

---

**Michaela Hörstemeier**

**Struktur-Wirkungsbeziehungen  
bei der Verminderung der Wandreibung in  
Strömungssystemen durch supramolekulare  
Strukturen**

# **Struktur-Wirkungsbeziehungen bei der Verminderung der Wandreibung in Strömungssystemen durch supramolekulare Strukturen**

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

vorgelegt von  
M.Sc. Michaela Hörstemeier  
aus Hemer

Berichter: Priv. Doz. Prof. Dr. rer. nat. Günter Schmitt  
Prof. Dr. rer. nat. Marcel Liauw

Tag der mündlichen Prüfung: 26. September 2008

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008

Zugl.: (TH) Aachen, Univ., Diss., 2008

978-3-86727-735-8

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-735-8

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen und im Labor für Korrosionsschutztechnik an der Fachhochschule Südwestfalen in Iserlohn.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Günter Schmitt möchte ich herzlich für die interessante Themenstellung und hervorragende Betreuung danken. Seine Unterstützung in Form vieler wertvoller Anregungen und Diskussionen sowie für die Gewährleistung hervorragender Arbeitsbedingungen trug maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Marcel Liauw bedanke ich mich herzlich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Allen Mitarbeitern des Labors für Korrosionsschutztechnik der Fachhochschule Südwestfalen sowie des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei herzlich gedankt. Hervorzuheben ist hierbei die stets perfekte und schnelle Unterstützung durch Herrn Dr. rer. nat. Frank Kowaldt, durch die Mannschaft der mechanischen Werkstatt Herrn R. Thelen, Herrn H. Kronenberg und Herrn S. Gasterich und durch das Team der Elektrotechnik.

Großer Dank gilt der Technikumsmannschaft Herrn Gerd Rose, Herrn Markus Kaefer und Herrn Rüdiger Szesny, ohne die der Wiederaufbau der Jet-Apparatur und der Aufbau der Kreislaufanlage nicht möglich gewesen wären.

Zu besonderem Dank bin ich Frau Daniela Müller, Frau Manuela Wielgosch und Herrn Christoph Roosen verpflichtet, ohne deren tatkräftige wie auch kulinarische und kommunikative Unterstützung die Arbeit erheblich schwieriger verlaufen wäre.

Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Mirdash Bakalli für seine großartige Unterstützung und die sehr gute und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie. Durch ihren emotionalen Rückhalt und tolle Unterstützung haben sie maßgeblichen Anteil an dieser Arbeit.



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens .....</b>	<b>3</b>
2.1	Grundzüge der Fluidodynamik .....	3
2.1.1	Grundbegriffe .....	3
2.1.2	Laminare und turbulente Strömung .....	6
2.1.3	Energieverlust in Strömungen .....	7
2.2	Grenzschicht .....	8
2.2.1	Laminare Grenzschicht .....	10
2.2.2	Turbulente Grenzschicht .....	11
2.3	Strömungsinduzierte Korrosion .....	14
2.3.1	Grundlagen .....	14
2.3.2	Mechanismus der strömungsinduzierten Lokalkorrosion .....	15
2.3.3	Freak-Wave-Modell zur Vorhersage von strömungsinduzierter Lokalkorrosion .....	18
2.4	Inhibitoren und Schubspannungsverminderer .....	23
2.5	Hyperverzweigte Polymere .....	28
2.5.1	Eigenschaften und Verwendung .....	29
2.5.2	Hyperverzweigtes Polyglycerin (PG) .....	29
2.5.3	Hyperverzweigtes Polyethylenimin (PEI) .....	31
<b>3</b>	<b>Charakterisierungsmethoden .....</b>	<b>33</b>
3.1	Elektrochemische Methoden .....	33
3.1.1	Diffusionsgrenzstrommessung zur Untersuchung von wandnahen Strömungseffekten .....	33
3.1.2	Getauchte Jet-Strömung .....	38
3.1.3	Rotierende Scheibe .....	40
3.2	Impedanzspektroskopie und Strom-Dichte-Potentialmessungen .....	42
3.3	Rheologie, Rheometrie und Viskoelastizität .....	43
3.3.1	Deformation und Fließverhalten .....	43

---

3.3.2	Rotationsmessungen .....	45
3.3.3	Oszillationsmessungen .....	46
<b>4</b>	<b>Eigene Arbeiten.....</b>	<b>49</b>
4.1	Einleitung .....	49
4.2	Elektrochemische Messungen im getauchten Jet .....	49
4.2.1	Aufbau der Jet-Apparatur.....	49
4.2.2	Mikroelektrodenarray .....	52
4.2.3	Elektrolyt und Versuchsbedingungen.....	54
4.2.4	Versuchsvorbereitung und Durchführung .....	56
4.2.5	Versuchsergebnisse .....	59
4.2.5.1	Einfluss hyperverzweigter Polymere.....	62
4.2.5.2	Einfluss quartärer Ammoniumverbindungen.....	66
4.2.5.3	Drag Reducing Efficiency supramolekularer Polymere.....	67
4.2.6	Auswertung des Grenzstromrauschens .....	70
4.2.7	Zusammenfassung und Diskussion .....	76
4.3	Rheologisches Verhalten supramolekularer Polymere .....	79
4.3.1	Experimentelles .....	80
4.3.2	Scherviskosität.....	83
4.3.2.1	Hyperverzweigte Polyglycerine.....	83
4.3.2.2	Quartäre Ammoniumverbindungen.....	85
4.3.3	Viskoelastizität .....	87
4.3.3.1	Hyperverzweigte Polyglycerine.....	88
4.3.3.2	Quartäre Ammoniumverbindungen.....	94
4.3.4	Vergleich der rheologischen Eigenschaften supramolekularer Polymere.....	102
4.3.5	Zusammenfassung und Diskussion .....	104
4.4	Impedanzspektroskopie .....	107
4.5	Einfluss der Additive auf das Redoxsystem .....	112
4.6	Differenzdruckmessungen in einer Ein-Phasen-Strömung .....	116
4.6.1	Experimentelles .....	116
4.6.2	Versuchsergebnisse und Diskussion .....	119
4.7	Elektrochemische Messungen mit der rotierenden Scheibe .....	122

---

4.7.1 Experimentelles .....	122
4.7.2 Versuchsergebnisse.....	124
4.7.3 Allgemeine Überlegungen zum Wirkmechanismus der Additive ..	129
<b>5 Zusammenfassung.....</b>	<b>133</b>
<b>6 Literatur .....</b>	<b>137</b>

# 1 EINLEITUNG

Strömungen in Rohrsystemen verursachen Druck- und Energieverluste und können im Falle korrosiver Medien oberhalb kritischer Strömungsintensitäten auch verantwortlich für die Initiierung von strömungsinduzierter Lokalkorrosion (SILK) sein. Betroffen hiervon sind insbesondere Rohrsysteme in den Bereichen Öl- und Gasförderung bzw. -transport, Raffinerie, Chemie, Kraftwerke oder Fernwärme. Die Lebensdauer der Rohrsysteme wird meist nicht durch den gleichförmigen Abtrag, sondern durch lokale Korrosionsschäden bestimmt. Diese Lokalkorrosion kann zu einem schnellen und oft unzureichend vorauszusagendem Materialversagen führen und stellt daher einen nicht zu vernachlässigenden Risiko- und Kostenfaktor im Betrieb solcher Anlagen dar.

Ursache der Druck- und Energieverluste sowie Schäden durch SILK sind fluid-dynamische Wechselwirkungen von Mikroturbulenzen mit der Wand, welche zur Energiedissipation führen. Als kritische Größe für die Initiierung von strömungsinduzierter Lokalkorrosion wird üblicherweise die Schubspannung als Maß für die Reibung zwischen turbulent strömenden Fluiden und Wand angegeben. Solche kritischen Strömungsintensitäten können durch Zugabe von wandreibungsvermindernden Additiven (Drag Reducer) wie hochmolekulare Polymere oder oberflächenaktive Verbindungen erhöht werden. Diese Additive reduzieren die maximale (Freak-)Energiedichte zwischen strömendem Fluid und Wand [1-5] und können damit die Strömungsintensität auf Werte senken, die unkritisch für die Zerstörung von schützenden Deckschichten sind [2-4, 6, 7]. Es konnte gezeigt werden, dass diese Substanzen eine bestimmte supramolekulare Struktur aufweisen müssen, um die Fließdynamik in Strömungen beeinflussen zu können. Diese supramolekularen Strukturen wechselwirken mit wandnahen Mikroturbulenzen in einer Weise, dass die maximalen (Freak-)Energiedichten der Mikroturbulenzen unter kritische Werte gesenkt werden [2, 8].

Zum Wirkprinzip nimmt man an, dass supramolekulare Strukturen durch wandnahe Scherkräfte deformiert werden, wobei die für die Deformation erforderliche Energie aus den wandnahen Turbulenzelementen entnommen wird und deren wandgerichtete Energiedichten erniedrigt werden. Daraus resultiert eine Er-

höhung der kritischen Wandschubspannung und damit eine Verminderung der Werkstoffgefährdung durch SILK [2, 6, 9-11].

Da lineare Polymere in hohen Scherfeldern irreversibel zerstört werden, gilt das Interesse beim Studium wandreibungsvermindernder Additive mehr den oberflächenaktiven Substanzen, deren supramolekulare mizellare Aggregate sich nach der Zerstörung in hohen Scherfeldern reversibel zurückbilden [12-15]. In Gegenwart von mizellar aggregierten amphipatischen Verbindungen werden nicht nur strömungsinduzierte Korrosionsangriffe vermindert. Auch die Durchflussmenge kann durch fließverbessernde Eigenschaften der Mizellbildner erheblich erhöht und Druck- sowie Energieverluste gesenkt werden.

Der Drag-Reducer-Effekt wurde erstmalig 1979 in der Trans-Alaska-Pipeline kommerziell genutzt [16]. Hier werden hochmolekulare Polymere eingesetzt und damit Durchsatzsteigerungen des Rohöls um bis zu 30 % erreicht. Seitdem wächst der Markt für Strömungsverbesserer im Erdöl- und Erdgasbereich stetig. Allein für Nordamerika umfasste der Markt im Jahr 2006 1,6 Mrd. Dollar. Dabei ersetzen immer mehr hochfunktionale und spezielle Gemische von Additiven die preiswerteren Massenchemikalien, wobei den größten Anteil der eingesetzten Inhibitoren immer noch die organisch-basierten Produkte darstellen [17].

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Ermittlung von Struktur-Wirkungsbeziehungen bei wandreibungsvermindernden Additiven. Dazu sollten die fließdynamischen Effekte neuer supramolekularer Strukturen mittels elektrochemischer und rheologischer Methoden untersucht werden. Der Schwerpunkt lag auf dem Einsatz hyperverzweigter globular strukturierter Polymere, die aufgrund ihrer Struktur und chemischen Eigenschaften einen Einfluss auf die Fließdynamik haben sollten. Es sollte der in der Literatur noch nicht behandelte Frage nachgegangen werden, ob hyperverzweigte Polymere als Drag Reducer einsetzbar sind und damit die Entstehung von SILK vermindern können. Geeignetenfalls wäre bei diesen Verbindungstypen zu erwarten, dass eine Zerstörung in hohen Scherfeldern möglicherweise ausbleibt oder erst bei Extrembedingungen einsetzt.

## 2 STAND DES WISSENS

### 2.1 Grundzüge der Fluiddynamik

Die Fluiddynamik ist ein Teilgebiet der Strömungslehre und behandelt die Gesetze der Bewegungen aller fluiden Medien. Die Verhältnisse in einer bewegenden inkompressiblen Flüssigkeit werden durch die Hydrodynamik und diejenigen in der bewegenden kompressiblen Atmosphäre durch die Aerodynamik beschrieben. Grundsätzlich gelten alle Gesetzmäßigkeiten, die für Flüssigkeiten abgeleitet werden, auch für Gase und Dämpfe, solange keine zu großen Druckänderungen auftreten. Die Strömungslehre wird je nach Berücksichtigung der molekularen Reibung in die Strömung idealer und in die Strömung realer Flüssigkeiten und Gase eingeteilt. Für die Beschreibung realer Flüssigkeiten wird oft zur Vereinfachung der Strömungsgesetze angenommen, dass die Flüssigkeit inkompressibel ist und sich nach dem Newtonschen Reibungsgesetz verhält.

Strömungsvorgänge von Fluiden werden durch die Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben, die die strömungsbeschreibenden Variablen Geschwindigkeit, Druck, Dichte, Viskosität und Temperatur als Funktion von Zeit und Ort enthalten. Die Differentialgleichungen sind im Allgemeinen nur durch Annahme spezieller Randbedingungen oder numerisch lösbar [18-20].

#### 2.1.1 Grundbegriffe

##### Innere Reibung und Viskosität

Die zwischen einzelnen Fluidteilchen oder Fluidschichten auftretenden Widerstandskräfte werden als innere Reibung bezeichnet. Dieser Widerstand macht sich durch innere Schubspannungen bemerkbar und verursacht die Viskosität von Flüssigkeiten und Gasen. Die Viskosität von Fluiden kennzeichnet im Allgemeinen deren Vermögen, gegenüber Formänderungen Widerstand zu leisten [19]. Zum Verständnis der Viskosität kann die Scherströmung zwischen zwei parallelen Platten mit dem Abstand  $a$  betrachtet werden, bei der sich die obere

Platte mit konstanter Geschwindigkeit  $V$  bewegt während die untere ruht (Abb. 2.1).

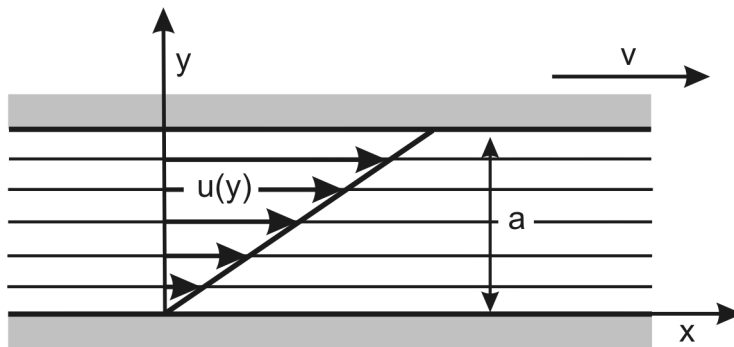


Abb. 2.1: Scherströmung zwischen parallelen Platten

Aufgrund der Reibung stimmt die Geschwindigkeit des Fluids mit der der Platten überein. Dadurch ergibt sich zwischen den Platten bei konstanter Temperatur eine lineare Geschwindigkeitsverteilung  $u(y)$ , wobei die Geschwindigkeit zu dem Abstand  $y$  von der ruhenden Platte proportional ist (Gl. 2.1).

$$u(y) = V \cdot \frac{y}{a} \quad (2.1)$$

Um den Bewegungszustand aufrechtzuerhalten, muss an der oberen Platte eine Tangentialkraft in Bewegungsrichtung angreifen, so dass ein Gleichgewicht zu der Reibungskraft des Fluids besteht. Die Kraft wird als Schubspannung  $\tau$  bezeichnet und ist proportional zu  $V/a$ , wofür im allgemeinen Fall auch  $du/dy$  gesetzt werden kann. Daraus ergibt sich für die Schubspannung:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dy} \quad (2.2)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\eta$  wird als dynamische Viskosität oder Zähigkeit bezeichnet und ist eine von der Temperatur abhängige Materialkonstante. Sie hat die Einheit [Pas]. Das durch Gl. 2.2 gegebene Reibungsgesetz heißt Newtonsches Reibungsgesetz [18, 20].

In der Strömungstechnik wird häufiger mit der auf die Dichte bezogenen Viskosität gerechnet. Das Verhältnis Viskosität  $\eta$  zur Dichte  $\rho$  wird als kinematische Viskosität  $\nu$  bezeichnet und hat die Einheit [m<sup>2</sup>/s]:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.3)$$

Fluide, bei denen ein linearer Zusammenhang zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgradienten besteht, heißen Newtonsche Flüssigkeiten. Newtonsches Verhalten zeigen sehr viele technisch wichtige Flüssigkeiten, wie z.B. wässrige Lösungen und die meisten organischen Substanzen wie z.B. Alkohole und Kohlenwasserstoffe [18].

### Reynolds-Zahl

Die Reynolds-Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl zur Charakterisierung des Strömungszustands eines Fluids in einem bestimmten Strömungssystem (Gl. 2.4):

$$\text{Re} = \frac{u \cdot d}{\nu} \quad (2.4)$$

Dabei ist  $u$  die Strömungsgeschwindigkeit und  $d$  eine charakteristische Länge des Strömungssystems (z.B. Rohrdurchmesser). Die Reynolds-Zahl stellt das Verhältnis von Trägheitskraft zur inneren Reibungskraft dar und ist eine wichtige Kennzahl der Ähnlichkeitsmechanik. So können mit Hilfe der Reynoldszahl die Strömungsverhältnisse zweier geometrisch verschiedener Strömungssysteme miteinander verglichen werden. Die Reynolds-Zahl ist nicht nur eine wichtige Kenngröße für Ähnlichkeitsbetrachtungen, sondern charakterisiert auch den Strömungswiderstand eines viskosen Fluids. Kleine Reynolds-Zahlen bedeuten überwiegende Viskositätskräfte, große Reynolds-Zahlen dagegen überwiegende Trägheitskräfte [21].



## 2.1.2 Laminare und turbulente Strömung

Je nach Relativbewegung der Fluidteilchen unterscheidet man zwischen laminarer und turbulenter Strömung. Bei der laminaren Strömung bewegen sich die Fluidteilchen in Schichten, die zeitlich ihre Form nicht ändern. Dies lässt sich experimentell im sog. Farbfadenversuch bestätigen, der erstmals von O. Reynolds durchgeführt wurde. Abb. 2.2 zeigt den Farbfaden der laminaren und turbulenten Rohrströmung.

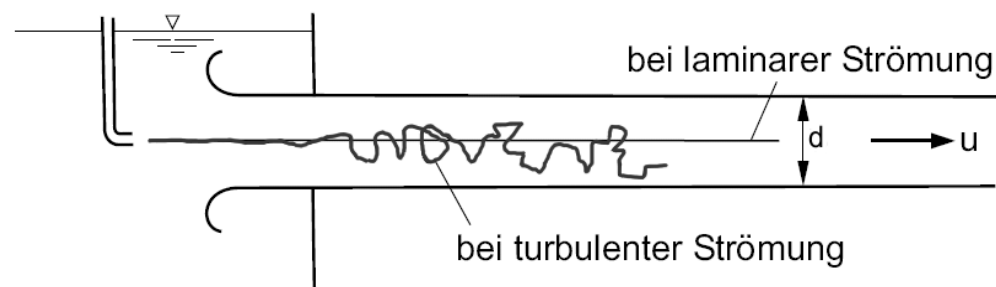


Abb. 2.2: Laminare und turbulente Rohrströmung, O. Reynolds 1883 [20]

Bei kleineren Geschwindigkeiten bildet der eingeleitete Farbfaden eine gerade Linie, die parallel zu Rohrachse mit der Strömung verläuft (laminare Strömung). Bei größeren Geschwindigkeiten hingegen führt der Farbfaden starke unregelmäßige Querbewegungen aus, die sehr schnell zu einem vollständigen Zerflattern des Farbfadens führen. Die Strömung wird instationär und es tritt eine starke Durchmischung quer zur Hauptströmungsrichtung ein. Reynolds bezeichnete diese Strömungsform als turbulente Strömung und fand, dass der Übergang von der laminaren in die turbulente Strömungsform immer im Bereich einer bestimmten Reynolds-Zahl erfolgt. Der Wert der so genannten kritischen Reynolds-Zahl beträgt bei Rohrströmungen mit kreisförmigen Querschnitt  $Re \approx 2.300$ . Reynolds-Zahlen zwischen 2.300 und 10.000 charakterisieren den so genannten Übergangsbereich, auch Transition genannt. Übersteigt die Reynolds-Zahl bei einer Fluidströmung den Wert 10.000, liegt eine ausgeprägte turbulente Strömung vor. Die turbulente Strömungsform ist gekennzeichnet durch eine instationäre Bewegung der Fluidteilchen unter- und gegeneinander, was zu einer intensiven Vermischung quer zu Strömungsrichtung sorgt. Durch die Querbewegungen der Fluidteilchen ist bei der turbulenten Rohrströmung die Geschwindig-

keitsverteilung über dem Rohrdurchmesser wesentlich gleichmäßiger und „fülliger“ als bei der laminaren Rohrströmung. Für die laminare Rohrströmung ergibt sich aufgrund einer reinen Schichtenströmung, bei der kein starker Austausch von Fluidteilchen quer zur Strömungsrichtung stattfindet, ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil (Abb. 2.3) [18, 20].

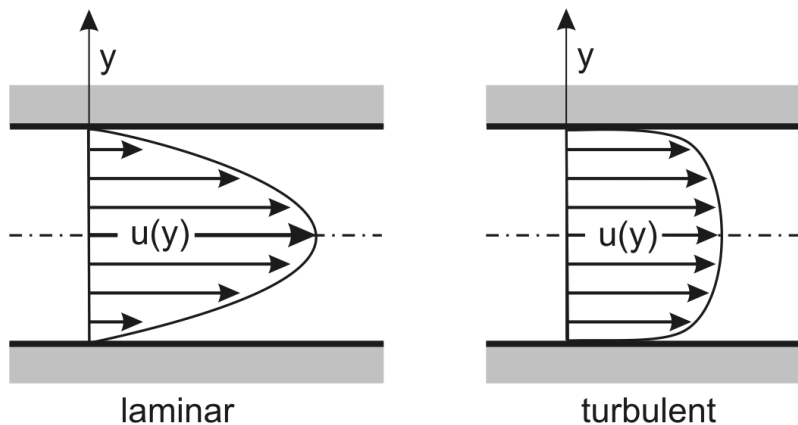


Abb. 2.3: Geschwindigkeitsverteilung der laminaren und turbulenten Rohrströmung

### 2.1.3 Energieverlust in Strömungen

Energieverluste in Strömungen entstehen im Wesentlichen durch Verwirbelungen innerhalb der Strömung und durch die Wandreibung. In einer laminaren Strömung gilt für den Druckverlust  $\Delta p$  in einem Rohr mit der Länge  $l$  und dem Durchmesser  $d$  nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz [20]:

$$\frac{\Delta p}{l} = 32 \cdot \eta \cdot u \cdot \frac{1}{d^2} \quad (2.5)$$

Der Druckverlust in einer laminaren Strömung ist somit proportional zur mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $u$ . Üblicherweise wird der Druckverlust in Rohrströmungen als Funktion der Rohrreibungszahl  $\lambda$  dargestellt [20]:

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{u^2}{2} \cdot \rho \quad (2.6)$$

Die Rohrreibungszahl  $\lambda$  ist abhängig von der Wandrauhigkeit und dem Strömungszustand (Re-Zahl). Für eine laminare Rohrströmung ( $Re < 2300$ ) ist die Widerstandszahl nach Hagen-Poiseuille eine reine Funktion der Reynolds-Zahl:

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad (2.7)$$

Im Fall der turbulenten Rohrströmung nimmt der Energieverlust in Form von  $\Delta p$  mit  $u^2$  zu und wird zunehmend unabhängig von der Reynolds-Zahl. Zur Bestimmung der Widerstandszahl in diesem Bereich werden verschiedene Ansätze verfolgt [20]. Hier sei nur der Bereich  $2300 \leq Re \leq 10^5$  exemplarisch erwähnt. Blasius fand hier experimentell für hydraulisch glatte Rohre folgenden Zusammenhang:

$$\lambda = \frac{0,3164}{Re^{1/4}} \quad (2.8)$$

Aufgrund des mit der Reynolds-Zahl zunehmenden Einflusses der Wandrauhigkeit ist die Berechnung der Widerstandszahl und damit des durch die Wand hervorgerufenen Druckverlustes mit vielen Unsicherheiten behaftet. Es gehen sowohl die Form als auch die Dimensionen der Rauigkeit mit in die Berechnungen ein. Bei kleinen Reynolds-Zahlen ist die Grenzschicht so stark genug um Rauigkeiten zu überdecken während bei turbulenten Strömungsverhältnissen die Grenzschicht zu dünn wird. Diese Überlegungen zeigen, dass Druckverluste stark von Strömungsgeschwindigkeiten und Wandeffekten beeinflusst werden. Weiterhin wird die Bedeutung der Ausbildung von Grenzschichtströmungen deutlich.

## 2.2 Grenzschicht

Die von Prandtl (1904) aufgestellte Grenzschichttheorie geht von der Vorstellung aus, dass sich die Wirkung der Reibung auf eine dünne Schicht nahe der Wand, die Grenzschicht beschränkt [22]. Die Grenzschicht ist somit ein Bereich ungleichförmiger Strömungen, in der der Übergang der Geschwindigkeit vom end-

lichen Wert der reibungsfreien Strömung in Wandnähe zum Wert Null direkt an der Wand (Haftbedingung) erfolgt. Die Grenzschicht ist dabei um so dünner, je größer die Reynolds-Zahl, d. h. je kleiner die Viskosität ist [20]. Nach der Grenzschichttheorie können Strömungen bei hohen Reynolds-Zahlen in das Gebiet der reibungslosen freien Außenströmung und das sehr viel kleinere Gebiet der Grenzschicht, bei der die Viskosität berücksichtigt werden muss, aufgeteilt werden [18].

Grenzschichten sind nicht über große Bereiche konstant, sondern entwickeln sich allmählich in Strömungsrichtung. In Abb. 2.4 ist die Geschwindigkeitsverteilung an einer längs angeströmten Platte schematisch dargestellt. Es bildet sich eine Grenzschicht im Übergangsbereich zwischen Platte und unbeeinflusster, freier Strömung aus. Mit wachsendem Abstand von der Plattenvorderkante nimmt die durch Reibung abgebremste Grenzschicht stetig zu, da immer mehr Fluidteilchen von der Abbremsung erfasst werden. Die Grenzschichtdicke  $\delta$  nimmt daher mit der Plattenlänge  $x$  zu.

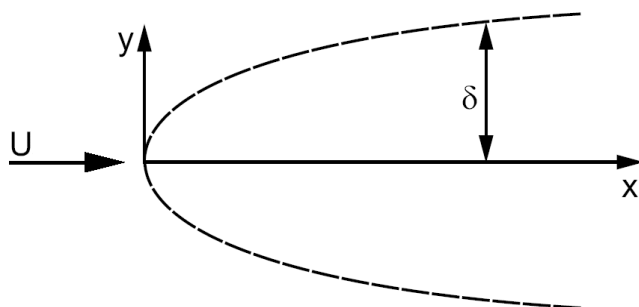


Abb. 2.4: Ausbildung der Grenzschicht an einer längs angeströmten ebenen Platte [22]

Der Übergang von der Grenzschichtströmung zur freien Außenströmung vollzieht sich in der Regel kontinuierlich, so dass eine genaue Grenze prinzipiell nicht festgelegt werden kann. Häufig wird die Grenze dort festgelegt, wo die lokale Geschwindigkeit 99 % von der Außengeschwindigkeit  $U$  erreicht hat. Es wird daher zur Verdeutlichung oft ein Index angebracht ( $\delta_{Pr} = \delta_{99}$ ) [18].

Wie bei allen realen Strömungen kann auch die Grenzschichtströmung laminar oder turbulent verlaufen. Abb. 2.5 zeigt den Übergang zwischen laminarer und turbulenter Grenzschicht entlang einer Platte. Im vorderen Plattenbereich ist das

Geschwindigkeitsprofil zunächst laminar und die Grenzschichtdicke sehr gering. Ab einer bestimmten Lauflänge  $x = x_{\text{krit}}$ , das heißt beim Überschreiten einer kritischen Reynolds-Zahl, kommt es zur Wirbelbildung in der Grenzschicht, die laminare Grenzschichtströmung wird instabil und schlägt dann in die turbulente Strömung um. Dieser Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Grenzschicht wird als Transition bezeichnet. Wie in Abb. 2.5 zu sehen, wächst im Transitionsbereich die Grenzschichtdicke stark an und es kommt zur Ausbildung des turbulenten Strömungsprofils [20].

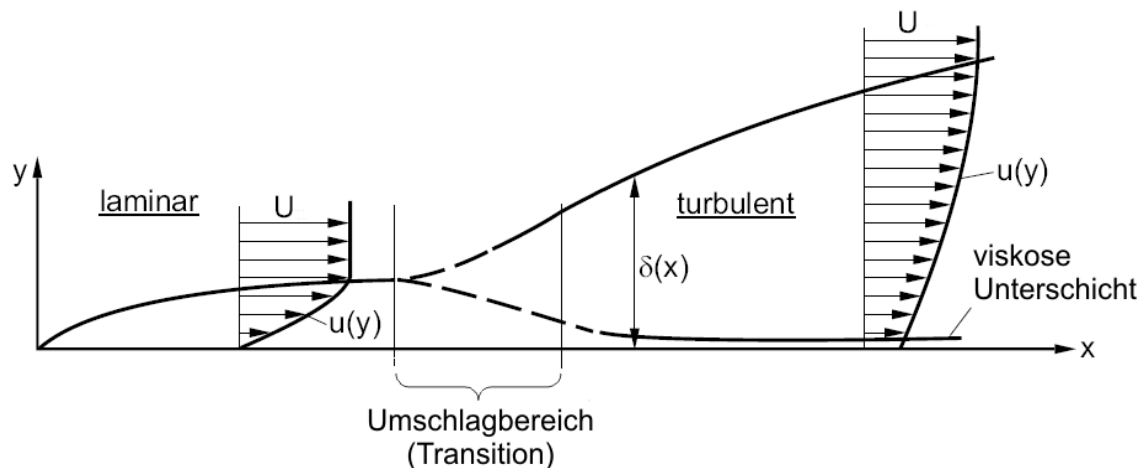


Abb. 2.5: Verhalten der Grenzschicht entlang einer Platte; Übergang laminarer zur turbulenten Grenzschicht mit viskoser Unterschicht [22]

Im vorderen Plattenbereich ist das Geschwindigkeitsprofil zunächst laminar und die Grenzschichtdicke sehr gering. Ab einer bestimmten Lauflänge  $x = x_{\text{krit}}$ , das heißt beim Überschreiten einer kritischen Reynolds-Zahl, kommt es zur Wirbelbildung in der Grenzschicht, die laminare Grenzschichtströmung wird instabil und schlägt dann in die turbulente Strömung um. Dieser Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Grenzschicht wird als Transition bezeichnet. Wie in Abb. 2.5 zu sehen, wächst im Transitionsbereich die Grenzschichtdicke stark an und es kommt zur Ausbildung des turbulenten Strömungsprofils [20].

### 2.2.1 Laminare Grenzschicht

Für die laminare Plattengrenzschicht lässt sich die Grenzschichtdicke leicht abschätzen. In der Grenzschicht sind die Reibungskräfte in der Größenordnung

der Trägheitskräfte. Durch Gleichsetzen von Trägheits- und Reibungskräften ergibt sich für die Grenzschichtdicke die Beziehung:

$$\delta \approx \sqrt{\frac{\eta \cdot x}{\rho \cdot U}} = \sqrt{\frac{\nu \cdot x}{U}}. \quad (2.9)$$

Die laminare Grenzschicht nimmt somit mit größer werdendem Abstand  $x$  von der Plattenvorderkante zu und mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit  $U$  ab. Weiterhin wird die schon erwähnte Abhängigkeit von der Viskosität  $\eta$  deutlich. Der Wert der noch unbestimmten Proportionalitätskonstanten in Gl. 2.9 lässt sich nach Blasius (1908) bestimmen, so dass für die laminare Grenzschicht an der längs angeströmten Platte gilt:

$$\delta_{99}(x) = 5 \cdot \sqrt{\frac{\nu \cdot x}{U}} \quad (2.10)$$

Die Wandschubspannung  $\tau_0$  in der Grenzschicht ist direkt mit dem Geschwindigkeitsgradienten an der Wand gekoppelt (vgl. Gl. 2.2) und lässt sich ähnlich wie die Grenzschichtdicke abschätzen:

$$\tau_0 = \eta \cdot \left( \frac{du}{dy} \right)_{y=0} = 0,332 \cdot \eta \cdot \frac{U}{x} \cdot \sqrt{Re_y} \quad (2.11)$$

Hiernach nimmt die Wandschubspannung mit zunehmender Distanz zur Plattenvorderkante ab und mit größer werdender Außengeschwindigkeit zu. Das Verhalten ist demnach umgekehrt proportional zur Grenzschichtdicke, das heißt je dünner die Grenzschicht, desto höher die Wandschubspannung.

### 2.2.2 Turbulente Grenzschicht

Bei der laminaren Grenzschicht ist die Grenzschicht der Bereich des Strömungsfeldes, der von der Viskosität beeinflusst wird. Bei turbulenten Grenzschichten hingegen erfolgt die Einteilung des Strömungsfeldes in eine turbulenzfreie reibungslose Außenströmung und in eine turbulente Strömung, die durch zufallsbe-

dingte Schwankungsbewegungen innerhalb der Grenzschicht charakterisiert ist. Durch die turbulenten Schwankungsbewegungen treten in dieser turbulenten Zone „scheinbare“ Reibungskräfte auf. Aufgrund der Haftbedingung bildet sich in unmittelbarer Nähe der Wand eine viskose Unterschicht aus, die von der Viskosität in Form „echter“ Reibungskräfte beeinflusst wird [18, 20] (Abb. 2.6).

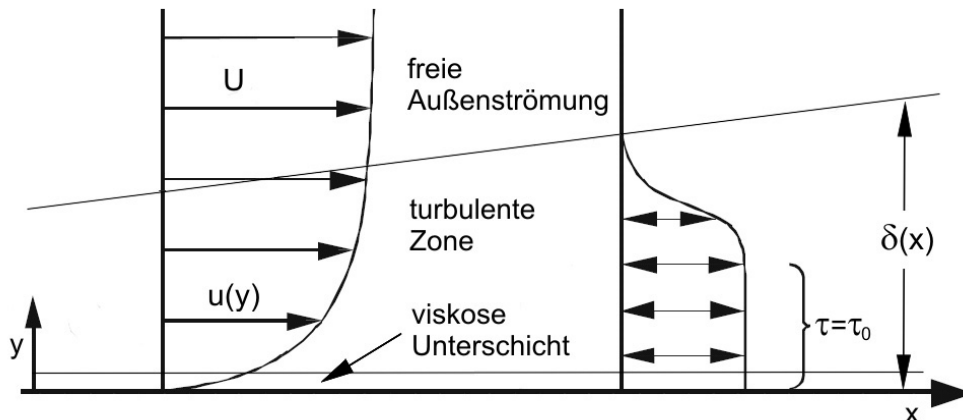


Abb. 2.6: Zonen in der turbulenten Grenzschicht

Analog zur laminaren Grenzschicht entwickelt sich die turbulente Grenzschicht in Strömungsrichtung, wobei sich Geschwindigkeitsgradient und Schubspannungsverhältnis in Abhängigkeit von dem Abstand zur Plattenvorderkante ändern. Die Änderungen sind jedoch so gering, dass lokale Gleichgewichtsverhältnisse angenommen werden können. Die lokale Wandschubspannung in der Grenzschicht resultiert aus dem Impulsaustausch zwischen Außenströmung und Wand [23]. Da von einem konstanten Impulsaustausch ausgegangen werden kann, ist auch die Schubspannung in der Grenzschicht im Wesentlichen konstant und es gilt  $\tau = \tau_0$ . Im äußeren Bereich nähert sich  $\tau$  dann allmählich dem Grenzwert 0 der freien Außenströmung an [24] (Abb. 2.6).

Die turbulente Zone ist gekennzeichnet durch einen Längs- und Querimpulsaustausch der turbulenten Strömung. Die daraus resultierende turbulente Mischbewegung ist für den größeren Widerstand der turbulenten Strömung verantwortlich. Die turbulente Schicht ist geprägt durch zeitlich und lokal schwankende Geschwindigkeiten, die scheinbare Schubspannungen bzw. Reibungskräfte verursachen. Sie nimmt etwa 85 % der Gesamtdicke der Grenzschicht ein. Da die Dicke der Grenzschicht in Strömungsrichtung zunimmt, treten kontinuierlich

Fluidelemente von der Außenströmung in die Grenzschicht ein und es bildet sich am Grenzschichttrand die freie Turbulenz aus [18].

Die Strömungsverhältnisse in der viskosen Unterschicht entsprechen weitgehend laminaren Strömungsbedingungen. In ihr gilt für die Wandschubspannung näherungsweise der Newtonsche Ansatz:

$$\tau_0 = \eta \cdot \left( \frac{du}{dy} \right)_{y=0} \quad (2.12)$$

Aufgrund der Haftbedingung ist in Wandnähe die Strömung durch einen großen Geschwindigkeitsgradienten gekennzeichnet und es ergibt sich ein lineares Geschwindigkeitsprofil. Die viskose Unterschicht wird hier als quasi statisch angenommen. Es wurde jedoch gezeigt, dass Verwirbelungen in der turbulenten Zone erheblichen Einfluss auf die Fließbedingungen in der viskosen Unterschicht haben [25-28]. Man spricht daher auch von einem laminar dominierten Strömungsbereich, in dem durchaus Fluktuationen in Dicke und Geschwindigkeitsverteilung auftreten.

Obwohl der Übergang zwischen viskoser Unterschicht und turbulenter Zone fließend ist, lässt sich die Dicke der viskosen Unterschicht  $\delta_v$  bei bekanntem Reibungsbeiwert  $c_f$  berechnen. Für das Verhältnis der Unterschichtdicke  $\delta_v$  zur Gesamtdicke  $\delta$  der turbulenten Grenzschicht gilt, dass der Anteil der viskosen Unterschicht an der gesamten Reibungsschicht mit zunehmender Reynolds-Zahl laufend geringer wird [18].



## 2.3 Strömungsinduzierte Korrosion

### 2.3.1 Grundlagen

Neben den Druck- und Energieverlusten, die im Wesentlichen auf Wandreibung basieren, verursachen Strömungen Erosionskorrosionsschäden z.B. in Pipeline- oder Fernwärmesystemen. Diese Schäden treten oft lokal an Strömungsstörungen wie z.B. Schweißnähten auf und führen unter Bildung von Lokalkorrosion zu einem schnellen Materialversagen. Diese strömungsinduzierte Lokalkorrosion (SILK), auch Erosionskorrosion genannt, stellt somit einen nicht zu vernachlässigenden Kostenfaktor im Betrieb solcher Anlagen dar (Abb. 2.7).

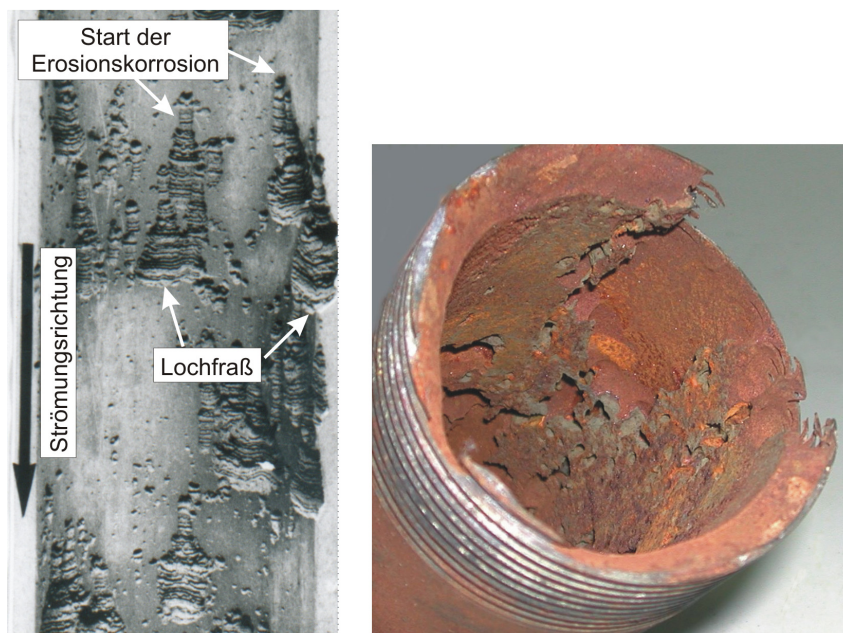


Abb. 2.7: Durch Erosionskorrosion hervorgerufene Schäden an Erdgassonden

Erosionskorrosion wird nach DIN EN ISO 8044 als Zusammenwirkung von mechanischem Oberflächenabtrag (Erosion) und Korrosion beschrieben, wobei die Korrosion im Allgemeinen durch Zerstörung von Schutzschichten in Folge von Erosion initiiert wird [29]. Die Vermeidung oder Minimierung dieser Form von Korrosion ist somit von zentralem wirtschaftlichem Interesse.

Zur Untersuchung der strömungsinduzierten Korrosion können nach DIN 50920 drei verschiedene Testverfahren angewendet werden [30]. Hierbei wird zwischen Rührversuchen, dem Einsatz rotationssymmetrischer Strömungen (rotierende

Scheibe, rotierender Zylinder) und dem Einsatz von Rohr- und Kanalströmungen unterschieden. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Untersuchung von Strömungseffekten die rotierende Scheibe und die Rohr- und Jet-Strömung verwendet (vgl. Kapitel 3.1.2 und 3.1.3).

### **2.3.2 Mechanismus der strömungsinduzierten Lokalkorrosion**

Bei der Diskussion der Wechselwirkungen von Korrosionsprozessen metallischer Werkstoffe und dem aufgeprägten Strömungsregime spielt der Oberflächenzustand des korrodierenden Werkstoffs eine große Rolle. Es muss zwischen Oberflächen unterschieden werden, welche mit Korrosionsprodukten bedeckt sind und solchen, welche deckschichtfrei vorliegen. Sobald Deckschichten im Korrosionsprozess auftreten, muss deren Natur, Schichtdicke und Porosität berücksichtigt werden, welches bestimmende Größen des Massentransports und lokaler Rissbildungsneigung sind und dadurch auch wichtige Einflussgrößen lokaler Korrosionsprozesse darstellen. In deckschichtfreien Systemen findet man hingegen vorwiegend die gleichförmige Flächenkorrosion, und die Korrosionsgeschwindigkeit ist bei rein transportkontrollierten Bedingungen abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit.

In der Regel ist bei der Korrosion metallischer Werkstoffe in den meisten technischen Systemen mit Deckschichten auf den Werkstoffoberflächen zu rechnen. Daher ist die Zerstörung schützender Korrosionsproduktschichten durch Strömungseffekte, die zur Initiierung strömungsinduzierter Lokalkorrosion führen, von großem Interesse. Der klassische Mechanismus zur Entstehung von SILK wurde von Pini und Weber formuliert (Abb. 2.8) [31]. Infolge von Oberflächenrauigkeiten entstehen Mikroturbulenzen, die lokal zu einem Ausdünnen und zur Porenbildung in der Deckschicht führen. Ein gesteigerter mechanischer Abtrag führt zur Zerstörung der Deckschicht, so dass ein lokaler Korrosionsangriff auf die ungeschützte Metalloberfläche möglich wird. Die Neubildung einer schützenden Deckschicht wird dabei durch zu hohe lokale Strömungsintensitäten verhindert. Die Abbaurate der Deckschicht wird durch die Bindungskräfte innerhalb der Deckschicht, den Adhäsionskräften zwischen Deckschicht und Metallgrund und maßgeblich von den Schubspannungen an der Oberfläche bestimmt. Sollen hydrodynamische Kräfte für die lokale Zerstörung von Deckschichten verantwort-

lich sein, müssen diese größer als die Bindungskräfte des Kristallverbundes der Deckschicht bzw. zwischen Metall und Deckschicht sein.

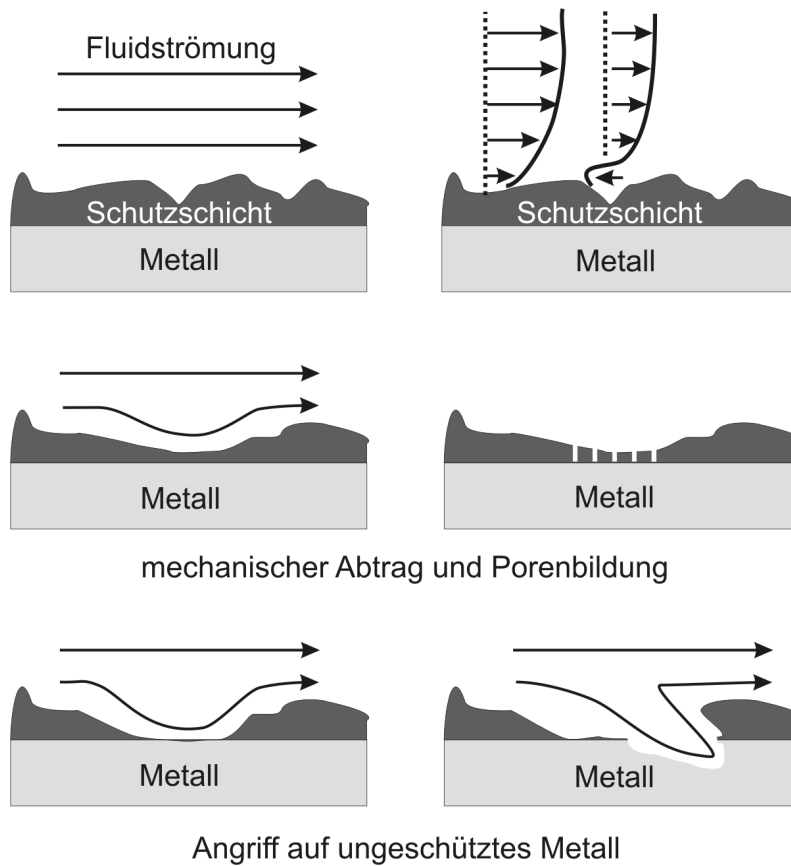


Abb. 2.8: Klassischer Mechanismus zur Entstehung von Erosionskorrosion

Für jedes Korrosionssystem existiert eine kritische Wandschubspannung  $\tau_{\text{krit}}$ , oberhalb der sich keine Deckschicht mehr ausbilden kann (Abb. 2.9).

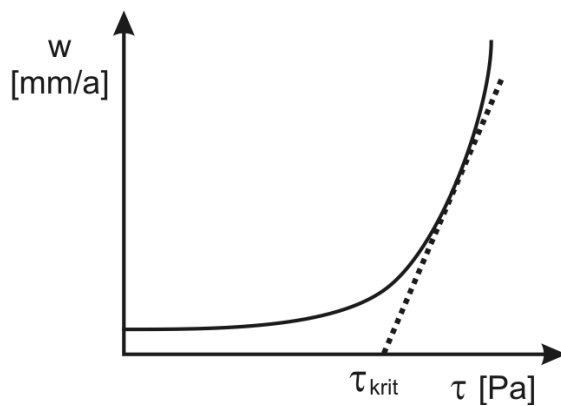


Abb. 2.9: Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit  $w$  von der Schubspannung

Somit kann auch die kritische Schubspannung als Maß für kritische Strömungsintensitäten angesehen werden, oberhalb der mit strömungsinduzierter Korrosion zu rechnen ist.

Die Wandschubspannung ist nach dem Newtonschen Reibungsgesetz (Gl. 2.2) abhängig von der Viskosität und dem Geschwindigkeitsgradienten im Strömungssystem. In Rohr- und Kanalströmungen kann die Wandschubspannung auch aus dem über eine bestimmte Rohr- bzw. Kanallänge gemessenen Druckverlust und der Geometrie des Systems ermittelt werden:

$$\tau_w = \frac{\Delta p}{\Delta l} \cdot \frac{d}{4} \quad (2.13)$$

Hierbei bezeichnet  $\Delta p$  den Druckverlust,  $\Delta l$  die Rohr- bzw. Kanallänge und  $d$  den hydraulischen Durchmesser.

Ein Nachteil liegt hier in der niedrigen lokalen Auflösung der berechneten Wandschubspannung. Über den Druckverlust können nur integrale Werte ermittelt werden und auch durch den Einsatz von K-Rohren kann die lokale Auflösung nur begrenzt gesteigert werden [32, 33].

Beim Studium der strömungsinduzierten Lokalkorrosion sind jedoch Messmethoden mit einer hohen lateralen Auflösung erforderlich, um genauere Grenzwerte für die Initiierung der SILK zu ermitteln. Für diesen Einsatz bieten sich Mikroelektroden oder Mikroelektrodenarrays an [34-38]. Bei dieser elektrochemischen Messmethode wird die Diffusionsgrenzstromdichte einer diffusionskontrollierten Reaktion gemessen. Nach der Levêque-Gleichung ist die Grenzstromdichte direkt mit der Wandschubspannung verknüpft (vgl. Kapitel 3.1.1) [39]:

$$\tau = K \cdot j_D(t)^3 \quad (2.14)$$

mit

$$K = \frac{\eta}{0,81^3 \cdot z^3 \cdot c^0 \cdot l^2 \cdot b^3 \cdot D^2} \quad (2.15)$$

wobei  $j_D(t)$  die zeitabhängige Grenzstromdichte und  $l$  und  $b$  die Elektrodengeometrie mit  $l$  = Länge und  $b$  = Breite der angeströmten Elektrode beschreibt.

### 2.3.3 Freak-Wave-Modell zur Vorhersage von strömungsinduzierter Lokalkorrosion

Die in technischen Systemen auftretenden hydrodynamischen Kräfte, ausgedrückt in Wandschubspannungen, liegen üblicherweise im Bereich von 10 bis 100 Pa und können bei extremen lokalen Strömungsintensitäten maximal  $10^3$  bis  $10^4$  Pa erreichen [40-42]. Im Hinblick auf die Größe der gemessenen Bruchspannungen und Adhäsionskräfte von Korrosionsproduktschichten (bei sulfidischen oder carbonathaltigen Schutzschichten 100 bis 1400 MPa) kann jedoch durch die gemessenen Wandschubspannungen eine Zerstörung der Deckschichten nicht erklärt werden [6, 9, 11, 40-43].

Ein erfolgreicher Ansatz, maximale Wechselwirkungsenergien zwischen Fluid und Wand indirekt zu identifizieren, ist das so genannte Freak-Wave-Modell [2, 8, 34]. Im Gegensatz zu den Wandschubspannungen, die parallel zur Wand verlaufen, werden bei diesem Modell die maximalen hydrodynamischen Kräfte senkrecht zur Wand definiert. Die Energiedichten von einzelnen wandnahen Turbulenzelementen werden hierbei durch Analyse des Grenzstromrauschens berechnet, das man in einem gegebenen Strömungssystem von Mikroelektroden unter diffusionskontrollierten Bedingungen erhält. Die Rauschsignale werden mittels der Wavelet-Transformation analysiert, woraus zeitabhängige Frequenzspektren ermittelt werden können, mit deren Hilfe maximale Energiedichten berechnet werden. Aufgrund des angewandten Algorithmus erscheinen die maximalen Energiedichten als Singularitäten („Freak-Events“), deren Energie problemlos ausreicht, um eine Schutzschicht durch einen einzigen Impuls zu zerstören [34].

Das Rauschen der Diffusionsgrenzstromdichte  $j_D(t)$  beruht auf Fluktuationen in der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht, die durch Turbulenzelemente in der viskosen Unterschicht entstehen. Die Wavelet-Transformation erhaltener Rauschmuster dient dazu, die in dem Stromrauschen enthaltenden Informationen zu analysieren. Man erhält dabei zeitabhängige Frequenzspektren (Abb. 2.10). Die Ergebnisse dieser Wavelet-Transformationen zeigen, dass auch bei hoher zeitlicher Auflösung keine diskreten Frequenzen zu erkennen sind.

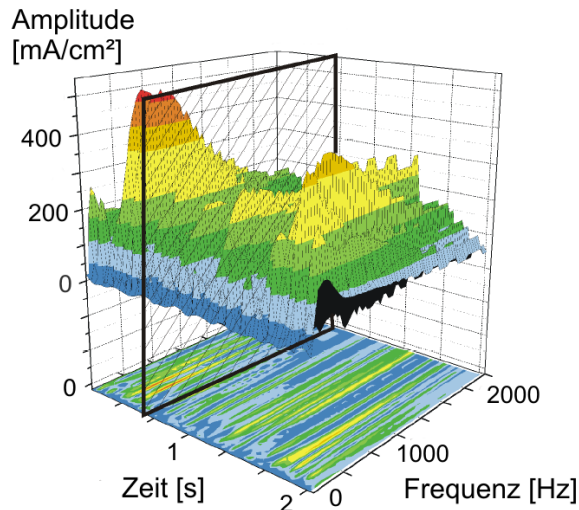


Abb. 2.10: Lineare Wavelet-Transformation des Messdatenrauschens mit Schnittebene für die Simulation

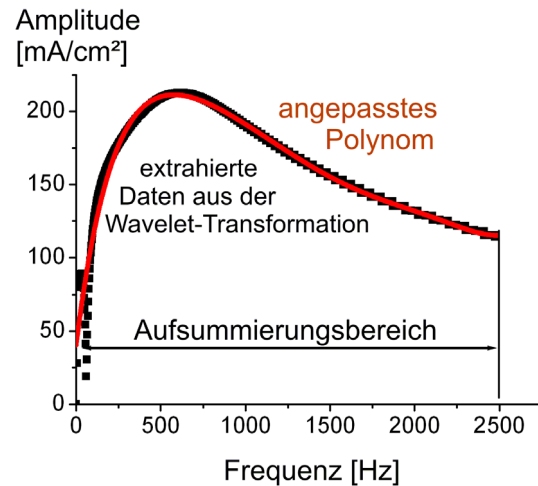


Abb. 2.11: Anpassung eines Polynoms an den Wavelet-Verlauf

Auf Basis dieses breiten Frequenzspektrums wurden anschließend Simulationen durchgeführt, bei denen die Grenzstromdichten für einen willkürlich gewählten Zeitpunkt  $t_0$  generiert und aufsummiert werden (Abb. 2.11):

$$j_D(t) = \sum_{\omega} A(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t)_{t_0} \quad (2.16)$$

Abb. 2.10 zeigt die Schnittebene für die Simulation für eine willkürlich gewählte Zeit von 0,5 s im Messzählbereich von 2 s. Das zugehörige Amplituden-Frequenz-Spektrum (Abb. 2.11) wird mittels eines Polynoms nachgebildet, welches dann in Gl. 2.16 für die Amplitude  $A$  eingesetzt wird. Der Aufsummierungsbereich wurde so gewählt, dass er alle relevanten Frequenzen (z.B. 1-2500 Hz, Abb. 2.11) beinhaltet. In einer Zeiteinheit von 1 s wird die Aufsummierung in sehr kleinen Zeit-Abschnitten von  $1/25.000$  s wiederholt. Durch diese Berechnungen werden die Amplituden in eine Phase gebracht, was zu einem signifikanten Maximum in der Umgebung von  $t = 1$  s führt (Abb. 2.12). Die Intensität dieses Maximums übersteigt das normale Stromrauschen um einige Größenordnungen. Da die Einheit dieser Maxima der einer Stromdichte entspricht, können die

Fluktuationen mit lokalen Wellenerscheinungen in der viskosen Unterschicht korreliert werden [2, 34].

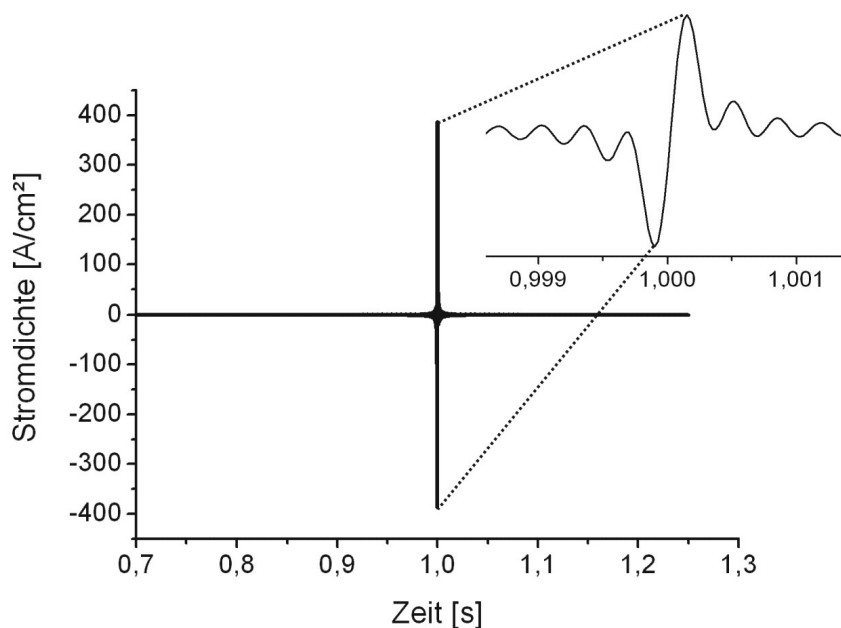


Abb. 2.12: Simulation der Stromdichte auf Basis des Wavelet-Transformationsdatensatzes mit Einphasung im Bereich um  $t = 1$  s

In Anlehnung an ozeanische gigantische Wellenerscheinungen, die „Freak-Waves“ oder „Rogue-Waves“ genannt werden [44-46], bezeichnet man die ermittelten Maxima als „Freak-Waves“. Diese entsprechen Singularitäten hoher Energie, die mit der Wand wechselwirken, wobei ein gravierender Energieübertrag auf die Oberfläche möglich ist. Abb. 2.13 zeigt ein Modell, das diese Theorie veranschaulicht.

Bei einem Freak-Wave-Ereignis führt die konstruktive Überlagerung einzelner wandnaher Turbulenzelemente zu einem gigantischen Maximum bzw. Minimum. Dadurch werden Volumenelemente des Fluids zur Oberfläche beschleunigt und verursachen eine Ermüdung und Zerstörung der schützenden Deckschicht, wenn die lokale Energiedichte und damit die Intensität des Aufpralls groß genug ist. Die dabei übertragenen Energien können nach Gleichung 2.17 bestimmt werden [2]:

$$w_F = \frac{dE}{dV} = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot A^2 \cdot \omega^2 \quad (2.17)$$

Hierbei ist  $w$  die Energiedichte,  $E$  die Energie,  $dV$  das Volumenelement,  $A$  die Wellenamplitude und  $\omega$  die Kreisfrequenz.

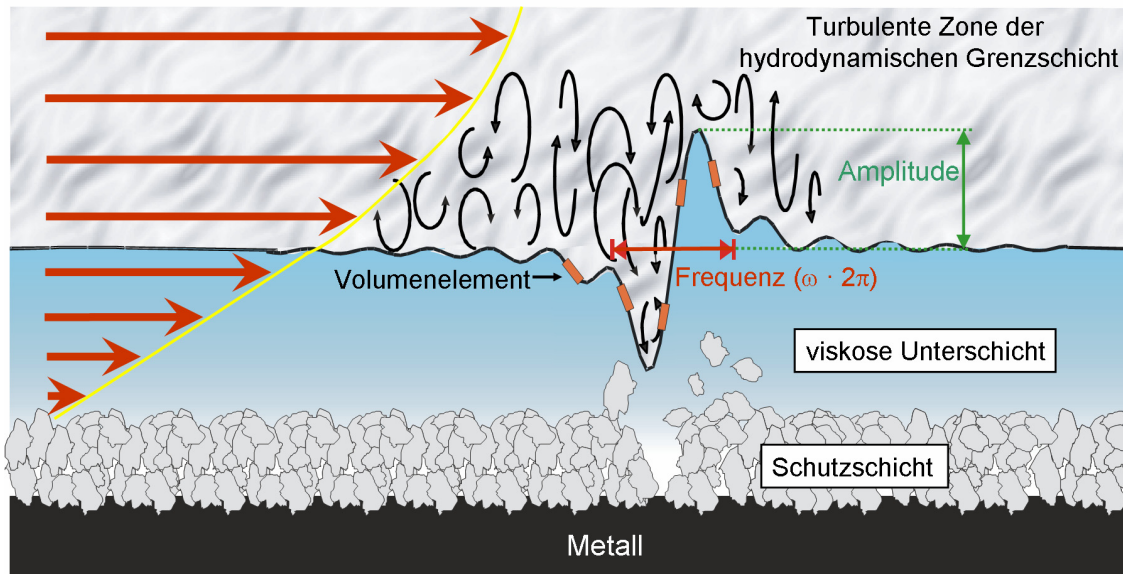


Abb. 2.13: Modell zur Impulsübertragung der Freak-Wave auf eine schutzschicht-behaftete Oberfläche [34]

Ein Messgrößenvergleich ergibt, dass die Energiedichte und die Schubspannung die gleichen Einheiten (Pa) besitzen. In der Annahme, dass auch in diesem Fall die Léveque-Gleichung (Gl. 2.15) funktionell anwendbar ist, können die Energiedichten der Strömungsfluktuationen nach Gl. 2.18 berechnet werden. Es ergibt sich ein zeitabhängiges Gesetz, das die im Strömungssystem auftretende maximale Energiedichte und Schubspannung beschreibt:

$$w_F = \tau_F = E_D^F = k_{\text{Red/Ox}} \cdot [j_{D,F}^F(t)]^3 \quad (2.18)$$

Nach Einsetzen der Gl. 2.16 in Gl. 2.18 gilt:

$$\tau_F = E_D^F = k_{\text{red./ox.}} \cdot \left( \sum_{\omega} A(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t_F) \right)^3 \quad (2.19)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können nun die Schubspannungen mit den Bruchspannungen von Deckschichten korreliert werden. Ein Vergleich von berechneten Energiedichten mit kritischen Bruchspannungen von Schutzschichten wie



z.B. Carbonatdeckschichten oder Sulfiddeckschichten zeigt, dass die Energiedichten groß genug sind, um Schutzschichten zu zerstören (Abb. 2.14).

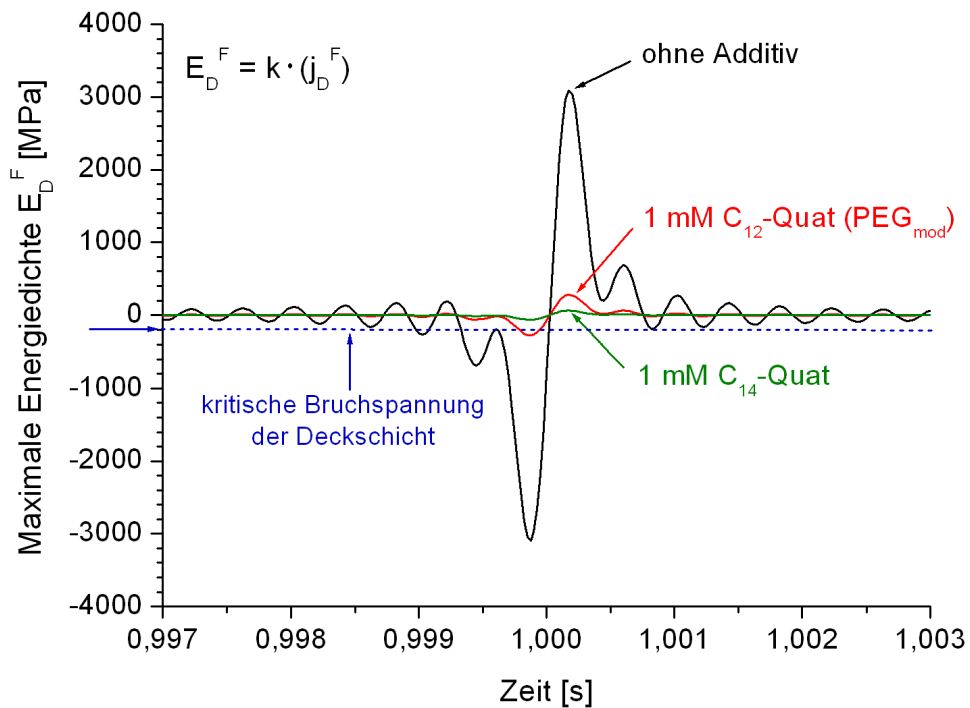


Abb. 2.14: Additiv Einfluss auf die maximale (Freak-)Energiedichte [2]

In Abb. 2.14 wird weiterhin deutlich, dass durch die Zugabe von Additiven (z. B. quartäre Ammoniumsalze) die maximale (Freak-)Energiedichte erheblich reduziert werden kann. Dies wird später noch näher diskutiert.

## 2.4 Inhibitoren und Schubspannungsverminderer

Korrosionsinhibitoren sind chemische Substanzen, die die Korrosionsrate senken, wenn sie in geeigneten, im Allgemeinen sehr geringen Konzentrationen im Korrosionssystem anwesend sind. Dabei soll die Konzentration korrosiver Angriffsmittel nicht wesentlich verändert werden [47].

Inhibitoren behindern in der Regel durch Adsorption an der Oberfläche des zu schützenden Materials die korrosive elektrochemische Phasengrenzreaktion [6, 48, 49]. Dabei kann sowohl die kathodische als auch die anodische Teilreaktion beeinflusst werden. Die Wirkungsweise beruht häufig auf der sterischen Konformation der Inhibitormoleküle. Bei einigen Inhibitoren wird durch Hydrophobierung der Metalloberfläche eine Schutzwirkung erzielt. Sie üben auch einen positiven Einfluss auf die Bildungskinetik schützender Deckschichten aus, wobei eine hohe Schutzwirkung bereits bei geringer Schichtdicke erreicht wird [50].

Neben der inhibierenden Adsorption kann in strömenden Medien die Korrosion auch durch Verminderung von Schubspannungen reduziert werden [48]. Durch Zugabe von wenigen ppm organischer Additive wie hochmolekularer Polymere und oberflächenaktiven Verbindungen kann der Fließwiderstand von organischen und wässrigen Fluiden und damit auch der Energieverlust im System, um bis zu 70 % reduziert werden [4, 6, 48, 51]. Die erste kommerzielle Nutzung dieses so genannten Toms-Effektes erfolgte 1979 in der Alaska-Pipeline, wo hochmolekulare Polymere zum Einsatz kommen [16]. So konnte der Durchsatz des Rohöls durch Zugabe von 1 ppm Poly- $\alpha$ -Olefine um 30 % gesteigert werden. 2005 wurden weltweit täglich zu mehr als 25 Millionen Barrel Öl Schubspannungsverminderer zugegeben. Eingesetzt werden diese sowohl in Ein- also auch in Zweiphasensystemen.

Die Verminderung des Reibungswiderstandes bei turbulenten Strömungen durch Zugabe von hochmolekularen Polymeren und Tensiden ist ein zwar schon lange Zeit bekanntes, aber trotz intensiver Forschungen immer noch nicht vollständig verstandenes Phänomen [15]. Die Widerstandsverminderung zwischen strömenden Medien und Wand resultiert sowohl aus einer Beeinflussung des Geschwindigkeitsprofils einer Strömung als auch aus einer Änderung der Struktur und Intensität der Turbulenzen und Wirbel in der Grenzschicht [52, 53]. Der Betrag der Schubspannungsverminderung ist definiert als das Verhältnis

$$DR\% = \frac{f_w - f_{Add.}}{f_w} \cdot 100 \quad (2.20)$$

wobei  $f$  der Reibungswiderstandsbeiwert in Wasser ( $f_w$ ) oder in Anwesenheit von Additiven ( $f_{Add.}$ ) ist.

Der Reibungswiderstand ist definiert als die Wandreibung, die durch die Wandschubspannung  $\tau$  auf eine Elementoberfläche  $dA$  ausgeübt wird:

$$f = \tau \cdot dA \quad (2.21)$$

Zu den wandreibungsvermindernden Additiven gehören Polymere mit hohen Molmassen größer als 1 Mio. Dalton und oberflächenaktive Verbindungen wie Tenside mit einer Konzentration oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration.

Für die Wahl eines geeigneten Inhibitors für einen bestimmten Anwendungsfall ist die Kenntnis des Wirkmechanismus eine wichtige Voraussetzung. Im Falle hochmolekularer Polymere nimmt man an, dass die geknäulten Polymerketten durch wandnahe Scherkräfte gestreckt werden (Coil-Stretch-Mechanismus), wobei die für die Deformation erforderliche Energie aus den wandnahen Turbulenzelementen entnommen wird und deren wandgerichtete Energiedichten erniedrigt werden. Hierdurch vermindert sich zum einen die Wandreibung, zum anderen wird die kritische Wandschubspannung erhöht und damit die Werkstoffgefährdung durch SILK gesenkt [1, 2, 8]. Ein Nachteil der linearen Polymere ist jedoch, dass sie in hohen Scherfeldern (z.B. in Zentrifugalpumpen) irreversibel mechanisch zerstört werden und daher für industrielle Anwendungen mit Rückführungssystemen nicht verwendet werden können [13].

Im Falle geeigneter oberflächenaktiver Verbindungen sind es mizellare Strukturen, welche energiedissipativ mit wandnahen Turbulenzelementen wechselwirken und dabei scherinduzierte Strukturen (SIS) ausbilden [13, 15, 54]. Die supramolekularen mizellaren Strukturen werden in hohen Scherfeldern ebenfalls zerstört, bilden sich jedoch außerhalb extremer Scherfelder wieder reversibel zurück [12, 14]. Grundsätzlich wird vermutet, dass rheologische Eigenschaften von oberflächenaktiven Verbindungen wie deren Fähigkeit zur Ausbildung von SIS, deren Viskoelastizität sowie ein großes Verhältnis von Dehnviskosität zu

Scherviskosität mit wandreibungsvermindernden Eigenschaften korrelieren [13, 15, 54]. So wird angenommen, dass eine hohe Dehnviskosität der Tensidlösungen einen Widerstand gegen starke Wirbel und Turbulenzelemente bietet und dass durch elastische Eigenschaften die wandnahen Turbulenzen gedämpft werden [13, 15, 55, 56]. Hingegen konnte auch gezeigt werden, dass Eigenschaften wie die Viskoelastizität für Tensidlösungen nicht notwendig sind, um wandreibungsvermindernd zu sein [55, 57].

Bisher gibt es noch keine allgemein anerkannte Erklärung für den Wirkmechanismus von oberflächenaktiven Verbindungen [50]. Während hochmolekulare Polymere sehr dehbare statistisch verteilte Molekülketten formen können, sind Tenside in der Lage sphärische Mizellen zu bilden, wenn die Monomerkonzentration die kritische Mizellbildungskonzentration  $CMC_I$  erreicht (Abb. 2.15). Diese Kugelmizellen haben einen Durchmesser von nur wenigen Nanometern und verfügen nur über eine sehr geringe Dehnbarkeit unter hohen Scherbelastungen. Somit können sie nicht in einer Weise mit großen Turbulenzelementen wechselwirken wie es bei den Polymeren der Fall ist. Bestimmte amphipatische Substanzen, wie z.B. Alkyl-trimethylammoniumverbindungen bilden bei Erreichen einer zweiten kritischen Mizellbildungskonzentration  $CMC_{II}$  supramolekulare Aggregate vom Typ stäbchen-, faden- oder wurmförmiger Mizellen. Das zugehörige Phasendiagramm ist in Abb. 2.15 dargestellt. Basierend auf den Formfaktor  $\varphi$  wird die Mizellenform nur durch sterische Faktoren wie das elementaren Volumen  $V$  des Monomers, die Alkylkettenlänge  $\lambda_C$  und die Oberfläche  $\sigma$  des hydrophilen Kopfes bestimmt. Jedoch konnte auch gezeigt werden, dass der lipophile Charakter des Gegenions einen starken Einfluss auf die Mizellenform und auf die viskoelastischen Eigenschaften der Lösung hat. Dies wird am Beispiel des Additiv-Systems Hexadecyltrimethylammonium mit dem Gegenion Chlorbenzoat deutlich [58]. So konnte nur mit der Chlorgruppe in para-Position eine deutliche Viskoelastizität und Wandreibungsverminderung festgestellt werden, während das System mit der ortho-Gruppe keinen Effekt aufweist und mit der meta-Gruppe nur einen sehr geringen Effekt.

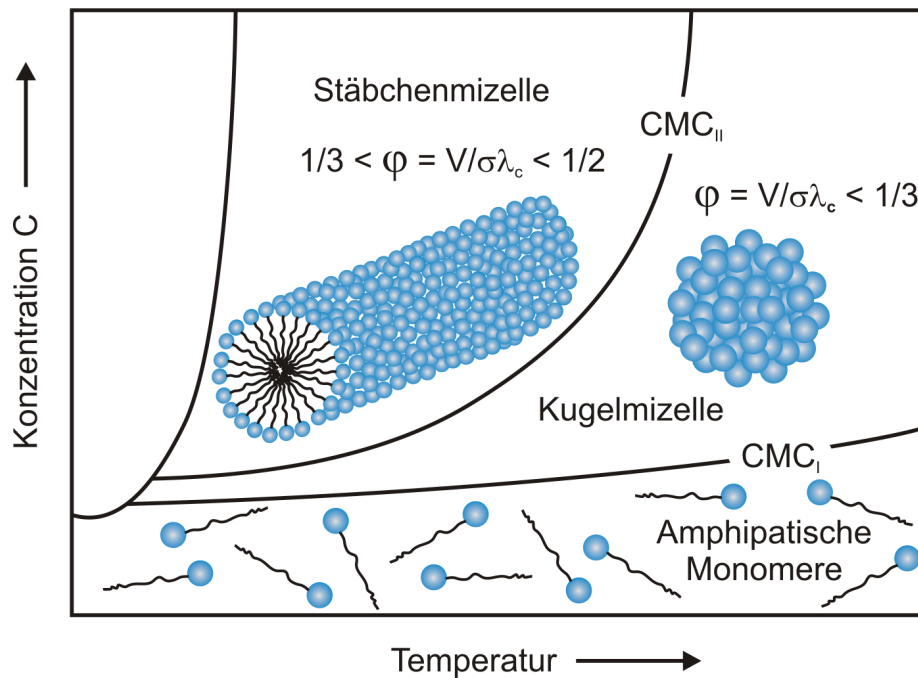


Abb. 2.15: Schematisches Phasendiagramm (Konzentration/Temperatur) verschiedener Mizellbildener Systeme

Für den Wirkmechanismus von amphipatischen Verbindungen wird bisher allgemein angenommen, dass die Existenz von fadenförmigen Mizellen notwendig ist, die einerseits in der Lösung schon vorhanden sein können oder sich unter Strömungsbedingungen als scherinduzierte Strukturen ausbilden [13, 59, 60]. Der wandreibungsvermindernde Effekt wird hier der Wechselwirkung von stäbchen- und fadenförmigen Mizellen mit wandnahen Turbulenzen zugeschrieben, die in einer zunehmenden Länge der Stäbchenmizellen und in einer Änderung der Turbulenzstruktur in der Strömung resultiert, was zu einer Verringerung des Impulsaustausches und damit auch der Energiedissipation an der Wand führt [13, 61, 62]. Dieser Effekt beruht auf der Ausrichtung von schon vorhandenen oder scherinduzierten fadenförmigen Mizellen in der Strömung. Kugelmizellen hingegen besitzen diesen wandreibungsvermindernden Effekt nicht [50].

Die charakteristische Länge der Strukturen wird in der Literatur meist im Bereich mehrerer Dutzend Nanometer angegeben, wobei in Abhängigkeit von der chemischen Struktur der Mizellbildner, der Temperatur und der Salzkonzentration auch über weitaus längere Mizellen berichtet wird [50, 63, 64]. Das Vorliegen von wurm-, faden- und stäbchenförmigen Mizellen wurde durch Kryo-

TEM-Experimente [12, 58, 59, 65] und kürzlich durch das Rasterkraftmikroskop (AFM) bildhaft nachgewiesen [63] und auch der Übergang von Kugel- zu Fadenmizellen unter Scherung konnte gezeigt werden [59].

Es wird weiterhin gesagt, dass die Ausbildung langer, stabiler Fadenmizellen die Anwesenheit von organischen Gegenionen wie z.B. Salicylat- oder Tosylationen erfordert [12, 13, 51, 58, 66, 67]. Die Effektivität der Gegenionen ist abhängig von ihrer Größe und chemischen Struktur wie Hydrophobie und Eindringfähigkeit in die Kopfgruppe des Tensids [13].

## 2.5 Hyperverzweigte Polymere

Hyperverzweigte Polymere sind eine relativ neue und viel versprechende Klasse von Polymeren in der makromolekularen Chemie, die viele neue Anwendungsperspektiven bieten [68]. Sie sind gekennzeichnet durch eine statistisch folgeverzweigte Struktur und gehören neben den perfekt verzweigten Dendrimern zu der Gruppe der dendritischen Polymere. „Dendritisch“ (dendron = Baum) charakterisiert dabei das Prinzip der Folgeverzweigung, das Strukturen dieser Art zugrunde liegt [68]. Der Verzweigungsgrad von linearen, hyperverzweigten und dendritischen Polymeren ist ein charakteristischer Parameter für die Verzweigungsdichte in Polymerstrukturen (Abb. 2.16). Wie in Abb. 2.16 zu sehen, besitzen hyperverzweigte Polymere im Vergleich zu perfekt dendritischen Strukturen neben dendritischen und terminalen Wiederholeinheiten auch lineare Struktureinheiten, woraus ein niedrigerer Verzweigungsgrad von durchschnittlich 0,5-0,66 resultiert. Ein weiterer Unterschied liegt in der Synthese. Dendrimere werden iterativ in mehreren Reaktionsschritten hergestellt, wobei jeder Reaktionsschritt zu einer höheren Generation des Polymers führt. Hyperverzweigte Polymere hingegen können in einer einfachen nicht-iterativen Ein-Phasen-Synthese durch Polymerisation von  $AB_2$  Monomeren hergestellt werden und besitzen daher eine unregelmäßige Struktur [69, 70]. Da hyperverzweigte Polymere im Vergleich zu Dendrimern wesentlich flexibler im Bezug auf Herstellungsstrategien und -methoden sind, werden sie für Forscher immer attraktiver. Kommerziell erhältlich sind zurzeit z.B. Hybrane® (DSM) und Boltorn® (Perstop).

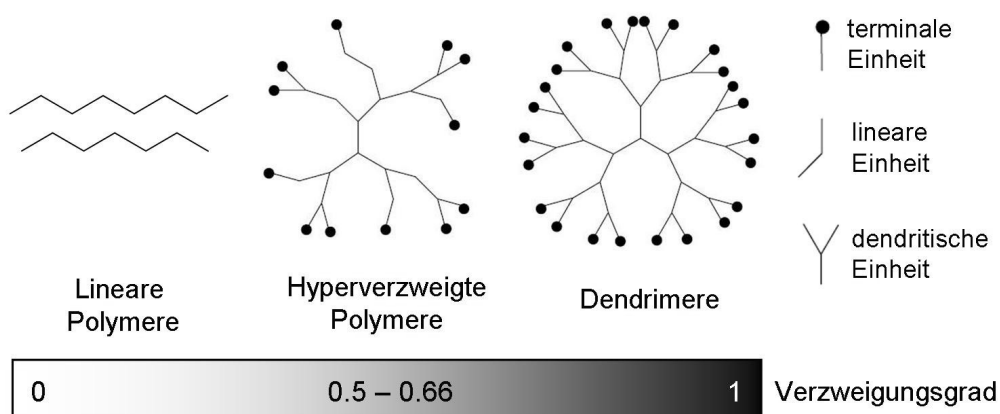


Abb. 2.16: Struktur und Verzweigungsgrad von linearen, hyperverzweigten und dendritischen Polymeren

### 2.5.1 Eigenschaften und Verwendung

Hyperverzweigte Polymere sind hoch verzweigte Makromoleküle mit einer unregelmäßigen sphärischen Struktur. Obwohl sie nicht wie Dendrimere monodispers sind, können bestimmte hyperverzweigte Polymere wie z.B. Polyethylenimin oder Polyglycerin mit einer engen Molekulargewichtsverteilung und hohen Verzweigungsgraden hergestellt werden [71-74]. Charakteristisch für dendritische Polymere ist die große Anzahl an funktionellen Gruppen an der Oberfläche. Durch verschiedene Aufbauschnitte und Kombination von Synthesebausteinen und Endgruppen kann Größe, Gestalt und Oberflächenchemie der Polymere kontrolliert werden [75]. So können Eigenschaften wie Kompatibilität, Löslichkeit, Oberflächenaktivität und Glasübergangstemperatur wie auch das rheologische Verhalten und die chemische Reaktivität bestimmt und verändert werden. Im Vergleich zu linearen Polymeren und Dendrimern besitzen die hoch verzweigten Polymere eine kleinere Viskosität, bessere Löslichkeitseigenschaften und eine bessere Kompatibilität zu anderen Polymeren. Die mechanischen Eigenschaften reflektieren im Allgemeinen die kompakte hoch verzweigte Struktur [76]. Auch durch Funktionalisierung der Endgruppen können Eigenschaften verändert und angepasst werden.

Aufgrund der hoch verzweigten Struktur und der hohen Anzahl an funktionellen Gruppen an der Oberfläche sind dendritische Polymere für die verschiedensten Anwendungen von Interesse. Sie werden z.B. als Trägermaterialien für Arzneistoffe oder Impfstoffe verwendet [77], für die Herstellung von Nanopartikeln [78] oder als Additiv in Lacken, wodurch sich Härte und Flexibilität verbessern und damit die Kratzfestigkeit erhöhen lässt [79].

### 2.5.2 Hyperverzweigtes Polyglycerin (PG)

Um Struktur-Wirkungsbeziehungen bei wandreibungsvermindernden Additiven zu ermitteln, wurde das hyperverzweigte globular strukturierte Polymer Polyglycerin verwendet.

Hyperverzweigtes Polyglycerin konnte 1999 von Frey et al. erstmals durch kontrollierte und auf einem Kettenmechanismus basierende Synthese auf der Grundlage der anionischen Ringöffnungs-Verzweigungspolymerisation von Glycidol hergestellt werden (Abb. 2.17) [74]. Dieser Prozess ermöglicht die



Herstellung von hochflexiblen aliphatischen Polyetherpolyolen mit einer sehr engen Polydispersität und definierten Molekulargewichten im Bereich von 1.000 bis 30.000 g/mol. Das erhaltene Polyglycerin ist eine klare, viskose Flüssigkeit, deren Glasübergangstemperatur mit  $T_g \approx -25\text{ °C}$  verhältnismäßig gering ist. Bei Raumtemperatur liegt das Polymer hochviskos vor, wobei die Viskosität mit zunehmendem Molekulargewicht steigt [72].

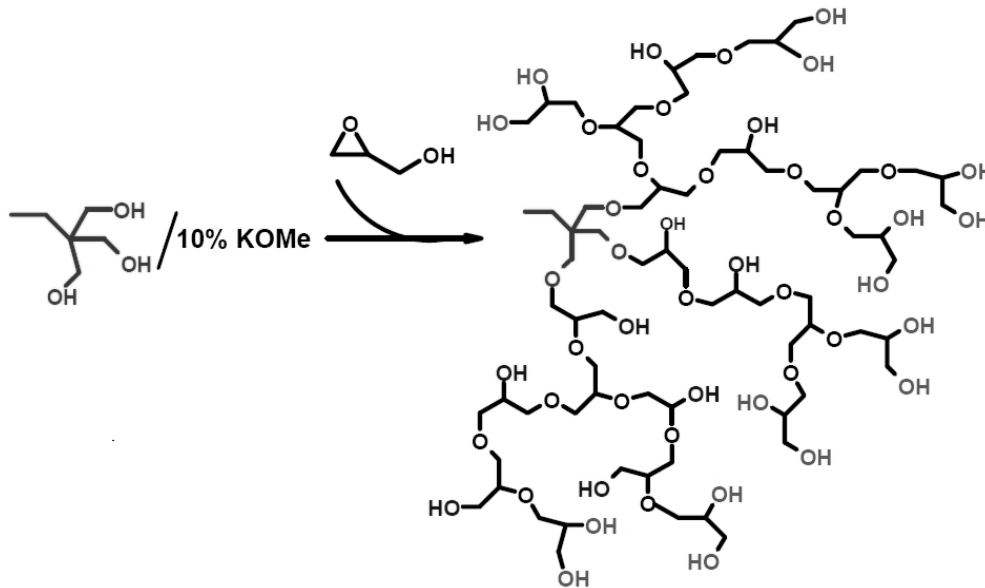


Abb. 2.17: Herstellung und Struktur von hypervverzweigten Polyglycerin

Kürzlich konnte auch die Synthetisierung von hochmolekularem hypervverzweigten Polyglycerin mit Molekulargewichten bis zu 700.000 g/mol realisiert werden [80]. Auch hier konnten sphärische kompakte Polymere mit einer engen Polydispersität hergestellt werden, wobei die hochmolekularen Polyglycerine bei Raumtemperatur opak und gummiartig vorliegen.

Hypervverzweigtes Polyglycerin besteht aus einem inerten Polyether-Gerüst, bei dem jeder Zweig in einer Hydroxylfunktion endet (Abb. 2.17). Diese hohe Funktionalität des Polymers zusammen mit der vielfältigen Reaktivität der Hydroxylfunktionen bietet einen weiten Anwendungsbereich und die Möglichkeit für eine Vielfalt an Derivaten [68, 72]. So konnten durch partielle Veresterung mit Fettsäuren amphiphile Polymere gewonnen werden, welche als molekulare Nanokapseln für hydrophile Gastmoleküle verwendet werden können [81-83]. Molekulare Nanokapseln und ihre entsprechenden Gast/Wirt-Verbindungen bieten ein attraktives Potential für eine Vielzahl von Anwendungen wie die

kontrollierte Wirkstofffreisetzung, die Solubilisierung anorganischer Verbindungen in organischem Medium oder die Dispergierung von hydrophilen Farbstoffen in hydrophoben Polymeren [83].

Hyperverzweigtes Polyglycerin ist hochlöslich sowohl in Wasser als auch in polaren organischen Lösemitteln wie z.B. Methanol [74]. Dadurch sind Anwendungen sowohl in polaren, wie beispielsweise in biologischen Systemen, als auch in apolaren Medien, z. B. als multifunktionelle Katalysatoren, denkbar.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten liegen in der Herstellung von sternförmigen Blockcopolymeren mit hyperverzweigtem Polyglycerin als Kern-Molekül, mit denen z.B. Hydrogele hergestellt werden können [84]. Auf Polyglycerin basierende Hydrogele sind aufgrund der Biokompatibilität besonders interessant für gezielte Medikamentenfreisetzung in der Pharmazie oder für Anwendungen in der Gewebe-Biotechnologie.

### **2.5.3 Hyperverzweigtes Polyethylenimin (PEI)**

Neben Polyglycerin wurde auch das hyperverzweigte Polymer Polyethylenimin (PEI) in dieser Arbeit verwendet. PEI wird durch Ringöffnungspolymerisation des Aziridins (Ethylenimin) unter Säurekatalyse hergestellt. Es ist kommerziell mit durchschnittlichen Molekulargewichten zwischen 300 und 2.000.000 g/mol erhältlich, sowohl in wasserfreier als auch in wässriger Lösung [71]. Niedrige Polydispersitäten gibt es für Molekulargewichte bis 20.000 g/mol.

PEI's sind kationische Polyamine mit einer verzweigten sphärischen Struktur. Sie zeichnen sich durch eine hohe Ladungsdichte und eine hohe Affinität zu Oberflächen aus. Durch die Aminogruppen in den verzweigten Polymerketten zeigt PEI eine hohe chemische Reaktivität. Aufgrund der hohen Affinität zu Oberflächen werden PEI's u. a. zur Verbesserung der Haftung von Beschichtungen, Lacken und anderen Materialien auf Zellulose, Kunststoffen und Metallen eingesetzt [71, 85]. PEI's sind schwache Polyelektrolyte, die weit verbreitet in der Papierindustrie als Additiv zur Verbesserung von Füll-, Pigment- und Farbstoffprozessen oder zur effektiven Entwässerung eingesetzt werden [70, 86, 87]. In funktionalisierten Polyethyleniminen können Nanopartikel wie z.B. Palladiumpartikel durch Reduktion von Metallsalzen hergestellt werden. Die so gewonnenen Dispersionen werden unter anderem als Katalysator eingesetzt [88].



## **3 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN**

### **3.1 Elektrochemische Methoden**

Für die Untersuchung von strömungsinduzierter Korrosion stehen eine Vielzahl von Messverfahren und experimenteller Methoden zur Verfügung. Die Auswahl einer geeigneten Messmethode ist von verschiedenen Faktoren abhängig wie z.B. von dem vorliegenden Strömungssystem, von den erforderlichen Informationen und von der zur Verfügung stehenden Zeit. Wichtig für die Quantifizierung von Strömungseffekten und deren Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit ist die Gewährleistung von eindeutig definierten Strömungsbedingungen und die Möglichkeit kritische Bedingungen für die Initiierung von SILK zu identifizieren [89].

In dieser Arbeit wurden elektrochemische Methoden verwendet, die besonders gut für die Analyse und Ermittlung wandnaher und lokaler Strömungsintensitäten geeignet sind. Im Folgenden wird kurz auf die Grundlagen der elektrochemischen Strömungsmessung eingegangen und es werden die verwendeten Messmethoden beschrieben.

#### **3.1.1 Diffusionsgrenzstrommessung zur Untersuchung von wandnahen Strömungseffekten**

Zur Ermittlung lokaler und wandnaher Strömungsintensitäten müssen Daten direkt an der Phasengrenze gewonnen werden. Aufgrund der leichten und hochempfindlichen Detektierbarkeit von elektrischen Strömen eignet sich dazu die Messung von Diffusionsgrenzströmen. Diffusionsgrenzströme sind die Ströme, die im diffusionskontrollierten Bereich einer elektrochemischen Reaktion fließen. Dieser kann durch die Aufnahme von Strom-Dichte-Potentialkurven, die allgemein aus einem durchtritts- und einem diffusionskontrollierten Bereich bestehen, ermittelt werden (Abb. 3.1). Im durchtrittskontrollierten Bereich reagiert nur ein Teil der an der Elektrode ankommenden reaktiven Spezies und der Strom wird durch die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts über die Phasengrenzfläche

kontrolliert. Im diffusionskontrollierten Bereich wird die Reaktionsgeschwindigkeit der reaktiven Spezies allein von dem Massentransport zur Elektrodenoberfläche bestimmt, wobei die ankommenden Spezies an der Elektrode sofort umgesetzt werden.

Der Transport elektrochemisch aktiver Spezies zur Elektrode wird durch die drei Faktoren Diffusion (hervorgerufen durch einen Konzentrationsgradienten), Konvektion (induziert durch hydrodynamische oder thermische Strömungen) und Migration (hervorgerufen durch die Bewegung geladener Teilchen im elektrischen Feld) beeinflusst.

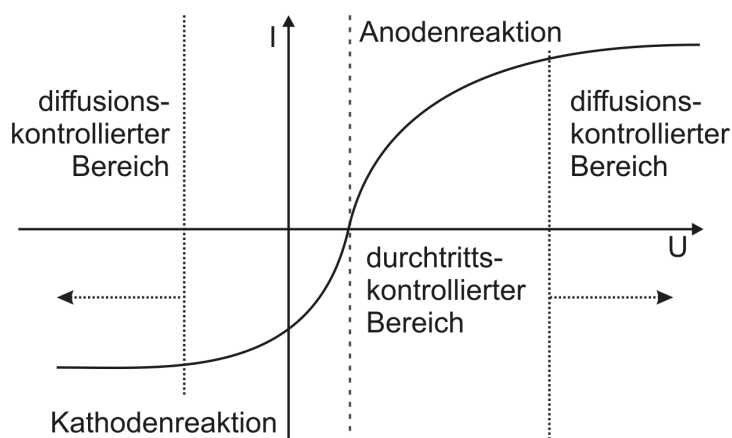


Abb. 3.1: Durchtrittskontrollierte und diffusionskontrollierte Bereiche einer elektrochemischen Reaktion

Wird die Migration durch die Zugabe einer hohen Konzentration an inertem Leitsalz vernachlässigbar klein und in der Annahme, dass keinerlei Fluidbewegung stattfindet, ist die Diffusion der dominierende Transportmechanismus und es gilt das 2. Fick'sche Gesetz [23]:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \Delta c \quad (3.1)$$

Die zeitliche Änderung  $dc/dt$  der Konzentration reaktiver Spezies  $c$  im Elektrolyten wird somit durch die Diffusionskonstante  $D$  und den Konzentrationsgradienten  $\Delta c$  bestimmt. Im stromlosen Fall ist die Konzentration der reaktiven Spezies  $c^0$  im Inneren des Elektrolyten konstant. Nach Einschalten des Stromes sinkt die

Konzentration an der Elektrodenoberfläche auf einen Wert  $c^*$  ab, was zur Ausbildung eines Konzentrationsgefälles vom Lösungsinnen zur Elektrodenoberfläche führt. Die Lösungsschicht, in der sich der Konzentrationsgradient merklich ändert, wird als Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht bezeichnet. Im Falle einer Diffusionskontrolle ist die Konzentration der reaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche  $c^* = 0$ .

Die Werte für die Diffusionsgrenzschichtdicke  $\delta_N$  können experimentell bestimmt werden und betragen bei laminarer Strömung 1 bis 100  $\mu\text{m}$  [23]. Sie ist abhängig von der Konvektion in der Lösung und nimmt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ab (Gl. 3.2).

$$\delta_N = \frac{1}{u^n} \quad (3.2)$$

Der Exponent  $n$  kann Werte von 0,5 bis 1 annehmen.

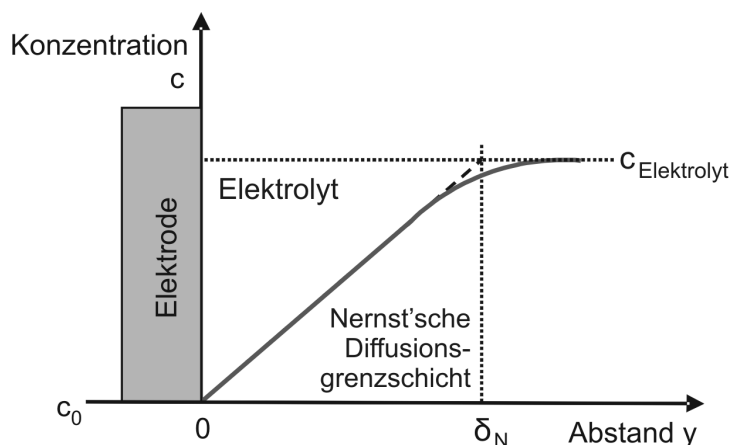


Abb. 3.2: Konzentrationsprofil und Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht vor einer Elektrode unter Diffusionskontrolle

Weiterhin besteht im Fall laminarer Strömung eine Abhängigkeit der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht von der hydrodynamischen Strömungsgrenzschicht (Gl. 3.3).

$$\delta_N \sim \left(\frac{D}{u}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \delta_{Pr} \quad (3.3)$$

In wässrigen Medien, das heißt bei kinematischen Viskositäten von  $\nu \approx 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s und Diffusionskoeffizienten  $D = 10^{-6} - 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, beträgt die Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht im laminaren Fall etwa 10 % der Prandtl'schen Grenzschicht. Der Proportionalitätsfaktor, das Verhältnis zwischen kinematischer Viskosität und Diffusionskoeffizient, wird auch als Schmidt-Zahl bezeichnet (Gl. 3.4).

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{Pe}{Re} \quad (3.4)$$

Pe ist hierbei die Peclet Zahl, die das Verhältnis zwischen Konvektion und Diffusion beschreibt. Im Fall turbulenter Strömung sind die Transportbedingungen erheblich komplizierter und nur noch semiquantitativ zu erfassen.

Man findet weiterhin eine Abhängigkeit der Diffusionsgrenzschicht von der viskosen Unterschicht (vgl. Kapitel 2.2.2). So beträgt bei Schmidt-Zahlen von  $10^3$  die Dicke der Diffusionsgrenzschicht ca. 1/6 der viskosen Unterschicht. Die Diffusionsgrenzschicht reagiert somit direkt auf Veränderungen in der viskosen Unterschicht z.B. aufgrund von Strömungseinflüssen (Abb. 3.3).

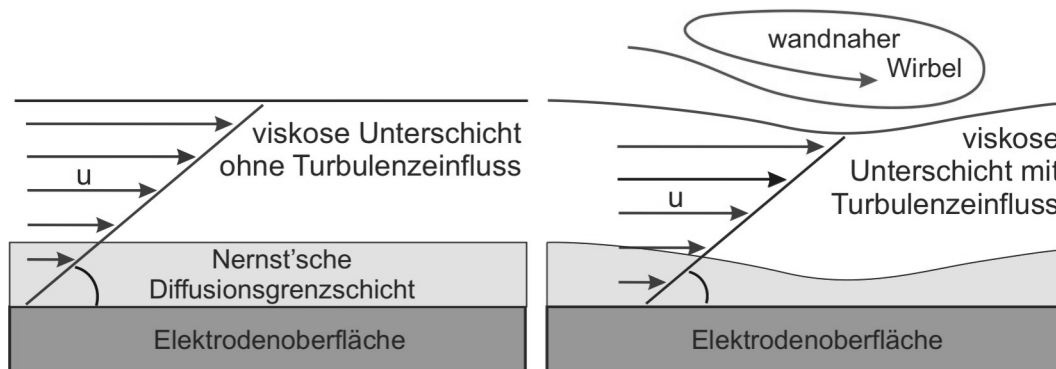


Abb. 3.3: Beeinflussung der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht durch wandnahe Wirbel an der Grenze zur viskosen Unterschicht

Die Abhängigkeit der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht von den Strömungsbedingungen im Elektrolyten wird nun für die Ermittlung und Untersuchung von Strömungsintensitäten ausgenutzt. Im diffusionskontrollierten Bereich einer elektrochemischen Reaktion verhält sich der Diffusionsgrenzstrom  $j_D$  reziprok zur Dicke der Diffusionsgrenzschicht. Es gilt [90, 91]:

$$j_D = z \cdot F \cdot c_0 \cdot \frac{D}{\delta_N} \quad (3.5)$$

wobei für den lokalen Massentransportkoeffizienten gilt:

$$k = \frac{D}{\delta_N} = \frac{j_D}{z \cdot F \cdot c} \quad (3.6)$$

Dabei ist  $F$  die Faraday-Konstante und  $z$  die Anzahl der ausgetauschten Elektronen. Aufgrund der Beeinflussung der Grenzschicht durch Strömungen gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen der Diffusionsgrenzstromdichte und der aus der Strömung resultierenden Schubspannung. Nach Deslouis und Tribollet gilt die Levêque-Gleichung [39]

$$\tau = K \cdot j_D^3 \quad (3.7)$$

mit

$$K = \frac{\eta}{0,81^3 \cdot z^3 \cdot c^0 \cdot l^2 \cdot b^3 \cdot D^2} \quad (3.8)$$

Wird die viskose Unterschicht durch Mikroturbulenzen oder Wirbel lokal beeinflusst [25-28], so führt dies zu Fluktuationen in der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht und damit auch zu Änderungen bei den Diffusionsgrenzstromdichten (Abb. 3.3). Bei Verwendung von Mikroelektroden im Bereich der Größe von Mikroturbulenzelementen ( $\ll 100 \mu\text{m}$ ) können so lokale Wandschubspannungen an Oberflächen mit hoher lateraler Auflösung detektiert werden [89].

Die in dieser Arbeit verwendeten Elektroden liegen mit einem Durchmesser von  $60 \mu\text{m}$  definitionsgemäß zwischen der charakteristischen Größe einer Mikroelektrode und der einer Makroelektrode. Von einer Mikroelektrode spricht man, wenn die geometrische Dimension der Elektrode bis in den Bereich der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht reduziert wird. Dies ist der Fall, wenn eine Größe von  $20 \mu\text{m}$  nicht überschritten wird [92]. Makroelektroden verfügen hingegen über eine Fläche von mindestens  $1 \text{mm}^2$ . In Abb. 3.4 sind die Diffusionsverhältnisse



verschiedener Typen von Elektroden dargestellt. Im Falle der Makroelektrode geht man von einer planaren unendlich ausgedehnten Oberfläche mit senkrechtem Massentransport zur Elektrodenoberfläche aus. Bei Mikroelektroden hingegen beeinflussen mehr und mehr die Randbereiche den Massentransport, es bildet sich ein dreidimensionales Diffusionsfeld aus, wodurch der flächenbezogene Umsatz erheblich höher wird. Neben einem hohen Massentransportkoeffizient bietet der Einsatz von Mikroelektroden den Vorteil, dass ein stationärer Zustand sehr schnell erreicht wird und aufgrund verringerter kapazitiver Ströme ein deutlich verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt wird [93]. Mikroelektroden sind aber vor allen Dingen wegen ihrer geringen Größe für die Messung von lokalen Strömungsintensitäten von Interesse. Sie ermöglichen orts aufgelöste Messungen, mit deren Hilfe einzelne Turbulenzelemente abgebildet werden können [34].

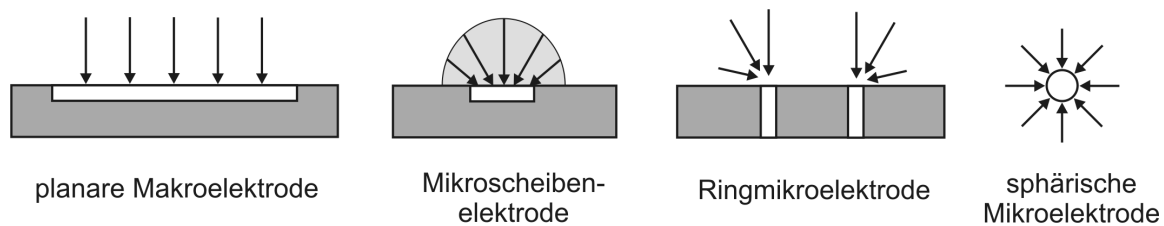


Abb. 3.4: Schematische Darstellung verschiedener Typen von Mikroelektroden und deren Diffusionsfeldern [94]

### 3.1.2 Getauchte Jet-Strömung

Der Einsatz der Jet-Strömung bietet eine Möglichkeit zur Erzeugung hochturbulenter Strömungsverhältnisse und somit zur Untersuchung von Strömungseffekten in Korrosionssystemen wie z. B. der Initiierung von SILK. Bei der getauchten Jet-Strömung wird eine Oberfläche senkrecht von einem getauchten Flüssigkeitsstrahl beaufschlagt, wodurch eine radiale, hochturbulente Strömung erzeugt wird. Das resultierende Strömungsprofil (Abb. 3.5) ist durch verschiedene mathematische Beschreibungen der Hydrodynamik zugänglich [95, 96] und wird durch den Düsendurchmesser und den Abstand zwischen Düse und Prallfläche bestimmt [97, 98]. In der Jet-Strömung ändert sich die Hauptgeschwindigkeitskomponente des strömenden Mediums von axialer in radialer Richtung mit einem ruhendem Punkt im Zentrum des Strahls. Die Fluidgeschwindigkeit und

damit auch die Turbulenz nehmen in radialer Richtung stark zu, wodurch die Dicke der hydrodynamischen Grenzschicht abnimmt.

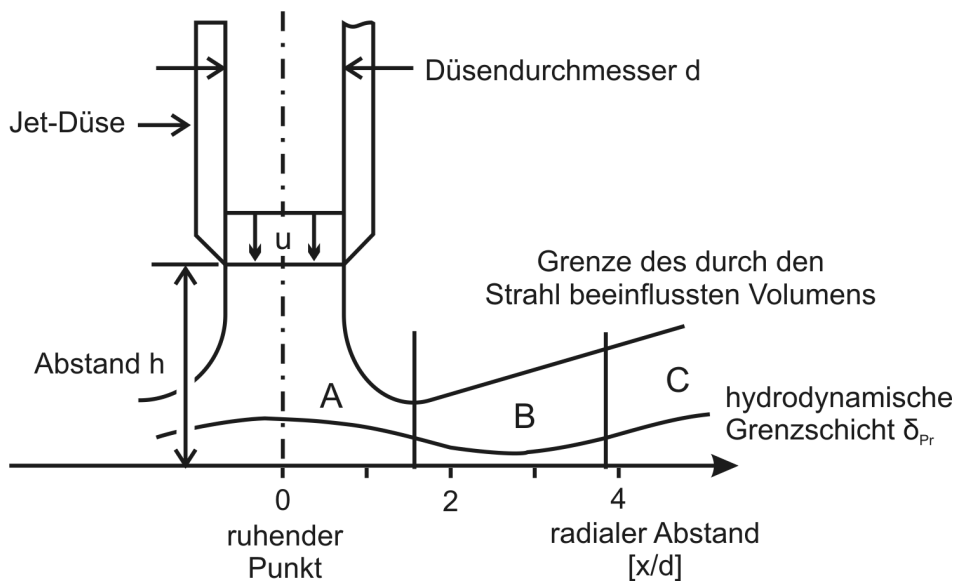


Abb. 3.5: Hydrodynamisches Strömungsprofil am getauchten Jet [97, 99]

Das Strömungsprofil wird durch drei unterschiedliche hydrodynamische Bereiche beschrieben. In Region A ist die Strömung in Oberflächennähe laminar. Region B ist durch eine starke Zunahme der Turbulenz mit hohen Wandschubspannungen gekennzeichnet. Die Strömung bildet sich zu einem sog. Wandstrahl um, das heißt die Hauptorientierung des Strömungsvektors verläuft parallel zur angeströmten Fläche [100]. In Region C wird eine Abnahme der Turbulenz beobachtet. Aufgrund hoher Turbulenz und Wandschubspannungen zeichnet sich Region B üblicherweise durch eine hohe Erosionskorrosionsaktivität aus und ist daher von großem Interesse bei Korrosionsuntersuchungen. Für diesen Bereich haben Giralt und Trass eine empirische Beziehung hergeleitet, die einen Zusammenhang zwischen der Wandschubspannung  $\tau_w$  und der Düsenaustrittsgeschwindigkeit  $u$  liefert [95, 96]:

$$\tau_w = 0,0447 \cdot \rho \cdot u^2 \cdot \text{Re}^{-0,182} \cdot \left(\frac{x}{d}\right)^{-2} \quad (3.9)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die Wandschubspannung für den dimensionslosen Abstand  $3 \leq x/d \leq 5$  von der Probenmitte und für ein Verhältnis  $h/d = 8$  berechnet werden ( $h$  = Abstand zwischen Düse und Prallfläche) [101].

### 3.1.3 Rotierende Scheibe

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung strömungsinduzierter Korrosion bietet die rotierende Scheibe. Sie wird hauptsächlich zur Bestimmung von Strömungseffekten unter laminaren Bedingungen eingesetzt, da an rotierenden Scheibenelektroden dieses Strömungsprofil bis zu hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten existiert [89]. Es werden verschiedenen Geometrien für die rotierende Scheibenelektrode eingesetzt, die abhängig von der Art der Untersuchung (Massenverlustmessungen oder elektrochemische Messungen) größere oder kleinere Durchmesser aufweisen. Ein optimiertes System der rotierenden Scheibe zeigt Abb. 3.6 [102].

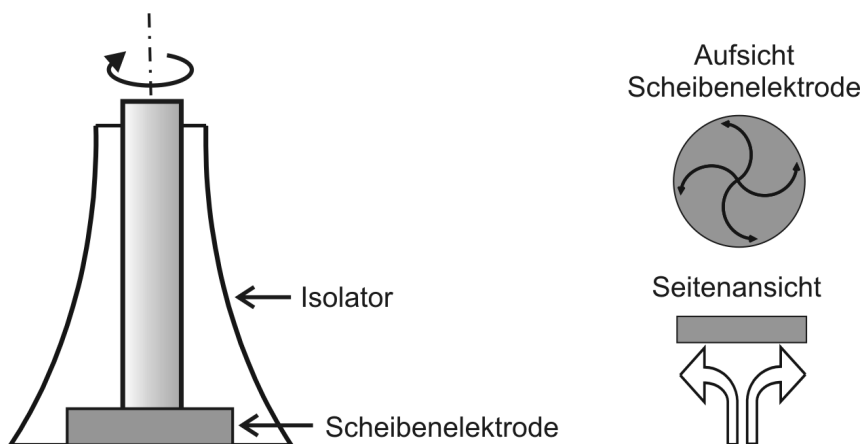


Abb. 3.6: Strömungsoptimierte rotierende Scheibe [102] und erzwungene konvektive Strömung an der Elektrodenoberfläche

Die rotierende Scheibe wird hauptsächlich für Untersuchungen unter Massentransportkontrolle eingesetzt, da nach Levich die Massentransportrate  $w$  in einem diffusionskontrollierten System proportional zur Wurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit  $\omega$  der rotierenden Elektrode ist [103]:

$$w = k \cdot \sqrt{\omega} \quad (3.10)$$

mit

$$k = 0,6205 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c^0 \quad (3.11)$$

Dabei ist  $w$  = Massentransportrate, z.B. als Massenverlustrate [ $\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ ],  $\omega$  = Drehzahl [ $1/\text{s}$ ],  $D$  = Diffusionskoeffizient der aktiven Spezies [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $\nu$  = kinematische Viskosität der Lösung [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] und  $c^0$  = Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies [ $\text{mol}/\text{L}$ ].

Die durch die Rotation der Elektrode erzwungene konvektive Strömung führt zur Ausbildung eines stationären Konzentrationsprofils vor der Elektrodenoberfläche. Der Diffusionsgrenzstrom ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$j_D = z \cdot F \cdot D \cdot (c^0 - c^*) \cdot \frac{1}{\delta_N} \quad (3.12)$$

Die Dicke der Diffusionsschicht  $\delta_N$  ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und somit von der Umdrehungsgeschwindigkeit der rotierenden Scheibenelektrode. Für den Fall der rotierenden Scheibe gilt bei laminaren Strömungsverhältnissen nach Levich:

$$\delta_N = 1,61 \cdot \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2} \quad (3.13)$$

Im Fall der Massentransportkontrolle ( $c^* = 0$ ) erhält man aus den Gleichungen 3.12 und 3.13 die Levich- Gleichung:

$$j_D = 0,62 \cdot z \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \sqrt{\omega} \cdot c^0 \quad (3.14)$$

Die Diffusionsstromdichte ist somit proportional zu der Wurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode. Trägt man in einem Diagramm die Stromdichte  $j_D$  gegenüber  $\sqrt{\omega}$  auf, so ergibt sich für den Fall einer reinen Diffusionskontrolle eine Gerade durch den Ursprung. Mit Hilfe dieser Methode lässt sich die Diffusionskonstante der elektrochemisch aktiven Spezies sehr genau bestimmen.

## 3.2 Impedanzspektroskopie und Strom-Dichte-Potentialmessungen

Die Impedanzspektroskopie ist ein vielfach angewendetes Verfahren zur zerstörungsfreien Untersuchung frequenzabhängiger elektrochemischer Vorgänge. Die Anwendungen liegen in unterschiedlichen Bereichen wie z.B. in der Medizin, in der Halbleitertechnik, zur Entwicklung von Energiespeichern oder zur Charakterisierung von Schichten in der Oberflächentechnik. In der Korrosion wird sie zur Untersuchung von Metallauflösungen und -abscheidungen oder zur Untersuchung der Kinetik von Korrosionsvorgängen erfolgreich eingesetzt.

Bei der Impedanzspektroskopie wird dem zu beobachtenden System eine sinusförmige Wechselspannung kleiner Amplitude in einem bestimmten Frequenzbereich aufgeprägt und die Stromantwort registriert. Als Messgröße erhält man somit einen frequenzabhängigen Impedanzbetrag (Wechselstromwiderstand) sowie die ebenfalls frequenzabhängige Phasenverschiebung zwischen Strom- und Spannungsmaxima. Typische angewandte Frequenzbereiche liegen im Bereich von 100 kHz bis 1 mHz. Die resultierende Übertragungsfunktion wird in einem Impedanzspektrum als Bode- oder Nyquist-Diagramm dargestellt. Zur Analyse der Impedanzspektren werden Ersatzschaltbilder erstellt, wobei die Komponenten der Ersatzschaltbilder die chemischen und physikalischen Eigenschaften und Prozesse des betrachteten Systems repräsentieren. Die Elemente können Widerstände, Kapazitäten oder Induktivitäten sein.

Strom-Dichte-Potentialmessungen werden vor allem dazu verwendet, qualitative Aussagen über elektrochemische Vorgänge und Reaktionsmechanismen bei unterschiedlichen Bedingungen zu erhalten.

Durch Variation von Potentialvorschubgeschwindigkeit, Elektrodengröße, Lösungsmittel oder Temperatur können dabei thermodynamische und kinetische Informationen über das System gewonnen werden [104].

Neben genormten Korrosionstests sind elektrochemische Korrosionsuntersuchungen auf der Basis von Strom-Spannungs-Messungen zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens besonders geeignet, um in vergleichsweise kurzer Zeit Aussagen über das Korrosionsverhalten von Werkstoffen zu erhalten.

### 3.3 Rheologie, Rheometrie und Visokoelastizität

Die Rheologie ist die Wissenschaft, die sich mit dem Verformungs- und Fließverhalten von Stoffen beschäftigt. Das Wort „Rheologie“ leitet sich aus dem griechischen Wort „rheos“ ab, welches „fließen“ oder „strömen“ bedeutet. In rheologischen Versuchen wird nicht nur das Fließverhalten von Flüssigkeiten untersucht, sondern auch das Deformationsverhalten von Feststoffen. Alle Formen des Scherverhaltens realer Stoffe liegen zwischen dem Fließverhalten von idealviskosen Flüssigkeiten (z.B. viskoses Mineralöl) und dem Deformationsverhalten von idealelastischen Feststoffen (z.B. Stahlkörper). Das rheologische Verhalten von realen Stoffen ist viskoelastisch, welches eine Kombination von elastischem und viskosem Verhalten ist. Die Deformation von viskosen Materialien ist irreversibel und die von elastischen Materialien reversibel. Wichtige Parameter, die das rheologische Verhalten beeinflussen, sind z.B. die Konzentration bestimmter Substanzen in Lösung, der Umgebungsdruck, der pH-Wert, das vorliegende hydrodynamische System und die Stärke eventuell vorhandener magnetischer oder elektrischer Felder. Weiterhin hängt das rheologische Verhalten von Versuchsbedingungen wie Art, Stärke und Dauer der Belastung und der Temperatur ab.

Als Rheometrie wird die Messtechnik zur Bestimmung von rheologischen Daten bezeichnet. Zur Durchführung rheologischer Messungen stehen eine Vielzahl an verschiedenen Messgeräten und Test- und Analysemethoden wie z.B. Rotations- oder Oszillationsrheometer zur Verfügung [105].

#### 3.3.1 Deformation und Fließverhalten

Für idealviskose Flüssigkeiten bei einer konstanten Temperatur ist die dynamische Viskosität  $\eta$  definiert als das Verhältnis von Scherspannung  $\tau$  zur Scherrate  $\dot{\gamma}$  nach dem Newtonschen Gesetz (Gl. 3.15):

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3.15)$$

Die Scherviskosität ist eine Materialkonstante und kann als Fließwiderstand aufgrund von Reibungskräften zwischen Molekülen von Flüssigkeiten verstanden

werden. Die Viskosität newtonscher Flüssigkeiten ist unabhängig von der Stärke und der Dauer der Scherbelastung.

Ähnlich wie für idealviskose Stoffe, gilt für idealelastische Materialien das Hookesche Gesetz (Gl. 3.16):

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (3.16)$$

Die Scherspannung  $\tau$  ist dabei proportional zu der Scherdeformation  $\gamma$ , solange die Messungen im reversiblen Deformationsbereich des Feststoffes stattfinden. Die Proportionalitätskonstante wird als Schubmodul  $G$  bezeichnet und liefert Informationen über die Festigkeit bzw. Steifheit eines Materials.

Das Fließverhalten von Flüssigkeiten wird in so genannten Fließ- und Viskositätskurven graphisch dargestellt (Abb. 3.7). Fließkurven zeigen die gegenseitige Abhängigkeit von Scherspannung und Scherrate, während in Viskositätskurven die Scherviskosität gegenüber der Scherrate dargestellt wird. Neben dem idealviskosen Verhalten von newtonschen Fluiden zeigt Abb. 3.7 verschiedene Viskositätskurven von nicht-newtonschen Flüssigkeiten, bei denen die Viskosität abhängig von dem Grad der Scherbelastung ist.

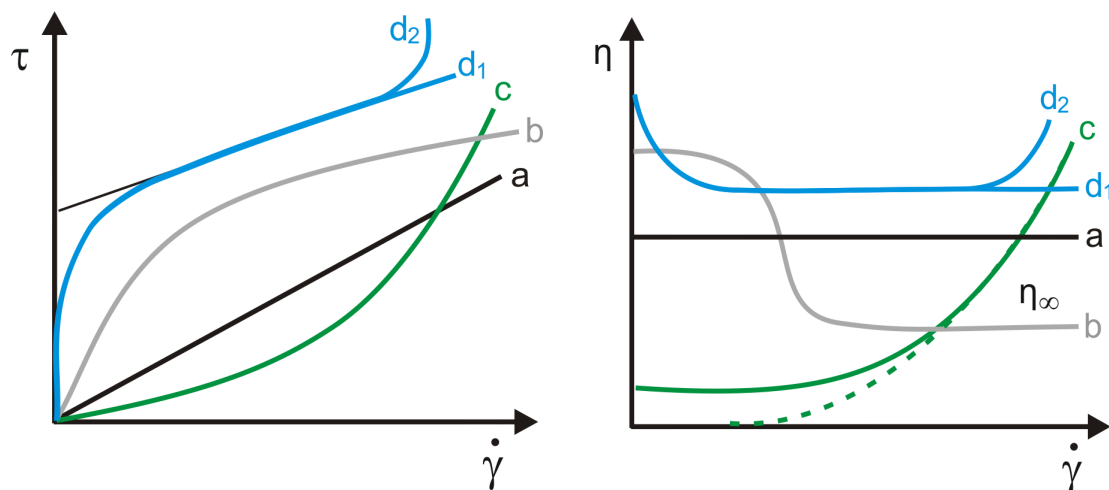


Abb. 3.7: Typische Fließ- und Viskositätskurven [106]

- a) idealviskose Flüssigkeit, b) strukturviskose Flüssigkeit, c) dilatante Flüssigkeit, d) strukturviskose Flüssigkeit mit Fließpunkt ohne (d<sub>1</sub>) und mit (d<sub>2</sub>) Scherverdickung bei hohen Scherraten

Polymerlösungen, Polymerschmelzen oder Farben weisen strukturviskoses oder scherverdünnendes Verhalten auf, bei denen mit steigender Belastung die Viskosität sinkt. Strukturviskoses Verhalten kann durch die Orientierung und Entwirrung von langkettigen Molekülen unter hoher Scherbelastung, durch die Deformation von Partikeln, die den Fließwiderstand herabsetzen, oder durch die Zerstörung von Agglomeraten erklärt werden.

Dilatante oder scherverdickende Materialien sind in der industriellen Praxis weit weniger bekannt. Ihre Fließkurven zeigen einen zunehmenden Kurvenanstieg, das heißt die Scherviskosität wird mit steigender Belastung größer. Beispiele für scherverdickende Materialien sind Dispersionen mit einer hohen Konzentration an Feststoffen oder Polymeren wie z.B. Keramiksuspensionen, Stärkedisersionen oder Klebstoffe. Dilatantes Verhalten tritt z.B. bei hoch konzentrierten Polymeren durch mechanisches Verschlaufen oder Verhaken der verzweigten Molekülketten auf [105].

### 3.3.2 Rotationsmessungen

Fließ- und Viskositätskurven zur Untersuchung des Deformations- und Fließverhaltens von Flüssigkeiten erhält man durch die Anwendung von Rotationsmessungen. In der Regel wird bei diesen Messungen die Scherrate vorgegeben und kontrolliert. Diese Tests mit kontrollierter Schergeschwindigkeit werden ausgewählt, um spezifische Strömungsgeschwindigkeiten von technischen Prozessen zu simulieren, wie z.B. bei Beschichtungsverfahren, in Rohrströmungen oder bei der Partikelsedimentation [105].

Das viskoelastische Verhalten von Materialien kann mit dem so genannten Relaxationsversuch untersucht werden. Dabei wird ein Material plötzlich mit einer Scherung  $\gamma$  beansprucht und die Reaktion des Materials in Form einer Schubspannung gemessen. Ein rein viskoses Fluid zeigt nur bei einer sich ändernden Scherung eine Schubspannung. Dies gilt beim Relaxationsversuch nur beim Anfangssprung von 0 auf  $\gamma$ . Danach ist das System sofort im Gleichgewicht und die Schubspannung geht wieder auf 0 zurück. Das System hat sich in unendlich kurzer Zeit entspannt (relaxiert). Bei einem viskoelastischen Fluid ergibt sich aufgrund der elastischen Eigenschaften ein abweichendes Bild. Die sprunghaft einsetzende Deformation wird zunächst von dem Material aufgenom-



men und erst danach beginnt die langsame Entspannung des Materials bis es wieder vollkommen entspannt ist [105].

### 3.3.3 Oszillationsmessungen

Im Gegensatz zu Rotationsmessungen werden Oszillationsmessungen angewendet, um alle Arten von viskoelastischen Materialien, von niedrig viskosen Flüssigkeiten, Klebstoffen, Kolloiden und Polymerschmelzen bis zu Elastomeren und steifen Feststoffen, zu untersuchen. Oszillationstests können mit verschiedenen Arten von Rheometern und Messsystemen durchgeführt werden.

Zur Erklärung von Oszillationstests kann das Zwei-Platten-Modell verwendet werden (Abb. 3.8). Die Oszillation wird durch ein rotierendes Rad erzeugt das durch eine Stoßstange mit der oberen Platte verbunden ist. Durch die Drehung des Antriebsrads bewegt sich die obere Platte vor und zurück, während die untere Platte fixiert ist. Dies verursacht eine Scherung der Probe, die sich zwischen den beiden Platten befindet. Die Probe muss dabei einen vollständigen Kontakt zu beiden Platten haben, so dass eine homogene Deformation der Probe im gesamten Zwischenraum erfolgt. Durch eine vollständige Drehung des Antriebsrads wird ein Rotationswinkel von  $360^\circ$  beschrieben, welcher mit der Dauer einer kompletten Oszillationsperiode korrespondiert. Somit kann das Verhalten von elastischen, viskosen und viskoelastischen Materialien durch Sinus- und Kosinus-Kurven beschrieben werden.

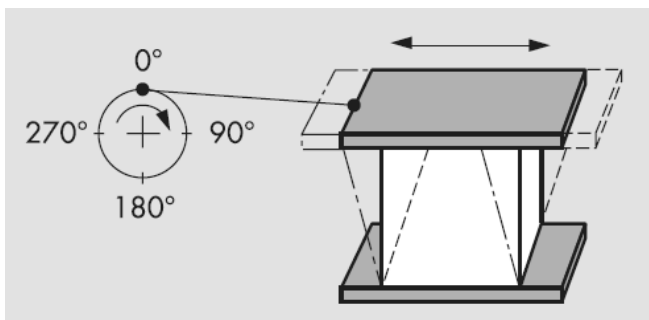


Abb. 3.8: Das Zwei-Platten-Modell für Oszillationsmessungen [105]

Die Deformation wird durch eine Sinusfunktion beschrieben, die durch die beiden Parameter Amplitude und Kreisfrequenz charakterisiert ist. Für Messungen mit

kontrollierter Deformation  $\gamma$  wird die folgende Sinusfunktion in den Oszillationsmessungen vorgegeben (Gl. 3.17),

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin \omega t \quad (3.17)$$

wobei  $\gamma_A$  die Amplitude in Prozent und  $\omega$  die Kreisfrequenz in  $s^{-1}$  ist. Als Messergebnis erhält man die Scherspannung als eine sinusförmige Kurve (vergleiche Abb. 3.9), die durch die folgende Sinusfunktion beschrieben werden kann (Gl. 3.18).

$$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (3.18)$$

Dabei ist  $\delta$  der Phasenverschiebungswinkel zwischen der vorgegebenen und der resultierenden Kurve (Abb. 3.9), der in der Regel in Grad  $[\circ]$  angegeben wird. Die Oszillationsfrequenz der vorgegebenen Deformationsfunktion und der resultierenden Scherspannungsfunktion ist identisch bis auf die Phasenverschiebung  $\delta$ . Sie kann als Kreisfrequenz  $\omega$  in  $[s^{-1}]$  oder als Frequenz  $f$  in  $[Hz]$  angegeben werden. Der Phasenwinkel  $\delta$  liegt immer zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ . Ein elastisches Fluid hat einen Widerstand, der in Phase mit der Scherdeformation liegt ( $\delta = 0^\circ$ ), während bei einem viskosem Fluid der Widerstand um  $90^\circ$  phasenverschoben zur Scherdeformation verläuft. Ein viskoelastisches Fluid hat daher eine Phasenverschiebung, die zwischen 0 und  $90^\circ$  liegt. Sie ist ein Maß für die Anteile beider Verhaltensweisen am Widerstand.

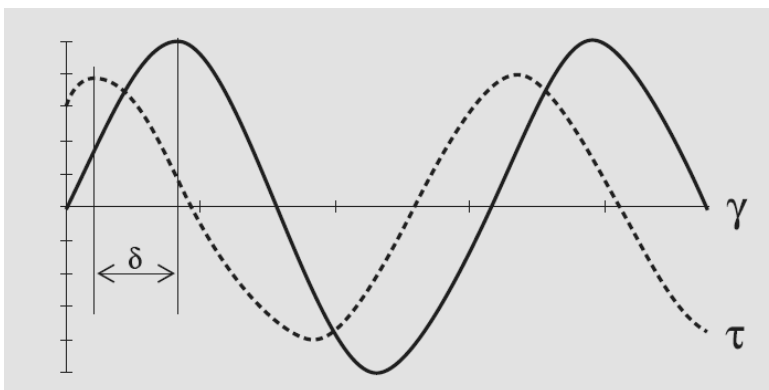


Abb. 3.9: Vorgegebene Deformationsfunktion  $\gamma(t)$  und die resultierende Scherspannungsfunktion  $\tau(t)$  mit der Phasenverschiebung  $\delta$  [105]

Die wichtigsten Parameter, die das viskoelastische Verhalten von Materialien beschreiben, sind der Speichermodul  $G'$  und der Verlustmodul  $G''$ . Der Speichermodul steht für die gespeicherte Deformationsenergie der Probe während des Scherprozesses und gibt somit Informationen über das reversible oder elastische Verhalten des Materials. Der Verlustmodul ist ein Maß für die verbrauchte und verlorene Deformationsenergie der Probe während der Scherung und beschreibt damit das irreversible oder viskose Deformationsverhalten von Stoffen. Die Module  $G'$  und  $G''$  werden aus dem komplexen Schermodul  $G^*$  abgeleitet, das den Gesamtwiderstand eines Materials gegen die angelegte Scherspannung wiedergibt. Die Module sind keine konstanten Stoffgrößen, sie verändern sich mit Amplitude und Frequenz der angelegten Deformationsfunktion. Entsprechend werden bei Oszillationsmessungen häufig Bereiche dieser beiden bestimmenden Parameter durchfahren.

Es gibt verschiedene Oszillationstests zur Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens von Stoffen. Der Amplituden-Sweep ist ein Test mit variabler Amplitude und konstanter Frequenz und wird häufig zur Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs (LVE-Bereich) angewandt, in dem die Funktionen  $G'(\gamma)$  und  $G''(\gamma)$  einen konstanten Wert aufweisen.

Im Frequenz-Sweep ist entsprechend die Kreisfrequenz der variable Parameter und die Amplitude wird konstant gehalten. Frequenz-Sweeps sind für die Untersuchung des zeitabhängigen Scherverhaltens von Flüssigkeiten von Bedeutung. Die Strukturzerstörung und Regenerationseigenschaften von Stoffen können in Zeitversuchen (Strukturerholungsversuche oder auch Sprungversuche genannt) ermittelt werden. Hierbei werden sowohl die Frequenz als auch die Amplitude während des gesamten Tests konstant gesetzt. Eine Messung besteht aus drei Intervallen, wobei ein konstanter dynamischer Scherzustand von einer Belastungsphase mit hohen Scherraten unterbrochen wird, in der die Struktur der Probe zerstört werden soll.

Auch das temperaturabhängige Verhalten von Stoffen kann in Oszillationsmessungen untersucht werden. Diese Temperatur-Sweeps werden unter konstanten dynamischen und mechanischen Bedingungen durchgeführt, das heißt sowohl die Amplitude als auch die Frequenz werden konstant gehalten, während die Temperatur mit konstanter Geschwindigkeit erhöht oder erniedrigt wird (z. B.  $\Delta T/\Delta t = 1 \text{ K/min}$ ) [105].

## **4 EIGENE ARBEITEN**

### **4.1 Einleitung**

Zur Untersuchung des Struktur-Wirkmechanismus hyperverzweigter Polymere auf die Wechselwirkung zwischen Fluid und Wand wurden zunächst mikroelektrochemische Messungen im getauchten Jet durchgeführt. Durch die Verwendung von Mikroelektroden können lokal die Strömungsverhältnisse und die hydrodynamischen Kräfte charakterisiert und der Einfluss der Additive auf die Hydrodynamik ermittelt werden. Anschließend wurde die Wirkungsweise supramolekularer Additive zusätzlich in rheologischen Messungen untersucht. Zur Erklärung der daraus gewonnenen Erkenntnisse wurden die elektrochemischen Methoden der Impedanzspektroskopie, der Strom-Dichte-Potentialmessungen und der rotierenden Scheibe eingesetzt.

### **4.2 Elektrochemische Messungen im getauchten Jet**

Aufgrund des definierten und mathematisch beschreibbaren Strömungsprofils wurde die Jet-Strömung zum Studium einer hochturbulenten Strömung und deren Beeinflussung durch Zugabe von supramolekularen Additiven eingesetzt. Das resultierende Strömungsprofil wurde in Kapitel 3.1.2 erläutert.

#### **4.2.1 Aufbau der Jet-Apparatur**

Abb. 4.1 zeigt den schematischen Aufbau der Jet-Apparatur mit allen wesentlichen Funktionsbestandteilen. Als Reservoir für die Versuchsflüssigkeit diente ein elektrisch beheizbarer 2-Liter Autoklav aus Chrom-Nickel-Stahl (1.4571) der Firma Hofer Hochdrucktechnik, Mühlheim. Eine Zahnradpumpe förderte das Medium aus dem Vorratsbehälter über einen Massedurchflussmesser (ABB MassMeter, Stonehouse, England) in die Jetzelle. Die Jetzelle ist der wichtigste Bestandteil der Apparatur, da hier die elektrochemischen Messungen stattfinden. Abb. 4.2 zeigt den systematischen Aufbau der Jetzelle im Querschnitt.

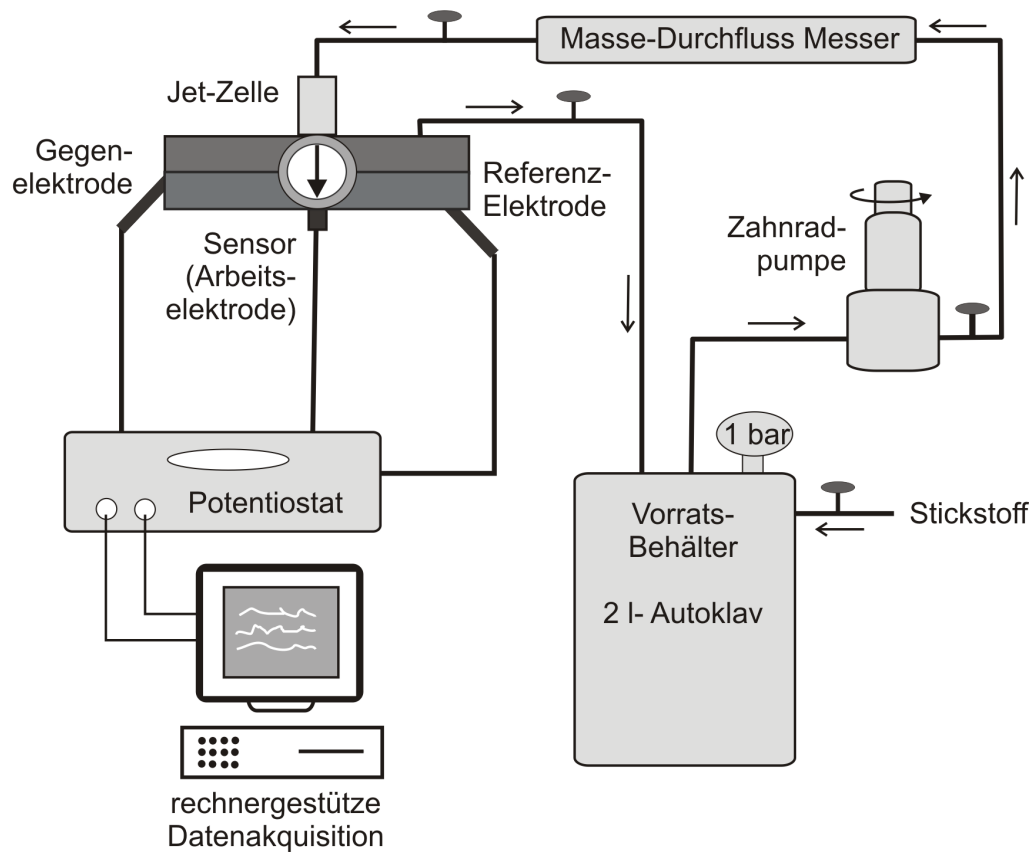


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau der Jet-Apparatur

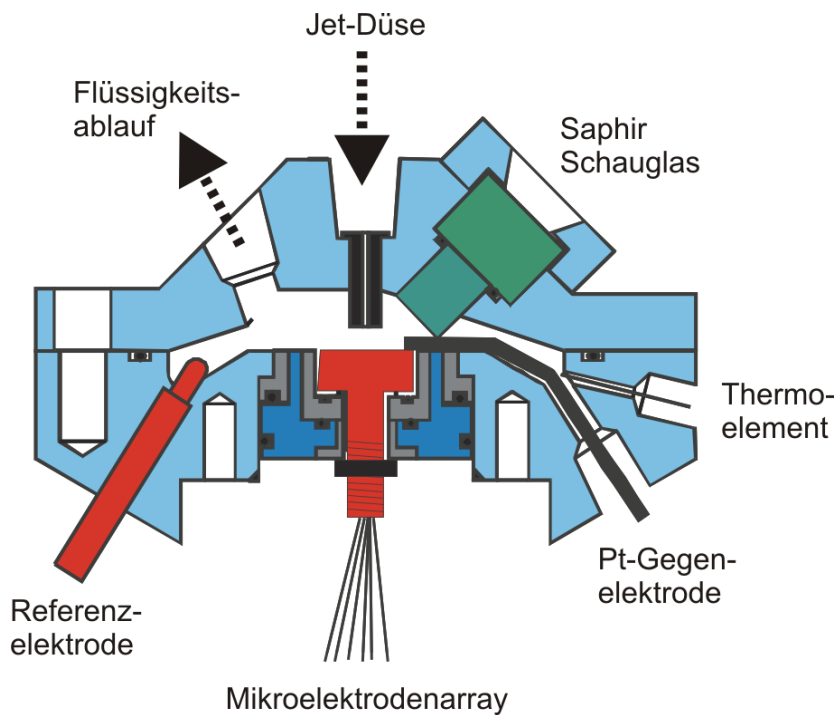


Abb. 4.2: Querschnitt durch die Jetzelle

Das Medium strömte in der Zelle durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1 mm auf die Proben- bzw. Sensoroberfläche, die sich in einem Abstand von 5 mm von dem Düsenaustritt befand. Über einen Überlauf an der Oberseite der Jetzelle gelangte das Medium zurück in den Vorratsbehälter. So war gewährleistet, dass die Jetzelle vollständig mit der Versuchsflüssigkeit gefüllt war. Die Jetzelle war in einen elektrisch beheizbaren Metallblock eingesetzt, wodurch konstante Temperaturen in der Jetzelle realisiert werden konnten. Durch zwei Glasfenster konnten Sensor und gegebenenfalls Korrosionsproben beobachtet werden (Abb. 4.2).

Alle medienberührten Rohrleitungen bestanden aus Titan, alle Ventile aus dem korrosionsbeständigen Werkstoff 1.4571, und der Pumpenkörper der Zahnradpumpe war aus Hastelloy C22 hergestellt. Die Zahnräder wurden aus PTFE-Graphit gefertigt und über einen Magnetrührkopf angetrieben. Die Förderleistung der Zahnradpumpe konnte über die Drehzahl eingestellt werden. Der Antrieb der Pumpe erfolgte über einen stufenlos regelbaren Gleichstrommotor. Für die Bestimmung der Düsenaustrittsgeschwindigkeit wurde ein nach dem Coriolis-Prinzip arbeitender Direkt-Masse-Durchflussmesser eingesetzt. Alle medienberührten Teile bestanden aus Hastelloy C22. Neben dem Massendurchfluss konnten durch die eingesetzte Auswerteelektronik auch die Temperatur und die Dichte des Mediums sowie die insgesamt durchgesetzte Flüssigkeitsmenge bestimmt werden. Das Messprinzip ist vom Phasenzustand unabhängig, so dass auch mehrphasige Strömungen gemessen werden können.

Abb. 4.3 zeigt ein Foto des montierten Versuchsaufbaus.

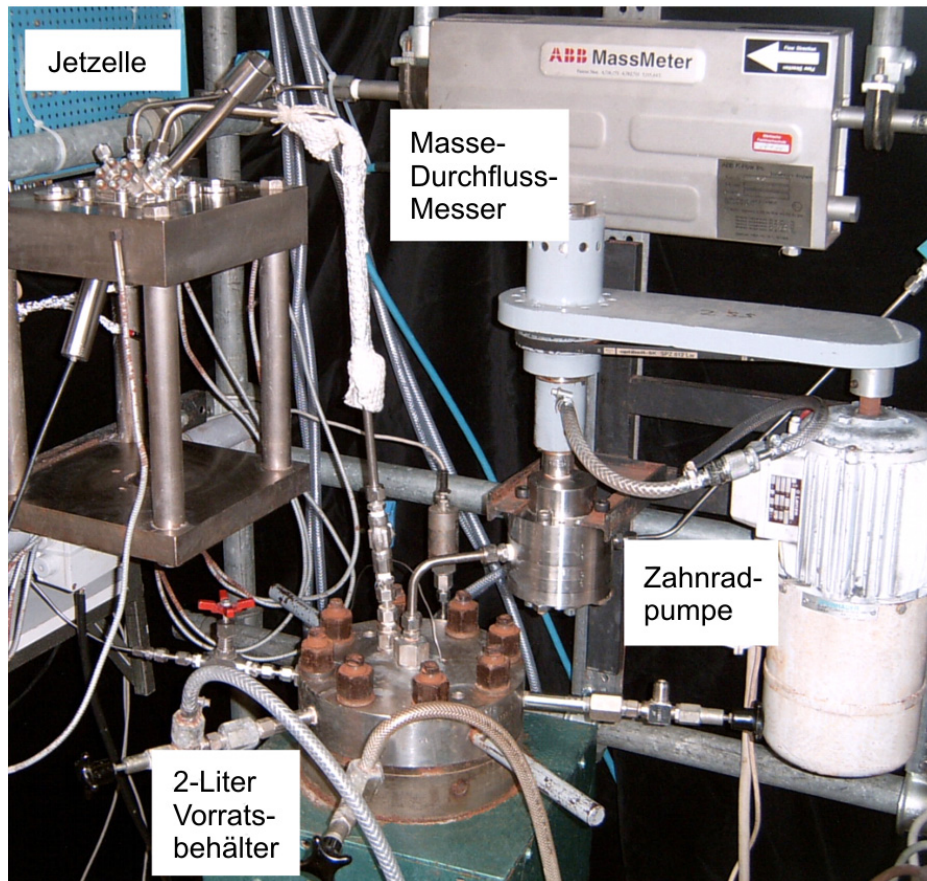


Abb. 4.3: Jet-Apparatur

#### 4.2.2 Mikroelektrodenarray

Für die elektrochemischen Messungen wurde ein speziell hergestelltes Mikroelektrodenarray verwendet. Als Vorlage diente hierfür ein Elektrodenarray, welches von H. R. Bauer im Rahmen ihrer Diplomarbeit hergestellt wurde [107]. Das Mikroelektrodenarray bestand aus 9 Gold-Mikroelektroden mit einem Durchmesser von jeweils  $60\ \mu\text{m}$  (Abb. 4.4).

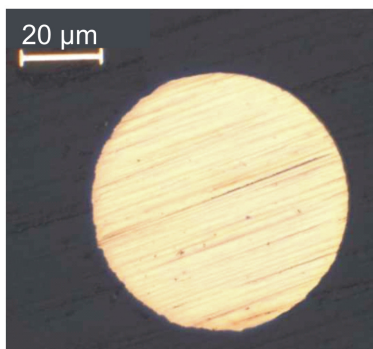


Abb. 4.4: Gold-Mikroelektrode

Für die Herstellung wurde zunächst ein Grundkörper aus dem Kunststoff Torlon® (Polyamidimid) der Firma Solvay Advanced Polymers GmbH, Düsseldorf mit einem Durchmesser von 20 mm angefertigt, der in seiner Grundfläche eine Aussparung für die genaue Positionierung der einzelnen Elektroden hatte. So wurden von der Mitte ausgehend neun Ecken in die Grundfläche gefräst, deren Abstand um jeweils ca. 0,5 mm zunahm (Abb. 4.5).

Ein M 8 Gewinde an dem Grundkörper diente zur Verschraubung des Mikroelektrodenarrays in der Jetzelle. Als Mikroelektroden dienten Golddrähte der Firma Goodfellow, Cambridge (Reinheit 99,99 %) mit einem Durchmesser von 60  $\mu\text{m}$ . Zur Kontaktierung wurden die Drähte an Kupferlitzen (0,75 mm<sup>2</sup>) gelötet und in den Ecken des Grundkörpers mit Gießharz fixiert. Das so vorgefertigte Bauteil wurde in Gießharz (Scandiplast, Firma SCAN-DIA H. P. Tempelmann, Hagen) eingegossen und anschließend auf einer Höhe von 9 mm planparallel abgedreht. Die Unterseite wurde mit Schleifpapier geschliffen und abschließend mit  $\frac{1}{4}$ -  $\mu\text{m}$  Diamantpaste poliert. Abb. 4.5 zeigt eine Aufsicht des Sensors und der Jetzelle mit dem eingebauten Mikroelektrodenarray. Die Lage der Mikroelektroden ermöglichte es, in einem Bereich von 0 bis ca. 4,5 mm von der Mitte des Arrays ausgehend Messungen durchzuführen. Die Elektroden waren dabei in einem Abstand von jeweils ca. 0,5 - 0,6 mm angeordnet. Zur Bestimmung der genauen Abstände und der Elektrodenoberfläche wurde der Strömungssensor unter dem Lichtmikroskop fotografiert und die Bilder anschließend vermessen.

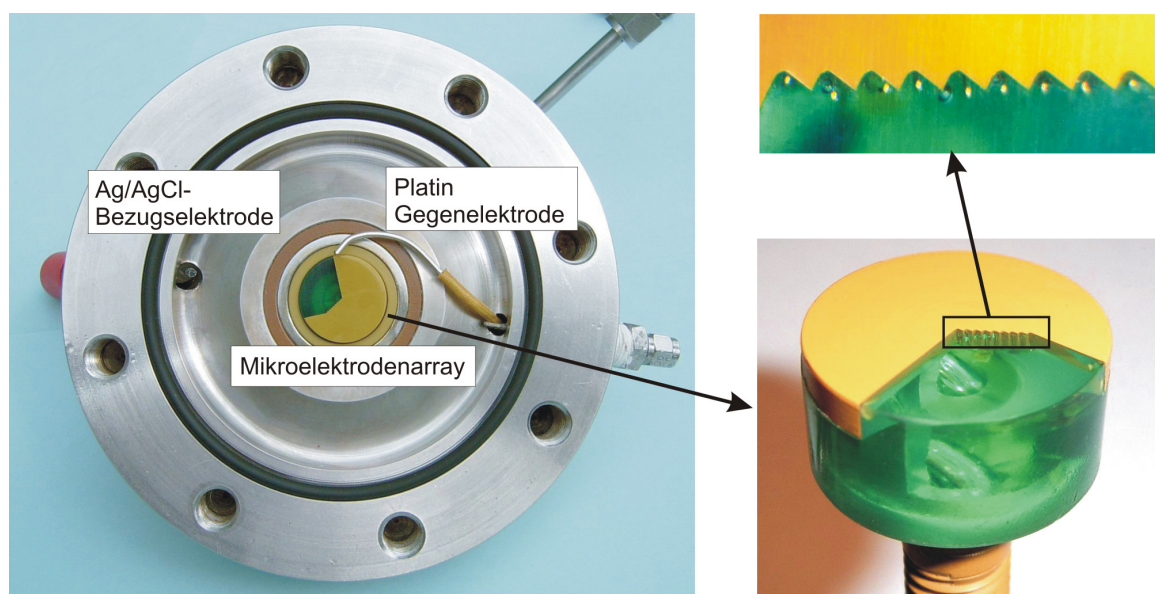


Abb. 4.5: Mikroelektrodenarray eingebaut in der Jetzelle



### 4.2.3 Elektrolyt und Versuchsbedingungen

Als Messlösung diente das wässrige, sauerstofffreie Hexacyanoferrat(II/III)-System, welches für seinen einfachen Ein-Elektronen-Übergang bekannt ist:



Die Verwendung des Hexacyanoferrat(II/III)-Systems erfordert die Einstellung eines hohen pH-Wertes, um die Konkurrenzreaktion, die Bildung von Berliner Blau, zu unterdrücken. Die dafür notwendigen Stoffmengenkonzentrationen in der Lösung sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.2 zeigt die physikalischen Daten der Messlösung. Aufgrund des hohen pH-Wertes von 10,5 können die Ergebnisse nur eingeschränkt für Prognosen bei realen Bedingungen herangezogen werden, da üblicherweise saure bis neutrale Korrosionssysteme mit Strömungsrelevanz betrachtet werden [34].

Tabelle 4.1: Stoffmengenkonzentration des Hexacyanoferrat(II/III)-System

Substanz	Konzentration
NaCl	1 M
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,12 M
KHCO <sub>3</sub>	0,12 M
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	12 mM
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	12 mM

Tabelle 4.2: Physikalische Daten der Messlösung [108]

pH-Wert	10,5
Dichte	1,053 g/ml
kin. Viskosität	$1,02 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusionskoeffizient	$6,21 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
Temperatur	$20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

Um mikroelektrochemisch den Einfluss supramolekularer Polymere auf die wandnahen Strömungsintensitäten zu quantifizieren, wurde als Additiv das hyperverzweigte Polymer Polyglycerin (PG) ausgewählt (vgl. Kapitel 2.5.2) (Abb.

4.6). Es wurden drei verschiedenen Polyglycerine mit mittleren Molmassen von 2000, 5000 und 6000 g/mol verwendet, die von der Firma Hyperpolymers GmbH als 100 %-ige Lösung bezogen wurden. Die Polydispersität  $M_w/M_n$  (mit  $M_w$  = Gewichtsmittel [g/mol],  $M_n$  = Zahlenmittel [g/mol]) der Polyglycerine war sehr niedrig und liegt zwischen 1,13 und 1,46 [74]. Hyperverzweigtes Polyglycerin enthält dendritisch verzweigte, lineare und terminale Einheiten, die z.B. bei einem mittleren Molekulargewicht von 6400 g/mol in einem Verhältnis von 28:40:32 vorliegen [74] (Abb. 4.6). Diese Daten wurden mittels  $^{13}\text{C}$  NMR und  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie ermittelt [74]. Polyglycerin mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol enthält 28 Hydroxylendgruppen [109], während das Polymer mit einem Molekulargewicht von 5000 g/mol 68 funktionelle Oberflächengruppen besitzt [72]. Aufgrund der hohen Anzahl an Hydroxylendgruppen bieten hyperverzweigte Polyglycerine eine sehr hohe Funktionalität und ein weites Anwendungsgebiet [72]. Im Vergleich zu 100 % verzweigten idealen Dendrimeren und 0 % verzweigten linearen Polymeren besitzen die hyperverzweigten Polyglycerine einen Verzweigungsgrad zwischen 55 % und 59 %, wobei der Verzweigungsgrad mit zunehmender mittlerer Molmasse zunimmt [74].

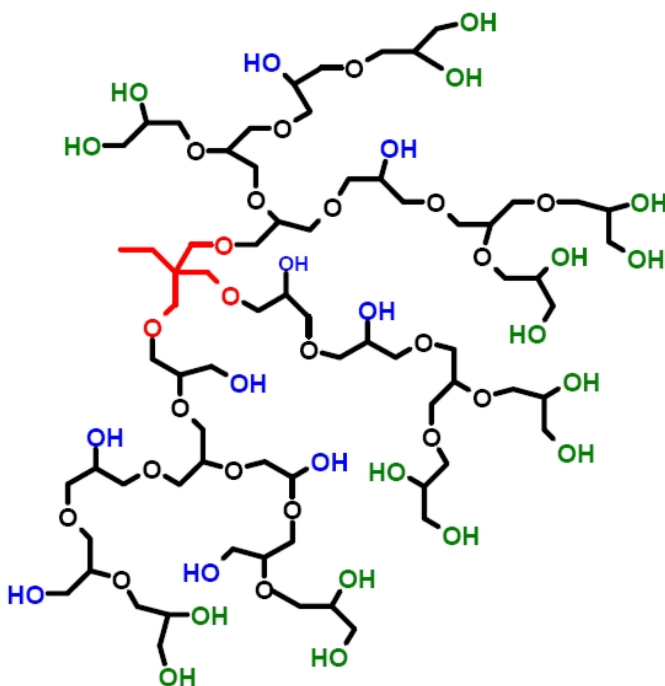


Abb. 4.6: Struktur des Polyglycerins mit dendritischen (rot), linearen (blau) und terminalen (grün) Einheiten

Neben dem hyperverzweigten Polymer Polyglycerin wurden die amphipatischen Verbindungen Tetradecyl-trimethylammoniumbromid ( $C_{14}$ -Quat) und Cetyl-trimethylammoniumbromid ( $C_{16}$ -Quat) verwendet. Die quartären Ammoniumbromide wurden von der Firma Sigma-Aldrich, Deutschland in einer Reinheit von 99 % bezogen. Als Gegenion diente 3,4-Dimethylbenzoesäure mit einer Reinheit von 97 % ebenfalls von der Firma Sigma-Aldrich. Abb. 4.7 zeigt die chemischen Strukturen der verwendeten oberflächenaktiven Substanzen.

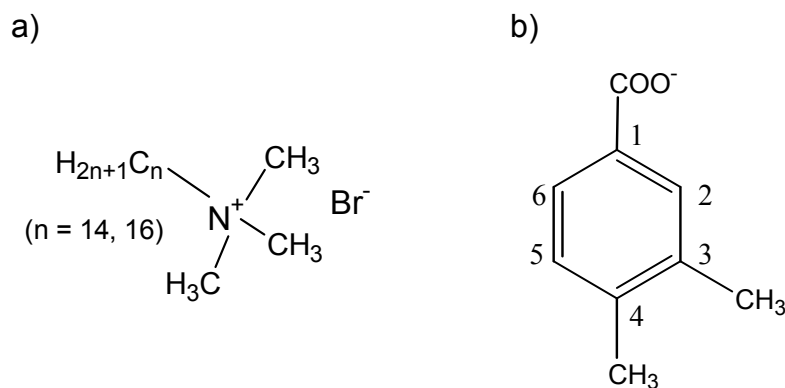


Abb. 4.7: Chemische Strukturen der verwendeten Chemikalien

- a) Alkyltrimethylammoniumbromid ( $C_{14}$ -Quat,  $C_{16}$ -Quat)  
 b) 3,4-Dimethylbenzoesäure

Für die Mischung der Substanzen wurde eine geringe Menge an Natronlauge benötigt, um die Benzoesäure zu neutralisieren. Es wurde so eine Mischung aus jeweils 1 mM  $C_{14}$ -Quat bzw.  $C_{16}$ -Quat und 2,5 mM Benzoesäure hergestellt. Quartäre Ammoniumverbindungen als Mizellbildner sind in der Literatur bekannt für ihre wandreibungsvermindernden Eigenschaften [12, 67]. Dabei soll durch die Zugabe von organischen Gegenionen wie das Dimethylbenzoat das Fließverhalten aufgrund der Bildung von Stäbchenmizellen noch weiter verbessert werden.

#### 4.2.4 Versuchsvorbereitung und Durchführung

Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen wurde das Mikroelektrodenarray zentriert im Zellboden der Jetzelle in eine elektrisch isolierende Halterung eingeschraubt. Die Messungen wurden mit einer Mikroelektrode, die

einen Abstand von 3,0 mm vom Mittelpunkt und eine Fläche von  $2,529 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$  hat, durchgeführt. Als Bezugselektrode diente eine Silber/Silberchloridelektrode (Fa. Mettler Toledo) und als Gegenelektrode wurde ein Platindraht mit einem Durchmesser von 1,5 mm verwendet. Bezugs- und Gegenelektrode wurden seitlich in der Jetzelle verschraubt (Abb. 4.8).

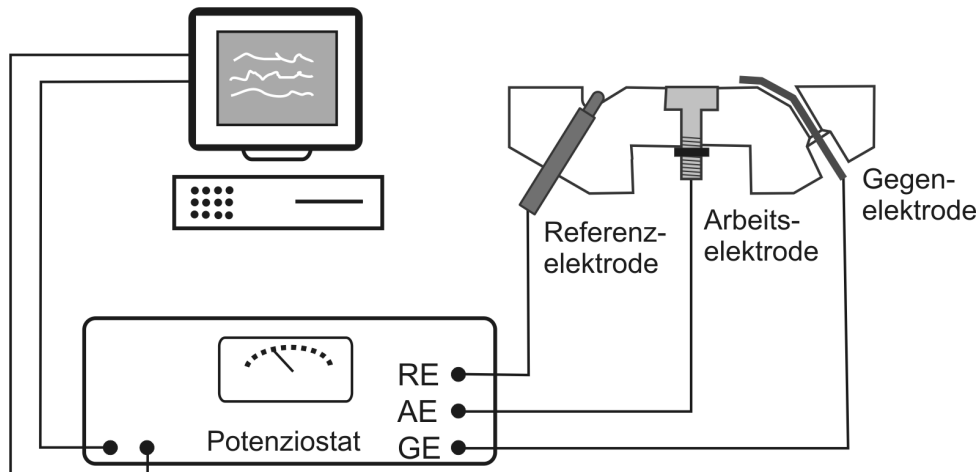


Abb. 4.8: Messaufbau

Nach dem Einbau der Jetzelle in die Apparatur wurde diese mehrfach abwechselnd mit einer Vakuumpumpe evakuiert und mit Stickstoff begast, wodurch der Sauerstoff aus dem Kreislauf entfernt wurde. Zur vollständigen Füllung der Jetzelle mit dem Versuchsmedium wurden bis auf die Mediumrückführung alle Zuleitungen geöffnet und ein Überdruck von bis zu 1,5 bar angelegt. Zusätzlich wurde die Zahnradpumpe auf niedrige Umdrehungen eingestellt, so dass die Messlösung in die Zelle befördert wird. Zur Entfernung von Gasblasen wurde die Mediumrückführung geöffnet und die gesamte Jet-Apparatur evakuiert. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis keine Blasen mehr in der Jetzelle zu sehen waren. Zur Durchführung der elektrochemischen Messungen wurden anschließend Referenz-, Gegen- und Arbeitselektrode mit einem batteriebetriebenen Potentiostaten (Typ 1002 PC.T, Fa. Jaissle) verbunden. Die Mikroelektrode musste nun in den diffusionskontrollierten Bereich der Hexacyanoferrat(III)-Reduktion polarisiert werden. Hierfür musste zunächst der Diffusionsgrenzstrombereich unter Strömungsbedingungen identifiziert werden. Dieser Potentialbereich wurde in der Arbeit von M. Bakalli bestimmt, bei der im getauchten Jet Strom-

dichte-Potentialmessungen bei Strömungsgeschwindigkeiten von 3 bis 25  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  in einem Abstand von 3 mm vom Strahlmittelpunkt durchgeführt wurden [110]. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in einem Polarisationsbereich von -500  $\text{mV}_\text{H}$  bis 700  $\text{mV}_\text{H}$  aufgezeichnet. Anhand der aufgenommenen Stromdichte-Potentialkurve konnte dann der diffusionskontrollierte Bereich des Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystems bestimmt werden. Es ergab sich ein eindeutig zuzuordnender diffusionskontrollierter Bereich von -300 bis +250  $\text{mV}_\text{H}$  unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit (Abb. 4.9).

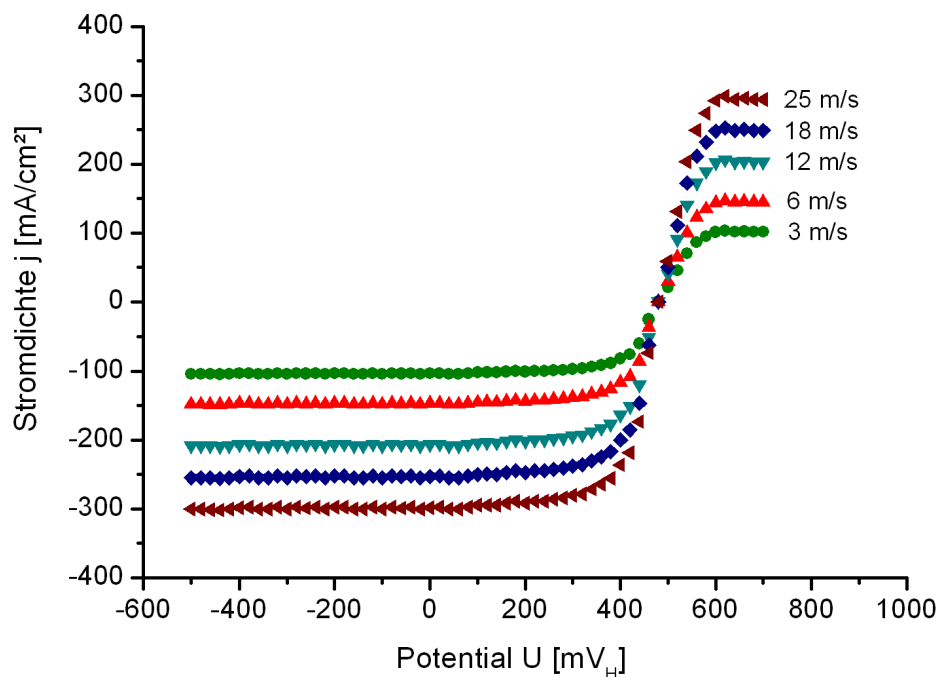


Abb. 4.9: Stromdichte-Potentialkurve des Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystem [110]

In diesem Bereich ist nach Levich die an der Mikroelektrode gemessene Diffusionsstromdichte proportional zur Wurzel der Strömungsgeschwindigkeit. Die ergebene Abhängigkeit zwischen Diffusionsgrenzstrom und Düsenaustrittsgeschwindigkeit entspricht den Erwartungen. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit steigt die Diffusionsgrenzstromdichte stark an. Um eine mögliche anodische Auflösung der Mikroelektrode zu vermeiden, wurden alle elektrochemischen Messungen bei einer Überspannung von -100  $\text{mV}_\text{H}$  durchgeführt. Die Messdatenerfassung erfolgte mit Hilfe einer Messkarte (DAQCard-AI-16XE-50, Fa. National Instruments) und durch eine Datenaquisitionsoftware (Hyper-

noise Acquisition) auf der Basis von LabView™ (National Instruments), die speziell für diese Anwendung von P. Plagemann im Labor für Korrosionsschutztechnik, Iserlohn entwickelt wurde. Mit der Hypernoise Acquisition Software werden die Messdaten überwacht und in einem gegebenen Zeitintervall gespeichert. Die durch die Polarisation erhaltenen Diffusionsgrenzströme wurden so für jede Messung aufgenommen und mit einer Frequenz von 200 kHz/Signal abgetastet. Die Dauer eines Messintervalls wurde auf 2,6 s festgelegt. Mit Hilfe einer Auswertungssoftware wurden anschließend die Signale des Grenzstromrauschens verarbeitet und die mittlere Grenzstromdichte bestimmt.

Die Diffusionsgrenzstrommessungen wurden bei Raumtemperatur bei Düsenaustrittsgeschwindigkeiten von 3 - 20 m/s durchgeführt. Dies entspricht einer auf die Jetdüse bezogenen Reynoldszahl von bis zu  $Re = 20.000$ .

#### 4.2.5 Versuchsergebnisse

Die Abhängigkeit der Diffusionsgrenzstromdichte von der Düsenaustrittsgeschwindigkeit bei einem Abstand von 3 mm vom Strahlauftrittspunkt ist in Abb. 4.10 dargestellt.

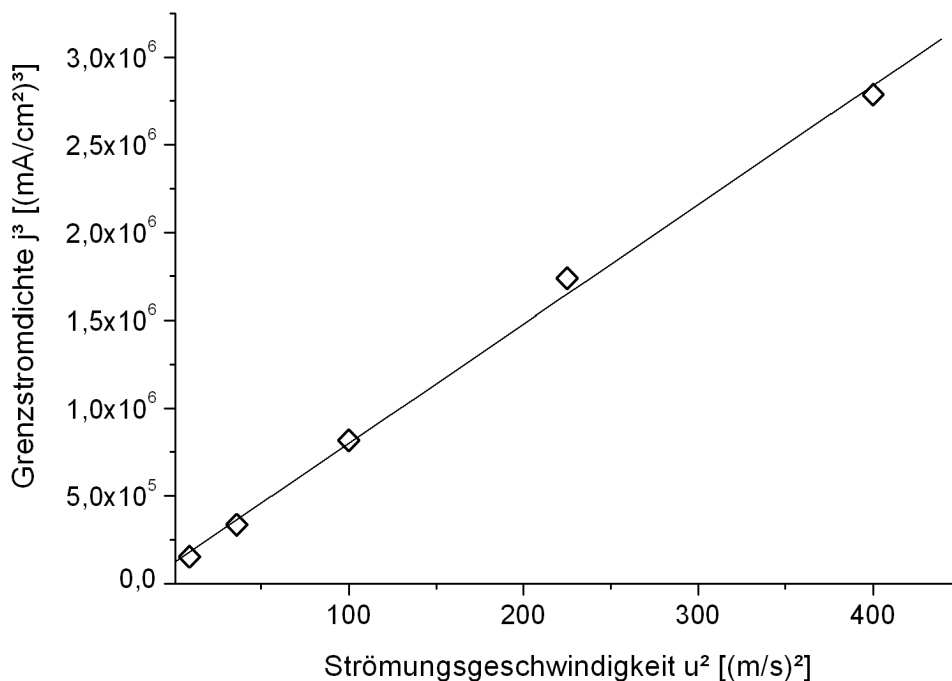


Abb. 4.10: Diffusionsgrenzstromdichte in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit bei einem Abstand von  $x = 3$  mm vom Strahlmittelpunkt (Medium Hexacyanoferrat(II/III), Mikroelektrode  $d = 60 \mu\text{m}$ )

Die Stromdichte steigt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit an und man erhält eine lineare Abhängigkeit zwischen  $u^2$  und  $j_D^3$ , die sich aus der Levêque-Gleichung (Kapitel 3.1.1, Gl. 3.7) und der Gleichung von Giralt und Trass (Kapitel 3.1.2, Gl. 3.9) ergibt.

Nach der Levêque-Gleichung besteht im diffusionskontrollierten Bereich eine Abhängigkeit zwischen der Schubspannung  $\tau_w$  und der gemessenen Stromdichte  $j_D$  (vgl. Kapitel 3.1.2):

$$\tau = K \cdot j_D^3 \quad (4.2)$$

Die Schubspannung lässt sich zudem durch die von Giralt und Trass ermittelte empirische Beziehung zwischen Schubspannung und charakteristischen Strömungsgrößen berechnen (Kapitel 3.1.2, Gl. 3.9). Trägt man die mit der empirischen Formel errechneten Wandschubspannungen gegenüber den gemessenen Stromdichten auf ergibt sich für einen Abstand von 3 mm vom Düsenauftreffpunkt folgender Zusammenhang zwischen  $\tau_w$  und der Grenzstromdichte  $j_D$  (Abb. 4.11):

$$\tau = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{Nm}^4 \text{A}^{-3} \cdot j_D^3 \quad (4.3)$$

Demnach ist die eingangs erwähnte Korrelation zwischen Schubspannung und Grenzstrom mit einem Proportionalitätsfaktor  $K = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{Nm}^4 \text{A}^{-3}$  erfüllt. Aus den gemessenen Stromdichten können somit direkt die Wandschubspannungen in dem jeweiligen System berechnet werden.

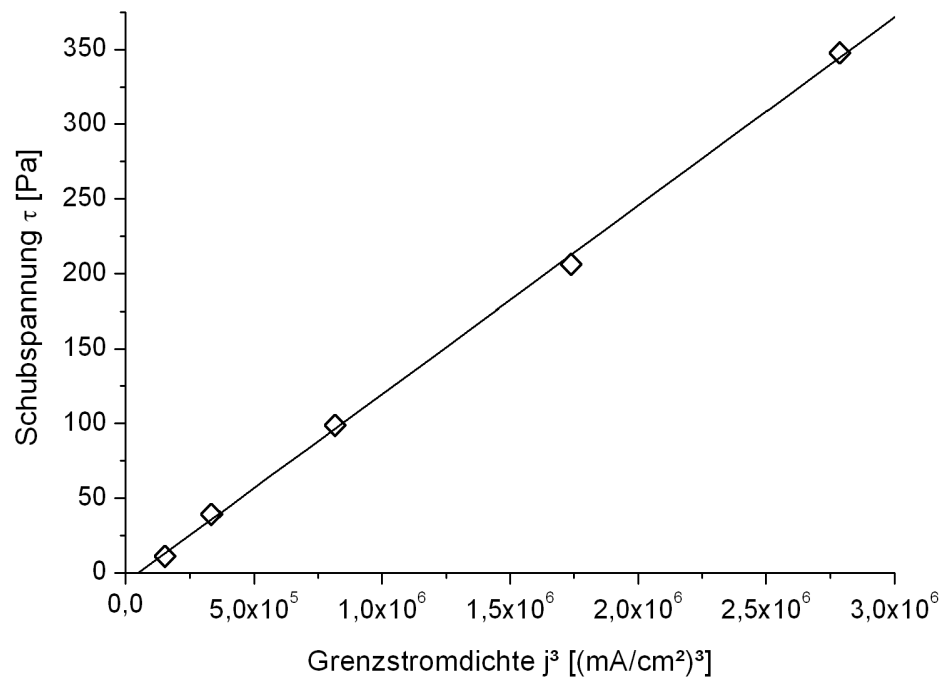


Abb. 4.11: Korrelation zwischen Schubspannung  $\tau_w$  und Stromdichte  $j_D$  bei einem Abstand von  $x = 3$  mm vom Strahlmittelpunkt (Medium Hexacyanoferrat(II/III), Mikroelektrode  $d = 60$   $\mu\text{m}$ )



#### 4.2.5.1 Einfluss hyperverzweigter Polymere

Der Einfluss hyperverzweigter Polymere auf die Schubspannung und damit auf die Wechselwirkung zwischen Fluid und Wand wurde durch die Zugabe des Additivs Polyglycerin mit verschiedenen Molmassen untersucht. Zunächst wurde Polyglycerin mit einer mittleren Molmasse von 2000 g/mol (PG2) gemessen. Das Additiv wurde in Konzentrationen von 0,1, 0,5 und 1 mM eingesetzt. Abb. 4.12 zeigt den Einfluss des Additivs und deren Konzentration auf die Grenzstromdichte. Durch die Zugabe von PG2 wird nur ein sehr geringer Effekt auf die Stromdichte, unabhängig von der Konzentration des Additivs erzielt. Eine Erhöhung der Konzentration auf 0,5 und 1 mM kann die Effizienz des Additivs nur gering erhöhen.

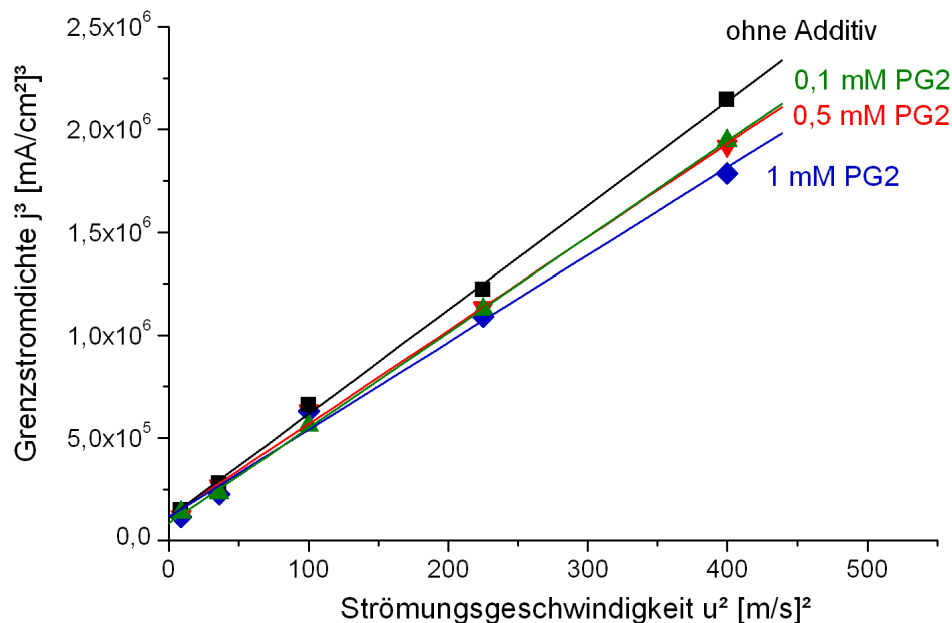


Abb. 4.12: Einfluss von PG2 auf die Grenzstromdichte in Abhängigkeit der Düsenaustrittsgeschwindigkeit und Additivkonzentration (Medium Hexacyanoferrat(II/III), Mikroelektrode  $d = 60 \mu\text{m}$ )

Entsprechend der Kalibrierkurve in Abb. 4.11 kann nun aus den gemessenen Stromdichten die Wandschubspannung berechnet werden, um den erhaltenen Effekt zu klassifizieren. Abb. 4.13 zeigt die berechneten Schubspannungen aufgetragen gegenüber dem Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit. Nach der Gleichung von Giralt und Trass besteht hier nach  $\tau_w = K \cdot u^2$  eine lineare Abhängigkeit, die in der Abbildung deutlich zu sehen ist. Die Wandschubspannung

gen können durch Zugabe von PG2 nur von 348 Pa auf 300 Pa gesenkt werden, was einer Reduktion der Wandreibung von 14 % entspricht.

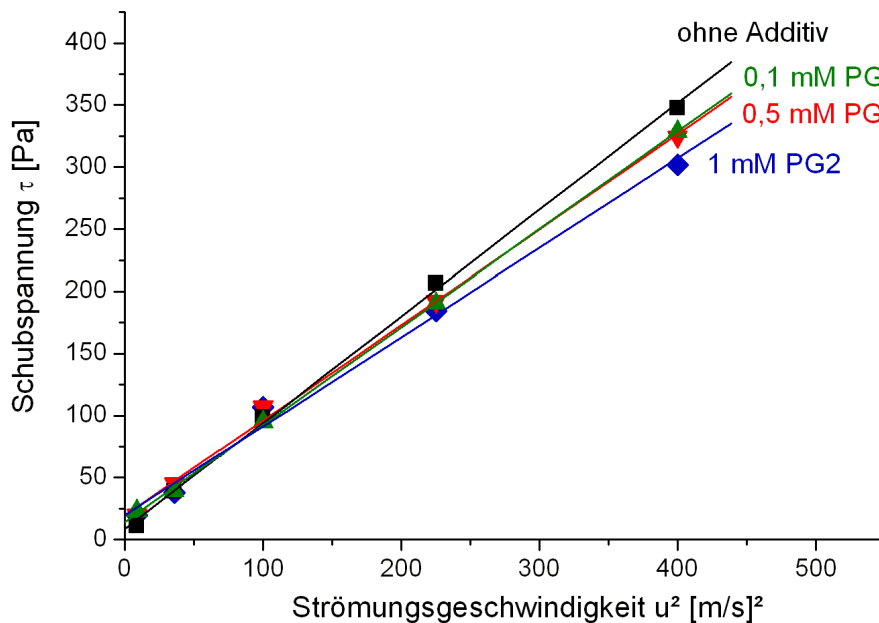


Abb. 4.13: Einfluss von PG2 auf die Schubspannung in Abhängigkeit der Düsenaustrittsgeschwindigkeit und Additivkonzentration (Medium Hexacyanoferrat(II/III), Mikroelektrode  $d = 60 \mu\text{m}$ )

Als nächstes wurde der wandreibungsvermindernde Effekt von hyperverzweigtem Polyglycerin mit einer Molmasse von 5000 g/mol (PG5) untersucht. In Abb. 4.14 ist der Einfluss der Zugabe verschiedener Konzentrationen von PG5 auf die Wandschubspannung in Abhängigkeit von der Düsenaustrittsgeschwindigkeit dargestellt. Wie schon bei der Zugabe von PG2 zeigt sich, dass mit Zugabe von 0,1 mM des Additivs kaum ein Effekt erzielt wird, da die Wandschubspannung nur geringfügig reduziert wird. Bei Erhöhung der Konzentration auf 0,5 mM wird hier die Wandschubspannung jedoch deutlich gesenkt und erreicht Werte, die um mehr als die Hälfte geringer sind im Vergleich zu dem System ohne Additivzugabe. So kann hier die Wandschubspannung von 348 Pa auf 157 Pa reduziert werden. Eine weitere Erhöhung der Konzentration auf 1 mM zeigt keine weiteren Effekte. Es wird somit zwischen einer Konzentration von 0,1 und 0,5 mM offenbar eine Sättigung bezüglich des wandreibungsvermindernden Effekts erreicht. Im Vergleich zu der Zugabe von PG2 wird mit dem Polyglycerin mit der höheren Molmasse von 5000 g/mol ein deutlich größerer Effekt erzielt.

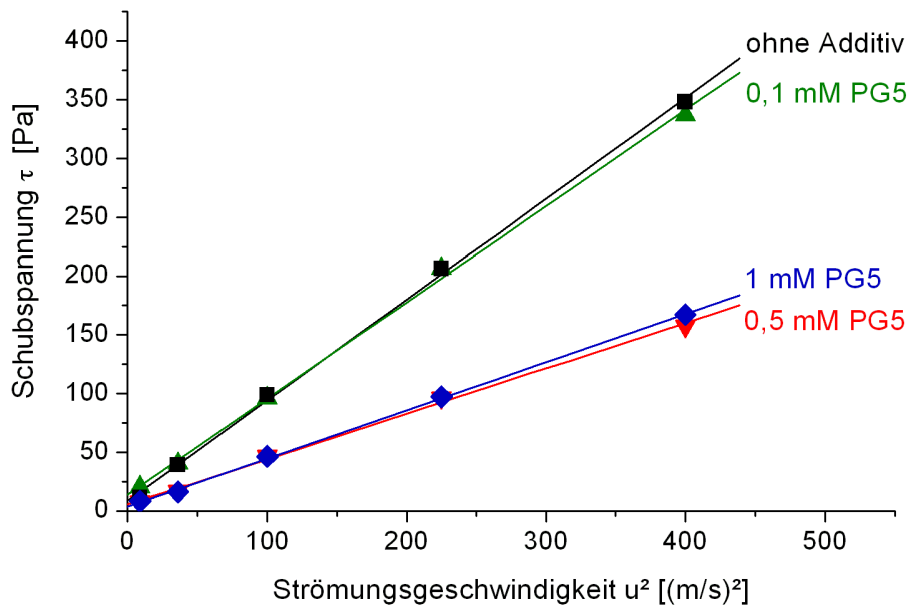


Abb. 4.14: Einfluss von PG5 auf die Schubspannung in Abhängigkeit der Düsenaustrittsgeschwindigkeit und Additivkonzentration (Medium Hexacyanoferrat(II/III), Mikroelektrode  $d = 60 \mu\text{m}$ )

Der Einfluss des Additivs Polyglycerin mit einer Molmasse von 6000 g/mol (PG6) wurde ebenfalls in Konzentrationen von 0,1, 0,5 und 1 mM getestet. Aufgrund der guten Ergebnisse mit PG5 wird auch hier eine erhebliche Verringerung der Stromdichte und der Wandschubspannung erwartet. Der Einfluss der Konzentration von PG6 auf die Stromdichte in Abhängigkeit von der Düsenaustrittsgeschwindigkeit ist in Abb. 4.15 dargestellt. Schon eine Zugabe von 0,1 mM PG6 verringert sich die Wandschubspannung um ca. 18 %. In Anwesenheit von 0,5 mM PG6 wird die Schubspannung deutlich von 348 Pa auf 43 Pa reduziert, was einer Effizienz von 88 % entspricht. Wie schon bei PG5 beobachtet, wird durch eine Erhöhung der Konzentration auf 1 mM fast keine weitere Reduzierung der Wandschubspannung erreicht. Somit scheint auch hier die Sättigung zwischen 0,5 und 1 mM PG6 zu liegen.

Beim Vergleich der Wirkung verschiedener Polyglycerine auf die Wandschubspannung wird deutlich, dass der reduzierende Effekt mit zunehmender Molmasse größer wird (Abb. 4.16). So kann bei Erhöhung der Molmasse von 2000 auf 5000 g/mol die Schubspannung und damit die Wandreibung um mehr als das Doppelte verringert werden und auch eine Erhöhung der Molmasse von 5000 auf 6000 g/mol kann die Schubspannung noch einmal deutlich verringern.

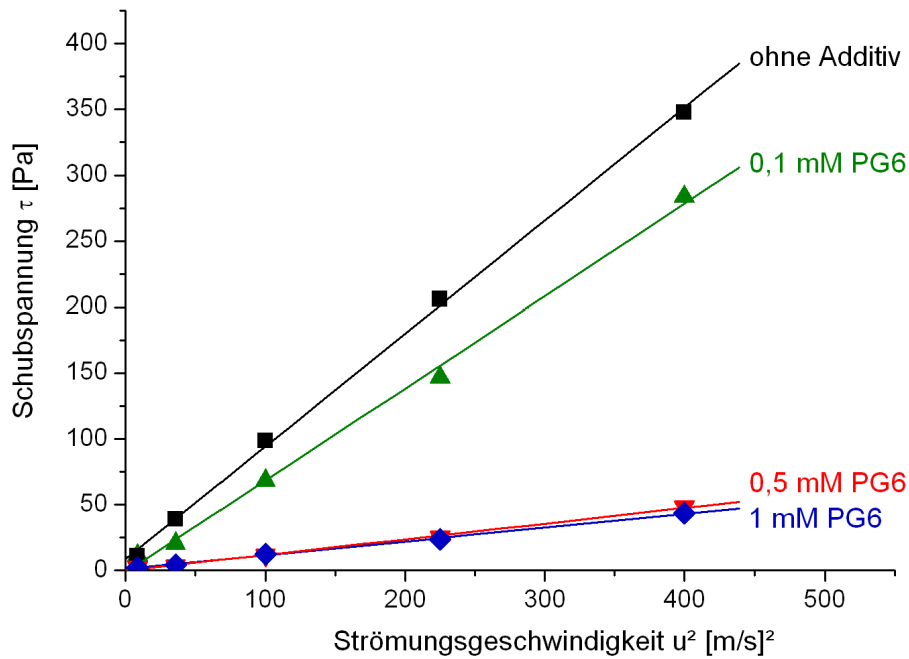


Abb. 4.15: Einfluss von PG6 auf die Schubspannung in Abhängigkeit der Düsenaustrittsgeschwindigkeit und Additivkonzentration (Medium Hexacyanoferrat(II/III), Mikroelektrode  $d = 60 \mu\text{m}$ )

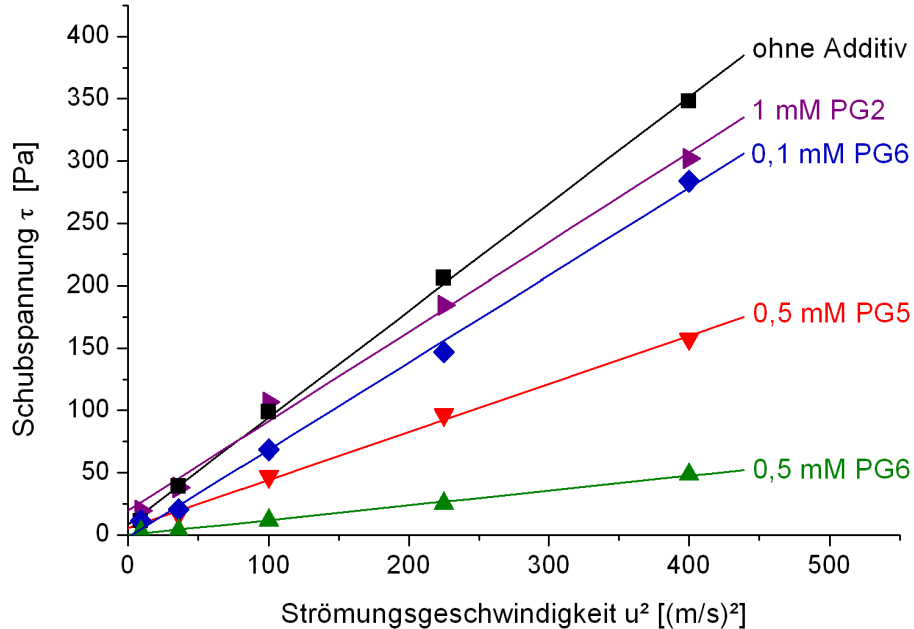


Abb. 4.16: Einfluss von hyperverzweigten Polyglycerin verschiedenener Molmassen auf die Schubspannung in Abhängigkeit der Düsenaustrittsgeschwindigkeit und Additivkonzentration (Medium Hexacyanoferrat(II/III), Mikroelektrode  $d = 60 \mu\text{m}$ )

#### 4.2.5.2 Einfluss quartärer Ammoniumverbindungen

Neben den hyperverzweigten Polyglycerinen wurden verschiedene Alkyl-trimethylammoniumverbindungen untersucht. In früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe wurde bereits der Einfluss der Additive  $C_{12}$ -Quat und  $C_{14}$ -Quat auf die Wand Schubspannung bestimmt [4, 34]. Hier wurde eine Reduktion der Schubspannung um bis zu 80 % gemessen. In dieser Arbeit sollte nun der Einfluss des Gegenions 3,4-Dimethylbenzoat im Vergleich zum Gegenion  $Br^-$  auf die wandreibungsvermindernden Eigenschaften der quartären Ammoniumverbindungen  $C_{14}$ -Quat und  $C_{16}$ -Quat untersucht werden. Bei Zugabe von großen organischen Anionen wie 3,4-Dimethyl-Benzoat bilden diese Additive stäbchenförmige Mizellen, während in Anwesenheit anorganischer Anionen wie  $Br^-$  oder  $Cl^-$  sphärische Mizellen vorliegen [13].

Für die Bestimmung des Einflusses der Additive auf die Schubspannung wurden zum Elektrolyten die Additive  $C_{14}$ -Quat/ $C_{16}$ -Quat + 3,4-Dimethylbenzoat in Konzentrationen von 1 mM bzw. 2,5 mM zugesetzt. Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen sind in Abb. 4.17 dargestellt.

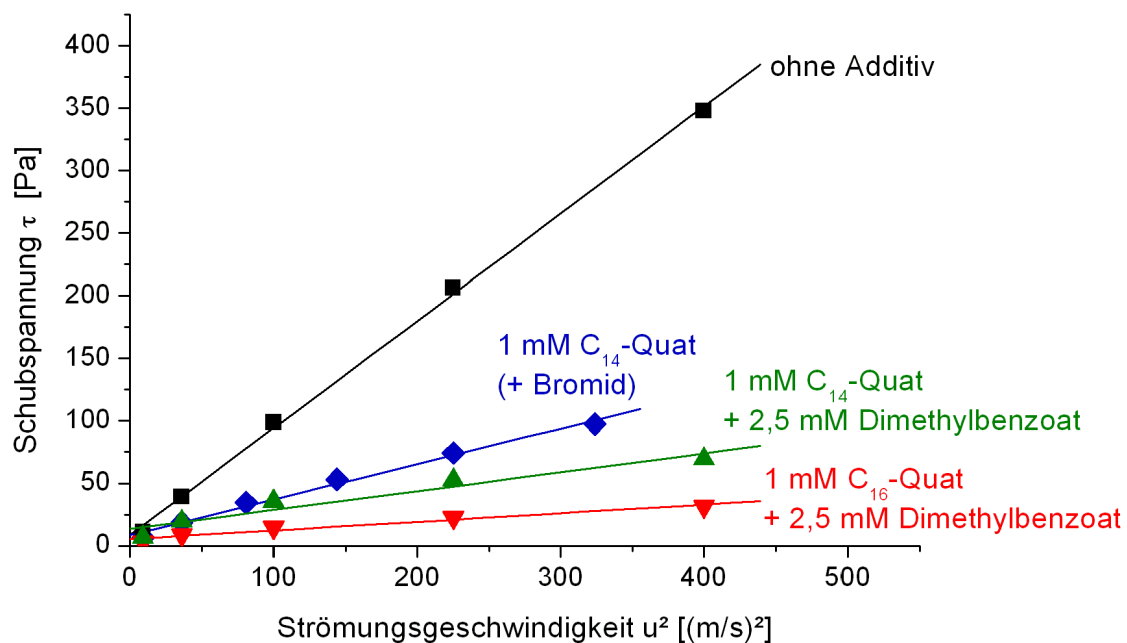


Abb. 4.17: Einfluss quartärer Ammoniumverbindungen auf die Schubspannung in Abhängigkeit des Gegenions und der Düsenaustrittsgeschwindigkeit (Medium Hexacyanoferrat(II/III), Mikroelektrode  $d = 60 \mu\text{m}$ )

Hier sieht man deutlich den wandreibungsvermindernden Effekt der zugesetzten Additive. Beim Vergleich von C<sub>14</sub>-Quat mit Bromid als Gegenion zu C<sub>14</sub>-Quat mit 3,4-Dimethylbenzoat als Gegenion zeigt sich, dass die Zugabe des organischen Anions die Wandschubspannung noch weiter reduzieren kann. Dieser Effekt lässt sich durch eine Stabilisierung der Mizellen Aggregate durch substituierte Benzoat-Anionen erklären. Ein Model für die strukturelle Stabilisierung von stäbchenförmigen Mizellen durch große organische Gegenionen wird in Abb. 4.18 gezeigt. Die Zugabe organischen Anionen fördert zudem die Bildung von stäbchen- und fadenförmigen Mizellen.

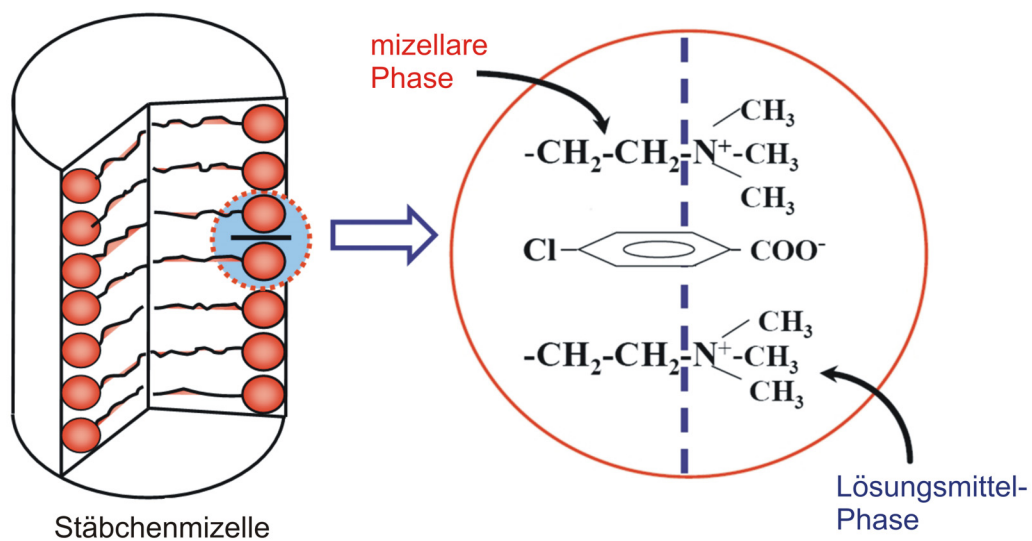


Abb. 4.18: Stabilisierung von Stäbchenmizellen durch substituierte Benzoat-Anionen [111]

Weiterhin scheint auch die Alkylkettenlänge der quartären Ammoniumverbindungen eine Rolle zu spielen. So wurde durch die Zugabe des Additivsystem C<sub>16</sub>-Quat + 3,4-Dimethylbenzoat der größte Effekt mit einer Reduzierung der Wandschubspannung von 91 % erreicht.

#### 4.2.5.3 Drag Reducing Efficiency supramolekularer Polymere

Um den wandreibungsvermindernden und damit strömungsverbessernden Effekt besser zu umschreiben, kann aus den elektrochemisch gewonnenen Daten eine strömungsverbessernde Effizienz, die so genannte *Flow Improvement Efficiency* ( $K_{FI}$ ) berechnet werden:

$$K_{FI} = 1 - \frac{\tau_{\text{mitAdditiv}}}{\tau_{\text{ohneAdditiv}}} \quad (4.4)$$

Die Effizienz des jeweiligen Additivs kann demnach Werte zwischen 0 und 100 % annehmen. Ohne Additiv ist die erhaltene Strömungsverbesserung 0 %, während ein Additiv mit wandreibungsvermindernden Eigenschaften eine Effizienz von bis zu 100 % aufweisen kann. Für das Additiv Polyglycerin ergibt sich folgendes Bild (Abb. 4.19). Hier wird der unterschiedlich hohe wandreibungsvermindernde Effekt von PG2 zu PG5 und PG6 deutlich. Mit der Zugabe des hyperververzweigten Polymers Polyglycerin PG5 kann eine maximale Reduzierung der Wandschubspannung um 55 % erreicht werden. Durch Erhöhung der Molmasse von 5000 auf 6000 g/mol kann zudem die strömungsverbessernde Effizienz noch erheblich gesteigert werden. So wird in Anwesenheit von PG6 eine Reduzierung der Wandreibung um 88 % erreicht. Weiterhin wird in dieser Darstellung der schon beschriebene Sättigungseffekt zwischen einer Konzentration von 0,5 und 1 mM Polyglycerin deutlich, da sowohl bei PG5 als auch bei PG6 der strömungsverbessernde Effekt bei einer Erhöhung der Konzentration auf 1 mM nicht verbessert werden kann.

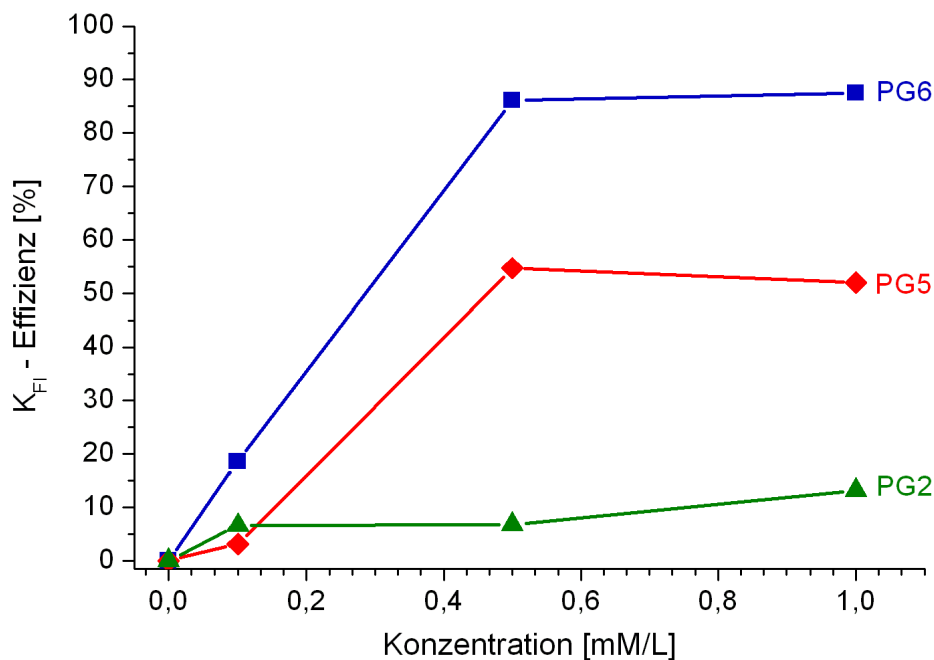


Abb. 4.19: Vergleich der strömungsverbessernde Effizienz  $K_{FI}$  verschiedener Polyglycerine in Abhängigkeit von der Konzentration

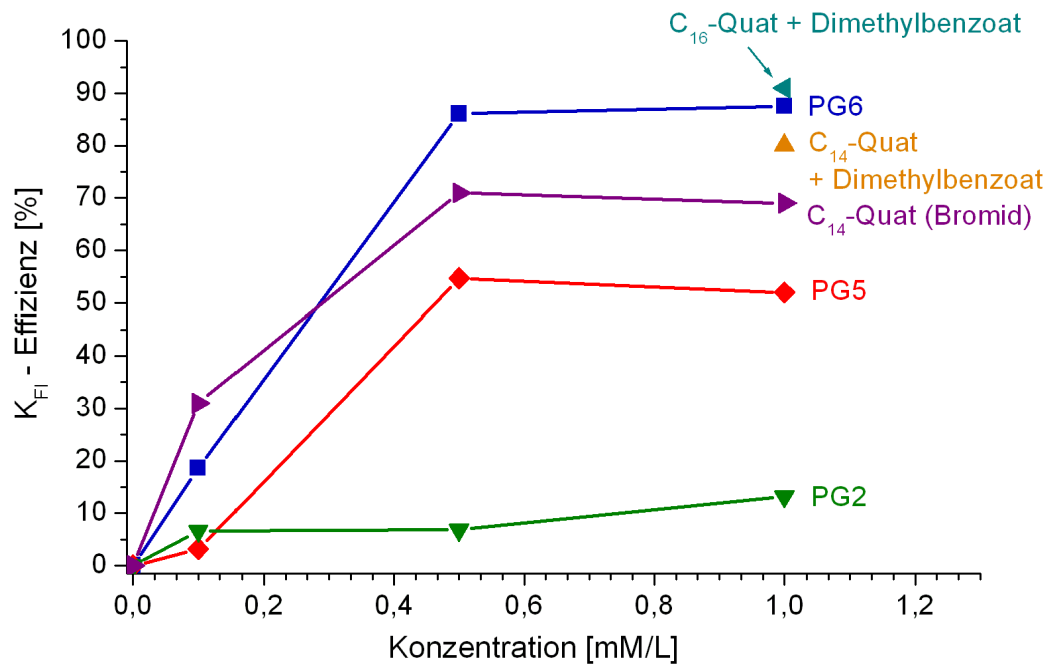


Abb. 4.20: Vergleich der strömungsverbessernde Effizienz  $K_{FI}$  verschiedener supramolekularer Additive in Abhängigkeit von der Konzentration

Abb. 4.20 stellt die strömungsverbessernde Effizienz der untersuchten quartären Ammoniumverbindungen im Vergleich zu den hyperverzweigten Polyglycerinen dar. Hier wird deutlich, dass mit Zugabe von PG6 ein ähnlich hoher Effekt wie mit den Additivsystemen  $C_{16}$ -Quat bzw.  $C_{14}$ -Quat + 3,4-Dimethylbenzoat erzielt werden kann. Für das System  $C_{14}$ -Quat Bromid ergibt sich eine Reduzierung der Wandschubspannung von 71 %. Ähnlich wie bei den hyperverzweigten Polymeren PG5 und PG6 wird bei einer Konzentration von 0,5 mM ein Sättigungswert erreicht. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Konzentrationen oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration von 0,35 mM [107] liegen. Das System  $C_{16}$ -Quat + Dimethylbenzoat zeigte bei den elektrochemischen Messungen den größten Effekt mit einer Strömungsverbesserung von 91 %.

Die hier ermittelten Ergebnisse orientieren sich an den klassischen Methoden zur Bestimmung von kritischen Wandschubspannungen. Da die gemessenen maximalen Wandschubspannungen mit ca. 350 Pa um einige Zehnerpotenzen zu niedrig sind, um die notwendige Zerstörungsenergie für Deckschichten (bis zu 1,4 GPa [9, 41]) zu erreichen, wird im nächsten Kapitel das Grenzstromrauschen nach dem in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Freak-Wave-Modell analysiert.



#### 4.2.6 Auswertung des Grenzstromrauschens

Ein Vergleich der im getauchten Jet gemessenen Wandschubspannungen mit den Bruchspannungsenergien von Schutzschichten zeigt, dass die Wandschubspannungen um mehrere Größenordnungen zu niedrig sind. Trotzdem kann in den Strömungssystemen SILK ausgelöst werden. Bei den direkten Messungen fehlen somit wichtige Informationen über die Voraussage sowie die Vermeidung von Korrosionsschäden in Strömungssystemen. Diese Diskrepanz wird dadurch erklärt, dass die gemessenen Wandschubspannungen nur die hydrodynamischen Kräfte parallel zur Wand wiedergeben. Die Strömungsintensitäten, die in der Lage sind Deckschichten zu zerstören, wirken jedoch nicht nur parallel, sondern auch senkrecht zur Wand (Abb. 4.21). Daher wurde die hydrodynamische Energiedichte  $E_D$  definiert, die die hydrodynamischen Kräfte der Strömungsintensitäten senkrecht zur Wand wiedergibt. Zur Auslösung von SILK muss diese gleich groß oder größer als die Bruchspannungsenergie  $\sigma_B$  der Deckschicht sein:

$$E_D \geq \sigma_B \quad (4.5)$$

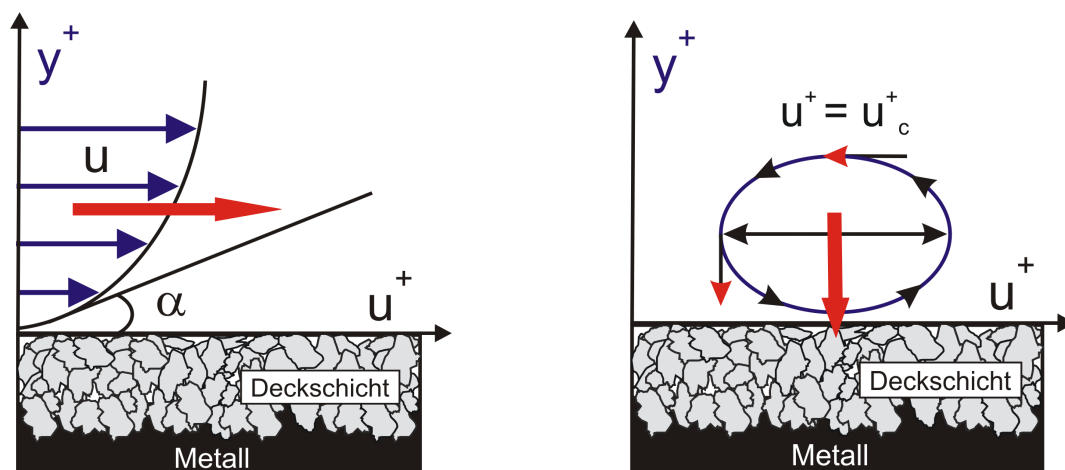


Abb. 4.21: Wechselwirkungen der hydrodynamischen Kräfte an der Phasengrenze Fluid/Wand

Im Gegensatz zu der messtechnisch leicht erfassbaren Wandschubspannung kann die hydrodynamische Energiedichte nur indirekt über die Analyse des Messdatenrauschens mikroelektrochemischer Messungen bestimmt werden. Die

Methodik zur Quantifizierung der hydrodynamischen Energiedichte senkrecht zur Wand wurde in Kapitel 2.3.3 beschrieben.

Bei den mikroelektrochemischen Messungen im getauchten Jet wurde neben den Diffusionsgrenzströmen, die zur Berechnung der Wandschubspannung herangezogen werden, auch das Stromrauschen registriert. Dieses gibt die im Strömungssystem vorhandenen Strömungsschwankungen direkt an der Phasengrenze Fluid/Wand wieder. In dem Stromrauschen sind starke Fluktuationen erkennbar, die vermutlich auf zeitlich nicht konstanten hydrodynamischen Vorgängen in der viskosen Unterschicht basieren [34]. Die entstehende Turbulenz beinhaltet Strukturen endlicher Größe, d.h. turbulente Strömungen in der Grenzschicht enthalten ein ganzes Spektrum an wirbelartigen Strukturen (Makro- bis Mikroturbulenzen). Die Wirbel in der Phasengrenzschicht treten zufällig auf, sind zeitabhängig und können sich aus unterschiedlich großen Wirbeln zusammensetzen oder auch gegenseitig auslöschen. Die Impulskräfte dieser Turbulenzen beeinflussen die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Volumenelementen der Strömung untereinander und mit der Wand. Diese Wechselwirkungen an der Phasengrenze Fluid/Wand spiegeln sich in dem gemessenen Diffusionsgrenzstromrauschen wider. Die Analyse der zeitlichen Veränderung der Frequenz und der Amplitude dieser Wechselwirkungen ist sehr wichtig, um eine Aussage über die wandnahen Strömungsintensitäten und ihre Bedeutung zu erhalten. Die Grundlagen der Zeit-Frequenz-Analyse des gemessenen Stromrauschsignals werden in der Arbeit von Bakalli näher erläutert [112].

Das aus den mikroelektrochemischen Messungen erhaltene Grenzstromrauschen wurde im Folgenden nach dem in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Freak-Wave-Modell analysiert. Die aus der Wavelet-Transformation gewonnenen zeitabhängigen Frequenzspektren sowie das Diffusionsgrenzstromrauschen verschiedener Strömungssysteme sind in Abb. 4.22 und Abb. 4.23 dargestellt. Abb. 4.22 zeigt die Ergebnisse für verschiedene Düsenaustrittsgeschwindigkeiten ohne Zugabe von Additiven. Die Intensität des Stromrauschens steigt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit und die maximalen Amplituden werden zu immer höheren Frequenzwerten (1500-2000 Hz) verschoben. Durch Zugabe der Additive PG5 und PG6 können das Grenzstromrauschen reduziert und die Amplitudenmaxima erheblich gesenkt werden (Abb. 4.23). Dabei ist der Effekt des Polyglycerins mit einer Molmasse von 6000 g/mol wesentlich größer. Im

Vergleich zu dem Additivsystem PG5 können die Amplituden des Frequenzspektrums hier um mehr als das Doppelte gesenkt werden.

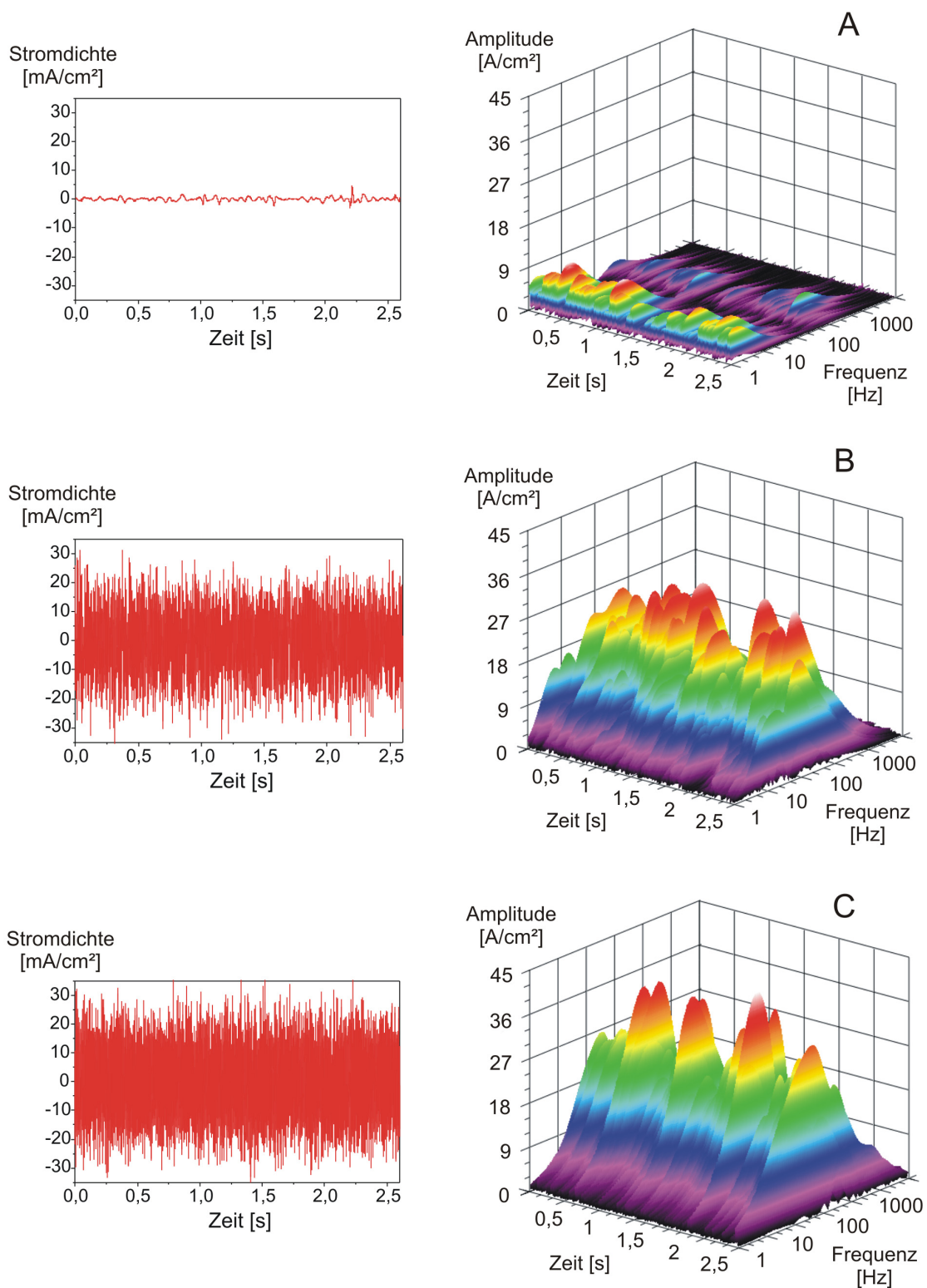


Abb. 4.22: Wavelet-Transformation des Messdatenrauschens (links) im getauchten Jet: **A**  $u = 3$  m/s, **B**  $u = 6$  m/s, **C**  $u = 10$  m/s

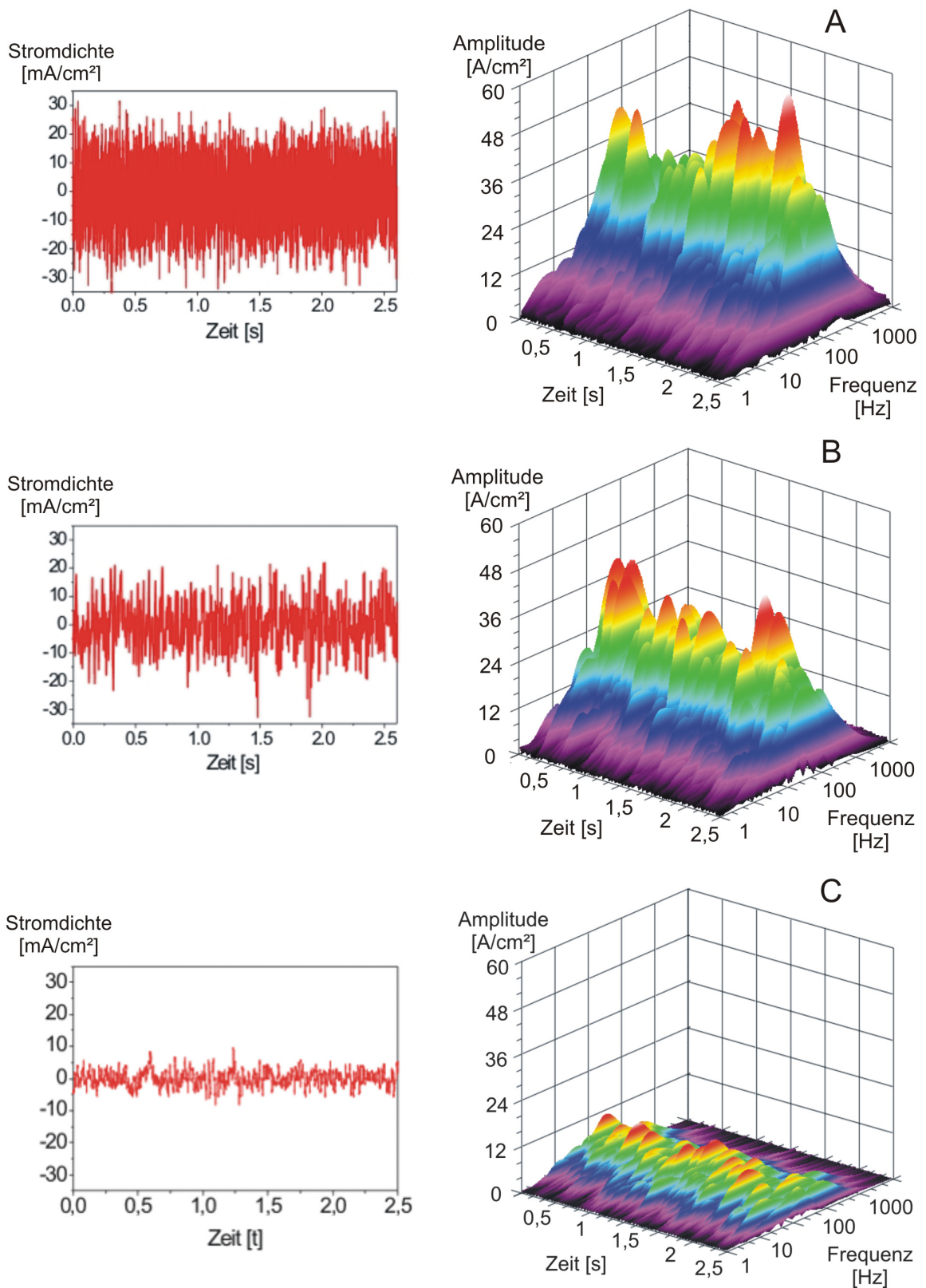


Abb. 4.23: Wavelet-Transformation des Messdatenrauschens (links) im getauchten Jet; Einfluss des Additivs Polyglycerin bei einer Düsenaustrittsgeschwindigkeit von  $u = 10$  m/s:  
**A** ohne Additiv, **B** 1 mM PG5, **C** 1 mM PG6

Auf Basis dieser ermittelten Frequenzspektren wurden anschließend nach dem in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Verfahren die übertragenen hydrodynamischen Energiedichten ermittelt.

Es ergibt sich ein zeit- und messsystemabhängiges Gesetz, welches quantitativ die maximal mögliche übertragene Energiedichte beschreibt:

$$E_D^F = K_{\text{red./ox.}} \cdot \left( \sum_{\omega} A(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t_F) \right)^3 \quad (4.6)$$

Hierbei entspricht  $K_{\text{Red/Ox}}$  den in Kapitel 4.2.5 bestimmten Proportionalitätsfaktor  $K$  des Redoxsystems Hexacyanoferrat(II/III). Mit Hilfe dieser Gleichung können nun die Bruchspannung von Deckschichten mit den Schubspannungen korreliert werden. Übersteigt die Energiedichte der Freak-Wave die Bruchspannung so wird SILK initiiert, ist sie geringer, z.B. durch die Zugabe wandreibungsvermindernder Additive oder Inhibitoren, so bleibt die Deckschicht stabil.

Um den Additiveinfluss auf die Freak-Wave zu untersuchen wurden die linearen Wavelet-Transformationen des Stromrauschens entwickelt und mittels numerischer Simulationen die Energiedichten bestimmt. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abb. 4.24 und Abb. 4.25 dargestellt. Die Quantifizierung der maximalen Energiedichte zeigt, dass die Energiedichteamplituden innerhalb einer sehr kurzen Zeit groß genug sein können, um durch die damit übertragenen hydrodynamischen Kräfte Deckschichten zu zerstören. So ergibt sich im additivfreien System eine Energiedichte von ca. 680 MPa, die ausreichend ist, um Eisen-carbonatschichten auf Stahl in  $\text{CO}_2$ -Systemen zu zerstören. So werden in der Literatur für reale  $\text{CO}_2$ -Deckschichten Bruchspannungen von  $\sigma_B = 100$  MPa gemessen [9, 41]. Abb. 4.24 zeigt den Einfluss der Polyglycerine PG5 und PG6 auf die hydrodynamische Energiedichte. Die Zugabe von 0,5 mM PG5 reduziert das Maximum nur geringfügig um 15 %. Dies steht im Gegensatz zu der Auswertung der Diffusionsgrenzstromdichten, wo eine strömungsverbessernde Effizienz von 55 % gemessen wurde (Kapitel 4.2.5.1). Eine Erhöhung der Konzentration von PG5 auf 1 mM führt zu einer leichten Steigerung des Effektes mit einer Verringerung der Energiedichte um 30 %. Jedoch kann auch hier der gemessene wandreibungsvermindernde Effekt von 55 % nicht erreicht werden. Weiterhin

wird deutlich, dass die übertragenen Energiedichten in Anwesenheit des Additivs PG5 mit 580 MPa (0,5 mM) und 430 MPa (1 mM) nicht unter den experimentell ermittelten Bruchspannungen von Eisencarbonatdeckschichten liegen und somit auch hier mit Erosionskorrosion bei der  $\text{CO}_2$ -Korrosion von Stahl zu rechnen ist. Im Gegensatz zu PG5 hat die Zugabe des Additivs PG6 einen erheblichen Einfluss auf die berechneten Energiedichten. So konnte das Maximum der Energiedichte bei 0,5 mM PG6 um 87 % und bei 1 mM PG6 um 84 % reduziert werden. Diese Werte der übertragenen Energiedichten liegen mit 110 MPa bzw. 85 MPa im Bereich der Bruchspannungen von Deckschichten. Der ermittelte Effekt von PG6 auf die Energiedichte deckt sich mit der Auswertung der Diffusionsgrenzstromdichten, wo eine strömungsverbessernde Effizienz von 88 % erreicht wurde (Kapitel 4.2.5.1).

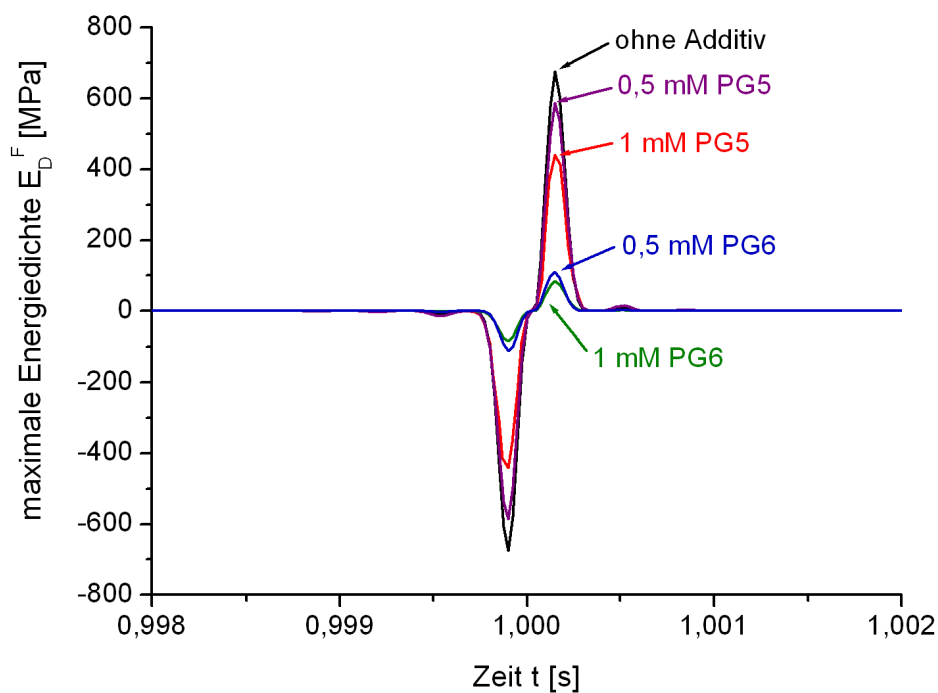


Abb. 4.24: Einfluss des Additivs Polyglycerin auf die maximale Energiedichte der Freak-Wave-Maxima bei einer Düsenaustrittsgeschwindigkeit von  $u = 10 \text{ m/s}$

Abb. 4.25 zeigt den Einfluss der Additivsysteme  $\text{C}_{14}$ -Quat und  $\text{C}_{16}$ -Quat + 3,4-Dimethylbenzoat auf die maximale Energiedichte.

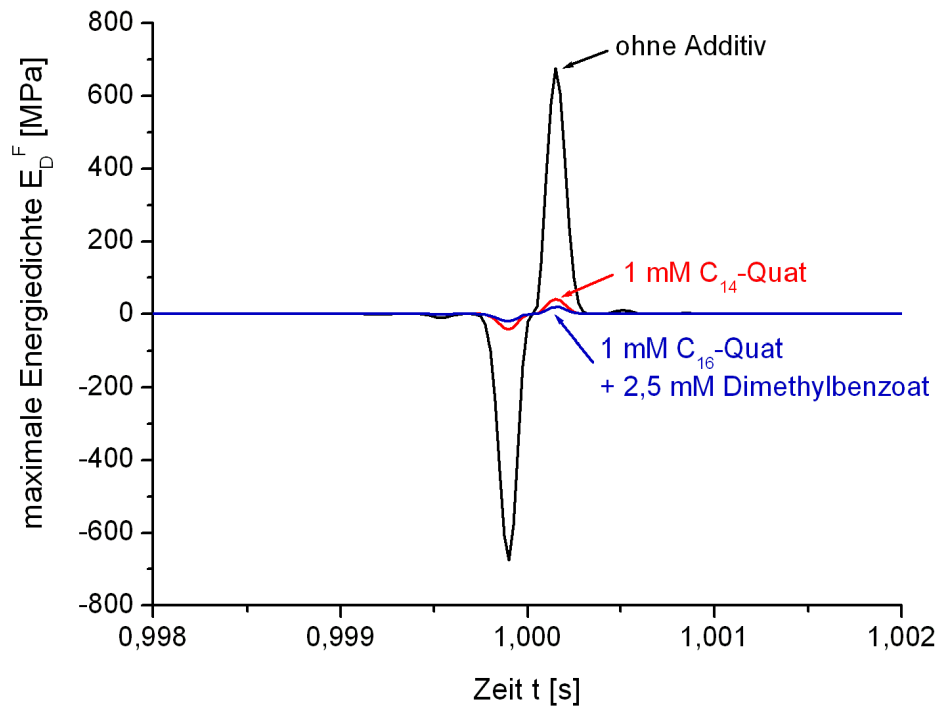


Abb. 4.25: Einfluss der auf die maximale Energiedichte der Freak-Wave-Maxima bei einer Düsenaustrittsgeschwindigkeit von  $u = 10 \text{ m/s}$

1 mM  $C_{14}$ -Quat reduziert das Energiemaximum um 94 % und in Anwesenheit des Additivsystems  $C_{16}$ -Quat + Dimethylbenzoat wird mit einer Reduktion von 97 % erwartungsgemäß der größte Effekt beobachtet. Hier werden die übertragenen Energiemaxima auf 20 MPa gesenkt, die damit unter den Bruchspannungsenergien liegen. Jedoch kann auch hier durch eine wiederholte Impulsübertragung von wandnahen Turbulenzelementen auf die Wand eine Ermüdung und schließlich Zerstörung der Deckschicht eintreten und letztendlich zur Initiierung der Erosionskorrosion führen.

#### 4.2.7 Zusammenfassung und Diskussion

Die mikroelektrochemischen Messungen im getauchten Jet haben gezeigt, dass durch die Zugabe des Additivs Polyglycerin die Strömungseigenschaften des Systems verbessert und Mikroturbulenzen gedämpft werden können. Dies wurde in der Auswertung der Grenzstromdichten durch eine hohe Reduzierung der Wandschubspannung und damit durch die hohe strömungsverbessernde Effizienz von bis zu 88 % deutlich. Der wandreibungsvermindernde Effekt des

hyperverzweigten Polymers ist abhängig von der Konzentration und von der Molmasse. Je höher die Molmasse des Polymers und je höher die Konzentration, desto mehr wird die Wandschubspannung reduziert. Dabei wurde bei der Zugabe von PG5 und PG6 bei einer Konzentration von 0,5 mM ein Sättigungseffekt festgestellt, da hier durch Erhöhung der Konzentration kein weiterer Effekt gemessen wurde. Die Ergebnisse der mikroelektrochemischen Messungen spiegeln sich auch in den berechneten maximalen Energiedichten der Additivsysteme wider. Auch hier wurde der größte Effekt bei der Zugabe von PG6 beobachtet. Im Vergleich zum Additiv PG5 mit einer Reduktion der maximalen Energiedichte von nur 30 %, konnte durch die Zugabe von PG6 der Effekt erheblich gesteigert werden und das Freak-Wave-Maximum um 84 % reduziert werden. Somit scheint neben der Konzentration der Additive im System auch die Molmasse und damit die Polymergröße eine große Rolle zu spielen. Der hohe reduzierende Effekt der hyperverzweigten Polyglycerine lässt vermuten, dass die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Freak-Wave-Ereignissen und sphärischen Polymeren die Energie dieser Singularitäten in der Phasengrenzschicht offenbar erheblich reduzieren können. Die Effektivität dieser Wechselwirkungen ist dabei abhängig von der Größe der Polymere und von deren Konzentration im Strömungssystem. Es wird weiterhin angenommen, dass die Dämpfung der Turbulenzen in der viskosen Unterschicht durch eine Deformation der Polymere mit der Folge der Energiedissipation zustande kommt.

Neben den hyperverzweigten Polyglycerinen wurden zwei verschiedene Trimethylammoniumverbindungen untersucht. Die Additive C<sub>14</sub>-Quat und C<sub>16</sub>-Quat reduzieren die Wandschubspannung und damit die Wandreibung um 71 % bzw. 91 %. Somit kann der aus der Literatur bekannte strömungsverbessernde Effekt von quartären Ammoniumverbindungen bestätigt werden. Weiterhin konnte durch die Zugabe des organischen Gegenions 3,4-Dimethylbenzoat die Effektivität von C<sub>14</sub>-Quat um ca. 10 % erhöht werden. Im Vergleich zu dem Einfluss auf die Wandschubspannung war der Effekt auf die berechneten maximalen Energiedichten bei Zugabe der Quats sogar noch größer. So konnte in Anwesenheit von C<sub>14</sub>-Quat das Freak-Wave-Maximum um 94 % und in Anwesenheit des Additivsystems C<sub>16</sub>-Quat + 3,4-Dimethylbenzoat um 97 % reduziert werden.

Der strömungsverbessernde Effekt der quartären Ammoniumverbindungen wird somit von der Länge der Alkylkette und der Art des Gegenions beeinflusst. Es



wird angenommen, dass die Reduzierung der Wandreibung ähnlich wie bei den hyperverzweigten Polymeren auf einer Wechselwirkung der Mizellen mit Turbulenzelementen in der viskosen Unterschicht beruht. Diese ist abhängig sowohl von den Eigenschaften des Additivs wie Größe, Geometrie oder rheologischem Verhalten als auch von der Scherung und Ausrichtung der Aggregate an der Phasengrenze Fluid/Wand im Strömungsscherfeld. Es wird allgemein angenommen, dass für den wandreibungsvermindernden Effekt die Existenz fadenförmiger Mizellen notwendig ist, die einerseits in der Lösung schon vorhanden sein können oder sich unter Strömungsbedingungen als scherinduzierte Strukturen ausbilden [13, 59, 60]. In den elektrochemischen Messungen konnte jedoch auch ein großer Effekt von C<sub>14</sub>-Quat mit Bromid als Gegenion festgestellt werden, welches kugelförmige Mizellen bildet.

Der positive Einfluss des Gegenions 3,4-Dimethylbenzoat lässt sich vermutlich auf die Ausbildung stabiler stäbchen- oder fadenförmiger Mizellen zurückführen, die einen größeren wandreibungsvermindernden Effekt besitzen als kugelförmige Mizellen. Da die strömungsverbessernden Eigenschaften von oberflächenaktiven Verbindungen in der Literatur oft mit dem rheologischen Verhalten der Additive in Verbindung gebracht werden [13, 15, 55, 56], wurden im nächsten Schritt die rheologischen Eigenschaften des hyperverzweigten Polyglycerins und der quartären Ammoniumverbindungen untersucht. Es soll überprüft werden, ob sich der wandreibungsvermindernde Effekt von PG in den rheologischen Messungen widerspiegelt.

### 4.3 Rheologisches Verhalten supramolekularer Polymere

Es wird allgemein angenommen, dass die rheologischen Eigenschaften von oberflächenaktiven Substanzen wie Viskoelastizität, scherinduzierte Strukturen und hohe Verhältnisse von Dehnviskosität zu Scherviskosität mit wandreibungsvermindernden Eigenschaften korrelieren. Gewöhnlich verhalten sich wässrige Lösungen dieser Substanzen wie newtonsche Flüssigkeiten mit Viskositäten, die nur gering über denen von Wasser liegen. Im Bereich höherer Frequenzen oder ab einer bestimmten Scherrate sind oberflächenaktive Systeme z. B. mit positiven Kopfgruppen wie Trimethylammoniumionen jedoch dafür bekannt, viskoelastisches Verhalten aufzuweisen [54]. Es wird angenommen, dass die Viskoelastizität und hohe Dehnviskositäten eine Voraussetzung für die wandreibungsvermindernden Eigenschaften von Additiven sind [12, 13, 62, 66]. Im Gegensatz dazu haben Zakin et al. jedoch festgestellt, dass für oberflächenaktive Systeme viskoelastische Eigenschaften nicht entscheidend sind, um die Wandschubspannung zu vermindern [55].

Weiterhin besitzen Alkyl-trimethylammoniumverbindungen laut Literaturangaben fließdynamische Effekte nur in Anwesenheit von großen Anionen wie Dimethylbenzoat oder Dichlorobenzoat und nicht in Anwesenheit von kleinen anorganischen Anionen wie Bromid oder Chlorid. Diese Schlussfolgerungen wurden aufgrund rheologischer Untersuchungen gezogen und stehen offenbar im Gegensatz zu den Ergebnissen der mikroelektrochemischen Messungen, die gezeigt haben, dass kationische Tenside wie das C<sub>14</sub>-Quat die Wandreibung auch in Anwesenheit von Bromid als Anion reduzieren können. Diese Unterschiede könnten dadurch zustande kommen, dass bei elektrochemischen Messungen Informationen direkt an der Phasengrenze Fluid/Wand gewonnen werden, während bei rheologische Messungen die Daten aus einem Bereich stammen, der einige Mikrometer von der Phasengrenze entfernt ist. Daher sollte in eigenen rheologischen Messungen die Literaturangaben verifiziert werden. Dazu wurden die rheologischen Eigenschaften der verwendeten quartären Ammoniumverbindungen untersucht und die Ergebnisse mit Daten aus der Literatur verglichen und diskutiert.

Weiterhin sollte durch rheologische Messungen untersucht werden, ob hyperverzweigte Polymere ähnlich wie die oberflächenaktiven Substanzen visko-

elastische Eigenschaften aufweisen, die den elektrochemisch gemessenen Effekt bestätigen können. Dazu wurden sowohl Rotations- als auch Oszillationsmessungen mit dem hyperverzweigten Polymer Polyglycerin durchgeführt und die Ergebnisse mit dem rheologischen Verhalten des Additivsystems C<sub>16</sub>-Quat + 3,4-Dimethylbenzoat als in der Literatur bekanntes viskoelastisches und wandreibungsverminderndes System verglichen.

#### 4.3.1 Experimentelles

Die rheologischen Untersuchungen wurden mit dem Modular Compact Rheometer, MCR 300 der Firma Anton Paar GmbH durchgeführt (Abb. 4.26, links). Das Rheometer ermöglicht eine Vielzahl von statischen und dynamischen Versuchen im CSS- Modus (Control Shear Stress) und im CSR- Modus (Control Shear Rate), mit denen sowohl einfache Fließkurven ermittelt als auch dynamische Analysen von komplexen Flüssigkeiten, Schmelzen und Polymeren durchgeführt werden können. Über die verwendete Software US 200 (V-2.50 Universal Software) können verschiedene Versuchsarten beliebig miteinander kombiniert werden, um Prozessbedingungen bzw. Endanwendungen zu simulieren [113].

##### Messsystem

Die Messungen wurden in einem Doppelspalt-Zylindermesssystem DG26.7 durchgeführt, welches nach DIN 54453 standardisiert ist [114]. Die Messsystem-Anordnung ist in Abb. 4.26 (rechts) dargestellt. Sie ist eine Kombination eines *Searle*-Typs und eines *Couette*-Typs. Das Messsystem besteht aus einem stationären Messkörper, der einen beweglichen zylindrischen Messkörper enthält. Diese Anordnung bietet eine große Scherfläche an der inneren und äußeren Oberfläche des Zylinders. Aufgrund dieser relativ großen Scherfläche ist das Doppelspaltsystem besonders gut für die Untersuchung von Flüssigkeiten mit niedrigen Viskositäten geeignet. Es werden ausreichend hohe Drehmomente erreicht und somit Messungenauigkeiten vermieden [115]. Messungenauigkeiten des Drehmomentes werden zudem durch die Verwendung eines Luftlagers minimiert. Ein weiterer Vorteil des Doppelspaltsmesssystems ist die Temperatursteuerung über den inneren feststehenden Zylinder. Die Temperatur wird hier durch ein Peltier-Element mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,05^\circ\text{C}$  gesteuert.

Durch die Anordnung des Messbechers und Messzylinders ergibt sich eine innere und äußere Scheroberfläche mit einem Ringspalt (Abb. 4.26, rechts). Der innere Messspalt hat eine Breite von 0,42 mm, für den Äußeren ergibt sich eine Spaltbreite von 0,49 mm. Die effektive Messlänge der Spalte beträgt  $L = 40$  mm [114]. Daraus resultiert eine erforderliche Probenmenge von 3,8 ml. Im Vergleich zu konzentrischen Zylinder-Messsystemen gemäß ISO 3219 ist dieses Messsystem aufgrund der erheblichen Scheroberfläche wesentlich empfindlicher für kleinere Drehmomente [105].

Für die Radienverhältnisse des Messsystems ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\delta = \frac{R_4}{R_3} = \frac{R_2}{R_1} = 1,0356 \quad (4.7)$$

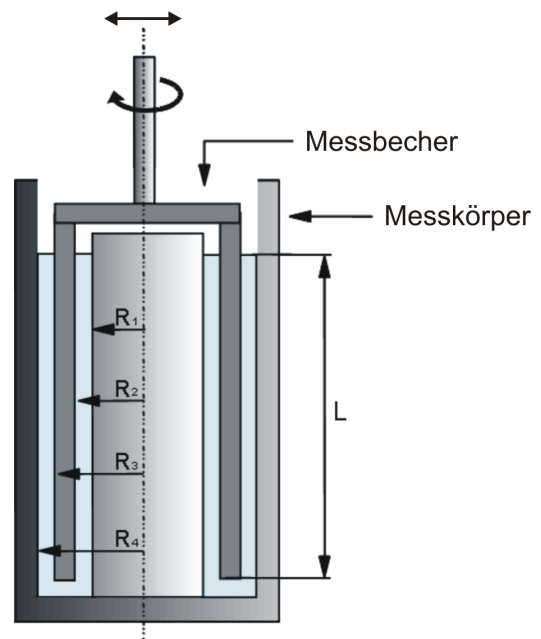


Abb. 4.26: Rheometer MCR 300 (links) und das verwendete Doppelspalt Messsystem (DG MS) [114]

### Chemikalien

Für die rheologischen Messungen wurden die in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Additive in verschiedenen Konzentrationen verwendet.

Da die mikroelektrochemischen Messungen im Hexacyanoferrat(II/III)-System durchgeführt worden sind, wurde das Redoxsystem auch hier für einen Teil der Versuche verwendet, um den Einfluss der Hexacyanoferrat-Anionen zu bestimmen.

### Versuchsparameter

Das viskoelastische Verhalten von Polyglycerin, C<sub>14</sub>-Quat und C<sub>16</sub>-Quat wurde bei einer konstanten Temperatur von 23 bzw. 25 +/- 0,05 °C in wässrigen Lösungen oder im Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystem (s. Kapitel 4.2.3) untersucht.

Die Scherviskosität der Lösungen wurde in Rotationstests über eine Scherrate von 1 bis 1000 s<sup>-1</sup> gemessen. Die Messung der einzelnen Punkte erfolgte in logarithmischen Abständen alle 10 s. So wurde gewährleistet, dass sich bei den jeweiligen Scherraten ein Gleichgewicht einstellt.

Das viskoelastische Verhalten wurde in Relaxationstests mit verschiedenen konstant aufgebrachten Scherraten zwischen 20 und 5000 s<sup>-1</sup> bestimmt. Die weiteren Messungen zur Untersuchung der Viskoelastizität wie Amplituden-Sweep, Frequenz-Sweep sowie Sprungversuch erfolgten unter oszillierender Beanspruchung. Die Messlösung wird dabei einer sinusförmigen Deformation mit kleinen Amplituden ausgesetzt. Die Deformation wird durch eine Sinusfunktion beschrieben, die durch die zwei bestimmenden Parameter Amplitude und Kreisfrequenz charakterisiert ist. Der Widerstand der zu untersuchenden Flüssigkeit zeigt sich in einer Schubspannung. Die Stärke des elastischen Anteils wird durch den Speichermodul G' und die des viskosen Anteils durch den Verlustmodul G'' beschrieben. In den Oszillationstests wurde der Speicher- und Verlustmodul im Amplituden-Sweep mit einer Deformation von 0,1 bis 1000 % und einer konstanten Kreisfrequenz gemessen. Die Frequenz-Sweeps hingegen wurden mit einer Deformation im linear-viskoelastischen Bereich (LVE- Bereich) mit Frequenzen im Bereich von 0,1 bis 100 1/s durchgeführt.

Mit Hilfe des Sprungversuches kann die Strukturzerstörung und -wiederherstellung eines Fluids untersucht werden. Sprungversuche bestehen aus drei Intervallen, wobei das erste und letzte Intervall in Oszillation mit einer konstanten Deformation und einer konstanten Amplitude durchgeführt werden. Im zweiten Messabschnitt wird unter rotierender Beanspruchung eine hohe Scherrate vorgegeben, die in den vorliegenden Messungen 1000 s<sup>-1</sup> betrug. Durch diese

Messparameter kann die Reaktion der Messlösung auf eine sehr hohe Scherbeanspruchung untersucht werden.

### 4.3.2 Scherviskosität

Viskositätskurven wurden gemessen, um die kritische Scherrate der verschiedenen Messlösungen zu bestimmen. Die kritische Scherrate gibt an, wo der Bereich der reversiblen elastischen Deformation endet und der Bereich der irreversiblen Deformation und damit viskosen Strömung beginnt. Oberhalb der kritischen Scherrate zeigt die Messlösung newtonsches Verhalten und ist unabhängig von der Amplitude oder Dauer der Scherbelastung. Viskoelastische Flüssigkeiten verhalten sich meist dilatant, d. h. scherverdünnend und besitzen daher gar keine oder eine sehr hohe kritische Scherrate.

#### 4.3.2.1 Hyperverzweigte Polyglycerine

Die Ergebnisse der Scherviskositätsmessungen mit Polyglycerin sind in Abb. 4.27 und Abb. 4.28 dargestellt. Es zeigt sich kein signifikanter Unterschied in der Scherviskosität beim Vergleich der Polyglycerine mit unterschiedlichen Molmassen (Abb. 4.27).

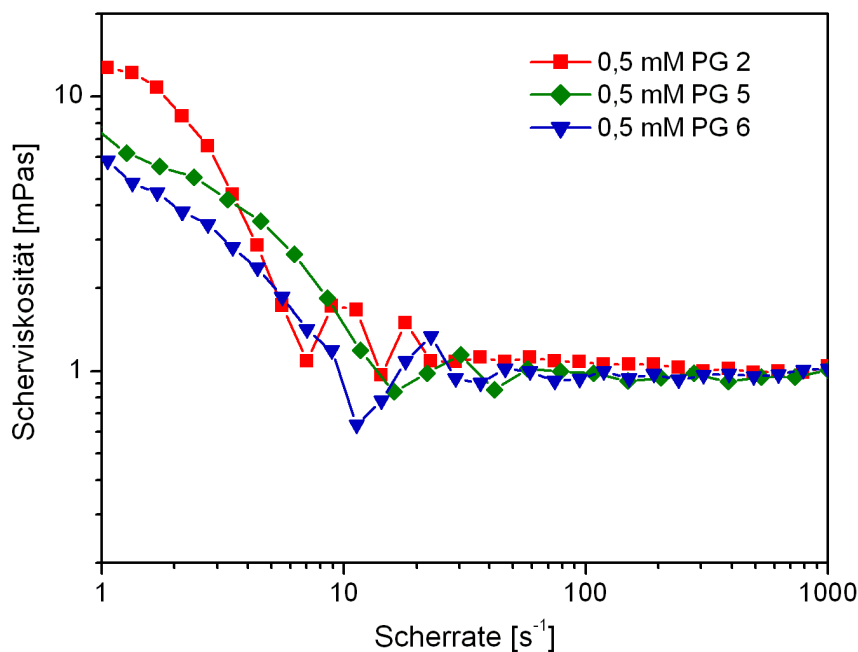


Abb. 4.27: Einfluss der Molmasse auf die Scherviskosität von Polyglycerin

Alle drei Additivsysteme weisen dilatantes, d.h. scherverdünnendes Verhalten bei niedrigen Scherraten auf und ab einer Scherrate von ca.  $30 \text{ s}^{-1}$  newtonsches Verhalten mit einer Viskosität von 1 mPas. Hier wird die Scherviskosität unabhängig von der Amplitude und der Höhe der Scherrate. Weiterhin zeigt sich eine Instabilität der Werte im Übergangsbereich zwischen dilatantem und newtonischem Verhalten.

In Abb. 4.28 ist der Einfluss der Konzentration und des Mediums auf die Scherviskosität von PG5 und PG6 dargestellt.

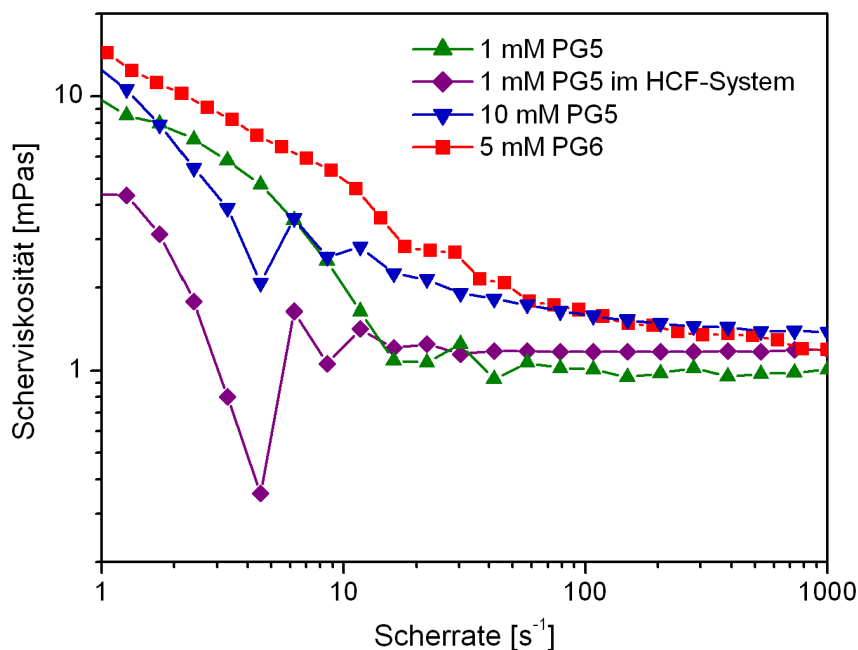


Abb. 4.28: Einfluss von Konzentration und Medium auf die Scherviskosität verschiedener Polyglycerine

In Anwesenheit des Hexacyanoferrat(II/III)-Systems werden die Viskositätswerte von PG5 im Bereich niedriger Scherraten instabiler und die Scherviskosität wird geringfügig von 1 mPas auf 1,2 mPas erhöht. Die kritische Scherrate wird jedoch durch Zugabe des Hexacyanoferrats nicht verändert, so dass eine Beeinflussung von Hexacyanoferrat auf die Wirksamkeit der hypervverzweigten Polyglycerine als Schubspannungsverminderer weitgehend ausgeschlossen werden kann. Weiterhin wird in Abb. 4.28 der Einfluss der Konzentration der Additive auf die Scherviskosität deutlich. So wird bei Erhöhung der Konzentration von PG5 von 1 mM auf 10 mM der Bereich der Scherverdünnung deutlich erweitert und damit die

kritische Scherrate zu höheren Werten verschoben. Dieser Effekt kann auch bei Messungen mit 5 mM PG6 beobachtet werden. Die Erhöhung der kritischen Scherrate mit zunehmender Konzentration der Polyglycerine lässt vermuten, dass das hyperverzweigte Polyglycerin bei höheren Konzentrationen viskoelastische Eigenschaften besitzt.

#### 4.3.2.2 Quartäre Ammoniumverbindungen

Die Scherviskositäten der in den elektrochemischen Messungen verwendeten Additivsysteme der quartären Ammoniumverbindungen sind in Abb. 4.29 dargestellt. Es zeigt sich kein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen Messsystemen. Alle Additivsysteme haben eine kritische Scherrate von ca.  $30 \text{ s}^{-1}$  und besitzen oberhalb dieser Scherrate eine relativ konstante Scherviskosität von ca. 1 mPas. Wie schon bei Polyglycerin wurde auch hier der Einfluss des Hexacyanoferrat(II/III)-Systems auf die rheologischen Eigenschaften der Quats gemessen. Die Zugabe von Hexacyanoferrat zur Messlösung hat keinen signifikanten Effekt auf die Scherviskosität von  $\text{C}_{14}$ -Quat. Die instabilen Werte unterhalb einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  können der Limitation des Messgerätes zugeordnet werden. Weiterhin wird in Abb. 4.29 deutlich, dass auch die Anwesenheit des organischen Anions Dimethylbenzoat keinen Einfluss auf die Scherviskosität hat.

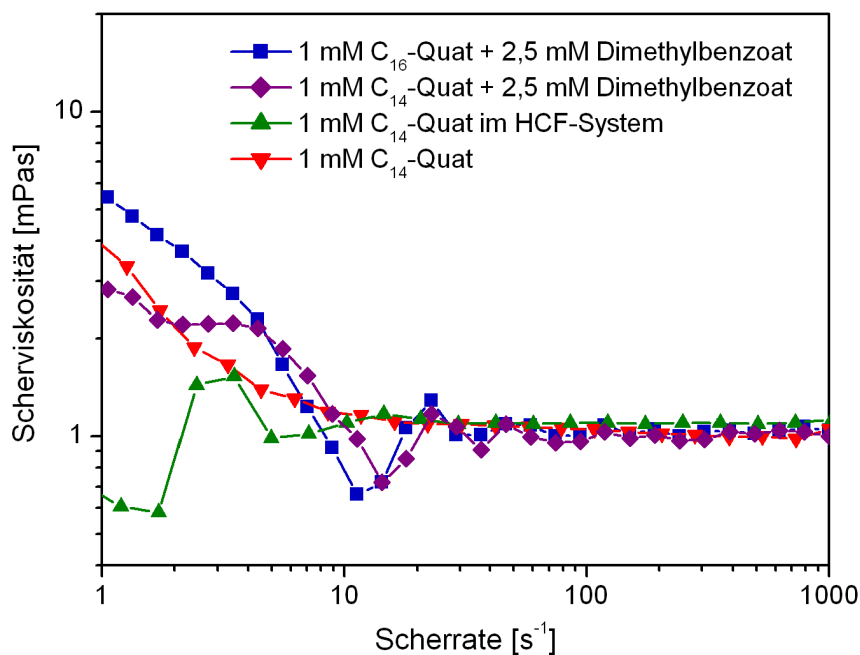


Abb. 4.29: Scherviskosität verschiedener Additivsysteme mit  $\text{C}_{14}$ - und  $\text{C}_{16}$ -Quat



Abb. 4.30 zeigt den Einfluss der Konzentration auf die Scherviskosität des Additivsystems C<sub>14</sub>-Quat + 3,4-Dimethylbenzoat. Mit Zunahme der Konzentration von C<sub>14</sub>-Quat und Dimethylbenzoat steigt die Viskosität und auch das scherverdünnende Verhalten nimmt zu. So kann ab einer Konzentration von 5 mM C<sub>14</sub>-Quat + 10 mM Dimethylbenzoat keine kritische Scherrate mehr bestimmt werden. Das dilatante Verhalten der Messlösungen kann durch eine Orientierung der gebildeten Mizellen des C<sub>14</sub>-Quats im Scherfeld erklärt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die in der Literatur berichtet wurden [12, 67].

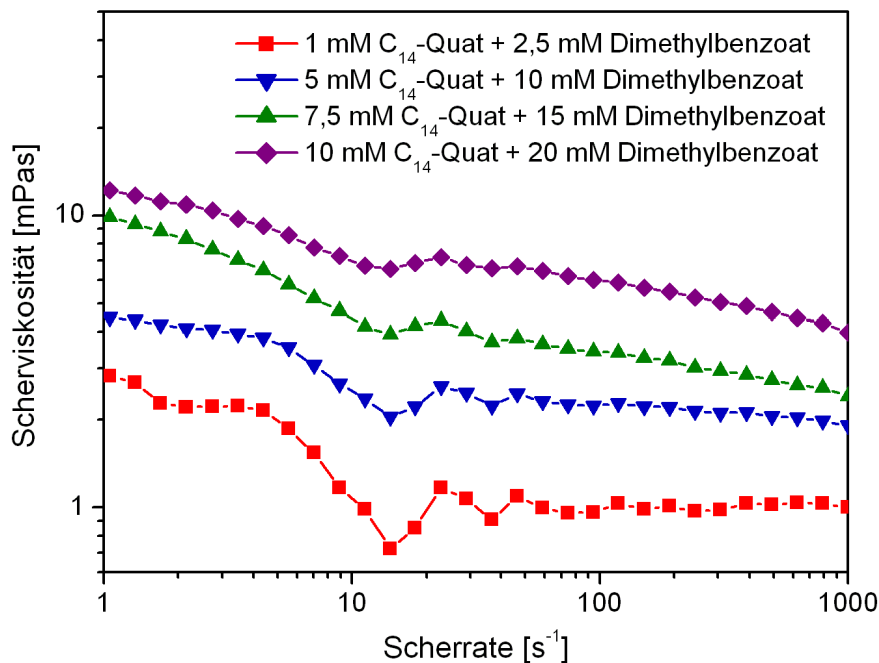


Abb. 4.30: Einfluss der Konzentration auf die Scherviskosität des Additivsystems C<sub>14</sub>-Quat + 3,4-Dimethylbenzoat

Die Ergebnisse der rheologischen Messungen des C<sub>16</sub>-Quat / Dimethylbenzoat-Systems werden in Abb. 4.31 den Ergebnissen von Zakin et al. gegenübergestellt. Die Viskositätskurve von 5 mM C<sub>16</sub>-Quat + 5 mM Dimethylbenzoat ( $\xi = 1$ ) zeigt moderates scherverdünnendes Verhalten ab einer Scherrate von 2 s<sup>-1</sup> mit einer Viskosität im Bereich von 2 mPas. Die Erhöhung der Konzentration des Gegenions auf 10 mM ( $\xi = 2$ ) führt zu einer Steigerung der Viskosität und zu einem deutlich scherverdünnenden Verhalten mit einer Erniedrigung der Viskosität von 10 auf 3 mPas. Auch hier wird angenommen, dass die Ausrichtung von mizellaren Aggregaten des C<sub>16</sub>-Quat / Dimethylbenzoat-Systems zu einem

scherverdünnenden Verhalten führt. Im Vergleich dazu sind die Ergebnisse der Gruppe von Zakin unterschiedlich. Für das  $C_{16}$ -Quat / Dimethylbenzoat-System ( $\xi = 1$ ) wurde ein erheblicher Anstieg der Viskositätskurve bei einer Scherrate von  $80 \text{ s}^{-1}$  gefunden, was der Ausbildung so genannter scherinduzierter Strukturen zugesprochen wird. Auch die Messlösung mit der höheren Benzoatkonzentration ergab ein anderes Ergebnis mit deutlich höheren Viskositäten zwischen 6 und 60 mPas und einem moderaten dilatanten Verhalten im mittleren Bereich der gemessenen Scherraten.

Aus diesen Messungen kann man weiterhin schließen, dass auch die Konzentration des Gegenions einen starken Einfluss auf das rheologische Verhalten der quartären Ammoniumverbindungen hat. So führt die Erhöhung der Konzentration des Dimethylbenzoats zu höheren Viskositäten und einem deutlicheren dilatanten Verhalten.

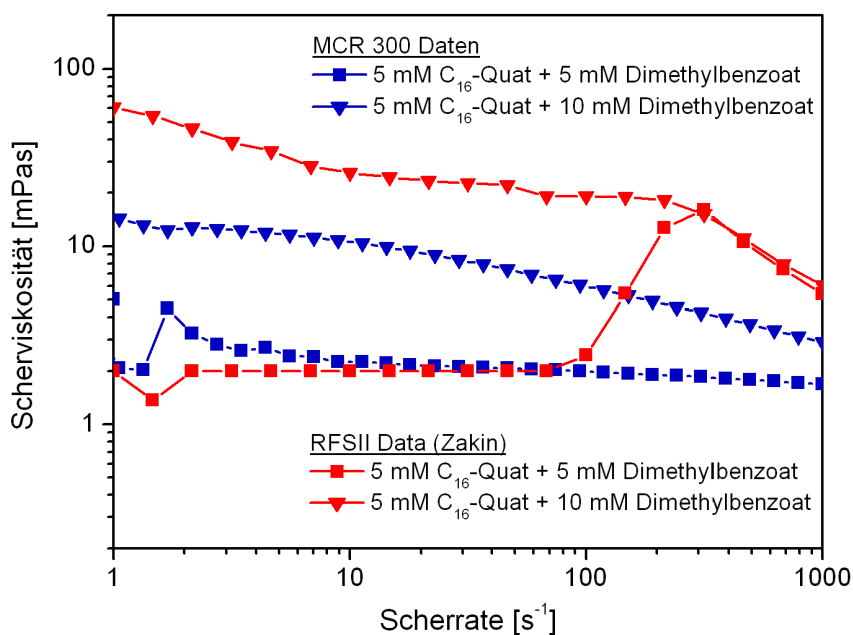


Abb. 4.31: Scherviskosität von  $C_{16}$ -Quat (5 mM) + 3,4-Dimethylbenzoat (5 oder 10 mM), Vergleich mit Ergebnissen von Zakin et al. [67]

### 4.3.3 Viskoelastizität

Die wandreibungsvermindernden Eigenschaften von oberflächenaktiven Verbindungen und hochmolekularen Polymeren werden häufig mit der Viskoelastizität der Additivsysteme in Verbindung gebracht [13, 15, 55, 56]. So wird angenommen, dass durch die elastischen Eigenschaften von Polymeren oder durch eine

reversible Deformation von mizellaren Aggregaten die wandnahen Turbulenzen gedämpft werden. Im Folgenden wurde daher durch verschiedene rheologische Tests untersucht, ob und unter welchen Bedingungen die in dieser Arbeit eingesetzten hyperverzweigten Polymere und quartären Ammoniumverbindungen viskoelastisches Verhalten aufweisen.

#### 4.3.3.1 Hyperverzweigte Polyglycerine

##### Amplitudensweep

Durch die Messung von Amplitudensweeps sollten der linear-viskoelastische Bereich und die kritische Deformation der Additivsysteme bestimmt werden. Im Bereich kleinerer Amplituden bzw. Deformationen bleiben die gemessenen Module von viskoelastischen Lösungen konstant. Dies wird als linear-viskoelastischer Bereich (LVE-Bereich) bezeichnet. Bei höheren Amplituden folgt der Übergang in den nichtlinear-viskoelastischen Bereich, der sich in der Veränderung der Module zeigt. Die kritische Deformation gibt an, bei welcher Deformation der Speichermodul abfällt, das heißt ab welcher Deformation die Polymerlösungen ihre viskoelastischen Eigenschaften verlieren. Bei der kritischen Deformation findet meist auch der Übergang in den nichtlinear-viskoelastischen Bereich statt. Die durchgeführten Messungen mit Polyglycerin wurden mit einer Kreisfrequenz von  $10 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt. Abb. 4.32 zeigt den Verlust- und Speichermodul der bei den elektrochemischen Messungen eingesetzten Polyglycerine in einer Konzentration von 1 mM. In der Abbildung wird deutlich, dass Polyglycerin bei dieser Konzentration unabhängig von der Molmasse keine viskoelastischen Eigenschaften besitzt. Bei allen Messlösungen ist der Speichermodul bis zu einer Deformation von ca. 0,5 % sehr instabil und erreicht bei einer Deformation von 5 % einen sehr niedrigen konstanten Wert von  $10^{-8} \text{ Pa}$ . Der Verlustmodul zeigt ebenfalls Schwankungen im Bereich niedriger Deformationen und nimmt oberhalb einer Deformation von 5 % bei allen Messlösungen einen konstanten Wert von ca.  $10^{-2} \text{ Pa}$  an. Das viskoelastische Verhalten von PG5 in Anwesenheit des Hexacyanoferrat(II/III)-Systems ist in Abb. 4.33 gezeigt. Das Hexacyanoferrat-System hat keinen Einfluss auf das rheologische Verhalten des Additivs, die Werte für Verlust- und Speichermodul sind bis auf einige Werte im Bereich niedriger Deformationen nahezu identisch.

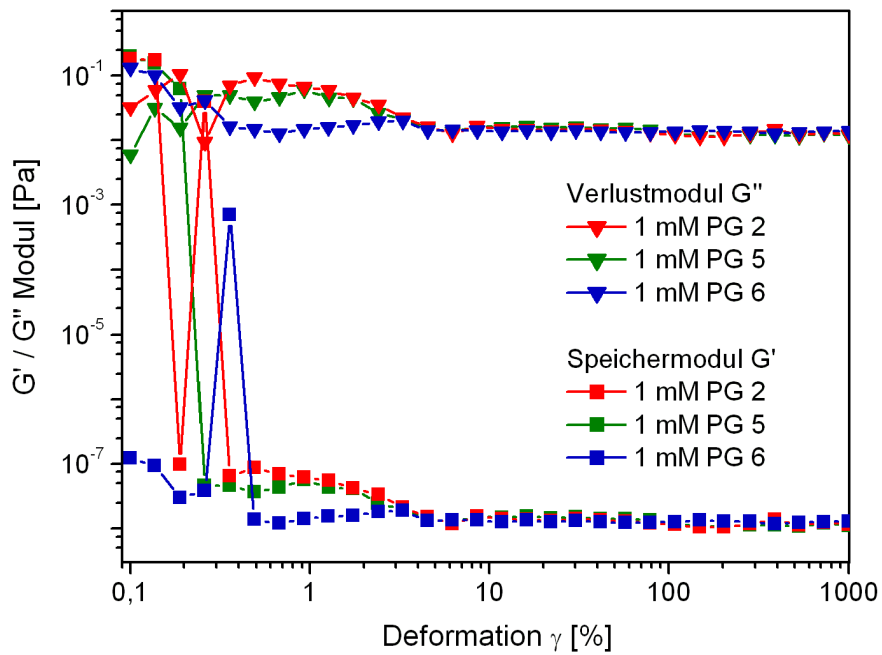


Abb. 4.32: Verlust- und Speichermodul der eingesetzten Polyglycerine in Abhängigkeit von der Deformation, Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$ , wässrige Lösungen

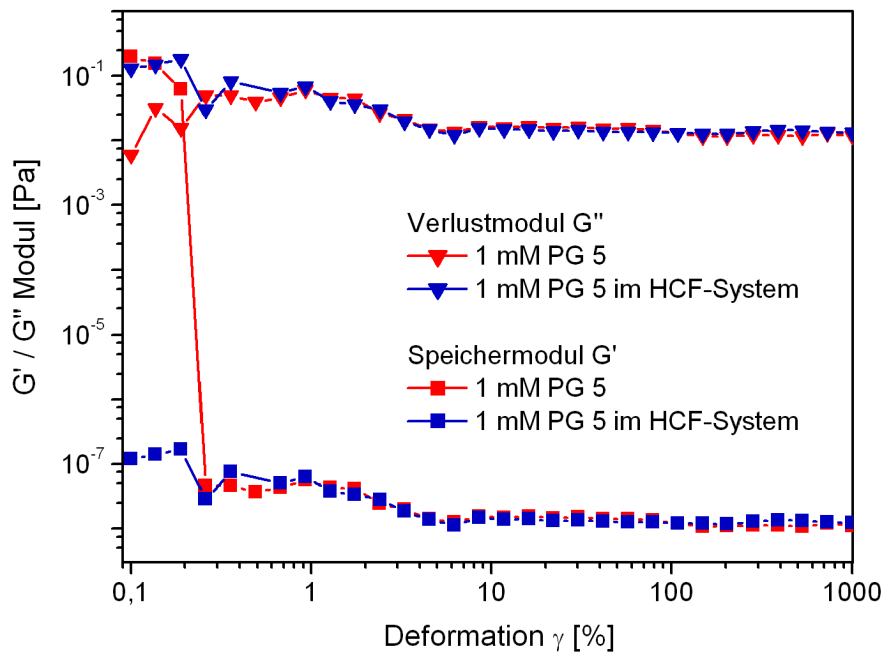


Abb. 4.33: Verlust- und Speichermodul von PG5 in Abhängigkeit von der Deformation in Ab- und Anwesenheit des Hexacyanoferrat(II/III)-Systems, Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$

Wie schon bei der Scherviskosität hat die Konzentration der eingesetzten Additive einen großen Einfluss auf das viskoelastische Verhalten der Messlösungen. So kann sowohl für PG5 als auch für PG6 bei Erhöhung der Konzentration auf 5 bzw. 10 mM ein erheblicher Effekt auf den Speicher- und Verlustmodul beobachtet werden (Abb. 4.34). Beide Polyglycerine zeigen in höheren Konzentrationen einen linear-viskoelastischen Bereich bis zu einer Deformation von 1 % mit deutlich höheren Werten für den Speicher- und Verlustmodul im Bereich von 0,2 Pa. Oberhalb dieser Deformation sinken die Module langsam wobei der Speichermodul dann bei einer kritischen Deformation von ca. 20 % auf ähnlich niedrige Werte wie bei den Messlösungen mit den niedrigen Additivkonzentrationen abfällt.

Aus den Messungen der Amplitudensweeps der hyperverzweigten Polyglycerine lässt sich somit schließen, dass die Additive in den Konzentrationen, wie sie für die elektrochemischen Messungen eingesetzt wurden, kein viskoelastisches Verhalten aufweisen und erst ab einer Konzentration von 10 mM im Falle des PG5 und 5 mM im Falle des PG6 viskoelastisches Verhalten zeigen.

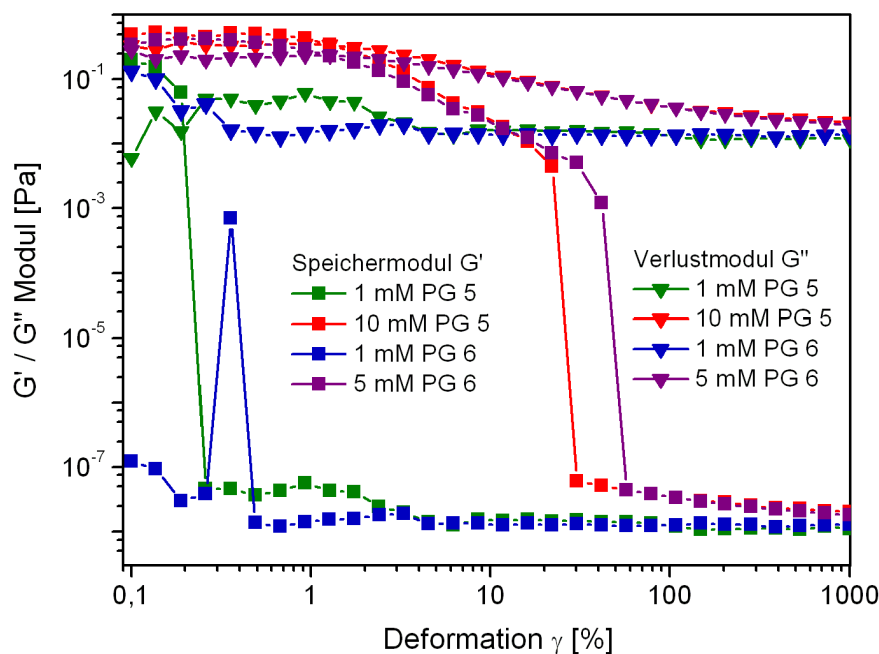


Abb. 4.34: Verlust- und Speichermodul von PG5 und PG6 in Abhängigkeit von der Deformation und der Konzentration, Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$

### Frequenzsweep

Durch die Messung von Frequenz-Sweeps können die dynamischen Eigenschaften der Lösungen untersucht werden. Für die Messungen wurde jeweils eine Deformation von 1 % gewählt. Abb. 4.35 zeigt den Einfluss der Frequenz auf die verschiedenen Polyglycerine in einer Konzentration von 1 mM. Mit zunehmender Molmasse nimmt das viskoelastische Verhalten der Additive zu. Während die Messlösungen mit PG5 und PG6 im Bereich hoher Frequenzen einen hohen Speichermodul und damit elastische Eigenschaften besitzen, zeigt sich dieses Verhalten bei PG2 mit einem durchweg niedrigen Speichermodul nicht. Das viskoelastische Verhalten von PG5 und PG6 im hohen Frequenzbereich könnte dadurch erklärt werden, dass die hyperverzweigten Strukturen mit steigender Frequenz inflexibler und steifer werden. Dadurch wird mehr Deformationsenergie gespeichert, wodurch das elastische Verhalten größer wird. Der Übergang von viskoelastischem zu rein viskosem Verhalten liegt für PG6 bei einer Frequenz von 2 Hz und für PG5 bei einer Frequenz von 1 Hz. Oberhalb dieser Frequenzen dominieren die elastischen Eigenschaften der Lösungen, da der Speichermodul hier größer als der Verlustmodul ist.

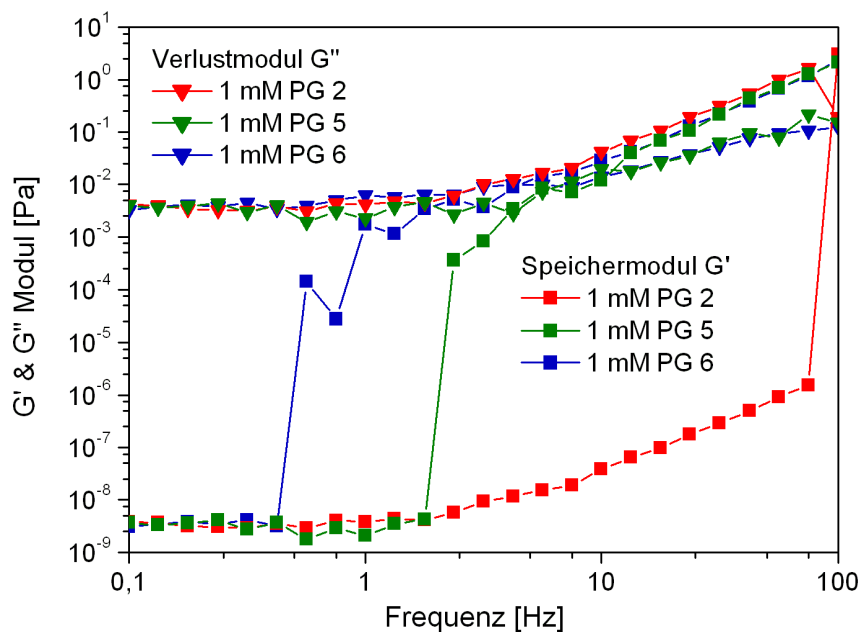


Abb. 4.35: Frequenzsweep der eingesetzten Polyglycerine, Deformation 1 %

Der Einfluss der Konzentration der Polyglycerine auf das dynamische Verhalten der Messlösungen wird in Abb. 4.36 am Beispiel des PG6 gezeigt. Bei einer

Konzentration von 5 mM besitzt das Additivsystem viskoelastisches Verhalten über den gesamten Frequenzbereich. Speicher- und Verlustmodul sind hier wesentlich größer und stabiler im Vergleich zu der 1mM-Lösung. Ein vergleichbares Ergebnis konnte für das Additivsystem PG5 festgestellt werden. Dies zeigt erneut, dass eine bestimmte Konzentration der hyperverzweigten Strukturen in der Messlösung erforderlich ist, um eine Viskoelastizität der Strukturen zu messen.

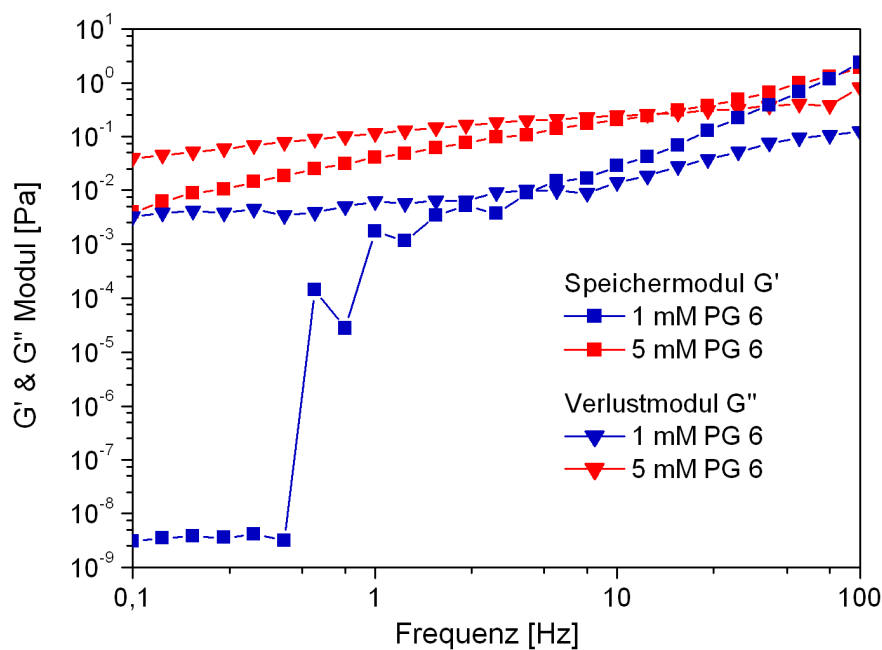


Abb. 4.36: Verlust- und Speichermodul von PG6 in Abhängigkeit von der Frequenz und der Konzentration, Deformation 1 %

### Sprungversuch

Die Sprungversuche sollten Aufschluss über die Reaktion der supramolekularen Strukturen auf eine hohe Scherbelastung geben. Es kann so eine mögliche Strukturzerstörung und -wiederherstellung der verschiedenen Strukturen untersucht werden. Das Verhalten von PG6 in verschiedenen Konzentrationen ist in Abb. 4.37 dargestellt. Für die Additivsysteme mit 1 mM und 5 mM PG6 stimmen die Werte für Speicher- und Verlustmodul im ersten Messintervall nahezu mit denen überein, die im Frequenzsweep bei einer Deformation von 1 % und einer Frequenz von 10 Hz gemessen wurden. Die Messlösung mit 0,5 mM PG6 besitzt etwas niedrigere und sehr instabile Module. Alle Lösungen zeigen jedoch bei der

gewählten Deformation und Frequenz viskoelastisches Verhalten. Nach der hohen Scherbelastung von 1000 1/s im zweiten Messabschnitt lassen sich bei den Messlösungen keine signifikanten Änderungen der Module erkennen. Im Falle des Additivsystems mit einer Konzentration von 5 mM PG6 fallen Speicher- und Verlustmodul leicht ab und steigen innerhalb kurzer Zeit wieder auf den Ausgangswert des ersten Intervalls an. Im Vergleich dazu zeigen die Lösungen mit 0,5 und 1 mM PG6 kaum eine Änderung der Module, jedoch sind hier die Werte des Speicher- und Verlustmoduls besonders im Falle der 0,5 mM Lösung sehr instabil. Die Ergebnisse der Sprungversuche deuten darauf hin, dass die hyperverzweigten Strukturen der Polyglycerine von der hohen Scherbelastung nur gering und reversibel beeinflusst werden, da sich die Module nach dem Einfluss der Belastung kaum verändert bzw. den Ausgangswert wieder erreicht haben.

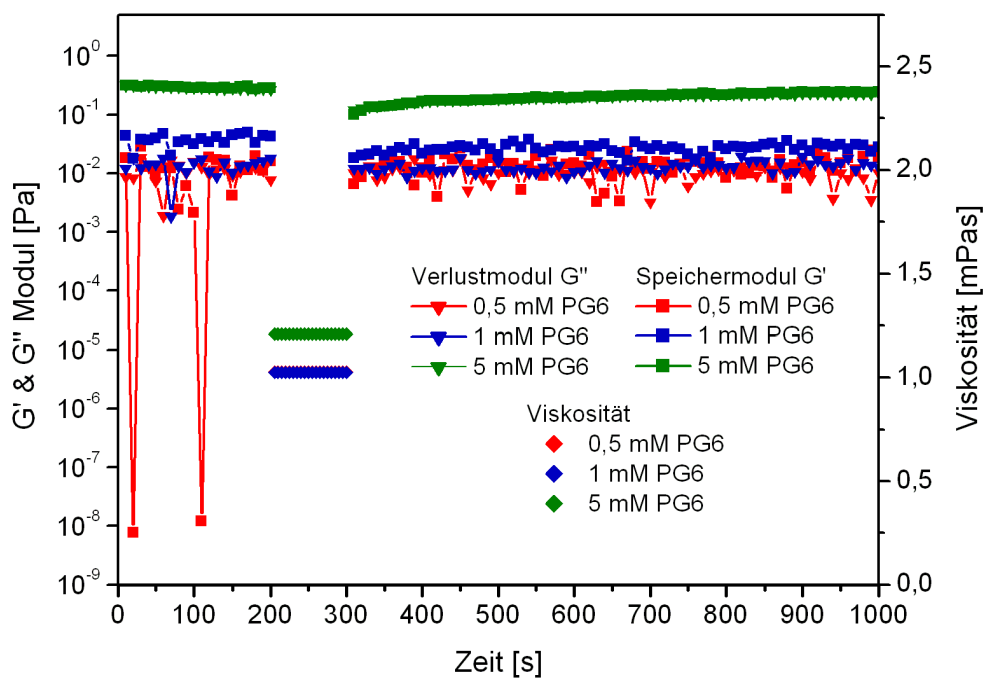


Abb. 4.37: Sprungversuch von PG6 in Abhängigkeit von der Konzentration, Deformation  $\gamma = 1\%$ , Kreisfrequenz  $\omega = 10\text{ s}^{-1}$



### 4.3.3.2 Quartäre Ammoniumverbindungen

#### Relaxationstest

Zur Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens der quartären Ammoniumverbindungen wurden neben den verschiedenen Tests unter oszillierender Beanspruchung auch Relaxationstests durchgeführt. Das Ergebnis des Relaxationstests von 5 mM C<sub>16</sub>-Quat / 10 mM 3,4-Dimethylbenzoat ist in Abb. 4.38 dargestellt. Die Scherbelastung wurde durch Scherraten im Bereich von 20-500 s<sup>-1</sup> aufgebracht und die Reaktion der Messlösung in Form einer Schubspannung gemessen. Wie erwartet reagiert die Lösung durch einen plötzlichen Anstieg der Schubspannung, worauf anschließend die Entspannung bzw. Erholung des Messsystems erfolgt und die Schubspannung abfällt. Die Ergebnisse zeigen eine unvollständige Erholung der Messlösungen, welche typisch ist für viskoelastische Lösungen. Weiterhin lässt sich eine sehr kurze Reaktionszeit und ein Anstieg der Schubspannung mit steigender Scherrate erkennen.

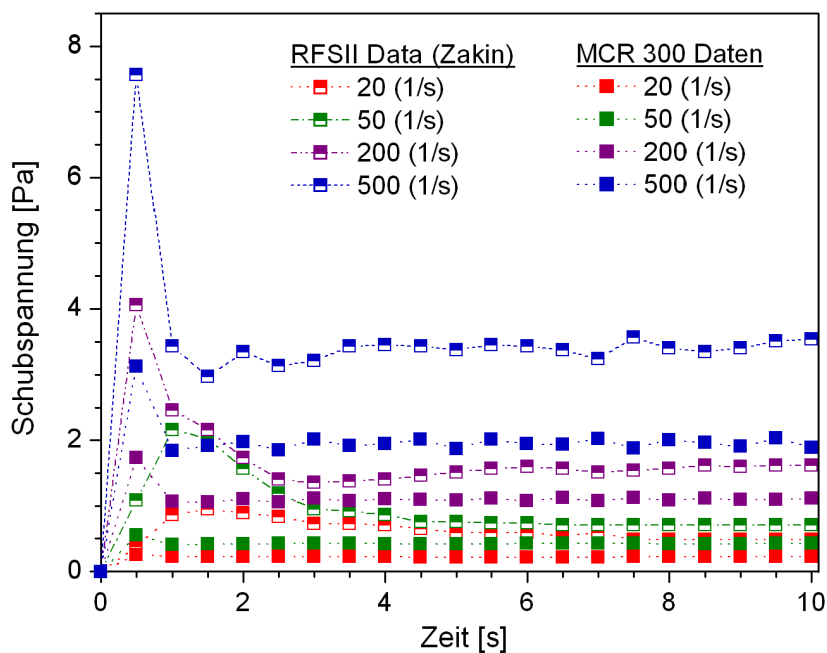


Abb. 4.38: Relaxationstest bei verschiedenen Scherraten des Systems 5 mM C<sub>16</sub>-Quat / 10 mM 3,4-Dimethylbenzoat, Vergleich mit Ergebnissen von Zakin et al. [67]

Ähnliche Ergebnisse wurden von Zakin et al. in demselben System beobachtet (Abb. 4.38) [67]. Da dieses Verhalten für viskoelastische Materialien mit ver-

netzten Strukturen typisch ist, wird vermutet, dass stäbchenförmige mizellare Strukturen vorhanden sind, die sich unter dem Einfluss hoher Scherung ineinander verfangen und verwickeln. Die Existenz von stäbchenförmigen Mizellen bei  $C_{16}$ -Quat-Systemen und der Übergang von kugelförmigen in stäbchenförmigen Strukturen unter hoher Scherbelastung wurde von Zheng et al. in Cryo-TEM-Untersuchungen bewiesen [59, 67].

### Amplitudensweep

Die Messungen des Amplitudensweeps der quartären Ammoniumverbindungen wurden mit verschiedenen Kreisfrequenzen von 1, 10 oder 20  $s^{-1}$  durchgeführt. In Abb. 4.39 und Abb. 4.40 sind der Speicher- und Verlustmodul der verwendeten Additivsysteme und der Einfluss des Hexacyanoferrat(II/III)-Systems dargestellt. Die Amplitudensweeps von  $C_{14}$ -Quat und  $C_{16}$ -Quat mit dem Gegenion 3,4-Dimethylbenzoat lassen kein stabiles viskoelastische Verhalten in den eingesetzten Konzentrationen erkennen (Abb. 4.39).

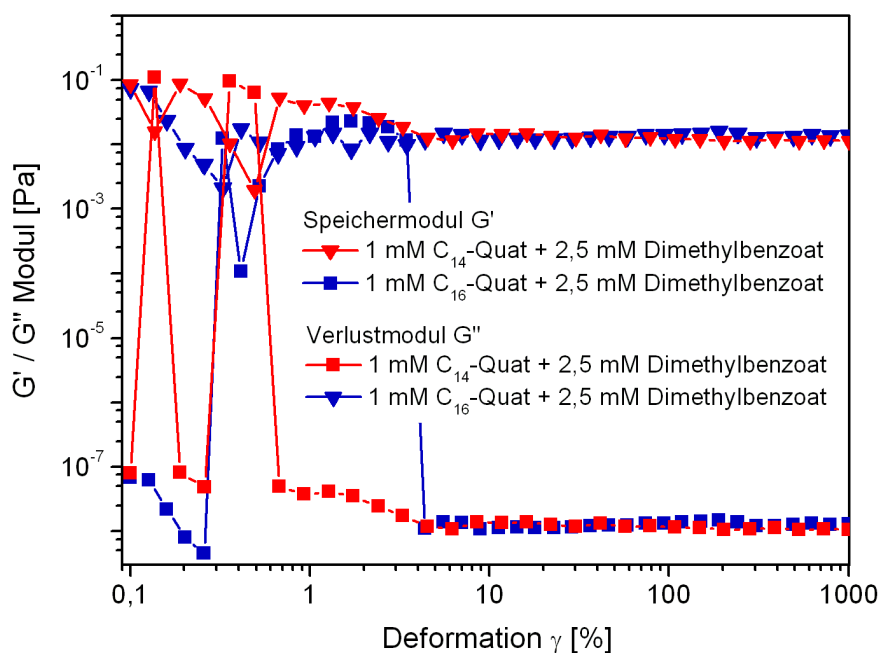


Abb. 4.39: Verlust- und Speichermodul von  $C_{14}$ -Quat/ $C_{16}$ -Quat + Dimethylbenzoat in Abhängigkeit von der Deformation, Kreisfrequenz  $\omega = 10 s^{-1}$

Beide Module zeigen ein deutlich instabiles Verhalten bei niedrigen Deformationen, so dass sich kein linear-viskoelastischer Bereich ausbilden kann. Lediglich das Additivsystem C<sub>16</sub>-Quat + Dimethylbenzoat lässt im Bereich einer Deformation von 0,5 bis 4 % ein elastisches Verhalten des Systems vermuten. Oberhalb einer Deformation von 5 % bleiben der Verlust- und der Speichermodul konstant mit Werten von 10<sup>-2</sup> Pa bzw. 10<sup>-8</sup> Pa.

Die Zugabe von Hexacyanoferrat(II/III) zu dem C<sub>14</sub>-Quat-System verbessert offensichtlich das viskoelastische Verhalten des Strömungssystems (Abb. 4.40). Der Speicher- und Verlustmodul werden signifikant erhöht mit einem linear-viskoelastischem Bereich bis zu einer Deformation von 2 %. Oberhalb dieser Deformation fällt der Speichermodul dramatisch ab, was auf eine Zerstörung der mizellaren Strukturen hinweist. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Hexacyanoferrat-Ionen in der Lage sind, supramolekulare Aggregate zu stabilisieren und damit die Viskoelastizität zu erhöhen. Weiterhin wird aus Abb. 4.40 deutlich, dass das Additivsystem C<sub>14</sub>-Quat ohne zusätzliches Gegenion bei einer Kreisfrequenz von 10 s<sup>-1</sup> keine Viskoelastizität besitzt, da nur instabile Werte im Bereich niedriger Deformationen gemessen wurden.

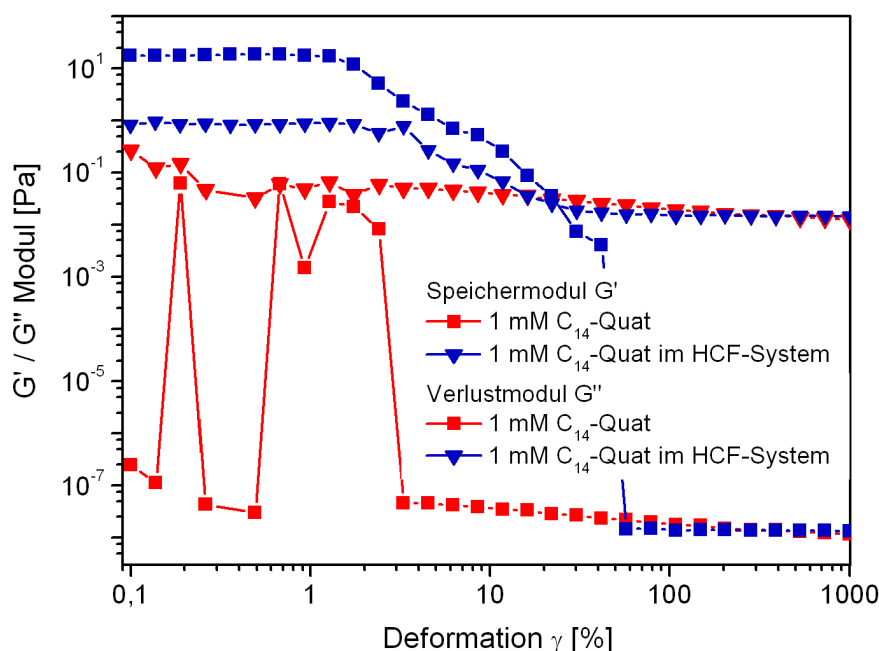


Abb. 4.40: Verlust- und Speichermodul von C<sub>14</sub>-Quat in Abhängigkeit von der Deformation in Ab- und Anwesenheit des Hexacyanoferrat(II/III)-Systems, Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$

Der Einfluss der Additivkonzentration und des Gegenions 3,4-Dimethylbenzoat auf den Verlust- und Speichermodul von C<sub>16</sub>-Quat ist in Abb. 4.41 dargestellt. Hier zeigt sich ein erheblicher Effekt auf das viskoelastische Verhalten des Additivs. In Anwesenheit des Gegenions und bei Erhöhung der Konzentration von 1 mM auf 5 mM besitzt C<sub>16</sub>-Quat viskoelastisches Verhalten über den gesamten Bereich an gemessenen Deformationen mit einem linear-viskoelastischen Bereich bis zu einer Deformation von 100 %. Dabei sind der Verlust- und Speichermodul ungefähr gleich groß mit Werten im Bereich von 0,2 Pa. Weiterhin zeigt sich, dass C<sub>16</sub>-Quat ohne zusätzliches Gegenion auch in einer Konzentration von 10 mM keine viskoelastischen Eigenschaften besitzt. Somit können die Literaturangaben bestätigt werden, wonach Alkyl-trimethylammoniumverbindungen fließdynamische Effekte nur in Anwesenheit von großen Anionen und nicht in Anwesenheit von anorganischen Anionen wie Bromid oder Chlorid besitzen.

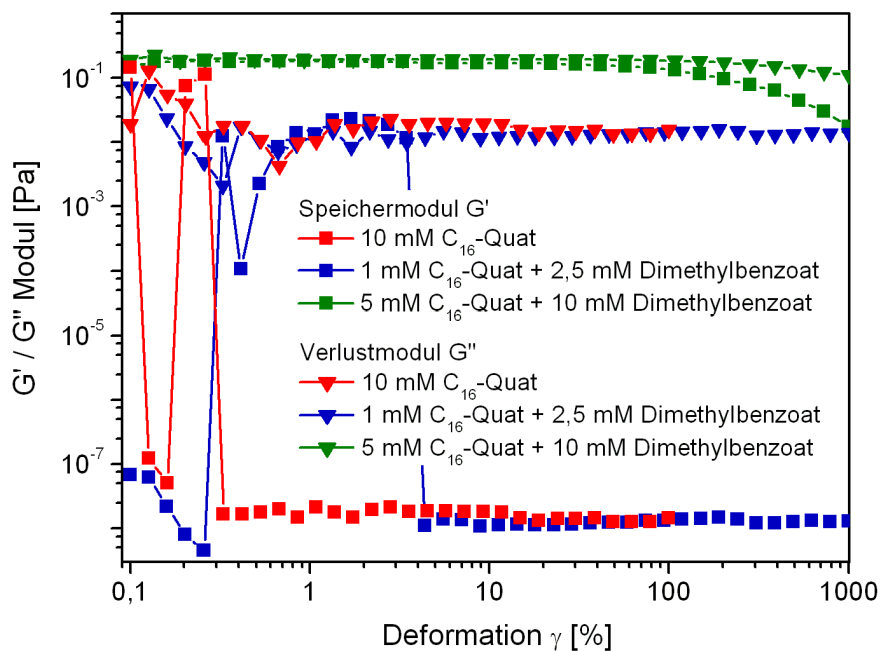


Abb. 4.41: Verlust- und Speichermodul von C<sub>16</sub>-Quat in Ab- und Anwesenheit von 3,4-Dimethylbenzoat in Abhängigkeit von der Deformation, Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$

Auch die gewählte Kreisfrequenz hat einen erheblichen Einfluss auf die Viskoelastizität der Additive (Abb. 4.42). Bei einer Kreisfrequenz von  $20 \text{ s}^{-1}$  zeigt die Messlösung mit 5 mM C<sub>14</sub>-Quat und 10 mM Dimethylbenzoat viskoelasti-

ches Verhalten mit einem linear-viskoelastischen Bereich bis zur Deformation von ca. 2 % und einem Speichermodul von  $10^{-1}$  Pa. Im Gegensatz dazu besitzt das Additivsystem bei einer Kreisfrequenz von  $1 \text{ s}^{-1}$  keinen LVE-Bereich. Hier steigt der Speichermodul zwischen einer Deformation von 30 und 200 % auf höhere Werte an und lässt so ein elastisches Verhalten der Lösung in diesem Deformationsbereich vermuten. Verglichen mit den Werten des Speichermoduls bei der höheren Kreisfrequenz sind hier die Werte des Moduls mit  $10^{-4}$  Pa jedoch sehr gering. Somit führt eine Erhöhung der Kreisfrequenz vermutlich zu einer Stabilisierung der mizellaren Strukturen. Weiterhin lässt sich feststellen, dass bei dem Additivsystem C<sub>14</sub>-Quat der Einfluss der Konzentration des Additivs und des Gegenions Dimethylbenzoat keinen so großen Effekt hat wie bei dem C<sub>16</sub>-Quat-System. So kann durch die Erhöhung der Konzentrationen beim C<sub>14</sub>-Quat-System bei gleicher Kreisfrequenz kein deutliches viskoelastisches Verhalten festgestellt werden.

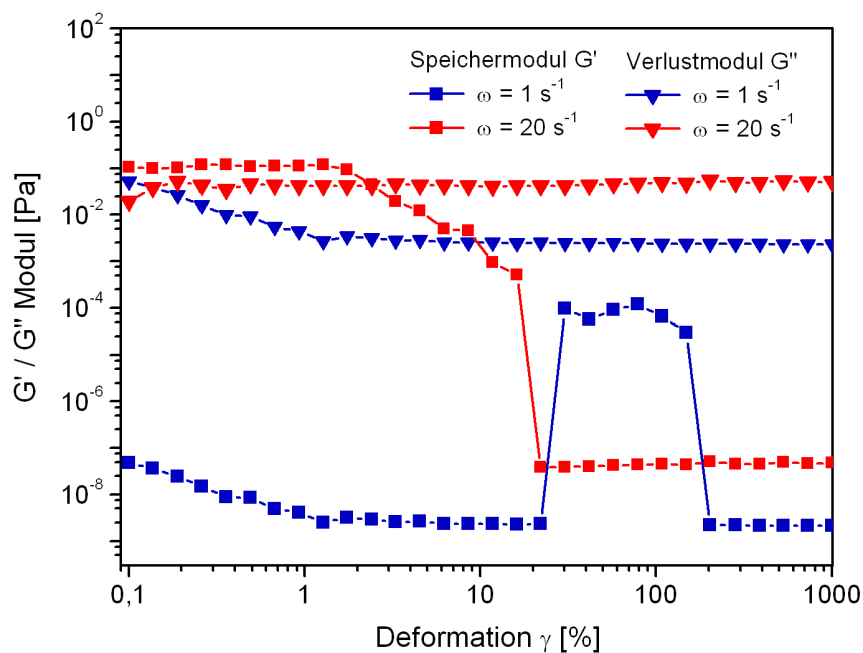


Abb. 4.42: Einfluss der Kreisfrequenz auf den Verlust- und Speichermodul von 5 mM C<sub>14</sub>-Quat + 10 mM Dimethylbenzoat in Abhängigkeit von der Deformation

### Frequenzsweep

Das dynamische Verhalten der verwendeten quartären Ammoniumverbindungen bei einer Deformation von 1 % ist in Abb. 4.43 dargestellt. Auffallend ist hier das unterschiedliche Verhalten der Additivsysteme C<sub>14</sub>-Quat und C<sub>16</sub>-Quat + 3,4-Dimethylbenzoat. Während die Messlösung mit C<sub>16</sub>-Quat und 3,4-Dimethylbenzoat einen niedrigen Speichermodul und damit keine viskoelastischen Eigenschaften besitzt, zeigt das System mit C<sub>14</sub>-Quat Viskoelastizität im oberen Frequenzbereich. Die Kurven von G' und G'' schneiden sich hier bei einer Frequenz von ca. 5 Hz, oberhalb der die elastischen Eigenschaften des Additivsystems dominieren. Eine befriedigende Erklärung für das unterschiedliche dynamische Verhalten von C<sub>14</sub>-Quat und C<sub>16</sub>-Quat konnte nicht gefunden werden.

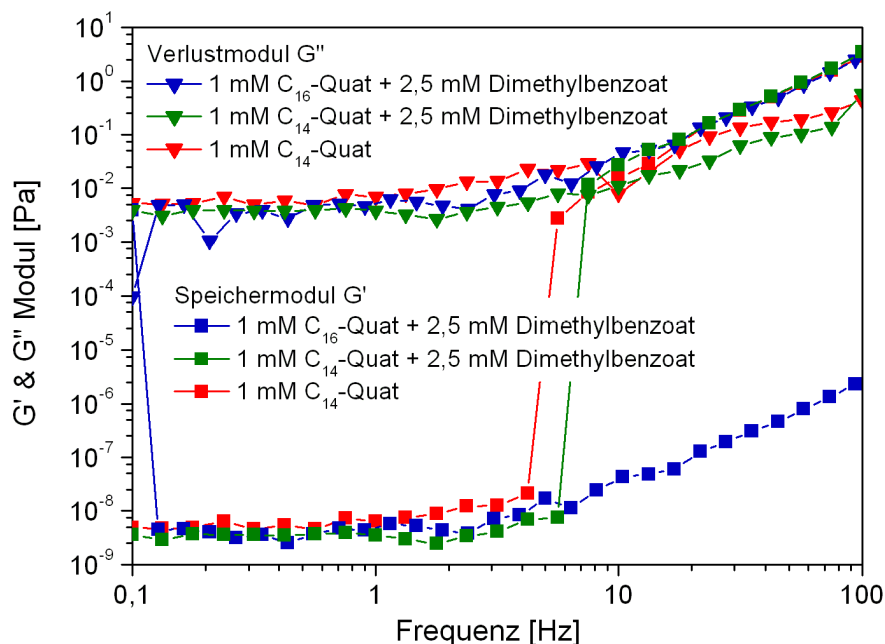


Abb. 4.43: Frequenzsweep verschiedener Additivsysteme mit C<sub>14</sub>- und C<sub>16</sub>-Quat, Deformation  $\gamma = 1\%$

Auch das Additivsystem C<sub>14</sub>-Quat ohne großes zusätzliches Gegenion zeigt im Frequenzsweep viskoelastisches Verhalten bei hohen Frequenzen (Abb. 4.43). Somit scheint bei der gewählten Deformation die Anwesenheit des Gegenions 3,4-Dimethylbenzoat keinen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften des Additivs zu haben.

Abb. 4.44 zeigt den Einfluss der Deformation auf die Viskoelastizität des Systems 5 mM C<sub>16</sub>-Quat + 10 mM 3,4-Dimethylbenzoat im Frequenzsweep. Mit zunehmender Deformation wird der Frequenzbereich, in dem die Lösungen viskoelastisches Verhalten zeigen, ausgeweitet. So besitzt das Additivsystem bei einer Deformation von 10 % viskoelastische Eigenschaften im Frequenzbereich von 0,8 bis 30 Hz und bei Erhöhung der Deformation auf 100 % fast im gesamten Frequenzbereich mit deutlich höheren Werten für den Speichermodul. Die elastischen Eigenschaften der Messlösung nehmen somit mit zunehmender Scherbelastung zu, was durch die zunehmende Ausbildung von scherinduzierten Strukturen erklärt werden kann.

Weiterhin wird in Abb. 4.44 der Einfluss der Konzentration des Additivsystems C<sub>16</sub>-Quat + 3,4-Dimethylbenzoat auf das dynamische Verhalten deutlich. Im Vergleich zu dem Frequenzsweep von 1 mM C<sub>16</sub>-Quat + 2,5 mM 3,4-Dimethylbenzoat (Abb. 4.44) wird die Viskoelastizität des Systems erhöht.

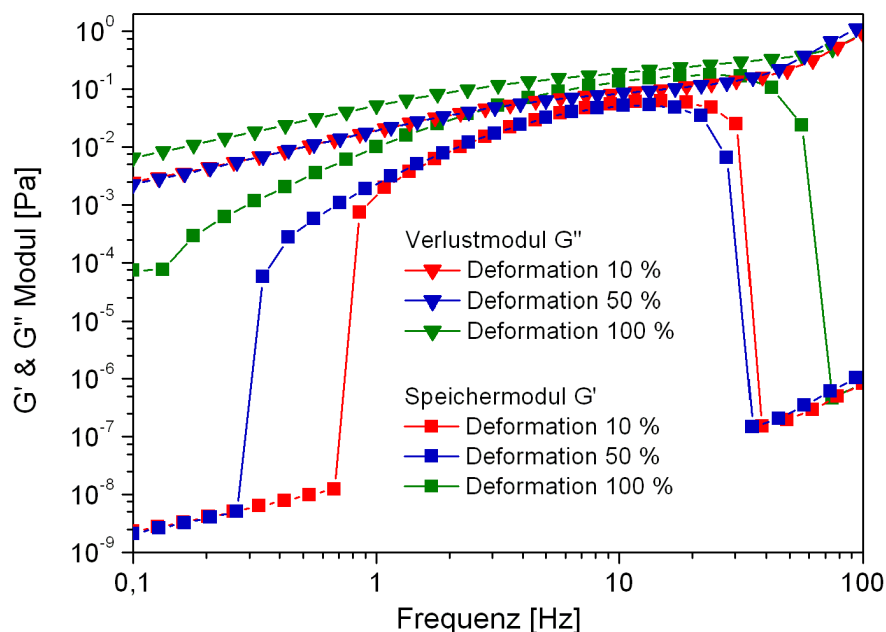


Abb. 4.44: Einfluss der Deformation auf den Verlust- und Speichermodul von 5 mM C<sub>16</sub>-Quat + 10 mM Dimethylbenzoat in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz

Abb. 4.45 zeigt den Speicher- und Verlustmodul von 5 mM C<sub>16</sub>-Quat + 10 mM 3,4-Dimethylbenzoat im Vergleich zu den Ergebnissen von Zakin et al. [67]. Im

Frequenzbereich von 6-15 Hz sind die Werte von Speicher- und Verlustmodul weitgehend vergleichbar und die Lösungen besitzen viskoelastisches Verhalten. Außerhalb des Bereiches sinkt der Speichermodul langsam ab, verbunden mit einer Erniedrigung der elastischen Eigenschaften der Messlösung. Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse von Zakin et al. einen ähnlichen Verlauf von Speicher- und Verlustmodul mit einem Schnittpunkt von 2 Hz. Oberhalb dieser Frequenz ist der Speichermodul größer als der Verlustmodul und das elastische Verhalten dominiert. Dies kann durch die Ausbildung von inneren Strukturen bzw. durch eine Verknäulung der fadenförmigen Mizellen erklärt werden, die mit steigender Frequenz inflexibler und steifer werden. Dieses Verhalten ist typisch für viskoelastische Lösungen mit einer kurzen durchschnittlichen Relaxationszeit [105] und kann zudem durch das Maxwellmodell simuliert werden [116].

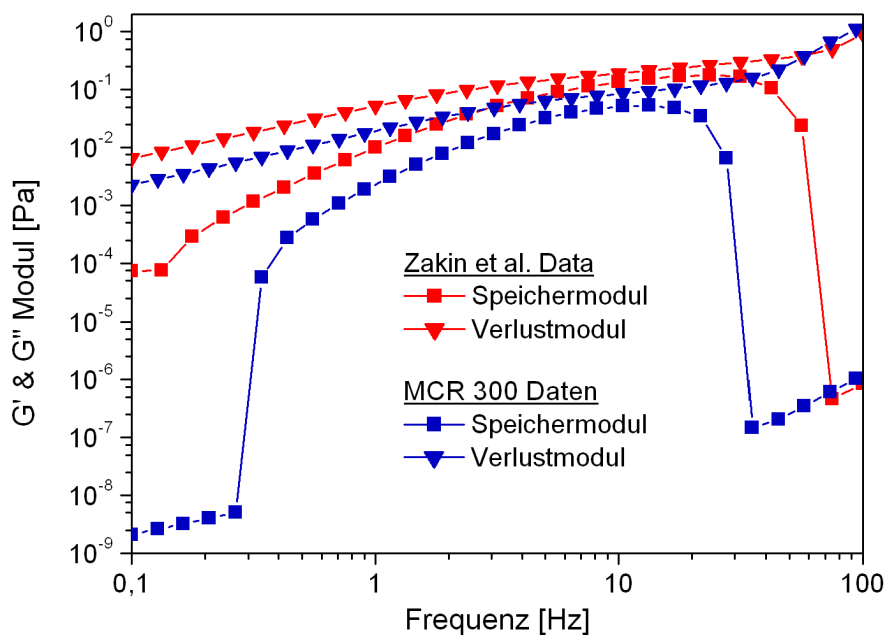


Abb. 4.45: Frequenzsweep von 5 mM C<sub>16</sub>-Quat / 10 mM 3,4-Dimethylbenzoat;  
Vergleich mit Ergebnissen von Zakin et al. [67]; Deformation  $\gamma = 50\%$

### Sprungversuch

Das Verhalten der quartären Ammoniumverbindungen gegenüber hohen Scherbelastungen wurde ebenfalls im Sprungversuch untersucht (Abb. 4.46). Die Ergebnisse bestätigen das viskoelastische Verhalten des Additivsystems 5 mM C<sub>16</sub>-Quat + 10 mM 3,4-Dimethylbenzoat und auch das zum Teil sehr instabile



viskoelastische Verhalten der eingesetzten Additive 1 mM C<sub>14</sub>-Quat und 1 mM C<sub>16</sub>-Quat in Verbindung mit dem Gegenion. Es wurden keine signifikanten Änderungen des Speicher- und Verlustmoduls nach der hohen Scherbelastung von 1000 s<sup>-1</sup> im zweiten Messabschnitt festgestellt. Nur das System mit 1 mM C<sub>16</sub>-Quat zeigt nach der Scherung einen Anstieg des Speichermoduls, so dass hier eine Ausbildung scherinduzierter Strukturen vermutet werden kann. Als weiteres Ergebnis des Sprungversuchs wird angenommen, dass die mizellaren Aggregate der quartären Ammoniumverbindungen durch die hohe Scherung reversibel zerstört werden und in der Lage sind, sich nach dem Wegfall der Scherbelastung sofort wieder zurückzubilden.

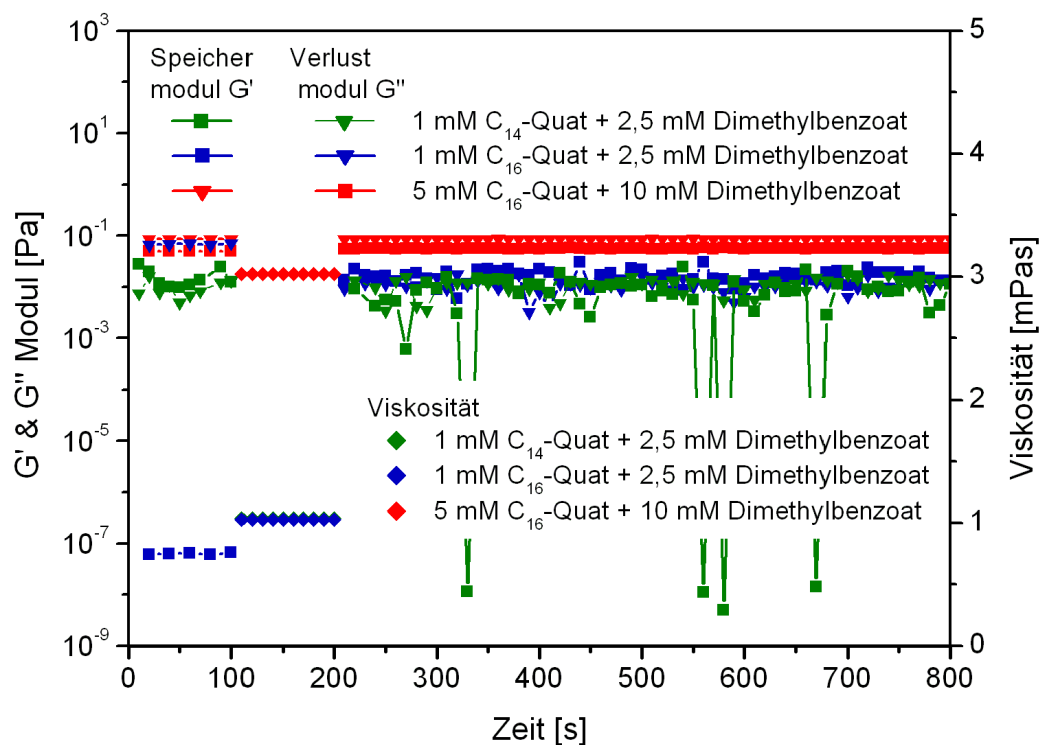


Abb. 4.46: Sprungversuch verschiedener Additivsysteme mit C<sub>14</sub>- und C<sub>16</sub>-Quat, Deformation  $\gamma = 1\%$ , Kreisfrequenz  $\omega = 10\text{ s}^{-1}$

#### 4.3.4 Vergleich der rheologischen Eigenschaften supramolekularer Polymere

Um die rheologischen Eigenschaften der hyperverzweigten Polyglycerine einzuordnen, werden die Ergebnisse im Folgenden mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen der quartären Ammoniumverbindungen verglichen. Hierzu ist in

Abb. 4.47 die Scherviskosität und in Abb. 4.48 das Verhalten der verschiedenen Additive im Amplitudensweep dargestellt.

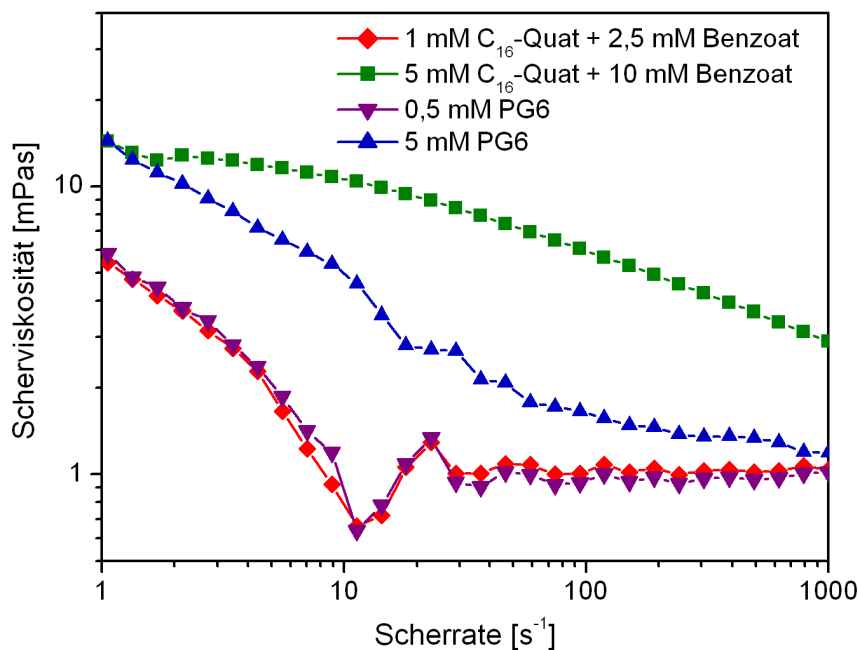


Abb. 4.47: Vergleich der Scherrviskosität verschiedener Additivsysteme mit Polyglycerin, C<sub>14</sub>-Quat und C<sub>16</sub>-Quat

Beim Vergleich der Scherrviskosität von 0,5 mM Polyglycerin mit einer Molmasse von 6000 g/mol mit 1 mM C<sub>16</sub>-Quat + 2,5 mM 3,4-Dimethylbenzoat zeigt sich ein nahezu identischer Verlauf der Viskosität mit einem newtonschen Verhalten oberhalb einer Scherrate von ca. 30 s<sup>-1</sup>. Vergleicht man den Viskositätsverlauf der Additivsysteme mit höheren Konzentrationen sieht man jedoch einen deutlichen Unterschied. Während die Scherrviskosität des Polyglycerins relativ konstant von 15 auf 1 mPas sinkt, zeigt das C<sub>16</sub>-Quat-System erst oberhalb einer Scherrate von 10 s<sup>-1</sup> eine deutliche Verringerung der Viskosität mit einem wesentlich stabileren Verlauf. Die Scherrviskosität ist hier höher und erreicht bei einer Scherrate von 1000 s<sup>-1</sup> einen Wert von 3 mPas. Somit lässt sich beim Vergleich der Viskositäten der verschiedenen Additivsysteme erst bei höheren Konzentrationen ein Unterschied feststellen. Hier zeigt das bekannte C<sub>16</sub>-Quat-System im Gegensatz zum Polyglycerin ein für viskoelastische Lösungen typisches scherverdünnendes Verhalten.

Im Amplitudensweep zeigten alle eingesetzten Messlösungen in niedrigen Konzentrationen kein oder nur ein sehr instabiles viskoelastisches Verhalten. Um die rheologischen Eigenschaften der Additive dennoch zu vergleichen wurden die Amplitudensweeps der höher konzentrierten Lösungen verwendet. In der Darstellung in Abb. 4.48 wird deutlich, dass das viskoelastische Verhalten der hyperverzweigten Polyglycerine nicht mit der Viskoelastizität des bekannten wandreibungsvermindernden Systems  $C_{16}$ -Quat + 3,4-Dimethylbenzoat verglichen werden kann. Das  $C_{16}$ -Quat-System zeigt einen wesentlich größeren linear-viskoelastischen Bereich bis zu einer Deformation von 100 %, während bei PG5 und PG6 der LVE-Bereich nur bis zu einer Deformation von 1 % stabil ist.

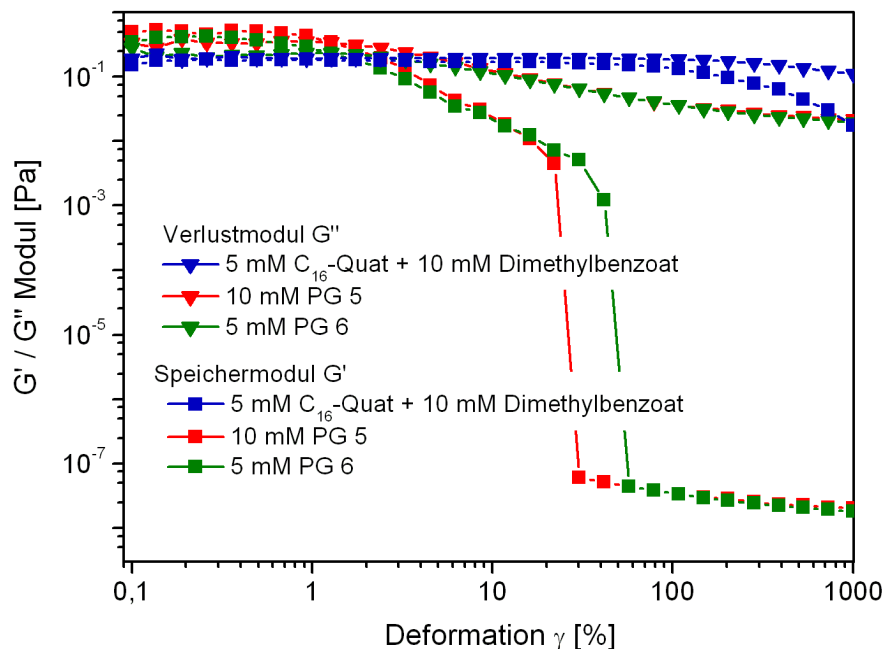


Abb. 4.48: Vergleich der Amplitudensweeps verschiedener Additivsysteme mit Polyglycerin,  $C_{14}$ -Quat und  $C_{16}$ -Quat, Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$

#### 4.3.5 Zusammenfassung und Diskussion

Durch die Messung der rheologischen Eigenschaften des hyperverzweigten Polyglycerins sollte geklärt werden, ob der elektrochemisch gemessene Effekt auf viskoelastische Eigenschaften der Messlösung zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse der Messungen haben jedoch gezeigt, dass die Polyglycerine in der eingesetzten Konzentration unabhängig von der Molmasse keine stabilen viskoelastischen Eigenschaften aufweisen. Nur im Frequenzsweep konnte eine

Viskoelastizität im Bereich hoher Frequenzen festgestellt werden. Weiterhin wurde im Amplitudenversuch gezeigt, dass die Additive in höherer Konzentration viskoelastische Eigenschaften besitzen. So konnte durch Erhöhung der Konzentration bei PG5 und PG6 die elastischen Eigenschaften der Messlösungen deutlich verbessert werden. Auch wenn die Additive in der eingesetzten Konzentration kein viskoelastisches Verhalten zeigen, könnte die Viskoelastizität der Additive bei höheren Konzentrationen ein Hinweis dafür sein, dass die Polymere wandreibungsvermindernde Eigenschaften besitzen. Der elektrochemisch gemessene Effekt könnte somit durch eine reversible Deformation der kugelförmigen Polymere mit der Folge einer Energiedissipation hervorgerufen werden. Als weiteres Ergebnis der rheologischen Messungen wurde festgestellt, dass das Hexacyanoferrat(II/III)-System das rheologische Verhalten des hyperverzweigten Polyglycerins nicht beeinflusst. Dies war in früheren Arbeiten der Fall, bei denen eine Wechselwirkung zwischen hyperverzweigten Polyethylenimininen und Hexacyanoferrat-Ionen festgestellt wurde [117].

Die in den elektrochemischen Messungen verwendeten quartären Ammoniumverbindungen zeigen in den rheologischen Messungen ebenfalls kein stabiles viskoelastisches Verhalten. Auch hier wurden viskoelastische Eigenschaften der Lösungen erst bei höheren Additivkonzentrationen gemessen. Zudem zeigte sich ein großer Einfluss der gewählten Kreisfrequenz und Deformation auf das rheologische Verhalten. Somit scheint die Viskoelastizität der stäbchenförmigen mizellaren Aggregate der Additivsysteme C<sub>14</sub>-Quat und C<sub>16</sub>-Quat mit 3,4-Dimethylbenzoat abhängig von der Konzentration der Additive und von der Höhe der Scherbelastung zu sein.

Im Gegensatz zu Polyglycerin wurde C<sub>14</sub>-Quat durch die Zugabe von Hexacyanoferrat beeinflusst, wobei eine Stabilisierung der mizellaren Aggregate ähnlich wie bei der Zugabe von Dimethylbenzoat festgestellt werden konnte.

Ohne zusätzliches Gegenion besitzt das C<sub>14</sub>-Quat-System keine stabilen viskoelastischen Eigenschaften, obwohl in den elektrochemischen Messungen gezeigt wurde, dass es ein guter Wandreibungsverminderer ist. Somit wurde bewiesen, dass die Viskoelastizität keine Voraussetzung für Alkyl-trimethylammoniumverbindungen ist, um fließverbessernde Eigenschaften zu zeigen. Damit können die in der Literatur beschriebenen Aussagen bestätigt werden [51, 55].

Weiterhin zeigen die Ergebnisse der Messungen mit dem Rheometer MCR300 gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gruppe von Zakin bei gleichen experimentellen Bedingungen. So konnte bestätigt werden, dass wässrige Lösungen von quartären Ammoniumverbindungen mit 3,4-Dimethylbenzoat viskoelastische Eigenschaften besitzen, während die Additive ohne zusätzliches Gegenion vorwiegend newtonsches Verhalten aufweisen.

## 4.4 Impedanzspektroskopie

Um eine Erklärung für die enorme Reduzierung der Grenzstromdichten durch Polyglycerin zu finden, wurde der Einfluss des Additivs unter Stagnationsbedingungen durch Einsatz der Impedanzspektroskopie ermittelt. Hiermit kann geklärt werden, ob es sich bei den elektrochemisch gemessenen Effekten um eine reine Adsorption der Polymere an der Elektrodenoberfläche handelt. Durch die Adsorption von Polyglycerin-Molekülen an der Oberfläche der Goldelektrode erfolgt eine Blockierung der Elektrodenoberfläche, was zu einer Reduktion der Diffusionsgrenzstromdichte führen und dadurch eine Vermeidung der Wandreibung vorspiegeln würde.

Das Adsorptionsverhalten der quartären Ammoniumverbindungen wurde in früheren Arbeiten von Werner untersucht [34]. Hier konnte kein dominierender Adsorptionseffekt durch die Zugabe des C<sub>14</sub>-Quats festgestellt werden.

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie lassen sich die Kapazitäten der elektrochemischen Doppelschicht ermitteln. Adsorbiert ein Additiv an der Elektrodenoberfläche, sinkt die Kapazität der Doppelschicht und der Polarisationswiderstand der Elektrode wird größer.

### Experimentelles

Für die Impedanzmessungen wurde das IM6 der Firma Zahner-Elektrik verwendet, das einen Messbereich von 0,1  $\mu\text{A}$  - 3 A bietet. Abb. 4.49 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau. Es wurde ein Dreielektrodensystem bestehend aus einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode, einer Platin-Gegenelektrode und einer Goldfolie mit einer Oberfläche von 2,3  $\text{cm}^2$  als Arbeitselektrode gewählt. Zum Vergleich wurde zudem eine weitere Arbeitselektrode aus dem Stahl 1.4571 mit einer Oberfläche von 20  $\text{cm}^2$  verwendet. Als Messlösung diente die bei den elektrochemischen Messungen verwendete Hexacyanoferrat(II/III)-Lösung. Die Additive PG5 und PG6 wurden jeweils in einer Konzentration von 0,5 mM der Messlösung zugesetzt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur im diffusionskontrollierten Bereich des Redoxsystems bei einem Potential von -100  $\text{mV}_\text{H}$  und -200  $\text{mV}_\text{H}$  mit einer Amplitude von 5 mV durchgeführt. Die Impedanzspektren und die zugehörigen Phasenwinkel wurden über einen Frequenzbereich von 100 MHz bis 100 kHz ermittelt und im so genannten Bode-

Plot über die Frequenzen aufgetragen. Die Messdatenerfassung erfolgte über die Software Thales der Fa. Zahner-Elektrik.

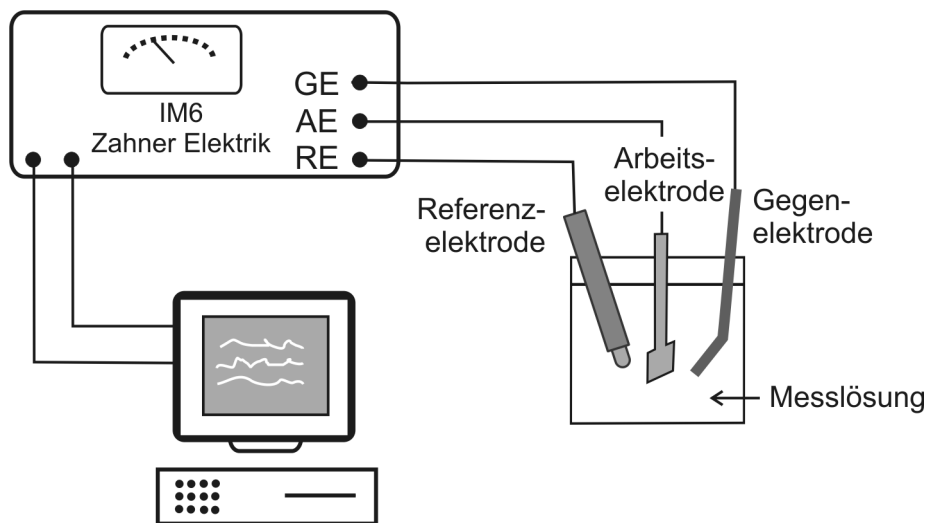


Abb. 4.49: Messaufbau für die Impedanzmessungen

### Ergebnisse

In Abb. 4.50 und Abb. 4.51 sind die gemessenen Impedanzspektren von PG5 und PG6 im Vergleich zu dem Spektrum der Messlösung ohne Additiv dargestellt. Der Vergleich der Bode-Diagramme bei  $-100 \text{ mV}_H$  Sollspannung zeigt bei beiden Polyglycerinen einen nahezu identischen Verlauf der Phase und der Impedanz. Weitere Messungen mit einem Vorgabepotential von  $-200 \text{ mV}$  zeigten dieselben Ergebnisse. Der Elektrolytwiderstand liegt bei den Impedanzkurven zwischen  $1$  und  $2 \Omega$  und der Phasenverlauf lässt auf eine Zeitkonstante schließen. Die Zugabe der Polyglycerine zu dem Hexacyanoferrat(II/III)-System hat kaum einen Effekt auf den Polarisationswiderstand und die Kapazität. Daher können die elektrochemisch gemessenen Strömungseffekte von PG5 und PG6 nicht auf eine signifikante Adsorption von Polyglycerin an der Goldelektrode in diesem Potentialbereich zurückgeführt werden.

Weiterhin wurde durch die Zugabe von PG6 die Impedanz im hochfrequenten Bereich und damit der Elektrolytwiderstand geringfügig verringert. Somit kann auch eine Blockierung der Diffusion von Hexacyanoferrat(II/III)-Ionen zur Elektrodenoberfläche durch die Anwesenheit der Polyglycerin-Moleküle ausgeschlossen werden.

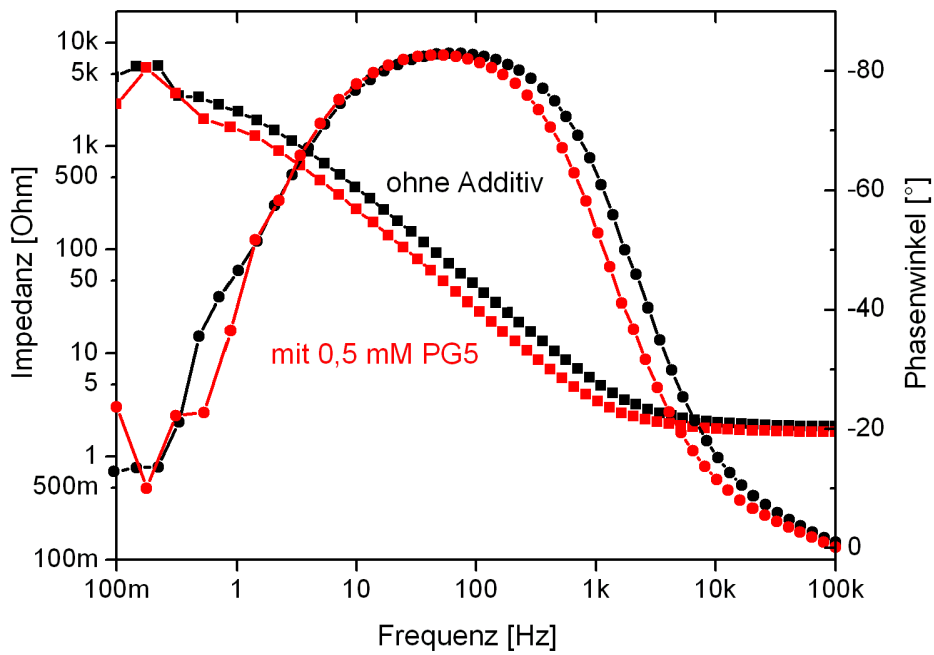


Abb. 4.50: Bode-Diagramm des Impedanzspektrums der Messlösung mit (rot) und ohne (schwarz) PG5 bei  $U = -100 \text{ mV}_H$ , Gold-Arbeitselektrode

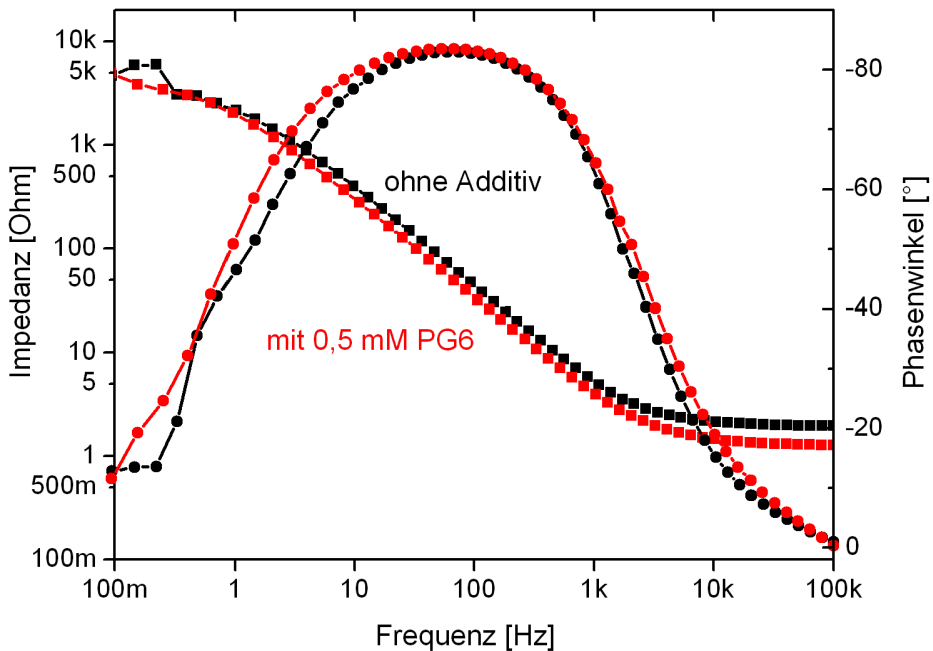


Abb. 4.51: Bode-Diagramm des Impedanzspektrums der Messlösung mit (rot) und ohne (schwarz) PG6 bei  $U = -100 \text{ mV}_H$ , Gold-Arbeitselektrode



Vergleichsmessungen zum Adsorptionsverhalten von Polyglycerin auf Stahl ergaben ähnliche Ergebnisse (Abb. 4.52, Abb. 4.53). Hier zeigt sich ein geringer Unterschied im Phasenverhalten des Systems mit und ohne Polyglycerin. Jedoch wird der eigentliche Verlauf der Phase nur wenig beeinflusst. Im Vergleich zu den Impedanzspektren an Gold können an der Stahlelektrode zwei Zeitkonstanten beobachtet werden, die für die Doppelschichtkapazität und die Schichtkapazität der Passivschicht stehen. Weiterhin liegt der maximale Phasenwinkel mit einem Wert von ca.  $60^\circ$  weit unter dem eines idealen Kondensators mit  $90^\circ$ . Dies deutet auf eine Verlustkapazität (CPE = constant phase element) hin, die meist durch Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche der Elektrode hervorgerufen wird. Etwas deutlicher zeigt sich an Stahl die Verringerung des Elektrolytwiderstandes, der hier auch bei der Zugabe von PG5 beobachtet werden kann. Insgesamt haben die Impedanzmessungen jedoch gezeigt, dass das hyperverzweigte Polyglycerin weder an Gold noch an Stahl die Fähigkeit zur Adsorption besitzt und auch die Diffusion von Hexacyanoferrat-Ionen in Phasengrenznähe nicht behindert wird.

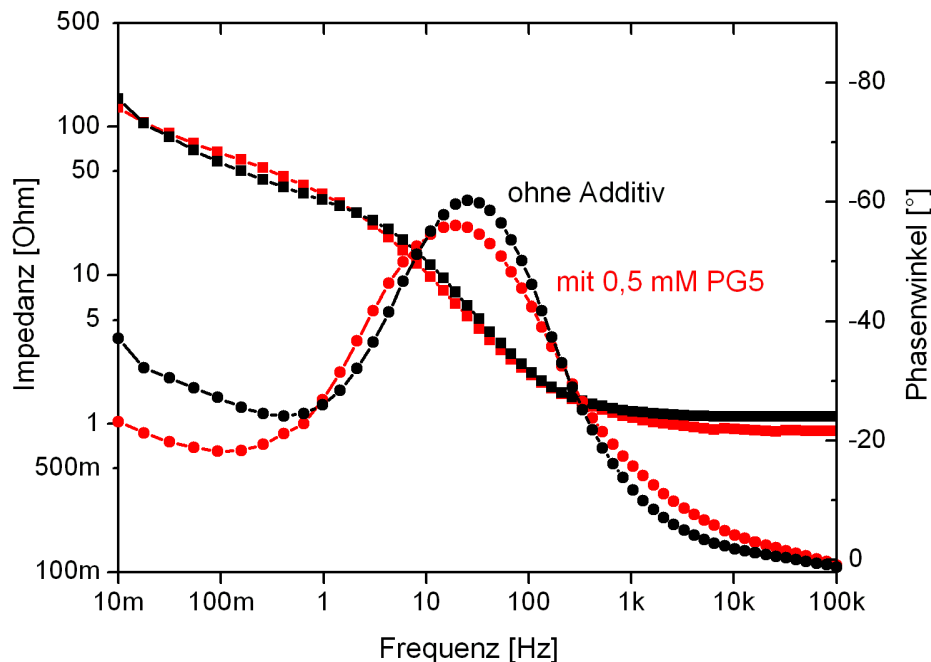


Abb. 4.52: Bode-Diagramm des Impedanzspektrums der Messlösung mit (rot) und ohne (schwarz) PG5 bei  $U = -100 \text{ mV}_H$ , Stahl-Arbeitelektrode

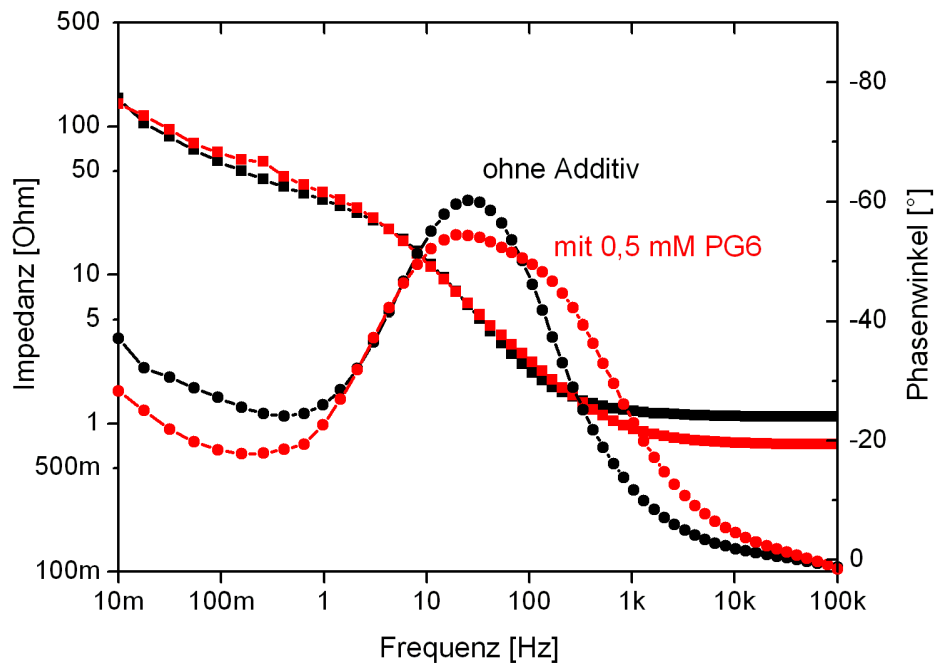


Abb. 4.53: Bode-Diagramm des Impedanzspektrums der Messlösung mit (rot) und ohne (schwarz) PG6 bei  $U = -100 \text{ mV}_H$ , Stahl-Arbeitelektrode

## 4.5 Einfluss der Additive auf das Redoxsystem

In früheren Arbeiten wurde festgestellt, dass das Hexacyanoferrat(II/III)-System mit dem hyperverzweigten Polymer Polyethylenimin unter Verbrauch des Hexacyanoferrat(III) miteinander wechselwirkt und somit in den elektrochemischen Messungen als Redoxsystem nicht verwendet werden kann [117]. Dies wurde durch AAS-kontrollierte Berliner-Blau-Versuche mit Lösungen aus Hexacyanoferrat(II) und Hexacyanoferrat(III) in Ab- und Anwesenheit von Polyethylenimin und durch zykelvoltammetrische Stromdichte-Potentialmessungen nachgewiesen.

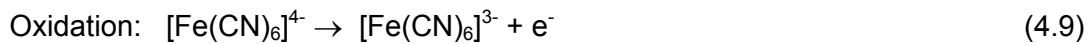
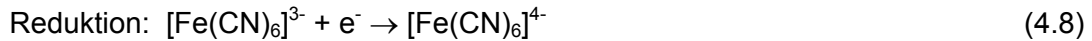
Um eine Wechselwirkung zwischen hyperverzweigtem Polyglycerin und Hexacyanoferrat(II/III) auszuschließen, wurden daher Stromdichte-Potentialmessungen und Berliner-Blau-Versuche mit den Additiven PG5 und PG6 durchgeführt. In Berliner-Blau-Messungen konnte kein Einfluss des Polyglycerins auf das Redoxsystem festgestellt werden. Im nächsten Schritt wurden daher Stromdichte-Potentialkurven aufgenommen, um auch hier eine mögliche Wechselwirkung zwischen Polyglycerin und Hexacyanoferrat auszuschließen.

Weiterhin bietet die Aufnahme von Stromdichte-Potentialkurven eine weitere Möglichkeit, Adsorptionseffekte an Elektroden unter Stagnationsbedingungen zu untersuchen. Liegt eine Adsorption der Polyglycerin-Moleküle an der Elektrodenoberfläche vor, so resultiert bei gleicher angelegter Spannung ein geringerer Strom.

### Experimentelles

Für die Aufnahme der Strom-Dichte-Potentialkurven wurde das Potentiostat PGU 10V - 1A - IMP und die Software Ecm Win der Fa. Jaissle Elektronik GmbH und des Ingenieurbüros Peter Schremps verwendet. Der Messaufbau erfolgte analog zu dem Aufbau für die Impedanzmessungen. Als Messlösung dienten auch hier das Hexacyanoferrat(II/III)-System sowie die Additive PG5 und PG6 in einer Konzentration von 0,5 mM. Die Stromdichte-Potentialkurve wurde bei Raumtemperatur in einem Bereich von  $-350 \text{ mV}_H$  bis  $+900 \text{ mV}_H$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $0,5 \text{ mV/s}$  aufgezeichnet.

Die bei der Polarisierung ablaufenden Reaktionen an der Arbeitselektrode werden in Gleichung 4.8 und 4.9 beschrieben. Im negativen Polarisationsbereich erfolgt die Reduktion, im Positiven die Oxidation:



### Ergebnisse

In Abb. 4.54 und Abb. 4.55 ist der Einfluss der hyperverzweigten Polyglycerine PG5 und PG6 auf das Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystem dargestellt. Die Messkurven des Hexacyanoferrat-Systems mit und ohne Additiv zeigen gute Übereinstimmung und nur geringe Abweichungen in der Höhe des kathodischen und anodischen Stroms. Weiterhin zeigen die Abbildungen, dass das Redoxpotential des Systems durch die Zugabe der Additive PG5 und PG6 nicht verändert wird. Dies wird besonders in Abb. 4.56 deutlich, das den Vergleich der Stromdichte-Potentialkurven in halblogarithmischer Darstellung zeigt.

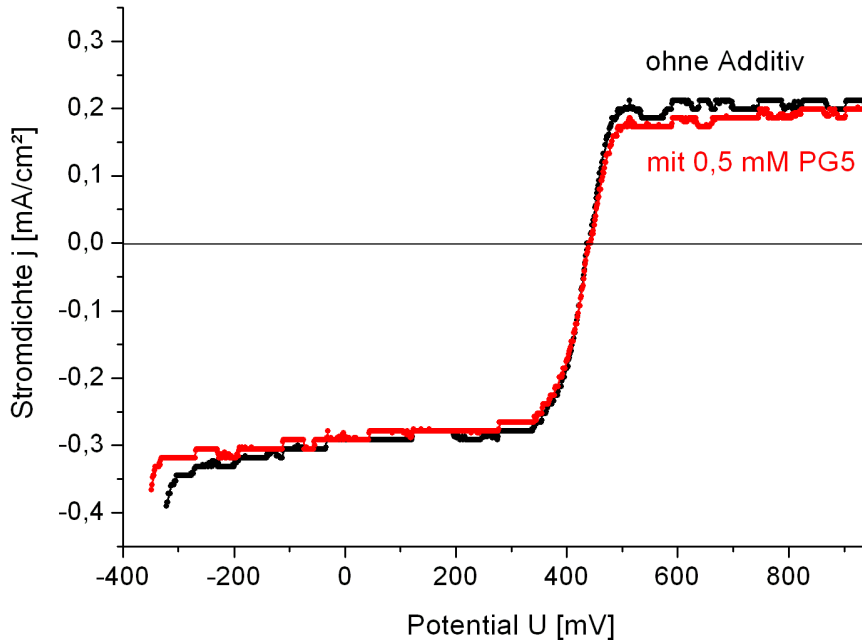


Abb. 4.54: Stromdichte-Potentialkurve der Messlösung mit (schwarz) und ohne (rot) PG5 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mV/s

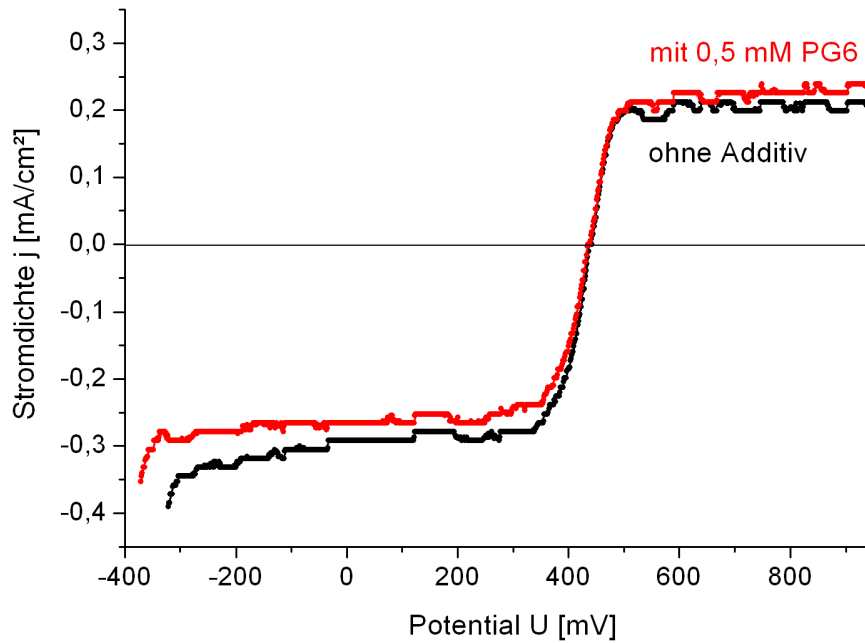


Abb. 4.55: Stromdichte-Potentialkurve der Messlösung mit (schwarz) und ohne (rot) PG6 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mV/s

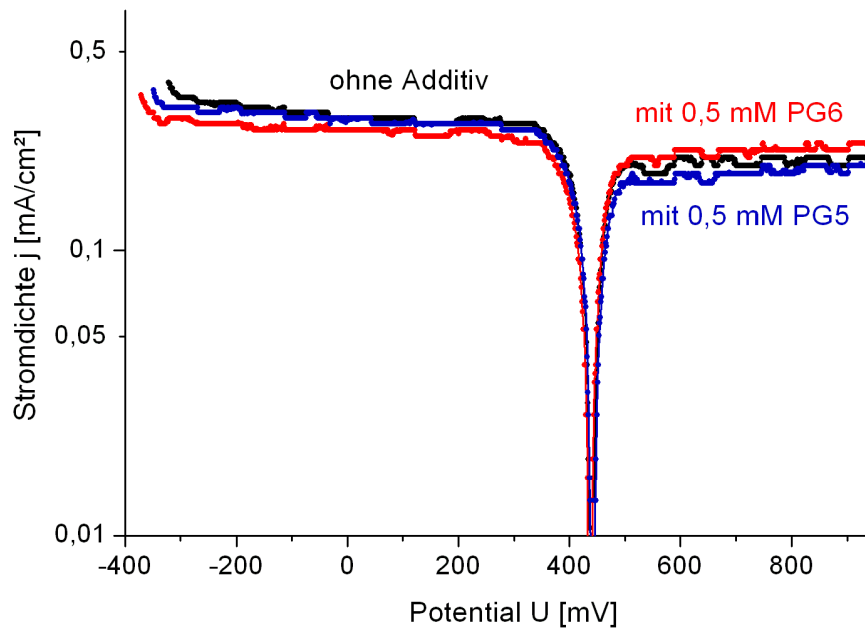


Abb. 4.56: Vergleich der Strom-Dichte-Potentialkurven der Messlösungen in halblogarithmischer Darstellung, Vorschubgeschwindigkeit 0,5 mV/s

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Polyglycerin unter statischen Bedingungen keinen Einfluss auf die Redoxreaktion des Hexacyanoferrats hat. Eine Wechselwirkung, wie es beim hyperverzweigten Polyethylenimin der Fall war, kann damit ausgeschlossen werden.

Da die Diffusionsgrenzstromdichte im kathodischen und anodischen Bereich durch die Zugabe der Additive nicht oder nur kaum verringert wurde, kann auch hier eine Adsorption der Additive auf der Elektrodenoberfläche weitgehend ausgeschlossen werden und damit das Ergebnis der Impedanzmessungen bestätigt werden.

Die Ergebnisse der statischen Stromdichte-Potential-Messungen deuten somit darauf hin, dass ein Großteil der gemessenen Grenzstromverminderung auf strömungsverbessernde Eigenschaften der Additive und weniger auf eine Oberflächenadsorption an der Goldelektrode zurückzuführen ist.

## 4.6 Differenzdruckmessungen in einer Ein-Phasen-Strömung

Eine weitere Möglichkeit die Erosionskorrosion und die strömungsverbessernden Eigenschaften von Additiven zu untersuchen, bietet die Messung von Differenzdrücken in Strömungssystemen wie Rohren oder Kanäle. Diese Kreislaufapparaturen werden häufig zur Untersuchung des Werkstoffverhaltens in strömenden Medien oder zur Untersuchung der Strömungsabhängigkeit von Korrosionsvorgängen verwendet. Zudem können hochturbulente Strömungsbedingungen realisiert werden, wie sie z.B. für Korrosionsuntersuchungen bei der Erdöl- und Erdgasförderung benötigt werden.

In dieser Arbeit wurde eine Kreislaufapparatur aufgebaut und dazu verwendet, den strömungsverbessernden Effekt der hyperverzweigten Polyglycerine und quartären Ammoniumverbindungen zu bestimmen und damit die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen in der Jet-Strömung zu überprüfen.

### 4.6.1 Experimentelles

Der Aufbau der Kreislaufanlage ist schematisch in Abb. 4.57 dargestellt. Eine Kreiselradpumpe (Typ PCK, ITT Richter Chemie Technik) förderte das Medium über ein Durchflussmessgerät (Schwebekörper) in den Kreislauf. Die Förderleistung der Pumpe konnte über die Drehzahl stufenlos geregelt werden. Die Rohrleitungen waren aus Glas und hatten einen Innendurchmesser von 25 mm. Über zwei Kunststoffventile konnte der Zufluss des Mediums und der Ablauf geregelt werden. Für die Differenzdruckmessung wurde ein Differenzdrucktransmitter TYP 692 der Firma Huba Control AG verwendet. Der Transmitter maß Differenzdrücke bis zu 250 mbar und war mit einem digitalen Anzeigegerät Typ 801 verbunden. Die Differenzdruckmessung erfolgte über zwei Druckabnehmer, die in einem Abstand von 5,04 m an der Druckseite der Kreiselradpumpe eingebaut waren. Von den Druckabnehmern führt jeweils ein Schlauch zu dem Transmitter. Für die Messung wurde die Kreislaufanlage über einen schließbaren Zulauf vollständig mit der Messlösung gefüllt, so dass eine Blasenbildung verhindert wurde. Die Kreiselpumpe wurde anschließend mit einer konstanten

Drehzahl von ca. 2900 U/min angetrieben, wobei sich eine mittlere Geschwindigkeit des Mediums von ca. 3,2 m/s ergibt. Dies entspricht einer Reynolds-Zahl von

$$\text{Re} = \frac{d \cdot u}{\nu} \approx 78.500 \quad (4.10)$$

wobei  $\nu$  die kinematische Viskosität der Messlösung,  $u$  die Fließgeschwindigkeit und  $d$  der Innendurchmesser der Rohre ist. Somit lag eine turbulente Strömung im Kreislauf vor.

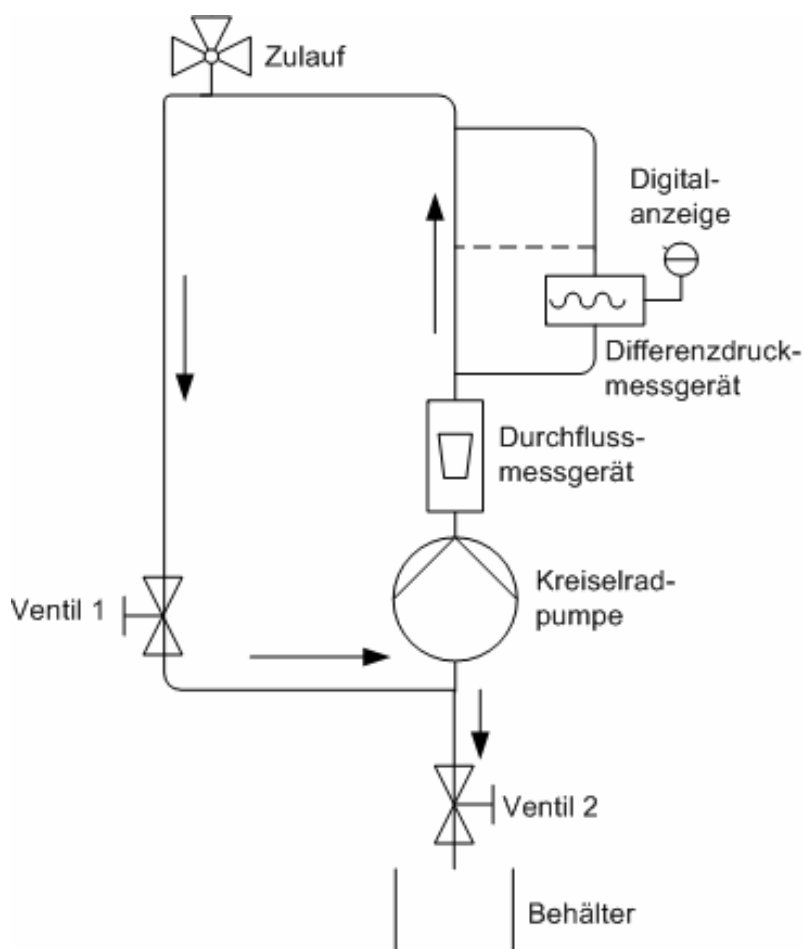


Abb. 4.57: Schematischer Aufbau der Kreislaufanlage

Als Medium dienten wässrige Lösungen mit verschiedenen Additiven, die auf ihre strömungsverbessernden Eigenschaften untersucht werden sollten. Hierzu wurden die im getauchten Jet eingesetzten hyperverzweigten Polyglycerine und die quartären Ammoniumverbindungen verwendet. Zudem wurde das Verhalten



von zwei verschiedenen hyperverzweigten Polyethyleniminen untersucht, die schon in früheren Arbeiten im getauchten Jet eingesetzt wurden [117].

Das hyperverzweigte Polyethylenimin (PEI) wurde in zwei verschiedenen Molmassen von 5.000 (PEI5) und 25.000 g/mol (PEI25) verwendet und von der Firma BASF AG, Ludwigshafen als 50 %-ige bzw. 40 %-ige wässrige Lösung bezogen. PEI enthält primäre Amin-Endgruppen, sekundäre Amin-Einheiten und tertiäre verzweigte Einheiten in einem Verhältnis von 34:36:30 im Falle des PEI5 und 31:39:30 bei der höheren Molmasse (Abb. 4.58). Die Daten wurden mittels  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie ermittelt [118]. Im Vergleich zu 100 % verzweigten idealen Dendrimeren und 0 % verzweigten linearen Polymeren besitzt das hyperverzweigte Polyethylenimin PEI5 einen Verzweigungsgrad von 63 % und PEI25 einen Verzweigungsgrad von 61 % [118]. Wie schon in Kapitel 4.5 erwähnt, wurde bei beiden Polyethyleniminen eine Wechselwirkung mit dem Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystem in Form einer Komplexbildung festgestellt [117].

Die Additive wurden in verschiedenen Konzentrationen auf ihre Wirksamkeit untersucht. Eine Übersicht zeigt Tabelle 4.3 im folgenden Kapitel.

Der strömungsverbessernde Effekt des Additivs  $\text{C}_{16}$ -Quat + 3,4-Dimethylbenzoat in dem Verhältnis  $\xi = 2$  wurde bereits in Literatur [67] in einem Kreislaufsystem mit einem Testbereich aus 127 cm langen Stahlrohren mit einem Innendurchmesser von 0,617 cm gemessen und zeigte dabei wandreibungsvermindernde Eigenschaften.

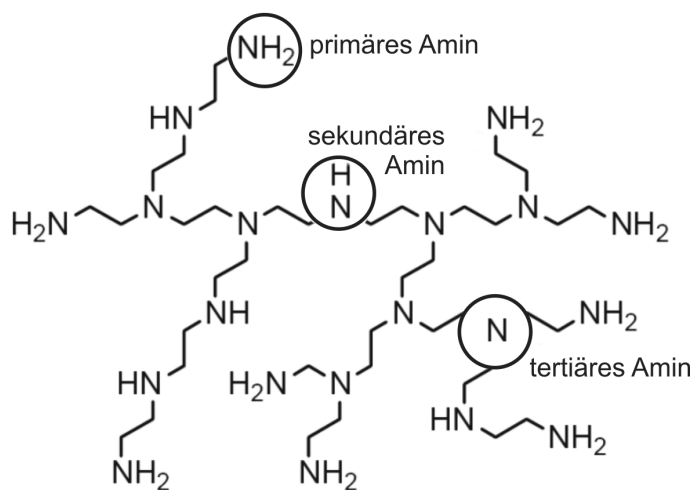


Abb. 4.58: Struktur des Polyethylenimins

### 4.6.2 Versuchsergebnisse und Diskussion

Wie schon in den elektrochemischen Messungen kann auch bei den Differenzdruckmessungen die strömungsverbessernde Effizienz  $K_{FI}$  der einzelnen Additive berechnet werden. Die strömungsverbessernde Effizienz wird hier über den normierten Differenzdruck  $\Delta p$  bezogen auf 1 m Rohrlänge mit und ohne Additiv berechnet:

$$K_{FI} = 1 - \frac{\Delta p_{\text{mitAdditiv}}}{\Delta p_{\text{ohneAdditiv}}} \quad (4.11)$$

Des Weiteren kann aus dem Differenzdruck  $\Delta p$  die Wandschubspannung nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\tau_w = \frac{\Delta p}{L} \cdot \frac{d}{4} \quad (4.12)$$

Hierbei ist  $L$  die Länge der Teststrecke und  $d$  der Innendurchmesser der Rohrleitungen.

Tabelle 4.3 zeigt die Ergebnisse der Versuche, wobei jeweils die Ergebnisse des Additivs in der höchsten Konzentration dargestellt sind.

Das hyperverzweigte Polymer Polyethylenimin und die amphipatischen Verbindungen  $C_{14}$ -Quat und  $C_{16}$ -Quat konnten in allen Konzentrationen den Differenzdruck und damit die Wandschubspannung nicht verringern. Im Vergleich dazu konnte in den elektrochemischen Messungen im getauchten Jet mit Zugabe von  $C_{14}$ -Quat die Wandschubspannung um 70 % reduziert werden. Da die elektrochemischen Messungen im Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystem durchgeführt worden sind, wurde der Einfluss des Hexacyanoferrats auf die Wirksamkeit der Additive auch in der Kreislaufanlage untersucht. Das System  $C_{14}$ -Quat + Hexacyanoferrat(II/III) zeigte jedoch keine Verringerung des Differenzdruckes. Somit hat das Hexacyanoferrat-Redoxsystem keinen Einfluss auf die strömungsverbessernde Effizienz von  $C_{14}$ -Quat und es stellt sich die Frage, wodurch es zu der Diskrepanz zwischen dem elektrochemisch gemessenen Effekt und dem Ergebnis der Differenzdruckmessung kommt.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Differenzdruckmessungen

Medium	Konzentration [mMol/L]	Differenzdruck [mbar]	normierter Differenzdruck [mbar]	Wandschubspannung [Pa]	Flow Improvement [%]
destilliertes Wasser	-	200	39,7	24,9	-
Polyethylenimin M = 5.000 g/mol	0,1 0,5 1	200	39,7	24,9	0
Polyethylenimin M = 25.000 g/mol	0,1 0,3 0,5	200	39,7	24,9	0
Polyglycerin M = 5.000 g/mol	0,1 0,3 0,5	195	38,7	24,3	2,5
Polyglycerin M = 6.000 g/mol	0,1 0,5 1	190	37,6	23,6	5
C <sub>16</sub> -Quat	0,5 1 3	200	39,7	24,9	0
C <sub>16</sub> -Quat + 3,4-Dimethylbenzoat	1 / 2,5	105	21,0	13,1	54
C <sub>14</sub> -Quat	0,1 0,5 1	200	39,7	24,9	0
C <sub>14</sub> -Quat + 3,4-Dimethylbenzoat	1 / 2,5	83	16,6	10,3	58,5
C <sub>14</sub> -Quat + Hexacyanoferrat (II/III)	1 / 12	200	39,7	24,9	0

Auch das hyperverzweigte Polymer Polyglycerin mit einer Molmasse von 5.000 g/mol bzw. 6.000 g/mol zeigte in der Kreislaufströmung mit nur 2,5 % bzw. 5 % kaum eine Verringerung des Differenzdruckes. Hier wurde im getauchten Jet eine strömungsverbessernde Effizienz von 87 % bei Zugabe von 1 mM PG6 gemessen.

Dagegen konnten die quartären Ammoniumverbindungen C<sub>14</sub>-Quat und C<sub>16</sub>-Quat in Verbindung mit dem organischen Anion 3,4-Dimethylbenzoat die Strömungseigenschaften deutlich verbessern. Bei Zugabe von 1 mM C<sub>16</sub>-Quat mit 2,5 mM 3,4-Dimethylbenzoat wurde eine Reduzierung der Wandschubspannung um 54 % und bei Zugabe des C<sub>14</sub>-Quat-Systems in gleicher Konzentration eine

Verringerung des Differenzdruckes um 58,5 % gemessen. Im Vergleich dazu zeigten die Additivsysteme im getauchten Jet mit 91 % und 80 % eine deutlich größere strömungsverbessernde Effizienz. Zudem ist auffallend, dass im Gegensatz zu den Ergebnissen im getauchten Jet in der Kreislaufanlage das C<sub>14</sub>-Quat-System einen stärkeren Einfluss als das C<sub>16</sub>-Quat-System zeigt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Differenzdruckmessungen im Falle der hyperverzweigten Polymere und des C<sub>14</sub>-Quat-Systems ohne zusätzliches Gegenion den elektrochemisch gemessenen Effekt nicht bestätigen konnten. Aufgrund des hohen Unterschieds der strömungsverbessernden Effizienz dieser Additive wird vermutet, dass die Diskrepanz dadurch zustande kommt, dass bei elektrochemischen Messungen Informationen direkt an der Phasengrenze Fluid/Wand gewonnen werden, während bei rheologischen Messungen die Daten aus einem Bereich stammen, der einige Mikrometer von der Phasengrenze entfernt ist. Diese Annahme setzt voraus, dass der Wirkmechanismus der Additive in den verschiedenen Phasengrenzschichten unterschiedlich ist. So können sphärische Strukturen wie hyperverzweigte Polymere und kugelige mizellare Aggregate die Strömung nur direkt an der Phasengrenze Fluid/Wand beeinflussen, während größere stäbchen- und fadenförmige Strukturen, wie z.B. Mizellen des C<sub>16</sub>-Quat / 3,4-Dimethylbenzoat-Systems, in der Lage sind die Fließeigenschaften des Mediums auch in der viskosen Unterschicht und/oder der turbulenten Grenzschicht zu beeinflussen. Jedoch scheint der Einfluss der Additive direkt an der Phasengrenze größer zu sein, da in Anwesenheit der Additivsysteme C<sub>14</sub>-Quat und C<sub>16</sub>-Quat in Verbindung mit dem Gegenion 3,4-Dimethylbenzoat in den elektrochemischen Messungen eine wesentlich größere strömungsverbessernde Effizienz gemessen wurde.

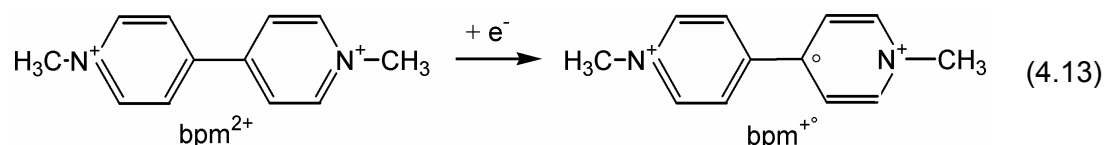
## 4.7 Elektrochemische Messungen mit der rotierenden Scheibe

Um eine Erklärung für die Diskrepanz zwischen den elektrochemischen und rheologischen Messungen zu finden, wurden weitere Untersuchungen mit der rotierenden Scheibe durchgeführt. Diese bietet eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung von wandnahen Prozessen an der Oberfläche von Elektroden [103]. Sie wird hauptsächlich zur Bestimmung von Strömungseffekten unter laminaren Bedingungen eingesetzt, da an rotierenden Scheibenelektroden dieses Strömungsprofil bis zu hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten existiert [89]. Das System bietet die Möglichkeit Stromdichte-Potentialkurven aufzunehmen und dadurch den Einfluss von Additiven auf das Redoxsystem zu untersuchen. Da im Falle der hyperverzweigten Polyethylenimine eine Wechselwirkung mit dem Hexacyanoferrat(II/III)-System festgestellt wurde, sollte durch die elektrochemischen Messungen mit der rotierenden Scheibe auch die Anwendbarkeit des Tracersystems Viologen mit verschiedenen Additiven überprüft werden.

Neben dem Einfluss der Additive auf das Redoxsystem können durch Auswertung der Stromdichte-Potentialkurven mögliche strömungsverbessernde Effekte von Polymeren im so genannten Levich-Plot ermittelt werden.

### 4.7.1 Experimentelles

Neben dem Hexacyanoferrat(II/III)-Tracersystem wurde für die elektrochemischen Messungen mit der rotierenden Scheibe das Redoxsystem 1,1'Dimethyl-4,4'Bipyridinium-Dichloride (Viologen) verwendet:



Die verwendete Zusammensetzung und Stoffmengenkonzentrationen des Redoxsystems sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4: Stoffmengenkonzentration des Viologen-Redoxsystems

Substanz	Konzentration
Dimethyl-Viologen	2 mM/L
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2 M/L

Für die Messungen wurde eine Apparatur der Firma Jaissle Elektronik GmbH und ein Potentiostat der Firma EG & G Princeton Applied Research (Model 273 A) verwendet. Abb. 4.59 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau. Es wurde ein Dreielektrodensystem bestehend aus einer Kalomel-Referenzelektrode, einer Platin-Gegenelektrode und einer Platinscheibenelektrode als Arbeitselektrode gewählt. Die Scheibenelektrode wurde für die Messungen in eine PTFE-Vorrichtung eingebaut. Die Elektrode hatte eine Oberfläche von 1 cm<sup>2</sup> und wurde mit 4000-er Schleifpapier und anschließend mit 1 µm Diamantpaste geschliffen. Vor jeder Messung wurde sie zusätzlich mit Aceton und destilliertem Wasser gereinigt. Die Messdatenerfassung erfolgte über ein Messmodul und ein Programm (Power Suite 2.57), das unter dem Betriebssystem Windows läuft.

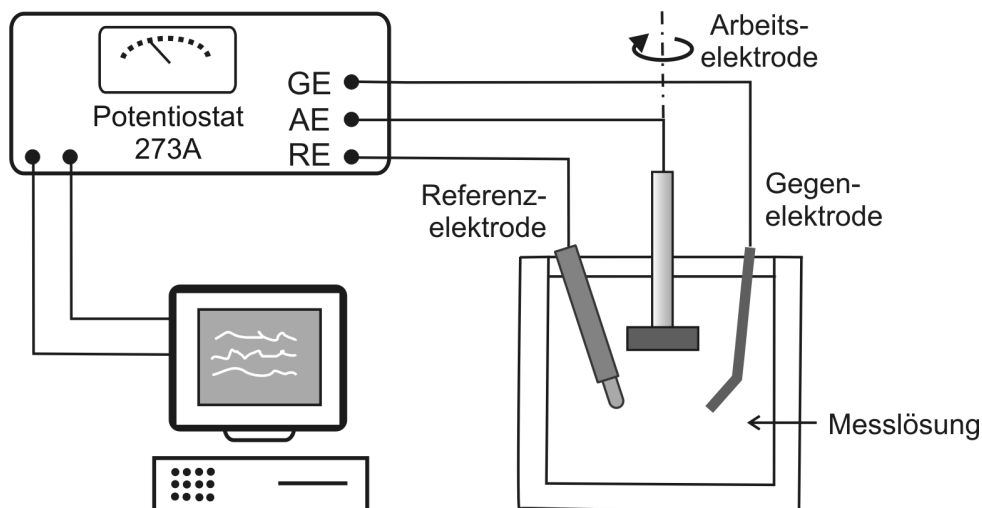


Abb. 4.59: Messaufbau der rotierenden Scheibe

Für die Durchführung der Messungen wurden die rotierende Scheibe, die Referenz- und die Gegenelektrode in einen doppelwandigen Glasbehälter getaucht, in dem sich die Messlösung befand. Vor jeder Messung wurde die Messlösung

45 min mit Stickstoff begast, um gelösten Sauerstoff zu verdrängen, der eventuell die Messung beeinflussen könnte.

Es wurden verschiedene Additive auf ihren Einfluss getestet. Als hyperverzweigte Polymere wurden die Polyethylenimine PEI5 und PEI25 und das Polyglycerin PG5 der Messlösung zugesetzt. Weiterhin wurden die quartären Ammoniumverbindungen C<sub>16</sub>-Quat und C<sub>14</sub>-Quat mit und ohne Zusatz des Gegenions 3,4-Dimethylbenzoat verwendet. Die Additivsysteme wurden in unterschiedlichen Konzentrationen untersucht.

Die Stromdichte-Potentialkurven wurden bei Raumtemperatur mit Umdrehungsgeschwindigkeiten der Scheibenelektrode von 0 bis 2000 rev/min gemessen. Bei Verwendung des Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystems wurde ein Potentialbereich von  $-200 \text{ mV}_H$  bis  $+1000 \text{ mV}_H$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $1 \text{ mV/s}$  gewählt. Im Falle des Viologen-Redoxsystems wurden die Stromdichte-Potentialkurven in einem Bereich von  $-1000 \text{ mV}_H$  bis  $0 \text{ mV}_H$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $20 \text{ mV/min}$  aufgezeichnet.

Anhand der Stromdichte-Potentialkurven kann der diffusionskontrollierte Bereich des Hexacyanoferrat- und Viologen-Redoxsystems bestimmt werden. In diesem Bereich ist nach Levich die an der rotierenden Scheibenelektrode gemessene Diffusionsstromdichte proportional zur Wurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit (Kapitel 3.1.3, Gl. 3.10). Diese Beziehung wurde verwendet, um den Einfluss der hyperverzweigten Polymere und der quartären Ammoniumverbindungen auf die Fließdynamik zu untersuchen.

#### **4.7.2 Versuchsergebnisse**

Die Stromdichte-Potentialkurven des Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystems sind in Abb. 4.60 dargestellt. Sie zeigen den typischen Verlauf durchtrittskontrollierter Systeme mit einer steigenden Diffusionsstromdichte bei ansteigender Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode. Die Diffusionsgrenzschichtdicke nimmt mit zunehmender Rotation der Elektrode ab, woraus ein Anstieg der Diffusionsstromdichte resultiert. Die Voltammogramme der Messlösung zeigen sowohl bei kathodischer als auch bei anodischer Polarisierung einen eindeutigen diffusionskontrollierten Bereich.

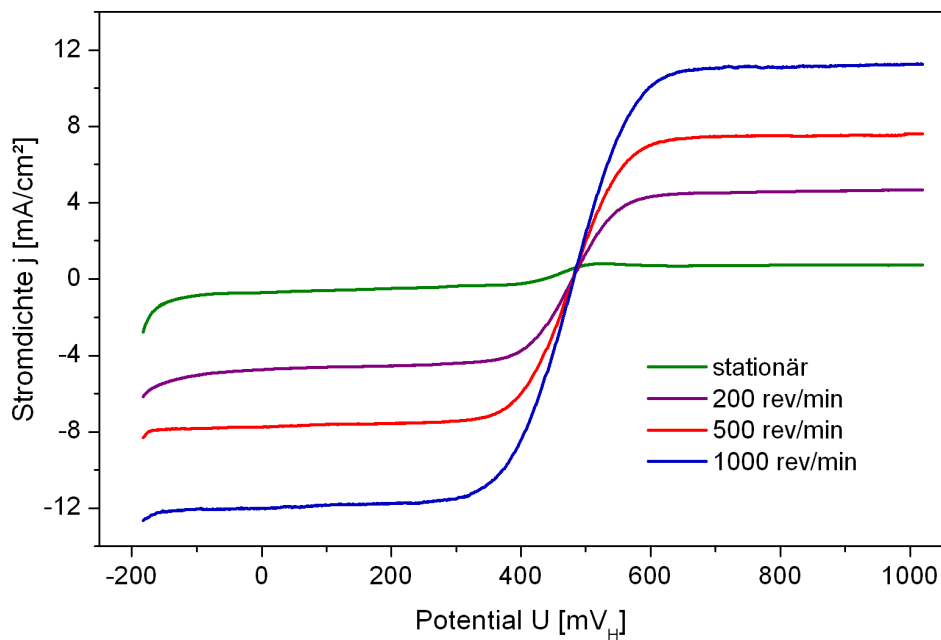


Abb. 4.60: Stromdichte-Potentialkurven des Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystems bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der rotierenden Scheibenelektrode

Den Einfluss des Additivs PG5 auf die Stromdichte-Potentialkurve des Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystems bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode von 500 rev/min zeigt Abb. 4.61. In der logarithmischen Auftragung wird deutlich, dass die Zugabe des Additivs die Diffusionsstromdichte erheblich senkt, wobei weder der Diffusionsgrenzstrombereich noch das Redoxpotential beeinflusst wird.

Der Einfluss von PG5 auf die Diffusionsstromdichte zeigt sich ebenfalls in den ermittelten Levich-Kurven (Abb. 4.62). Für die Darstellung des Levich-Plots wurden die Messwerte der Diffusionsstromdichte bei einer kathodischen Polarisation von 0  $\text{mV}_{\text{H}}$  gewählt. Die Ergebnisse zeigen sehr gut die lineare Abhängigkeit zwischen der Stromdichte und der Wurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit. Weiterhin wird der reduzierende Effekt durch die Zugabe des Polyglycerins deutlich, wobei die Stromdichte bei maximaler Umdrehungsgeschwindigkeit um 55 % reduziert wurde. Damit können die Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen im getauchten Jet, wo mit Zugabe von PG5 eine strömungsverbessernde Effizienz von 55 % gemessen wurde, bestätigt werden.



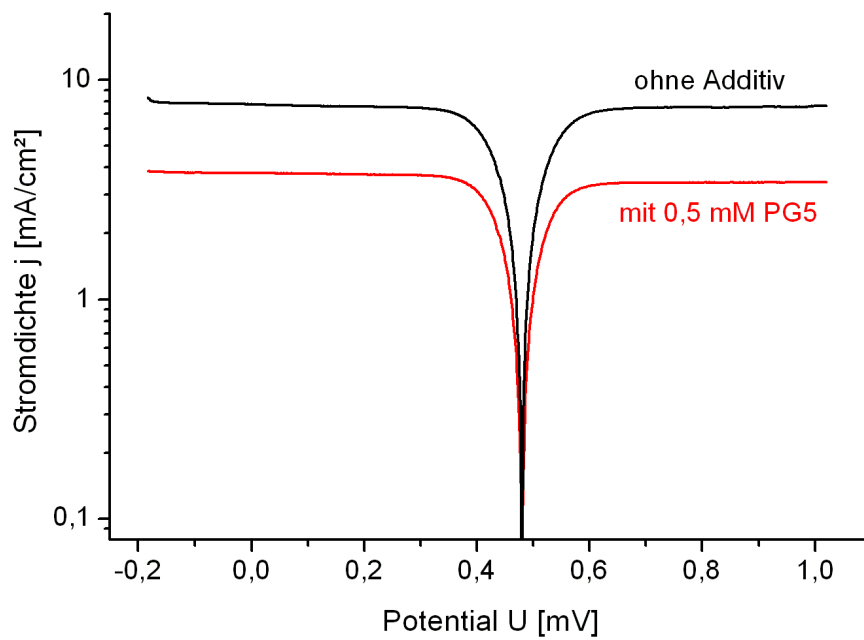


Abb. 4.61: Einfluss des Additivs PG5 auf die Stromdichte-Potentialkurve des Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystems, Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode = 500 rev/min

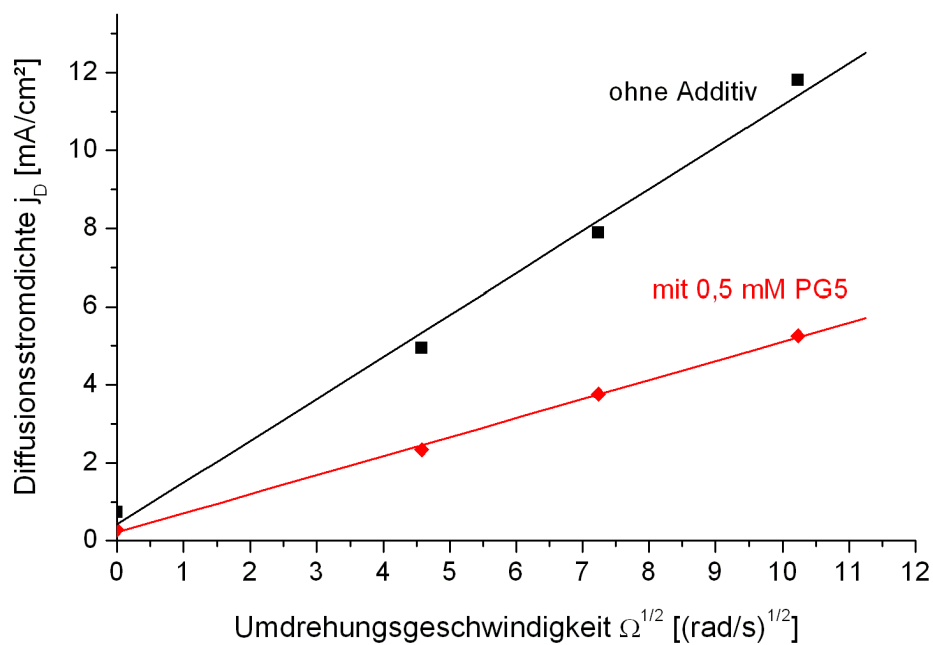


Abb. 4.62: Levich-Plot des Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystems mit und ohne 0,5 mM PG5

Weitere Messungen mit der rotierenden Scheibe wurden im Viologen-Redoxsystem durchgeführt. Die Polarisationskurven für das Viologen-System bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Scheibenelektrode sind in Abb. 4.63 dargestellt. Mit zunehmender Polarisation in negativer Richtung nimmt die Stromdichte zu und es sind die zwei Reduktionsstufen des Viologens erkennbar. In der ersten Reduktionsstufe bildet sich ein diffusionskontrollierter Bereich von ca. -450 bis -670 mV<sub>H</sub> aus. Daher wurde für die Bestimmung des Levich-Plots ein Polarisationspotentialwert von 600 mV<sub>H</sub> verwendet. Die Zugabe von Additiven bei der Aufnahme von Stromdichte-Potentialkurven zeigte keinen Einfluss auf den diffusionskontrollierten Bereich. Auch das hyperverzweigte Polyethylenimin scheint das Redoxsystem Viologen nicht zu beeinflussen, so dass dieses Tracersystem im Gegensatz zum Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystem für die Untersuchung der strömungsverbessernden Effekte der hyperverzweigten Additive angewendet werden kann.

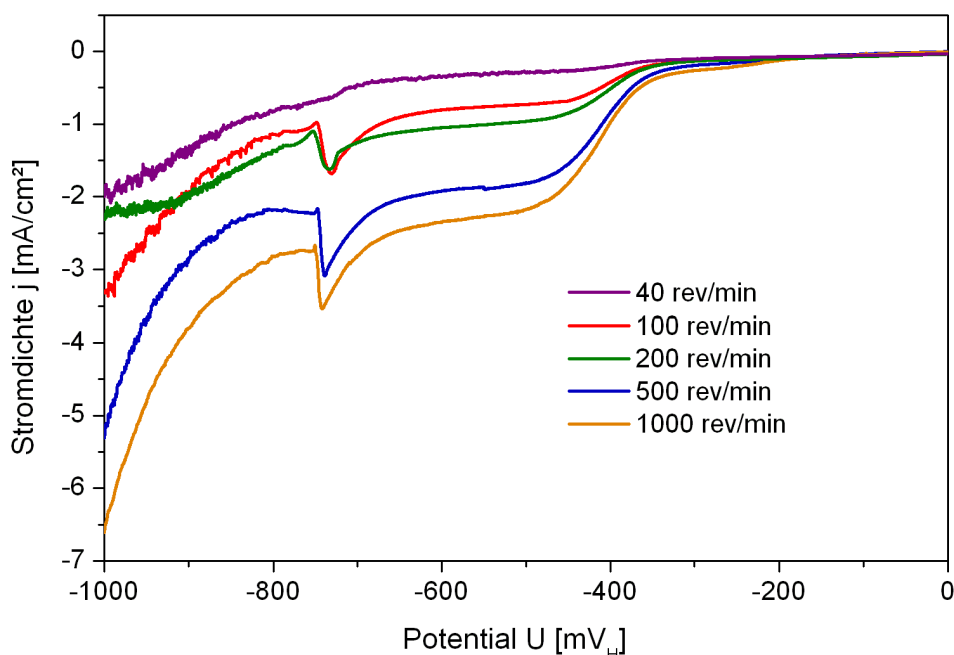


Abb. 4.63: Stromdichte-Potentialkurven des Viologen-Redoxsystems bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der rotierenden Scheibenelektrode

Die ermittelten Levich-Kurven für das Viologen-Redoxsystem in Anwesenheit verschiedener Additive sind in Abb. 4.64 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen,

dass die Ammoniumverbindungen C<sub>14</sub>-Quat und C<sub>16</sub>-Quat die Stromdichte deutlich reduzieren und damit die Strömungsdynamik verbessern. Der Effekt wird durch die Zugabe des Gegenions 3,4-Dimethyl-Benzoat noch weiter verstärkt. Damit werden die Ergebnisse aus den mikroelektrochemischen Messungen im getauchten Jet grundsätzlich bestätigt, wobei die Effizienz im getauchten Jet deutlich höher war. Auch hier wird deutlich, dass durch die Zugabe des Anions 3,4-Dimethylbenzoat die mizellaren Strukturen des C<sub>16</sub>-Quats vermutlich stabilisiert und die viskoelastischen Strömungseigenschaften des Fluids verbessert werden.

Es kann weiterhin festgestellt werden, dass das hyperverzweigte Polyethylenimin PEI25 mit der höheren Molmasse aufgrund der signifikanten Reduzierung der Stromdichte einen ähnlich großen strömungsverbessernden Effekt besitzt. Im Gegensatz dazu konnte die Stromdichte mit Zugabe des Additivs PEI5 kaum reduziert werden. Da der einzige Unterschied in der Molmasse der Additive besteht, wird als Ursache für diesen unterschiedlichen Effekt angenommen, dass eine bestimmte Molekülgröße erforderlich ist, um die Strömungsdynamik energiedissipativ zu beeinflussen.

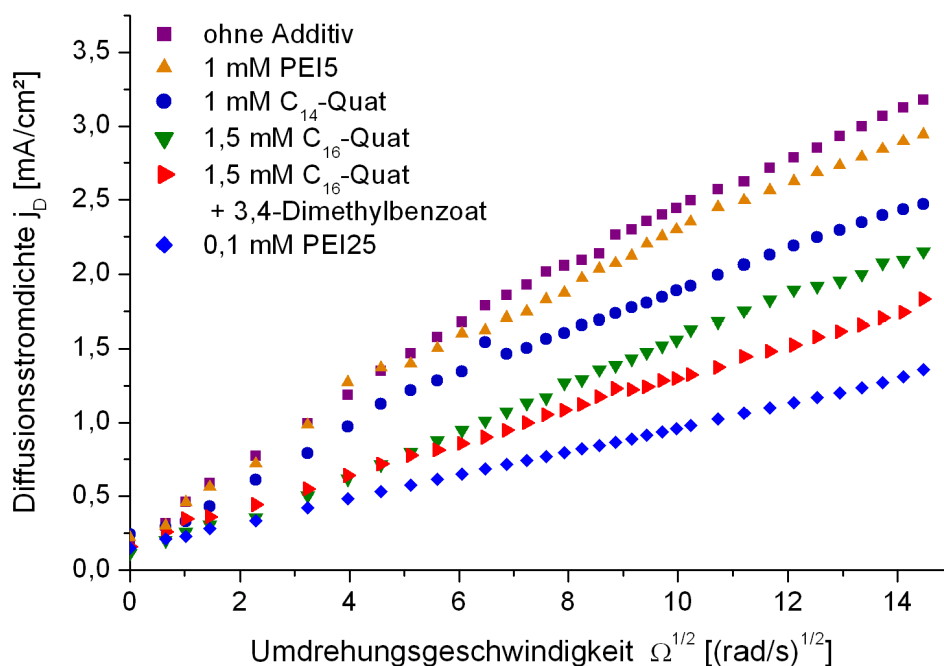


Abb. 4.64: Levich-Plot des Dimethyl-Viologen Redoxsystems mit verschiedenen Additiven

### 4.7.3 Allgemeine Überlegungen zum Wirkmechanismus der Additive

Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen mit der rotierenden Scheibe haben bewiesen, dass sowohl quartäre Ammoniumverbindungen als auch hyperverzweigte Polymere fließverbessernde Eigenschaften im laminaren Strömungsprofil besitzen. Dieser Effekt konnte ebenfalls in der turbulenten Strömung des getauchten Jets gezeigt werden, wobei hier eine noch größere strömungsverbessernde Effizienz beobachtet wurde. Weiterhin zeigte sich bei beiden Untersuchungsmethoden eine Steigerung der Wandreibungsverminderung der Alkyltrimethylammoniumverbindungen durch die Zugabe des organischen Anions 3,4-Dimethylbenzoat.

Um eine Erklärung für die Verringerung der Diffusionsgrenzstromdichte und damit die Reduzierung der Wandschubspannung zu finden, werden im Folgenden die Zusammenhänge in der Phasengrenzschicht näher betrachtet. Nach der Gleichung von Levich (Kapitel 3.1.3, Gl. 3.13) ist die Diffusionsgrenzstromdichte bei laminaren Strömungsverhältnissen, wie es für die rotierende Scheibe der Fall ist, abhängig von der Konzentration und der Diffusionskonstante der elektrochemisch aktiven Spezies, der Viskosität des Mediums und der Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibe. Die Ergebnisse der stationären Stromdichte-Potentialmessungen haben bewiesen, dass das Redoxsystem und damit auch die Konzentration der Redoxpartner durch die Zugabe der Additive nicht beeinflusst werden. Weiterhin ist die Umdrehungsgeschwindigkeit der rotierenden Scheibenelektrode konstant. Somit bleiben als variable Faktoren, die die Grenzstromdichte beeinflussen, die Diffusionskonstante der aktiven Spezies und die Viskosität des Mediums. Unter der Annahme, dass auch die Diffusion unverändert bleibt, können die beobachteten Effekte der Messsysteme nur durch eine Erhöhung der Viskosität in der Phasengrenzschicht erklärt werden. Da eine Verringerung der Diffusionsstromdichte im stationären Zustand nicht beobachtet wurde (s. Kapitel 4.5) muss die Veränderung der Viskosität durch die Zugabe der Additive abhängig von der Strömung sein. Im Falle quartärer Ammoniumverbindungen in Kombination mit großen organischen Anionen wird die Erhöhung der Viskosität der Ausrichtung schon vorhandener stäbchen- oder fadenförmiger Mizellen in Richtung der Dehnungsströmung zugeschrieben [119].

Eine weitere Ursache für die Verringerung der Diffusionsgrenzstromdichte könnte die Veränderung der Diffusionskonstante sein. Durch die Anwesenheit der Additive in der Phasengrenzschicht müsste der Transport der Redoxpartner zur Elektrodenoberfläche gehemmt sein, um eine Verringerung der Diffusionsstromdichte zu erhalten. Dies ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da in den Impedanzmessungen unter stationären Bedingungen der Elektrolytwiderstand nicht erhöht war. Eine Behinderung der Diffusion durch die Additive müsste somit durch die Strömung induziert werden.

Eine weitere Erklärung basiert auf der Ausbildung scherinduzierter Strukturen, wobei die Wechselwirkung von stäbchen- und fadenförmigen Mizellen mit wandnahen Turbulenzen in einer zunehmenden Länge der Stäbchenmizellen und in der Ausbildung supramolekularer Strukturen resultiert [13, 61, 62]. Zudem wird durch die Ausrichtung der Strukturen im Strömungsscherfeld eine direkte Wechselwirkung von wandnahen Turbulenzelementen mit der Wand deutlich gehemmt. Beide Ansätze setzen die Bildung mizellarer stäbchenförmiger Aggregate voraus. Kugelmizellen hingegen besitzen diesen Effekt nicht [50]. Diese Modelle können somit nur den fließverbessernden Effekt des C<sub>16</sub>-Quats in Verbindung mit dem Gegenion 3,4-Dimethylbenzoat erklären.

Die quartären Ammoniumverbindungen C<sub>14</sub>-Quat und C<sub>16</sub>-Quat liegen in den bei den Untersuchungen eingesetzten Konzentrationen ohne die Zugabe eines organischen Anions als Kugelmizellen vor [120]. Entgegen den Angaben aus der Literatur wurde auch hier eine signifikante strömungsverbessernde Effizienz festgestellt [13, 59, 60]. Weiterhin wurde am Beispiel des Polyglycerins und Polyethylenimins gezeigt, dass auch hyperverzweigte globular strukturierte Polymere einen wandreibungsvermindernden Effekt aufweisen. Somit müssen neben den stäbchenförmigen Aggregaten auch große kugelförmige Strukturen die Fähigkeit besitzen, die Strömung in einer Weise zu beeinflussen, dass die fluiddynamische Wechselwirkung mit der Wand verringert wird. Als Wirkmechanismus wird angenommen, dass durch die Strömung eine lokale Erhöhung der Additivkonzentration an der Phasengrenze induziert wird welche dann zu einer Viskositätserhöhung in Oberflächennähe führt. Dieser Effekt wird auch in der Literatur beschrieben, wo über die Ausbildung von Scherschichten verschiedener Viskosität in Wandnähe berichtet wird [119, 121]. Das Medium besitzt an der Grenzfläche einen unterschiedlichen physikalischen Zustand als in der freien

Außenströmung, woraus dann eine Viskositätserhöhung direkt an der Wand resultiert.

Die Anreicherung von Additivmolekülen im oberflächennahen Bereich durch die Strömung kann offenbar nicht durch Viskositätsmessungen erfasst werden. So konnte in den rheologischen Untersuchungen keine Erhöhung der Viskosität der Messlösungen durch den Einfluss der Scherung festgestellt werden. Als Ursache wird angenommen, dass Informationen durch die rheologischen Messungen nicht direkt von der Phasengrenze gewonnen werden können wie es bei den elektrochemischen Methoden der Fall ist.

In den rheologischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Messlösungen mit den hyperverzweigten Polymeren bei höheren Konzentrationen viskoelastische Eigenschaften besitzen. Somit führt eine Konzentrationserhöhung direkt an der Phasengrenze Fluid/Wand auch zu einer örtlichen Erhöhung der Elastizität des Mediums und damit zu einem wandreibungsvermindernden Verhalten.

Ein Modell für den Wirkmechanismus kugeliger Strukturen ist in Abb. 4.65 dargestellt.

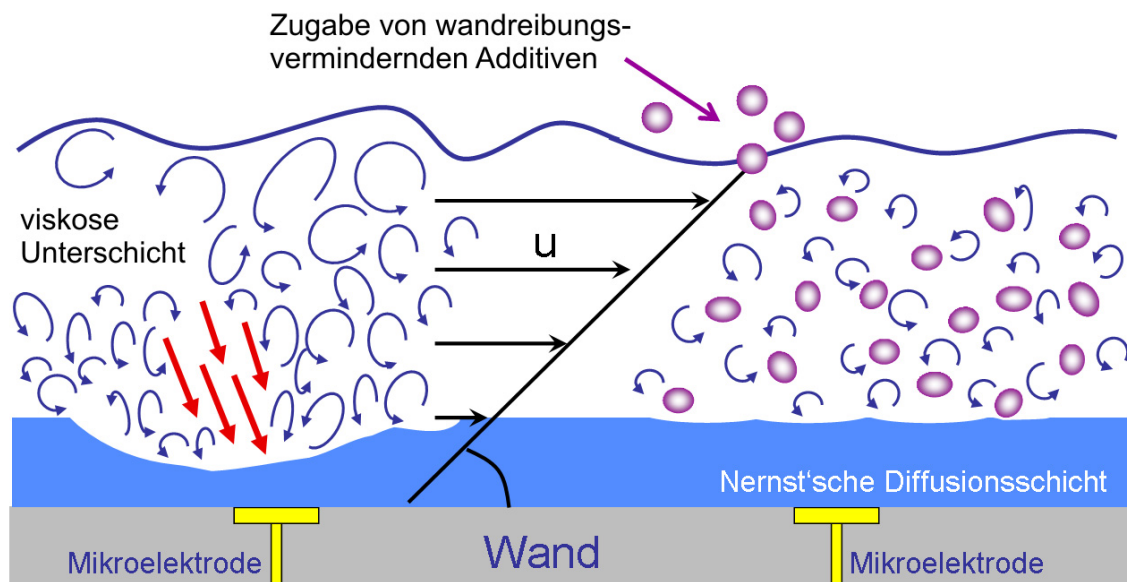


Abb. 4.65: Modell des Wirkmechanismus kugeliger Strukturen

Es wird angenommen, dass durch die Scherkräfte der Strömung die Polymere deformiert werden, wobei die für die Deformation erforderliche Energie aus den wandnahen Turbulenzelementen entnommen wird. Dadurch werden die wand-

gerichteten Energiedichten der Turbulenzen verringert und damit die Wandreibung reduziert. Dieser Mechanismus wird auch im Falle hochmolekularer Polymere angenommen (Coil-Stretch-Mechanismus), die im Vergleich zu Tensiden oder hyperverzweigten Polymeren jedoch über eine wesentlich höhere Dehnbarkeit unter hohen Scherbelastungen verfügen [50]. Aufgrund der sehr hohen strömungsverbessernden Effizienz der untersuchten Additive müssen vermutlich noch weitere fließverbessernde Effekte, wie z. B. die oben beschriebenen lokale Viskositätserhöhung, eine Rolle spielen.

Die Effizienz der wandreibungsvermindernden Additive ist zu einem großen Teil abhängig von der Struktur und der Geometrie der Polymere. Jedoch spielt auch die Größe und die Konzentration der Additive eine Rolle. Im Falle des hyperverzweigten Polyglycerins wurde gezeigt, dass mit zunehmender molarer Masse und damit zunehmender Molekülgröße der wandreibungsvermindernde Effekt größer wird. Dieser Zusammenhang wurde auch bei den quartären Ammoniumverbindungen mit zunehmender Alkylkettenlänge festgestellt. Die Effizienz der Additive wird weiterhin bei Erhöhung der Konzentration gesteigert, jedoch zeigt sich hier ab einer bestimmten Konzentration eine Sättigung, die bei den Mizellbildnern wie das C<sub>14</sub>-Quat oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration liegt.

Bei der Ermittlung der Struktur-Wirkungsbeziehungen der Additive wurde ein hoher Unterschied der strömungsverbessernden Effizienz zwischen den Ergebnissen der elektrochemischen und der rheologischen Messungen festgestellt. Wie schon in Kapitel 4.6.2 beschrieben, kann diese Diskrepanz nur durch einen unterschiedlichen Wirkmechanismus der Additive in den einzelnen Phasengrenzschichten erklärt werden. Während kugelige Strukturen nur direkt an der Phasengrenze Fluid/Wand wirken, sind größere stäbchenförmige Strukturen in der Lage, die Fließeigenschaften des Mediums auch in der viskosen Unterschicht und/oder turbulenten Grenzschicht zu verbessern. Es wird vermutet, dass stäbchenförmige Mizellen wie z.B. die des C<sub>14</sub>-Quat/3,4-Dimethylbenzoat-Systems über eine höhere Ordnungsstruktur in der viskosen Unterschicht verfügen als z.B. die Kugelmizellen des C<sub>14</sub>-Quats ohne organisches Gegenion.

Bei Betrachtung des Wirkmechanismus wandreibungsvermindernder Additive spielt somit die Struktur und die Größe der Polymere eine entscheidende Rolle.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG

Hochmolekulare Polymere und oberflächenaktive Verbindungen können Wandschubspannungen in Strömungssystemen auf Werte reduzieren, die unkritisch für die Zerstörung von schützenden Deckschichten sind und damit das Auftreten von strömungsinduzierter Lokalkorrosion vermindern. Die kritischen Wandschubspannungen für die Initiierung von SILK werden somit erhöht.

Unter Anwendung elektrochemischer und rheologischer Untersuchungsmethoden wurde am Beispiel von Polyglycerin und Polyethylenimin untersucht, ob hyperverzweigte globular strukturierte Polymere grundsätzlich als Drag Reducer einsetzbar sind. Weiterhin wurden Strukturwirkungsbeziehungen von supramolekularen Polymeren wie quartäre Ammoniumverbindungen und hyperverzweigte Polymere studiert.

Die mikroelektrochemischen Messungen im getauchten Jet ergaben bei Zugabe des Additivs Polyglycerin eine hohe Reduzierung der Wandschubspannung mit einer strömungsverbessernden Effizienz von bis zu 88 % im Falle des PG6. Die Ermittlung der fließverbessernden Eigenschaften der quartären Ammoniumverbindungen C<sub>14</sub>- und C<sub>16</sub>-Quat zeigte weiterhin, dass große Anionen wie das 3,4-Dimethylbenzoat für kationische Tenside nicht notwendig sind, um wandreibungsvermindernd zu sein. Jedoch wurde deutlich, dass die Zugabe des Gegenions 3,4-Dimethylbenzoat die strömungsverbessernde Effizienz verbessert.

Die Analyse des Diffusionsgrenzstromrauschens zeigte, dass die Energiedichte-Maxima der Freak-Amplituden deutlich verringert werden und somit auch die fluiddynamischen Wechselwirkungen senkrecht zur Wand in Anwesenheit der supramolekularen Polymere vermindert werden können.

Durch rheologische Messungen wurde ermittelt, ob der elektrochemisch gemessene Effekt mit den rheologischen Eigenschaften der Messlösungen korreliert. Hierbei interessierte auch der in der Literatur oft dargestellte Zusammenhang zwischen der Viskoelastizität der Additive und der wandreibungsvermindernden Effizienz. Es wurde gefunden, dass hyperverzweigtes Polyglycerin in niedrigen Konzentrationen newtonsches Verhalten zeigt und erst ab einer deutlich höheren Konzentration viskoelastische Eigenschaften aufweist. Ähnliche Ergebnisse



wurden für die kationischen Tenside C<sub>14</sub>- und C<sub>16</sub>-Quat in Verbindung mit 3,4-Dimethylbenzoat festgestellt. Eine Erhöhung der Konzentration von Tensid und Gegenion führte zu einem stabilen viskoelastischen Verhalten, das im Falle des C<sub>14</sub>-Quats sehr stark abhängig von der aufgebrauchten Deformation und der Frequenz ist.

Während die Ergebnisse der rheologischen Messungen für die Systeme C<sub>14</sub>- und C<sub>16</sub>-Quat / 3,4-Dimethylbenzoat eine hohe Viskoelastizität zeigen, besitzt das C<sub>14</sub>-Quat-System ohne organisches Anion newtonsches Verhalten. Die Systeme weisen jedoch unabhängig von der Art des Gegenions wandreibungsvermindernde Eigenschaften auf. Somit korrelieren die rheologischen Ergebnisse nicht mit der elektrochemisch gemessenen strömungsverbessernden Effizienz der Additive, jedoch kann ein stabiles viskoelastisches Verhalten ein Anzeichen dafür sein.

In einem nächsten Schritt wurden das Verhalten und der Einfluss der hyperverzweigten Polyglycerine unter Stagnationsbedingungen durch den Einsatz von Impedanzmessungen und Stromdichte-Potentialmessungen ermittelt. Durch die Impedanzmessungen konnte eine Adsorption von Polyglycerinmolekülen an der Elektrodenoberfläche und auch eine Hemmung der Diffusion der Redoxpartner weitgehend ausgeschlossen werden. Die elektrochemisch gemessene Grenzstromdichteverminderung ist somit weniger auf eine Oberflächenadsorption an der Goldelektrode, sondern vielmehr auf strömungsverbessernde Eigenschaften der Additive zurückzuführen. Polyglycerin zeigte weiterhin keinen Einfluss auf die Redoxreaktion des Hexacyanoferrats unter stationären Bedingungen. Eine Wechselwirkung, wie sie beim hyperverzweigten Polyethylenimin festgestellt wurde, kann damit ausgeschlossen werden.

Differenzdruckmessungen in einer Ein-Phasen-Strömung konnten die elektrochemisch gemessenen Effekte der hyperverzweigten Polymere und des C<sub>14</sub>-Quat-Systems ohne zusätzliches Gegenion nicht bestätigen. Hier konnte nur bei Zugabe der Systeme C<sub>14</sub>- und C<sub>16</sub>-Quat in Verbindung mit dem Gegenion 3,4-Dimethylbenzoat eine deutlich strömungsverbessernde Effizienz gefunden werden. Die Diskrepanz zwischen den elektrochemischen und rheologischen Messergebnissen wird auf unterschiedliche Wirkmechanismen von stäbchenförmigen und kugeligen Strukturen in den Phasengrenzschichten zurückgeführt. So wird angenommen, dass stäbchenförmige Strukturen wie Mizellen von quartären

Ammoniumverbindungen in Gegenwart von großen organischen Anionen eine höhere Ordnungsstruktur in der viskosen Unterschicht besitzen und dadurch die fluiddynamischen Wechselwirkungen und Mikroturbulenzen vermindern können. Im Gegensatz dazu können kugelige Strukturen wie die hyperververzweigten Polymere die Fließdynamik nur direkt an der Wand beeinflussen. Diese Effekte können durch rheologische Messungen nicht erfasst werden.

Der Einfluss der Makromoleküle auf die Fließdynamik wurde elektrochemisch mit der rotierenden Scheibe studiert. Es ergab sich, dass quartäre Ammoniumverbindungen und hyperververzweigte Polymere fließverbessernde Eigenschaften nicht nur in der turbulenten Strömung des getauchten Jets, sondern auch im laminaren Strömungsprofil der rotierenden Scheibe besitzen. Die strömungsverbessernde Effizienz der Additive ist dabei abhängig von der Struktur und der Größe der Polymere.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass nicht nur stäbchenförmige mizellare Strukturen in der Lage sind, die wandnahe Strömungsdynamik zu beeinflussen, sondern auch kugelige Strukturen wie hyperververzweigte Polymere. Der wandreibungsvermindernde Effekt quartärer Ammoniumverbindungen wird der Dämpfung von turbulenten Wirbeln in der viskosen Unterschicht aufgrund elastischer Eigenschaften der molekularen Aggregate zugeschrieben. Im Falle kugeliger Strukturen wird angenommen, dass durch die Scherkräfte der Strömung die Polymere deformiert werden, wobei die für die Deformation erforderliche Energie aus den wandnahen Turbulenzelementen entnommen wird. Vermutlich spielen noch weitere fließverbessernde Effekte eine Rolle, wobei nur das Zusammenspiel dieser Effekte zu der ermittelten hohen strömungsverbessernden Effizienz der supramolekularen Polymere führt.

Abschließend lässt sich sagen, dass mit den hyperververzweigten Polyglycerinen eine Substanzklasse mit neuer supramolekularer Struktur gefunden wurde, welche wie die hochmolekularen Polymere und oberflächenaktiven Substanzen mit amphipathischer Struktur strömungsverbessernde Eigenschaften besitzt.



## 6 LITERATUR

- [1] G. Schmitt, "Drag Reduction by Corrosion Inhibitors - A Neglected Option for Mitigation of Flow Induced Localized Corrosion", *Materials and Corrosion*, **2001**, 52, 329 - 343.
- [2] G. Schmitt, C. Werner and M. Bakalli, "Fluid Mechanical Interactions of Turbulent Flowing Liquids with the Wall - Revisited with a New Electrochemical Tool", *CORROSION'2005*, NACE International, Houston, TX, **2005**, paper no. 344.
- [3] G. Schmitt, C. Werner and M. J. Schöning, "Microelectrochemical Efficiency Evaluation of Inhibitors for CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel under High Shear Stress Gradients", *CORROSION'2002*, NACE International, Houston, TX, **2002**, paper no. 280.
- [4] G. Schmitt and C. Werner, "Microelectrochemical Quantification of Drag Reducing Properties of Corrosion Inhibitors", *ISE'2001*, San Francisco, **2001**, paper no. 588.
- [5] G. Schmitt, M. Bakalli and M. Hoerstemeier, "Contribution of Drag Reduction to the Performance of Corrosion Inhibitors in One- and Two-Phase Flow", *CORROSION'07*, NACE International, Houston, TX, **2007**, paper no. 615.
- [6] G. Schmitt, "Drag Reduction by Corrosion Inhibitors - A Neglected Option for Mitigation of Flow Induced Localized Corrosion", *Materials and Corrosion*, **2001**, 52, 329-343.
- [7] R. H. J. Sellin and R. T. Moses, "Drag Reduction in Fluid Flows - Techniques for Friction Control", Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, **1989**.
- [8] G. Schmitt and R. H. Hausler, "Hydrodynamic Flow Effects on Corrosion Inhibition", *CORROSION'2004*, NACE International, Houston, TX, **2004**, paper no. 402.
- [9] G. Schmitt, T. Gudde and E. Strobel-Effertz, "Fracture Mechanical Properties of CO<sub>2</sub>-Corrosion Product Scales and their Relation to

- Localized Corrosion", *CORROSION'1996*, NACE International, Houston, TX, **1996**, paper no. 3.
- [10] G. Schmitt, C. Bosch and M. Müller, "Modelling of the Probability of Flow Induced Localized Corrosion from Critical Hydrodynamic Data and Fracture Mechanical Data of Scales from CO<sub>2</sub>-Corrosion of Steel", *EFC Publication, Advances in Materials and Corrosion Control in Oil and Gas Production*, **1999**, 26, 24.
- [11] G. Schmitt and T. Gudde, "Local Mass Transfer Coefficients and Local Wall Shear Stresses at Flow Disturbance", *CORROSION'1995*, NACE International, Houston, TX, **1995**, paper no. 102.
- [12] Z. Lin, Y. Zheng, H. T. Davis, L. E. Scriven, Y. Talmon and J. L. Zakin, "Unusual effects of counterion to surfactant concentration ratio on viscoelasticity of a cationic surfactant drag reducer", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **2000a**, 93, 363-373.
- [13] J. L. Zakin, B. Lu and H. W. Bewersdorff, "Surfactant Drag Reduction", *Rev. Chem. Eng.*, **1998**, 13, 253-320.
- [14] Z. Lin, L. C. Chou, B. Lu, Y. Zheng, H. T. Davis, L. E. Scriven, Y. Talmon and J. L. Zakin, "Experimental Studies on Drag Reduction and Rheology of Mixed Cationic Surfactants with Different Alkyl Chain Lengths", *Rheol. Acta*, **2000**, 39, 354-359.
- [15] A. Gyr and H. W. Bewersdorff, "Drag Reduction of Turbulent Flows by Additives", Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **1995**.
- [16] S. Ragsdale, "Chemical Additive Enables Alyeska Pipeline Service Co. to Achieve Huge Cost Savings", *Petroleum News*, **2007**, 12 (41).
- [17] elektronischer Artikel, ASTM International, Standards, [www.astm.org](http://www.astm.org), 6.März 2006.
- [18] H. Schlichting and K. Gersten, "Grenzschichttheorie", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1997**.
- [19] W. Kalide, "Einführung in die Technische Strömungslehre", Carl Hanser Verlag, München Wien, **1990**.
- [20] H. Oertel, "Prandtl-Führer durch die Strömungslehre", Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, **2001**.
- [21] G. P. Merker and C. Baumgarten, "Fluid- und Wärmetransport", B. G. Teubner GmbH, Struttgart Leipzig Wiesbaden, **2000**.

- [22] R. Wille, "Strömungslehre", Skript zur Vorlesung, TU Berlin, Berlin, **2005**.
- [23] Stulik, Karel and V. Pacakova, "Electroanalytical Measurements in Flowing Liquids", Ellis Horwood Limited, Chichester, **1986**.
- [24] J. T. Davies, "Eddy Transfer Near Solid Surfaces, Turbulence Phenomena", *Academic Press*, **1972**, 2, 121-143.
- [25] C. Xu, Z. Zang and J. M. J. Den Toonder, "Origin of High Kurtosis Levels in the Viscous Sublayer. Direct Numerical Simulation and Experiment", *AIChE Journal*, **1996**, 42, 3544-3546.
- [26] H. G. Nepomuceno and R. M. Lueptow, "Pressure and Shear Stress Measurements at the Wall in a Turbulent Boundary Layer on a Cylinder", *Phys. Fluids*, **1997**, 9, 2732-2739.
- [27] M. Oberlack, "A Unified Approach for Symmetries in Plane Parallel Turbulent Shear Flows", *J. Fluid Mech.*, **2001**, 427, 299-328.
- [28] F. Durst, J. Jovanovic and J. Sender, "LDA Measurements in the Near Wall Region of a Turbulent Pipe-Flow", *J. Fluid Mech.*, **1995**, 295, 305-335.
- [29] "Korrosion von Metallen und Legierungen, Grundbegriffe und Definitionen", DIN EN ISO 8044, **November 1999**.
- [30] "Korrosionsuntersuchungen in strömenden Flüssigkeiten - Allgemeines", DIN 50920 Teil 1, Beuth-Verlag, Berlin, **1985**.
- [31] G. Pini and J. Weber, *Technische Rundschau Sulzer*, **1979**, 2, 69.
- [32] W. Bücken, "Untersuchungen zur Strömungsinduzierten Korrosion Kondensatproduzierender Erdgassonden unter den Bedingungen der Nebelströmung", Dissertation, Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen, Deutschland, **1993**.
- [33] G. Schmitt and W. Bücken, "Performance of Inhibitors under High Turbulent Flow", *Proc. 12th Scandinavian Corrosion Congress and EUROCORR'92*, The Corrosion Society of Finland, P.J. Tunturi (Ed.), Dipoli, Espoo, Finnland, **1992**, 547-556.
- [34] C. Werner, "Mikroelektrochemische Quantifizierung von Strömungsintensitäten zum Studium der Wirksamkeit von Wandreibungsvermindernden Additiven", Dissertation, Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen, Deutschland, **2003**.

- [35] S. V. Alekseenko and D. M. Markovich, "Electrodiffusional Diagnostics of Wall Shear Stresses in Impinging Jets", *J. Appl. Electrochem.* , **1994**, 24, 626-631.
- [36] Y. Wang, J. Postlethwaite and D. J. Bergstrom, "Modelling Mass Transfer Entrance Lengths in Turbulent Pipe-Flow with applications to Small Cathodes for Measuring Local mass Transfer Rates", *J. Appl. Electrochem.* , **1996**, 26, 471-479.
- [37] F. Huchet, J. Comiti, J. Tihon, A. Montillet and P. Legentilhomme, "Electrodiffusion Diagnostics of the Flow and Mass Transfer Inside a Network of Crossing Minichannels", *J. Appl. Electrochem.* , **2006**, 37, 49-55.
- [38] M. Müller, "Untersuchungen zum Mechanismus und der Initiierung strömungsinduzierter Lokalkorrosion in CO<sub>2</sub>-haltigen Wässern", Dissertation, RWTH Aachen, **2000**.
- [39] C. Deslouis, B. Tribollet, R. Cromolet and G. Vlachos, "Sur une Méthode Electrochimique pur l'étude des Films d'eau Écoulement sur une Plan", *La Houille Blanche*, **1987**, 6, 459-467.
- [40] G. Schmitt, C. Bosch, U. Pankoke, W. Bruckhoff and G. Siegmund, "Evaluation of Critical Flow Intensities for FILC in Sour Gas Production", *CORROSION'1998*, NACE International, Houston, TX, **1998**, paper no. 46.
- [41] G. Schmitt, M. Müller, M. Papenfuss and E. Strobel-Effertz, "Understanding Localized CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel from Physical Properties of Iron Carbonate Scales", *CORROSION'1999*, NACE International, Houston, TX, **1999**, paper no. 38.
- [42] G. Schmitt, C. Bosch, M. Mueller and G. Siegmund, "A Probabilistic Model for Flow Induced Localized Corrosion", *CORROSION'2000*, NACE International, Houston, TX, **2000**, paper no. 49.
- [43] G. Schmitt, "Drag Reduction - A Widely Neglected Property of Corrosion Inhibitors", *Proc. 9th Europ. Symp. Corrosion Inhibitors (9SEIC)*, Ann. Univ. Ferrara, Suppl. N. 11, **2000**, 1089.
- [44] M. Onorato, A. R. Osborne, M. Serio and S. Bertone, "Freak Waves in Random Oceanic Sea States", *Phys. Rev. Letters*, **2001**, 25, 5831-5834.

- [45] A. R. Osborne, M. Onorato and M. Serio, "The Nonlinear Dynamics of Rogue Waves and Holes in Deep Water Gravity Trains", *Phys. Lett.*, **2000**, A 275, 386-393.
- [46] E. M. Bitner-Gregersen and M. Eknes, "Ship Accidents due to Severe Weather", Det Norske Vertias-Report, **2001**.
- [47] "Korrosion der Metalle, allgemeine Begriffe", ISO 8044, Beuth-Verlag, Berlin, **1986**.
- [48] B. A. Toms, *Proc. Intern. Rheology Congr.*, Scheveningen, The Netherlands, **1948**.
- [49] J. L. Rosenfeld, "Corrosion Inhibitors", McGraw-Hill Inc., New York, **1981**.
- [50] C. Deslouis, "Microscopic Aspects of Surfactants Action on Flow Induced Corrosion", *Electrochimica Acta*, **2003**, 48, 3279-3288.
- [51] Y. Zhang, Y. Qi and J. L. Zakin, "Headgroup Effect on Drag Reduction and Rheological Properties of Micellar Solutions of Quaternary Ammonium Surfactants", *Rheol. Acta*, **2005**, 45, 42-58.
- [52] A. Gyr, "Effects of Polymer Additives on the Large Scale Structure of a Two-Dimensional Submerged Jet", *Appl. Sci. Research*, **1996**, 56, 13-18.
- [53] M. Kwade, "Beeinflussung der Turbulenzstruktur in der ebenen Mischungsschicht zweier Ströme durch Polymerzusätze", *Rheol. Acta*, **1982**, 21, 120-149.
- [54] H. Rehage and H. Hoffmann, "Rheological Properties of Viscoelastic Surfactant Systems", *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 4712-4719.
- [55] Y. Qi and J. L. Zakin, "Chemical and Rheological Characterization of Drag-Reducing Cationic Surfactant Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 6326-6336.
- [56] H. W. Bewersdorff and A. Gyr, "Drag Reduction by Polymers and Surfactants." In *Physical Processes and Chemical Reactions in Liquid Flows*, Balkema, Rotterdam, The Netherlands, **1998**, 209-221.
- [57] B. Lu, X. Li, J. L. Zakin and Y. Talmon, "A Non-Viscoelastic Drag Reducing Cationic Surfactant System", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **1997**, 71, 59-72.
- [58] B. Lu, X. Li, L. E. Scriven, H. T. Davis, Y. Talmon and J. L. Zakin, "Effect of Chemical Structure on Viscoelasticity and Extensional Viscosity of



- Drag-Reducing Cationic Surfactant Solutions", *Langmuir*, **1998**, 14 (1), 8-16.
- [59] Y. Zheng, Z. Lin, J. L. Zakin, Y. Talmon, H. T. Davis and L. E. Scriven, "Cryo-TEM Imaging the Flow-Induced Transition from Vesicles to Threadlike Micelles", *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 523-527.
- [60] I. Wunderlich, H. Hoffmann and H. Rehage, *Rheol. Acta*, **1987**, 26, 532.
- [61] P. Lindner, H. W. Bewersdorff, R. Heen, P. Sittart, H. Thiel, J. Langowski and R. Oberthür, "Drag Reducing Surfactants Solutions in Laminar and Turbulent Flow Investigated by Small-Angle Neutron Scattering and Light Scattering", *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1990**, 81, 107.
- [62] D. Ohlendorf, W. Interthal and H. Hoffmann, "Surfactant Systems for Drag Reduction: Physico-Chemical Properties and Rheological Behaviour", *Rheol. Acta*, **1986**, 25, 468-486.
- [63] L. Chaal, F. Pillier, B. Saidani, S. Joiret, A. Pailleret and C. Deslouis, "Characterization of Counterion and Surface Influence on Micelle Formation Using Tapping Mode Atomic Force Microscopy in Air", *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 1110, 21710-21718.
- [64] J. Myska, P. Stepanek and J. L. Zakin, "Micellar Size of Drag Reducing Cationic Surfactants", *Colloid Polym. Sci.*, **1997**, 275, 254-262.
- [65] L. J. Magid, J. C. Gee and Y. Talmon, "A Cryogenic Transmission Electron Microscopy Study of Counterion Effects on Hexadecyltrimethylammonium Dichlorobenzoate Micelles", *Langmuir*, **1990**, 6, 1609.
- [66] Z. Lin, A. Mateo, Y. Zheng, E. Kesselmann, E. Pancallo, D. J. Hart, Y. Talmon, H. T. Davis, L. E. Scriven and J. L. Zakin, "Comparison of Drag Reduction, Rheology, Microstructure and Stress-Induced Precipitation of Dilute Cationic Surfactant Solutions with Odd and even Alkyl Chains", *Rheol. Acta*, **2002**, 41, 483-492.
- [67] Z. Lin, J. L. Zakin, Y. Zheng, H. T. Davis and L. E. Scriven, "Comparison of the effects of dimethyl and dichloro benzoate counterions on drag reduction, rheological behaviours, and microstructures of a cationic surfactant", *J. Rheology*, **2001**, 45 (4), 963-981.

- [68] H. Frey and H. Kautz, "Hyperverzweigte Polymere: von baumartigen Makromolekülen zu Funktionsmaterialien", *Nachrichten aus der Chemie*, **2002**, 50, 1218-1224.
- [69] A. W. Bosman, H. M. Janssen and E. W. Meijer, "About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications", *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1665-1688.
- [70] S. M. Grayson and J. M. J. Fréchet, "Convergent Dendrons and Dendrimers: from Syntheses to Applications", *Chem. Rev.*, **2001**, 99, 3819-3867.
- [71] Produkt Information Lupasol<sup>®</sup>, Polyethyleneimines for creative connections, BASF.
- [72] Produkt Information, Hyperpolymers GmbH, [www.hyperpolymers.com](http://www.hyperpolymers.com).
- [73] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey and R. Mühlhaupt, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4240- 4246.
- [74] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey and R. Mühlhaupt, "Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization", *Macromolecules*, **1999**, 32, 4240-4246.
- [75] D. A. Tomalia, A. M. Naylor and W. A. Goddard, "Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility from Atoms to Macroscopic Matter", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29 (2), 138-175.
- [76] L. J. Hobson and W. J. Feast, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 2067.
- [77] R. Haag, "Supramolecular Drug-Delivery Systems Based on Polymeric Core-Shell Architectures", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, 43, 278-282.
- [78] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik and L. K. Yeung, "Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis", *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 43 (3), 181-190.
- [79] B. Bruchmann and W. Schrepp, *e-Polym.*, **2003**, 14.
- [80] R. K. Kainthan, E. B. Muliawan, S. G. Hatzikiriakos and D. E. Brooks, "Synthesis, Characterization, and Viscoelastic Properties of High Molecular Weight Hyperbranched Polyglycerols", *Macromolecules*, **2006**, 39, 7708-7717.

- [81] A. Sunder, M. Krämer, R. Hanselmann, R. Mühlhaupt and H. Frey, "Molekulare Nanokapseln auf der Basis von amphiphilen hyperverzweigten Polyglycerinen", *Angew. Chem.*, **1999**, 111 (23), 3758-3761.
- [82] A. Sunder, R. Mühlhaupt, R. Haag and H. Frey, "Hyperbranched Polyether Polyols: A Modular Approach to Complex Polymer Architectures", *Adv. Mater.*, **2000**, 12 (3), 235-239.
- [83] A. Sunder, M. Krämer, R. Hanselmann, R. Mühlhaupt and H. Frey, "Molekulare Nanokapseln auf der Basis von Amphiphilen Hyperverzweigten Polyglycerinen", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3552-3533.
- [84] M. H. M. Oudshoorn, R. Rissmann, J. A. Bouwstra and W. E. Hennink, "Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyglycerol Hydrogels", *Biomaterials*, **2006**, 27, 5471-5479.
- [85] G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, G. R. Baker and V. K. J. Gupta, *Org. Chem.*, **1985**, 50, 2003.
- [86] D. Horn and F. Linhart, "Retention Aids", In Paper Chemistry, 2<sup>nd</sup> Ed., J. E. Roberts, Blackie Academic & Professional, Glasgow and London, **1996**, 64.
- [87] G. M. Lindquist and R. A. Stratton, "The Role of Polyelectrolyte Charge Density and Molecular Weight on the Adsorption and Flocculation of Colloidal Silica with Polyethylenimine", *J. Colloid Interface Sci.*, **1976**, 55, 45-59.
- [88] E. Bayer, W. Schuhmann, S. Erber and K.-P. Stengele, *Nigru Chemie GmbH*, **1999**, DE 19620171 A1.
- [89] G. Schmitt and M. Bakalli, "A Critical Review of Measuring Techniques for Corrosion Rates under Flow Conditions", *CORROSION'2006*, NACE International, Houston, TX, **2006**, paper no. 344.
- [90] J. Heinze, "Determination of Diffusion Coefficients by Electrochemical Current Time Measurements", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1980**, 84, 785.
- [91] C. G. Zosky, A. M. Bond, E. T. Allison and K. B. Oldham, "How Long Does it Take a Microelectrode to Reach a Voltammetric Steady State", *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 37-45.

- [92] J. Heinze, "Elektrochemie mit Ultramikroelektroden", *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1327-1349.
- [93] S. Pons and M. Fleischmann, "The Behaviour of Microelectrodes", *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 1391.
- [94] M. I. Montenegro, M. A. Queiros and J. L. Daschbach, "Microelectrodes: Theory and Applications", In NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, **1990**.
- [95] F. Giralt and O. Trass, "Mass Transfer from Crystalline Surfaces in a Turbulent Impinging Jet, Part 1: Transfer by Erosion", *Canadian J. Chem. Eng.*, **1976**, 53, 505-511.
- [96] F. Giralt and O. Trass, "Mass Transfer from Crystalline Surfaces in a Turbulent Impinging Jet, Part 2: Erosion and Diffusional Transfer", *Canadian J. Chem. Eng.*, **1976**, 54, 148-155.
- [97] J. L. Dawson, C. C. Shi, D. G. John and D. A. Eden, "Electrochemical Testing of Differential Flow Induced Corrosion Using Jet Impingement Rigs", *CORROSION'1987*, NACE International, Houston, TX, **1987**, paper no. 453.
- [98] K. D. Eford, E. J. Wright, J. A. Boros and T. G. Hailey, "Experimental Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Laboratory Tests", *CORROSION'1993*, NACE International, Houston, TX, **1993**, paper no. 81.
- [99] J. L. Dawson and C. C. Shi, "Corrosion under Flowing Conditions - An Overview and Model", *CORROSION'1990*, NACE International, Houston, TX, **1990**, paper no. 21.
- [100] P. A. Lush, S. P. Hutton, J. C. Rowlands and D. Angell, "The Relation between Impingement Corrosion and Fluid Turbulence", *6th Europ. Congr. Metallic Corrosion*, **1977**, 137.
- [101] D. C. Silverman, "Rotating Cylinder Elektrode - An Approach for Predicting Velocity Sensitive Corrosion", *CORROSION'1990*, NACE International, Houston, TX, **1990**, paper no. 13.
- [102] V. Y. Filinovsky and Y. V. Pleskov, "Rotating Disk and Ring-Disk Electrodes", In *Electrodics: Experimental Techniques*, E. Yeager, J. O. Bockris, B. E. Conway and S. Sarangapani, Plenum, New York, **1984**, 293-352.

- [103] V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall, Inc., **1962**.
- [104] D. A. Skoog and J. J. Jeary, "Instrumentelle Analytik", Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [105] T. G. Mezger, "The Rheology Handbook", Curt R. Vinzents Verlag, Hannover, **2002**.
- [106] V. Ribitsch, "Einführung in die Rheologie", Institut für Chemie, Uni Graz.
- [107] H. R. Bauer, "Untersuchungen zur Verminderung der Wandreibung in turbulent strömenden Medien durch Zusätze amphipathischer Substanzen", Diploma Thesis, Aachen University of Technology, Germany, **1999**.
- [108] Gmelin, "Handbuch der Anorganischen Chemie." Verlag Chemie, Weinheim, 14 C 3, **1990**.
- [109] Z. Shen, "Modification and Application of Hyperbranched Polyglycerol and Polyethylenimine", Dissertation, Johannes Gutenberg University Mainz, **2006**.
- [110] M. Bakalli, "Elektrochemische Quantifizierung von Strömungsintensitäten in gestörten Ein- und Zweiphasenströmungen", Dissertation, Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen, Deutschland, **2008**.
- [111] L. Chaal, M. S. Boutoudj, R. Nogueira, A. Quibrahim, B. Saidani and C. Deslouis, "Velocity and Conductivity Fluctuations in Elongational Flows of Surfactant Solutions", *Abschlusssymposium des COST F2-Projektes "Electrochemical Flow Measurements and Microfluidics"*, Poitiers, Frankreich, **2004**.
- [112] M. Bakalli, "Elektrochemische Quantifizierung von Strömungsintensitäten in gestörten Ein- und Zweiphasenströmungen", Dissertation, Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen, Deutschland, **2007**.
- [113] "Die Modulare Rheometerserie", Physica Modular Compact Rheometer, **2003**.
- [114] Measuring system data sheet, DG26.7/Qi/Ti., Standard: DIN 54453.
- [115] W. M. Kulicke, "Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen", Hüthig & Wepf. Verlag Basel, Heidelberg, New York, **1986**.
- [116] H. Rehage and H. Hoffmann, "Viscoelastic Surfactant Solutions: Model Systems for Rheological Research", *Mol. Phys.*, **1991**, 74, 933-973.

- [117] G. Schmitt and M. Hoerstemeier, "Effect of Supramolecular Structures on Near-Wall Flow Dynamics. New Concepts for Mitigating Flow Induced Localized Corrosion." *EUROCORR 2006*, European Federation of Corrosion, Maastricht, The Netherlands, **2006**.
- [118] L. Antonietti, C. Aymonier, U. Schlotterbeck, V. M. Garamus, T. Maksimova, W. Richtering and S. Mecking, "Core-Shell-Structured Highly Branched Poly(ethylenimine amide)s: Synthesis and Structure", *Macromolecules*, **2005**, 38, 5941-5920.
- [119] M. S. Boutoudj, A. Ouibrahim and C. Deslouis, "Mass Transfer in a Laminar Elongational Flow of a Drag Reducing Surfactant", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **2002**, 103, 141-148.
- [120] V. K. Aswal and P. S. Goyal, "Role of Different Counterions and Size of Micelle in Concentration Dependence Micellar Structure of Ionic Surfactants", *Chem. Phys. Letters*, **2003**, 368, 59-65.
- [121] C. S. Yih, "Instability Due to Viscosity Stratification", *J. Fluid Mech.*, **1967**, 27, 337.

## Lebenslauf

Michaela Hörstemeier, geboren am 02.02.1979 in Hemer, Deutschland

Eltern:	Hubert Hörstemeier und Anna Maria Hörstemeier, geb. Schäfer
1986-1990	Besuch der Grundschule in Iserlohn
1990-1998	Abitur am Märkischen Gymnasium, Iserlohn
1998-2002	Studium der Physikalischen Technik an der Fachhochschule Südwestfalen, Iserlohn
15.10.2002	Diplomprüfung, Abschluss: Dipl-Ing. (FH)  Thema der Diplomarbeit: Herstellung von Dispersionselektrolyten mit nanoskaligen Keramikpartikeln
10/2002 - 11/2003	Tätigkeit als Projektingenieurin, Frielinghaus GmbH, Ennepetal
11/2003 - 02/2007	Aufbaustudium Corrosion Protection Technology an der Fachhochschule Südwestfalen, Iserlohn
21.02.2007	Masterprüfung, Abschluss: M.Sc.  Thema der Masterthesis: Elektrochemische und rheologische Charakterisierung der fließdynamischen Effekte hyperverzweigter Polymere
08/2004	Beginn der vorliegenden Dissertation