1: Übersicht, CMC der Verdicker im Vergleich zum Molekulargewicht;

CMC in mol/l	Verdicker	M _n
$2,2 \cdot 10^{-7}$	C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18 6	22700
$4 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-7}$	(C18) ₂ C6(PEO6000:HDI=4:5)C6(C18) ₂ 10	22400
$7 \cdot 10^{-7}$	C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 3	20000
$1,1 \cdot 10^{-6}$ [11]	C18-PEO12000-C18	12000
$9,7 \cdot 10^{-7}$ [12]	C18-PEO6000-C18	6000

Die Verdicker wurden so gewählt, dass sie alle ein vergleichbares Zahlenmittel M_n haben: C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 **3** hat ein Zahlenmittel M_n von 20000, C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18 **6** von 22700 und (C18)₂C6(PEO6000:HDI=4:5)C6(C18)₂ **10** ein hat ein Zahlenmittel M_n von 22400; Effekte, die auf eine unterschiedliche Molmasse der Verdicker zurückgehen könnten, sollen dadurch ausgeschlossen werden. Die kritischen Mizellbildungskonzentrationen für die Verdicker C18-PEO12000-C18 und C18-PEO6000-C18 sind sehr ähnlich.

In der Literatur wird für eine Serie eines Polyalkylenglykolethers C₁₆H₃₃(OC₂H₄)_nOH mit n= 6 bis n=21 eine CMC von ca. $2 \cdot 10^{-6}$ bis $4 \cdot 10^{-6}$ mol/l angegeben [46]. Mit zunehmendem Molekulargewicht (d.h. längeren Poly(ethylenglykol)-Resten) verringert sich die CMC nur geringfügig. Bei gleichbleibender, relativ langer hydrophoben Kopfgruppe (C₁₆) hat die Länge des hydrophilen Blockes hier also wenig Einfluss auf die CMC.

Erst bei kürzeren hydrophoben C₁₀-Alkyl-Kopfgruppen läßt sich ein systematischer Effekt der Länge des PEO-Kette auf die CMC feststellen: Für die Serie C₁₀H₂₁(OC₂H₄)₄OH, C₁₀H₂₁(OC₂H₄)₆OH und C₁₀H₂₁(OC₂H₄)₈OH werden die CMC mit $7 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $9 \cdot 10^{-4}$ mol/l sowie $1,0$ bis $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l angegeben [46]. Der Vergleich mit den oben angeführten CMC-Werten des Poly(alkylenglykolethers) mit C₁₆-Alkyl-Kopfgruppe zeigt aber auch, dass die Länge der hydrophoben Gruppe bei ansonsten ähnlich strukturierten nicht-ionischen Tensiden einen deutlich größeren Einfluss auf die CMC hat als die Länge des hydrophilen PEO-Teils. Daraus läßt sich für die Verdicker **3**, **6** und **10** ableiten, dass Effekte von nur geringfügig unterschiedlichen Molekulargewichten vernachlässigbar sind.

Den bedeutenden Einfluss der Länge der hydrophoben Endgruppe auf die CMC verdeutlicht weiterhin der Vergleich einer Serie von Polyalkylenglykolethern mit unterschiedlich langer hydrophober Endgruppe:

$C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_6OH$ (CMC $9 \cdot 10^{-4}$ mol/l), $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$ (CMC $9 \cdot 10^{-5}$ mol/l), $C_{14}H_{29}(OC_2H_4)_6OH$ (CMC $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_6OH$ (CMC $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l) [46].

Verlängert sich die hydrophobe Endgruppe um 2 CH_2 -Einheiten, verringert sich die CMC etwa um Faktor 10, vom $C_{14}H_{29}$ -Alkylrest auf den $C_{16}H_{33}$ -Alkylrest immerhin noch um Faktor 5.

Verdicker **3** mit $C_{18}H_{37}$ -Rest und einer bestimmten CMC von $7 \cdot 10^{-7}$ mol/l bzw. C18-PEO12000-C18 ($1,1 \cdot 10^{-6}$ mol/l) und C18-PEO6000-C18 ($9,7 \cdot 10^{-7}$ mol/l) passen bezüglich des Effektes der Länge der Alkyl-Endgruppe in das oben beschriebene Bild (CMC von **3** ist um ca. Faktor 2-3 geringer als die von $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_6OH$ mit $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l), nicht aber bezüglich der Länge des hydrophilen Mittelblocks: Hier wäre wegen des wesentlich längeren Mittelblocks von **3** gegenüber C18-PEO12000-C18 und insbesondere C18-PEO6000-C18 ein CMC-erhöhender Effekt bei **3** zu erwarten gewesen. Dies ist nicht der Fall und zeigt, daß die bei der Kettenverlängerung von PEO6000 über Urethangruppen eingebauten C_6 -HDI-Reste einen hydrophobierenden, d.h. CMC-verringernenden Effekt haben.

Der Vergleich der CMC von Verbindung **6** (CMC $2,2 \cdot 10^{-7}$ mol/l) und Verbindung **3** (CMC $7 \cdot 10^{-7}$ mol/l) zeigt, dass die Verlängerung der hydrophoben Kopfgruppe (C18 in **3**) auf insgesamt C24 (C18C6 in **6**) durch eine Urethan-Verknüpfung einen deutlich CMC-erniedrigenden Effekt hat. Das Assoziationsverhalten, wie es sich über die CMC darstellt, wird demnach durch die im hydrophoben Rest eingebaute, vergleichsweise hydrophile Urethangruppe nicht nachhaltig beeinflusst. Andererseits mag darauf verwiesen werden, dass die Methode der CMC-Bestimmung über die Fluoreszenzspektroskopie an ihre Grenzen stößt, wenn die CMC sehr klein ist, da dann auch das Volumen der hydrophoben Phase sehr gering ist [45].

Die bestimmte CMC von Verdicker **10** mit $4 \cdot 10^{-7}$ - $8 \cdot 10^{-7}$ mol/l liegt zwischen Verdicker **6** und Verdicker **3**, obwohl hier noch eine sehr viel hydrophobere Endgruppe vorliegt. Dafür kann keine plausible Erklärung gegeben werden.

Die Abbildungen 4-6 bis Abb. 4-8 zeigen, dass bereits bei sehr geringen Konzentrationen von ca. $2 \cdot 10^{-7}$ bis $8 \cdot 10^{-7}$ mol/l Mizellen vorliegen. Dies ist ein Konzentrationsbereich, in dem noch keine Verdickerwirkung vorliegt. Es wird davon ausgegangen, dass getrennte, rosettenförmige Mizellen („Blumenmizellen“) vorliegen, die sich bei noch höheren Konzentrationen zu Mizellketten zusammenschließen (vgl. Abb. 4-13).

4.2 Allgemeines über die Rotationsrheometrie

Messungen der Viskosität können in einem Rotationsviskosimeter mit einer Kegel-Platte oder Platte-Platte Geometrie durchgeführt werden. Der Vorteil der Kegel-Platte-Geometrie ist die Unabhängigkeit der Schergeschwindigkeit von der Messspalthöhe h und dem Radius r . Man hat im gesamten Messspalt eine homogene Schergeschwindigkeit vorliegen, die Schubspannung ist ortsunabhängig. Bei kleinen Öffnungswinkeln α ($< 1^\circ$) beträgt das Verhältnis der Kegelfläche A_K zur Fläche der ruhenden Platte A_P etwa eins, so dass die Schergeschwindigkeiten an der Plattenoberfläche und der Kegeloberfläche etwa gleich sind.

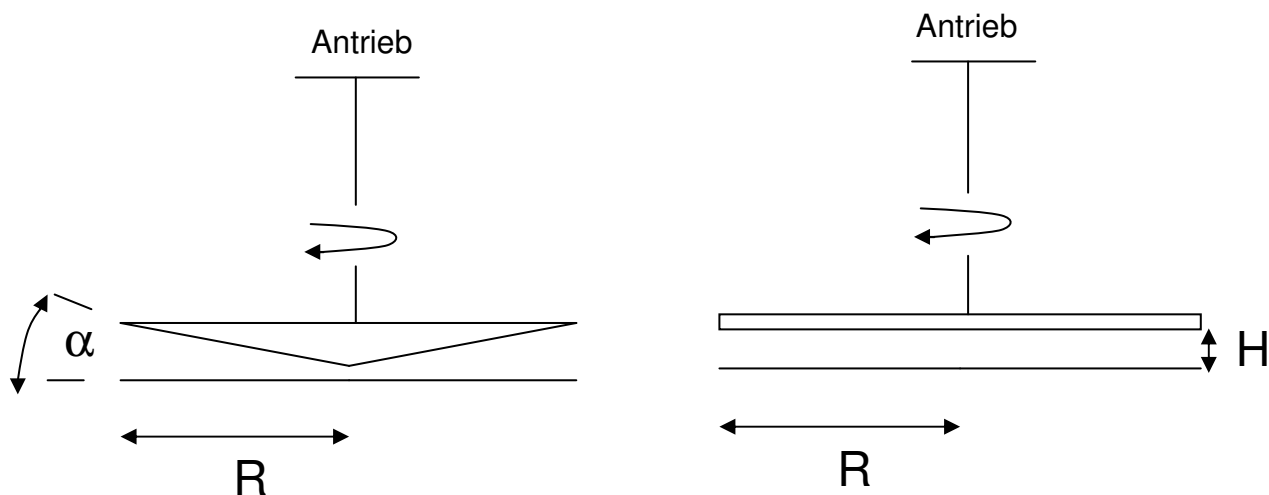


Abb. 4-9: Skizze eines Scherspaltens von einem Kegel-Platte-Rheometer und einem Platte-Platte-Rheometer;

Die Rotationsversuche wurden mit einem Kegel-Platte-Rheometer der Firma Paar-Physica durchgeführt (Typ UDS 200). Der Öffnungswinkel des Kegels betrug $1,0^\circ$ und der Radius des Kegels 25 mm. Der Messspalt zwischen Kegelspitze und Platte betrug 0,05 mm, das gesamte Volumen des Messspaltens betrug etwa 0,7 ml. Die Steuerung erfolgte über Vorgabe der Drehzahl bzw. der Schergeschwindigkeit (CSS) und gemessen wurde das Drehmoment M_K in mNm. Über die Beziehung

$$M_K = \int_0^R r \cdot \tau dA = \int_0^R r \cdot 2\pi r dr = \frac{2\pi r^3}{3} \tau \quad \text{Gleichung 4-1}$$

und

$$\tau = \frac{3}{2\pi r^3} M_K \quad \text{Gleichung 4-2}$$

lässt sich über Gleichung 4-1-3

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

die Viskosität η berechnen. Dies gilt für jeden Messpunkt. Durch Variation der Schergeschwindigkeit lässt sich somit eine Rheologiekurve auch für nicht Newtonsche Flüssigkeiten aufnehmen.

Pro Messabschnitt wurden 61 Messpunkte in einem Schergeschwindigkeitsbereich von 0,01 1/s bis 10.000 1/s bei steigender Schergeschwindigkeit aufgenommen. Die Messpunktdauer betrug 2,69 s. Danach wurden 10 Messpunkte bei 10.000 1/s aufgenommen (Messpunktdauer 4 s), und danach wieder eine Messkurve von 10.000 1/s bis 0,01 1/s bei sinkender Schergeschwindigkeit und einer Messpunktdauer von 2,69 s aufgenommen. Die Aufnahme der Rheologiekurven mit steigender und sinkender Schergeschwindigkeit diente zum Erfassen von evtl. vorhandenen Thixotropieeffekten, die Messpunktdauer von 2,69 s um eine Vergleichbarkeit der Daten von [11] und [12] zu gewährleisten.

Nicht jedes Wertepaar aus der Schergeschwindigkeit und der Viskosität η ergibt auch einen gültigen Messpunkt. Insbesondere bei niedrig viskosen Flüssigkeiten fällt auf, dass bei geringen Schergeschwindigkeiten von 0,01 1/s bis ca. 1 1/s die Rheologiekurve un stetig ist und die Werte für η mehr oder weniger zufällig schwanken. Dies liegt an der Begrenzung der minimalen und maximalen Werte für die Drehzahl oder des Drehmoments, die einzustellen oder zu messen sind und aufgrund der technischen Daten durch den Gerätehersteller vorgegeben sind. Zusammen mit der Kegel-Platte-Geometrie errechnet sich daraus ein möglicher theoretischer Messbereich [47].

Im Fall des Kegels MK 22/312 (50mm Durchmesser, Öffnungswinkel 1°) und dem technischen Datenblatt für das Rheometer UDS 200 der Firma Paar-Physica zusammen mit Gleichungen 4-2 und 4-3 ergibt sich:

Drehmomentbereich: 0,5 μNm bis 0,15 Nm;

Drehzahlbereich: 10^{-4} 1/min bis 1000 1/min;

$$\dot{\gamma}_{\min} = \frac{2\pi\alpha}{\alpha} = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 180^\circ}{1^\circ \cdot 60} = 6 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{s}} \quad \dot{\gamma}_{\max} = 6000 \frac{1}{\text{s}}$$

$$\eta(M_{K,\min}, \dot{\gamma}_{\min}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{3M_{K,\min}}{2\pi r^3 \dot{\gamma}_{\min}} = \frac{3 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6}}{2\pi \cdot 0,025^3 \cdot 6 \cdot 10^{-4}} \text{ Pas} = 25,4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Entsprechend errechnet sich:

$$\eta(\dot{\gamma}_{\min}, M_{K,\max}) = 7,64 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$\eta(\dot{\gamma}_{\max}, M_{K,\min}) = 2,54 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$\eta(\dot{\gamma}_{\max}, M_{K,\max}) = 0,76 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Daraus lässt sich der theoretische Messbereich graphisch auftragen:

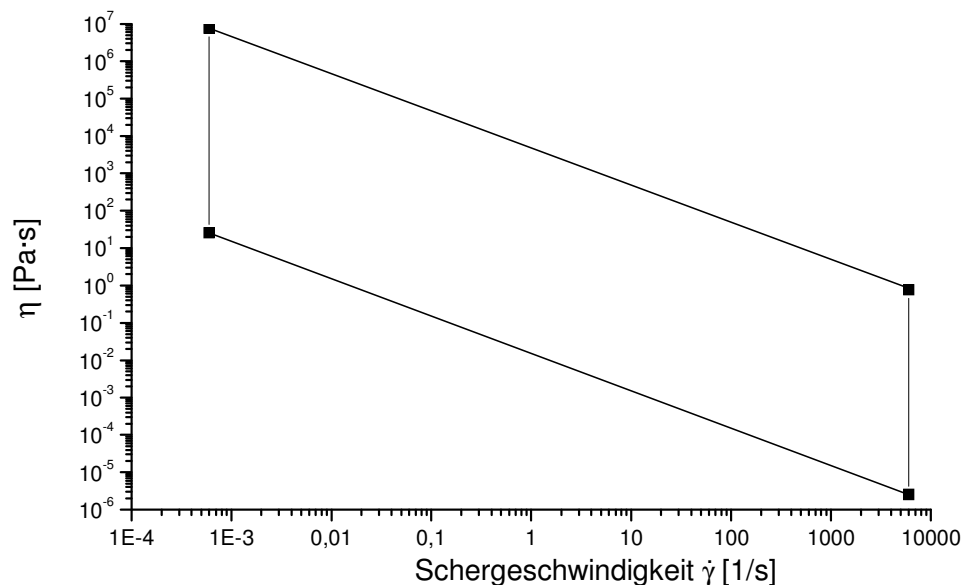


Abb. 4-10: Auftragung der Schergeschwindigkeit gegen die Viskosität η , der theoretische Messbereich liegt im umrahmten Feld, zugrunde gelegt wurde die oben beschriebene Kegel-Platte-Geometrie;

Die Messpunkte der z. B. unverdickten, niedrig-viskosen Reinacrylatdispersion A501/726 der Firma BASF (offene Symbole) liegen nicht über den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich im theoretischen Messbereich; erst ab einer Schergeschwindigkeit von ca. 2 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ trifft dies zu. Auf die Verwertung der letzten 3 Messpunkte im high-shear Bereich über 6000 $1/\text{s}$ wurde verzichtet, da die Rheologiekurve in diesem Bereich eine stetige Fortsetzung aufweist (vgl. Abbildungen in Kapitel 4.4).

4.3 Rotationsrheometrie der PU-Verdicker in wässriger Lösung

Am einfachsten lassen sich PU-Verdicker in wässriger Lösung rheologisch untersuchen. Damit klammert man Unwägbarkeiten wie die Abhängigkeit der Verdickerwirkung vom Dispersionstyp (Reinacrylat-, Styrolacrylat-, Alkyddispersion etc.), unterschiedliche Teilchengrößen oder Teilchengrößenverteilungen der Dispersionen, Bedeckung der Dispersionsteilchen mit Tensid usw. aus, ganz zu schweigen von den unterschiedlichen Wechselwirkungen, die in Lacksystemen mit Pigmenten, Füllstoffen, Bindemittel und Netzmittel untereinander auftreten können.

4.3.1 Rotationsrheometrie der PEO-vorverlängerten PU-Verdicker in wässriger Lösung mit HDI als Diisocyanat-Komponente

Im Folgenden werden einige PEO-vorverlängerte PU-Verdicker mit HDI als Diisocyanat-Komponente und dem Stearylrest (C18-Rest) bzw. anderen Resten besprochen, z. B. dem C18C6-Rest, dem C12C6-Rest oder dem (C18)₂C6-Rest.

Folgende Abbildung zeigt die Rheologiekurven einiger mit HDI synthetisierten Verdicker. In der Nomenklatur C18(PEO6000:HDI=3:2)C18 bedeutet für Verbindung **1**, dass zur Synthese ein stöchiometrisches Verhältnis von PEO6000:HDI von 3:2 gewählt wurde und bei einem OH-Gruppen-Überschuss mit Stearylisocyanat die hydrophobe Endgruppe eingeführt wurde (vgl. Abb. 3-3). Entsprechend wurde z. B. für Verbindung **6** ein Verhältnis von PEO6000:HDI=4:5 ein Polydiisocyanat hergestellt. Durch Verwendung von HDI im Überschuss entsteht durch Hydrophobierung der Endgruppe mit Stearylalkohol ein formal durch eine Urethangruppe unterbrochener C18C6-Rest (vgl. Abb. 3-4).

4.3.2 Auswirkungen des Molekulargewichtes auf die Verdickerwirkung bei gleichem hydrophobem Rest (Hydroxyl-terminierte Prepolymer-Variante)

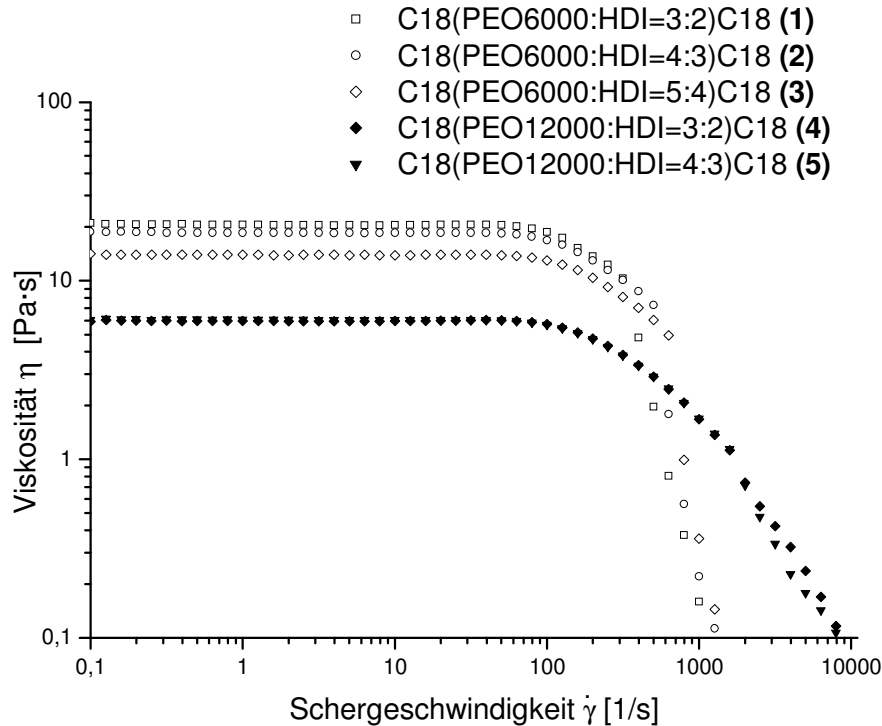


Abb. 4-11: Rheologiekurven der Verbindungen 1-5 als 5%-ige Lösung in einem Propylenglycol-Wasser-Gemisch 9:86;

Der Vergleich der Rheologiekurven der Verdicker 1, 2, und 3 mit PEO6000 als Ausgangsmaterial zeigt, dass der Plateauwert mit zunehmender Vorverlängerung des PEO-Blockes leicht absinkt. Deutlich tiefere Plateau-Werte werden für PEO12000 erhalten (Verdicker 4 und 5), wobei sich die Vorverlängerung aber nicht weiter auswirkt. Außer diesen Befunden ergibt sich, dass das Niveau der low-shear-Viskosität umso niedriger ist, je länger insgesamt der hydrophile Mittelblock der 3-Block-PU-Verdicker ist. Das Viskositätsniveau ist außerdem umso niedriger, je länger die PEO-Kette ist (vgl. PEO6000- mit PEO12000-basierende Systemen); mit dem PEO12000 als Ausgangs-Polyether liegt offenbar schon ein limitierendes System vor. Dieser Sachverhalt kann auch so gesehen werden, dass bei Verdickern unterschiedlichen Molekulargewichts bei gleichem Rest (C18-Rest) die Viskosität mit steigendem Molekulargewicht sinkt, d.h. das gewählte Ansatzverhältnis PEO6000:HDI = 3:2 mit einem erhaltenen häufigstem Molekulargewicht von 24600 g/mol hat bereits die höchste Verdickereffizienz im low-shear Bereich. Dies stimmt mit in der

Literatur gefundenen Ergebnissen überein [40], wonach ein Optimum der Verdickereffizienz bereits bei einem Molekulargewicht von 24.0000 erreicht wird. Höhere Molekulargewichte führen zu keiner Steigerung der rheologischen Effizienz. In [11] wurde für den 3-Block-ABA Verdicker C18-PEO12000-C18 in 5%iger wässriger Lösung eine Viskosität bei geringen Schergeschwindigkeiten von 100 Pa·s gefunden, in [12] für C18-PEO14000-C18 eine Nullscherviskosität von ca. 20 Pa·s, also wie Verbindung 1 und 2, für C18-PEO20000-C18 eine Nullscherviskosität von ca. 100 Pa·s; ein C18-PEO6000-C18-Verdicker zeigt bei 5%iger Einwaage eine Phasenseparation. Außer in den Plateau-Werten unterscheiden sich die Verdicker **1-3** mit PEO6000 als Polyol von den Verbindungen **4** und **5** mit PEO12000 als Ausgangspolyether noch in dem schnellen Abfall der Viskosität bei hohen Scherraten zwischen 1000 und 10.0000 Pa·s. Die Verbindungen **4** und **5** zeigen bei diesen Scherraten einen deutlich langsameren Abfall der Viskosität. Dies kann einmal dadurch erklärt werden, dass Verdicker grundsätzlich mit deutlich verringerter Ausgangsviskosität ein eher newtonsches Viskositätsprofil aufweisen (vgl. z. B. **2**, **6** und **9** in Abb. 4-5) oder dadurch, dass bei dem höheren Molekulargewicht (Verbindung **3** $M_n = 20000$, **4** $M_n = 32600$, **5** $M_n = 37300$) die Anzahl der Verschlaufungen und Verhakungen zwischen den Verdickermizellen höher ausfällt. Dies würde zwar auch eine höhere Nullscherviskosität bedingen, doch da das Aufbrechen der Mizellverbände in erster Linie durch das Lösen und Verbinden der hydrophoben Reste in die Mizelle verursacht wird, kann dies eine zusätzliche Erklärung sein.

Im Vergleich der Rheologie im Zusammenhang mit den erhaltenen Molekulargewichten können die vorverlängerten PU-Verdicker mit den reinen 3-Block-PU-Verdickern und definiertem Molekulargewicht verglichen werden (Reimann, Schmidtchen [11, 12]):

So besitzt der 3-Block-Verdicker C18-PEO12000-C18 in 5%iger wässriger Lösung eine Nullscherviskosität von ca. 100 Pa·s (Ergebnis Reimann) bzw. von 20 Pa·s mit dem System C18-PEO14000-C18 (Ergebnis Schmidtchen). Das System C18-PEO6000-C18 liefert in 7%iger wässriger Lösung (bei 5% tritt eine Phasenseparation auf) eine Viskosität von ca. 30 Pa·s und kann daher bedingt den vorverlängerten 3-Block-Systemen verglichen werden. Das System C18-PEO20000-C18 weist eine Viskosität von 100 Pa·s auf (Ergebnis Schmidtchen [12]).

Damit ergibt sich folgender Befund: Keiner der vorverlängerten 3-Block-PU-Verdicker erreicht in 5%iger Konzentration hohe Nullscherviskositäten von 100 Pa·s. Der Verdicker

C18-PEO14000-C18 lässt sich – was die Rheologie betrifft – noch am ehesten mit Verdicker **1** (C18(PEO6000:HDI=3:2)C18, $M_n=11900$) vergleichen. Verdicker **3** (C18(PEO6000:HDI=5:4)C18, $M_n=20000$) besitzt mit C18-PEO20000-C18 ein praktisch identisches Molekulargewicht, doch werden keine Nullscherviskositäten von 100 Pa·s erreicht, sondern nur von 14 Pa·s.

Verdicker **1** mit dem niedrigsten M_n ergibt 20 Pa·s Nullscherviskosität. Dies liegt wie mit C18-PEO6000-C18 (30 Pa·s bei 7%) in gleicher Größenordnung, wenn man die Nullscherviskosität von C18-PEO6000-C18 in 5%-iger Lösung etwa bei 20 Pa·s ansetzt, die aber wegen Phasenseparation in dieser Konzentration nicht gemessen werden kann.

Der Effekt der Vorverlängerung zeigt sich also in einer begrenzten Nullscherviskosität in 5%iger wässriger Lösung von 20 Pa·s, dafür wird keine Phasenseparation beobachtet.

4.3.3 Auswirkungen unterschiedlicher Vorverlängerungsgrade auf die Verdickerwirkung bei vergleichbarem Molekulargewicht

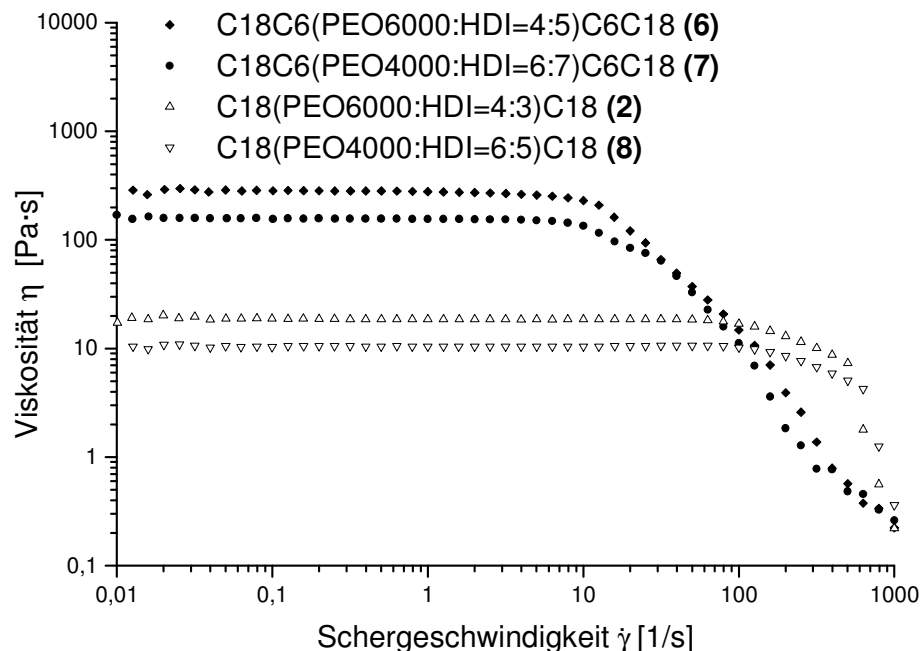


Abb. 4-12: Rheologiekurven der Verbindungen 6-8 bzw. 2 als 5%-ige Lösung in einem Propylenglycol-Wasser-Gemisch 9:86;

Es werden die Verdicker 6 und 7, sowie 2 und 8 untereinander verglichen: Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, haben 6 und 7, bzw. 2 und 8 eine ähnliche Molekulargewichtsverteilung; sie unterscheiden sich somit im PEO-Mittelblock hinsichtlich der Anzahl der eingebauten Urethangruppen, die bei 7 und 8 höher ausfällt, als bei 2 und 6.

Tabelle 4-2: Übersicht der erhaltenen Molekulargewichte von 2, 6-8, (DMF-Eluent, PEO-Eichung);

Verbindung	Stöchiometrie	M_n	M_p	M_w	M_n Soll
2	C18(PEO6000:HDI=4:3)C18	17100	29700	39900	24000
8	C18(PEO4000:HDI=6:5)C18	14000	28200	39600	24000
6	C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18	22700	43300	86300	24000
7	C18C6(PEO4000:HDI=6:7)C6C18	19400	45500	84200	24000

Die Verdicker **6** und **7** mit C6C18-Rest, bei denen die hydrophobe Endgruppe durch eine Urethangruppe unterbrochen ist, zeigen eine höhere Nullscherviskosität als die Verdicker mit reinen Alkylendgruppen, aber einen noch kürzeren newtonschen Bereich, bevor unter höherer Scherbelastung der Übergang zum strukturviskosen Bereich stattfindet. Bei hohen Schergeschwindigkeiten (100-1000 1/s) sind die Viskositäten mit C6C18-Rest allerdings geringer als bei Verwendung des C18-Rests, d. h. der C18-hydrophobe Rest erhält das temporäre Netzwerk über höhere Schergeschwindigkeiten aufgrund seiner schnelleren Relaxation (kinetischer Prozess) länger aufrecht. Einen praktisch newtonschen Verdicker erhält man, wenn man mit dem Dodecandiol das Prepolymer terminiert, d. h. die Urethangruppe dazwischen hat Einfluss auf das Viskositätsprofil, C18 hydrophobe Rest unterscheidet sich von einem C6C12-Rest (siehe Kapitel 4.3.4).

Je häufiger der Poly(ethylenoxid)-Mittelblock bei vergleichbarem Molekulargewicht (Abb. 4-12) das Poly(ethylenoxid)-Mittelsegment durch Urethangruppen bzw. Hexamethyleneinheiten unterbrochen ist, desto geringer ist die low-shear-Viskosität (**6** und **7** oder **2** und **8** in Abb. 4-12, Gesamtmolekulargewichte vgl. auch Tabelle 3-5 in Kapitel 3, bzw. Abb. 3-13 GPC-Chromatogramm).

Ein Verdicker des Typs C18C6-PEO20000-C6C18 oder C18C6-PEO12000-C6C18 wurde in [11] und [12] nicht synthetisiert, der Vergleich mit C18-PEO20000-C18 (Nullscherviskosität von 100 Pa·s bzw. 20 Pa·s bei C18-PEO12000-C18 in [12]) bestätigt die Vermutung, dass sich die Vorverlängerung negativ auf die Nullscherviskosität in wässriger Lösung auswirkt.

Als Zwischenergebnis ergibt sich, dass lange PEO-Blöcke wie z. B. PEO12000 als Ausgangsprodukt zur Herstellung von (HDI-vorverlängerten) Verdickern weniger gut geeignet sind als kürzere, z. B. PEO6000 (vgl. Abb. 4-11).

Lange hydrophobe Endgruppen mit einer Urethanunterbrechung erhöhen die Nullscherviskosität beträchtlich. Nun zeigen Verbindungen **6** und **7** in der GPC im Vergleich zu **2** und **8** deutlich höhere Gewichts- und Zahlenmittel. Dass dieser Effekt tatsächlich auf die Endgruppen zurückgeht – und nicht etwa auf die höheren Gesamtmolekulargewichte, lässt sich daran erkennen, dass zum einen z. B. Verbindung C18C6(HDI:PEO6000=3:2)C6C18 **12** eine Nullscherviskosität von ca. 245 Pa·s aufweist, dessen Gesamtmolekulargewicht sich am besten mit dem Gesamtmolekulargewicht von **2** und **8** vergleichen lässt (siehe Tabelle 3-5 und

3-6 – Nullscherviskosität 10-20 Pa·s). Zum anderen wurde in Abbildung 4-11 gezeigt, dass die Nullscherviskositäten bei hohen Molekulargewichten deutlich geringer sind.

4.3.4 Auswirkungen des hydrophoben Restes auf die Verdickerwirkung

Die Länge der hydrophoben Endgruppe hat nicht nur einen Einfluss auf das Niveau der Nullscherviskosität, sondern auch auf den Bereich, bis zu dem sich die Verdickerlösung newtonisch verhält. Die Alkylurethan-Endgruppe (C18C6-Rest) lässt sich bis zu 10 1/s scheren, die Stearylendgruppe bis 100 1/s, bevor mit zunehmender Scherrate die Verdickerlösung in den strukturviskosen Bereich übergeht (vgl. Abb. 4-11).

Eine deutlich verringerte Nullscherviskosität bei geringen Scherraten weist der Verdicker **9** mit C12C6-Alkylurethan-Rest auf, und zwar mit einem newtonschen Bereich bis zu hohen Schergeschwindigkeiten über 1000 Pa·s hinaus.

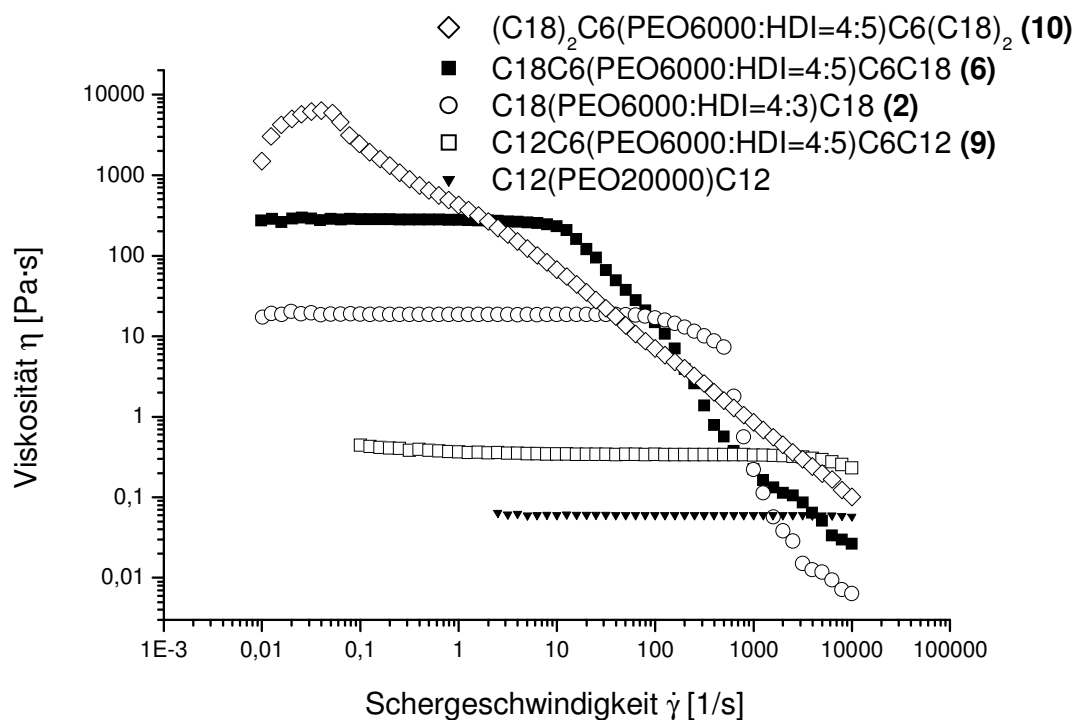


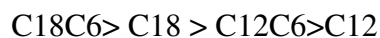
Abb. 4-13: Vergleich der Verdickerwirkung bei unterschiedlicher Länge des hydrophoben Restes;

Tabelle 4-3: Übersicht der erhaltenen Molekulargewichte von **2**, **6**, **9** und **10**, (DMF-Eluent, PEO-Eichung);

Verbindung	Stöchiometrie	M _n	M _p	M _w	M _n Soll
2	C18(PEO6000:HDI=4:3)C18	17100	29700	39900	24000
6	C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18	22700	43300	86300	24000
9	C12C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C12	24800	58700	89200	24000
10	(C18) ₂ C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C(18) ₂	22400	38800	65900	24000

Es werden die Verdicker **2**, **6**, **9** und **10** miteinander verglichen, diese haben ein Zahlenmittel M_n in gleicher Größenordnung und einen unterschiedlich langen hydrophobe Endgruppe.

Bei vergleichbarer Länge der hydrophilen Mittelsegmente und unterschiedlichen Resten C18C6, C18 und C12C6 (im Mittel 4 PEO6000-Einheiten) zeigt sich eine bedeutende Abhängigkeit der low-shear Viskosität von der Länge des hydrophoben Restes:



Diese Unterschiede sind im Vergleich zu den Verdickern unterschiedlichen Molekulargewichts aber gleicher hydrophober Endgruppe, bei denen lediglich graduelle Unterschiede in der low-shear Viskosität auftreten, gravierend.

Eine Deutung auf molekularer Ebene ist, dass Verdickemoleküle mit mehr Kohlenstoffatomen in der Kette eher zur Mizellbildung neigen (vgl. CMC von C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18 **6** = $2,2 \cdot 10^{-7}$ mol/l, CMC von C12C6-PEO6000-C6C12 = $5,1 \cdot 10^{-6}$ mol/l ($3,07 \cdot 10^{-3}$ Gew.-%), CMC von C12C6-PEO12000-C6C12 = $8,2 \cdot 10^{-6}$ mol/l ($4,9 \cdot 10^{-3}$ Gew.-%) [11]) und diese Mizellen in sich auch stabiler sind, so dass sich hydrophobe Endgruppen aus dem Kern in der Summe langsamer ablösen (vgl. Abb. 4-30). Dies kann die höhere Viskosität des Verdickers **6** gegenüber **10** erklären, das Verhalten von Verdicker **2** gegenüber C12-PEO20000-C12 erklärt sich analog.

Hier haben die Verdicker **6**, **9** und **10** durch eine Teilung der Reaktionsansätze bei gleichzeitiger Zugabe des Fettalkohols bzw. Bisstearylamins faktisch das gleiche Molekulargewicht. Unterschiede in den GPC-Daten können daher nur durch unterschiedliche hydrodynamische Volumen die durch die Endgruppen verursacht sind, erklärt werden.

Der Vergleich zwischen C12-PEO20000-C12 (Daten Schmidtchen [12]) und Verbindung C12C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C12 **9** ergibt bei einer Viskosität von 0,06 Pa·s und 0,36 Pa·s einen Faktor 6, um den sich die Viskosität erhöht. Im Vergleich der Verbindung **2** (C18-Rest) ist durch den Spacer $-(CH_2)_6-$ mit Verbindung **6** die Viskosität um Faktor 15 erhöht (18,8 Pa·s gegenüber 282 Pa·s). Die Einfügung des Hexamethylen-Spacers hat also keine konstante Auswirkung auf das Niveau der Nullscherviskosität. Vielmehr wird schon bei höheren Nullscherviskositäten die Viskosität um einen größeren Faktor erhöht, was darauf hinweist, dass, wie bei reinen Alkylendgruppen, die Nullscherviskosität in Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome zunimmt. Jedoch steigt im Falle der Alkylurethan-Endgruppe diese Kurve weniger steil an, oder ist parallel zu niedrigeren Werten verschoben.

Für ein C12-PEO14000-C12 [12] beträgt die Viskosität bei geringer Schergeschwindigkeit ca. 0,025 Pa·s. Reimann [12] findet für ein C12-PEO12000-C12 eine Viskosität von 0,1 Pa·s und für ein C12C6-PEO12000-C6C12 die Viskosität von 1,0 Pa·s, Schmidtchen [12] hingegen findet für ein C12C6-PEO14000-C6C12 eine Viskosität von 0,3 Pa·s, also ganz ähnliche Viskositäten bei geringer Schergeschwindigkeit wie sie in **9** mit 0,36 Pa·s gefunden wurde mit einem Zahlenmittel von 24800.

Bei hydrophoben Resten ohne Urethanunterbrechung (C12, C14, C16, C18 und C20) hat T. Annable et al [24] einen linearen Zusammenhang in der halblogarithmischen Auftragung der Nullscherviskositäten (bzw. der Relaxationszeiten in der Schwingungsreheometrie) und der Länge der Kohlenstoffkette des Restes nachgewiesen.

Ein abweichendes Verhalten zeigt der Verdicker **10** mit einer gabelförmigen Endgruppe ((C18)₂C6-Rest), der durch Addition von Distearylamin an das Polyisocyanat erhalten wurde. Er zeigt kein newtonsches Verhalten; im Schergeschwindigkeitsbereich; von 0,01 bis 0,1 1/s steigt die Viskosität, um danach mit der Steigung -1 abzufallen. Die Nullscherviskosität von 1500 Pa·s ist gegenüber Verbindung **6** deutlich höher. Die ansteigende Viskosität deutet darauf hin, dass das temporäre Netzwerk der Mizellen durch Scherung bei dieser Konzentration noch mehr verdichtet werden kann (vgl. Modellvorstellung Abb. 4-17 rechts).

4.3.5 Rotationsrheometrie von PEO-vorverlängerten PU-Verdickern mit hydrophober Alkylurethan-Endgruppe (Isocyanat-terminierte Prepolymer-Variante)

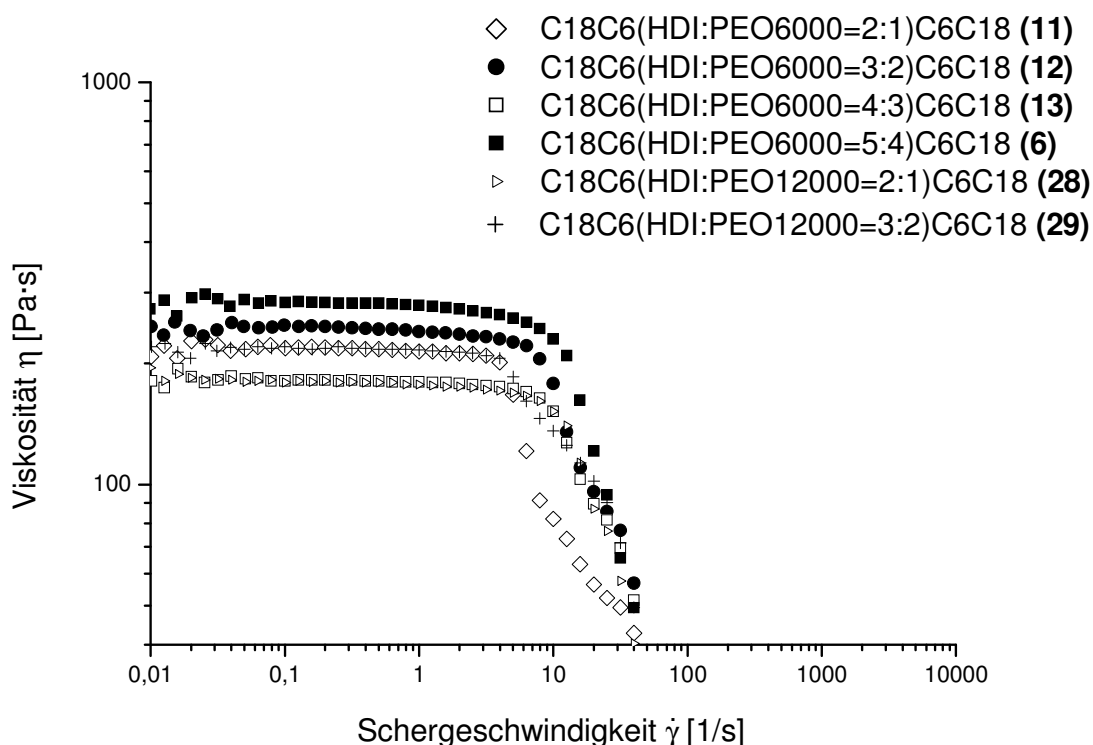


Abb. 4-14: Rheologiekurven der Verdicker mit C18C6-Rest mit abnehmendem Verhältnis HDI:PEO, 5%ige -Lösung in einem Propylenglycol-Wasser-Gemisch 9:86;

Es werden die Verdicker **6**, **11-13**, **28** und **29** in 5%iger wässriger Lösung untersucht;

Tabelle 4-4: Übersicht der erhaltenen Molekulargewichte von **6**, **11-13**, **28** und **29**, (DMF-Eluent, PEO-Eichung);

Verbindung	Stöchiometrie	M_n	M_p	M_w	M_n Soll
11	C18C6(PEO6000:HDI=1:2)C6C18	9700	16200	20600	6000
12	C18C6(PEO6000:HDI=2:3)C6C18	15900	29200	37100	12000
13	C18C6(PEO6000:HDI=3:4)C6C18	19500	38200	54900	18000
6	C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18	22700	43300	86300	24000
28	C18C6(PEO12000:HDI=1:2)C6C18	18000	18900	40900	12000
29	C18C6(PEO12000:HDI=2:3)C6C18	19600	38300	57900	24000

Die Verbindungen **11-13** mit C6C18-Alkyurethan-Endgruppen zeigen wie Verbindung **6** mit ca. 200 Pa·s unabhängig von der verwendeten Stöchiometrie hohe Nullscherviskositäten. Eine Abhängigkeit der Nullscherviskosität vom Molekulargewicht (Tabelle 3-6, Tabelle 4-4) ist hier nicht festzustellen. Noch längere Polyethylenoxid-Mittelsegmente (PEO12000) sind nicht mehr weiter von Vorteil, was die Reduzierung des Vorverlängerungsgrades durch weniger HDI-Einheiten im hydrophilen Mittelsegment betrifft.

Die Verbindungen **13** und **29** ergeben bei ähnlichen Gesamtmolmassen unterschiedliche Nullscherviskositäten. **29** (+) ergibt mit 218 Pa·s eine höhere Nullscherviskosität als **13** (181 Pa·s – offenes Quadrat). Hier liefert ein geringerer Vorverlängerungsgrad höhere Nullscherviskositäten.

Andererseits liefert Verbindung **28**, dessen Molekulargewicht (Gewichts- und Zahlenmittel) am besten noch mit Verbindung **12** verglichen werden kann, mit 181 Pa·s eine niedrigere Nullscherviskosität im Vergleich zu **12** (Nullscherviskosität 245 Pa·s), so dass keine generelle Aussage getroffen werden kann, ob nun ein geringerer Vorverlängerungsgrad im Fall des Ausgangspolyethers PEO12000 vorteilhaft ist oder nicht.

4.3.6 Segmentierte PU-Verdicker mit Kettenverlängerer

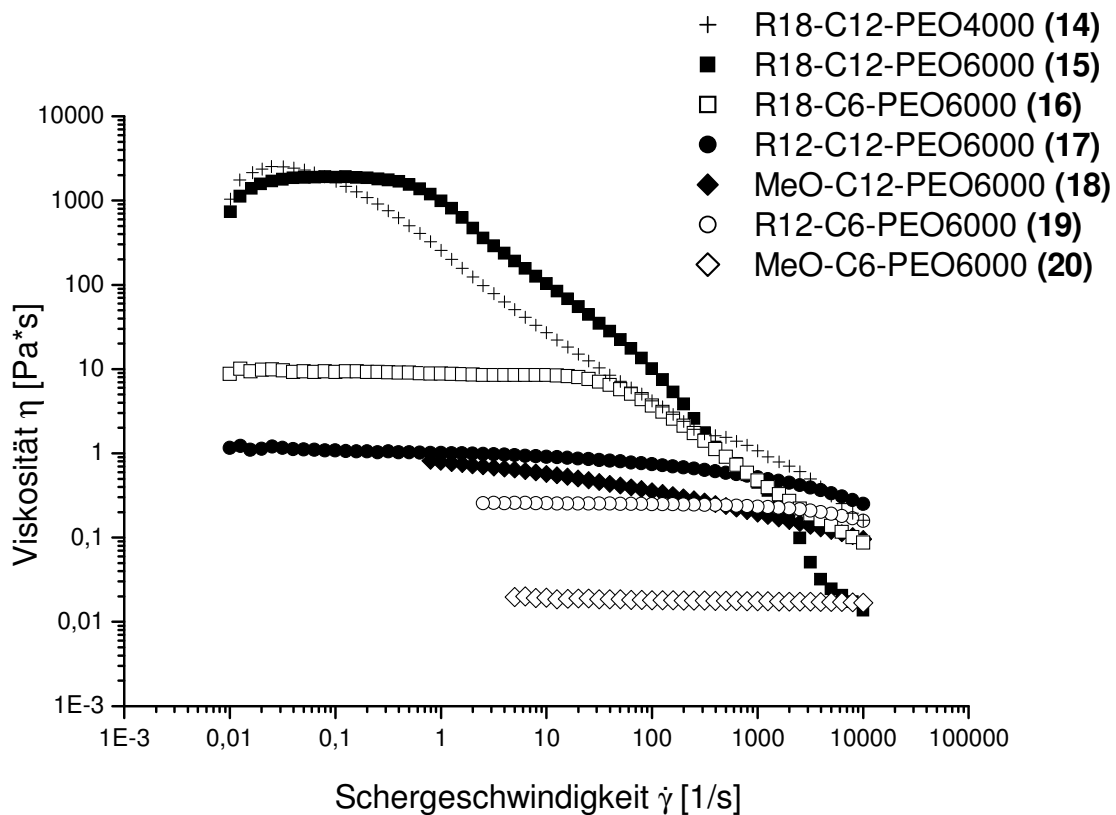


Abb. 4-15: Rotationsrheometrie segmentierter PU-Verdicker nach Abbildung 3-3 (Stöchiometrie PEO:HDI=1:2; Kettenverlängerer KV 0,75 mol) mit Dodecandiol (C12 ausgefüllte Symbole) und Hexandiol (C6 offene Symbole) als echtem Kettenverlängerer mit unterschiedlichen hydrophoben Endgruppen (R18=Stearylalkohl, R12=Dodecanol, CH₃O=Methanol); 5 %ige Lösung in einem Wasser-Propylenglycol-Gemisch (86:9);

Es werden segmentierte Polyurethanverdicker folgender schematischer Struktur verglichen, angelehnt an Abbildung 3-5, vgl. Abb. 2-2; die GPC-Daten sind in Tabelle 3-7 zu finden.

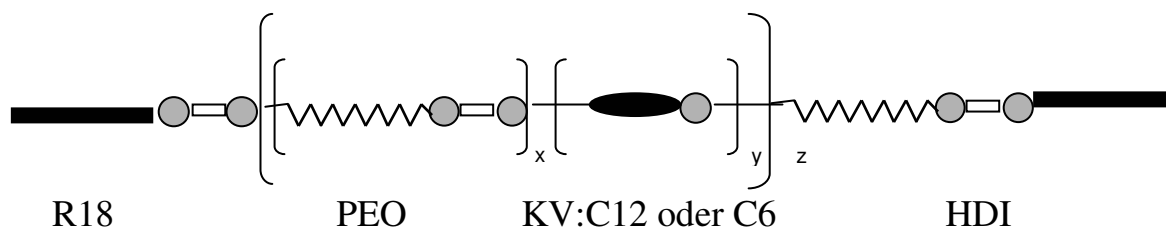


Abb. 4-16: Schematische Struktur eines PU-Verdickers mit Kettenverlängerer und hydrophober Endgruppe;

Die segmentierten Polyurethanverdicker **14** und **15** zeigen mit Dodecandiol (C12) als wirklich hydrophobem Kettenverlängerer und dem Alkylurethan-Rest (C18C6-Rest) als hydrophober Endgruppe nur einen engen Schergeschwindigkeitsbereich, in dem newtonsches Verhalten auftritt. Das Plateau der Nullscherviskosität liegt mit 1000-2000 Pa·s sehr hoch, bevor die Viskosität in den strukturviskosen Bereich mit der Steigung -1 übergeht.

Der Effekt der Segmentierung in Verbindung **14** und **15** mit Dodecandiol und C6C18-Rest auf das Viskositätsprofil ist also kein anderer als der in Verbindung **10** (Abb. 4-13) als ein Bisstearylamin als hydrophobe Endgruppe eingesetzt wurde. Im Gegensatz dazu zeigt Verbindung R18-C6-PEO6000 **16** mit Hexandiol als Kettenverlängerer und C18C6-Rest einen newtonschen Bereich über 3 Dekaden, wie dies bei den PEO-vorverlängerten 3-Block-PU-Verdickern der Fall ist. Allerdings liegt die Nullscherviskosität mit ca. 10 Pa·s unter den Werten der PEO-vorverlängerten HEUR-Verdicker mit C18C6-Rest (vgl. Abb. 4-14).

Hier wirkt sich die Segmentierung mittels des Kettenverlängerers Hexandiol nicht steigernd auf die Nullscherviskosität aus; im Gegenteil, der Verdicker **16** zeigt in wässriger Lösung ein Viskositätsprofil wie ein Verdicker mit C18 Rest (vgl. Verbindungen **1-3**). Die Werte für die Nullscherviskositäten mit kürzeren Alkylketten in der hydrophoben Endgruppe (C12C6-Rest) sinken entsprechend ihrer Länge bedeutend (Verbindung **17** und **19**).

Die Länge der hydrophoben Endgruppe hat ebenso wie bei den 3-Block-PU-Verdickern einen großen Einfluss auf die Lage der Nullscherviskosität. Der Effekt der Segmentierung mit C6C12-hydrophober Endgruppe im Vergleich zum 3-Block-PU-Verdicker **12** (auch C6C12-Rest) hängt vom Kettenverlängerer ab. Mit Dodecandiol ergeben sich höhere Nullscherviskositäten, mit Hexandiol geringere.

Bemerkenswert ist der Verdickereffekt von Verbindung **18** mit Dodecandiol als Kettenverlängerer und ohne hydrophobe Endgruppe und der demnach nur auf die Segmentierung zurückgeführt werden kann (Nullscherviskosität ca. 1 Pa·s). Nicht wesentlich von einer wässrigen PEO-Lösung unterscheidet sich Verdicker **20** mit dem kürzeren Hexandiol als Kettenverlängerer und ohne hydrophobe Endgruppe.

Bei gleichem hydrophobem Rest und unterschiedlichen Kettenverlängerern (Dodecandiol C12 vs. Hexandiol C6) zeigt der PU-Verdicker mit dem längerem Diol höhere Nullscherviskositäten (vgl. **14** bzw. **15** mit **16**, **17** mit **19** und **18** mit **20**).

Damit ist ein Verdickereffekt nachgewiesen, wie er in Abbildung 2-2 schematisch dargestellt wird. Dieser wird nicht durch sog. Blumenmizellen verursacht, in denen endständige hydrophobe Endgruppen in die Mizelle eingebaut werden, sondern durch Aggregation der hydrophoben Mittelsegmente. Um hinreichend hohe Nullscherviskositäten zu erreichen, ist ein C12-Kettenverlängerer (Dodecandiol) in Verbindung **18** notwendig.

Der Vergleich der rheologischen Daten **17** (R12-C12-PEO6000) und **18** (MeO-C12-PEO6000) zeigt für den Verdicker **17** eine Nullscherviskosität von 1 Pa·s ab einer Schergeschwindigkeit von 0,01 Hz. Bei **18** erhält man eine zusammenhängende Rheologiekurve ab einer Schergeschwindigkeit von 1 Hz, die Viskosität beträgt hier ca. 0,8 Pa·s, der Abfall der Viskosität ist steiler. Es kommen hier zwei Effekte zum Tragen: Die schwache Verdickerwirkung durch Mizellbildung, bzw. Domänenbildung der hydrophoben Polymerkerne, die sich durch den Kettenverlängerer und das Hexamethyldiisocyanat ergeben, wie sie in der Abbildung 2-2 schematisch dargestellt ist, und zum anderen die starke Verdickerwirkung, die durch die hydrophobe Endgruppe verursacht wird.

So ist die Verdickerwirkung von **15** (R18-C12-PEO6000) sehr viel größer als die von **17** (R12-C12-PEO6000), diese ist nochmals größer als die von **18** (MeO-C12-PEO6000).

Der Vergleich von **14** mit **16** bei ähnlich großen Gesamtmolekulargewichten (siehe Tabelle 3-7) liefert: Das kürzere PEO4000 bewirkt in Verbindung mit dem längeren Kettenverlängerer (mehr und längere hydrophobe (Hart)-Segmente) bei gleichem hydrophoben Rest eine deutlich gesteigerte Nullscherviskosität.

Um den Effekt des Gesamtmolekulargewichts zu beurteilen, kann man feststellen, dass ausgehend vom Prepolymer für die Verbindungen **14-17** Zahlenmittel zwischen 21800 und 27976, häufigste Molekulargewichte zwischen 46300 und 67500 und Gewichtsmittel zwischen 86734 und 106904 erhalten wurden. Ausgehend von den Prepolymeren – die von sich aus schon eine Uneinheitlichkeit mitbringen – wurden Polymere erhalten, die sich innerhalb einer gewissen Schwankungsbreite eines Molekulargewichtsintervalls bewegen.

Die Hartsegmentbausteine wurden demnach eingebaut und sind in ausreichender Zahl vorhanden.

Die Verbindung **19** (R12-C6-PEO6000) lieferte eine Viskosität von ca. 0,1 Pa·s, **20** (MeO-C6-PEO6000) ergibt eine Viskosität von 0,01 Pa·s – für eine 5%ige PEO14000-Lösung kann eine Viskosität von 0,005 Pa·s abgeschätzt werden [12].

Auch an diesem Beispiel sieht man, dass die Verdickerwirkung durch einen eingebauten hydrophoben Polymerkern schwach ist; in diesem Fall mit Hexandiol als Kettenverlängerer ist die Verdickerwirkung noch schwächer als mit Dodecandiol als Kettenverlängerer, im Vergleich zur hydrophoben Endgruppe.

4.3.7 Rheologische Untersuchung segmentierter Polyurethane ohne hydrophobe Endgruppen

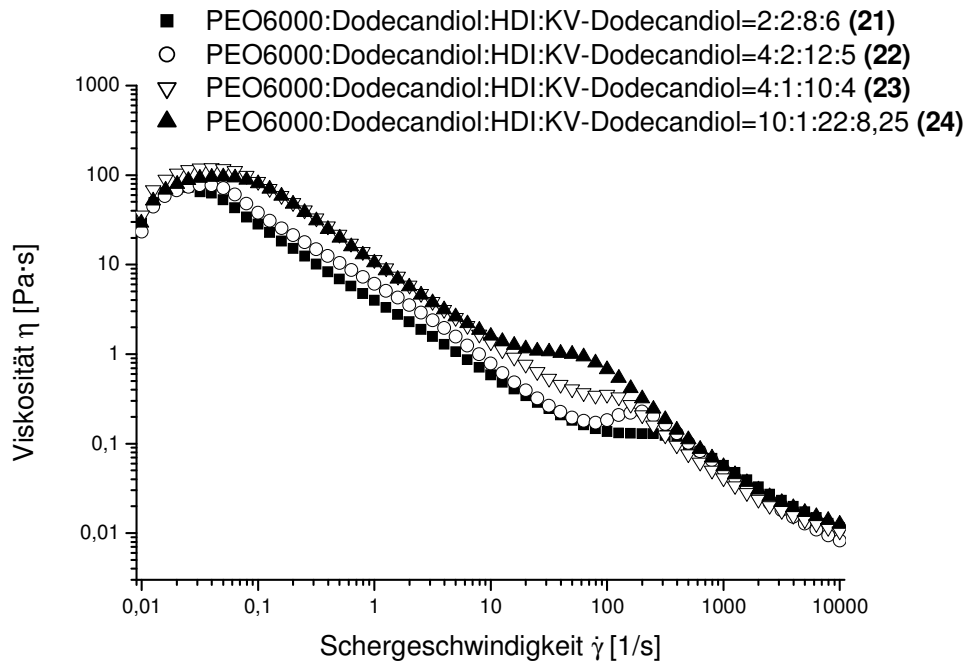


Abb. 4-17: Segmentierte PU-Verdicker in 2%iger wässriger Lösung ohne hydrophobe Endgruppen mit abnehmendem Gewichtsanteil an Kettenverlängerer; gezeigt wird der Lauf mit zunehmender Schergeschwindigkeit von 0,01 bis 10.000 1/s;

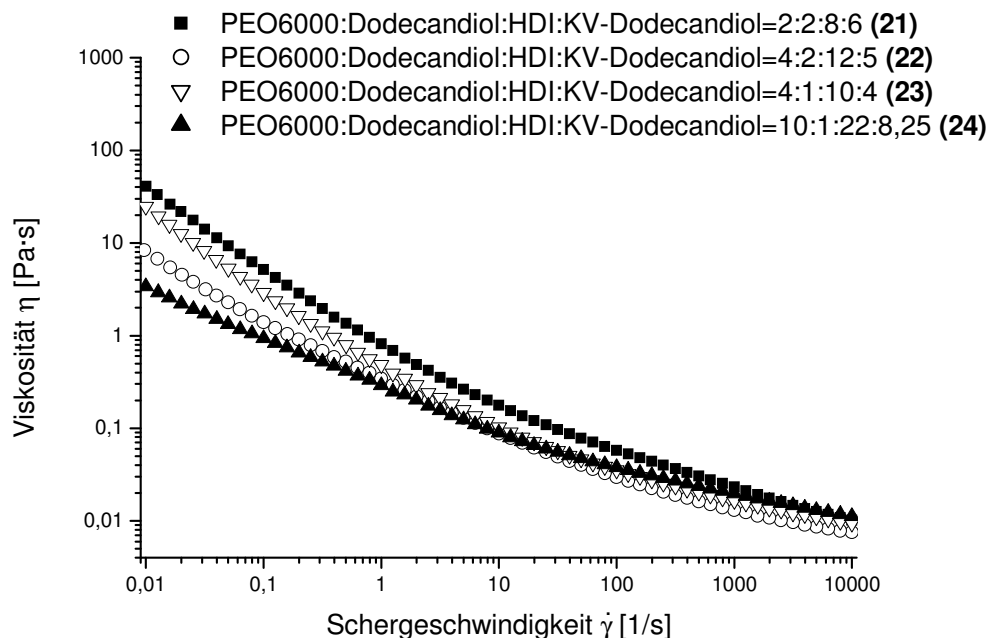


Abb. 4-18: Segmentierte PU-Verdicker in 2%iger wässriger Lösung ohne hydrophobe Endgruppen mit abnehmendem Gewichtsanteil an Kettenverlängerer; gezeigt wird der Lauf mit abnehmender Schergeschwindigkeit von 10000 bis 0,01 1/s;

Die Reaktion wurde nach dem Reaktionsschema in Abbildung 3-5 durchgeführt. Vorgelegt wurde das PEO6000 (z. B. 4 Teile) zusammen mit Doedcandiol (z. B. 2 Teile). Danach wurde die doppelte molare Menge and Hexamethylendiisocyanat (HDI) hinzugegeben (z. B. 6 Teile) zugegeben, danach der Kettenverlängerer Dodecandiol in einer Menge (z. B. 5 Teile) zugegeben, so dass immer noch Isocyanat-Gruppen-Überschuss besteht. Dadurch erklärt sich die Nomenklatur, z. B. PEO6000:Dodecandiol:HDI:KV-Dodecandiol=4:2:12:5; dies entspricht einem Prepolymer-Verfahren, bis hier hin hätte man ebenso im one-shot-Verfahren gehen können. Die endständigen Isocyanatgruppen wurden mit Methanol abreagiert.

Ausgehend von Verbindung **18** aus Abbildung 4-15 sollte es möglich sein, PU-Verdicher zu erhalten, deren Wirkmechanismus nicht auf definierten, hydrophoben Endgruppen beruht, sondern hauptsächlich durch hydrophobe Unterbrechungen im PEO-Mittelblock. Die Endgruppen bestehen entweder aus einer mit Methanol abgesättigten Hexamethyleneinheit aus dem HDI, auf die ein Poly(ethylenoxid) (links, s. u.) oder einer Dodecyleinheit-Einheit folgt (rechts, s. u.). Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Endgruppe (rechts) ist bei **21** noch am größten (sie beträgt genau 50% und 25%, falls sich zwei solcher Endgruppen sich in einem Molekül befinden) und nimmt mit sinkendem Gewichtsanteil ab. Die Verdickereffekte dieser Endgruppe mit nun zwei Urethangruppen können nur sehr schwer abgeschätzt werden und der Beitrag dürfte geringer sein als bei Verbindungen eines echten HEUR mit C12C6-Alkylurethanrest.

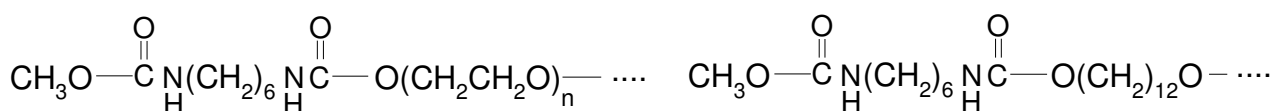


Abb. 4-19: Mögliche Endgruppen der Reaktion nach Schema Abb. 3-5;

Durch Erhöhung des Gewichtsanteils an hydrophobem Kettenverlängerer (vgl. Abb. 3-6, Erhöhung von q, dadurch erhöht sich die Zahl y der Wiederholungseinheiten, mehr hydrophobe Segmente) konnte erreicht werden, dass dadurch Verdickerpolymere erhalten wurden, die schon in 2%-iger wässriger Lösung hohe Nullscherviskositäten erzielen. In 5%-iger Lösung beträgt die Nullscherviskosität für Verbindung **21** schon ca. 10.000 Pa·s. Daher soll sich die Diskussion auf die 2%-ige wässrige Lösung beschränken.

Tabelle 4-5: Gewichtsanteil an eingesetztem hydrophobem Kettenverlängerer (Dodecandiol) in Prozent;

Verbindung	(PEO+C12:HDI):KVC12	Gew.-% an Kettenverlängerer
21	(2+2:8):3	7
22	(4+2:12):5	5,2
23	(4+1:10):4	3,8
24	(10+1:22):8,25	2,8

*KVC12: Kettenverlängerer Dodecandiol

Abbildung 4-17 zeigt den ersten Lauf mit steigender Schergeschwindigkeit und bei allen Verbindungen tritt ein Maximum der Viskosität bei ca. 0,05 1/s auf. Danach findet ein Übergang in den strukturviskosen Bereich mit der Steigung von -1 statt, die bei höheren Schergeschwindigkeiten von 50-500 1/s merklich abflacht (Zwischenplateau) und danach wieder ansteigt.

Nach Ausübung der Scherbelastung bei 10.000 1/s (Abbildung 4-18) steigt die Viskosität bei allen Verdickern nur sehr langsam an und geht nicht mehr auf die Ausgangsviskosität zurück; es liegt ein ausgeprägtes Thixotropie-Verhalten vor. D. h. es liegt ein supramolekulares Netzwerk vor, das unter Scherung zerstört wird, sich nur sehr langsam wieder aufbaut und sich aufgrund seines rheologischen Verhaltens von dem der 3-Block-PU-Verdicker in seiner Struktur unterscheiden muss. Dieses supramolekulare Netzwerk kann man sich analog zu Abbildung 2-2 vorstellen, wobei die hydrophoben Polymerkerne eine Aggregation eingehen können. Insgesamt bildet sich dieses Netzwerk langsamer zurück und ist schwächer als ein Netzwerk, das sich über hydrophobe Endgruppen bildet. Je höher der Gehalt an Kettenverlängerer ist, desto höher ist auch die Viskosität nach der Scherbelastung (siehe **21** und **24** im Vergleich). Demnach müsste die Viskosität von **22** höher als **23** sein (vgl. Abb. 4-18). Dies ist nicht der Fall und kann auf das höhere Molekulargewicht von **23** zurückgeführt werden.

4.3.8 Vergleich von PEO-vorverlängerten PU-Verdickern mit Dodecyl-diisocyanat und HDI als Diisocyanatkomponente (hydroxyl-terminierte Prepolymer-Variante)

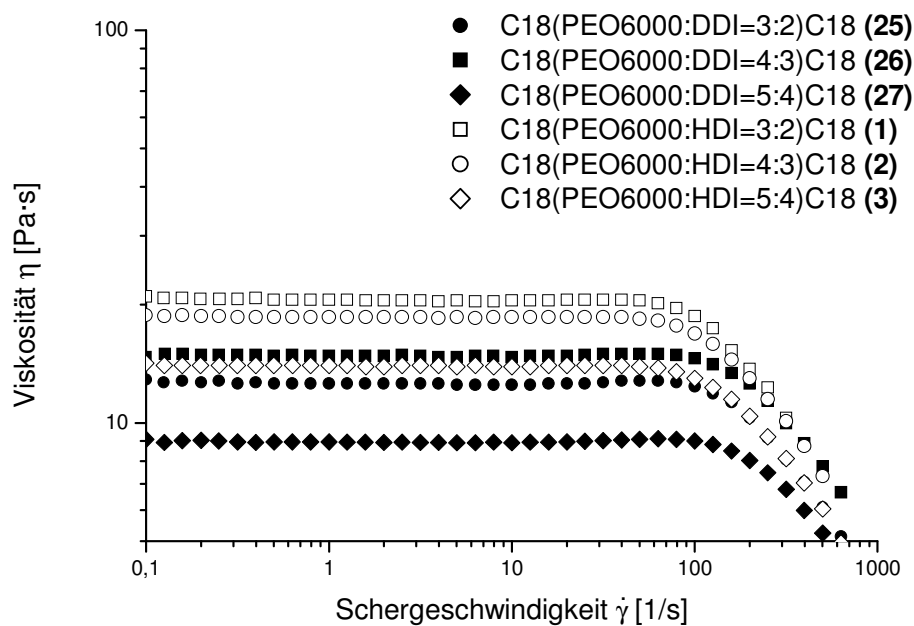


Abb. 4-20: Vergleich von PEO-vorverlängerten PU-Verdickern mit HDI und Dodecyl-diisocyanat (DDI) als Diisocyanatkomponente als 5%-ige wässrige Lösung (86:9-Wasser-Propylenglycol-Gemisch);

Von der Verwendung von Dodecyl-diisocyanat zur Vorverlängerung von 3-Block-PU-Verdickern erhoffte man sich durch die längere hydrophobe Unterbrechung der PEO-Mittelsegmente eine zusätzliche Viskositätssteigerung durch deren Beteiligung am Aufbau des supramolekularen Netzwerks (Beteiligung durch Einbau in Mizellen, Domänenbildung durch Aneinanderlagerung hydrophober C₁₂-Mittelsegmente, vgl. Abbildung 2-2).

Wie aus Abbildung 4-20 hervorgeht, liegen abhängig vom Vorverlängerungsgrad die Viskositäten niedriger, wenn als Diisocyanatkomponente Dodecyl-diisocyanat (DDI) anstelle von HDI verwendet wurde (ausgefüllte, schwarze Symbole). Bei den Verdickern mit HDI (vgl. Tabelle 3-5) bedeuten höhere (Gesamt-)Molekulargewichte niedrigere Viskositäten. Im Vergleich der Verbindung **1** mit **25** (jeweils niedrigstes Molekulargewicht) liegt die Nullscherviskosität von **25** zwischen denen der Verbindungen **26** und **27**.

Verbindung **26** (höchstes MG) zeigt die höchste Nullscherviskosität in dieser Serie, die im Vergleich zu Verbindung **2** (ähnliche Gesamtmolekulargewichte wie **26**) eine fast gleiche Nullscherviskosität aufweist wie Verbindung **1**.

Verbindung **27** hat mit Abstand die geringste Nullscherviskosität bei gleichem stöchiometrischen Vorverlängerungsgrad wie **3**, allerdings mit ähnlichem häufigstem Molekulargewicht und Gewichtsmittel wie **26**, das Zahlenmittel liegt sogar darunter.

Längere hydrophobe Vorverlängerer zeigen insgesamt keine positiven Effekte auf die Verdickerwirkung; die Nullviskositäten der Verbindungen **25-27** mit dem C12-Diisocyanat liegen durch die Reihe niedriger als die Verbindungen, die mit HDI vorverlängert wurden (**1-3**).

4.3.9 Konzentrationsabhängige Rotationsrheometrie von PEO-vorverlängerten und segmentierten PU-Verdickern in wässriger Lösung

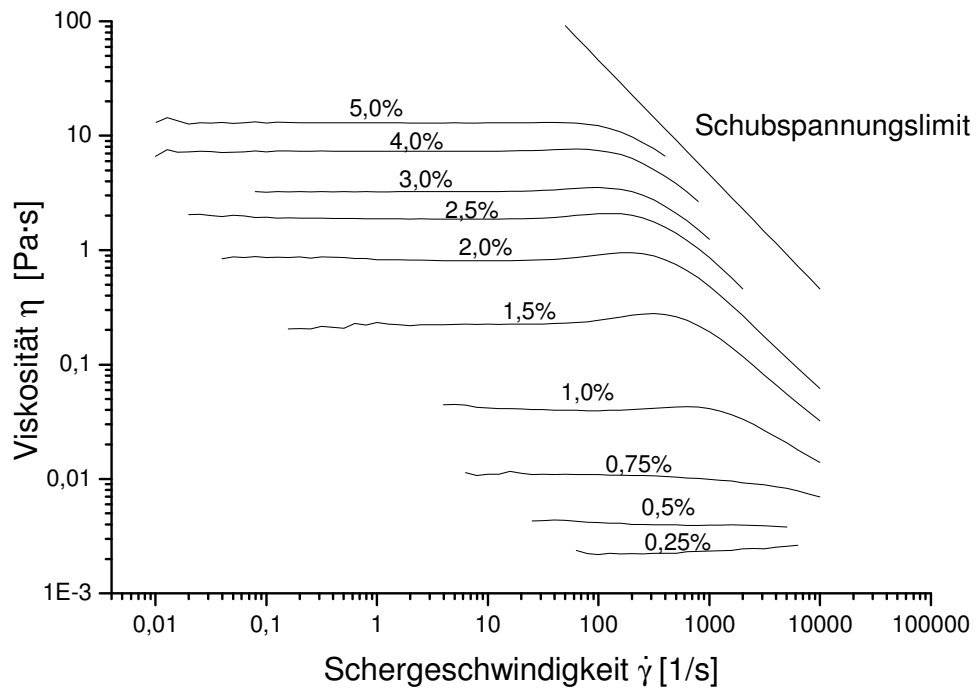


Abb. 4-21: Konzentrationsabhängige Rheologieuntersuchung des Verdickers **3** mit C18-Rest in einem Wasser-Propylenglykol-Gemisch (86:9);

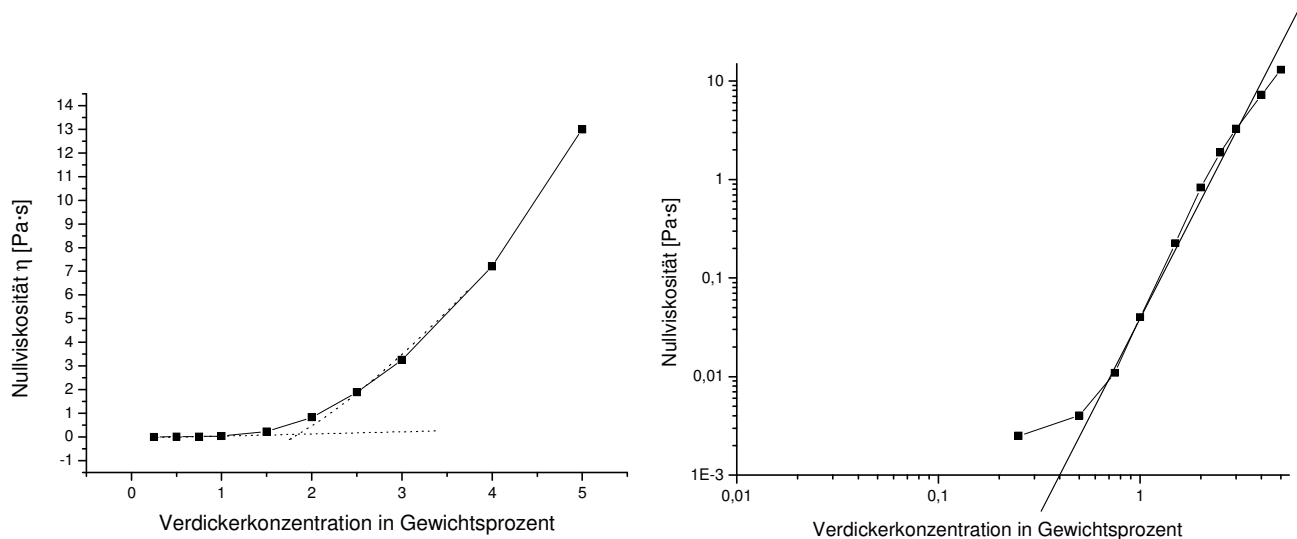


Abb. 4-22: Auftragung der Nullscherviskositäten von **3** mit C-18-Rest gegen die Konzentration;

Die konzentrationsabhängige Messung eines Verdickerpolymeren mit C18-Rest in wässriger Lösung zeigt eine effektive Viskositätserhöhung erst ab einer Verdickerkonzentration von über 2,0 Gewichtsprozent. Da die Interpolation nicht eindeutig ist (angenommen werden kann ein exponentieller Verlauf genauso wie ein linearer Verlauf mit einer Unstetigkeit bei der Überlappungskonzentration c^*) wird die doppel-logarithmische Auftragung herangezogen. Die Extrapolation des Wendepunktes liefert eine Konzentration c^* bei schon 0,4 Gewichtsprozent und ca. 0,004 Pa·s und damit bei der vierfachen Eigenviskosität von Wasser. Bei niedrigerer Konzentration liegt noch kein steiler Anstieg der Nullscherviskositäten in der linearen Auftragung der Nullscherviskositäten über der Konzentration vor. Die CMC von Verdicker **3** beträgt $7 \cdot 10^{-7}$ mol/l ($1,4 \cdot 10^{-3}$ Gew.-%). Die Konzentration c^* von 0,4 Gew.-%, ab der der steile Anstieg der Viskosität beginnt, beträgt damit etwa das 300-fache.

Die Lösungen von 1,0 bis 2,5 Gewichtsprozent zeigen zu dem ein Maximum der Viskosität nachdem das System bei niedrigen Scherraten im newtonschen Bereich geschert wurde, bevor es in den strukturviskosen Bereich bei hohen Scherraten übergeht. Gemäß Yekta et al [39] ist dieser Effekt darauf zurückzuführen, dass sich sog. „Superbrücken“ zwischen rosettenförmigen Mizellen ausbilden, die aus einzelnen gestreckten Verdickermolekülen bestehen. Laut Tam et al [9] bestehen diese Verbindungen nicht aus Einzelmolekülen, sondern aus untereinander verhakten und verschlauften Mizellen, die wie in einer Perlenkette aufgereiht sind. Bei Erhöhung der Scherrate werden längere derartige intermizellare Verbrückungen zerstört. Es entstehen kürzere Mizellketten bis zur nächsten Verzweigung, wodurch sich die Netzwerkdicke und damit die Viskosität erhöht.

Wie aus Abbildung 4-21 bzw. 4-24 hervorgeht, tritt dieser Effekt der Scherverdickung mit zunehmender Konzentration immer weniger ausgeprägt auf und ist bei einer Konzentration ab etwa 4 Gewichtsprozent nicht mehr feststellbar.

Dies stützt die Modellvorstellung nach Tam et al [9]. Durch Konzentrationserhöhung werden dem System Mizellen zugegeben und dadurch wird die Dichte des supramolekularen Netzwerks erhöht; das Plateau der Nullscherviskosität wird angehoben. Das Netzwerk hat nun eine genügend große Dichte, so dass eine Scherverdickung nicht mehr möglich ist. Unter Scherverdickung werden zwangsweise mehr, dafür aber kürzere Mizellbrücken gebildet. Dadurch erhöht sich der Vernetzungsgrad der Mizellstränge und die Viskosität steigt unter Scherung.

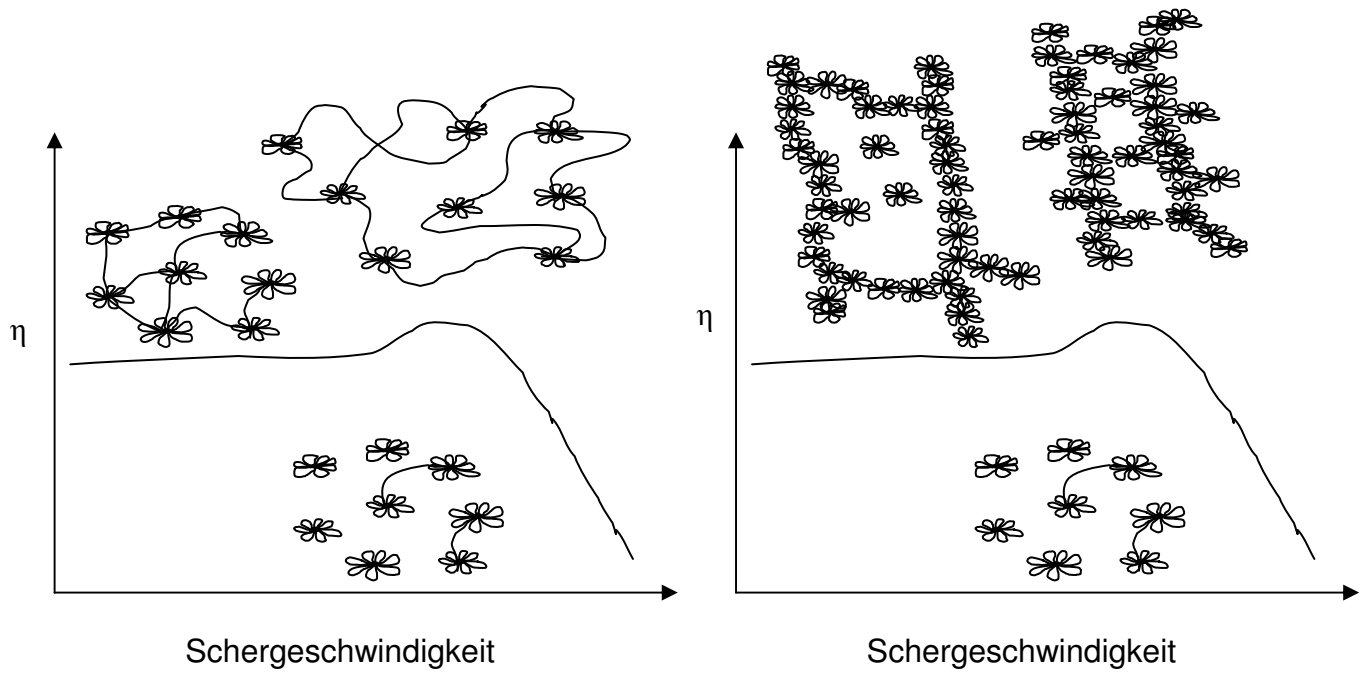


Abb. 4-23: Modellvorstellung der Verdickung unter Schereinfluss nach [39] (links) und [9] (rechts);

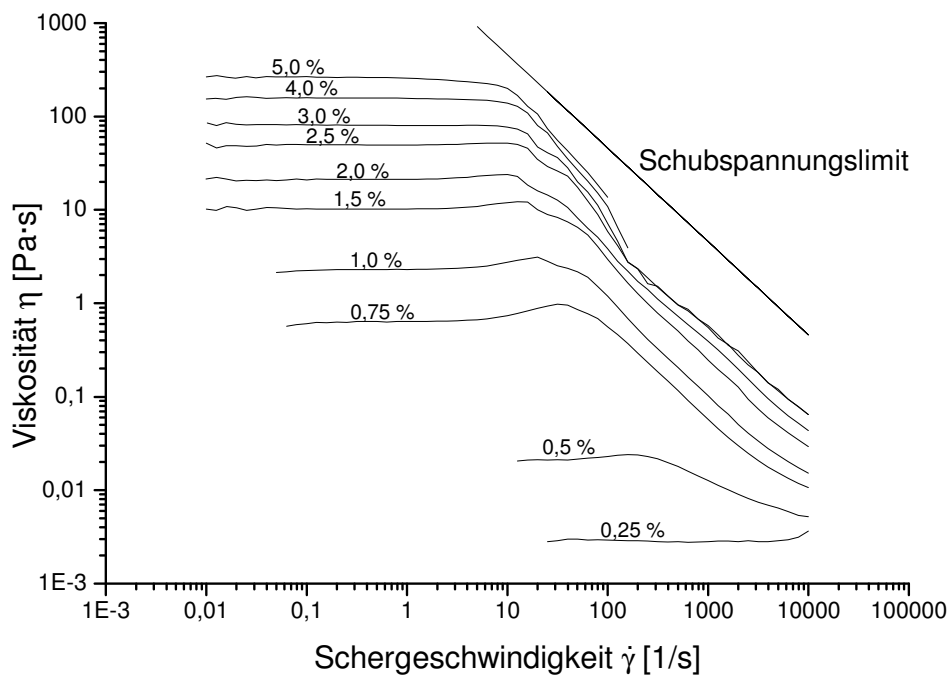


Abb. 4-24: Konzentrationsabhängige Rheologieuntersuchung des Verdickers **6** mit C18C6-Alkylurethan-Rest in einem Wasser-Propylenglykol-Gemisch (86:9);

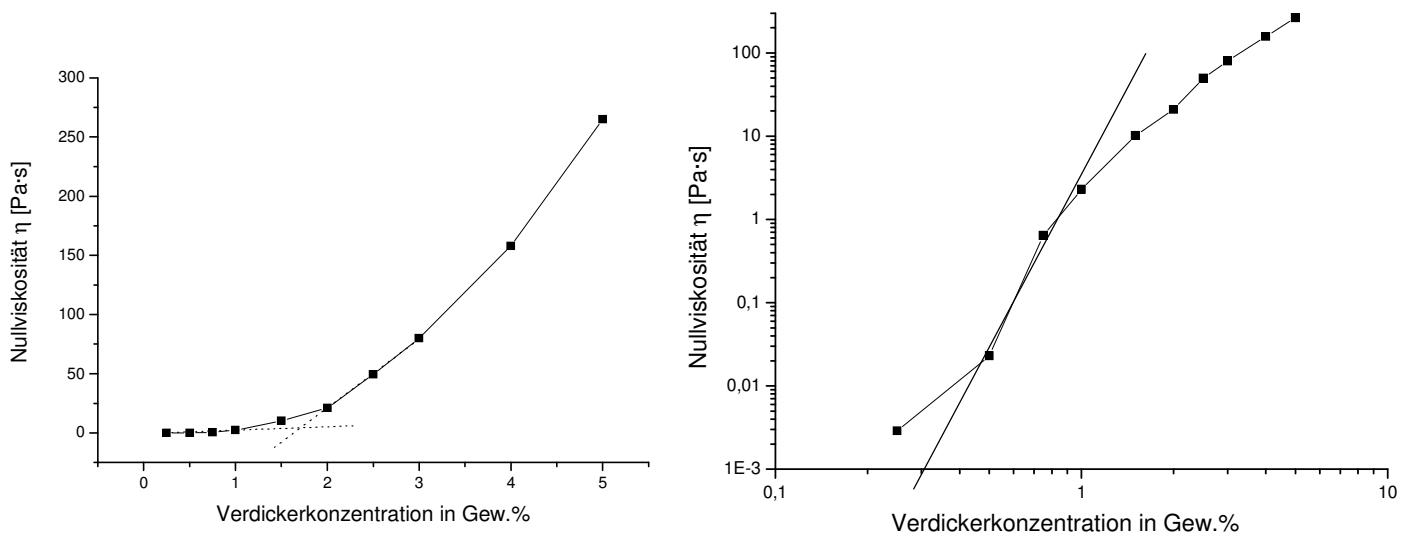


Abb. 4-25: Auftragung der Nullscherviskositäten von **6** mit C18C6-Alkylurethan-Rest gegen die Konzentration;

Im Gegensatz zum Verdicker mit C18-Rest zeigt der Verdicker **6** mit dem C18C6-Alkylurethan-Rest bei etwas geringeren Konzentrationen eine effektive Verdickerwirkung, nämlich schon bei einer Konzentration von 1,75% mit etwa 10 Pa·s (0,3 Gewichtsprozent in der doppel-logarithmischen Auftragung, Extrapolation des Wendepunktes), wofür bei Verwendung von Verdicker **3** eine Konzentration von über 4% nötig wäre. Die CMC von Verdicker **6** beträgt $2,2 \cdot 10^{-7}$ mol/l ($5 \cdot 10^{-4}$ Gew.-%) und ist geringer als die CMC von **3** mit $7 \cdot 10^{-7}$ mol/l ($1,4 \cdot 10^{-3}$ Gew.-%).

Ferner kann eine Konzentrationsabhängigkeit für den Übergang vom newtonschen Plateau zum strukturviskosen Bereich festgestellt werden. Je geringer die Konzentration wird, desto länger kann ein System geschert werden, bis bei höheren Schergeschwindigkeiten eine Scherverdünnung auftritt. Dies kann durch die einsetzende Scherverdickung bei geringeren Konzentrationen erklärt werden. Der strukturviskose Bereich beginnt dann, wenn das supramolekulare Netzwerk wie in Abb. 4-23 rechts zerstört und fragmentiert wird. Bei geringeren Konzentrationen kann dieses Netzwerk durch Umverbrückungen auch bei höheren Scherraten länger aufrecht erhalten werden.

Außerdem kann dies in der oszillatorischen Rheologie mit der Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit λ erklärt werden.

Der Schnittpunkt von G' und G'' (Gelpunkt) in der oszillatorischen Rheologie verschiebt sich bei geringen Konzentrationen zu höheren Frequenzen, λ wird kleiner, dies bedeutet eine höhere Austauschrate (siehe Kapitel 4.3.10).

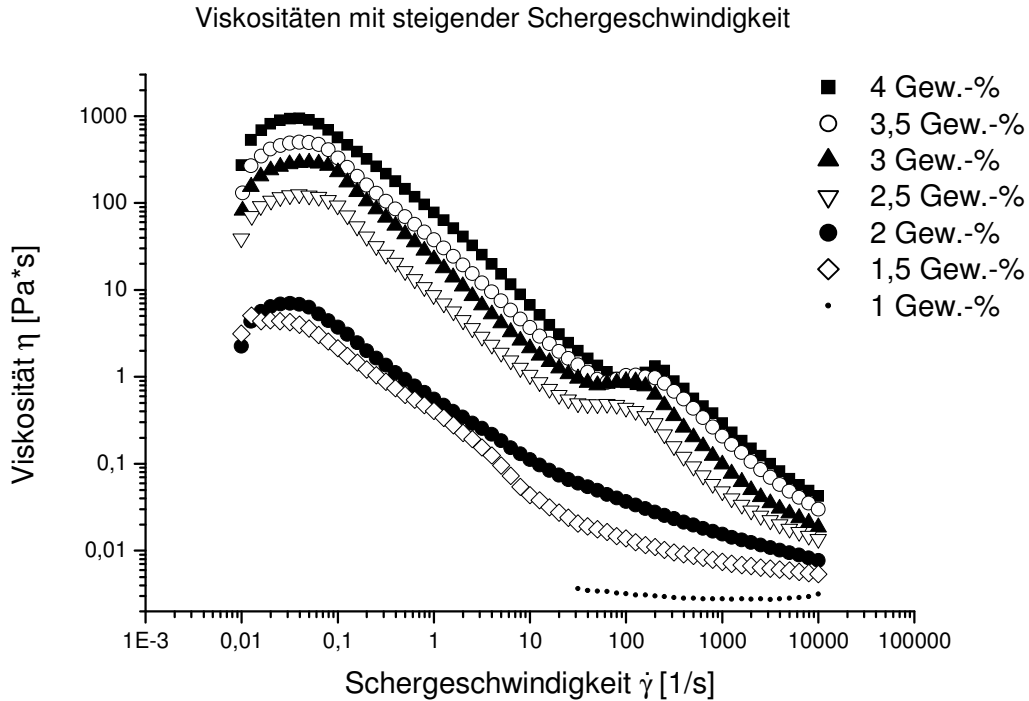


Abb. 4-26: Konzentrationsabhängige Rheologieuntersuchung des Verdickers 23 ohne hydrophobe Endgruppen in einem Wasser-Propylenglykol-Gemisch (86:9);

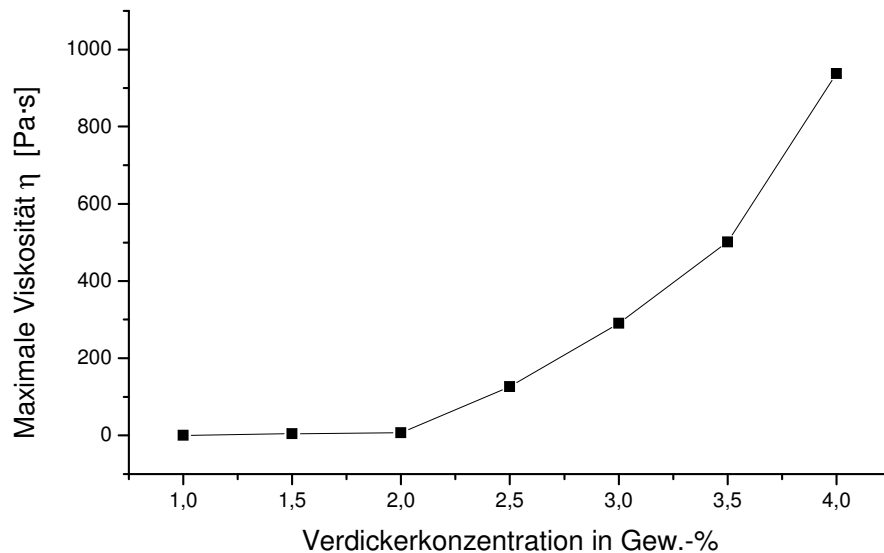


Abb. 4-27: Auftragung des Viskositätsmaximums bei ca. 0,05 Pa·s (vgl. Abb. 4-17) von Verbindung 23 gegenüber der Konzentration;

Ein völlig anderes Verhalten als die PEO-vorverlängerten PU-Verdicker mit hydrophober Endgruppe zeigen die segmentierten Polyurethane ohne eine echte hydrophobe Endgruppe, die nach Abb. 3-6 hergestellt wurden und sich stufenweise durch einen erhöhten Gewichtsanteil an Kettenverlängerer auszeichnen, wodurch die hydrophobe Segmentlänge (y in Abb. 3-5) erhöht wird. Verbindung **23** z. B. wurde mit im ersten Schritt mit 4 Teilen PEO6000 zusammen mit einem Teil Dodecandiol und 10 Teilen HDI umgesetzt, bevor nochmals 4 Teile Dodecandiol zugegeben wurde, der nun als Kettenverlängerer wirkt. Damit ergibt sich insgesamt ein Molverhältnis PEO6000:Dodecandiol:HDI von 4:5:10.

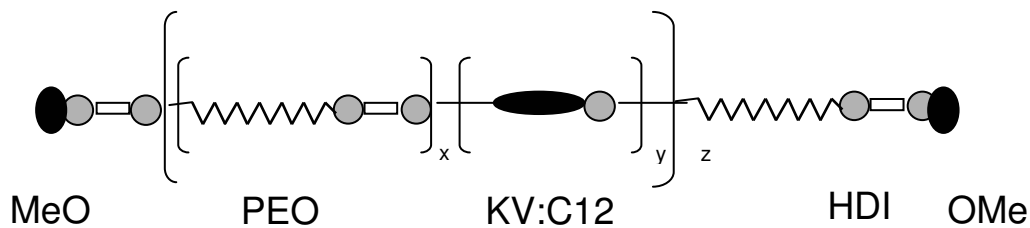


Abb. 4-28: Schematische Struktur eines segmentierten PU-Verdickers ohne hydrophober Endgruppe;

Aufgrund der segmentierten Struktur ergibt sich ein Rheologieprofil, das von den 3-Block-PU-Verdickern abweicht. Am Beispiel von Verdicker **23** wurden Rheologiekurven in Abhängigkeit der Konzentration aufgenommen (Abb. 4-26, Abb. 4-27).

Man sieht, dass zunächst bei geringer Schergeschwindigkeit die Viskosität zunimmt, bis bei ca. 0,05 1/s ein Maximum erreicht wird. Danach sinkt sie mit zunehmender Schergeschwindigkeit linear. Danach ist ein Abflachen der Viskositätskurve zu beobachten. Im high-shear Bereich über 1000 1/s nimmt die Steigung der Viskositätskurve wieder zu.

Bis 1,0 Gewichtsprozent beträgt die Viskosität etwa der einer PEO-Lösung (vgl. Abb. 4-26 unterste Kurve). Bei 1,5 bis 2,0 Gewichtsprozent steigt die maximale Viskosität sprunghaft an, ein weiterer Sprung in der Viskosität ist zwischen 2,0 und 2,5 Gewichtsprozent zu beobachten (eine Auswertung über eine doppel-logarithmische Auftragung der Viskosität über η_{\max} ist nicht möglich).

Da bei den vorliegenden segmentierten Polyurethanen keine hydrophoben Endgruppen verbrücken können, kann die Viskosität steigernde Wirkung nur auf Assoziation der hydrophoben Mittelsegmente zurückgeführt werden. Nach einem Modell von Daoud und Cotton [48] kann ein solches assoziierendes Polymer als Sternpolymer mit einem Mizellkern (aus den hydrophoben PU-Segmenten gebildet) aufgefasst werden:

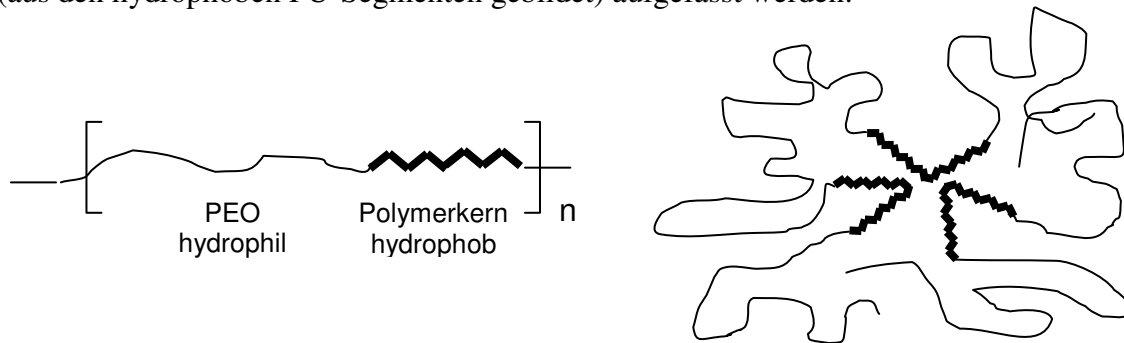


Abb. 4-29: Modellvorstellung eine Mizelle durch Aggregation des hydrophilen Mittelblock (vgl. Abb. 2-2);

Die Dichte der Poly(ethylenoxid)-Kette ist eine radiale Funktion des Kernabstands, die umgekehrt proportional zum Radius abnimmt. Die durchschnittliche Polymerkonzentration innerhalb einer solchen Mizelle beträgt Φ^* . Erst wenn das gesamte Flüssigkeitsvolumen mit derartigen Mizellkugeln ausgefüllt ist, beginnen sich deren Oberflächen zu berühren und die Poly(ethylenoxid)-Ketten sich zu verhaken und zu verschlaufen. Bei weiterer Konzentrationserhöhung Φ über Φ^* hinaus liegt über dem gesamten betrachteten Volumen ein „komprimiertes mizellares“ Gel vor und es findet ein kontinuierlicher, stetiger Anstieg der Viskosität statt [49]. Erst ab diesem Status kann eine respektable Viskosität gemessen werden. Diese Modellvorstellung kann auch auf die reinen 3-Block-PU-Verdicker angewendet werden, d. h. dass die Polymerkonzentration um den Mizellkern höher ist als im Außenbereich einer Blumenmizelle. Auch im Modell von Yekta et al. [39] und Tam et al [9] (vgl. Abb. 4-23) müssen die Mizellen in einem Flüssigkeitsvolumen eine bestimmte Anzahl bzw. Konzentration erreichen, damit sie wechselwirken können. Im Modell von [39] werden die Mizellen über Poly(ethylenoxid)-Brücken miteinander verbunden, im Modell von [9] werden Mizellketten gebildet. In beiden Modellen findet jedoch keine Erfüllung des gesamten Flüssigkeitsvolumens mit Blumenmizellen statt. Verdicker **3** zeigt mit einer Konzentration von 1 Gew.-% eine Nullscherviskosität von 0,04 Pa·s, Verdicker **6** zeigt bei einer Konzentration von 1 Gew.-% eine Nullscherviskosität von 2 Pa·s. In geringeren Konzentrationen zeigen diese Verdicker Viskositäten, die über die Viskosität von

Poly(ethylenglykol) in gleicher Konzentration hinausgehen. Dies spricht dafür, dass nicht das gesamte Flüssigkeitsvolumen mit Mizellen ausgefüllt ist.

Verdicker **23** hingegen zeigt in 1%-iger Konzentration eine Viskosität bei hohen Scherraten von 0,002 Pa·s und entspricht damit etwa der Viskosität einer 1%-igen PEO14000-Lösung. Erst ab einer Konzentration von 1,5 Gewichtsprozent findet ein großer Sprung in der Höhe der maximalen Viskosität statt (siehe Abb. 4-26). Eine merkliche Zunahme der Viskosität bei geringeren Konzentrationen bei 0,5 bzw. 0,75 Gew.-% war nicht zu beobachten, wie dies bei den 3-Block-PU-Verdickern der Fall ist.

Daher wird für Verdicker **23** die Modellvorstellung nach Semenov et al. [49] vermutet. Die Mizellen müssen das gesamte Flüssigkeitsvolumen ausfüllen und sich berühren, bis sich bei höherer Konzentration ein komprimiertes Gel bildet. Dies mag erklären, warum für Verdicker **23** eine recht hohe Konzentration von 1,5 Gew.-%, die der Konzentration Φ^* entspricht, nötig ist, um einen nennenswerten Verdickereffekt zu erzielen.

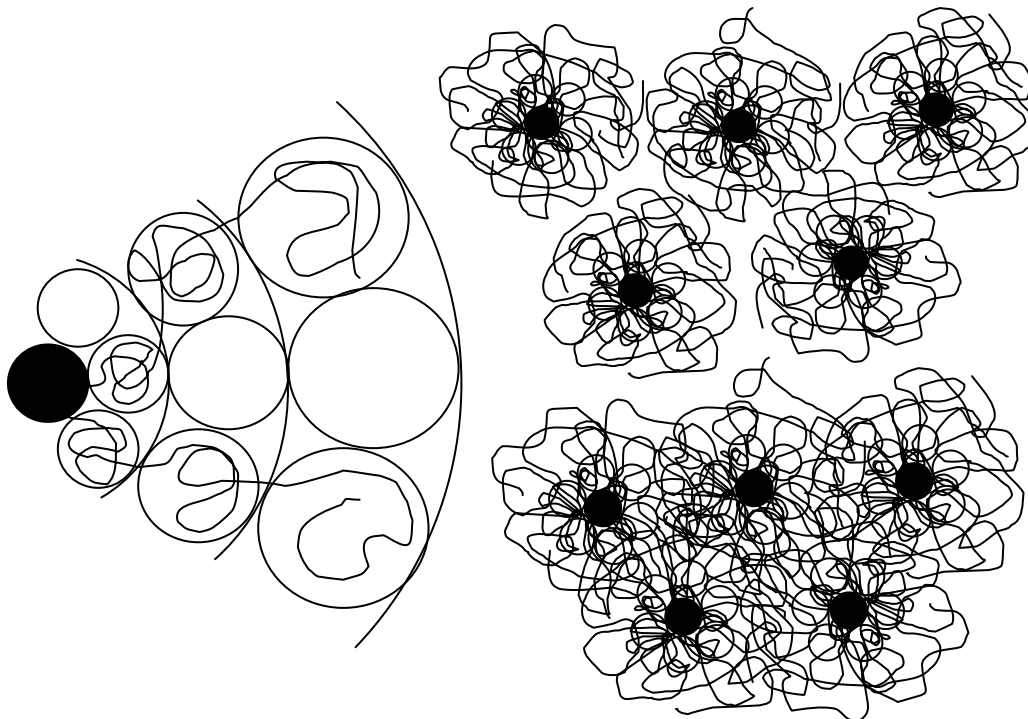


Abb.: 4-30: Modell eines assoziierenden Polymers nach Daoud u. Cotton mit hoher Konzentration um den Kern und geringer Konzentration außerhalb (links[48]); Modell der Überlappungskonzentration und eines „komprimierten Gels“ nach Semenov (rechts [49]);

4.3.10 Schwingungsrheometrie

Bisher wurden die Verdicker in der Rotationsrheometrie besprochen. Dadurch war eine Aussage über Viskositäten gegenüber der Schergeschwindigkeit möglich.

In der Schwingungsrheometrie können über Oszillationsversuche Aussagen über das viskoelastische Verhalten einer Probe getroffen werden. Es ist möglich, das Speichermodul G' und das Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der Frequenz zu bestimmen. Dadurch können Rückschlüsse über die molekulare Struktur eines Verdickersystems - auch in Abhängigkeit von der Konzentration und der hydrophoben Endgruppe gezogen - werden. Der Quotient aus G'' und G' , der Verlustfaktor $\tan \delta$, liefert eine Aussage über das Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit. Ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ groß, weil $G'' \gg G'$, so nähert sich die Probe einer newtonschen Flüssigkeit (idealer Dämpfer), bei großem Speichermodul G' verhält sich die viskoelastische Probe wie eine ideale Feder.

Durch oszillatorische Rheologie kann die Anzahl der aktiven Ketten in einem Verdickernetzwerk bestimmt werden. Schmidtchen [12] ist auf diesen theoretischen Hintergrund mit mathematischer Herleitung ausführlich eingegangen.

Das Messprinzip der Schwingungsrheometrie beruht auf dem Anlegen einer oszillatorischen Scherung mit einer kleinen Amplitude $\hat{\gamma}$ und der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ auf einen Probenkörper [47, 50], z. B. einer viskoelastischen Flüssigkeit in einem Kegel-Platte-System. Für ein ideal elastischen Festkörper nach Hook gilt für die Scherung γ :

$$\gamma = \hat{\gamma} \sin \omega t \quad (\text{Gleichung 4-4})$$

Die Ableitung nach der Zeit t liefert:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \omega \hat{\gamma} \cos \omega t = \hat{\gamma} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{Gleichung 4-5})$$

Es tritt eine Schubspannung τ auf, die in Phase mit der Scherung oszilliert.

$$\tau = G_H \cdot \gamma = G_H \cdot \hat{\gamma} \sin \omega t = \hat{\tau} \sin \omega t \quad (\text{Gleichung 4-6})$$

Für die Ableitung von τ nach der Zeit t gilt:

$$\dot{\tau} = G_H \dot{\gamma} \quad G_H = \text{Schubmodul} \quad (\text{Gleichung 4-7})$$

Umgeformt nach der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ergibt sich:

$$\dot{\gamma}_{\text{Hook}} = \frac{\dot{\tau}}{G_H} \quad (\text{Gleichung 4-8})$$

In der komplexen Schreibweise lässt sich die Schubspannung τ als Funktion des komplexen Schubmoduls G^* ausdrücken:

$$\tau = \gamma \cdot G^* = \hat{\gamma} \cdot G^* \cdot e^{i\omega t} \quad (\text{Gleichung 4-9})$$

Ebenso gilt für die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ in der komplexen Schreibweise:

$$\dot{\gamma} = i\omega \hat{\gamma} e^{i\omega t} \quad (\text{Gleichung 4-10})$$

Bei einem Maxwell-Fluid ist im Modell das Dämpferelement (newtonscher Beitrag) und das Federelement (Hook) in Reihe geschaltet, die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ setzt sich additiv aus den einzelnen Schergeschwindigkeiten zusammen.

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{Hook}} + \dot{\gamma}_{\text{Newton}} \quad (\text{Gleichung 4-11})$$

Zusammen mit Gleichung 4-9, 4-10 und 4-11 ergibt sich:

$$\dot{\gamma} = i\omega \hat{\gamma} e^{i\omega t} = \frac{\dot{\tau}}{G_H} + \frac{\tau}{\eta_{\text{Newton}}} = \frac{\hat{\gamma} G^* e^{i\omega t} (i\omega t)}{G_H} + \frac{\hat{\gamma} G^* e^{i\omega t}}{\eta_{\text{Newton}}} \quad (\text{Gleichung 4-12})$$

Durch Kürzen mit $\hat{\gamma} e^{i\omega t}$ erhält man:

$$i\omega = \frac{G^* i\omega}{G_H} + \frac{G^*}{\eta_{\text{Newton}}} \quad (\text{Gleichung 4-13})$$

Durch Auflösen nach G^* und Einführung einer Relaxationszeit $\lambda = \eta_{\text{Newton}}/G_H$ kommt man zu der Form:

$$G^* = \frac{i\omega}{1/\eta_{\text{Newton}} + i\omega/G_H} = G_H \frac{i\omega\lambda}{1 + i\omega\lambda} \quad (\text{Gleichung 4-14})$$

Das komplexe Modul G^* , ausgedrückt in Real- und Imaginärteilen (Speichermodul G' und Verlustmodul G''), ergibt nach Erweitern mit $(1-i\omega\lambda)$:

$$G^* = G' + iG'' = G_H \frac{\omega^2\lambda^2 + i\omega\lambda}{1 + \omega^2\lambda^2} \quad (\text{Gleichung 4-15})$$

Eine Separation nach dem Speichermodul G' und dem Verlustmodul G'' liefert:

$$G' = G_H \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (\text{Gleichung 4-16})$$

$$G'' = G_H \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (\text{Gleichung 4-17})$$

Der komplexen Viskosität η^* entspricht:

$$\eta^* = \eta' + i \eta'' \quad (\text{Gleichung 4-18})$$

Der Betrag der komplexen Viskosität ist:

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad (\text{Gleichung 4-19})$$

die sich über $\eta' = \frac{G'}{\omega}$ und $\eta'' = \frac{G''}{\omega}$ berechnen läßt.

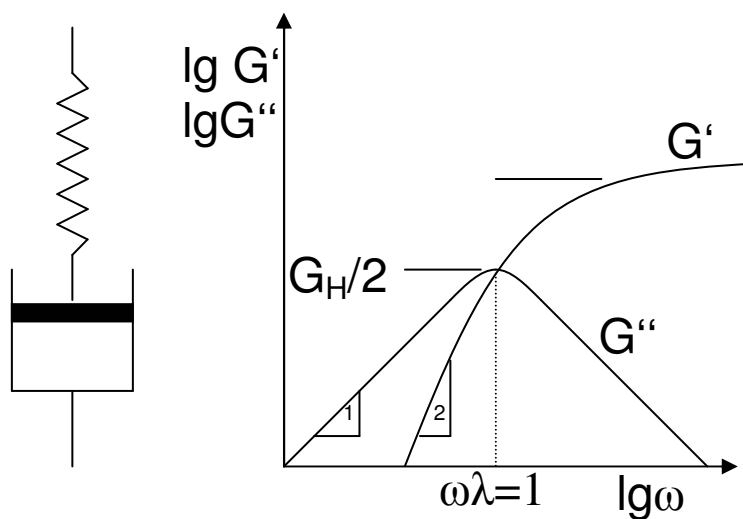


Abb. 4-31: Maxwell-Modell für eine viskoelastische Flüssigkeit mit Feder und Dämpfer in Reihenschaltung (links) und graphischer Verlauf von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' (nach [47]);

Im Maxwell-Modell sind die Moduli frequenzabhängig, bei geringen Kreisfrequenzen beträgt die Steigung des Speichermoduls G' gleich 1 und die des Verlustmoduls G'' gleich 2. Bei konstanter Amplitude und steigenden Frequenzen (Frequenzsweep) durchläuft

danach das Verlustmodul G'' ein Maximum, um wieder mit der Steigung von -1 abzusinken, das Speichermodul G' nähert sich einem Plateau-Wert G_H .

Bei Auftragung von G' gegen G'' in einem Cole-Cole-Plot ergibt sich ein Halbkreis.

Die Netzpunktdichte n beträgt nach einer Anleihe aus der Kautschukelastizität für G' gegen G_H :

$$G' \rightarrow G_H = nRT \quad (\text{Gleichung 4-20})$$

Es wurde ein Frequenzsweep von 0,1 bis 100 Hz bei einer Amplitude von 2 mrad gefahren. Die Verdicker wurden als 5%-ige Lösung in einem Wasser Propylenglykol-Gemisch (86:9) vermessen.

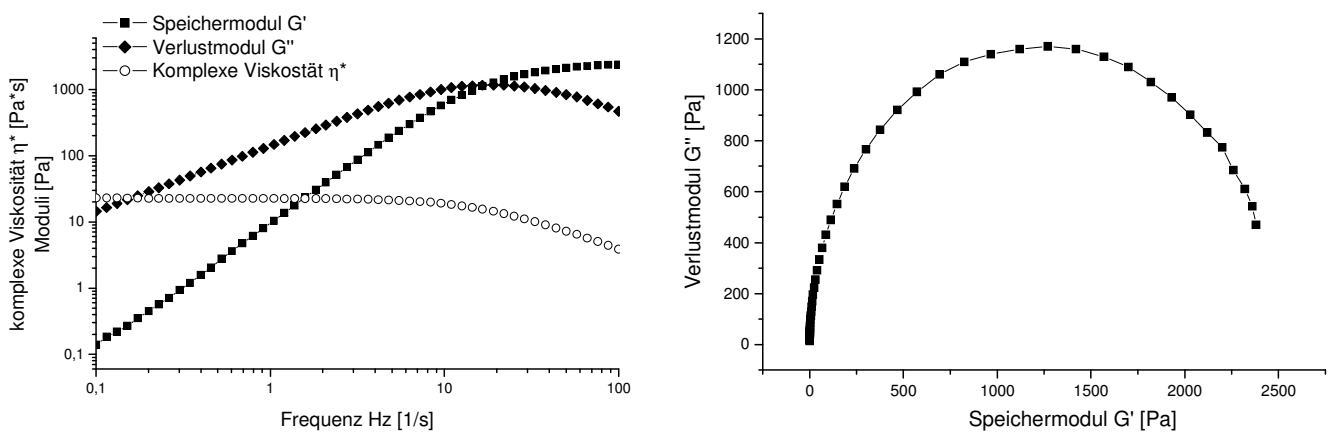


Abb. 4-32: Verdicker C18(PEO6000:HDI=3:2)C18 3 als 5%-ige Lösung im Frequenzsweep (links), rechts der zugehörige Cole-Cole-plot;

Wie in Abbildung 4-32 im Modell für ein Maxwell-Fluid zu sehen ist, zeigt der Verdicker C18(PEO6000:HDI=3:2)C18 3 bei steigender Frequenz für den Speichermodul G' und den Verlustmodul G'' einen linearen Anstieg, die Steigungen betragen 0,98 bzw. 1,87; G'' geht in ein Plateau über und G' fällt ansatzweise wieder linear ab. Der Schnittpunkt von G' mit G'' beträgt ca. 17 Hz bei 1170 Pa;

Damit errechnet sich eine Relaxationszeit λ für den C18-Rest von 0,06s in 5%iger Lösung.

Aus dem Cole-Cole-Plot (Abb. 4-32 rechts) ergibt sich ein Betrag für $G_H/2=1170$;

Gemäß Gleichung 4-20 berechnet sich eine Netzpunktdichte n von $0,949 \text{ mol/m}^3$.

Die Zahl der Netzpunkte, bezogen auf das Volumen von 0,7 ml zwischen Kegel und Platte beträgt: $0,949 \cdot 10^{-6} \cdot 0,7 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 4 \cdot 10^{17}$ Netzpunkte;

Die Anzahl der Verdickermoleküle ($M_n=11893$, $\rho=1,0$ g/ml) beträgt: $1,77 \cdot 10^{18}$;

Damit bildet etwa jedes vierte bis jedes fünfte Verdickermolekül entweder durch Verhakung oder Verschlaufung, bzw. durch Verbrückung zwischen den Mizellen einen Netzpunkt – wobei zu berücksichtigen ist, dass die Mizellen selbst Netzpunkte darstellen. Die komplexe Viskosität η^* beträgt für Verdicker **3** bei geringen Frequenzen 23,75 Pa·s, in der Rotationsrheometrie wurde für Verdicker **3** eine Viskosität bei geringeren Scherraten von 14 Pa·s gemessen.

Schmidtchen [12] erhält für den Verdicker C18-PEO14000-C18 einen Schnittpunkt von G' und G'' in 5%iger Lösung bei einer Kreisfrequenz ω von knapp über 100Hz (also beträgt die Frequenz f ca. 16 Hz) und ein Betrag für $G_H/2$ wurde bei 1400 erhalten.

Es wird eine relative Netzwerkdicke v_0/c definiert, die für den Verdicker C18-PEO14000-C18 ca. 0,32 beträgt. Diese gibt das Verhältnis der netzwerkaktiven Ketten v_0 zur Gesamtzahl der Verdickermoleküle c an. Dies bedeutet, dass sogar jedes dritte Verdickermolekül zur Netzbildung durch Verhakung und/oder Verschlaufung zur Netzbildung beiträgt.

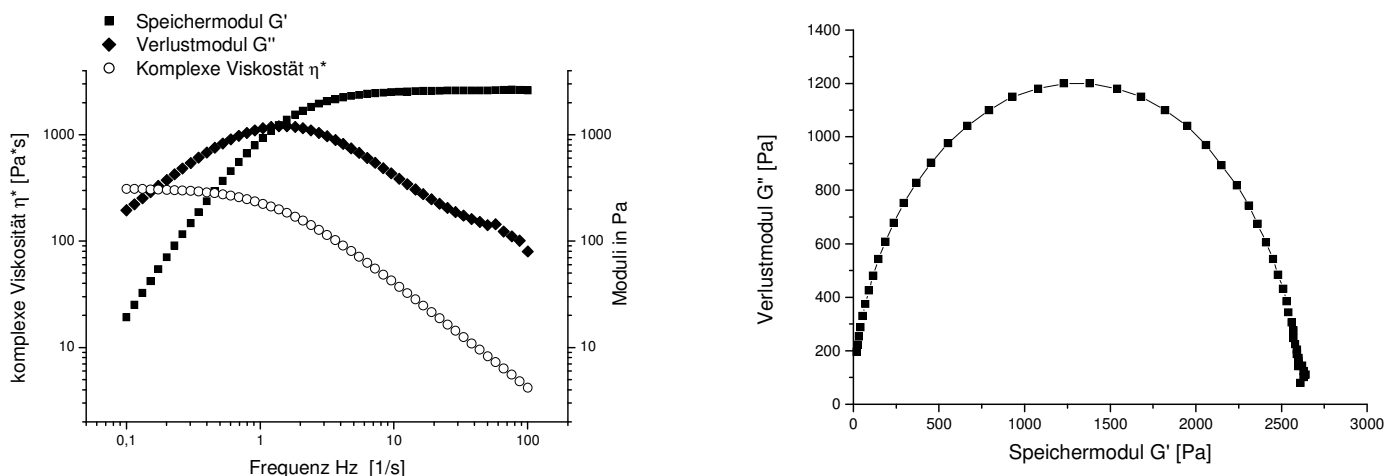


Abb. 4-33: Verdicker C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18 **6** als 5%-ige Lösung im Frequenzsweep (links), rechts der zugehörige Cole-Cole-plot;

Aus der Abbildung 4-33 lässt sich eine Relaxationszeit λ von 0,76s berechnen (Schnittpunkt bei 1,31 Hz), $G_H/2$ beträgt 1230 Pa. Die Zahl der Netzpunkte beträgt damit: $4,21 \cdot 10^{17}$, die Zahl der Verdickermoleküle etwa $8,78 \cdot 10^{17}$ (MG 24000 zugrundegelegt); damit bildet etwa jedes 2 Verdickermolekül einen Netzpunkt.

Da Verdickermizellen zu den Netzpunkten hinzuzählen und Verdicker **6** mit einer CMC von $2,2 \cdot 10^{-7}$ mol/l eine geringere CMC aufweist als Verdicker **3** von $7 \cdot 10^{-7}$ mol/l trägt die geringere CMC von Verdicker **6** schon bei niedriger Konzentration zu einer höheren Netzwerkdichte bei.

Außerdem ist die Relaxationszeit λ von Verdicker **6** mit 0,76s höher als diejenige von Verdicker **3** mit 0,06s. Ab einer Frequenz von 16,45 Hz für Verdicker **3** bzw. 1,31 Hz für Verdicker **6** ist der Verlustmodul G'' geringer als der Speichermodul G' , d. h. bei dieser Frequenz beginnt die Zerstörung des instationären („transienten“) Netzwerkes. Die geringe Frequenz für **6** zur Zerstörung dieses Netzwerkes im Oszillationsversuch findet seine Entsprechung vom Übergang der konstanten Viskositäten in den strukturviskosen Bereich bei einer geringeren Schergeschwindigkeit im Rotationsversuch in Abb. 4-12;

Im weiteren werden die Ergebnisse der Versuche der Schwingungsrheometrie tabellarisch zusammengefasst:

Tabelle 4-6: Relaxationszeiten und Netzpunktdichten in 5%iger, wässriger Lösung;

Verbindung	f bei G'=G'' in Hz	λ in s	$G_H/2$ [Pa]	Netzpunkt- dichte n [mol/m ³]
C18(HDI:PEO6000=2:3)C18 1	17	0,06	1194	0,97
C18(HDI:PEO6000=3:4)C18 2	17	0,06	904	0,73
C18(HDI:PEO6000=4:5)C18 3	17	0,06	616	0,5
C18(HDI:PEO4000=5:6)C18 8	17	0,06	552	0,45
C18C6(HDI:PEO6000=2:1)C6C18 11	2,4	0,42	1490	1,21
C18C6(HDI:PEO6000=3:2)C6C18 12	1,8	0,55	1270	1,03
C18C6(HDI:PEO6000=4:3)C6C18 13	1,6	0,63	785	0,64
C18C6(HDI:PEO6000=5:4)C6C18 6	1,3	0,76	1230	1,0
C18C6(HDI:PEO4000=7:6)C6C18 7	1,4	0,72	701	0,57
C18(DDI:PEO6000=2:3)C18 25	25	0,04	747	0,6
C18(DDI:PEO6000=3:4)C18 26	25	0,04	863	0,7
C18(DDI:PEO6000=4:5)C18 27	25	0,04	412	0,33

Die Verbindungen mit C18-Rest und HDI-Zwischensegmenten zeigen unabhängig von der Stöchiometrie einen Schnittpunkt von G' und G'' bei einer Frequenz von ca. 17 Hz. Bei Verwendung von DDI beträgt er 25 Hz. Die Verbindungen mit C18C6-Rest zeigen einen von der von der Stöchiometrie abhängigen Schnittpunkt zwischen G' und G'' – je höher der Vorverlängerungsgrad, desto geringer die Frequenz (desto höher die Relaxationszeit).

Die Länge des hydrophilen Mittelsegments (Vergleich zwischen HDI und DDI) spielt also insofern einer Rolle, dass in wässriger Lösung bei gleicher Konzentration bei Ausübung einer oszillatorischen Scherung bei den Verdickern mit HDI der Gelpunkt – Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul – bei einer geringern Frequenz erreicht wird; das Netzwerk ist insofern nicht so stabil wie eines mit DDI-Zwischensegmenten. Der Unterschied beträgt zwar etwa 50 %, doch ist diese Differenz in der Rotations-Rheologie bei steigender Scherrate ab etwa 100 1/s wenig augenscheinlich. Die mit DDI vorverlängerten PU-Verdicker haben

demnach ein geringfügig erweitertes newtonsches Plateau. Bei Verdickern mit C18C6-Rest wird der Gelpunkt schon viel früher, zwischen 1,3 und 2,4 Hz erreicht.

Im sog .Frequenz-Sweep wird ausgehend von niedrigen Frequenzen bei konstanter Amplitude zu hohen Frequenzen die Probe geschert. Bei niedrigen Frequenzen liegt der Speichermodul G' niedriger als der Verlustmodul G'' , d. h. die elastische Komponente der viskoelastischen Probe Polyurethanverdicker überwiegt nach dem Maxwell-Modell in Abb. 4-31.

Mit zunehmender Frequenz steigt sowohl der Speichermodul als auch der Verlustmodul an. Der Verlustmodul G'' erreicht ein Maximum und fällt danach mit der Steigung -1 wieder ab, der Speichermodul G' hingegen erhöht sich doppelt so schnell und geht in ein Plateau über (vgl. Abb. 4-31, 4-32, 4-33).

Dies ist charakteristisch für eine viskoelastische Flüssigkeit, die dem Maxwell-Modell gehorcht, in dem Feder und Dämpfer in Reihe geschaltet sind.

Wenn man sich das Maxwell-Modell einmal vorstellt und bei hoher Frequenz eine Kraft auf den Dämpfer und die Feder ausübt, so wird die Feder sehr oft geschwungen, während der Kolben im Dämpfer aufgrund seiner Trägheit der Bewegung nicht mehr folgen kann, d. h. der Einfluss der Feder bzw. des Speichermoduls G' überwiegt, während die Viskosität der Dämpferflüssigkeit eine untergeordnete Rolle spielt. Umgekehrt ist dies bei geringen Frequenzen, hier macht sich der Einfluss der Viskosität bemerkbar. Dies bedeutet, dass in einem Frequenzsweep von geringen zu hohen Frequenzen der Einfluss der Viskosität geringer wird.

In den Oszillationsversuchen wurde beobachtet, dass die hochviskosen PU-Verdicker mit C18C6-Rest schon bei geringere Frequenz den Schnittpunkt von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' erreichen, dies bedeutet, der Einfluss der Viskosität des Dämpfers ist schon bei geringeren Frequenzen nicht mehr gegeben und der elastische Anteil, nämlich das Speichermodul G' überwiegt.

In den Rotationsversuchen wurde beobachtet, dass die hochviskosen PU-Verdicker mit C18C6-Rest bei geringer Schergeschwindigkeit vom newtonschen Bereich in die

Strukturviskosität übergehen im Vergleich zu den PU-Verdickern mit C18-Rest (vgl. Abb. 4-12).

Geringe Frequenzen im Oszillationsversuch (Verlust des Einfluss der Viskosität bzw. des Dämpfers) korrelieren mit geringen Scherraten im Rotationsversuch (Übergang newtonsche Flüssigkeit zu Strukturviskosität).

Laut Pham et al [51] beträgt die Nullscherviskosität

$$\eta_0 = \lambda G'_{\infty, H} \quad (\text{Gleichung 4-21})$$

wobei $G'_{\infty, H}$ das Speichermodul bei unendlicher Frequenz darstellt, λ die Relaxationszeit, die laut Abbildung 4-31 den Kehrwert der Frequenz darstellt, bei der sich G' und G'' schneidet. Laut Tabelle 4-6 werden für Verdicker mit C18C6-Alkylurethanrest etwa 10-fach höhere Relaxationszeiten ermittelt, als für Verdicker mit C18-Rest. Diese Relaxationszeit kann als Austauschrate einer hydrophoben Endgruppe aus dem Mizellkern angesehen werden.



Abb. 4-34: Das Ablösen einer hydrophoben Endgruppe aus dem Mizellkern führt zur Trennung zweier Mizellen, mit der Möglichkeit anschließender neuerlicher Verknüpfung;

Erfolgt dieses Ablösen und Wiederverknüpfen langsam, werden miteinander verbundene Mizellen weniger häufig getrennt. D.h. wird ein System nicht oder nur sehr schwach geschert, hat dies eine höhere Viskosität zur Folge, da, um beim Modell des transienten Netzwerks zu bleiben, dieses Netzwerk insgesamt weniger Ablösungen wie in Abb. 4-34 (Mitte) aufweist und damit die Viskosität höher ist. Das Netzwerk ist weniger oft unterbrochen.

Allerdings genügen bei langsamen Austauschgeschwindigkeiten bereits geringere Schergeschwindigkeiten, um in verschiedenen Strömungsschichten befindliche Mizellen voneinander zu trennen und dadurch einen Bruch im Netzwerk zu erzeugen, was den früheren Übergang zum strukturviskosen Bereich in Abb. 4-12 erklärt.

Mittels konzentrationsabhängigen, oszillatorischen Rheologie-Messungen kann auf eine Perkolationskonzentration – das ist die Konzentration, ab der eine durchgängige Struktur von der Platte bis zum Kegel vorliegt – und damit auf ein supramolekulares Netzwerk geschlossen werden.

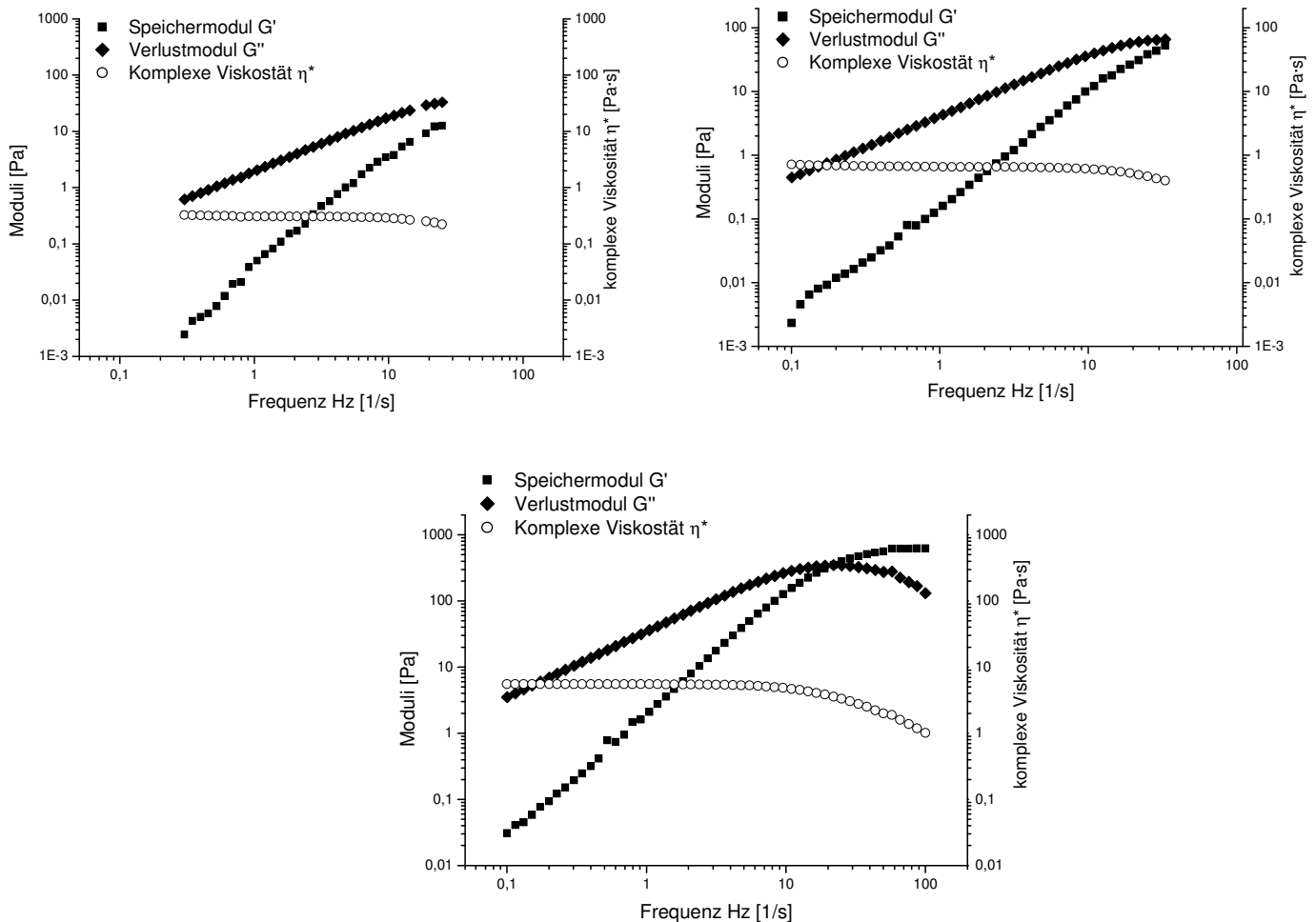


Abb. 4-35: Verdicker C18(PEO6000:HDI=4:3)C18 3 als 2,5%-ige (oben links), 3,0%-ige (oben rechts), bzw. 4%-ige Lösung in Wasser-Propylenglykol (86:9) in einem Frequenzsweep von 0,1-100Hz;

In Abbildung 4-35 zeigt die 4,0%-ige Lösung des Verdickers 3 bei 22 Hz einen Schnittpunkt des Speichermoduls G' mit dem Verlustmodul G'' , dem Gelpunkt. Bis dahin kann das Netzwerk der Probe zerstörungsfrei gesichert werden, während die komplexe Viskosität η^* vom newtonschen Bereich in den strukturviskosen Bereich übergeht. Im Fall der 3,0 %-igen Lösung wird über den gesamten Frequenzbereich gerade der Gelpunkt erreicht, was auf das Vorhandensein eines geschlossenen Netzwerkes schließen lässt. Bei noch geringer

Konzentration (2,5 %-ige Lösung) gibt es zwischen Speicher- und Verlustmodul keinen Berührungspunkt in dem vom Gerät experimentell zugänglichen Frequenzbereich mehr, d. h. es liegt kein komplettes Netzwerk mehr vor, das bei hoher Frequenz zerstört werden könnte. Es wird daher davon ausgegangen, dass sich ein supramolekulares Netzwerk durch Überschreiten der Perkolkationskonzentration von der Platte bis zum Kegel der Meßvorrichtung ab 3,0 Gewichtsprozent ausbildet. Dies erklärt auch den starken Anstieg der Nullscherviskositäten über 3 Gewichtsprozent Verdickerkonzentration in der Rotationsrheometrie für Verdicker **3** mit C18-Rest. Durch Erhöhen der Konzentration des Verdickers über 4 Gew.-% hinaus, verschiebt sich der Gelpunkt zu niedrigeren Frequenzen und höheren Moduli.

In Abb. 4-22 links konnte in der linearen Auftragung der Nullscherviskosität gegenüber der Konzentration durch Interpolation ein Viskositätsanstieg, bei dem man von nennenswerter Verdickung sprechen kann, ab einer Konzentration von 2,0 Gew.-% festgestellt werden. In dem hier ein Oszillationsversuch bei verschiedenen Konzentrationen gefahren wurde, kann ein Gelpunkt zuverlässig ab einer Konzentration von 3% ermittelt werden.

Tabelle 4-7: Konzentrationsabhängigkeit des Gelpunktes anhand des Verdickers mit C18-Rest C18(PEO6000:HDI=4:3)C18 2;

Konzentration in Gew.-%	Frequenz (Gelpunkt) [Hz]	$G' = G''$ [Pa]	η^* [Pa·s]
3	33,1	65	0,66
4	22,0	346	5,5
5	19,1	419	7,4
6	19,1	490	9,0
7	16,5	740	15,8
8	14,7	969	23,1
9	12,6	1230	31,4

Aus Abb. 4-21 ist zu erkennen, dass der PU-Verdicker **3** mit geringerer Konzentration bis zu höheren Schergeschwindigkeiten geschert werden kann, bis ein Übergang in den strukturviskosen Bereich zu sehen ist. So liegt bei 5%iger Konzentration dieser Übergang bei ca. 150 [1/s], bei einer 1%-igen Verdickerlösung hingegen bei ca. 1500 [1/s]. Aus Tabelle 4-7 kann man entnehmen, dass sich der Gelpunkt mit höherer Konzentration zu geringeren Frequenzen verschiebt; d. h. je höher die Konzentration ist, desto höher ist in der Rotationsrheometrie die Viskosität η und im Oszillationsversuch die komplexe Viskosität η^* , das Speichermodul G' überwiegt dem Verlustmodul G'' im Oszillationsversuch schon bei

niedrigeren Frequenzen und damit die Elastizität. Die Verschiebung des Gelpunktes zu niedrigeren Frequenzen ist ebenso ein Funktion der Viskosität, höhere Viskositäten spiegeln eine höhere Elastizität (Feder im Maxwell-Modell) wider. Daher ist auch die niedrige Frequenz des Gelpunktes (Schnittpunkt G' mit G'') der Verdicker mit C18C6-Rest zu erklären (vgl. Tabelle 4-6, Abb. 4-33). Zum Beispiel ist der Gelpunkt ($G'=G''$) von Verdicker **6** in 5%iger Lösung bei 1,3 Hz und η^* von ca. 300Pa·s, Verdicker **3** weist einen Gelpunkt bei 12,6 Hz und η^* von ca. 31,4 Pa·s auf.

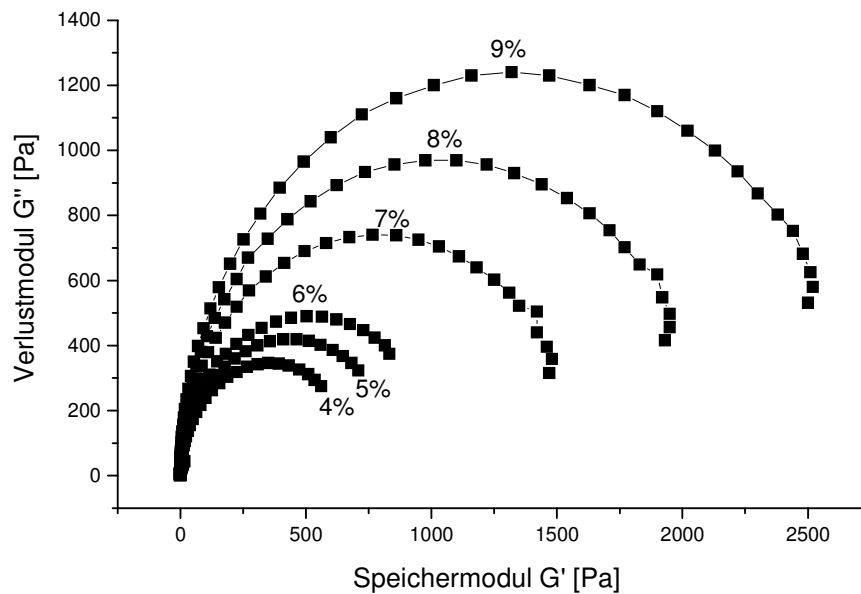


Abb. 4-36: Cole-Cole-Plot der Konzentrationsreihe in wässriger Lösung;

4.3.11 Zusammenfassung: PU-Verdicker in wässriger Lösung

Konzentrationsabhängige Rheologiemessungen wässriger Lösungen von PU-Verdickern legen zunächst einmal eine einfache Modellvorstellung zu Grunde:

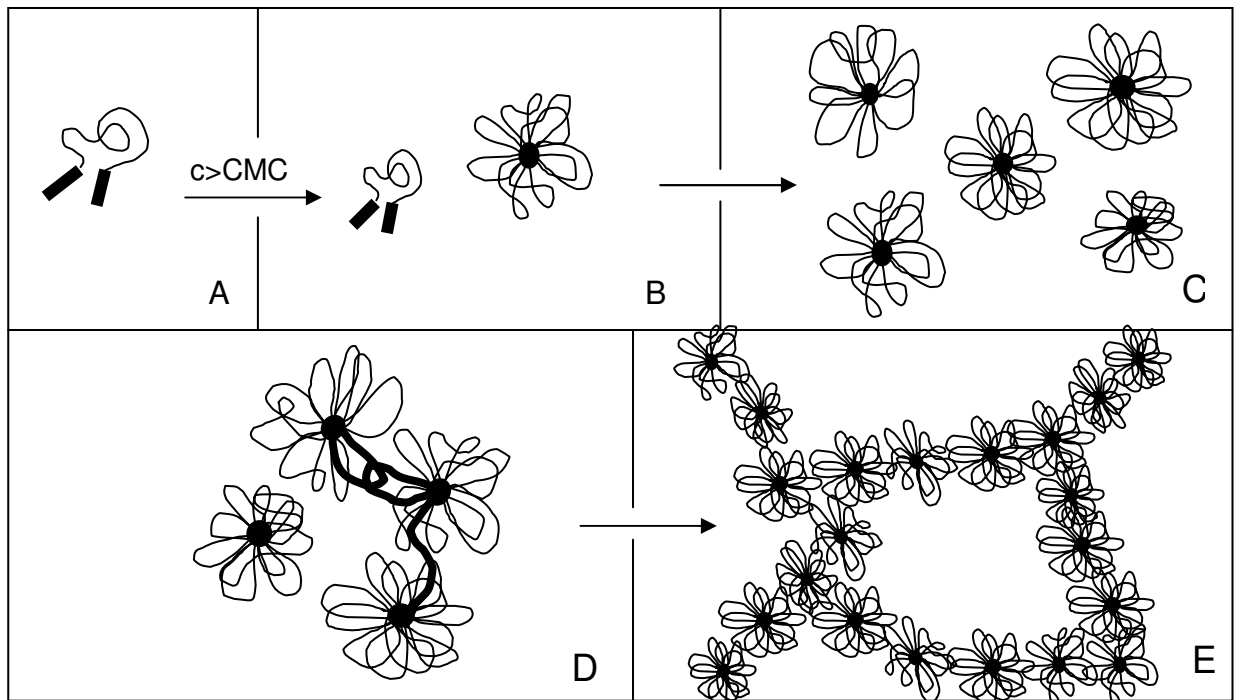


Abb. 4-37: Assoziations - bzw. Aggregationsbereiche von Verdickermolekülen bei steigender Konzentration; A, B, C viskoser Bereich, D Übergang zum viskoelastischen Bereich, E viskoelastischer Bereich nach Überschreiten der Perkulationskonzentration;

Im Bereich A liegen getrennte Verdickermoleküle vor, im Konzentrationsbereich B um die CMC liegen neben einzelnen Verdickermolekülen Mizellen vor. Bei weiterer Erhöhung der Verdickerkonzentration beginnen die getrennt vorliegenden Mizellen (C) sich zu verschlaufen bzw. sich zu verbrücken (D), bis man schließlich ein Netzwerk aus untereinander verschlaufenen und verbrückten Mizellen vorliegen hat (E).

Die Bestimmung der kritischen Mizellenbildungs-Konzentration zeigt, dass schon sehr geringe Konzentrationen $2,2 \cdot 10^{-7}$ mol/l für einen Verdicker mit einem C18C6-Rest bis $7 \cdot 10^{-7}$ mol/l für einen Verdicker mit einem C18-Rest genügen, um in den Konzentrationsbereich B zu gelangen, der um die CMC liegt. Der Einfachheit halber wird angenommen, dass es sich um kugelförmige Mizellen handelt, obwohl bekannt ist, dass Verdickermizellen röhrenförmige Systeme bilden können [52].

PEO-vorverlängerte Verdicker mit C18-Resten zeigen abhängig von ihrem Vorverlängerungsgrad in ihren Nullscherviskositäten nur geringfügige Unterschiede. Bedeutend werden diese erst, wenn man mit Diisocyanatüberschuss arbeitet und durch Endgruppenfunktionalisierung mit Stearylalkohol Verdicker mit einer Alkylurethan-Endgruppe erzeugt. Die Verdicker mit C18-Rest (vorverlängert) zeigen in 5%iger Lösung Nullscherviskositäten um 20 Pa·s, Verdicker mit C18C6-Rest zeigen in 5%iger Lösung Nullscherviskositäten zwischen 180 und 300 Pa·s. Die Synthese über die isocyanat-terminierte Prepolymervariante liefert deutlich effektivere Verdicker, deren Ursache in dem längeren hydrophoben Rest liegt. Abbildung 4-38 zeigt die schematischen Strukturen:

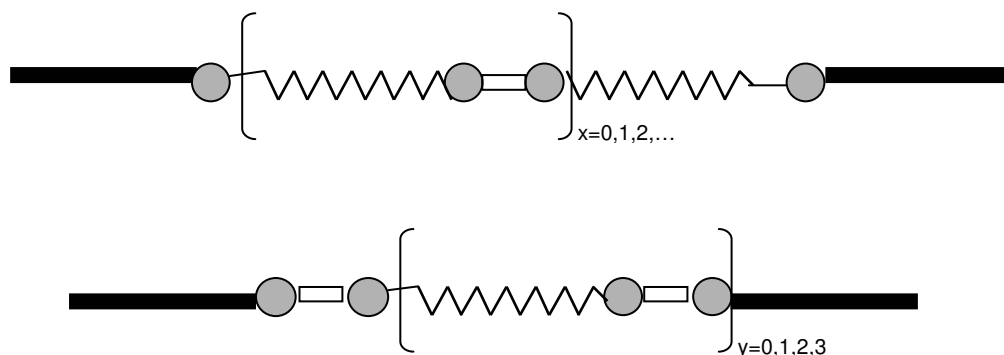


Abb. 4-38: schematische Struktur für einen Verdicker mit C18-Rest (oben) und einem Verdicker mit C18C6-Rest unten (vgl. Abb. 2-1);

Es wurde festgestellt, dass ab einer bestimmten Konzentration c^* die Nullscherviskosität stark zu nimmt. Diese beträgt je nach Interpolationsmethode 2,0 Gew.-% (0,4 Gew.-%) für den Verdicker mit C18-Rest bzw. 1,75 Gew.-% (0,3 Gew.-%) für Verdicker mit C18C6-Rest. Ab dieser Konzentration fangen die Verdickermizellen an, sich zu verhaken und zu verschlaufen (Bereich D). Es ist nicht mehr davon auszugehen, dass getrennte Mizellen vorliegen (Bereich C). Da die Konzentration c^* bei den unterschiedlichen Verdickern ähnliche Werte zeigen, wird davon ausgegangen, dass sich diese Verdicker in der Mizellgröße nicht wesentlich unterscheiden. Bei noch höherer Konzentration liegt ein supramolekulares Netzwerk vor (Bereich E). Je höher die Anzahl der verbrückten Mizellstränge sind, desto höher liegt auch die Viskosität.

Segmentierte Polyurethane mit erhöhtem Gewichtsanteil an echtem Kettenverlängerer und ohne Endgruppe zeigen in wässriger Lösung vergleichsweise hohe Nullscherviskositäten, diese sinken jedoch bei Unterschreiten einer bestimmten Konzentrationsschwelle zwischen 1,5 und 1,0 Gew.-% auf das Niveau einer PEO-Lösung.

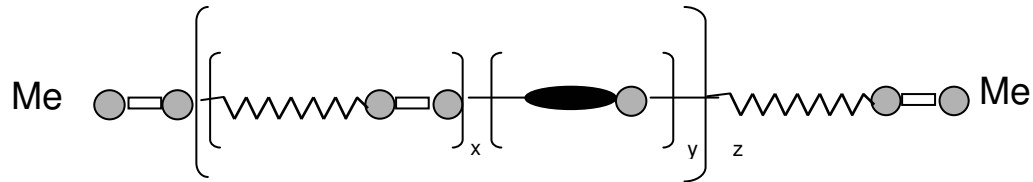


Abbildung 4-39: Schematische Verdickerstruktur eines segmentierten Polyurethans;

Zusätzlich weisen diese Verdicker ein deutlich anderes Rheologieprofil ohne newtonschen Bereich auf. Dies legt den Schluss nahe, dass hier zur Netzwerkausbildung das gesamte Flüssigkeitsvolumen ausgefüllt werden muss, was bei den PEO-vorverlängerten 3-Block-PU-Verdickern nicht der Fall ist. Hier genügt es, wenn Stränge aneinandergelagerter Mizellen das Netzwerk ausbilden. Insbesondere die starke Thixotropie nach Zerstörung des Netzwerks durch Scherung zeigt, dass es sich durch Neubildung von (intermizellaren) Verschlaufungen nur sehr langsam zurückbildet.

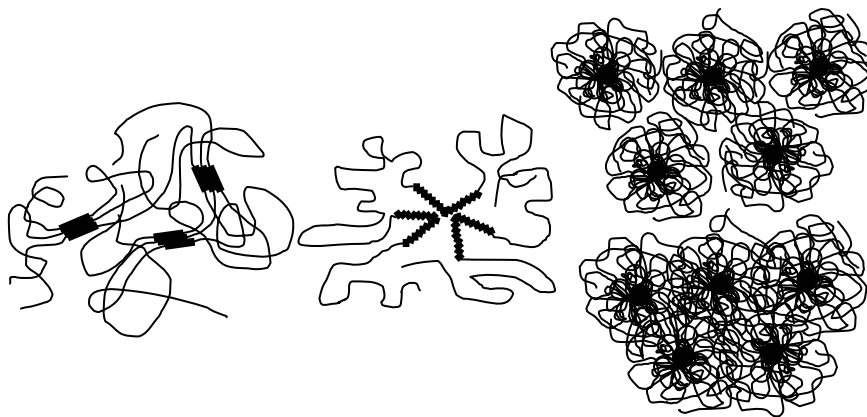


Abb. 4-40: Modellvorstellung zur Verdickewirkung segmentierter Polyurethane;

4.4 Untersuchung der PU-Verdicker in Dispersion

In diesem Kapitel werden die synthetisierten PU-Verdicker in wässrigen Dispersionen untersucht.

4.4.1 Auswirkungen des Molekulargewichts auf die Verdickerwirkung bei gleichem hydrophobem Rest (Hydroxyl-terminierte Prepolymer-Variante)

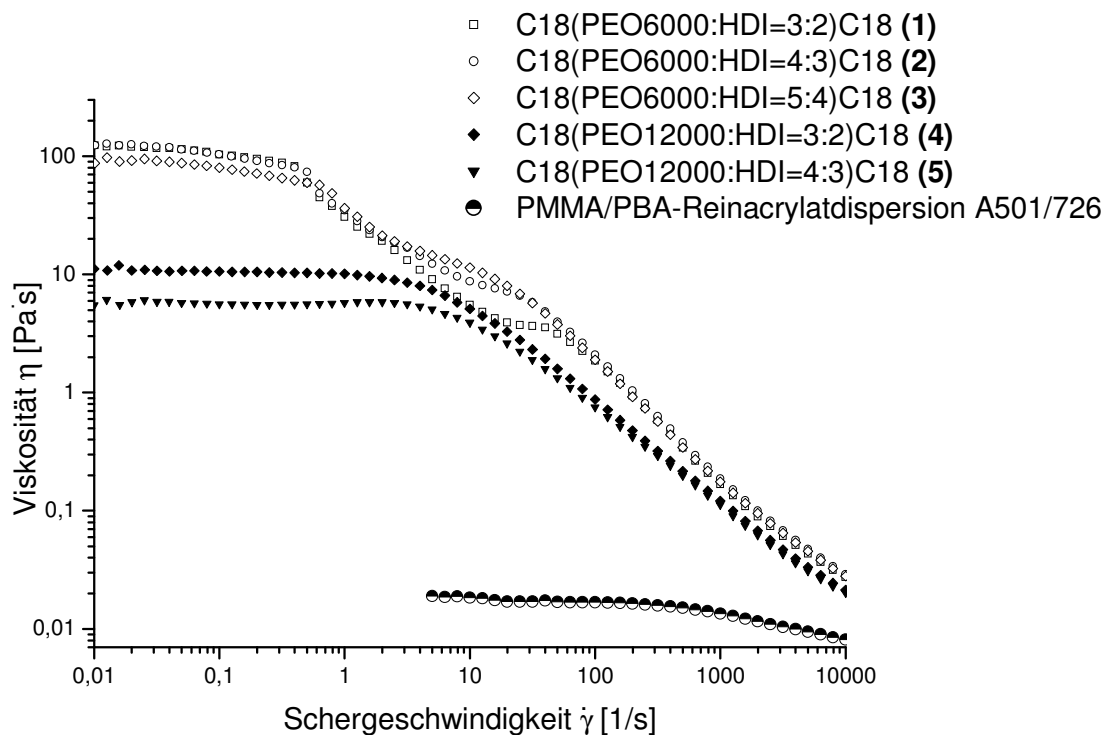


Abb. 4-41: Rheologiekurven der Verbindungen 1-5 in der PMMA/PBA-Dispersion (BASF A501/726) bei einem Feststoffgehalt der Dispersion von 40% und 0,4 Gewichtsprozent Verdickeranteil bezüglich Feststoffgehalt, entsprechend 0,16 Gewichtsprozent auf die Gesamt Rezeptur, dies entspricht 0,267 % Verdickerkonzentration in der Wasserphase;

Tabelle 4-8: Molekulargewichte der eingesetzten Verdicker (vgl. Tabelle 3-5);

Verbindung	Stöchiometrie	M_n	M_p	M_w	M_n Soll
1	C18(PEO6000:HDI=3:2)C18	11900	24600	28200	18000
2	C18(PEO6000:HDI=4:3)C18	17100	29700	39900	24000
3	C18(PEO6000:HDI=5:4)C18	20000	34800	47400	30000
4	C18(PEO12000:HDI=3:2)C18	32600	60400	90300	36000
5	C18(PEO12000:HDI=4:3)C18	37300	65600	103600	48000

Im Vergleich zur Untersuchung in wässriger Lösung zeigen die Verdickerpolymeren **1-3** mit PEO6000 als Polyolkomponente in der Reinacrylatdispersion ein Verhalten, das sich deutlich von den zwei Systemen mit PEO12000 als Ausgangspolyether abhebt.

In wässriger Lösung zeigten die Verdickerpolymere **1-3** bei hohen Konzentrationen von 5% einen breiten newtonschen Bereich in Höhe von ca. 15-20 Pa·s, um dann bei ca. 100 1/s in den strukturviskosen Bereich überzugehen (vgl. Abb. 4-11). Zum Vergleich zeigt Verdicker **3** in einer Konzentration von 0,25% bezogen auf die wässrige Phase – und damit einer ähnlichen rechnerischen Konzentration in der Wasserphase wie in der Dispersion – eine Viskosität von 0,002 Pa·s praktisch keine Verdickerwirkung (Wasser besitzt bei 23°C eine Viskosität von 0,001 Pa·s).

Die Verbindungen **1** und **2** zeigen in Dispersion praktisch identische Rheologiekurven, Verbindung **3** eine geringfügig niedrigere Nullscherviskosität um etwa 100 Pa·s. Gemeinsames Merkmal ist ein mehr oder weniger scharfes Abknicken bei einer Schergeschwindigkeit von 0,5 1/s (Übergang zur Strukturviskosität). Im high-shear Bereich über 100 1/s sind die Rheologiekurven deckungsgleich.

Die Verbindungen **4** und **5** zeigen eine deutlich niedrigere Nullscherviskosität bei 10 bzw. 6 Pa·s, dafür aber ein längeres newtonsches Plateau bis ca. 10 1/s. D.h. das für das System Verdicker/Wasser beobachtete lange Plateau bis ca. 100 1/s lässt sich nicht auf die Dispersion übertragen. Die Rheologiekurven zeigen bei 1 s⁻¹ vielmehr einen Knick, sofern die low-shear Viskosität einen genügend großen Betrag aufweist. In wässriger Lösung zeigten die Verbindungen **4** und **5** bei einer Konzentration von 5 Gewichtsprozent ebenfalls eine Viskosität im newtonschen Bereich von 6 Pa·s (vgl. Abb. 4-11); hier in der Dispersion lässt sich diese Viskosität schon bei 0,267 % Verdickerkonzentration in der Wasserphase realisieren. Die Verdicker wirken hier in Dispersion als Additive im eigentlichen Sinn, d.h. schon geringe Zusätze von Verdicker erhöhen die Viskosität der Dispersion enorm.

Qualitativ zeigt die Verdickerreihe in Abb. 4-41 in Dispersion die gleiche Abstufung wie in wässriger Lösung (vgl. Abb. 4-11): Verdicker **1** und **2** besitzen die gleiche Nullscherviskosität, Verdicker **3** liegt etwas darunter, mit Abstand folgen Verdicker **4** und **5**. Verdicker **1-3** zeigen in Dispersion 10mal höhere Nullscherviskositäten als **4** und **5** und außerdem eine Stufe, bzw. ein Plateau, das ab einer Schergeschwindigkeit von 1 [1/s] zerstört wird. Es wird vermutet, dass dieses Plateau durch eine Überstruktur in der Dispersion erreicht

wird. Bezogen auf die einzelnen Verdicker handelt es sich lediglich um ein Konzentrationsphänomen. D. h. es wird vermutet, dass sich Verdicker 1-3 mit geringerer Konzentration ebenso verhält wie Verdicker 4 und 5 mit 0,4 Gew.-% bezüglich Feststoffgehalt. Umgekehrt kann bei höherer Dosierung von 4 und 5 ein Rheologieprofil mit Plateau erreicht werden, wie es dem in Abb. 4-41 für die Verdicker 1-3 entspricht. In Kapitel 4.4.8 wird näher darauf eingegangen.

Zum Vergleich liegen die Nullscherviskositäten eines C18-PEO14000-C18 Verdickers bei 60-70 Pa·s und bei 200 Pa·s für einen C18-PEO20000-C18 Verdicker nach Schmidtchen [12]. Reimann [11] kommt für einen Verdicker C18-PEO12000-C18 ebenso auf eine Nullscherviskosität von 60-70 Pa·s bei gleichem Rheologieprofil, d. h. die Kurven zeigen ebenso eine Stufe wie Verdicker 1 bis 3. C18-PEO14000-C18 liegt damit geringfügig unter dem Nullscherviskositätsniveau von 3 mit 90 Pa·s (M_n von 20000), der Verdicker C18-PEO20000-C18 mit 200 Pa·s über der Nullscherviskosität von 1-3. Ein steigendes Molekulargewicht führt also bei den nicht vorverlängerten PU-Verdickern nach [11] und [12] in Dispersion zu steigenden Nullscherviskositäten. In den Verdickern 1-3 bzw. 4-5 führt eine Molekulargewichtserhöhung zu geringeren Nullscherviskositäten. Daraus kann man schließen, dass sich der Effekt der Vorverlängerung negativ auf die Höhe der Nullscherviskosität auswirkt.

4.4.2 Auswirkungen unterschiedlicher Anzahl an HDI-Einheiten auf die Verdickerwirkung bei vergleichbarem Molekulargewicht in Dispersion

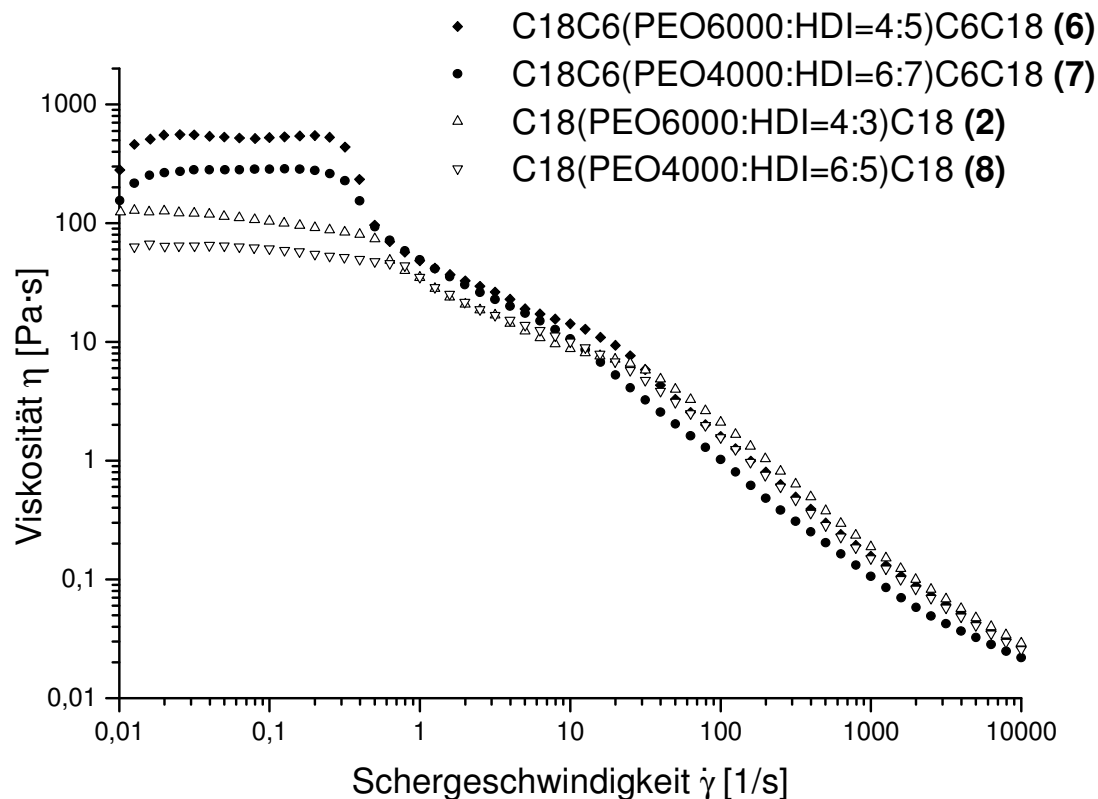


Abb. 4-42 : Viskositätsverlauf in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit für verschiedene 3-Blockcopolymerer 2, 6-8 mit HDI-vorverlängertem PEO-Mittelblock und unterschiedlichen hydrophoben Endgruppen (0,16%ig (0,4%ig bzgl. Feststoffgehalt der Dispersion) in PMMA/PBA-Dispersion BASF A501/726 (Feststoffgehalt auf 40 Gew.-% verdünnt), dies entspricht 0,267 % Verdickerkonzentration in der Wasserphase;

Tabelle 4-9: Molekulargewichte der eingesetzten Verdicker (vgl. Tabelle 3-5);

Verbindung	Stöchiometrie	M_n	M_p	M_w	M_n Soll
2	C18(PEO6000:HDI=4:3)C18	17100	29700	39900	24000
8	C18(PEO4000:HDI=6:5)C18	14000	28200	39600	24000
6	C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18	22700	43300	86300	24000
7	C18C6(PEO4000:HDI=6:7)C6C18	19400	45500	84200	24000

Verglichen wird hier der Verdicker **6** und **7** mit C18C6-Rest, sowie davon unabhängig der Verdicker **2** und **8** mit C18-Rest. Wie aus der Tabelle hervorgeht, haben beide Verdickerpaare **6** und **7**, sowie **2** und **8** vergleichbare Molekulargewichte, es wurden lediglich in **7** und **8** mehr HDI-Einheiten eingebaut. Die Verbindungen **6** und **7** mit C18C6-Rest zeigen mit 500 bzw. 250 Pa·s höhere low-shear Viskositäten als die Verdicker mit kürzerem C18-Alkylrest und weisen einen kürzeren newtonschen Bereich auf, der sich von 0,01 bis 0,5 1/s erstreckt. Dieses Verhalten (höhere Nullscherviskositäten, kürzerer newtonscher Bereich) wurde auch schon bei diesen Verdickern in wässriger Lösung beobachtet. Bei der Schergeschwindigkeit von 1 1/s mündet der Viskositätsverlauf von **6** und **7** über eine Stufe in den Viskositätsverlauf der Verbindung **2** mit einem C18-Alkylrest ein, der dort einen Knick und somit den Ansatz einer Stufe aufweist.

In wässriger Lösung zeigten die Verdicker mit C18C6-Resten **6** und **7** ebenfalls höhere Nullscherviskositäten, zeigten aber bereits ab 10 Pa·s eine merkliche Scherverdünnung, so dass die high-shear Viskositäten zum Schluss geringer waren, als die der Verdicker mit C18-Rest, die der Scherbelastung länger standhalten konnten. In der Dispersion können die Verdicker mit C18-Resten diesen Vorteil nicht mehr zur Geltung bringen, da die Viskositätskurven ineinander übergehen. Die Verdicker **6** und **7** mit einem Alkylurethan-Rest zeigten in wässriger Lösung lediglich höhere Nullscherviskositäten.

Die Reihenfolge der Abstufung bezüglich der Nullscherviskositäten ist zwischen den Verbindungen C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18 **6** bzw. C18C6(PEO4000:HDI=6:7)C6C18 **7** und C18(PEO6000:HDI=4:3)C18 **2** bzw. C18(PEO4000:HDI=6:5)C18 **8** in Dispersion mit der in wässriger Lösung identisch (vgl. Abb. 4-11). D. h. häufigere Unterbrechungen des PEO-Mittelsegments durch Urethangruppen und Hexamethylen-Einheiten ergeben geringfügig niedrigere low-shear Viskositäten in Dispersion und in wässriger Lösung.

4.4.3 Auswirkungen des hydrophoben Restes der PU-Verdicker auf die Viskosität in Dispersion

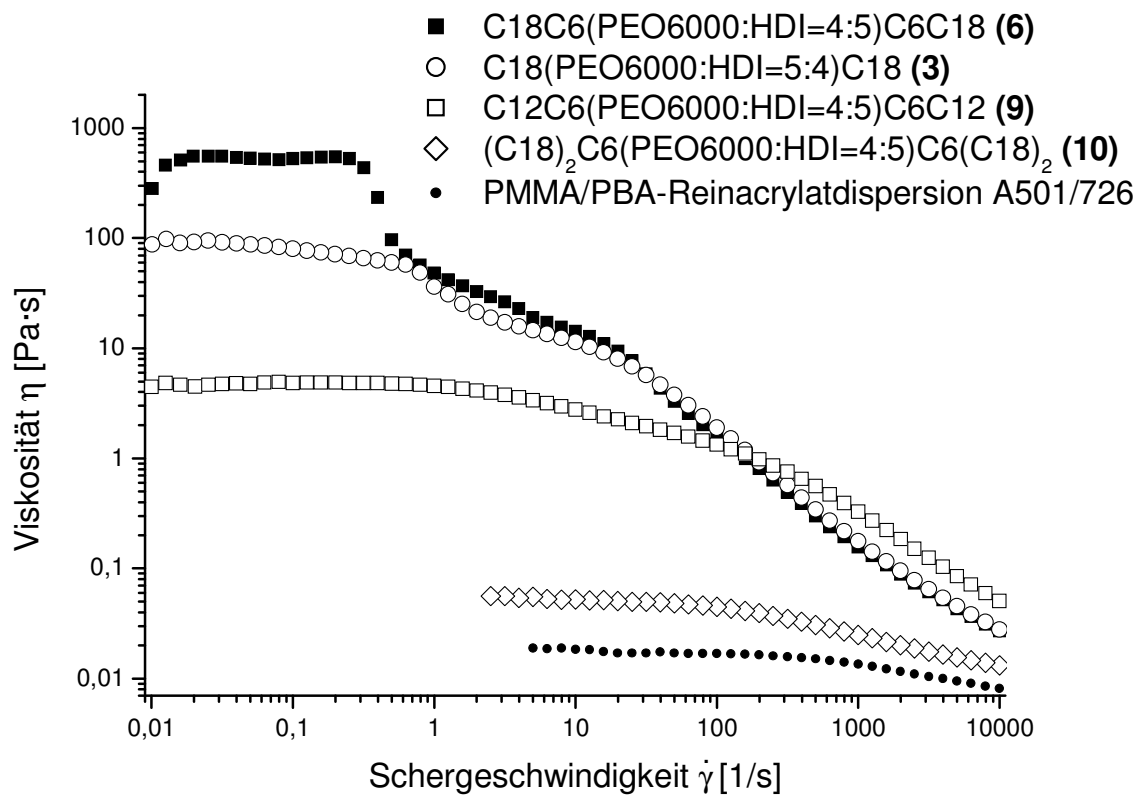


Abb. 4-43: Untersuchung von Verdickern mit unterschiedlichen hydrophoben Resten in der PMMA/PBA-Dispersion (Feststoffgehalt 40 Gew.-%) (0,4%-ig bezüglich Feststoffgehalt, 0,16%-ig bezogen auf die Gesamt Rezeptur), dies entspricht 0,267 % Verdickerkonzentration in der Wasserphase;

Tabelle 4-10: Molekulargewichte der eingesetzten Verdicker (vgl. Tabelle 3-5);

Verbindung	Stöchiometrie	M _n	M _p	M _w	M _n Soll
3	C18(PEO6000:HDI=5:4)C18	20000	34800	47400	30000
6	C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18	22700	43300	86300	24000
9	C12C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C12	24800	58700	89200	24000
10	(C18) ₂ C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C(18) ₂	22400	38800	65900	24000

Verglichen werden Verdicker **3**, **6**, **9** und **10** mit vergleichbarem Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n).

Der Verdicker **6** mit C18C6-Rest und der Verdicker **3** mit C18-Rest zeigt einen deutlichen Unterschied in der Höhe der Nullscherviskosität: **6** hat 530 Pa·s und **3** ca. 90 Pa·s. Der Verdicker **9** mit C12C6-Alkylurethan-Rest zeigt mit 4,5 Pa·s nur eine geringe Verdickerwirkung. Bei einer Schergeschwindigkeit über 100 Pa·s liegt der Viskositätsverlauf über den Verdickern mit längeren hydrophoben Endgruppen.

Die Unterbrechung durch eine Urethangruppe in **9** mit einem C12C6-Rest senkt die Nullscherviskosität in Dispersion beträchtlich im Vergleich zu **3** mit einem C18-Rest und einem durchgängigen Alkylrest.

Die Viskosität lässt sich durch die Verlängerung um 6C-Einheiten steigern (Vergleich **6** mit **3**), damit erhält man einen C18C6-Alkylurethan-Rest. Ein direkter Vergleich mit einem C24-Rest und durchgängigem Alkylrest ist nicht möglich, da es kein entsprechendes Tetracosanisocyanat für die Endgruppenfunktionalisierung gibt.

In wässriger Lösung zeichnete sich **9** durch newtonsches Verhalten bis zu höchsten Scherraten aus. Eingesetzt in der Dispersion ist die Viskosität bei hohen Scherraten etwa um Faktor 2 höher als bei Verwendung von **2** und **6**, eine Strukturviskosität ist trotzdem vorhanden, wenn auch nicht so stark ausgeprägt.

Verdicker mit gegabelten hydrophoben Resten werden als potentielle high-shear Verdicker angesehen [53]. In der Synthese von **10** wurde durch Addition von Distearylamin an ein Polyisocyanat ein solches System mit gabelförmigen hydrophoben Endgruppen realisiert. In wässriger Lösung zeigte dieses System hohe Nullscherviskositäten, in Dispersion wird der Viskositätsverlauf nur unwesentlich gesteigert.

Dies deutet darauf hin, dass keine bzw. nur sehr geringe Wechselwirkungen zu den Dispersionsteilchen stattfinden.

Dies kann durch stabile Mizellen begründet werden, die in der wässrigen Phase vorliegen und eine nur sehr langsame Austauschrate von einzelnen hydrophoben Endgruppen aus dem Mizellverband besitzen.

4.4.4 PEO-vorverlängerte PU-Verdicker mit hydrophober Alkylurethan-Endgruppe (isocyanat-terminierte Prepolymer-Variante)

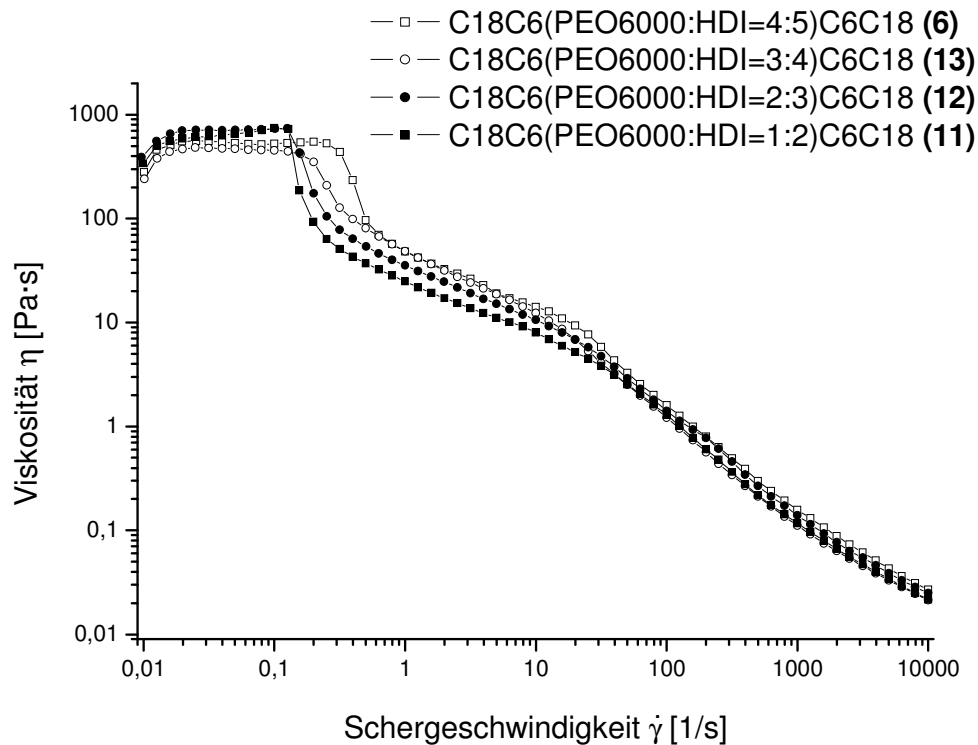


Abb. 4-44: Vergleich von PU-Verdickern mit C18C6-Alkylurethan-Rest unter Variation der Stöchiometrie HDI:PEO bei PEO6000 als verwendetem Polyol in Dispersion (Feststoffgehalt 40 Gew.-%) (0,4%-ig bezüglich Feststoffgehalt, 0,16%-ig bezogen auf die Gesamt Rezeptur), dies entspricht 0,267 % Verdickerkonzentration in der Wasserphase;

Tabelle 4-11: Molekulargewichte der eingesetzten Verdicker (vgl. Tabelle 3-5 und 3-6);

Verbindung	Stöchiometrie	M_n	M_p	M_w
6	C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18	22700	43300	86300
7	C18C6(PEO4000:HDI=6:7)C6C18	19400	45500	84200
11	C18C6(PEO6000:HDI=1:2)C6C18	9700	16200	20600
12	C18C6(PEO6000:HDI=2:3)C6C18	15900	29200	37100
13	C18C6(PEO6000:HDI=3:4)C6C18	19500	38200	54900
28	C18C6(PEO12000:HDI=1:2)C6C18	18000	18900	40900
29	C18C6(PEO12000:HDI=2:3)C6C18	19600	38300	57900

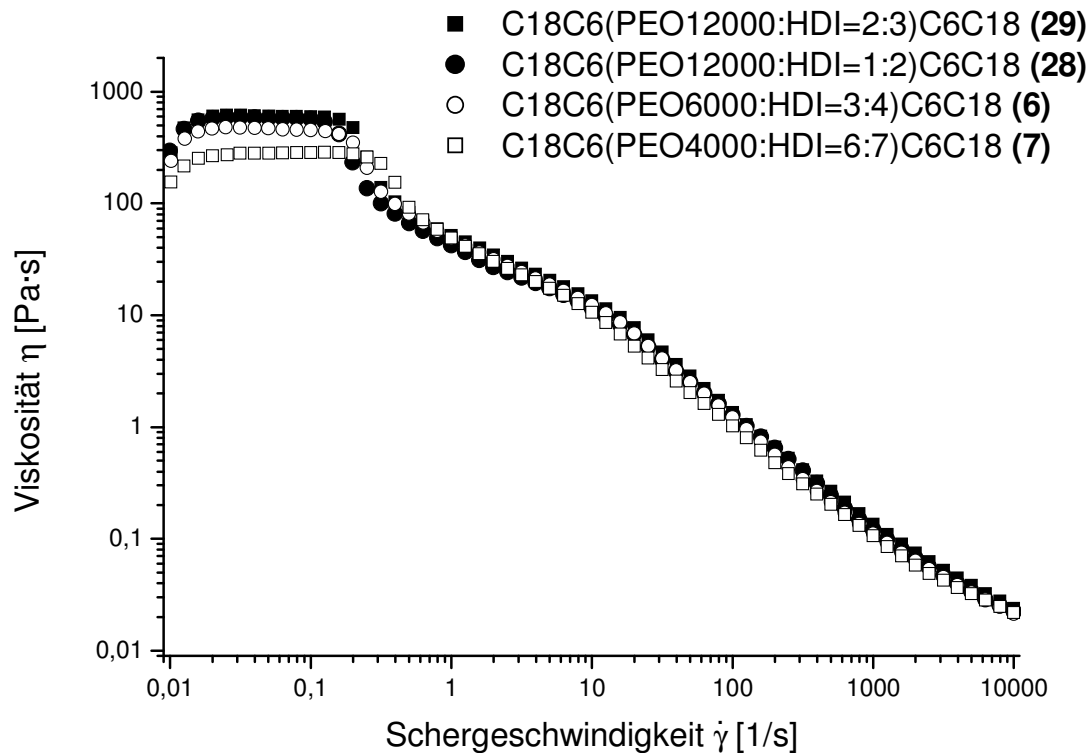


Abb. 4-45: Vergleich von PU-Verdickern mit C18C6-Alkylurethan-Rest mit ähnlichen Molekulargewichten in Dispersion (Feststoffgehalt 40 Gew.-%) (0,4%-ig bezüglich Feststoffgehalt, 0,16%-ig bezogen auf die Gesamtrezepitur), dies entspricht 0,267 % Verdickerkonzentration in der Wasserphase;

Alle PU-Verdicker mit C18C6-Alkylurethan-Rest zeichnen sich durch einen kurzen newtonschen Bereich von 0,01 1/s bis 0,1 1/s aus. Abbildung 4-44 zeigt mit Verbindung **11** und **12** die höchste Nullscherviskosität (geringste Molekulargewichte), worauf Verbindung **6** und **13** (offene Symbole, höherer Vorverlängerungsgrad) etwas geringere Nullscherviskositäten zeigen. Mit einer Viskosität von 500 bis 700 Pa·s im newtonschen Bereich sind diese Unterschiede allerdings nicht sehr gravierend und die Verbindungen **6**, **11**, **12** und **13** zeigen sehr ähnliche Rheologiekurven, obwohl sich die Molekulargewichte stark unterscheiden. Die Charakteristik dieser Verdicker wird sehr stark von der hydrophoben C18C6-Alkylurethanendgruppe bestimmt, Einflüsse des Molekulargewichts sind zweitrangig.

Abbildung 4-45 zeigt mit Verbindung **6**, sowie **28** und **29**, bei denen PEO12000 als Ausgangspolyether verwendet wurde wie schon in Abbildung 4-14 fast deckungsgleiche Rheologieprofile mit Nullscherviskositäten von 500 bis 700 Pa·s.

Bei Verbindung **7** (PEO4000 als Ausgangspolyether) liegt die Nullscherviskosität deutlich tiefer. **6** und **7** sind beim Molekulargewicht vergleichbar. Ein höherer Vorverlängerungsgrad, dies entspricht mehr HDI-Urethaneinheiten im PEO-Mittelblock, senkt die Viskosität (vgl. Kap. 4.4.2). Eine Steigerung ist durch einen noch längeren Polyether wie in **29** nicht mehr zu erreichen. Die geringfügig höhere Viskosität ist unbedeutend, allerdings ist hier das Gesamtmolekulargewicht etwas geringer ($M_n = 19600$, $M_p = 38300$, $M_w = 57900$, im Vergleich zu **6** $M_n = 22700$, $M_p = 43300$, $M_w = 86300$).

4.4.5 Rotationsrheometrie segmentierter PU-Verdicker mit Kettenverlängerer

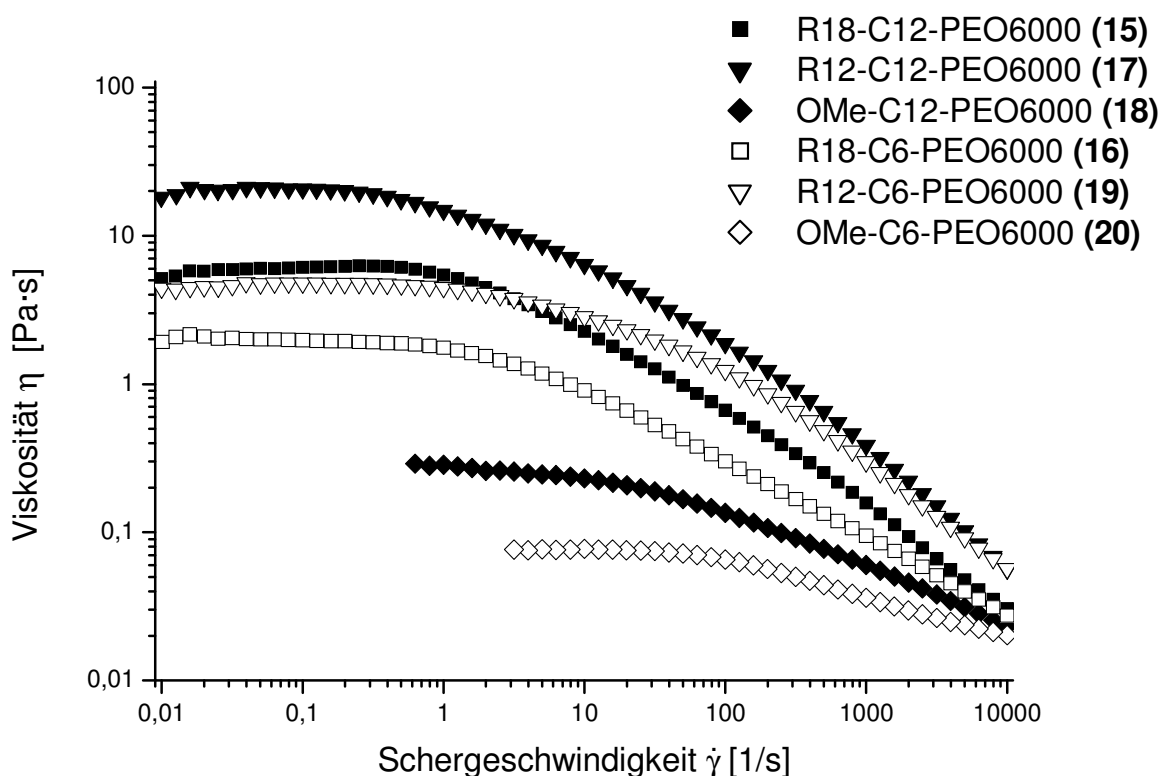


Abb. 4-46: segmentierte PU-Verdicker mit verschiedenen Kettenverlängerern (Dodecandiol (C12), Hexandiol (C6) und unterschiedlichen hydrophoben Resten R18 (Stearylalkohol), Dodecanol (R12) und Methanol (OMe) in der PMMA/PBA-Dispersion BASF A501/726 (0,4Gew.-% bezügl. Feststoffgehalt), dies entspricht 0,267 % Verdickerkonzentration in der Wasserphase;

In der PMMA/PBA-Dispersion zeigen die segmentierten PU-Verdicker mit C12C6-Alkylurethan-Rest (R12) höhere Viskositäten als diejenigen Verdicker mit C18C6-Rest (R18). Dies geschieht entgegen der Erkenntnisse, die bei den PEO-vorverlängerten PU-Verdickern in wässriger Lösung (vgl. Abb. 4-13) gewonnen wurden, da man erwarten würde, dass PU-Verdicker mit längerem hydrophobem Rest R18 auch eine höhere Verdickerwirkung erzielen. Ebenso unterscheiden sich die Verdicker **15-18** in Abb. 4-46 in Dispersion von der Verdickerwirkung in wässriger Lösung alleine (vgl. Abb. 4-15).

In Dispersion zeigt Verbindung **15** eine Nullscherviskosität von ca. 6 Pa·s, die PU-Verdicker mit C18C6-Alkylurethanrest (z. B. **6, 11-13**) dagegen eine Nullscherviskosität von 500-700 Pa·s.

In wässriger Lösung lagen die Viskositäten der Verdicker **15** und **16** (R18) bedeutend höher als die von **17** und **19** (R12). Verbindung **15** mit Dodecandiol als Kettenverlängerer zeigte eine Nullscherviskosität von über 1000 Pa·s, **16** mit Hexandiol als Kettenverlängerer eine Nullscherviskosität von ca. 9 Pa·s in wässriger 5%iger Lösung.

Beide Verdicker **15** und **16** (R18) liegen damit wesentlich unter der Viskosität, die die Verbindungen mit C18C6-Alkyurethanrest in Dispersion zeigen, z. T. über 300 Pa·s (vgl. Abb. 4-44 und 4-45).

Der lange Kettenverlängerer Dodecandiol (C12) bewirkt in wässriger Lösung eine starke Verdickung, vergleiche Abb. 4-15 in Kap. 4.3.6. Die Verdicker mit C12 als Kettenverlängerer (ausgefüllte, schwarze Symbole) liegen in der Viskosität immer höher als die Verdicker mit C6 als Kettenverlängerer (weiße, unausgefüllte Symbole in Abb. 4-15). Die Dispersion wird von **15** nur schwach verdickt, der gleiche Befund wurde ebenfalls bei Verbindung **10** (gabelförmige C18-Engruppe, Dispersion wird noch schwächer verdickt) festgestellt (vgl. Abb. 4-43).

Eine mögliche Ursache ist, dass im Fall von **15** ausschließlich solche molekularen Fraktionen im Sinne eines Verdickeradditives wirksam sind, bei dem der Hartsegment-Baustein nicht stört, in dem er selten oder nicht in die Struktur mit eingebaut wurde ($x=1,2$ und $y=0$, oder auch 1 und $z=0$, oder auch 1 , siehe schematischen Struktur), da im ersten Schritt der Synthese

bei der Anknüpfung von HDI an das PEO (2:1) immer ein Anteil an 1-fach oder 2-fach vorverlängertem Prepolymer (neben verbleibendem HDI) entsteht.

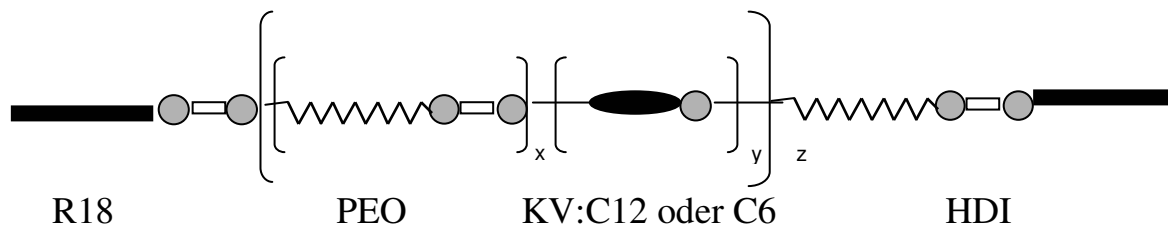


Abb. 4-47; Schematische Struktur eines segmentierten PU-Verdickers mit hydrophoben Endgruppen;

Wird dieser Anteil im nächsten Schritt der Kettenverlängerung nicht oder nur einmal kettenverlängert, in dem z. B. ein vorverlängertes Prepolymer mit einem anderen verknüpft wird, macht dieser Anteil das wirksame Verdickeradditiv aus. Mit anderen Worten stellen die wirksamen Verdickeradditive die Anteile dar, in denen $y=0$ ist (dann entspricht der Verdicker strukturell Verdickern ohne Kettenverlängerer wie Verbindung **6** und **11-13**) oder $y=1$ ist, dann ist der störende Einfluss des Kettenverlängerers nur gering. Die übrigen Verdickermoleküle, bestehend aus segmentiertem PU ($y=2, 3$ und höher) verbleiben in wässriger Lösung und leisten keinen Beitrag zur Verdickung (starke, geschlossene Mizellbildung, wenig Dynamik der Endgruppe).

Der wirksame Verdickeranteil beträgt demnach zwischen 0,1 und 0,15 Gew.-% (vgl. Abbildung 4-54, konzentrationsabhängige Verdickerwirkung von **6** mit C18C6-Rest) statt vollen 0,4 Gew.-% bezogen auf die Gesamteinwaage und damit nur ein Drittel bis ein Viertel an der Gesamtverdickereinwaage. Dies stellt einen wahrscheinlichen Anteil dar, wenn man berücksichtigt, dass 40% vorverlängertes Prepolymer in der ersten Stufe entsteht.

Der Unterschied zwischen **15** und **16** (beide Verdicker zeigen mit R18-Rest keine Rheologiekurve wie z. B. Verdicker **6** mit C18C6-Alkylurethanrest) ist dann einmal damit zu erklären, dass die Vorverlängerung und die Kettenverlängerung nicht immer ganz einheitlich gesteuert werden kann. Zum Anderen hat die lange Segmentierung (C12) einen geringen Additiveffekt, d. h. der Anteil, der segmentierte PU-Verdicker bildet zu stabile, geschlossene Mizellen (vgl. Abb. 2-2 mit hydrophobem Polymerkern), es findet keine Wechselwirkung mit der Dispersion statt.

Das eben gesagte müsste danach auch für Verbindung **17** und **19** mit dem C12C6-Alkyluretha-Rest zutreffen. Doch vergleicht man Verbindung **17** und **19** mit Verbindung **9** in Abbildung 4-43 und legt etwa ein Viertel wirksame Verdickerkonzentration zu Grunde, so müsste die Nullscherviskosität beider Verdicker niedriger sein, als sie in Abb. 4-46 sind.

Im Fall von **19** (R12-C6-PEO6000) hat die Segmentierung im Vergleich zu **9** keinen störenden Einfluss (Nullscherviskosität bei beiden Verbindungen ca. 4,5 Pa·s und identisches Rheologieprofil).

Im Fall von **17** (R12-C12-PEO6000) mit C12-Dodecandiol als Kettenverlängerer liefert die Segmentierung einen positiven Beitrag zur Rheologie (Nullscherviskosität ist mit 20 Pa·s höher als mit Verdicker **9** mit 4,5 Pa·s), der auch im Fall von **18** im Unterschied zu **20** sichtbar wird.

Im Vergleich der Verdicker **18** (OMe-C12-PEO6000) und **20** (OMe-C6-PEO6000) ohne hydrophobe Endgruppen schneidet der Verdicker **18** (mit Dodecandiol C12 als Kettenverlängerer) besser ab und liefert eine höhere Viskosität von 0,2 Pa·s bei geringen Scherraten. Dies wurde auch in wässriger Lösung so beobachtet, **18** lieferte eine Viskosität mit fast 1 Pa·s in 5%iger wässriger Lösung bei geringen Schergeschwindigkeiten, **20** hingegen nur eine Viskosität von 0,01 Pa·s.

Die langen Segmentierungen können also mit der Latex wechselwirken und als Additiv fungieren (**18**). Im Fall von **16** scheint sich dieser Effekt mit dem Beitrag des nicht oder nur wenig Segmentierten (PEO-vorverlängerter Anteil) zu überlagern.

Bei gleicher hydrophober Endgruppe wirkt sich das längerkettigere Diol (Dodecandiol) günstiger auf die Verdickung der Dispersion aus (in Abb. 4-46 zeigen die Verdicker mit C12-Kettenverlängerer (schwarze ausgefüllte Symbole) höhere Viskositäten als die Verdicker mit C6-Kettenverlängerer (weiße unausgefüllte Symbole)).

4.4.6 Rheologische Untersuchung segmentierter Polyurethane ohne hydrophobe Endgruppen

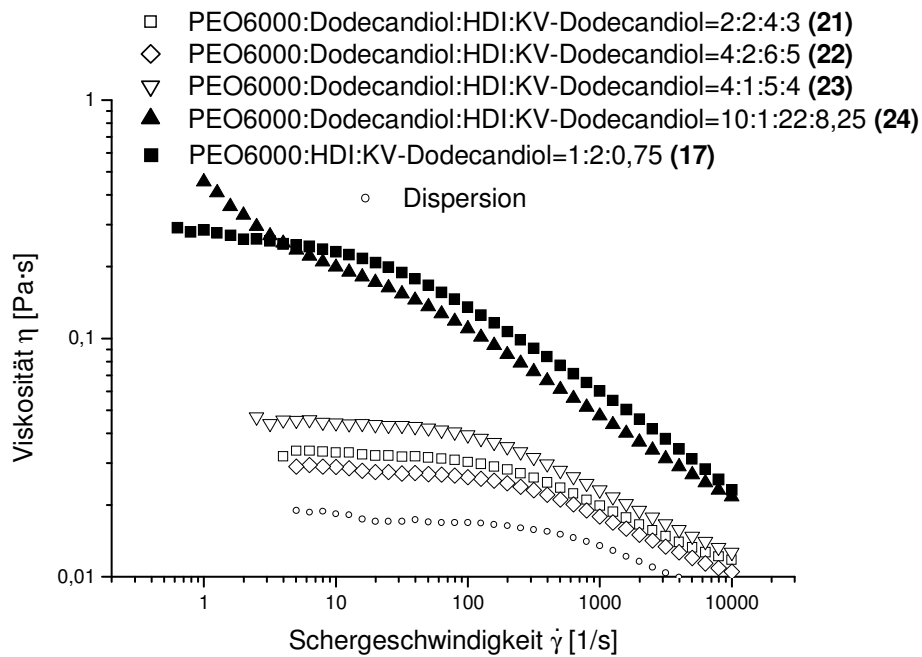


Abb. 4-48: segmentierte PU-Verdicker ohne hydrophobe Endgruppen mit sinkendem Gewichtsanteil an hydrophobem Kettenverlängerer in der PMMA/PBA-Dispersion BASF A501/726 (**21**=7%, **22**=5,2%, **23**=3,8%, **24**=2,8%, **17**=2,3%; 0,4Gew.-% bezügl. Feststoff), dies entspricht 0,267 % Verdickerkonzentration in der Wasserphase;

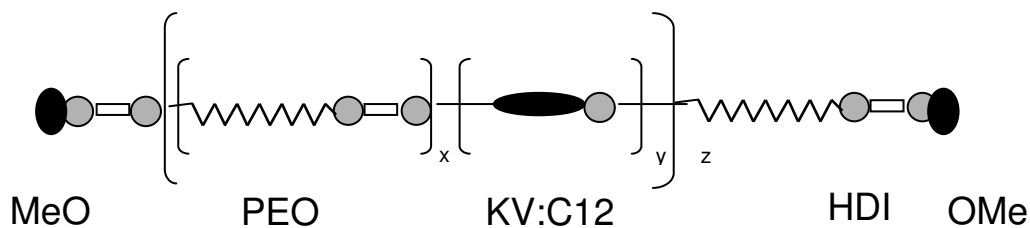


Abb. 4-49: Schematische Struktur eines segmentierten PU-Verdickers ohne hydrophobe Endgruppen;

Verglichen wird hier die Verbindung **21-24** und **17** nach der Synthese in Abb. 3-5. Die erhaltenen Molekulargewichte sind in Tabelle 3-8 aufgeführt, auch die eingesetzten Anteile an Dodecandiol.

In 2%-iger wässriger Lösung zeigen die PU-Verdicker **21-24** mit zunehmendem Gewichtsanteil echter hydrophober Unterbrechungen mittels Dodecandiol, HDI und

Kettenverlängerer KV (ist auch Dodecandiol) Viskositäten, die bei einer Schergeschwindigkeit von 0,05 [1/s] ein Maximum von 70-121 Pa·s erreichen (Abb. 4-17) und eine ausgeprägte Thixotropie zeigen. D. h. im Rücklauf werden diese hohen Viskositäten nicht mehr erreicht, sondern nur noch Viskositäten von 4-40 Pa·s (Abb. 4-18). Ferner wurde in einer Konzentrationsreihe am Beispiel von Verdicker **23** gezeigt, dass bei einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 1,5 Gew.-% ein Sprung in der Viskosität stattfindet, eine 1,5%iger Verdickerlösung zeigt ein Viskositätsmaximum von 4 Pa·s, eine 1%iger Lösung nur von 0,03 Pa·s (Abb. 4-26).

Die Dispersion mit den Verbindungen **21-23** (hoher Gewichtsanteil hydrophober Unterbrechungen) wird nur wenig über deren Eigenviskosität verdickt (offene Symbole). Lediglich die Verbindungen **24** mit wenig bzw. Verbindung **17** ohne zusätzliches Dodecandiol zur hydrophoben Unterbrechung zeigen in der untersuchten Dispersion etwas höhere Viskositäten (geschlossene Symbole), deren Verdickung in der Praxis aber nicht sehr bedeutsam ist.

Endgruppeneffekte spielen bei diesen Verbindungen keine Rolle und gehen keine Wechselwirkung mit der Dispersion ein, sonst müsste **24** mit dem höchsten Anteil an hydrophoben Segmenten und damit auch an Endgruppen, die durch zwei Urethangruppen gekennzeichnet sind eine Additivwirkung besitzen, die in die Rheologie eingeht.

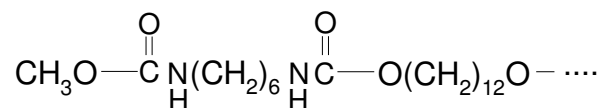


Abb. 4-50: Endgruppe eines segmentierten PU-Verdickers, Kettenende mit Methanol ohne echte hydrophobe Endgruppe;

Wieder einmal ist der Effekt bestätigt, dass eine Verdickung einer wässrigen Lösung in höheren Konzentrationen, wie dies bei **21-24** der Fall ist (ebenso bei Verbindung **10** und **15**) nicht notwendiger Weise eine Dispersion verdickt.

Fazit: Echte hydrophobe Endgruppen sind zur Verdickung von wässrigen Dispersionen unabdingbar. Zwar verdicken Polyurethane mit längeren hydrophoben Mittelsegmenten in wässriger Lösung (ebenso wie Kammpolymere mit echten hydrophoben Seitengruppen [54]) mit den Dispersionsteilchen, es werden allerdings keine bzw. nur sehr geringe

Wechselwirkungen eingegangen, wie dies bei den Assoziativverdickern mit hydrophoben Endgruppen der Fall ist.

4.4.7 Vergleich von PEO-vorverlängerten PU-Verdickern mit Dodecyldiisocyanat und HDI in Dispersion

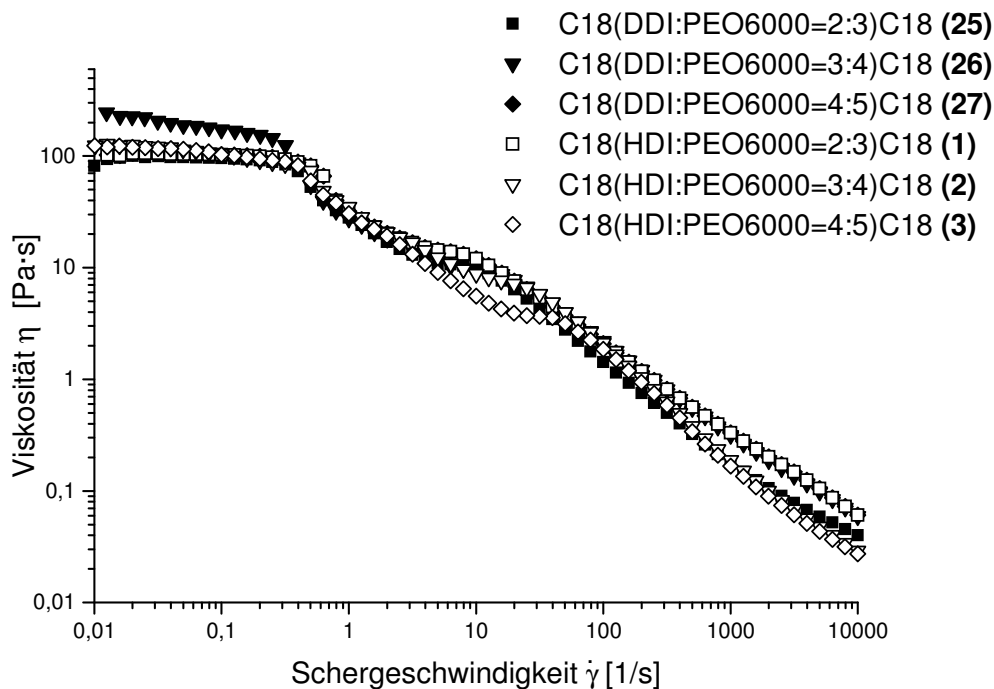


Abb. 4-51: Vergleich von PEO-vorverlängerten PU-Verdickern unter Variation des Diisocyanat-Bausteins (0,4 Gewichtsprozent in der PMMA/PBA-Reinacrylatdispersion A501/726);

Keinen großen Unterschied zeigen die mit Dodecyldiisocyanat vorverlängerten PU-Verdicker im Vergleich zu den mit HDI vorverlängerten Verdickern. Lediglich Verbindung **26** zeigt eine höhere Nullscherviskosität, deren Ursache innerhalb dieser Serie nicht erklärt werden kann. In wässriger Lösung zeigte sich, dass bei Verwendung von DDI statt HDI als Diisocyanatkomponente, die Viskositäten niedriger waren (vgl. Abb. 4-20).

Längere Bausteine zur PEO-Vorverlängerung ($-(\text{CH}_2)_{12}-$ vs. $-(\text{CH}_2)_6-$) haben somit keine positiven oder negativen Auswirkungen der Verdickerwirkung in der Dispersion. Lediglich in wässriger Lösung zeigten die DDI-vorverlängerten Produkte tendenziell niedrigere

Viskositäten. Außerdem ist DDI ein ziemlich teurer Baustein und scheidet daher für industrielle Anwendungen aus.

Der Dodecyl-Baustein ist mit seinen 12 CH₂-Gruppen zu kurz, um wie eine echte Segmentierung zu wirken und stellt keine hydrophobe Unterbrechung dar. Dazu sollte er mindestens so lang sein wie die hydrophobe Endgruppe selbst, also mindestens 18 CH₂-Gruppen aufweisen. Bei den segmentierten PU-Verdickern ist zudem das Hartsegment durch zwei zusätzliche Urethangruppen gestört und es muss streng genommen von einer Segmentlängenverteilung ausgegangen werden. Ein Vergleich mit PU-Verdickern mit einem Dodecylalkan als hydrophobe Endgruppe (CH₃(CH₂)₁₁-) zeigt zudem, dass diese Endgruppe eine geringe Verdickerwirkung besitzt, da bei dieser Gruppe der dynamische Austausch der Mizelle sehr schnell vonstatten geht, im Vergleich z. B. zu einem Stearyl-Rest (C18) als hydrophobe Endgruppe. Ähnlich ist dies bei der Anlagerung von Dodecan-Einheiten im DDI-vorverängerten Verdicker zu erwarten.

4.4.8 Konzentrationsabhängige Rotationsrheometrie von PEO-vorverlängerten PU-Verdickern

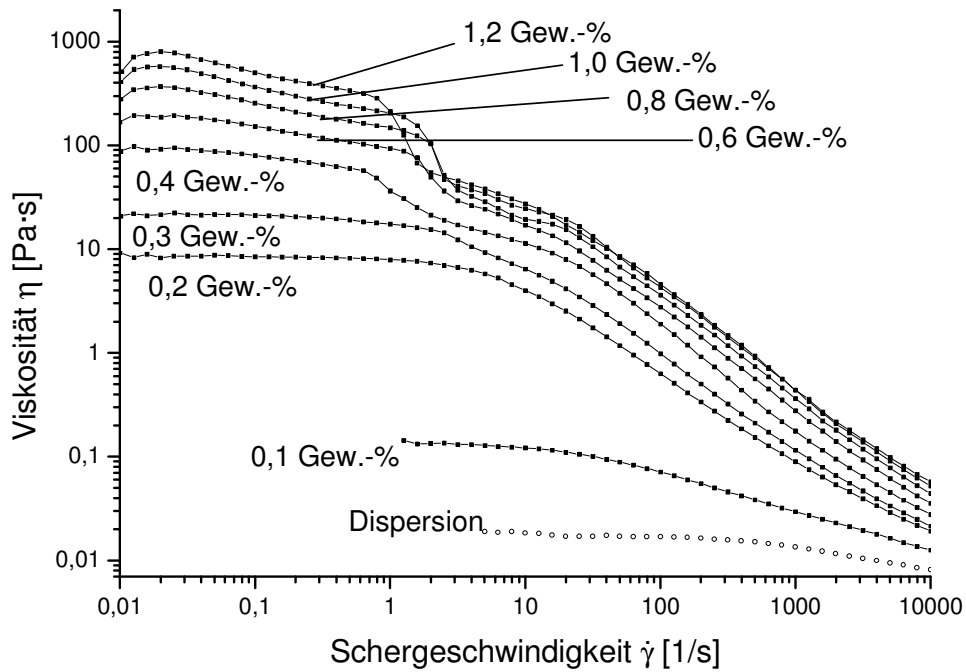


Abb. 4-52: Abhängigkeit der Verdickerwirkung von der Konzentration in der PMMA/PBA-Dispersion am Beispiel des Verdickers C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 3 in Gewichtsprozent bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion (40%) durch Multiplikation mit 0,667 erhält man die Konzentration in der Wasserphase;

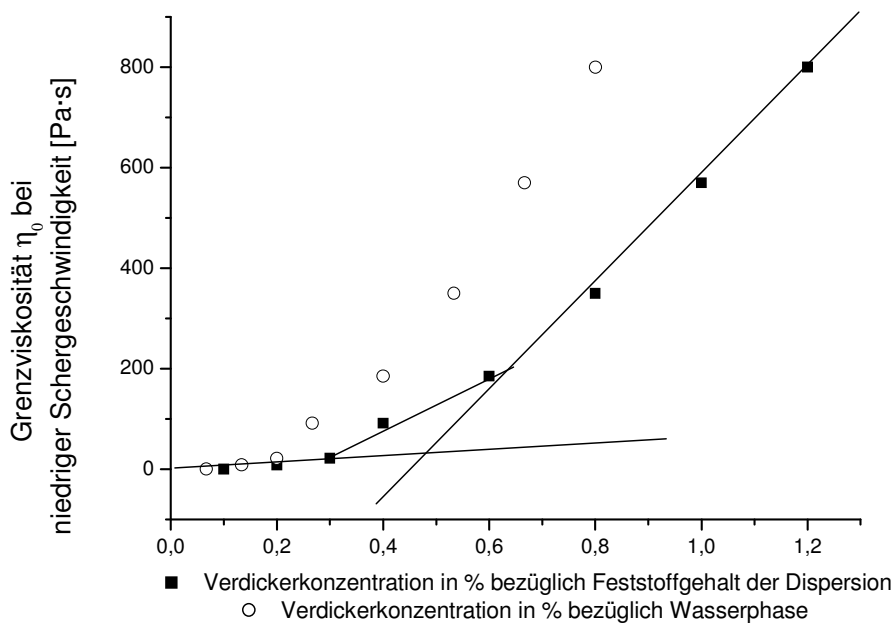


Abb. 4-53: Auftragung der Nullscherviskositäten über der Konzentration in Dispersion;

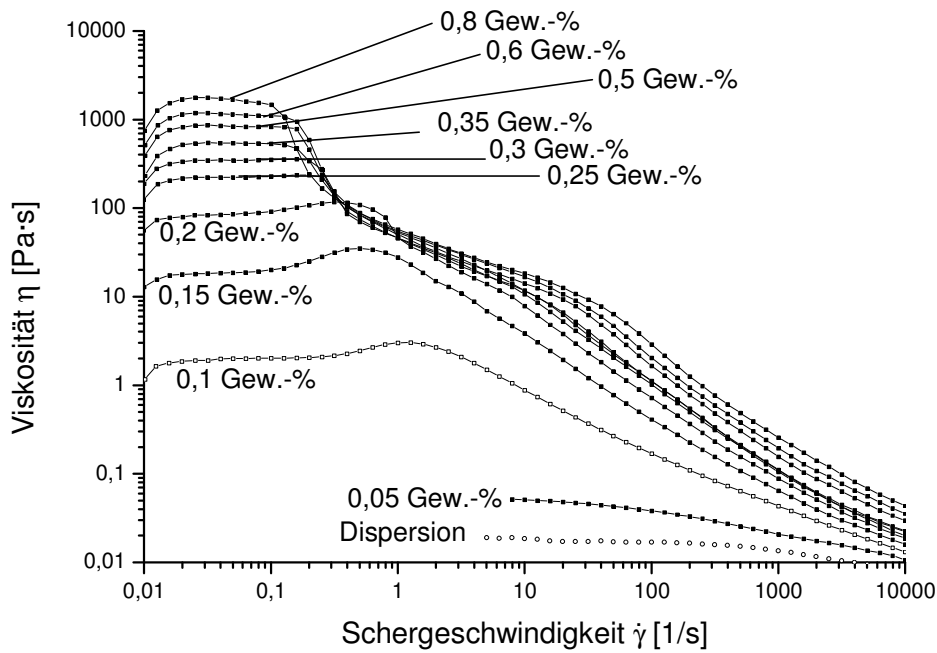


Abb. 4-54: Abhängigkeit der Verdickerwirkung von der Konzentration in der PMMA/PBA-Dispersion am Beispiel des Verdickers **6** C18C6(PEO6000:HDI=5:4)C6C18 in Gewichtsprozent bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion (40%) durch Multiplikation mit 0,667 erhält man die Konzentration in der Wasserphase;

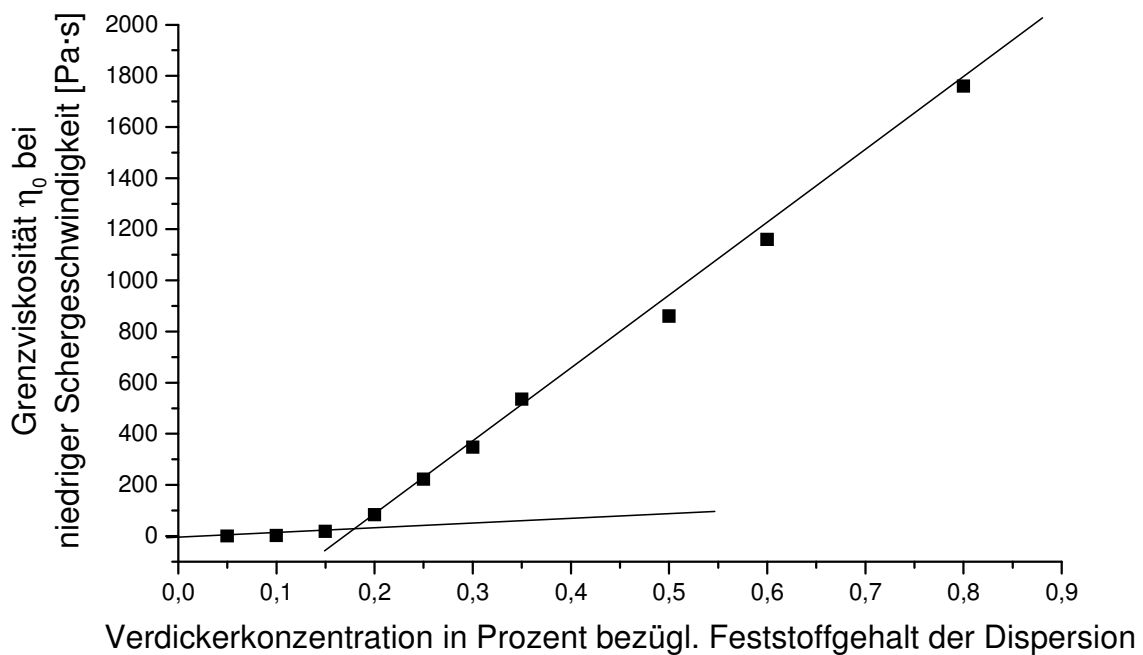


Abb. 4-55: Auftragung der Nullscherviskositäten über der Konzentration;

Die Auftragung der Plateauviskosität über der Konzentration in Abbildung 4-54 würde eine effektive Verdickerkonzentration von ca. 0,5 Gewichtsprozent liefern. Doch sind die Viskositäten bei diesen Konzentrationen schon so hoch, dass diese schon überschritten sein muss; das Resultat wird aus Abbildung 4-52 zwischen 0,1 und 0,2 Gewichtsprozent bezüglich Feststoffgehalt (0,066 bis 0,133 Gew.-% in der Wasserphase) für Verdicker **3** in der Dispersion abgeschätzt.

Das Gleiche kann für die Verdickung der Dispersion mittels Verbindung **6** gesagt werden. Hier beträgt der Anteil, an dem eine merkliche Verdickerwirkung registriert wird, um die 0,1 Gewichtsprozent bezüglich des Feststoffgehalts der Dispersion (0,066 bezüglich der Wasserphase).

Daher wird aus Abbildung 4-54 eine effektive Verdickerkonzentration von 0,1-0,15 Gew.-% bezüglich Feststoffgehalt der Dispersion bzw. 0,066 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% bezüglich der Wasserphase abgeschätzt.

In diesem Bereich um 0,1-0,2 Gewichtsprozent Verdickerkonzentration, d.h. weit oberhalb der CMC (z. B für Verdicker **3** $7,0 \cdot 10^{-7}$ mol/l umgerechnet ist dies $1,4 \cdot 10^{-3}$ Gew.-%), ist in wässriger Lösung keine hohe Viskosität zu beobachten (vgl. Abbildung 4-6, dies trifft ebenso zu für Verdicker **6** mit CMC = $2,2 \cdot 10^{-7}$ umgerechnet $5 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% vgl. Abb. 4-7), sodass an dieser Stelle festgehalten werden kann, dass die Verdickung der Dispersion nicht auf eine Verdickung der wässrigen Phase allein zurückgeführt werden kann, sondern der Verdicker im Sinne eines Additivs wirkt und mit den Dispersionsteilchen assoziative Wechselwirkungen eingeht. Das hydrophobe Kettenende eines HEUR-Moleküls wechselwirkt mit der mit Tensid stabilisierten Oberfläche der PMMA/PBA-Dispersion. Der Verdickungsmechanismus in Dispersion beruht also auf der Adsorption der Verdickermizellen auf der Oberfläche der Dispersionsteilchen und nicht auf einer separaten Verdickung der wässrigen Phase, in der die Dispersion nur als Füller für ausgeschlossenes Volumen der HEUR-Verdickerstränge dient. Bei einem Feststoffgehalt der Dispersion von 40% ergibt sich ein Verhältnis von Volumen Wasser: Volumen Dispersion von ca. 2:1 (unter Annahme der Dichte von PMMA von $1,19 \text{ g/cm}^3$), die Verdickerkonzentration c^* , bei der in wässriger Lösung ein steiler Anstieg der Viskosität erfolgt, wäre demnach ca. nur um ein Drittel verringert, also z. B für Verdicker **3** in wässriger Lösung statt 0,4 Gew.-% ca. 0,25 Gew.-%. Tatsächlich ist die Verdickerkonzentration in Dispersion 0,066 bis 0,133 Gew.-% in der Wasserphase als

Schwelle c^* für einen steilen Anstieg der Viskosität ausreichend. Deutlicher wird dies noch bei höheren Verdickerkonzentrationen in Dispersion: z. B. beträgt die Nullscherviskosität bei 0,6 Gew.-% bezügl. Feststoffgehalt (0,4 Gew.-% bezüglich der Wasserphase) für Verdicker 3 ca. 350 Pa·s, während in wässriger Lösung die Viskosität bei gleicher Konzentration ca. 0,003 Pa·s beträgt (Schätzwert).

Ferner ist für Verdicker **6** bei einer Konzentration zwischen 0,1 und 0,2 Gew.-% eine Scherverdickung (Kurvenmaximum in Abb. 4-54) zu beobachten. Dies ist ein Indiz dafür, dass bis zu dieser Konzentration und Viskosität Verbrückungen bestehen, deren Anzahl durch Scherung noch erhöht wird.

Die gezeigten Dispersionen lassen sich durch weitere Zugabe von Additiv bis auf Viskositäten von 700 Pa·s bei 0,8 Gew.-% bezüglich Wasserphase (**3**) und über 1000 Pa·s bei 0,533 Gew.-% bezüglich Wasserphase (**6**) verdicken, ohne dass eine Entmischung zu beobachten ist. In reiner wässriger Phase wurde ebenfalls nie eine Mischungslücke entdeckt.

Bei den reinen 3-Block ABA-Verdickern ist der Effekt zu beobachten, dass oberhalb von 0,2 Gew.-% bezogen auf die Wasserphase insbesondere bei den Systemen C12-PEO20000-C12, C16-PEO20000-C16 und C18-PEO20000-C18 die Dispersion inhomogen wird und eine Phasenseparation auftritt [12]. Das System ist also bei Fokussierung auf die Wasserphase immer einphasig.

Ab einer Verdickerkonzentration (0,4 Gewichtsprozent in Abb. 4-52 bzw. 0,25 Gew.-% in Abb. 4-54, 0,267 bzw. 0,167 Gew.-% bezügl. Wasserphase) wird die Nullscherviskosität höher. Der Viskositätsverlauf zeigt nun eine mehr oder weniger ausgeprägte Stufe, die den Übergang von einem newtonschen Plateau zum strukturviskosen Bereich bei hohen Schergeschwindigkeiten darstellt.

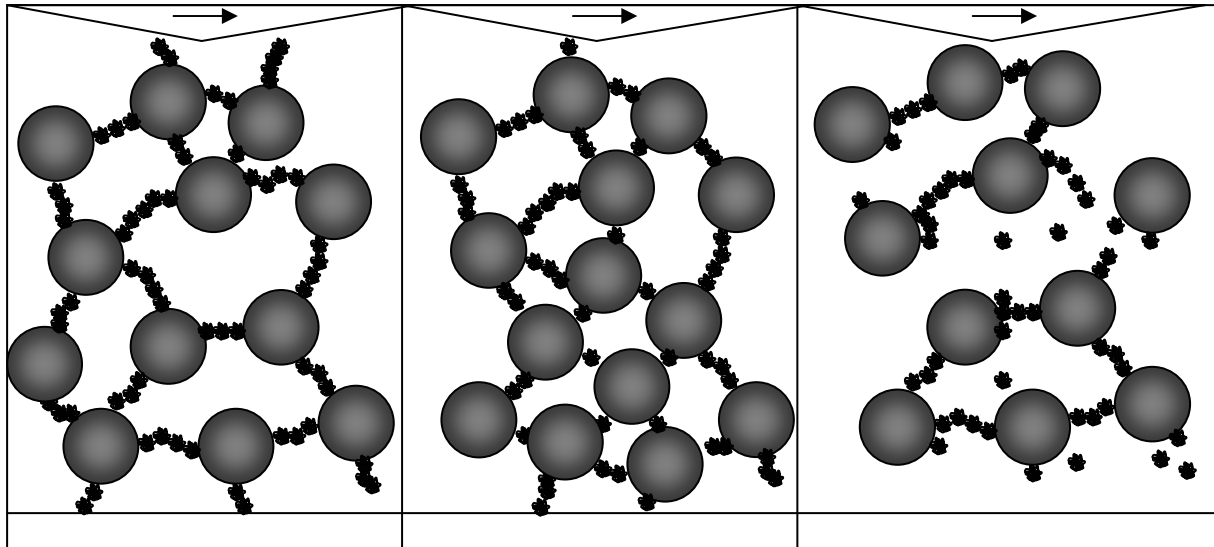


Abb. 4-56: Skizze zur Visualisierung des Übergangs vom newtonschen Plateau (links) zur Strukturviskosität (rechts) durch eine Stufe mit der Möglichkeit der Scherverdickung (Mitte);

Eine durchgängige Verbrückung von der Platte bis zum Kegel durch an Dispersionsteilchen adsorbierte HEUR-Mizellen (Perkolation) kann unter geringem Schereinfluss durch dynamische Prozesse (Umverbrückungen) noch aufrechterhalten werden bzw. erhöht werden (Scherverdickung), bis bei hoher Scherung diese Perkolation zusammenbricht und das dreidimensionale Netzwerk von der Platte bis zum Kegel fragmentiert wird [9]. Abbildung 4-56 visualisiert dies in einer Dispersion.

Zeigt sich die Perkolation durch das Auftreten einer Stufe, so steigt die Nullscherviskosität in Abhängigkeit von der Verdickerkonzentration linear an (Abb. 4-53 und Abb. 4-55), ein Hinweis darauf, dass das Netzwerk mit den Dispersionsteilchen als Knotenpunkten nun noch enger geknüpft wird. Mit steigender Konzentration können noch mehr Mizellbrücken zwischen benachbarten Dispersionsteilchen gebildet werden.

Wie in Abbildung 4-23 (rechts) in wässriger Phase hat man auch in Dispersion ein einphasiges System vorliegen. In wässriger Phase wurde keine Phasentrennung in eine niedrig viskose und eine hoch viskose Phase mit viel Verdicker vorgefunden. Als Modellvorstellung liegen in wässriger Phase Mizellstränge vor, neben Bereichen ohne Mizellstränge mit Wasser als Lösemittel, faktisch liegt eine Mikrophasenseparation vor. In Dispersion verbinden diese Mizellstränge die Dispersionsteilchen untereinander.

4.4.9 Einfluss der Teilchengröße einer Dispersion auf die Verdickerwirkung

Bei den bisher gezeigten Beispielen wurden die Verdicker standardmäßig in einer PMMA/PBA-Dispersion der Fa. BASF untersucht. Der Gewichtsanteil an Verdicker betrug 0,4% bezüglich des auf 40% verdünnten Feststoffgehaltes der Dispersion. Wie sich der Einfluss der Dispersion (Dispersionstyp, Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Core-Shell-Dispersion usw.) auswirkt, wird in diesem Kapitel gezeigt:

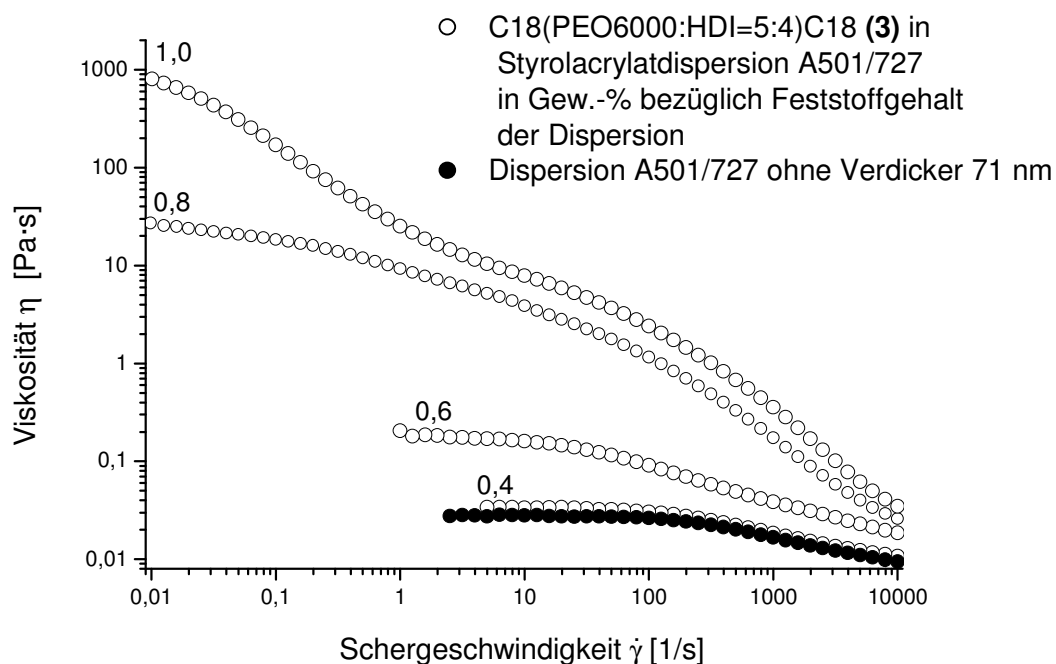


Abb. 4-57: Verdicker C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 (3) in der Styrolacrylatdispersion A501/727 von BASF (40%-Feststoffgehalt) mit 0,4, 0,6, 0,8 und 1,0 Gewichtsprozent Verdickerkonzentration bezügl. Feststoff, dies entspricht 0,267, 0,4, 0,533 bzw. 0,667 Gewichtsprozent bezogen auf die Wasserphase;

Die Verdickerwirkung ist in der PBMA/PS-Dispersion A501/727 im Vergleich zur PMMA/PBA-Dispersion von BASF insbesondere bei geringer Verdickerkonzentration deutlich vermindert. Bei Vergleich des Verdickers 3 in der Reinacrylatdispersion aus Abbildung 4-43 ergibt sich eine Plateauviskosität für 0,4 Gew.-% von ca. 100 Pa·s, für 0,6 Gew.-% ca. 200, für 0,8 Gew.-% von ca. 300 Pa·s und 500 Pa·s für 1,0 Gew.-%.

Wie aus Abbildung 4-57 zu entnehmen ist, liegen die Viskositäten der Plateauviskositäten für den Verdicker **3** deutlich darunter, nur bei der höchsten Konzentration von 1,0 Gew.-% bezügl. Feststoff (0,667 Gew.-% bezüglich wässriger Phase) ist die Viskosität bei der geringsten Scherrate größer.

Es fehlt der für die n-Butylacrylatdispersion typische Verlauf eines newtonschen Plateaus vielmehr hat man es mit einer stetigen Abnahme der Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit zu tun.

Winnik et al. [55] beschreibt in Versuchen zur Messung von Adsorptionenthalpien mittels Mikrokalorimetrie von Nonylphenoethoxylat NP-20 ($p\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_{20}\text{OH}$) an eine PBMA-Latex Langmuirsche Adsorptionsisothermen. Weit unterhalb der CMC (0,145 mmol/l) adsorbieren einzelne Tensidmoleküle nur schwach, bei Erreichen der CSAC (critical surface aggregation concentration, ca. 0,6-0,9-facher CMC) bildet schon gebundenes Tensid Mizellartige Oberflächenaggregate. Bei weiterer Zugabe steigt dann die Adsorption stark an, um dann in ein Plateau überzugehen, das bei 3-facher CMC praktisch erreicht ist (bei 0,61 Gew.-% Feststoffgehalt der Dispersion) und damit ist die Oberfläche gesättigt.

Die Überlegung, dass im Fall der Styrolacrylat-Dispersion zunächst durch Adsorption an die Latex-Oberfläche Verdickermoleküle verloren gehen und damit die geringere Verdickerwirkung erklärt werden kann, ist damit sehr unwahrscheinlich, auch unter dem Aspekt, dass die PU-Verdickerpolymere viel Platz auf der Latex-Oberfläche für sich beanspruchen.

Für das Tensid Nonylphenoethoxylat NP-10 werden Werte von 54Å^2 und für NP-20 von 106Å^2 auf einer Polystyrol-Latex-Oberfläche angegeben [56]. Für NP-10 beträgt der Wert auf einer PMMA-Latex-Oberfläche 152Å^2 [57].

Dies entspricht dem Trend, dass Tensidmoleküle mit zunehmender Polarität der Latex-Oberfläche eine größere Oberfläche einnehmen [56, 58, 59] und umgekehrt in unpolaren Latizes das Tensid die Oberfläche dichter bedeckt.

Damit dürfte die unpolare PBMA/PS-Dispersion von BASF an der Oberfläche tatsächlich dichter mit Na-Dodecylsulfat bepackt sein, als die polarere PMMA/PBMA-Dispersion.

Bei einer polaren PMMA-Dispersion ist die Neigung des hydrophoben Endes eines Tensidmoleküls wenig ausgeprägt, mit der Oberfläche wechselzuwirken und sie zu bedecken, sondern verbleibt vielmehr in der Mizelle [55, 60].

Aus diesen Befunden ergibt sich die Überlegung, dass bei gegebener geringer Verdickerkonzentration, z. B. 0,2 Gew.-% bezügl. Feststoff der Dispersion (0,133 Gew.-% in der Wasserphase) die PMMA/PBMA-Dispersion leichter verdickt werden kann als die PBMA/PS-Dispersion, da ein freies Kettenende eines Verdickermoleküls mit hydrophobem Rest leichter adsorbieren kann. Im Fall der PBMA/PS-Dispersion, die dichter mit SDS-Tensid beladen ist, müssen mehr freie hydrophobe Kettenenden verfügbar sein. Die Konzentration muss höher sein, erst dann können diese die SDS-Moleküle von der Latex-Oberfläche verdrängen. Dies hat zur Folge, dass das frei gewordene Tensid sich in die Mizellen des PU-Verdicker einbaut, was zu erklären vermag, dass bei der höchsten Konzentration in Abbildung 4-58 von 1,0 Gew.-% die Viskosität nun höher liegt als in der PMMA/PBMA-Dispersion in Abbildung 4-53, da sich durch geringe Zugaben von SDS die Viskosität von PU-Verdickern erhöhen.

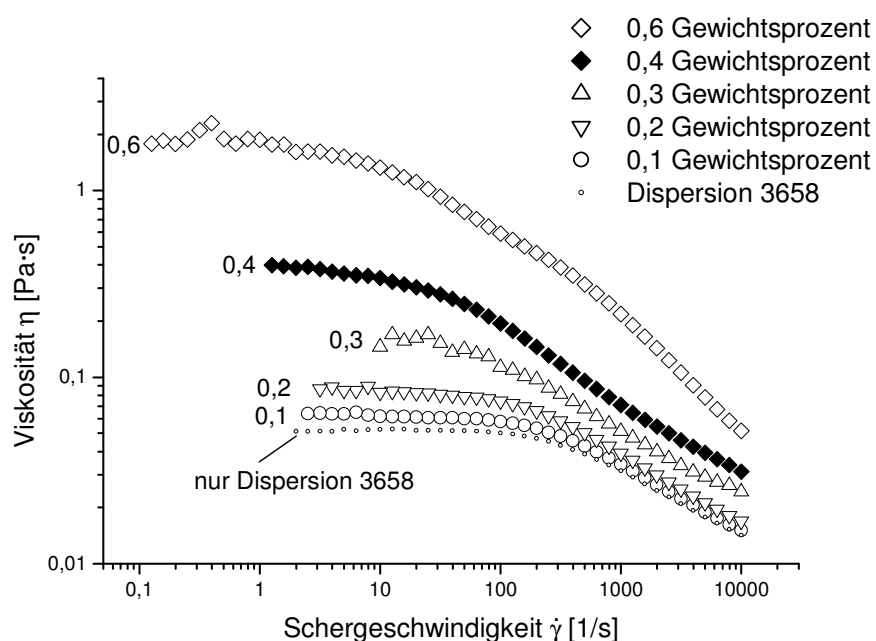


Abb. 4-58: Verdicker C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 3 in der feinteiligeren ($d_{50}=42$ nm) Styrolacrylatdispersion 3658 von BASF in Gew.-% bezügl. Feststoffgehalt der Dispersion (40%ig), entsprechend 0,06, 0,133, 0,15, 0,267 und 0,4 Gew.-% in der Wasserphase;

In der feinteiligeren Styrolacrylatdispersion ($d_{50}=42$ nm) in Abbildung 4-58 ist bei gleicher Konzentration des Verdickers **3** die Viskosität höher. Im Vergleich mit der PBMA/PS-Dispersion A 501/727 ($d_{50}=71$ nm) aus Abbildung 4-58 beträgt die Plateauviskosität 0,4 Pa·s statt 0,03 Pa·s in insgesamt 0,267%iger wässriger Lösung (0,4%ig bezüglich Feststoff) und 1,8 Pa·s statt 0,2 Pa·s in 0,4%iger wässriger Lösung (0,6 Gewichtsprozent Feststoff). Es ergibt sich die Einschränkung, dass bei höher Verdickerkonzentration keine stabile Dispersion mehr erhalten werden kann, da grobkörnige Partikel entstehen, die eine Rheologiemessung unmöglich machen.

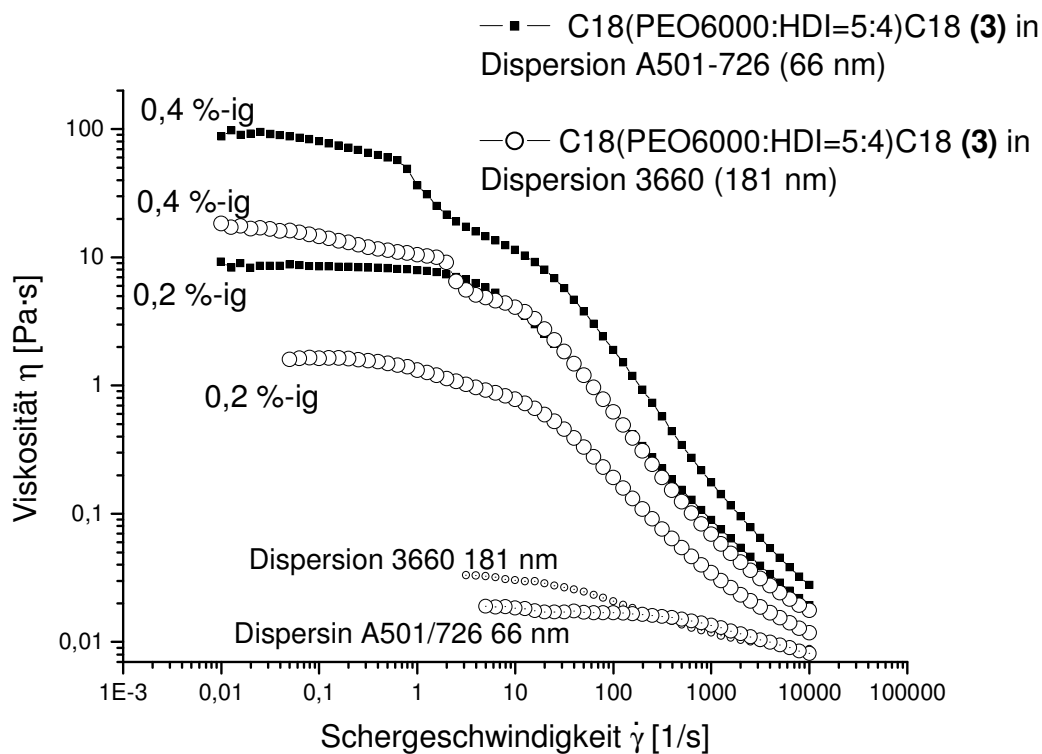


Abb. 4-59: Verdicker **3** mit C18-Rest in zwei verschiedenen PMMA/PBA-Dispersionen;

Im Vergleich zweier PMMA/PBA-Dispersionen gleicher Zusammensetzung aber verschiedenen mittleren Teilchengrößen (66 nm für die Reinacrylatdispersion A501/726 und 181 nm für die Dispersion 3660) sind die Viskositäten für die verdickte Dispersion mit großem Teilchendurchmesser deutlich herabgesetzt.

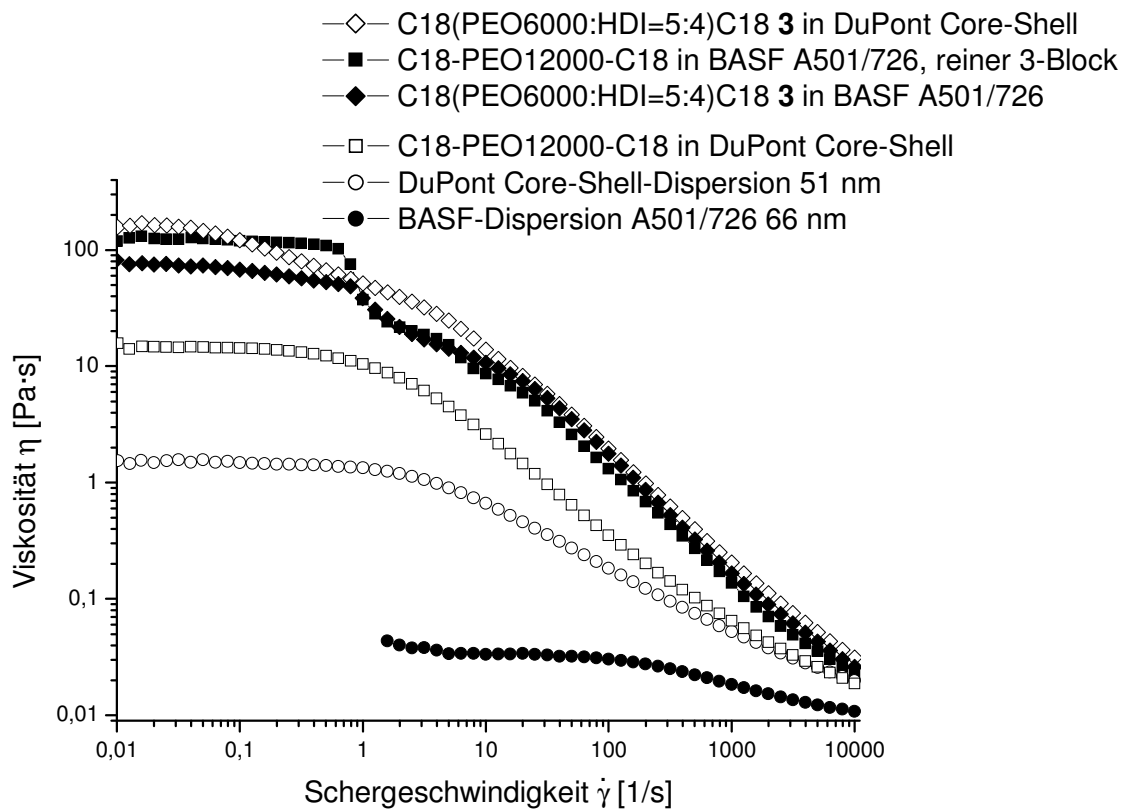


Abb. 4-60: Verdicker mit C18-Resten in der Reinacrylatdispersion und in einer Reinacrylat-Core-Shell-Dispersion, 0,4%ig bezüglich Feststoffgehalt der Dispersion und 0,267%ig in der Wasserphase;

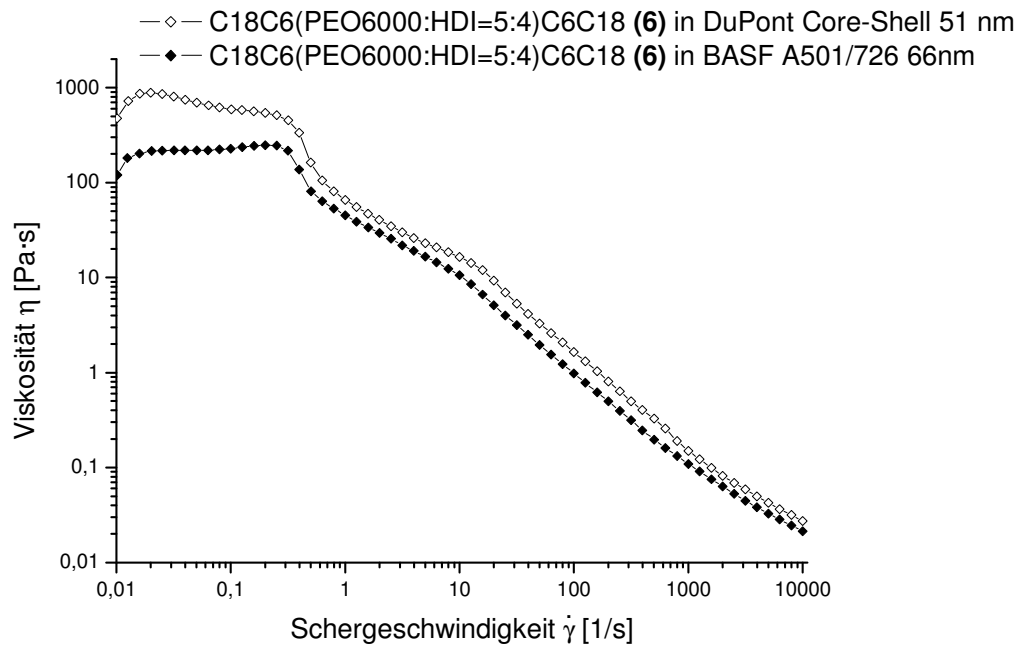


Abb. 4-61: Verdicker **6** mit C6C18-Rest in der DuPont Core-Shell und der BASF Reinacrylatdispersion A501/726, 0,4%ig bezüglich Feststoffgehalt der Dispersion und 0,267%ig in der Wasserphase;

Beim Vergleich der gewöhnlichen PMMA/PBA-Reinacrylatdispersion A501/726 mit einer Core-Shell-Dispersion gleicher Rezeptur, jedoch mit dem Unterschied, dass die polare Methacrylsäure in die Hülle eingebaut wurde, werden bei den vorverlängerten 3-Block-PU-Verdickern C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 **3** und C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18 **6** in Abbildung 4-54 und 4-54 höhere Viskositäten als in der Reinacrylatdispersion A501/726 erreicht. Beim reinen 3-Block-Verdicker C18-PEO12000-C18 mit ABA-Struktur ist die Verdickerwirkung in der Core-Shell-Dispersion geringer. Auch zeigt die Core-Shell-Dispersion mit Verdicker **3** kein newtonsches Plateau wie in der konventionellen Reinacrylatdispersion.

*Tabelle 4-12: Zusammensetzung der von BASF zur Verfügung gestellten Rein- bzw. Styrolacrylatdispersionen, hergestellt nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren;
Bei Steinapol NLS handelt es sich um eine 15-% ige Lösung SDS (Na-dodecylsulfat) in Wasser;*

Dispersion	Monomergehalt bzw. Seifen u. Starterkonzentration	Gewichtsanteile in %
Reinacrylatdispersion A501/726 von BASF	Methylmetacrylat	51,5
	Acrylamid	1
	Methacrylsäure	2,51
	n-Butylacrylat	44,99
	Styrol	-
	Steinapol NLS	0,5
	Ammoniak	0,17
	Na-Peroxosulfat	0,5
Styrolacrylatdispersion A501/727 von BASF	Methylmetacrylat	-
	Acrylamid	1
	Methacrylsäure	2,51
	n-Butylacrylat	44,99
	Styrol	51,5
	Steinapol NLS	0,5
	Ammoniak	0,29
	Na-Peroxosulfat	0,5

Der Feststoffgehalt der Reinacrylatdispersion A501/726 beträgt in Lieferform 44,45 %, der pH-Wert 7,22, der der Styrolacrylatdispersion A501/727 44,07% bzw. 7,66. Die Teilchengröße D50 für die Reinacrylatdispersion beträgt 66 nm (Zahlenverteilung), für die Styrolacrylatdispersion 71 nm.

Die Styrolacrylat-Dispersion 3658 bzw. die PMMA/PBA-Dispersion 3660 von BASF wurde genau nach derselben Rezeptur hergestellt, jedoch mit einer geringeren Teilchengröße für die Styrolacrylat-Dispersion und einer großen Teilchengröße für die PMMA/PBA-Dispersion.

Tabelle 4-13: Zusammensetzung der DuPont Core-Shell-Dispersion;

Stufe	Monomergehalt	Gewichtsanteile in %
Stufe 1	Methylmethacrylat	25,75
	n-Butylacrylat	22,5
	SDS (fest), Vorlage	0,39
	SDS (fest), Stufe 1	0,26
Stufe 2	Methylmethacrylat	25,75
	n-Butylacrylat	22,5
	Methacrylsäure	2,5
	SDS	0,26

Diese Dispersion entspricht in ihrer Zusammensetzung der Dispersion A501/726 von BASF, bis auf Acrylamid und einer höheren Seifenkonzentration, über die Na-Peroxosulfatkonzentration ist nichts bekannt. Der Feststoff-Gehalt wurde zu 44,4 Gewichtsprozent bestimmt.

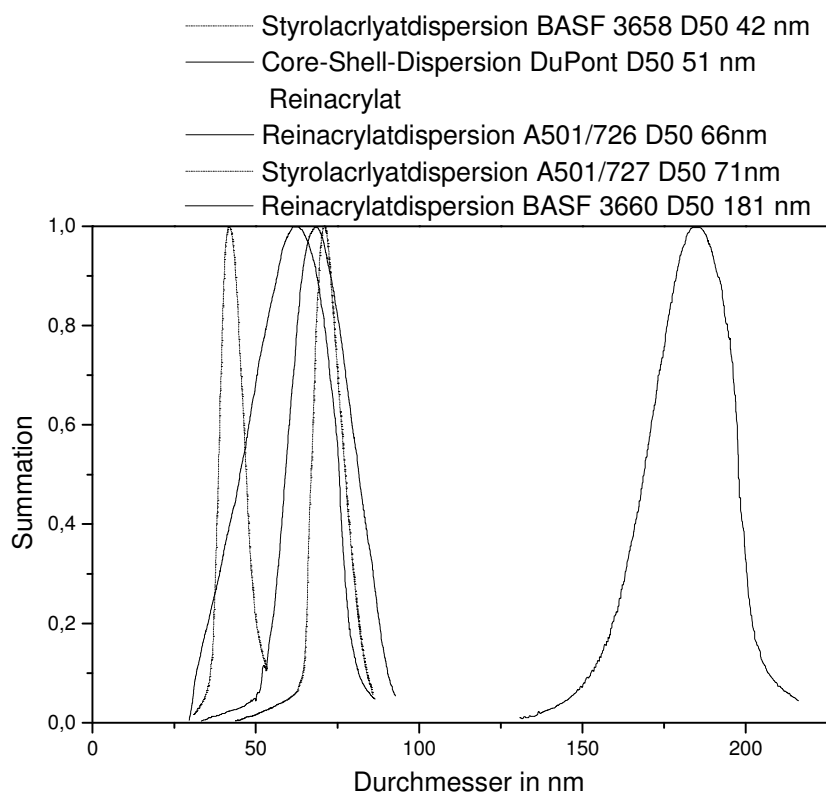


Abb. 4-62: Teilchengrößenverteilungen der untersuchten Reinacrylatdispersionen (Zentrifuge);

Tabelle 4-14: Teilchengrößen (Durchmesser in nm) der untersuchten Dispersionen;

Dispersion	Zahlenverteilung			Massenverteilung			Polydispersität (D90-D10)/D50
	D10	D50	D90	D10	D50	D90	
Styrolacrylat BASF 3658	38	42	47	39	43	49	0,233
DuPont Core-Shell Reinacrylat	36	51	69	43	61	75	0,525
Reinacrylat BASF A501/726	55	66	79	59	70	83	0,343
Styrolacrylat BASF A501/727	66	71	78	67	72	79	0,167
Reinacrylat BASF 3660	160	181	199	165	185	203	0,205

Geringere mittlere Teilchengrößen verursachen einen größeren Verdickereffekt der Dispersion. Wie in Abbildung 4-59 gezeigt wurde, zeigt die grobteilige Reinacrylatdispersion 3660 mit 181 nm mittlerem Teilchendurchmesser gegenüber der Reinacrylatdispersion A501/726 (66 nm) eine zwar verminderte, aber immer noch akzeptable Verdickerwirkung, obwohl die Teilchengröße das 2,75-fache beträgt, also um einige Größenordnungen höher liegt.

Dagegen wurde gezeigt, dass eine Verdickung der Styrolacrylat-Dispersion durch Herabsetzen der mittleren Teilchengröße von 66 nm auf 42 nm möglich wurde (Verminderung der Teilchengröße um 1/3), vergleiche Abbildung 4-58. Wenn Anteile mit höheren Teilchendurchmessern für die Verdickerwirkung nicht besonders negativ ins Gewicht fallen, ist anzunehmen, dass Dispersionen mit breiterer Teilchengrößenverteilung (Polydispersität) bei gleicher mittlerer Teilchengröße besser verdickt werden.

Dies muss in der Diskussion um die bessere Verdickerwirkung der Core-Shell-Dispersion ebenfalls berücksichtigt werden, da diese eine breitere Teilchengrößenverteilung zeigt. Ferner ist die polare Methacrylsäure in der Hülle eingebaut und man ist mit einer nur halb so großen Seifenkonzentration in Stufe 2 ausgekommen, so dass die Bedeckung der Latexoberfläche mit Tensid im Vergleich zur Dispersion A501/726 noch geringer ausfällt und damit die Adsorption eines hydrophoben Endgruppe eines Verdickermoleküls noch weiter erleichtert ist.

Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, dass sich geringere Teilchengrößen auf die Verdickerwirkung positiv auswirken. Bei gleicher PU-Verdickerkonzentration wird die feinteiligere Styrolacrylat-Dispersion ($d_{50} = 42\text{nm}$) effektiver verdickt als diejenige mit größerem Teilchendurchmesser (BASF A501/727 $d_{50} = 71\text{nm}$), so z. B. Verdicker **3** in Abbildung 4-57 und Abbildung 4-51; auch die Reinacrylatdispersionen zeigen mit zunehmender mittlerer Teilchengröße d_{50} bei gleicher Verdickerkonzentration höhere Nullscherviskositäten (Verdicker **3** in DuPont Core-Shell ($d_{50} = 51\text{ nm}$) > BASF A501/726 ($d_{50}=66\text{ nm}$) > Reinacrylat BASF 3660 ($d_{50}=181\text{ nm}$)).

Setzt man die mittleren Teilchengrößen der Dispersion in Relation zum Radius der rosettenförmigen Mizellen, der mit ca. 20 nm für einen Verdicker der Art C18-PEO35000-C18 angegeben wird [51] bzw. einen Durchmesser von etwa 40 nm für ein Verdicker der Art $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O-IPDI-}[\text{PEO8200-IPDI}]_{x=3-6}\text{-OC}_{16}\text{H}_{33}$ [39], dann hat nur die Styrolacrylat-Dispersion 3658 in etwa den gleichen Teilchendurchmesser wie die Verdickermizellen. Bei der Reinacrylatdispersion A 501/726 beträgt das Verhältnis Durchmesser Verdickermizelle zu Teilchendurchmesser der Dispersion 1:1,75, bei der grobteiligen Reinacrylatdispersion 3660 ($d_{50}=181\text{ nm}$) gleich 1:4,5.

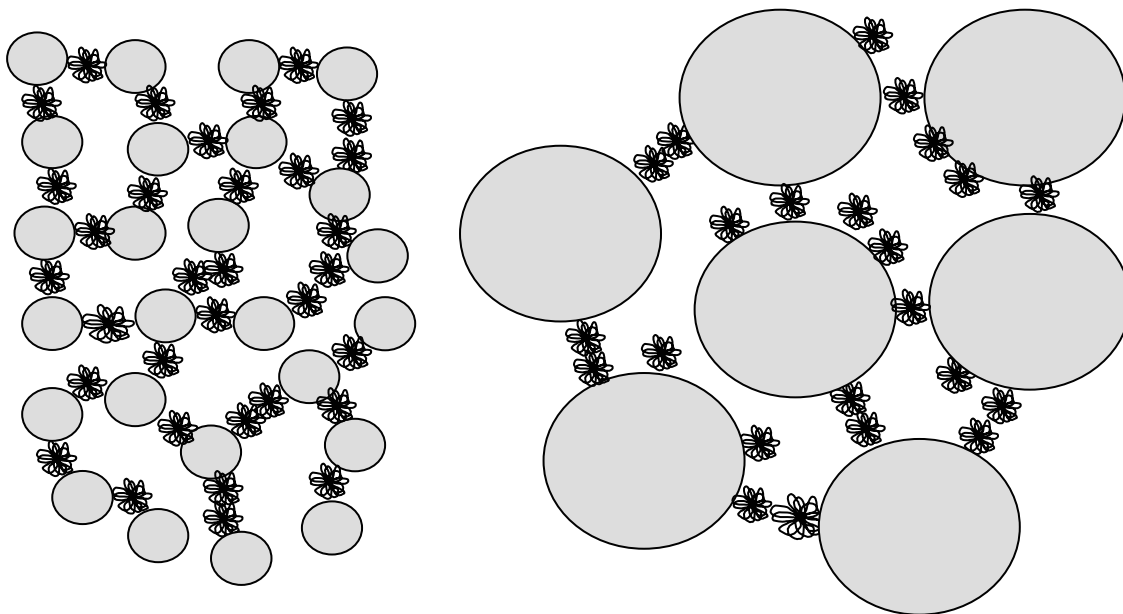


Abb. 4-63: Maßstabgetreue Abbildung von Verdickermizellen (Durchmesser 40 nm) in einer Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 66nm (links) und 181 nm (rechts);

In der sehr grobteiligen Dispersion ($d_{50}=181\text{nm}$) ist es möglich, dass mehrere Verdickermizellen über hydrophobe Endgruppen an ein und dasselbe Latexteilchen adsorbieren und damit lediglich die großen Hohlräume, die zwischen den Dispersionsteilchen entstehen, ausfüllen, ohne dass es zu einer Verdichtung des Netzwerkes von der Platte bis zum Kegel kommt und diese Verdickermizellen in ihrer Additivfunktion unwirksam sind.

Bei Dispersionen mit höherer Polydispersität ($(d_{90}-d_{50})/2$) ist die Raumerfüllung größer, daher sind evtl. Hohlräume klein und die Verdickerwirkung höher. Dieser Effekt dürfte insbesondere bei grobteiligen Dispersionen eine Rolle spielen.

In erster Linie wird die Verdickerwirkung also durch Bedeckung des Latexteilchens mit Tensid beeinflusst (Polarität), danach spielt die Teilchengröße im Verhältnis zur Verdickermizelle eine Rolle, ferner die Polydispersität (Teilchengrößenverteilung).

4.4.10 Schwingungsrheometrie

Die Schwingungsrheometrie in der Dispersion wurde mit denselben Parametern gemessen wie in wässriger Lösung (Kegel MK22, $0,5^\circ$, d. h. 5 cm Durchmesser, $0,5^\circ$ Öffnungswinkel) bei 2 mrad Amplitude. Es wurde jeweils ein Frequenz-Sweep von 0,1 Hz bis 100 Hz durchgeführt.

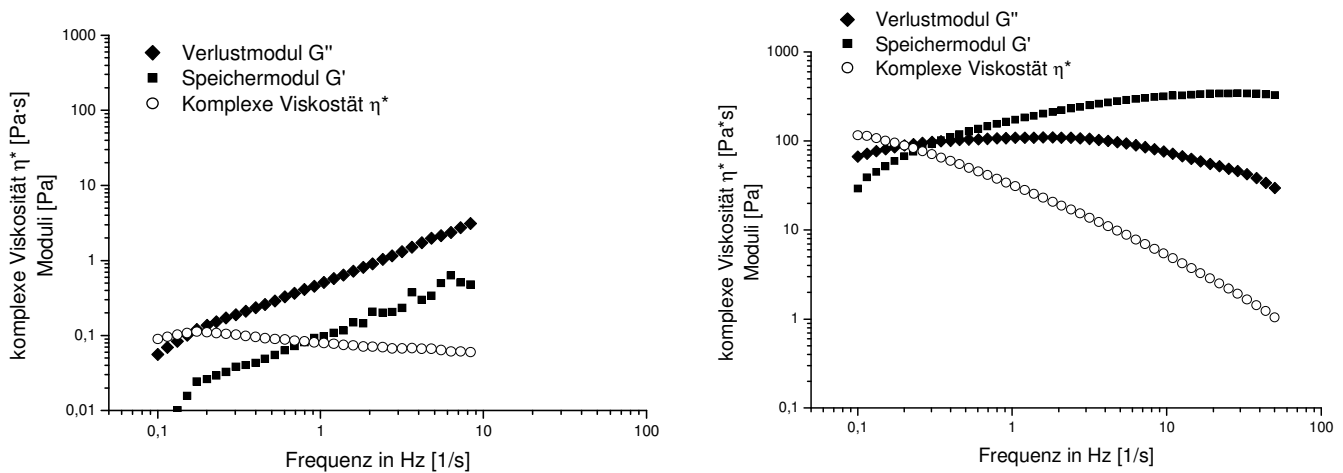


Abb. 4-64: Auftragung von Speicher – und Verlustmodul über der Frequenz des Verdickers C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 3 bei einer Konzentration von 0,1 Gew.-% (links) bzw. 0,4 Gew.-% (rechts) in der Reinacrylatdispersion A501/726;

Bei einer Konzentration von 0,1 Gewichtsprozent bezüglich des Feststoffgehaltes der Dispersion weist das Verlustmodul G'' einen höheren Betrag als das Speichermodul G' über den gesamten Frequenzbereich auf, die Probe zeigt also viskoses Verhalten. Bei höherer Verdickerkonzentration (0,4 Gew.-%) zeigt die verdickte Dispersion einen Schnittpunkt von G' und G'' (Gelpunkt), doch ist das Verhalten weit von idealen linear-viskoelastischen Eigenschaften (vgl. Abb. 4-31) entfernt.

Der Gelpunkt (G' schneidet G'') verschiebt sich mit höherer Verdickerkonzentration zu geringeren Frequenzen:

Tabelle 4-15: Gelpunkt in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration, Verdicker 3 mit C18-Rest;

Verdickerkonzentration von 3 in Dispersion A501/726 [Gew.-%]	Frequenz f des Gelpunktes bei $G' = G''$ [Hz]	G' bzw. G'' beim Gelpunkt [Pa]
0,2	5,5	12
0,3	2,4	21
0,4	0,35	102
0,6	0,3	91
0,8	0,2	171
1,0	0,2	180
1,2	0,15	185

Im Vergleich zur wässrigen Verdickerlösung ist der Gelpunkt schon bei niedrigeren Frequenzen erreicht (vgl. Tabelle 4-7), d. h. ein Netzwerk bestehend aus über Verdickermizellen verbrückten Latexpartikeln wird sehr viel früher zerstört als eine wässrige Verdickerlösung, wenn man einen Frequenz-Sweep von niedrigen zu hohen Frequenzen betrachtet. Demnach ist das schwächste Glied in der Kette dieses Netzwerkes die Verbindung Latexteilchen-Verdickermizelle; diese wird schon bei langsamer Beanspruchung (niedrige Frequenz der Bewegung des Kegels) zerstört.

Im Cole-Cole-Plot ergibt die Auftragung des Verlustmoduls gegenüber dem Speichermodul für ideale viskoelastische Flüssigkeiten einen Halbkreis. In der verdickten Dispersion ist dies nicht mehr der Fall – es liegt keine ideal-viskoelastische Flüssigkeit mehr vor – vielmehr lassen sich zwei verschiedene Kurvenmaxima ausmachen, die durch Überlappung zwei verschiedenen Einzelprozessen zugeordnet werden können [61], insbesondere bei der Dispersion mit 1,2% Verdickerzusatz ist dies zu sehen.

Der langsame Prozess betrifft die Assoziation/Wechselwirkung einer Verdickermizelle mit dem Dispersionsteilchen – daher auch die Stufe, die in der Rotationsrheometrie bei geringen Schergeschwindigkeiten bzw. Frequenzen zusammenbricht und auch nur bei höheren Verdickerkonzentrationen auftritt (vgl. Abbildung 4-52). Der schnelle Prozeß bei hohen Frequenzen bzw. hoher Scherrate bedeutet das Brechen und Wiederverknüpfen miteinander

verbundener Mizellen untereinander. Dies bedeutet ein verallgemeinertes Maxwell-Modell mit zwei Relaxationszeiten.

Der langsame Prozess muss auch in einer Dispersion mit 0,2% Verdickerzusatz stattfinden, sonst hätte man an dieser Stelle keinen Verdickereffekt, nur dass dieser in dem Fall nicht detektiert werden kann, da der Gelpunkt in der frequenzabhängigen Messung nicht erreicht wird (kein Berührungspunkt zwischen G' und G'').

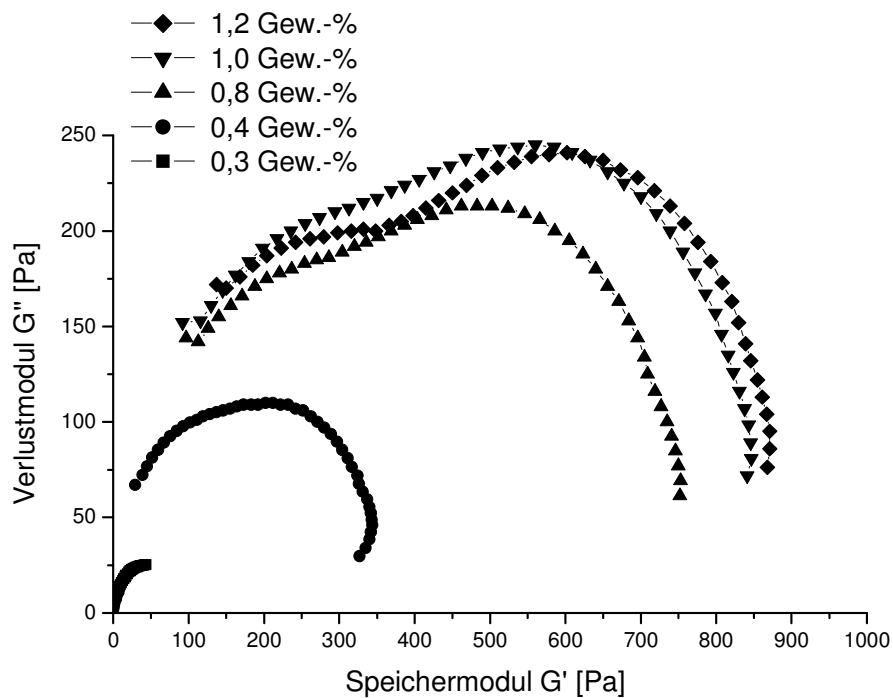


Abb. 4-65: Cole-Cole-Plot des Verdickers 3 C18-(PEO6000:HDI=5:4)C18 mit steigender Konzentration von 0,3 bis 1,2 Gewichtsprozent;

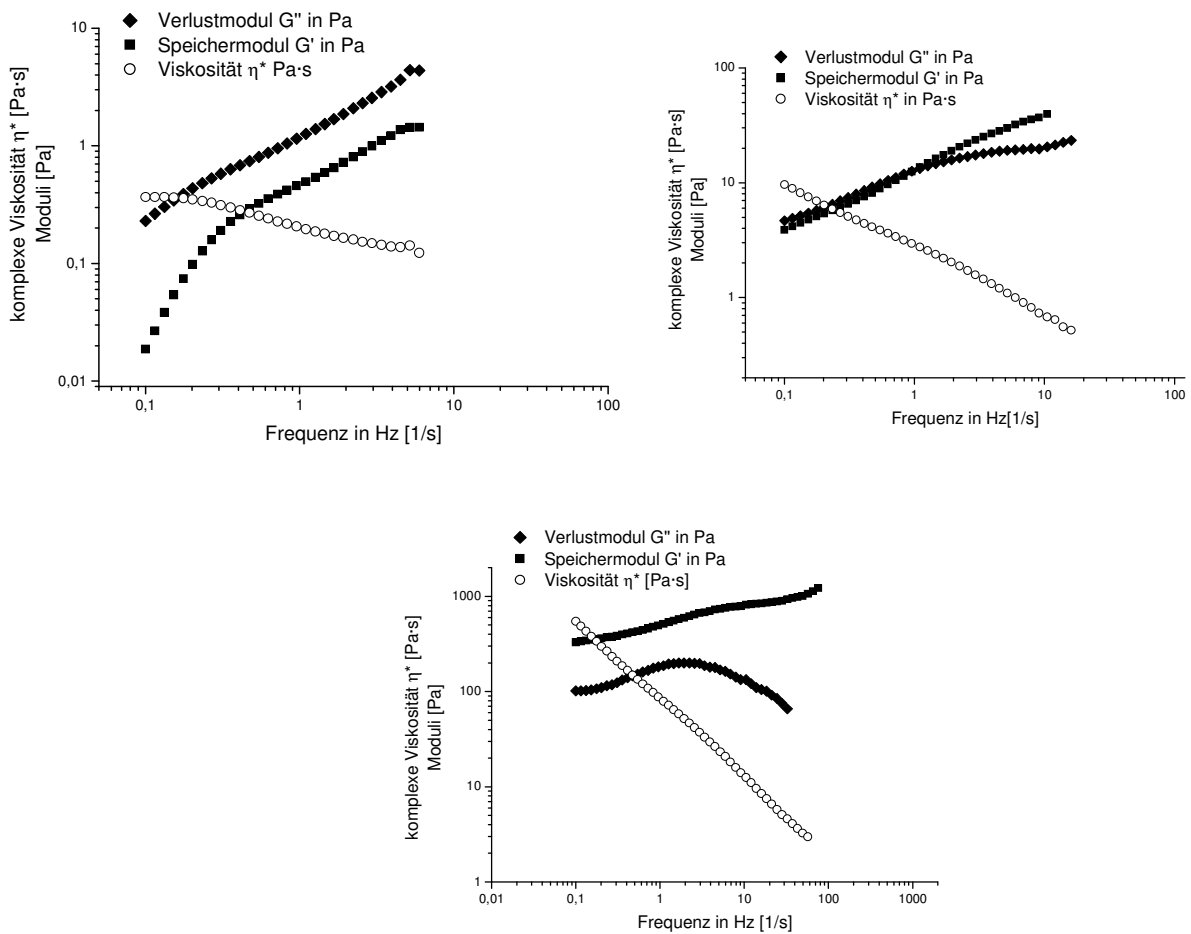


Abb. 4-66: Auftragung von Speicher- und Verlustmodul über der Frequenz des Verdickers C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18 **6** bei einer Konzentration von 0,15 Gew.-% (links oben) bzw. 0,25 Gew.-% (rechts oben) und 1,2 Gew.-% (unten Mitte) in der Reinacrylatdispersion A501/726;

Tabelle 4-16: Gelpunkt in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration, Verdicker **6** mit C6C18-Rest;

Verdickerkonzentration von 6 in Dispersion A501/726 [Gew.-%]	Frequenz f des Gelpunktes bei $G' = G''$ [Hz]	G' bzw. G'' beim Gelpunkt [Pa]
0,25	0,95	12,5
0,3	0,41	20,6
0,35	0,15	26,8
0,4	0,1	37

Im Vergleich zu Verdicker **3** mit C18-Rest, wird hier das Netzwerk Verdickermizell-Latexteilchen bei noch niedrigeren Frequenzen zerstört, was auf eine noch geringere Wechselwirkung Verdickermizelle-Latexpartikel des Verdickers **6** mit C18C6-Rest hindeutet. Die Schwingungsrheometrie stützt die in Abbildung 4-42 gefundene Beobachtung, dass der Verdicker **6** mit C18C6-Rest früher, d. h. bei geringeren Schergeschwindigkeiten in der Rotationsrheometrie, in den strukturviskosen Bereich übergeht und die als Stufe sichtbare Perkolation (Gel) zerstört wird.

Bis zu einer Konzentration von 0,15 Gewichtsprozent liefert die mit **6** verdickte Dispersion ein im gesamten Frequenzbereich höheres Verlustmodul G'' als das Speichermodul G' . Hier zeigt die verdickte Dispersion viskoses Verhalten (Abbildung 4-67 oben links). Im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 0,35 Gewichtsprozent ist es möglich, zwischen dem zu Beginn höheren Verlustmodul G'' und dem Speichermodul G' einen Schnittpunkt zu ermitteln. Allerdings liegen die Moduli, was die Zahlenwerte betrifft nahe beieinander und sind vom Verlauf weit von einem ideal linear viskoelastischen Verhalten entfernt (Abbildung 4-66 oben rechts). Bei 0,4 Gewichtsprozent zeigt sich zwischen Speicher- und Verlustmodul noch ein einziger Berührungspunkt, bei höher Verdickerkonzentration ist über den gesamten Frequenzbereich das Speichermodul größer als das Verlustmodul, d. h. dass man hat ein Gel vorliegen (Abbildung 4-66 unten).

Der Cole-Cole-Plot in Abbildung 4-68 zeigt wie in Abbildung 4-65 keinen für ein ideal-viskoelastisches Verhalten charakteristischen Halbkreis. Ebenso sind die bei 0,8 bis 1,2 Gewichtsprozent erkenntlichen Schultern (Doppelmaxima, 2 Prozesse in Abb. 4-66) nur am

Beginn der Messkurve, den niedrigen Frequenzen zugeordnet und durch einen flachen Verlauf weniger Messpunkte ansatzweise erkennbar.

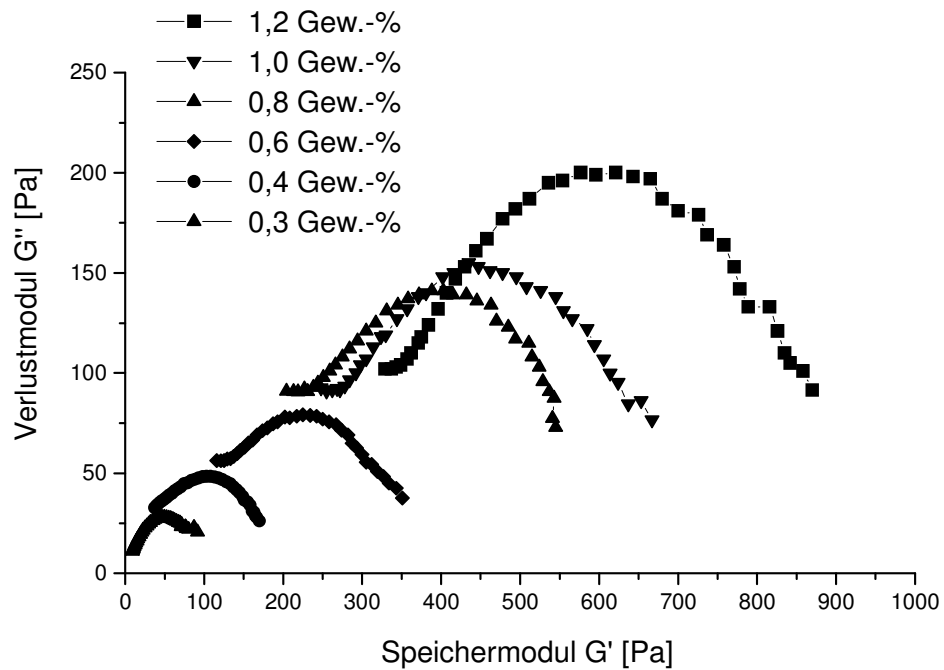


Abb. 4-67: Cole-Cole-Plot des Verdickers **6** C18C6(PEO6000:HDI=5:4)C6C18 mit steigender Konzentration von 0,3 bis 1,2 Gewichtsprozent;

4.5 Untersuchung der PUR-Verdicker in pigmentierten Systemen

Hydrophob modifizierte (Poly)ethylenoxid-Urethane steigern als wasserlösliche Funktionspolymere die Viskosität von Wasser und wirken durch Einarbeitung in Dispersionen als Additive. Die eigentliche praktische Anwendung finden die PU-Verdicker in pigmentierten Systemen wie wässrigen Dispersionsfarben.

In solchen Systemen sind vielfältige Wechselwirkungen unter den einzelnen Bestandteilen möglich. So dienen z. B. Netz- und Dispergiermittel (z. B. niedermolekulare Polycarboxylate) zur elektrischen Stabilisierung von Pigmentteilchen und Füllstoffen. Ebenso ist es möglich, dass die Dispersion die Pigmentteilchen teilweise benetzt und dadurch indirekt eine Wechselwirkung mit dem Verdicker eingegangen werden kann. Ebenso besitzen Entschäumer tensidartige Eigenschaften. Es wurde gezeigt, dass durch Zusatz von SDS (Natriumdodecylsulfat) die Verdickerwirkung in wässriger Lösung zuerst angehoben wird und danach bei steigender Konzentration wieder sinkt [13]. Insofern ist anzunehmen, dass geringe Konzentrationen von Entschäumern die Viskosität des Systems beeinflussen können.

Eine Schlüsselstellung zur Verdickung wässriger Lacksysteme spielt die Bindemitteldispersion. Deren Einfluss auf die Verdickerwirkung wurde in Kapitel 4-4 untersucht.

Tabelle 4-17: Rezeptvorschlag für eine Seidenglanzfarbe; der Feststoffgehalt beträgt 52 %, die Pigmentvolumenkonzentration (PVK) ca. 27 %;

Position	Lackbestandteil	Funktion	Gewichtsanteile in %
1	Kronos 2190	Weißpigment	19
2	Omycarb Extra CL	Kreide als Füllstoff	9
3	PU-Verdicker, 5 % ig	Verdicker	14
4	Pigmentverteiler MD 20, 25 %ig	Netz- u. Dispergiermittel	1
5	Wasser	-	2
6	Agitan E 255	Entschäumer	0,2
7	Polymerdispersion	Bindemittel	51
8	Agitan E 255	Entschäumer	0,2
9	Wasser	-	3,6
Summe			100,0

Die Positionen 1-6 werden in einem 250 ml großen Dispergierbehälter mit einer Dissolverscheibe ca. 20 Minuten bei 1000 Upm dispergiert, danach werden die Positionen 7-9 mit dem Bindemittel unter verminderter Drehzahl eingerührt und danach wird nochmals 5 Minuten bei 1000 Upm dispergiert.

Bei Kronos 2190 handelt es sich um ein nach dem Sulfatverfahren hergestelltes Rutilpigment mit mehr als 94% Titandioxidgehalt und anorganischer Nachbehandlung mit Aluminium- und Zirkonverbindungen. Der Füllstoff Omyacarb Extra CL ist weißes Calciumcarbonat aus gemahlenem Marmor mit einem mittleren Teilchendurchmesser D50 von 0,9µm. Der Pigmentverteiler MD20 besteht aus einer 25%-igen wässrigen Lösung einer niedermolekularen organischen Polysäure, der Entschäumer Agitan E 255 aus einer ca. 20 %-igen Emulsion eines Polysiloxanocopolymers.

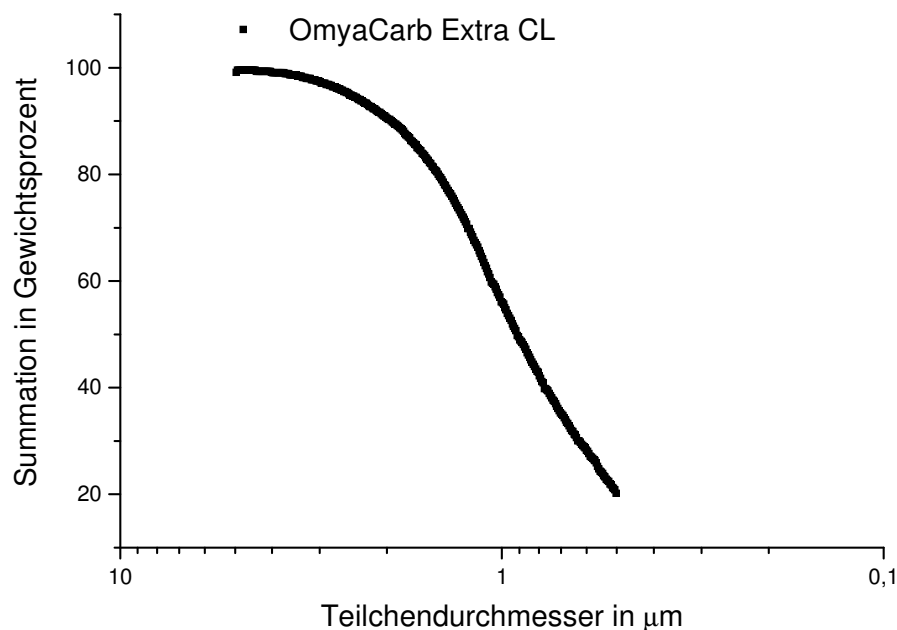


Abb. 4-68: Korngrößenverteilungskurve von Omyacarb Extra CL mittels Sedigraph 5100;

Die Benetzung des Titandioxids mit dem Pigmentverteiler (Netz- und Dispergiermittel) ist irreversibel. Betten berichtet von Wechselwirkungen des Pigmentvertailers mit einem HEUR-Verdicker – was u. U. bis zur Verklumpung führen kann – und es wird daher zur Verbesserung und Aufrechterhaltung der Farbintensität empfohlen, den Verdicker erst ganz zum Schluss nach Zugabe des Bindemittels hinzuzufügen [25].

Die Wechselwirkungen, die ein HEUR-Verdicker mit den Bestandteilen einer Rezeptur in einem pigmentierten System eingehen kann, sind: Wechselwirkungen HEUR-Pigment, daneben kann das Bindemittel mit dem Pigment Wechselwirkungen eingehen und der HEUR-Verdicker mit dem belegten Pigment.

Reimann et al. [11, 27-29] bestätigte, dass direkte Pigment-Verdicker-Wechselwirkungen auszuschließen sind. Dies wurde einmal anhand von ESA-Messungen (Electrokinetic Sonic Amplitude), bei denen die relative Mobilität μ/μ_0 nur schwach von 1,0 auf 0,85 absinkt, gezeigt. Bei der ESA-Methode wird ein äußeres Wechselfeld angelegt, geladene Partikel führen eine Bewegung aus und senden eine Schallwelle aus, die detektiert und in ein Spannungssignal umgewandelt wird, wenn zwischen flüssigem Medium und Partikel der Dichtunterschied groß genug ist.

Ferner wurden praktisch identische Rheogramme in einer Suspension mit Titandioxid (62 Gew.-%) mit und ohne PU-Verdicker erhalten.

Das Pigment wird vom Bindemittel benetzt, was sich in einer Steigerung der relativen Mobilität bis 1,5 bemerkbar macht. Die Sättigungskonzentration liegt dabei bei 5 Gew.-% Bindemittelanteil bezüglich des Gewichtsanteils des Pigments. Damit ist auch eine indirekte Wechselwirkung Verdicker-Pigment über mit Bindemittel belegtes Pigment gegeben.

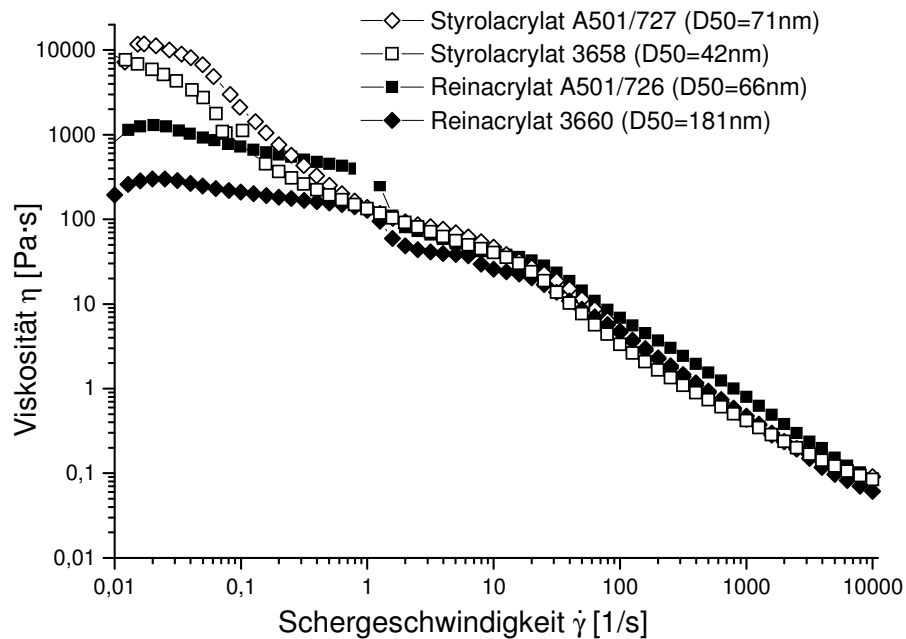


Abb. 4-69: Rheogramm des Lackes nach Rezeptur in Tabelle 4-9 mit Kreide (Omyacarb Extra GL) und dem Verdicker 3 C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 in unterschiedlichen Bindemitteln, 1,41 % Verdickerkonzentration bezüglich wässriger Phase;

Deutliche Unterschiede für die Fließkurve ergeben sich zwischen den zwei Dispersionstypen der PMMA/PBA-Reinacrylat und der PS/PBA-Styrolacrylatdispersion.

Die Nullscherviskositäten der Lacke mit Styrolacrylat als Bindemittel liegen höher. In reiner Dispersion konnte man beobachten, dass die Styrolacrylatdispersion A501/727 durch Verdickerzugabe erst gar nicht, dann erst bei höherer Verdickerkonzentration überhaupt verdickt werden.

Bei Verwendung der Reinacrylatdispersion als Bindemittel zeigt sich im pigmentierten System wie in Dispersion ein abgeschrägtes newtonsches Plateau mit einem Viskositätsabfall bei etwa 1 1/s (vgl. Abb. 4-52). Die Abstufung der höheren low-shear Viskosität in Abhängigkeit von der geringeren Teilchengröße war auch im System Reinacrylatdispersion schon zu beobachten. Dort zeigte sich wie hier im Lacksystem bei gleicher Verdickerkonzentration eine etwa um Faktor 10 höhere Viskosität, wenn die Dispersion einen geringeren mittleren Teilchengrößendurchmesser hatte (vgl. Abb. 4-59).

Die aus dem System Dispersion gewonnenen Erkenntnisse der teilchengrößenabhängigen Verdickerwirkung lässt sich bezüglich der beiden Reinacrylat-Bindemittel auf das Lacksystem übertragen.

Es bleibt noch die Frage offen, wie bei diesen hohen Verdickerkonzentrationen von 14 Gewichtsprozent PU-Verdickeranteil, als 5%-ige Lösung zugegeben, dies entspricht 1,4 Gewichtsprozent in der wässrigen Phase insgesamt, die erhaltene Viskosität absolut zu bewerten ist.

Bei der Betrachtung der Konzentrationsreihe von C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 (**3**) in Abb. 4-52 wurden für 1,2 Gewichtsprozent in der Reinacrylatdispersion A501/726 (66nm) eine Viskosität von ca. 800 Pa·s erreicht (entsprechend 0,8 Gewichtsprozent bezügl. Wasserphase), im Lackrezept mit einer Verdickerkonzentration von 3 Gew.-% bezüglich Feststoffgehalt der Dispersion eine Viskosität von 1000 Pa·s (entsprechend 1,4 Gewichtsprozent bezüglich Wasserphase). Bei einer ungleich höheren Verdickerkonzentration erreicht man also nicht signifikant höhere Viskositäten.

Eine Erklärung hierfür ist, dass das Pigment als teilweise Bindemittel bedecktes Teilchen vorliegt und diese ähnlich wie in Abbildung 4-63 Verdicker adsorbieren und teilweise Hohlräume ausfüllen, ohne das Netzwerk enger zu verknüpfen. Pigment ($d_{50}=360\text{nm}$) und Füllstoff ($d_{50}=900\text{nm}$) bedingen zu dem durch ihre Größe, dass das Netzwerk aus Verdickermizellen weniger dicht verknüpft wird. Insgesamt wirken sich Partikel mit großem Teilchendurchmesser ungünstig auf die Verdickerwirkung aus.

In der Styrolacrylatdispersion zeigen sich gute Verdickungseffekte erst bei hohen Verdickerkonzentrationen, die z. T. von denen in der Reinacrylatdispersion übertroffen werden (vgl. Abb. 4-57). Insofern zeigt sich bei noch höheren Verdickerkonzentrationen im Lackrezept ein Viskositätsprofil, wie es auch für die reine Styrolacrylatdispersion zu erwarten gewesen wäre.

Im pigmentierten System mit Kreide (Omyacarb) ist also die Dispersion ausschlaggebend für das rheologische Verhalten und lässt sich aus dem System wässriger Dispersion-Verdicker übertragen.

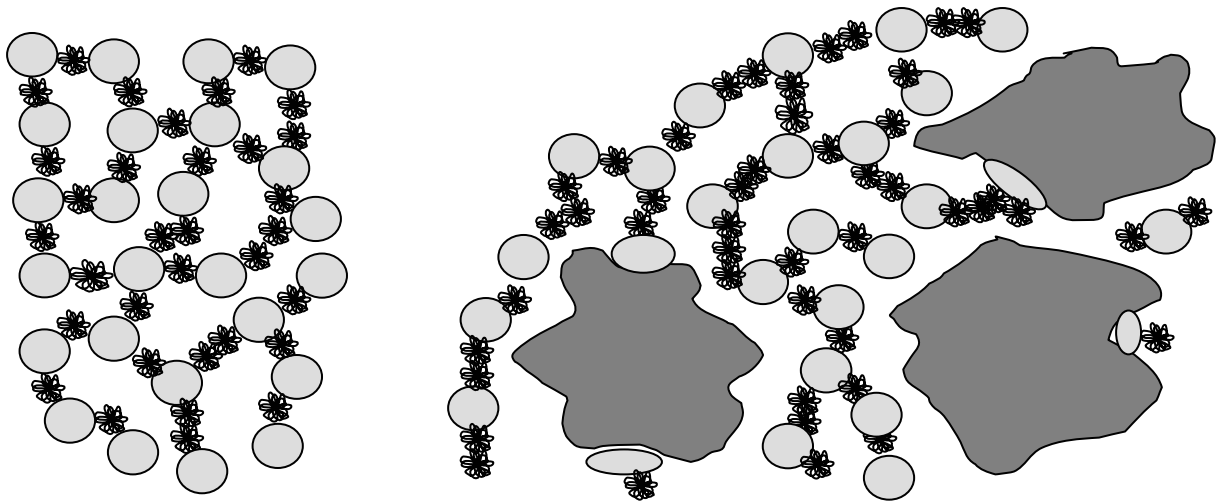


Abb. 4-70: Große (teilweise Bindemittel bedeckte) Pigmentteilchen führen zu einer Verringerung der Netzwerkdichte;

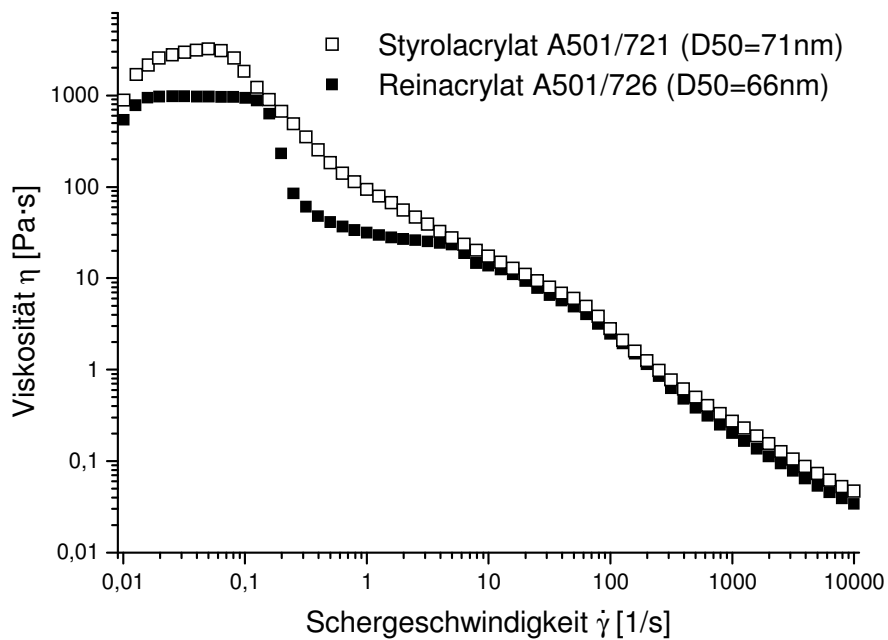


Abb. 4-71: Rheogramm des Lackes in Anlehnung nach Rezeptur in Tabelle 4-9 mit nur 2%-iger Verdickerlösung an 6 C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18 mit Kreide (Omyacarb Extra GL) als Füllstoff, entspricht 0,56% Verdickerkonzentration bezüglich Wasserphase;

Im Unterschied zu Verdicker **3** ist der Verdicker **6** nur als 2%-ige Lösung eingerührt. Dies entspricht einer Konzentration von 0,56 Gewichtsprozent bezogen auf die Wasserphase. Bei 5%-iger Lösung wurde die Viskosität zu hoch und es konnte kein Rheogramm infolge eines unstetigen Kurvenverlaufs aufgenommen werden, da der fertige Lack zu fest geworden ist und nicht mehr fließfähig war. Verdicker **6** mit C18C8-Rest ist damit auch in pigmentierten Systemen wirksamer als Verdicker **3** mit C18-Rest.

Mit der Reinacrylatdispersion zeigt sich ein kurzes newtonsches Plateau, bevor die Viskosität in einer Stufe abfällt. Diese Stufe tritt wie im System Dispersion und in wässriger Lösung bei niedrigerer Schergeschwindigkeit auf.

Die Viskosität des Lackes mit Styrolacrylatdispersion ist wie mit Verbindung **3** als Verdicker höher als bei Verwendung der Reinacrylatdispersion.

Bei Verwendung von Borchigel PW 25 als PU-Verdicker wurde eine Entmischung des Systems festgestellt, in dem sich einige Minuten nach dem Auflacken über der pigmentierten Dispersion eine Wasserphase abgeschieden hat, was sich auch durch Verringern der Verdickerkonzentration nicht vermeiden ließ.

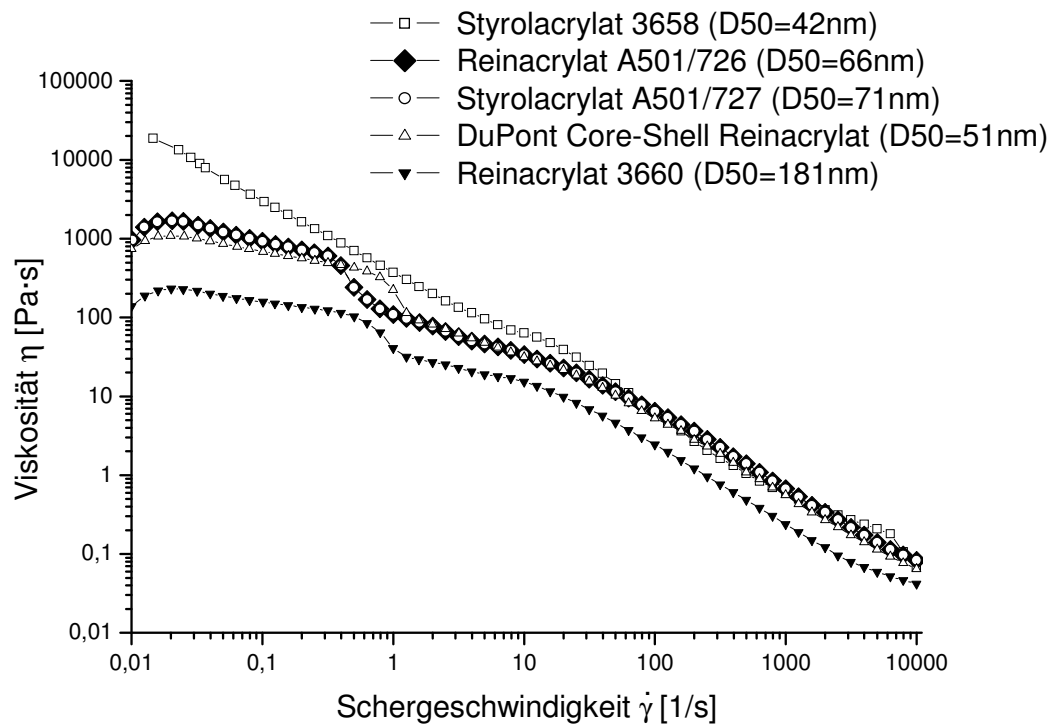


Abb. 4-72: Rheogramm der Lacke nach Rezeptur in Tabelle 4-9 mit Kaolin (Speswhite) und dem Verdicker C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 3 in unterschiedlichen Bindemitteln;

Bei Verwendung von plättchenförmigen Kaolin (anisotrop) als Füllstoff zeigt sich ein Verlauf der Viskositäten, der für die Reinacrylatdispersion 3660, A501/726 keinen Unterschied zu den Rheogrammen derselben Dispersionen in Abbildung 4-59 ergibt. Die feinteiligere Styrolacrylatdispersion 3658 zeigt eine ähnlich hohe Nullscherviskosität wie in der Rezeptur mit Kreide als Füllstoff, allerdings ohne Plateau bei geringen Scherraten.

Bei diesen 3 Dispersionen ergibt sich kein Unterschied zu der in Abbildung 4-59 gezeigten Profile mit Kreide als Füllstoff.

Die Nullscherviskosität der Core-Shell-Dispersion sollte bei gleicher Verdickerkonzentration über der der Reinacrylatdispersion A501/726 liegen (vgl. Abbildung 4-60), allerdings ergab bei Verwendung von C18-PEO12000-C18 als Verdicker geringere Viskositäten, insofern ergibt sich kein einheitliches Bild.

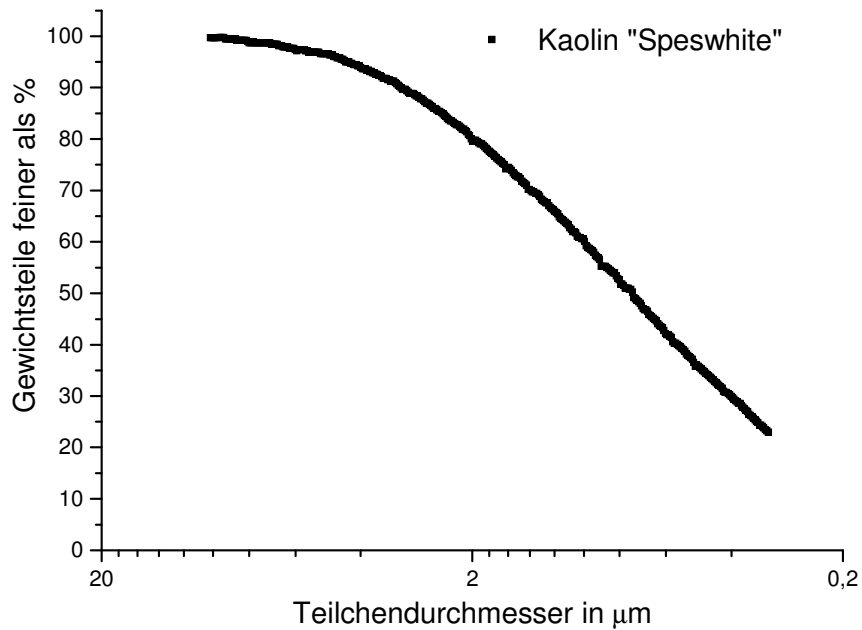


Abb. 4-73: Korngrößenverteilungskurve von Kaolin „Speswhite“ mittels Sedigraph 5100;

4.5.1 Versuche zur Verdickung eines Lackes auf Basis einer Alkydharzdispersion

An einer nur schwer verdickbaren Dispersion auf Alkydharzbasis sollten Versuche zur Viskositätsverbesserung vorgenommen werden.

Tabelle 4-18: Lackrezeptur auf Basis eines Vinylacetat-Copolymers:

Position	Lackbestandteil	Funktion	Gewichtsanteile in %
1	Titandioxid R-KB-4	Weißpigment	25,00
2	Wasser	-	23,00
3	Calgon N	Enthärter	0,1
4	Preventol D7	Biozid	0,3
5	Borchigen NA 40	Dispergiermittel	0,2
6	Byk 024	Entschäumer	0,2
7	Alberdingk VVD 241	Bindemittel	25,8
8	Wasser	-	25,10
9	Byk 024	Entschäumer	0,3
Summe			100,0

Die Positionen 1-6 wurden in einen Dissolverbecher eingewogen und bei 4000 UpM 20 Minuten lang dispergiert, bevor mit Position 7-9 aufgelackt wurde. Zu einer Teilmenge von 20g dieses Lackes wurde eine berechnete Menge einer 5%-igen Lösung des Verdickers hinzugegeben und es wurde nochmals 5 Minuten bei 1000 UpM dispergiert.

Die Bestandteile enthalten im einzelnen:

Titandioxid R-KB-4: Weißpigment;

Preventol D7: enthält als Konservierungsmittel Wirkstoff Isothiazolinone;

Byk 024: Mischung Schaum zerstörender Polysiloxane und hydrophober Feststoffe in Polyglykol;

Borchigen NA40: wässrige Lösung eines Ammoniumpolycarbonates;

Alberdingk VVD 241: Dispersion aus Vinylacetat, Versaticsäure-vinylester und Maleinsäure-n-Butylester mit einem Festkörpergehalt von 51-53% bei einer mittleren Teilchengröße von 0,2 μm ;

Zu diesen Rezepturbestandteilen wurde der Verdicker als 5%-ige Lösung hinzugegeben.

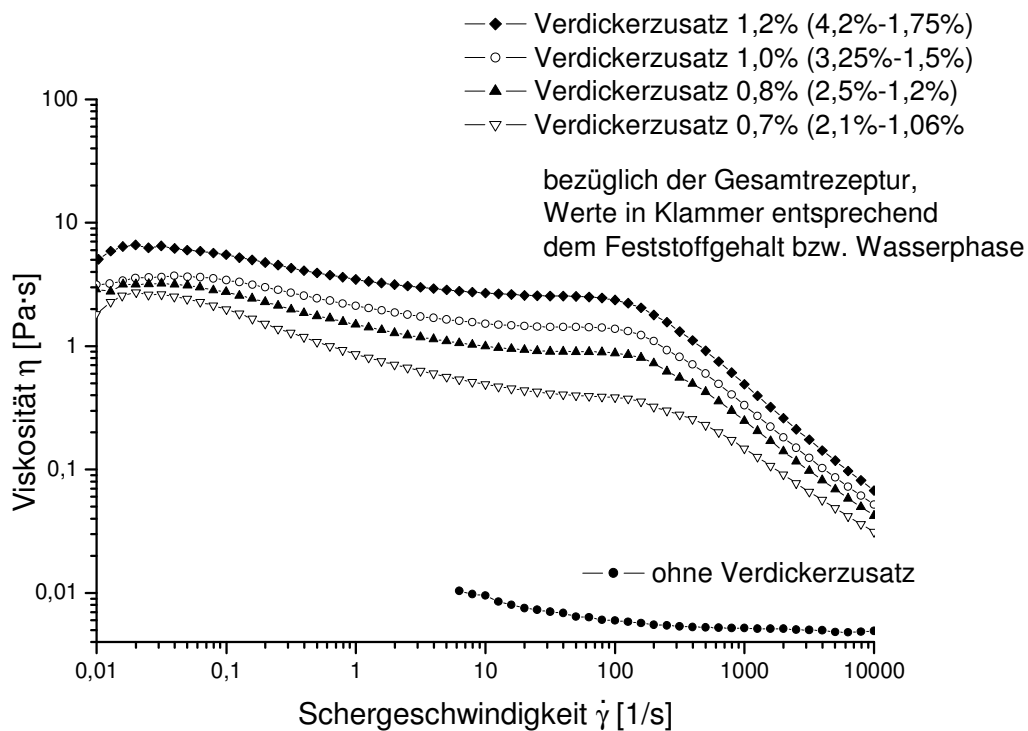


Abb. 4-74: Verdicker C18(PEO6000:HDI=5:4)C18 3 als Zugabe zur dispergierten Lackrezeptur;

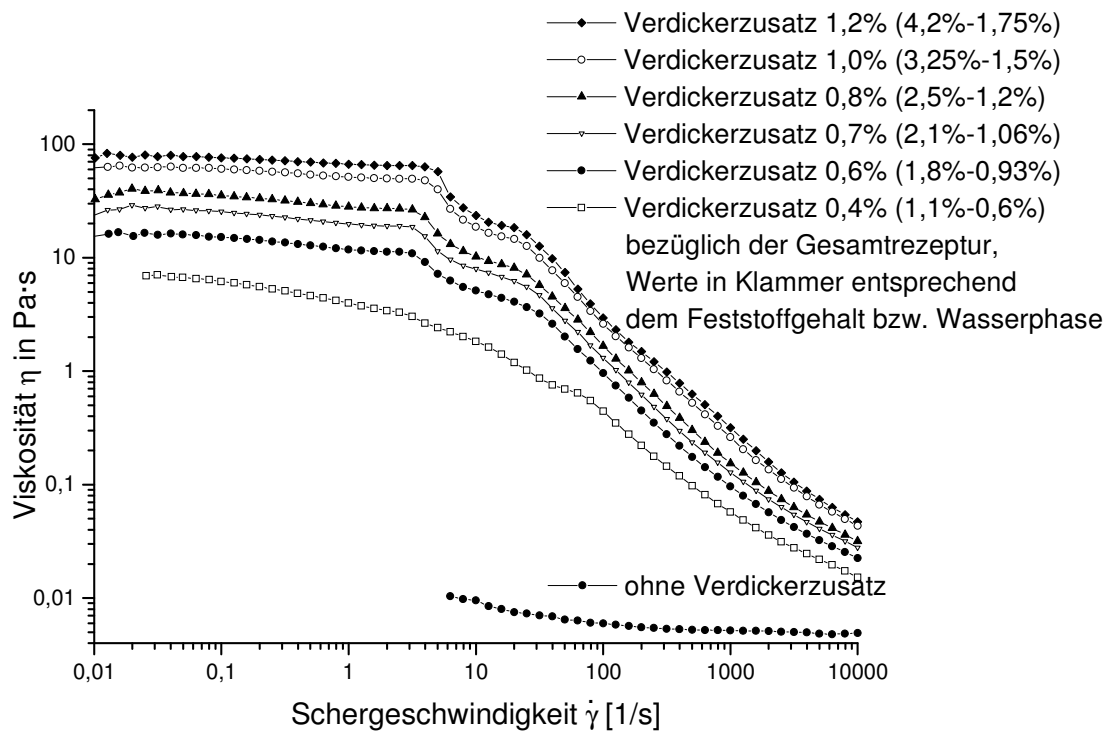


Abb. 4-75: Verdicker **6** C18C6(HDI:PEO6000=5:4)C6C18 als Zugabe zur dispergierten Lackrezeptur;

Die Verdickerzugabe zur dispergierten Lackrezeptur ist ziemlich hoch. So muss zu 20 g Lack 6,4 g 5%-ige Verdickerlösung zugegeben werden, um einigermaßen hohe Viskositäten zu erhalten. Der Verdickerzusatz beträgt dann 1,2 Gew.-% bezüglich der Gesamtrezeptur und 1,75 Gew.-% bezüglich der Wasserphase.

In dieser Konzentration beträgt für Verdicker **3** die Viskosität der wässrigen Lösung ca. 0,4-0,6 Pa·s und für Verdicker **6** etwa 15 Pa·s (vgl. Abb. 4-21 und 4-24).

In der pigmentierten Alkydharzdispersion betragen die Nullscherviskositäten mit der höchsten Verdickerkonzentration (1,75 Gew.-% bezügl. Wasserphase) 6 Pa·s bzw. 70 Pa·s. Damit sind die Viskositäten nur um Faktor 5-10 höher.

Dies legt den Schluss nahe, dass hier die Verdickung hauptsächlich über die wässrige Phase stattfindet und nur wenig Wechselwirkung mit der Dispersion eingegangen wird. Insbesondere das newtonsche Plateau, das wie in wässriger Lösung im Fall von Verdicker **3** bei 100 Pa·s und im Fall von Verdicker **6** schon bei etwa 10 Pa·s abfällt, verdeutlicht, dass der Verdicker in wässriger Lösung das rheologische Verhalten maßgeblich bestimmt.

Zusammenfassung vom Verhalten der PU-Verdicker in pigmentierten Systemen (Kap. 4-5) im Vergleich zum Verhalten in Dispersion (Kap. 4-4):

Die unpolare Alkydharzdispersion mit Vinylacetat, Maleinsäure-n-butylester und Versäurevinylester als Monomere (Versäure ist eine tertiäre Carbonsäure mit 3 verschiedenen Alkylresten und insgesamt 5-15 Kohlenstoffatomen) lässt sich mit HEUR nur schwer verdicken. In Kapitel 4.4 wird gezeigt, wie die unpolare Styrolacrylatdispersion gegenüber der polaren Reinacrylatdispersion bei gleicher HEUR-Konzentration weniger gut verdickt wird. Dies wurde damit erklärt, dass in unpolaren Dispersionen die Oberflächendichte mit Tensid bedeckt ist und dadurch eine Adsorption einer freien Endgruppe eines Verdickermoleküls erschwert wird.

Zumindest in der Styrolacrylatdispersion konnte bei genügend hoher Verdickerkonzentration gezeigt werden, dass das Verdickeradditiv wirksam ist (vgl. Abbildung 4-57 mit 0,8 bzw. 1,0 Gew.-% Verdickerkonzentration) und an die Latex adsorbiert.

Bei der völlig unpolaren Alkydharzdispersion ohne Methacrylsäure als Monomer muss die Oberfläche noch dichter mit Tensid als Schutzkolloid bedeckt sein, so dass eine Adsorption einer hydrophoben Endgruppe des Verdickermoleküls nur noch sehr sporadisch auftritt.

Das Vermögen der Dispersion, HEUR-Endgruppen zu adsorbieren ist also entscheidend für die Rheologiewirksamkeit des Additivs. Dies wird in Abbildung 4-69 deutlich, wonach sich das pigmentierte System wie die verdickte Dispersionen verhalten. Als Vergleich mag dazu das Rheogramm in Abbildung 4-52 mit der höchsten Verdickerkonzentration von 1,2 Gewichtsprozent bezüglich Feststoff und 0,8 Gew.-% bezüglich Wasserphase dienen, (Reinacrylat A501/726) mit 500 Pa·s Nullscherviskosität und dem pigmentierten System mit 1,41 Gewichtsprozent Verdicker in der Wasserphase mit 1000 Pa·s oder das Rheogramm in Abbildung 4-57 mit 1,0 Gew.-% Verdickerkonzentration (0,667%ig in Wasserphase) bezüglich Wasser in der Styrolacrylatdispersion mit ca. 1000 Pa und ca. 10000 Pa·s in der Lackrezeptur (1,41% Verdickerkonzentration in der Wasserphase).

Ein direkter Vergleich von der verdickten Dispersion mit dem pigmentierten System liefert bei gleicher Verdickerkonzentration in der Wasserphase für das pigmentierte System niedrigere Nullscherviskositäten. Zum Beispiel ergibt eine Extrapolation der Geraden in

Abbildung 4-54 für Verdicker **3** auf 2,1 Gew.-% bezüglich Feststoffgehalt (1,4% Verdickerkonzentration in der Wasserphase) eine Plateauviskosität von ca. 2000 Pa·s, im pigmentierten System eine von 1250 Pa·s (Abbildung 4-69, Reinacrylat A501/726). Ebenso ergibt sich für Verdicker **6** bei einer Konzentration von 0,53 Gewichtsprozent bezüglich Wasserphase (entspricht 0,8 Gew.-% bezügl. Feststoffgehalt in Abbildung 4-54) eine Viskosität von 1700 Pa·s in der Dispersion und ein Viskosität von 1000 Pa·s im pigmentierten System (vgl. Abb. 4-71, Reinacrylat A501/726, 0,56% Verdicker in der Wasserphase).

Eine Ursache dafür kann sein, dass das mit Bindemittel bedeckte Pigment Verdicker adsorbiert ähnlich wie in Abbildung 4-63 die Netzwerkdicke verringert bzw. der Perkulationspfad unterbrochen wird, da die Sättigung schon mit 5% Bindemittel erreicht ist und das Pigment an wenigen Stellen bedeckt ist (vgl. Abb. 4-70).

5. Zusammenfassung

Durch die Isocyanat-Route ist eine Vielzahl von Polyurethanverdickern darstellbar. PEO-vorverlängerte 3-Block-Verdicker können mit Diisocyanat im Überschuss oder mit Diisocyanat im Unterschuss dargestellt werden.

Im ersten Fall erhält man eine um C_6H_{12} -längere hydrophobe Endgruppe, die durch eine Urethangruppe unterbrochen ist. Ist mit Stearylalkohol die Endgruppe funktionalisiert worden, zeigen die Verdicker mit diesen Alkylurethanendgruppen (C18C6-Rest) deutlich höhere Viskositäten als die PU-Verdicker, die mit Diisocyanat im Unterschuss hergestellt und mit Stearylmonoisocyanat endgruppenfunktionalisiert wurden (C18-Rest).

Für PU-Verdicker mit C18-Rest und Synthese mit PEO im Überschuss gilt:

Durch Verwendung unterschiedlicher stöchiometrischer Verhältnisse von Diisocyanat zu Polyether und unterschiedlich langer Polyether (PEO12000, PEO6000, PEO4000) konnte das Molekulargewicht gezielt variiert werden.

Molekulargewichte (M_p) bis 24000 sind für die effektive Rheologiekontrolle dabei optimal, eine höhere Vorverlängerung kann die Nullviskositäten wässriger Verdickerlösungen nicht mehr steigern. Bei Verwendung von PEO12000 als Polyether sinkt durch die entsprechend hohen Molekulargewichte die Nullviskosität beträchtlich, bei Verwendung von PEO4000 und vergleichbaren Molekulargewichten der PU-Verdicker im Vergleich zu Verdickern mit PEO6000-Bausteinen nur geringfügig. Ein längerkettiges Diisocyanat (Dodecyldiisocyanat) bringt zur Steigerung der Nullviskositäten in wässriger Lösung und Dispersion keine Vorteile.

PU-Verdicker mit Alkylurethan-Rest (C18C6) zeigen bei der Synthese mit langen PEO12000-Bausteinen im Vergleich zu Verdickern mit PEO6000-Bausteinen keine sprunghaft sinkenden Nullviskositäten (da Molekulargewichte in der gleichen Größenordnung liegen). Der Vergleich von Verdickern mit PEO4000-Bausteinen liefert bei vergleichbaren Molekulargewichten dazu etwas geringere Nullviskositäten.

Multiblockverdicker mit Dodecandiol bzw. Hexandiol als echtem Kettenverlängerer und hydrophober Endgruppe (C18C6-, C12C6-, bzw. MeOC6-Rest) zeigen entsprechend der Länge ihres hydrophoben Restes in wässriger Lösung abgestufte Nullviskositäten, die bei

gleichem Rest und dem längeren Dodecandiol als Kettenverlängerer höher liegen. In der Reinacrylat-Dispersionen hingegen zeigen die Multiblockverdicker mit C18C6-Rest trotz hoher Viskositäten in wässriger Lösung im Vergleich zu den PEO-vorverlängerten 3-Block-Verdickern mit C18C6-Rest geringere Nullviskositäten bei gleicher Verdickerkonzentration und damit eine verminderte Wirksamkeit.

Die Nullviskosität der Multiblockverdicker ohne hydrophobe Endgruppe (MeO-Rest) lässt sich steigern, in dem man den Gewichtsanteil an hydrophobem Kettenverlängerer (Dodecandiol) und damit verbunden den Anteil an Diisocyanat erhöht. Diese Polyurethane zeigen in Wasser hohe Nullviskositäten. Bei kontinuierlicher Verdünnung sinkt die Viskosität jedoch schlagartig bei Unterschreiten einer kritischen Konzentration auf ein niedriges Niveau, was darauf schließen lässt, dass der Mechanismus zur Verdickung durch diese Polymere auf der Verdickung der gesamten Wasserphase beruhen muss. In Dispersion zeigen sie demzufolge bei der vorliegenden geringen Konzentration in der wässrigen Phase keine nennenswerte Verdickerwirkung und sind daher zur Verwendung als Verdickeradditiv ungeeignet.

Sämtliche molekular uneinheitliche 3-Block-PU-Verdicker zeigen im Gegensatz zu reinen ABA 3-Block-PU-Verdickern in wässriger Lösung keine Phasenseparation in eine hochviskose Gelphase und einer niedrigviskosen Wasserphase in einem bestimmten Konzentrationsintervall. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass auch in Dispersion höhere Verdickerkonzentrationen zugesetzt werden können, ohne dass es durch eine Selbstaggregation der Mizellen zu einer Instabilität des Systems kommt.

Die Abstufung der erzielten Viskositäten der PEO-vorverlängerten 3-Block-Verdicker lassen sich von wässriger Lösung auf die PMMA/PBA-Reinacrylatdispersion transferieren, d.h. Verdicker mit einer hohen Nullviskosität erzielen auch bei gleicher Konzentration (z. B. 0,4 Gew.-%) in der Dispersion eine hohe Nullviskosität und umgekehrt.

In der Styrolacrylat-Dispersion war bei den üblichen 0,4 Gew.-% bezüglich Feststoff (0,267 Gew.-% bezogen auf die Wasserphase) Verdickerkonzentration keine Wirkung zu beobachten, erst bei höheren Verdickerkonzentrationen ergibt sich ein Effekt.

Somit sind die Latexteilchen nicht nur als harte Kugeln zu begreifen; eine Abhängigkeit von der Polarität bzw. der Oberflächenbeschaffenheit spielt bei der Wechselwirkung Assoziativverdicker-Latexteilchen insofern eine Rolle, dass polare Latizes auf der Oberfläche dichter mit Tensid zur Stabilisierung bedeckt sind, was eine Verdickeradsorption erschwert.

PMMA/PBA-Reinacrylat-Dispersionen eignen sich dabei zur Verdickung durch HEUR sehr gut. Bei gleicher Monomerzusammensetzung wird die Dispersion mit der geringeren Teilchengröße besser verdickt.

In pigmentierten Systemen wirkt sich die Auswahl der Dispersion ebenso stark auf die Rheologie aus. Werden grobteilige Dispersionen durch das Verdickeradditiv weniger gut verdickt, so findet man diesen Sachverhalt auch im pigmentierten Lacksystem wieder.

Die indirekte Wechselwirkung des Verdickers durch acrylat-bedeckte Pigmente tragen nicht zu einer möglichen Erhöhung der Netzwerkdicke bei, sondern pigmentierte Systeme zeigen bei gleicher Verdickerkonzentration in der Wasserphase um 40-50% geringere Nullscherviskositäten als in der Dispersion. Dies mag darin begründet sein, dass die acrylat-bedeckten Pigmente sich wie Dispersionen mit großem Teilchendurchmesser verhalten und Verdickermizellen adsorbieren, dabei aber nicht die Netzwerkdicke der Mizellstränge erhöhen (Adsorption in Hohlräume).

Unpolare Alkydharzdispersionen zeigen mit HEUR-Verdickern keine oder nur geringe Wechselwirkungen, daher sind sie zur Verdickung derartiger Lacksysteme ungeeignet. Die Steigerung der Viskosität beruht bei hohen Verdickerkonzentrationen im Wesentlichen auf einer Verdickung der wässrigen Phase.

6. Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Chemikalien und Reagenzien

- 1,2-Propylenglycol
- 1-N NaOH
- Argon
- CDCl_3 für NMR-Spektren
- DBTL (Dibutylzinndilaurat)
- Dodecandiol
- Dodecanol (Aldrich)
- Hexamethylendiisocyanat (HDI) Merck, destilliert
- Hexandiol
- Methanol
- Oktadecanol (99% Aldrich)
- Petrolether (hochsiedend)
- Stearylmonoisocyanat (Bayer Leverkusen)
- Toluol (über Natrium getrocknet und destilliert)
- Natriumcarbonat
- Chloroform
- Ethanol
- n-Hexan
- 1-Bromoctadecan
- Oktadecylamin (98%)
- Polyethylenglykol 4000 (PEO4000)
- Polyethylenglykol 6000 (PEO6000)
- Polyethylenglykol 12000 (PEO12000)

6.2 Synthese der PU-Verdicker

6.2.1 Sammelvorschrift zur Synthese der PU-Verdicker nach der hydroxyl-terminierten Variante (siehe Kapitel 3.1.1)

In einem 250ml Dreihalskolben mit Magnetrührfisch wird das Polyethylenoxid über Nacht im Hochvakuum bei 80°C in der Schmelze getrocknet. Danach wird als Lösungsmittel das Toluol (50ml pro 10g PEO) unter starkem Rühren hinzugegeben, auf 60°C abgekühlt und das Diisocyanat wird in Toluol gelöst. Der Katalysator wird zum in Toluol gelösten Diisocyanat gegeben (0,01 Gewichtsprozent bezüglich PEO) und das Diisocyanat wird zugetropft. Nach 2-4 Stunden (Isocyanatbande bei 2250 cm⁻¹ im IR ist verschwunden) wird Stearylmonoisocyanat in 25%- igem Überschuss (OH-Gruppen) zugegeben, nochmals 1-2 Stunden gerührt und danach mit Methanol abgebrochen. Die Lösung wird in 600 ml Petrolether gefällt, abfiltriert und im Hochvakuum über Nacht getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 98% bezüglich der Einwaage aller Komponenten.

Tabelle 6-1: Stoffmengenansätze der Verbindungen 1-5 und 8;

Nr.	Verbindung	Polyol Stoffmenge; Gramm	Diisocyanat Stoffmenge; Gramm	Oktadecanisocyanat Stoffmenge Gramm
1	C18(PEO6000:HDI=3:2)C18	PEO6000 3,333mmol; 20g	Hexamethylen- 2,22mmol; 0,3738g	2,77mmol; 0,8208g
2	C18(PEO6000:HDI=4:3)C18	PEO6000 0,004mol; 24g	Hexamethylen- 0,003mol; 0,5046	0,0025mol; 0,7387g
3	C18(PEO6000:HDI=5:4)C18	PEO6000 0,005mol; 30g	Hexamethylen- 0,004mol; 0,6728g	0,0025mol; 0,7387g
4	C18(PEO12000:HDI=3:2)C18	PEO12000 0,003mol; 0,36g	Hexamethylen- 0,002mol; 0,3364g	0,0025mol; 0,7387g
5	C18(PEO12000:HDI=4:3)C18	PEO12000 0,004mol; 48g	Hexamethylen- 0,003mol; 0,5046g	0,0025mol; 0,7387g
8	C18(PEO4000:HDI=6:5)C18	PEO4000 0,005mol; 20g	Hexamethylen- 4,166mmol; 0,700g	2,08mmol; 0,616g
25	C18(PEO6000:DDI=3:2)C18	PEO6000 2,375mmol; 14,26g	Dodecyl- 1,583mmol; 0,400g	2mmol; 0,585g
26	C18(PEO6000:DDI=4:3)C18	PEO6000 2,11mmol; 12,66g	Dodecyl- 1,583mmol; 0,400g	1,32mmol; 0,389g
27	C18(PEO6000:DDI=5:4)C18	PEO6000 1,979mmol; 11,88g	Dodecyl- 1,583mmol; 0,400g	0,001mol; 0,295g

$^1\text{H-NMR}$ Daten (CDCl_3):

0,88 (t) H_a ; 1,25-1,48 (s, b): H_b bzw. H_c ; 3,15 (d) H_{e1} ; 3,64 (s) PEO- H_d 3,36 (t) und 3,93(t) H_d ; 4,21 (t) PEO- H_{d1} ; 4,90 (s, b) H_c

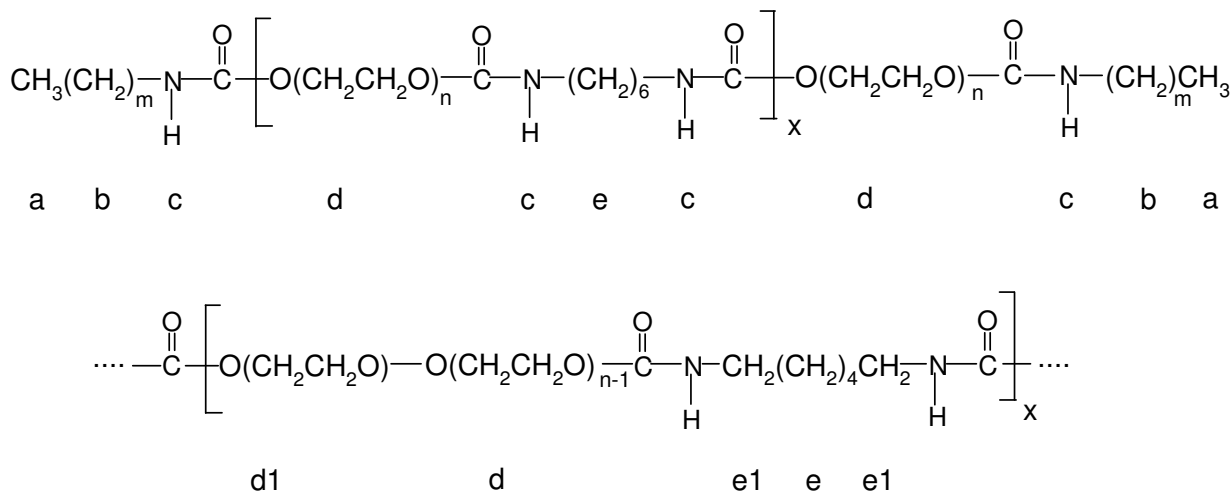


Abb. 6-1: Chemische Struktur eines PU-Verdickers nach der hydroxyl-terminierten Variante und Bezeichnung der Protonen;

Tabelle 6-2: NMR und GPC-Daten der Verbindungen 1-5 und 8;

Nr.	Verbindung	PEO:HDI aus NMR	M_n	M_p	M_w
1	C18(PEO6000:HDI=3:2)C18	3,03:2	11900	24600	28200
2	C18(PEO6000:HDI=4:3)C18	3,92:3	17100	29700	39900
3	C18(PEO6000:HDI=5:4)C18	5,10:4	20000	34800	47400
4	C18(PEO12000:HDI=3:2)C18	3,14:2	32600	60400	90300
5	C18(PEO12000:HDI=4:3)C18	4,13:3	37300	65600	103600
8	C18(PEO4000:HDI=6:5)C18	7,28:5	14000	28200	39600
25	C18(PEO6000:DDI=3:2)C18	2,25:2	9100	13700	20700
26	C18(PEO6000:DDI=4:3)C18	3,69:3	16300	29000	37200
27	C18(PEO6000:DDI=5:4)C18	4,95:4	12400	37300	35000

6.2.2 Sammelvorschrift zur Synthese der PU-Verdicker nach der isocyanat-terminierten Variante (Syntheseweg nach Kapitel 3.1.2)

In einem 250ml Dreihalskolben mit Tropftrichter wird das Polyol bei 80°C in der Schmelze über Nacht gerührt. Danach wird das Lösungsmittel Toluol (etwa 50 ml pro 10 g PEO) zugegeben und auf 60°C abgekühlt. Das HDI wird mit Toluol verdünnt und zusammen mit dem Katalysator DBTL möglichst schnell zugetropft (mit Toluol nachspülen). Nach 2-4 stündigem Rühren wird zu der Prepolymerlösung das Oktadecanol, Dodecanol oder Amin in Toluol gelöst (10-25% Überschuss) zugegeben und es wird nochmals 1-2 Stunden gerührt (IR-Kontrolle auf Isocyanat-Bande). Der Verdicker wird in Petrolether gefällt und über Nacht am Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 98% bezüglich der Summe aller Reaktanden.

Tabelle 6-3: Reaktionsansätze für PEO-vorverlängerte Verbindungen mit Diisocyanatüberschuß;

Nr.	Verbindung	Polyol Stoffmenge; Gramm	Diisocyanat Stoffmenge; Gramm	Alkanol Stoffmenge Gramm
6	C18C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C18	PEO6000 5mmol 30g	HDI 6,25mmol 1,0513g	C ₁₈ H ₃₇ OH 3,125mmol 0,845g
7	C18C6(PEO4000:HDI=6:7)C6C18	PEO4000 5mmol 20g	HDI 5,833mmol 0,982g	C ₁₈ H ₃₇ OH 2,0833mmol 0,5635g
9	C12C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C12	PEO6000 5mmol 30g	HDI 6,25mmol 1,0513g	C ₁₂ H ₂₅ OH 3,125mmol 0,5823g
10	(C18) ₂ C6(PEO6000:HDI=4:5)C6C(18) ₂	PEO6000 3mmol 18g	HDI 3,75mmol 0,6375g	(C ₁₈ H ₃₇) ₂ NH 1,65 mmol 0,861g
11	C18C6(PEO6000:HDI=1:2)C6C18	PEO6000 5mmol 30g	HDI 10mmol 1,682g	C ₁₈ H ₃₇ OH 11mmol 2,97g
12	C18C6(PEO6000:HDI=2:3)C6C18	PEO6000 5mmol 30g	HDI 7,5mmol 1,2615g	C ₁₈ H ₃₇ OH 5,5mmol 1,488g
13	C18C6(PEO6000:HDI=3:4)C6C18	PEO6000 5mmol 30g	HDI 6,66mmol 1,12g	C ₁₈ H ₃₇ OH 4,16mmol 1,12g
28	C18C6(PEO12000:HDI=1:2)C6C18	PEO12000 3mmol 36g	HDI 6mmol 1,01g	C ₁₈ H ₃₇ OH 6,6mmol 1,79
29	C18C6(PEO12000:HDI=2:3)C6C18	PEO12000 3mmol 36g	HDI 4,5mmol 0,7569g	C ₁₈ H ₃₇ OH 3,3mmol 0,89g

6.2.2.1 Synthese von Distearylamin (C₁₈H₃₇)₂NH

Ansatz:

Octadecylamin: 17,00g (6,31mmol);

1-Bromoctadecan: 17,52g (5,26mmol);

Natriumcarbonat: 13,90g (1,31mmol);

In einem 250ml Rundkolben mit Rückflusskühler werden 17,00g Octadecylamin, 17,52g 1-Bromoctadecan und 13,90g Natriumcarbonat in 100ml Ethanol 6 Tage bei 75°C gerührt. Danach wird das Ethanol abgezogen, der feste Rückstand in CHCl₃ suspendiert und mit wässriger Na₂CO₃-Lösung gewaschen. Danach wird die organische Phase 2x mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und das so erhaltene Rohprodukt wird einmal in n-Hexan umkristallisiert. Der noch feuchte Filterkuchen wird mit -30°C kaltem n-Hexan nochmals kurz gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 14,77g (2,83 mmol, 53%, Literatur 37% [62]);

¹H-NMR (CDCl₃): 0,88 (t) -CH₃ (6 H); 1,25-1,47 (s) -CH₂- (64 H); 2,37 (t) N-H (1H); 2,58 (t) -CH₂N (4 H);

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechnet:	82,84	14,48	2,68
gefunden:	82,84	14,44	2,55

6.2.3 Sammelvorschrift zur Synthese der segmentierten PU-Verdicker mit Alkandiolen als Kettenverlängerer mit hydrophoben Endgruppen

Das Polyethylenoxid PEO wird über Nacht in einem 500ml Dreihalskolben im Hochvakuum in der Schmelze bei 80°C getrocknet, im Argonstrom wird unter Rühren das Lösungsmittel Toluol zugegeben (50ml pro 10g PEO) und auf 60°C abgekühlt. Danach wird das Hexamethylendiisocyanat in doppelter molarer Menge zügig zugegeben (in Toluol gelöst, zusammen mit DBTL) und 2 Stunden gerührt. An dieser Stelle wird mit einer Pasteurpipette eine Probenmenge (für GPC) von etwa 1 ml entnommen, mit Methanol versetzt, etwas stehen gelassen und danach in Petrolether gefällt und am HV getrocknet. Danach wird der Kettenverlängerer (Dodecandiol oder Hexandiol – löst sich in der Wärme in ca. 50ml Toluol) zugegeben und der Reaktionsansatz wird nochmals 2 Stunden gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion werden die verbliebenen Isocyanatendgruppen mit Oktadecanol, Dodecanol oder Methanol umgesetzt und es wird nochmals eine Stunde gerührt. Das Reaktionsprodukt wird in Petrolether gefällt und über Nacht am Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 98% bezüglich der Summe aller Reaktanden.

Tabelle 6-5: Reaktionsansätze der segmentierten PU-Verdicker mit KV;

Nr.	Verbindung	Polyol mol g	Diisocyanat mol g	KV mol g	Endgruppe mol g
14	R18-C12-PEO4000	PEO4000 0,005 20	HDI 0,01 1,682	Dodecandiol 0,00375 0,7588	Oktadecanol 0,003 0,811
15	R18-C12-PEO6000	PEO6000 0,005 30	HDI 0,01 1,682	Dodecandiol 0,00375 0,7588	Oktadecanol 0,003 0,811
16	R18-C6-PEO6000	PEO6000 0,005 30	HDI 0,01 1,682	Hexandiol 0,003575 0,4431	Oktadecanol 0,003 0,811
17	R12-C12-PEO6000	PEO6000 0,005 30	HDI 0,01 1,682	Dodecandiol 0,00375 0,7588	Dodecanol 0,003 0,560
18	CH3-C12-PEO6000	PEO6000 0,005 30	HDI 0,01 1,682	Dodecandiol 0,00375 0,7588	Methanol Überschuss 1ml
19	R12-C6-PEO6000	PEO6000 0,005 30	HDI 0,01 1,682	Hexandiol 0,003575 0,4431	Dodecanol 0,003 0,560
20	CH3-C6-PEO6000	PEO6000 0,005 30	HDI 0,01 1,682	Hexandiol 0,003575 0,4431	Methanol Überschuss 1ml

KV: Kettenverlängerer

¹H-NMR (CDCl₃):

14, 15, 16, 17, 19: 0,88 (t) (CH₃); 1,25-1,59 (s, b) (-CH₂-) (KV, HDI); 3,15 (d) (-CH₂N) ; 3,65 (s) (PEO-H) 3,36 (t) und 3,93(t) (PEO-H); 4,03 (t) (CH₂-O) (Kettenverlängerer); 4,21 (s) PEO-H; 4,73 (s, b) (Urethan N-H); 4,93 (s, b) (Urethan N-H);

18: 1,26-1,59 (s, b) (-CH₂-) (KV, HDI); 3,15 (d) (-CH₂N) ; 3,65 (s) (PEO-H) 3,36 (t) und 3,93(t) (PEO-H); 4,03 (t) (CH₂-O) (Kettenverlängerer); 4,21 (s) PEO-H; 4,72 (s, b) (Urethan N-H); 4,87 (s, b) (Urethan N-H);

20: 1,35-1,61 (s, b) (-CH₂-) (KV, HDI); 3,15 (d) (-CH₂N) ; 3,65 (s) (PEO-H) 3,36 (t) und 3,93(t) (PEO-H); 4,03 (t) (CH₂-O) (Kettenverlängerer); 4,21 (s) PEO-H; 4,74 (s, b) (Urethan N-H); 4,91 (s, b) (Urethan N-H);

Tabelle 6-6: Integrale: H(PEO): H(HDI aus CH₂N): H(KV aus CH₂-O);

Nr. berechnet: gefunden:	H(PEO)	H(HDI) -CH ₂ N-	H(KV) -CH ₂ -O
14 berechnet: gefunden:	4 4	8 8,10	3 3,30
15 berechnet: gefunden:	4 4	8 8,38	3 2,93
16 berechnet: gefunden:	4 4	8 8,00	3 3,06
17 berechnet: gefunden:	4 4	8 7,84	3 3,01
18 berechnet: gefunden:	4 4	8 7,67	3 2,59
19 berechnet: gefunden:	4 4	8 7,91	3 3,53
20 berechnet: gefunden:	4 4	8 7,49	3 3,45

Tabelle 6-7: Durch GPC erhaltene Molekulargewichte (DMF-Eluent, PEO-Eichung) der Multiblockverdicker;

Verbindung	Bezeichnung	M_n	M_p	M_w	M_w/M_n
14a	Prepolymer	5300	9200	10800	2,04
14	R18-C12-PEO4000	21800	49500	89100	4,09
15a	Prepolymer	9900	17000	20200	2,04
15	R18-C12-PEO6000	28000	67500	86700	3,10
16a	Prepolymer	10500	15000	26500	2,52
16	R18-C6-PEO6000	23000	46300	215800*	9,38*
				87400	3,80
17a	Prepolymer	11300	23500	28400	2,51
17	R12-C12-PEO6000	27500	54000	106900	3,89
18a	Prepolymer	9300	14300	18500	1,99
18	CH3-C12-PEO6000	32200	67600	331500*	10,30*
				122400	3,80
19a	Prepolymer	8200	14300	18700	2,28
19	R12-C6-PEO6000	17600	30200	67000	3,81
20a	Prepolymer	11100	17600	25100	2,26
20	CH3-C6-PEO6000	22700	43800	61900	2,73

6.2.4 Sammelvorschrift zur Synthese der segmentierten PU-Verdicker mit Alkandiolen als Kettenverlängerer ohne hydrophobe Endgruppen

Zur Synthese der Multiblock-PU-Verdicker **21-24** ohne hydrophobe Endgruppe mit erhöhtem Gewichtsanteil an hydrophoben Blöcken, die durch das Dodecandiol eingebaut werden, wird wie im vorigen Unterkapitel 6. 2. 3 bei der Synthese der PU-Verdicker mit Kettenverlängerer vorgegangen.

Das Poly(Ethylenoxid) wird über Nacht im Hochvakuum bei 80 °C in der Schmelze getrocknet. Es wird mit Argongas belüftet und die abgewogene Menge Dodecandiol in festem Zustand dazugegeben und gewartet, bis es sich in der PEO-Schmelze aufgelöst hat. Danach wird unter Rühren Toluol (50 ml/10g PEO) abs. dazugegeben und auf 60°C abgekühlt. In doppelter molarer Menge (PEO + Dodecanol) wird mit Toluol verdünnt, das HDI (Hexamethyldiisocyanat) zusammen mit dem Katalysator DBTL über einen Tropftrichter möglichst schnell zugegeben und 2 Stunden gerührt. Danach wird nochmals Dodecandiol als Kettenverlängerer, in ca. 80 °C warmem Toluol gelöst, zugegeben und nochmals 2 Stunden gerührt. Die Reaktion wird mit Methanol abgebrochen. Das Produkt wird wieder in Petrolether gefällt und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: ca. 98 %

Tabelle 6-8: Einwaagen der Verbindungen **21-24**;

Nr.	Verbindung	Polyol mol g	Dodecandiol mol g	Diisocyanat mol g	Dodecandiol mol g
21	PEO6000:C12:HDI:C12 2:2:4:3	PEO6000 0,005 30	0,005 1,0177	HDI 0,02 3,364	KV 0,0075 1,5177
22	PEO6000:C12:HDI:C12 4:2:12:5	PEO6000 0,005 30	0,0025 0,5056	HDI 0,015 2,523	KV 0,00625 1,264
23	PEO6000:C12:HDI:C12 4:1:10:4	PEO6000 0,005 30	0,00125 0,2529	HDI 0,0125 2,1025	KV 0,005 1,0177
24	PEO6000:C12:HDI:C12 10:1:22:8,25	PEO6000 0,005 30	0,0005 0,1012	HDI 0,011 1,8502	KV 0,0040625 0,822

KV:Kettenverlängerer

¹H-NMR-Daten (CDCl₃): 1,26-1,59 (s, b) (–CH₂–) (KV, HDI); 3,15 (d) (–CH₂N) ; 3,65 (s) (PEO-H); 3,36 (t) und 3,93(t) (PEO-H); 4,03 (t) (CH₂-O) (Kettenverlängerer); 4,21 (s) PEO-H; 4,76 (s, b) (Urethan N-H); 4,91 (s, b) (Urethan N-H);

Tabelle 6-9: Integrale: H(PEO): H(HDI aus CH₂N): H(KV aus CH₂-O);

Nr. berechnet: gefunden:	H(PEO)	H(HDI) –CH ₂ N–	H(KV) –CH ₂ -O
21 berechnet: gefunden:	2 2	8 7,32	5 4,04
22 berechnet: gefunden:	4 4	12 11,5	7 6,25
23 berechnet: gefunden:	4 4	10 10	5 5
24 berechnet: gefunden:	10 10	22 23,28	9,25 10,16

6.3. Einarbeitung der PU-Verdicker in die Dispersion

Herstellung einer 5%-igen Verdickerlösung (alle außer Verdicker **21** und **22**):

2,00g am Hochvakuum getrockneter PU-Verdicker werden in ein 100ml Schraubdeckelglas gegeben und 6,00g eines 1,2-Propylenglycol-Wasser-Gemisches (6:4) hinzugefügt. Der Verdicker wird im fest verschlossenen Glas einige Stunden im Trockenschrank bei 50°C vorgelöst. Die erhaltene 25%-ige Lösung wird mit 32,00g Wasser auf 5% verdünnt, nochmals in den Trockenschrank gestellt und danach mit einem Spatel kräftig umgerührt. Dadurch wurde ein 86:9 Wasser-Propylenglykol-Gemisch erhalten, um einen Vergleich mit einem kommerziellen Produkt (Borchigel PW 25) zu gewährleisten.

Herstellung einer 2%-igen Verdickerlösung der Verbindung **21** und **22**:

Da sich der Verdicker **21** und **22** schlecht nach obiger Vorschrift löst und als 5%-ige Lösung nicht in die Dispersion einarbeiten lässt, werden 1,00g des Verdickers **21** bzw. **22** in 3,2g 1,2-Propylenglycol bei 80 °C gelöst. Diese Lösung/Schmelze wird unter ständigem Rühren mit 45,8g ebenfalls 80 °C warmem Wasser auf 2% verdünnt und abgekühlt.

Ausgehend von dieser 5%-igen Verdickerlösung wurden Versuche zur Verdickung von Dispersionen unternommen, die Einwaage beträgt für die Reinacrylatdispersion A501/726 bzw. für die Styrolacrylatdispersion A501/727.

Tabelle 6-10: Einwaagen verschiedener Verdickerkonzentrationen in die Dispersionen, der Feststoffgehalt beträgt danach 40%, die Prozentangaben des Verdickers beziehen sich den Feststoffgehalt bezüglich der Dispersion;

Bestandteile für 0,2 Gew.-% Verdicker	Menge	Bestandteile für 0,4 Gew.-% Verdicker	Menge
Dispersion A501/726	45,00g	Dispersion A501/726	45,00g
PU-Verdicker	0,8g	PU-Verdicker	1,6g
1-n NaOH	0,5g	1-n NaOH	0,5g
Wasser	3,7g	Wasser	2,9g
Summe	50,00g	Summe	50,00g

Bestandteile für 0,2 Gew.-% Verdicker	Menge	Bestandteile für 0,4 Gew.-% Verdicker	Menge	Bestandteile für 1,0 Gew.-% Verdicker	Menge
Dispersion A501/727	45,40g	Dispersion A501/727	45,40g	Dispersion A501/727	45,40g
PU-Verdicker	0,8g	PU-Verdicker	1,6g	PU-Verdicker	4,0g
1-n NaOH	0,2g	1-n NaOH	0,2g	1-n NaOH	0,2g
Wasser	3,6g	Wasser	2,8g	Wasser	0,4g
Summe	50,00g	Summe	50,00g	Summe	50,00g

Die Komponenten wurden in ein 100 ml Schraubdeckelglas eingewogen und anschließend wurde 5 Minuten mit einer bei 2000 UpM dispergiert. Es wurde eine kleine Zahnscheibe verwendet.

Ebenso wurde bei den Dispersionen BASF 3658 und 3660 bzw. bei der Core-Shell-Dispersion von DuPont (Feststoffgehalt ca. 45%) vorgegangen.

Werden für Konzentrationreihen höhere Verdickerkonzentrationen benötigt, kann die Verdickereinwaage variiert werden. Dadurch vermindert sich die erforderliche Zugabe von Wasser.

6.4 Darstellungen von praxisrelevanten Lacksystemen

Tabelle 6-11: Rezeptvorschlag für eine Seidenglanzfarbe; der Feststoffgehalt beträgt 52 %, die Pigmentvolumenkonzentration (PVK) ca. 27 %;

Position	Lackbestandteil	Funktion	Gewichtsanteile in %
1	Kronos 2190	Weißpigment	19
2	Omyacarb Extra CL	Kreide als Füllstoff	9
3	PU-Verdicker, 5 %ig	Verdicker	14
4	Pigmentverteiler MD 20, 25 %ig	Netz- u. Dispergiermittel	1
5	Wasser	-	2
6	Agitan E 255	Entschäumer	0,2
7	Polymerdispersion, ca. 45%-ig	Bindemittel	51
8	Agitan E 255	Entschäumer	0,2
9	Wasser	-	3,6

Wie schon in Kapitel 4-5 erläutert, werden die Komponenten 1-6 in einem Mischbecher eingewogen und 20 Minuten mit einer Dissolverzscheibe (Zahnscheibe) bei 1000 UpM dispergiert. Mit den Positionen 7-9 wird unter verminderter Drehzahl aufgelackt und nochmals 5 Minuten bei 1000 UpM gerührt.

Statt Omyacarb Extra CL (Position 2) als Füllstoff wurde auch Koalin (Speswhite) verwendet, ebenso verschiedene PU-Verdicker und Bindemitteldispersionen.

Tabelle 6-12: Lackrezeptur auf Basis eines Vinylacetat-Copolymers (vgl. Kap. 4-5);

Position	Lackbestandteil	Funktion	Gewichtsanteile in %
1	Titandioxid R-KB-4	Weißpigment	25,00
2	Wasser	-	23,00
3	Calgon N	Enthärter	0,1
4	Preventol D7	Biozid	0,3
5	Borchigen NA 40	Dispergiermittel	0,2
6	Byk 024	Entschäumer	0,2
7	Alberdingk VVD 241	Bindemittel	25,8
8	Wasser	-	25,00
9	Byk 024	Entschäumer	0,3

Die Positionen 1-6 wurden in einen Dissolverbecher eingewogen und bei 4000 UpM 20 Minuten lang dispergiert, bevor mit Position 7-9 aufgelackt wurde. Zu einer Teilmenge von 20g dieses Lackes wurde eine berechnete Menge einer 5%-ige Lösung des Verdickers hinzugegeben und es wurde nochmals 5 Minuten bei 1000 UpM dispergiert.

6.5 Verwendete Methoden und Geräte

Fluoreszenzspektroskopie

Verwendet wurde das Fluoreszenzspektrometer der Firma Perkin Elmer LS 50B. Die Anregungswellenlänge betrug 336 nm. Es wurde ein Fluoreszenzspektrum im Bereich von 360-420 nm aufgenommen. Die Aufnahmegeschwindigkeit war 90 nm/min. Als Fluoreszenzmittel wurde Pyren in einer Konzentration von ca. 10^{-7} mol/l verwendet, das mittels Mikroliterspritze aus einer Stammlösung in Aceton in Küvetten gebracht wurde.

NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Kernresonanzspektren wurden mit einem AC 250 F-Spektrometer (250 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen. Die Spektren wurden auf den internen Standard Trimethylsilan (TMS) kalibriert. Als Lösungsmittel fand CDCl_3 Verwendung. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt ($\{^1\text{H}\}$). Die Messtemperatur betrug 298 K. Zur Signalcharakterisierung wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s=Singulett, d=Dublett, t=Triplet, q=Quartett, m=Multiplett, b=breit;

Rheologie

Die Messungen wurden mit dem Rheometer UDS 200 (Universal Dynamic Spectrometer) der Firma Paar-Physica durchgeführt. Als Meßsystem wurde der Kegel MK 22/312 (50mm Durchmesser, Öffnungswinkel 1°) verwendet. Zwischen der Scherrate von $0,01 \text{ s}^{-1}$ und 10000 s^{-1} wurden 60 Meßpunkte bei einer Messpunktdauer von 2,69 s aufgenommen, danach 10 Messpunkte bei 10000 s^{-1} und bei sinkender Scherrate bis $0,01 \text{ s}^{-1}$ wieder 60 Messpunkte alle 2,69 s.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Messungen wurden an einer GPC-Anlage der Firma Waters durchgeführt. Die Trennung erfolgte durch eine GRAM-Säule von PSS (Polymer Standard Service) mit einem Porendurchmesser von 100 Å. Als Detektor diente ein Differentialrefraktometer Waters 410. Die Messtemperatur betrug 30°C und die Molmassen wurden durch Vergleich mit einer Polyethylenoxideichung gewonnen.

IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein FT-IR-Spektrometer BRUKER IFS 66/S verwendet. Die Reaktionsproben wurden als Film zwischen NaCl-Platten vermessen. Die Auflösung betrug 4 cm^{-1} .

7. Summary

By the isocyanate route a plurality of polyurethane thickeners can be synthesised.

PEO-pre-extended-3-block-thickener can be made with diisocyanate in excess or in deficiency of diisocyanate .

In the first case a hydrophobic end group is obtained, which is extended by a Hexametyhlen-chain ($-\text{CH}_2)_6-$) and is interrupted by a urethane group. In case the end group is functionalized with stearyl alcohol, the thickeners with alkylurethane end groups (C18C6 group) show significantly higher viscosities than the PU thickeners, which were made with diisocyanate in deficiency and functionalized with stearyl isocyanate (C18 group).

Regarding PU thickeners with C18 end group being synthesised with diisocyanate in deficiency, it can be concluded:

By using different stoichiometric ratios of diisocyanate to polyethers and polyether of different lengths (PEO12000, PEO6000, PEO4000) the molecular weight could be selectively varied.

Molecular weights (M_p) up to 24.000 is most effective for rheology control, a higher pre-extension gives no increasing to the zero shear viscosities of aqueous thickener solutions. Using PEO12000 as a polyether, the zero shear viscosity decreases considerably, because of the high molecular weights that are obtained, using PEO4000 as a polyether zero shear viscosity decreases only little compared to thickeners with PEO6000 polyethers and comparable molecular weights.

Using the longer chained dodecyldiisocyanate instead of hexamethyldiisocyanate the zero shear viscosities is not increased in aqueous solution and in dispersion.

PU thickeners with alkylurethane end groups (C18C6 group) show no sharply declining zero shear viscosities, when using PEO12000 instead of PEO6000 as a polyether, since molecular weights are in the same order of magnitude, a comparison with PEO4000 gives slightly lower zero shear viscosities of obtained thickeners with comparable molecular weight.

Multiblock thickeners with dodecanediol or hexanediol as real chain extender and hydrophobic end groups (C18C6, C12C6, or MeOC6 group) show corresponding to the length of their hydrophobic end group in aqueous solution graded zero shear viscosities, which is higher for the same end group, when dodecanediol as a chain extender is used.

In pure acrylic dispersions, however, the multiblock thickeners with C18C6 group show despite high viscosities in aqueous solution lower zero shear viscosities at the same thickener concentration compared to the PEO pre-extended 3-block-thickeners with C18C6 group and thus reduced effectivity.

The zero shear viscosities of the multiblock thickeners without any hydrophobic end group can be increased by increasing the weight portion of the hydrophobic chain extender (dodecanediol). These polyurethanes show high zero shear viscosities in aqueous solution, with continuous dilution, the viscosity decreases, but abruptly falls below a critical concentration to a low level, suggesting that the mechanism for thickening is based on thickening the entire aqueous phase on these polymers.

In dispersion they consequently show at low concentration no significant thickening effect and therefore these polymers are unsuitable for use as a thickener additive.

All molecularly heterogeneous 3-block-polyurethane-thickener show in contrast to pure ABA 3-block-polyurethane thickeners in aqueous solution, no phase separation into a highly viscous gel phase and into a low viscous aqueous phase within a certain level of concentration.

This brings advantage with it, that also in dispersion higher thickener concentrations can be added without causing a self-aggregation of the micelles that induce an instability of the system.

The gradation of the obtained viscosities of the PEO pre-extended 3-block-thickeners can be transferred from aqueous solution onto the PMMA/ PBA-acrylate dispersion, i. e. thickeners with a high zero shear viscosity in water also achieve high zero shear viscosity in dispersion at a certain concentration and vice versa.

In the styrene acrylate dispersion there was no thickening effect to observe, when using the usual 0.4 weight -% relative to solid (0.267 wt -% based on the aqueous phase) concentration, only at higher thickener concentrations a thickening effect did occur.

Thus, the latex particles is not only to understand as hard spheres, but the polarity or surface texture plays an important role in the interaction associative thickener to latex particles.

Polar lattices are closer covered with surfactant to stabilize, thus thickener molecules' adsorption is hindered.

HEUR are suitable to thicken PMMA/PBA pure acrylate dispersions very well.

PMMA/PBA dispersions of same monomer composition are more thickened, when particle size is smaller.

In pigmented systems the selection of the dispersion also has a strong effect to the rheology. While a dispersion of large particle size is thickened not so good by a given HEUR as a dispersion with a small particle size, we find this issue again in pigmented coating systems.

The indirect interaction of the thickener to acrylate-covered pigments do not contribute to a possible increase in network density; pigmented systems show a 40-50% lower zero shear viscosities than thickened dispersion when using same same thickener concentration in the aqueous phase.

This may be due to the fact that the acrylate-covered pigments behave like dispersions with large particle size and do adsorb thickener micelles, while not increasing the density of the network (strings of micells) and do adsorb into cavities.

Nonpolar alkyd resin show little or no interaction to HEUR thickeners, so they are unsuitable for the thickening of such a coating system, the increase in viscosity is due to high thickener concentration that only is a thickening the aqueous phase.

8. Literaturverzeichnis

- [1] T. Singe, *Advances in Coatings Technology* **2002**, Tagungsband, Katowice, Poland
- [2] P. Howard, E. Leasure, S. Rosier, E. Schaller, *Journal of Coatings Technology*, 64, No. 804, **1992**, 87
- [3] P. Manshausen, 6th Nürnberg Congress **2001**, *Creative Advances in Coatings Technology*
- [4] U. Kästner, *Colloid Surfaces A*, 183-185, **2001**, 805
- [5] T. Brock, M. Grokalkes, P. Mischke; *Lehrbuch der Lacktechnologie*, Hrsg. U. Zorll, 1998, Vincentz-Verlag, Hannover, S. 176
- [6] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, S. 192-194
- [7] P. Bolhuis, depletion forces ‘www.science.uva.nl/~bolhuis/th/s/pages/node8.html’ (05.04.2009)
- [8] A. Yekta, J. Duhamel, H. Adiwidjaja, M. A. Winnik, *Makromolecules*, 26, **1993**, 1829
- [9] K. C. Tam, R. D. Jenkins, M. A. Winnik, D. R. Bassett, *Makromolecules*, 31, **1998**, 4149
- [10] J. Mazanek, U. Thies, *European Coatings J.*, V3, **1995**, 266
- [11] Dissertation, Holger Reimann, Stuttgart **2002**
- [12] Dissertation, Markus Schmidtchen, Stuttgart **2005**
- [13] K. Zhang, B. Xu, M. Winnik, P. Macdonald, *J. Phys. Chem.*, 100, **1996**, 9834
- [14] J. E. Glass, *Journal of Coatings Technology*, Vol. 73, No. 913, February **2001**, S. 79
- [15] J. Bieleman, *Lackadditive*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 33
- [16] K. König, J. Mazanek, J. Schwindt, M. Dietrich, G. Klein, Bayer AG, **1995** Europäisches Patent EP 0639595 A1
- [17] C.D. Eisenbach, H. Nefzger, M. Baumgartner, Cl. Günter
Struktur und Eigenschaften von Modellverbindungen für segmentierte Polyurethanelastomere
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89**, **1985**, 1190
- [18] W. Kern, H. Kalsch, K. J. Rauterkus, H. Sutter, *Die Makromolekulare Chemie, Synthese mehrerer polymerhomologer Reihen von Diol-Oligo-Urethanen* 1961 Hüthig & Wepf Verlag, Basel Vol 44, **1961**, S. 78-94
- [19] C. D. Eisenbach, *Houben-Weyl*, Bd. E20/I 1987 Thieme Verlag Stuttgart **1987**, *Methoden der organischen Chemie*, S. 514
- [20] D. Lundberg, R. Brown, J. E. Glass, R. Eley, *Langmuir*, 10, **1994**, 3027
- [21] J. P. Karczmarski, J. E. Glass, *Langmuir*, 10, **1994**, 3035
- [22] J. P. Karczmarski, J. E. Glass, *Macromolecules*, 26, **1993**, 5149

- [23] Hesse, Mayer, Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 4. Auflage
- [24] Q. T. Pham, W. B. Russel, J. C. Thibeault, W. Lau, *Macromolecules*, 32, **1999**, 2996
- [25] Ph. Betten, *Farbe & Lack*, November **2003**, S. 30
- [26] C.D. Eisenbach, H. Reimann, B. Joos-Müller, M. Schmidtchen, T. Schauer, *Polym. Mat. Sci. Eng.* 87, 32, **2002**
- [27] H. Reimann, B. Joos-Müller, T. Schauer, C.D. Eisenbach, *Farbe & Lack*, 108/9, 91, **2002**
- [28] H. Reimann, B. Joos-Müller, T. Schauer, C.D. Eisenbach, *Farbe & Lack* 108/8, 59, **2002**
- [29] H. Reimann, B. Joos-Müller, K. Dirnberger, C.D. Eisenbach, *Farbe & Lack*, 108/5, 44, **2002**
- [30] M.Schmidtchen, H.Hintz, T.Schauer, C.D.Eisenbach, *Advances in Coatings Technology*, ACT **2002**, Tagungsband, Katowice, Poland
- [31] C. D. Eisenbach, H. Reimann, M. Schmidtchen, B. Joos-Müller, T. Schauer, ACS Boston National Meeting, August 18-22, **2002**, Tagungsband
- [32] Schmidtchen M., T. Schauer, C.D, *EURHEO 2002*, Erlangen-Nürnberg, Tagungsband
- [33] M. Schmidtchen, H. Hintz, T. Schauer, C. D. Eisenbach, 17. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium, Hrsg. H.-G. Fritz, C.D. Eisenbach, Sprint-Druck GmbH, Stuttgart **2001** (ISBN 3-00-007297-7), 1/P2
- [34] M. Schmidtchen, Th. Schauer, R. Nothhelfer-Richter, C. D. Eisenbach, *Farbe & Lack*, 111(2), 34, **2005**
- [35] J-F. Le Meins, J-F. Tassin, *Macromolecules*, 34, **2001**, 2641
- [36] J. Francois, S. Maitre, M. Rawiso, R. Sarazin, G. Beinert, F. Isel, *Collids Surf. A*, 112, **1996**, 251
- [37] T. Annable, R. Ettelaie, *Macromolecules*, 27, **1994**, 5616
- [38] Abrahmsén-Alami S., Alami e., Fracois J., *J Colloid Interface Sci.* 179, **1996**, 20
- [39] A. Yekta, B. Xu, J. Duhamel, H.Adiwidjaja, M. Winnik, *Macromolecules*, 28, **1995**, 956
- [40] Rebecca May, J. Philip Kaczmariski, J. Edward Glass, *Macromolecules*, 29, **1996**, 4745
- [41] V. Breedveld, A. P. Nowak, T. J. Deming, D. J. Pine, *Eurheo 2002*, Tagungsband
- [42] Pochan, D. J.; Pakstis, L.; Ozbas, B.; Nowak, A. P.; Deming, T. J., *Makromolecules*, 35, **2002**, 5358
- [43] E. Alami, M. Almgren, W. Brown, *Macromolecules*, 29, **1996**, 2229
- [44] Jicang Zhou, Xiaofeng Yuan, Ming Jiang, Yunxiang Zhang, *Macromol. Rapid Commun.* 21, **2000**, 579-582

- [45] J. Aguiar, P. Carpena, J. A. Molina-Bolivar, C. Carnero Ruiz, *J. Colloid Interface Sci.*, 258, **2003**, 116
- [46] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd edition, Wiley, New York, **2004**
- [47] M. Pahl, W. Geißle, H.-M. Laun, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomeren*, VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, 4. Aufl., 1995
- [48] M. Daoud, J. P. Cotton, *J. Phys.*, 43, **1982**, 531
- [49] A. N. Semenov, J. F. Joanny, A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, **1995**, 28, 1066
- [50] M. Green, A. Tobolsky, *The Journal of Chemical Physics*, 14, **1946**, 80
- [51] Q. T. Pham, W. B. Russel, J. C. Thibeault, W. Lau, *Macromolecules*, 32, **1999**, 5139
- [52] Drew Myers, *Surfactant Science and Technology*, Second Edition, VCH
- [53] J. Bieleman, *Lackadditive*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 53
- [54] B. Xu et al., *Langmuir*, 13, **1997**, 6896
- [55] M. Winnik, S. Bystryak, E. Odobina, *Langmuir*, 16, **2000**, 6118
- [56] B. Kronberg, L. Käll, P. Stenius, *J. Disp. Sci. And Technol.*, 2, **1981**, 215
- [57] I. Piirma, Shih-R. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, 74, **1980**, 90
- [58] B. R. Vijayendran, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, **1979**, 733
- [59] N. Stutterlin, K.-J. Kurth, G. Markert, *Macromol. Chem.*, 177, **1976**, 1549
- [60] Z. Ma, J.P. Kaczmarek, J. E. Glass, *Progress in Organic Coatings*, 21, **1992**, 69-77
- [61] Q. T. Pham, W. B. Russel, *J. Rheol.*, 43, **1999**, 1599
- [62] Onada, M.; Yoshihara, K.; Koyano, H.; Ariga, K.; Kunitake, T.; *J. Amer. Chem. Soc.*, EN 118; 36, **1996**, 8524-8530;

9. Anhang - Abkürzungen

λ : Relaxationszeit im Gelpunkt bei $G' = G''$

η : Viskosität [Pa·s]

Abb.: Abbildung

CMC: Carboxymethylcellulose

CMC: Kritische Mizellbildungskonzentration

DDI: Dodecyldiisocyanat

G' : Speichermodul

G'' : Verlustmodul

G'_H : Speichermodul bei unendlicher Frequenz

GPC: Gelpermeationschromatographie

HASE: hydrophob-modifizierte alkaliquellbare Emulsion

HDI: Hexamethylendiisocyanat

HEC: Hydroxyethylcellulose

HEUR: hydrophobically-modified Ethoxylated Urethane

HMHEC: hydrophob-modifizierte Hydroxyethyl-Celluloseether

HMPAMP: hydrophob-modifizierte Polyacrylamide

IPDI: Isophorondiisocyanat

IR: Infrarot

NMR: Nuclear Magnetic Resonanz

Pa: Pascal

Pa·s: Pascal-Sekunden

PBA: Polybutylacrylat

PEG: Poly(ethylenglycol)

PEO: Poly(ethylenoxid)

PMMA: Polymethylmethacrylat

PS: Polystyrol

VOC: Volatile organic compounds