

Aufbau komplementärer Kompetenzen am Beispiel der angewandten Rheologie

Jean-Nicolas Aebischer* und Thomas Roth

Acquisition of Complementary Competence in Applied Rheology

Abstract: In this article we present an example of how complementary know-how can be acquired in the field of applied physical chemistry at the School of Engineering of Fribourg. The acquisition of such complementary competence – in our case it was applied rheology – is financed by the strategic reserve funds of the University of Applied Sciences of Western Switzerland. As one of the different results of the project, which was sponsored for one year, we present a lab course experiment dealing with rheokinetics (polymerization of acrylamide).

Keywords: Applied rheology · Complementary competence · Rheokinetics

Rheologie als komplementäre Kompetenz

Vor rund zwei Jahren hatten wir an dieser Stelle die Gelegenheit die Thermoanalyse und die optische Spektroskopie als Schwerpunkte der physikalischen Chemie an der HTA-Fribourg vorzustellen [1]. In der Zwischenzeit ergab sich die Gelegenheit komplementär ein Labor für angewandte Rheologie aufzubauen.

Initiiert wurde dieser Aufbau durch den Wunsch der Unternehmung *Rapid Prototyping Chemicals* (Marly), ihre Photostereolithographieharze durch uns rheologisch charakterisieren zu lassen.

Nach einigen Vorversuchen wurde klar, dass wir weder die experimentelle Infrastruktur noch das entsprechende Know-How besaßen, um die viskoelastischen Eigenschaften dieser relativ komplexen Systeme zu charakterisieren. Auch bei den Partnerschulen der West-

schweizer Fachhochschule fand sich niemand, der rheologische Untersuchungen als Service anbot. Dies veranlasste uns, beim 'Fonds de la réserve stratégique' der Westschweizer Fachhochschule ein Finanzierungsgesuch für den Aufbau eines Rheologielabors einzureichen.

Die Zielsetzungen des Projektes mit dem Titel 'Untersuchung und Optimierung rheologischer Eigenschaften von chemischen Formulierungen' waren die Folgenden: 1) Aufbau eines Rheologielabors mit der Absicht, mittelfristig einen Messservice innerhalb der Westschweizer Fachhochschule und auch für übrige Interessenten anzubieten; 2) Bestimmung und Optimierung der Einflussparameter auf die rheologischen Eigenschaften der Photostereolithographieharze; 3) die Integration der Rheologie in die praktische Ausbildung der Studenten(innen).

Das Finanzierungsgesuch wurde positiv beurteilt, so dass im Mai 2000 ein Assistent mit der Arbeit beginnen konnte. Nach der Evaluation und der Beschaffung eines geeigneten Rheometers – die Wahl fiel auf das MCR300 von Paar Physica – starteten die Untersuchungen. Unterstützt wurden wir von Anfang an von der Forschungsgruppe für *Soft Condensed Matter* aus dem Physikdepartement

der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Fribourg. Diese Gruppe steht unter der Leitung von Prof. Peter Schurtenberger und verfügt über ein ausge dehntes Wissen im Bereich der Rheologie.

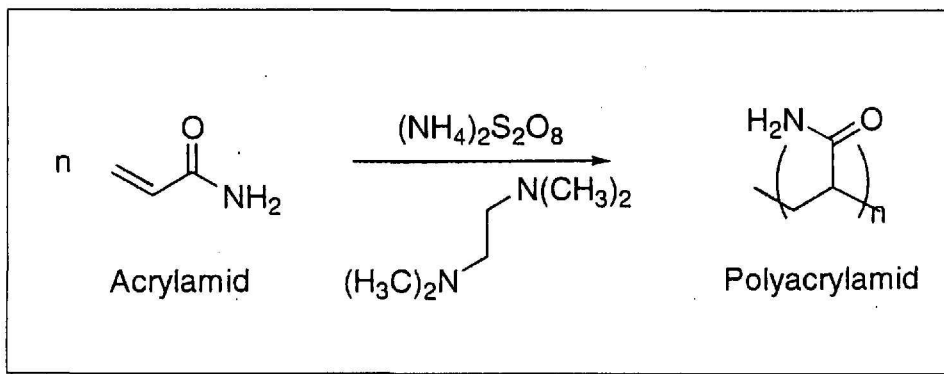
Innerhalb eines Jahres konnte das Labor samt kritischem Wissen aufgebaut werden. Wir sehen uns nun in der Lage, Probleme aus der angewandten Rheologie zu untersuchen.

Im Folgenden wird die rheometrische Untersuchung der Polymerisationskinetik von Acrylamid in wässriger Lösung besprochen. Die Arbeiten zu diesem Thema wurden hinsichtlich der pädagogisch, didaktischen Zielsetzung unternommen, die Rheologie den Studenten(innen) inskünftig nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch vorzustellen.

Rheometrische Verfolgung einer Polymerisationsreaktion – ein didaktisches Beispiel

Die Polymerisation von Acrylamid (vgl. Schema) verläuft nach einer Kinetik erster Ordnung bezüglich des Monomeren M. Während der Polymerisation kommt es zu einer Erhöhung der Viskosität. Diese ist proportional zum Konver-

*Korrespondenz: Dr. J.-N. Aebischer
Dozent für Physikalische Chemie
Hochschule für Technik und Architektur Fribourg
Abteilung Chemie
Bd de Pérolles 80
CH-1705 Fribourg
Tel.: +41 26 429 67 02
E-Mail: jnicolas.aebischer@eif.ch



Schema. Reaktionsgleichung der radikalischen Polymerisation von Acrylamid in Wasser. Als Initiator wird ein Gemisch aus Ammoniumper-sulfat und N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (m/m = 1:1) [2] verwendet.

sionsgrad α , und ihre zeitliche Verfolgung kann somit zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten herangezogen werden. Zusätzlich zur rheologischen Untersuchung der Polymerisationskinetik wurde die Reaktion in separaten Experimenten durch IR-ATR und UV/Vis Messungen analysiert. Das differentielle Geschwindigkeitsgesetz für die Polymerisationsreaktion lautet:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot \sqrt{\frac{k_i \cdot f \cdot [I]}{k_t}} \cdot [M] \quad (1)$$

Die Parameter k_p , k_i , und k_t sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Polymerisationsreaktion, der Startreaktion, sowie der Abbruchreaktion. Der Faktor f beschreibt die Effizienz mit der die Radikalfunktion vom Initiator auf das

Monomer übertragen werden kann. Als Konversionsgrad bezeichnen wir die folgenden Quotienten:

$$\alpha = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \quad (2)$$

Der Konversionsgrad kann somit als Funktion der Zeit berechnet werden.

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-k_p \cdot \sqrt{\frac{k_i \cdot f \cdot [I]}{k_t}} \cdot t\right) = 1 - \exp(-k_{obs} \cdot t) \quad (3)$$

Da wie oben angeführt, die Viskosität eine Funktion des Konversionsgrads sei, lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} direkt aus einer Viskositätsmessung bestimmen:

$$\eta(t) = C \cdot [1 - \exp(-k_{obs} \cdot t)] + d \quad (4)$$

Die Messungen wurden mit einer Kegel-Platten-Geometrie im Oszillationsmodus (vgl. Fig. 1) durchgeführt. Solange das Viskositätsmodul gegenüber dem Elastizitätsmodul genügend gross ist, kann die komplexe Viskosität direkt als Viskosität aufgefasst werden.

Die bestimmte Scherkraft τ ist proportional zur Viskosität η und zur Scherrate $\dot{\gamma}$. Bei einem Kegel-Platten System ist die Scherrate durch den Quotienten der Winkelgeschwindigkeit ω_0 und dem Kegelwinkel ϕ gegeben:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \dot{\gamma} = \frac{\omega_0}{\phi} \quad (5)$$

Die eigentliche Messgrösse ist das Drehmoment DM , welches mit der Scherkraft in folgender Beziehung steht (R bedeutet den Radius des Werkzeugs):

$$\tau = \frac{3 \cdot DM}{2 \cdot \pi \cdot R^3} \quad (6)$$

Man misst also das Drehmoment, berechnet die Scherkraft und dividiert diese

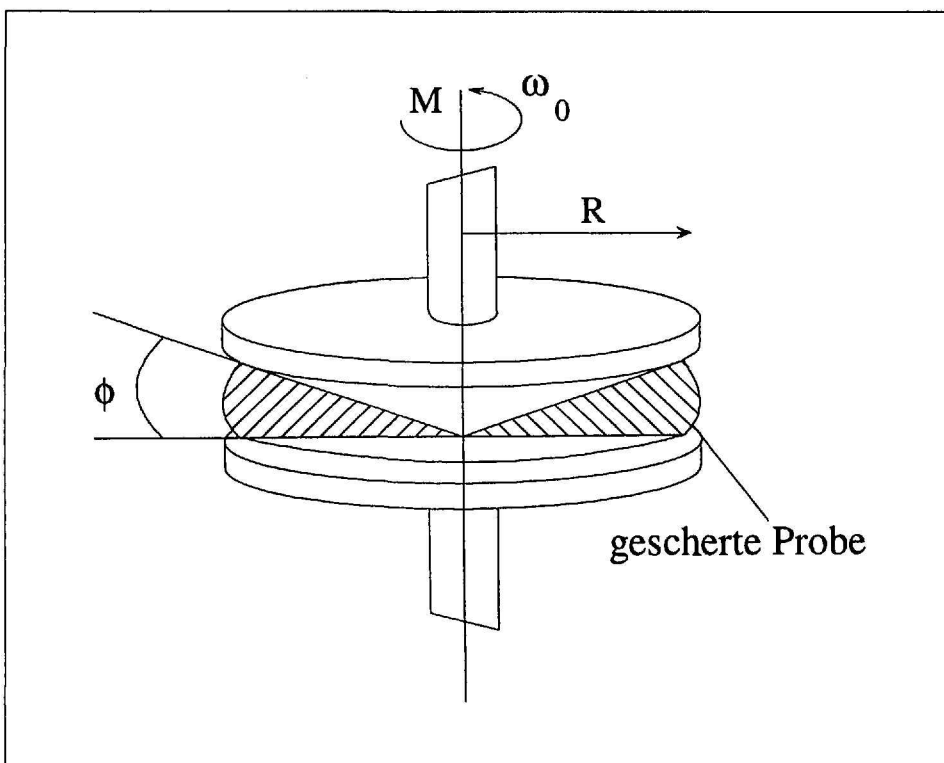


Fig. 1. Schematische Darstellung der Messgeometrie

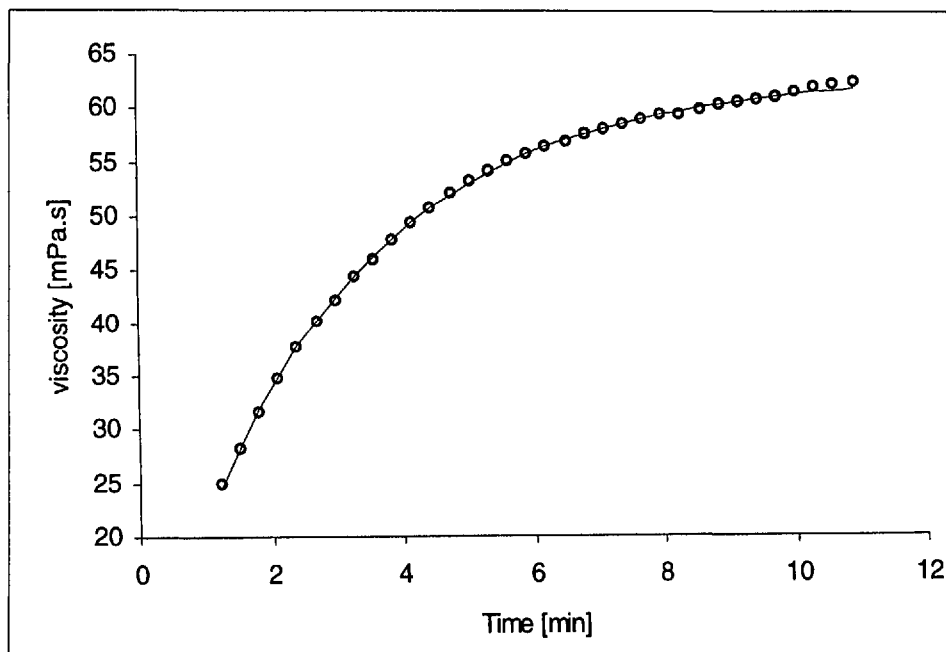


Fig. 2. Zunahme der Viskosität als Funktion der Zeit für die Polymerisation von Acrylamid (5% Acrylamid in Wasser).

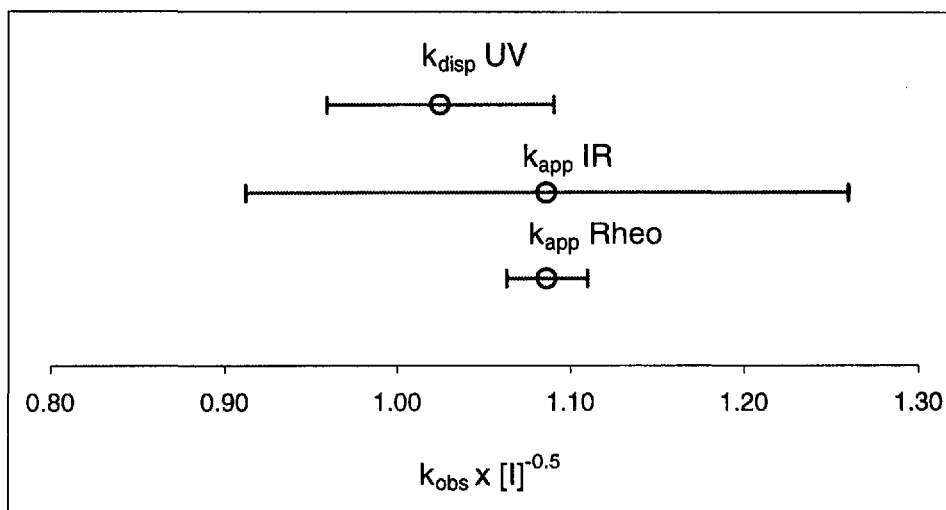


Fig. 3. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Polymerisation von Acrylamid für die verschiedenen Analysemethoden. ($k_{disp} \text{ UV}$: Geschwindigkeitskonstante für das Verschwinden des Monomeren, mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt; $k_{app} \text{ IR}$: Geschwindigkeitskonstante für das Auftauchen tertiärer C-H Bindungen, mittels IR-ATR bestimmt; $k_{app} \text{ Rheo}$: Geschwindigkeitskonstante für die Zunahme der Viskosität der Reaktionslösung).

durch die Scherrate und erhält so die Viskosität. Das verwendete Rheometer erlaubt es die Viskosität direkt als Funktion der Zeit zu messen und entsprechend darzustellen (Fig. 2). Durch eine Regressionsrechnung kann schliesslich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus der Viskositäts-Zeit-Funktion berechnet werden.

Die Polymerisationsreaktion wurde ebenfalls mittels IR-ATR- und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. In Fig. 3 findet man die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Vergleich.

Das diskutierte Beispiel erlaubt den fortgeschrittenen Studenten(innen) sich in die Grundlagen der Rheologie einzuarbeiten und gleichzeitig ein Anwendungsbeispiel zur Kinetik der radikalischen Polymerisation durchzuführen. Die komplementären spektroskopischen Messun-

gen erlauben den Student(innen) den rheometrisch bestimmten Wert für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu überprüfen. Didaktisch sehr wertvoll erscheint uns dabei, dass die Tauglichkeit einer Methode überprüft werden kann.

Neben dem grundsätzlichen Wert der Rheologie für die Ausbildung in physikalischer Chemie ergänzt dieses Labor ebenfalls unseren Departementsschwerpunkt, nämlich die chemische Verfahrensentwicklung und Produktion.

Eingegangen am 29. Oktober, 2001

[1] J.-N. Aebischer, *Chimia* **1999**, *53*, 515.

[2] S.G. Kulichikhin, A.Ya. Malkin, 'Rheokinetics of Free-Radical Polymerization of Acrylamide in Aqueous Solution', *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 1331.