

Zum Quellungsdruck von polymeren Hydrogelen

Zur Erlangung des akademischen Grads
eines

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vom Fachbereich der Chemie
der Universität Duisburg-Essen
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Holger Wack
aus Plettenberg

Essen, 2006

Vorsitzender: Prof. Dr. Roland Boese
Referent Prof. Dr. Mathias Ulbricht
Korreferent Prof. Dr. Christian Mayer

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 2006

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT in Oberhausen im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und wurde vom Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen als Dissertation genehmigt.

Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht, dem Inhaber des Lehrstuhls für Technische Chemie II an der Universität Duisburg-Essen, danke ich für die Betreuung der Arbeit sowie für die großzügig gewährte wissenschaftliche Betätigungsfreiheit und Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Christian Mayer, vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen, danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Teile der Arbeit entstanden in einem von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen »Otto von Guericke e. V.« (AiF) geförderten Projekt (AiF-Vorhaben-Nr. 98 ZGB). An dieser Stelle möchte ich der AiF für die gewährte finanzielle Unterstützung danken.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern von Fraunhofer UMSICHT für die ideenreiche, konstruktive und angenehme Zusammenarbeit, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Vor allem den studentischen Mitarbeitern möchte ich danken, deren großer Einsatz war eine wichtige Grundlage dieser Arbeit.

Ein ganz besonderer Dank gebührt Philipp Klose. Seine Unterstützung bei den Experimenten und die zahlreichen, gemeinsam durchgeführten Projekte waren ein grundlegender Baustein dieser Arbeit. Torsten Hennig danke ich für die Unterstützung bei den mathematischen Fragestellungen, Stella Scheid für die kritische Durchsicht und meinem Bruder Thorsten für das stets offene Ohr zur Diskussion.

Meiner Partnerin Bettina danke ich für ihre stete Ermunterung und Unterstützung und nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die mir diese Ausbildung ermöglicht haben.

Dortmund, im Herbst 2006

Holger Wack

Kurzreferat

Hochmolekulare Substanzen auf Basis von Polyacrylaten besitzen die Fähigkeit, durch Flüssigkeitsaufnahme Hydrogele zu bilden. Diese Substanzen werden auch als Superabsorbierende Polymere (SAP) bezeichnet. Ihre Eigenschaft, auch unter mechanischer Belastung Flüssigkeit speichern zu können, ermöglicht den Einsatz der Materialien insbesondere im Bereich der Abdichtungstechnik. Vor diesem Hintergrund werden in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zum Quellungsverhalten von polymeren Hydrogelen vorgestellt. Es wird eine Versuchsmethode beschrieben, die zur Ermittlung des bei der Quellung entstehenden Quellungsdruks und dessen zeitlichen Verlaufs geeignet ist.

Im Rahmen der durchgeführten Synthesen, die nach dem Mechanismus der radikalischen Polymerisation durchgeführt wurden, kamen als Basismonomere Acrylsäure und Natriumacrylat sowie zu deren dreidimensionaler Vernetzung N,N'-Methylenbisacrylamid zum Einsatz. Die erhaltenen Hydrogele wurden hinsichtlich ihrer chemisch/physikalischen Eigenschaften charakterisiert und für die nachfolgenden Untersuchungen der Quellungseigenschaften als Granulate mit unterschiedlichen Partikelgrößen bereitgestellt.

Die Quellungseigenschaften der Polymerpartikel wurden bei freier Quellung in vollentsalztem Wasser analysiert. Es wurden die Gleichgewichtsquellungsgrade und die Kinetik der Quellung ermittelt. Unter Anwendung des Diffusions-Relaxations-Modells wurden die charakteristischen Stofftransportparameter des Quellungsvorgangs bestimmt.

Es wurde eine Apparatur entwickelt, mit der Untersuchungen des Quellungsdruks von polymeren Hydrogelen nach dem Prinzip der Quellung bei vorgegebenem Volumen möglich sind. Die Polymerpartikel wurden hinsichtlich ihres Quellungsdruks im Gleichgewicht und ihrer Kinetik zum Aufbau des Quellungsdruks bei Quellung in vollentsalztem Wasser untersucht. Das Diffusions-Relaxations-Modell wurde zur Beschreibung der bei der Quellung auftretenden Gelblocking-Effekte weiterentwickelt. Wechselwirkungen zwischen dem gemessenen Quellungsdruks und der Polymerstruktur, der Partikelgröße der Polymere und dem Polymervolumenanteil im System wurden beschrieben. Der Einfluss der Syntheseparameter auf die sich im Quellungsgleichgewicht einstellenden Drücke wurde untersucht und auf Basis bekannter Modellansätze diskutiert.

Abschließend wurde das Trocknungsverhalten von Hydrogelen, die mit einer definierten Menge an vollentsalztem Wasser beladen waren, untersucht. Neben phänomenologischen Betrachtungen wird ein Zusammenhang zwischen der zur Trocknung benötigten Energie und dem Quellungszustand der Hydrogele abgeleitet.

Inhalt

Bildverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
1.1 Einführung	1
1.2 Motivation	2
1.3 Zielsetzung	2
2 Stand des Wissens	5
2.1 Polymere Hydrogele	5
2.2 Herstellung und Anwendungsgebiete von polymeren Hydrogelen auf Basis von Acrylsäure und deren Derivaten	6
2.2.1 Herstellung	6
2.2.2 Anwendungsgebiete	8
2.2.2.1 Flüssigkeitsspeicherung	8
2.2.2.2 Kontrollierte Freigabe	9
2.2.2.3 Abdichtungstechnik	10
2.2.2.4 Weitere technische Anwendungen	11
2.3 Untersuchungen zum Quellungsdruck quellfähiger Substanzen	12
2.3.1 Anwendungsbereiche	12
2.3.2 Osmometrie	14
2.3.3 Bestimmung des Quellungsvolumens bei vorgegebenem Druck	17
2.3.4 Bestimmung des Drucks bei vorgegebenem Endvolumen der Quellung	21
2.3.5 Sonstige Methoden	24
2.3.6 Übersicht der bisher durchgeführten Arbeiten zur Bestimmung des Quellungsdrucks	26
3 Theoretische Grundlagen	29
3.1 Der Quellungsvorgang	29
3.2 Beschreibung des Quellungsdrucks	30
3.2.1 Der Mischungsbeitrag	31
3.2.1.1 Das Gittermodell	31
3.2.1.2 Modifikationen des Gittermodells und weitere Modelle	34
3.2.2 Der elastische Beitrag	35
3.2.2.1 Verformung elastischer Körper	35
3.2.2.2 Netzwerkdeformation	35
3.2.2.3 Das affine Modell	37

3.2.2.4	Das Phantom-Modell	38
3.2.2.5	Weitere Modelle	38
3.2.2.6	Netzwerkdefekte	39
3.2.3	Der ionische Beitrag	40
3.2.3.1	Die Donnan-Theorie	40
3.2.3.2	Gegenionencondensation	42
3.3	Kinetik der Quellung	44
3.3.1	Diffusionsmodell	44
3.3.2	Relaxationsmodell	46
3.3.3	Kombiniertes Diffusions-Relaxations-Modell	47
4	Experimentelle Vorgehensweise	51
4.1	Polymersynthese	51
4.2	Polymercharakterisierung	54
4.2.1	Elastische Eigenschaften	54
4.2.2	Bestimmung extrahierbarer Gelbestandteile	58
4.2.3	Physikalische Eigenschaften der Polymergranulate	58
4.3	Bestimmung des Gleichgewichtsquellungsgrads und der Quellungskinetik	60
4.4	Bestimmung des Quellungsdrucks	61
4.4.1	Konzeption und Aufbau	61
4.4.2	Durchführung der Messungen	63
4.4.3	Fehlerbetrachtung	64
4.5	Thermische Analyse	66
5	Ergebnisse und Diskussion	67
5.1	Charakterisierungen im Zusammenhang mit den Polymersynthesen	67
5.1.1	Verlauf der Polymerisationsreaktion	67
5.1.2	Elastische Eigenschaften im Synthesezustand	71
5.1.3	Extrahierbare Gelbestandteile	75
5.1.4	Vernetzungsdichte und Netzkettenmolekulargewicht	78
5.1.5	Partikelgrößen der Polymergranulate	81
5.1.6	Dichte der Polymerpartikel	82
5.2	Quellungsgrade bei freier Quellung im Quellungsgleichgewicht	84
5.2.1	Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Quellungsgrad	84
5.2.2	Einfluss der Monomerkonzentration auf den Quellungsgrad	85
5.2.3	Einfluss des Vernetzeranteils auf den Quellungsgrad	87
5.2.4	Einfluss des Neutralisationsgrads auf den Quellungsgrad	88
5.3	Kinetik der Lösungsmittelaufnahme bei freier Quellung	90
5.3.1	Einfluss des Partikeldurchmessers auf die Quellungskinetik	90
5.3.2	Einfluss der Syntheseparameter auf den Diffusionskoeffizienten	93
5.3.3	Bewertung der Ergebnisse	96
5.4	Kinetik des Quellungsdruckaufbaus	98
5.4.1	Verlauf des Quellungsdrucks in Abhängigkeit von der Zeit	98

5.4.2	Anwendung des Diffusions-Relaxations-Modells	99
5.4.3	Das Gelblocking-Modell	101
5.4.4	Einfluss des Polymervolumenanteils auf den Lösungsmitteltransport	105
5.4.5	Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Lösungsmitteltransport	107
5.4.5.1	Phänomenologische Betrachtung	107
5.4.5.2	Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Diffusionskoeffizienten	108
5.4.6	Einfluss der Syntheseparameter auf den Lösungsmitteltransport	109
5.4.7	Bewertung der Ergebnisse	112
5.5	Quellungsdruck im Quellungsgleichgewicht	113
5.5.1	Theoretische Betrachtung	113
5.5.2	Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Quellungsdruck	114
5.5.3	Einfluss der Syntheseparameter auf den Quellungsdruck	114
5.5.4	Eigenschaften der Hydrogele bei hohen Polymervolumenanteilen	120
5.5.5	Bewertung der Ergebnisse	122
5.6	Hydrogeltrocknung	123
5.6.1	Phänomenologische Betrachtung der Hydrogeltrocknung	123
5.6.2	Verdampfungsenthalpie von freiem Wasser	126
5.6.3	Quantitative Betrachtung der Hydrogeltrocknung	127
5.6.4	Gesamtenergie für die vollständige Trocknung der Hydrogele	129
5.6.5	Bewertung der Ergebnisse	131
6	Zusammenfassung und Ausblick	133
6.1	Zusammenfassung	133
6.2	Ausblick	136
	Symbolverzeichnis	137
	Literaturverzeichnis	141
	Anhang A – Synthese- und Versuchsprogramm	159
	Anhang B – REM-Aufnahmen der Polymerpartikel	161
	Anhang C – Diffusionskoeffizienten bei freier Quellung	163
	Anhang D – Kalibrierung der Quellungsdrucksensoren	165
	Anhang E – Stoffmengen der Quellungsdruckmessungen	169
	Anhang F – Kalibrierung der Thermischen Analyse	173
	Publikationsliste	179
	Lebenslauf	

Bildverzeichnis

Bild 2.1	Schematische Darstellung (a) chemischer und (b) physikalischer Netzwerke.	5
Bild 2.2	Schematische Darstellung eines kovalent vernetzten Polymernetzwerks mit dissoziierten Natrium-Carboxylatgruppen.	6
Bild 2.3	Produzierte Mengen an SAP [Buch98, Edan03, Edan06, Euro99, Euro02, Stoc99].	7
Bild 2.4	Prozessschritte der großtechnischen Herstellung von SAP auf der Basis von Acrylsäure [Buch98, Spri00].	8
Bild 2.5	Funktionsweise des Abdichtschlauchs bei der Gebäudeeinführung von Versorgungsleitungen.	10
Bild 2.6	Entstehung des Quellungsdrucks beim Aufquellen des Granulats eines dreidimensional vernetzten Polymers.	13
Bild 2.7	Schematische Darstellung einer Membranosmosezelle.	14
Bild 2.8	Oedometer zur Quellungsdruckbestimmung nach Reinke [Rein79].	17
Bild 3.1	Schematische Darstellung des Quellungsvorgangs.	29
Bild 3.2	Schematische Darstellung des Gittermodells.	31
Bild 3.3	Schematische Darstellung der Verschiebung einer Vernetzungsstelle in einem Gummi von (x, y, z) nach (x', y', z') während einer allgemeinen Deformation.	36
Bild 3.4	Schematische Darstellung (links) eines idealen und (rechts) eines realen Netzwerks.	39
Bild 3.5	Schematische Darstellung des Donnan-Gleichgewichts eines anionischen Hydrogels.	40
Bild 3.6	Ersatzschaltbild eines Voigt-Festkörpers und Verhalten im Kriechversuch [Pahl91].	46

Bildverzeichnis

Bild 3.7	Normierte Lösungsmittelaufnahmen für unterschiedliche Werte des Wichtungsfaktors x_D in Abhängigkeit von der Zeit, $k = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $L_{m\infty} = 100$, $d = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$.	48
Bild 4.1	Neutralisation der Acrylsäure.	52
Bild 4.2	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des Polymergranulats M2,6-V2,4-N75 in den drei Kornklassen K100, K300 und K500.	53
Bild 4.3	Parametervariation im Rahmen der Polymersynthesen.	54
Bild 4.4	Komplexes Zeigerdiagramm zur Darstellung von Betrag und Phase rheologischer Kenngrößen bei oszillatorischen Vorgängen.	55
Bild 4.5	Messmethode (links) und Ersatzschaltbild einer viskoelastischen Substanz mit frequenzabhängigen Modellparametern (rechts).	55
Bild 4.6	Verlauf des Schubmoduls in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für Stoffe mit unterschiedlichem Fließverhalten [Nott90].	56
Bild 4.7	Frequenz-Sweep-Messung bei unterschiedlichen Deformationen, Hydrogel M2,6-V2,4-N75 im Synthesezustand bei 60 °C (Linien dienen der Orientierung).	57
Bild 4.8	Amplituden-Sweep-Messung bei unterschiedlichen Frequenzen, Hydrogel M2,6-V2,4-N75 im Synthesezustand bei 60 °C (Linien dienen der Orientierung).	57
Bild 4.9	Verlauf der Quecksilberintrusions-Messung, Polymergranulat M2,6-V2,4-N75-K300.	59
Bild 4.10	Konstruktion der Apparatur zur Bestimmung des Quellungsdrucks nach dem Prinzip der Quellung bei vorgegebenem Volumen.	62
Bild 4.11	Versuchsstand zur Bestimmung des Quellungsdrucks.	62
Bild 4.12	Quellungsdruck des Polymers M2,4-V2,4-N75-K300 im Quellungsgleichgewicht in Abhängigkeit vom Polymer-volumenanteil (Linie dient der Orientierung).	65
Bild 5.1	Verfolgung der Polymerisation durch eine Oszillationsmessung, Hydrogel M2,6-V2,4-N75.	67
Bild 5.2	Gelzeitpunkt in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration (Linie dient der Orientierung).	69

Bild 5.3	Gelzeitpunkt in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil (Linie dient der Orientierung).	70
Bild 5.4	Gelzeitpunkt in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad (Linie dient der Orientierung).	71
Bild 5.5	Speichermodul im Synthesezustand in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration.	72
Bild 5.6	Speichermodul im Synthesezustand in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil.	73
Bild 5.7	Speichermodul im Synthesezustand in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad.	74
Bild 5.8	Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration.	75
Bild 5.9	Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil.	76
Bild 5.10	Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad.	77
Bild 5.11	Polymerdichte in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration unter Variation der Partikelgröße (Linie entspricht der Ausgleichsgeraden über alle Messwerte).	82
Bild 5.12	Polymerdichte in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil unter Variation der Partikelgröße (Linie entspricht der Ausgleichsgeraden über alle Messwerte).	83
Bild 5.13	Polymerdichte in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Variation der Partikelgröße (Linie entspricht der Ausgleichsgeraden über alle Messwerte).	83
Bild 5.14	Quellungsgrad in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration (Quellungsgleichgewicht bei freier Quellung) bei Quellung in VE-Wasser und wässriger NaCl-Lösung (Konzentration: 0,9 Gew.-%), $\kappa_V = 2,4 \text{ mol l}^{-1}$, $\kappa_N = 75 \text{ mol-}\%$.	86
Bild 5.15	Quellungsgrad in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil (Quellungsgleichgewicht bei freier Quellung) bei Quellung in VE-Wasser und wässriger NaCl-Lösung (Konzentration: 0,9 Gew.-%), $c_M = 2,6 \text{ mol l}^{-1}$, $\kappa_N = 75 \text{ mol-}\%$.	87

Bildverzeichnis

Bild 5.16	Quellungsgrad in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad (Quellungsgleichgewicht bei freier Quellung) bei Quellung in VE-Wasser und wässriger NaCl-Lösung (Konzentration: 0,9 Gew.-%), $c_M = 2,6 \text{ mol l}^{-1}$, $\kappa_V = 2,4 \text{ mol l}^{-1}$.	88
Bild 5.17	Normierte Lösungsmittelaufnahme bei freier Quellung in Abhängigkeit von der Zeit und unter Variation der Partikelgröße für das Polymer mit der geringsten Monomerkonzentration ($c_M = 1,3 \text{ mol l}^{-1}$).	91
Bild 5.18	Normierte Lösungsmittelaufnahme bei freier Quellung in Abhängigkeit von der Zeit und unter Variation der Partikelgröße für das Polymer mit dem geringsten Vernetzeranteil ($\kappa_V = 0,6 \text{ mol-}\%$).	92
Bild 5.19	Normierte Lösungsmittelaufnahme bei freier Quellung in Abhängigkeit von der Zeit und unter Variation der Partikelgröße für das Polymer mit dem höchsten Neutralisationsgrad ($\kappa_N = 100 \text{ mol-}\%$).	92
Bild 5.20	Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration unter Variation der Partikelgröße (Linien dienen der Orientierung).	94
Bild 5.21	Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil unter Variation der Partikelgröße (Linien dienen der Orientierung).	95
Bild 5.22	Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Variation der Partikelgröße (Linien dienen der Orientierung).	95
Bild 5.23	Gelblocking bei der freien Aufquellung eines Partikelkollektivs.	96
Bild 5.24	Quellungsdruck in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit unter Variation des Polymervolumenanteils (Linien dienen der Orientierung).	99
Bild 5.25	Quellungsdruck in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit bis zu einem Polymervolumenanteil von $\phi_p = 0,13$.	100
Bild 5.26	Quellungsdruck in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit bei einem Polymervolumenanteil von $\phi_p = 0,20$ bis $\phi_p = 0,27$ und Modellanpassung durch das Relaxations-Diffusions-Modell.	101
Bild 5.27	Mechanismus des Gelblockings bei hohem Polymervolumenanteil in der Quellungskammer.	102

Bild 5.28	Quellungsdruck in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit bei einem Polymervolumenanteil von $\phi_p = 0,13$ bis $\phi_p = 0,27$ und Modellanpassung durch das neue Gelblocking-Modell.	105
Bild 5.29	Zeitkonstante k_k und k_B in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil (Linien dienen der Orientierung).	106
Bild 5.30	Diffusionskoeffizient für den Quellungsvorgang in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil (Linie dient der Orientierung).	106
Bild 5.31	Mechanismus des Gelblockings bei kleiner Partikelgröße des Polymergranulats (Partikeldurchmesser im Bereich von 100 μm und kleiner)	107
Bild 5.32	Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser des trockenen Polymers unter Variation des Polymervolumenanteils, Hydrogel M2,6-V2,4-N75 (Linien dienen der Orientierung).	109
Bild 5.33	Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration unter Variation des Polymervolumenanteils und der Partikelgröße (Linien dienen der Orientierung).	110
Bild 5.34	Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil unter Variation des Polymervolumenanteils und der Partikelgröße (Linien dienen der Orientierung).	110
Bild 5.35	Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Variation des Polymervolumenanteils und der Partikelgröße (Linien dienen der Orientierung).	111
Bild 5.36	Quellungsdruck im Gleichgewicht in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil unter Variation der Monomerkonzentration.	115
Bild 5.37	Quellungsdruck im Gleichgewicht in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil unter Variation des Vernetzeranteils.	116
Bild 5.38	Quellungsdruck im Gleichgewicht in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil unter Variation des Neutralisationsgrads.	116
Bild 5.39	Quellungsdruck im Gleichgewicht in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil unter Variation des Neutralisationsgrads im Vergleich zum sich theoretisch einstellenden Quellungsdruck.	118

Bildverzeichnis

Bild 5.40	Wirksames Ionenverhältnis in Abhängigkeit vom Polymer- volumenanteil unter Variation des Neutralisationsgrads (Linien dienen der Orientierung).	119
Bild 5.41	Anwendungsmöglichkeit von Hydrogelen bei der Abdichtung von Rissen in einem Mauerwerk.	121
Bild 5.42	TG-Signal bei der Probentrocknung in Abhängigkeit von der Zeit, Hydrogel M2,6-V2,4-N75-K300, $\phi_p = 0,03$.	124
Bild 5.43	TG-Signal des Hydrogels M2,6-V2,4-N75-K300 ($\phi_p = 0,03$ und $\phi_p = 0,27$) und von VE-Wasser in Abhängigkeit von der Tempe- ratur während der Probentrocknung.	125
Bild 5.44	DSC-Signal des Hydrogels M2,6-V2,4-N75-K300 ($\phi_p = 0,03$ und $\phi_p = 0,27$) und von VE-Wasser in Abhängigkeit von der Tempe- ratur während der Probentrocknung.	126
Bild 5.45	Energie zur Verdampfung der in einem Gramm Hydrogel (Mittel aus dem Synthesepan) enthaltenen Wassermenge in Abhängig- keit vom Polymermassenanteil im Vergleich zur benötigten Energie für die Verdampfung einer äquivalenten Menge an VE- Wasser.	128
Bild 5.46	Spezifische Wärmekapazität des trockenen Polymers M2,6-V2,4- N75-K300 in Abhängigkeit von der Temperatur.	130

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1	Übersicht der verwendeten Substanzen.	51
Tabelle 4.2	Theoretischer C-, H- und N-Gehalt der eingesetzten Substanzen.	58
Tabelle 4.3	Versuchsparameter und Temperaturprogramme der Thermischen Analyse.	66
Tabelle 5.1	Gelzeitpunkt und rheologische Parameter der Hydrogele im Synthesezustand.	69
Tabelle 5.2	Vernetzungsdichten und Netzkettenmolargewichte der synthetisierten Hydrogele.	79
Tabelle 5.3	Durchmesser und Verteilungsbreite der fraktionierten Polymerpartikel.	81
Tabelle 5.4	Benötigte Gesamtenergie für die Hydrogeltrocknung in Abhängigkeit vom Quellungsgrad.	130

1 Einleitung

1.1 Einführung

Einige hochmolekulare Substanzen besitzen die Fähigkeit, durch Flüssigkeitsaufnahme Gele zu bilden. Ein Beispiel sind hochquellfähige Polymere auf Basis von Polyacrylaten, die auch als Superabsorbierende Polymere (SAP) bezeichnet werden.

Das Haupteinsatzgebiet dieser zumeist in Pulverform eingesetzten Materialien ist die Flüssigkeitsaufnahme und -speicherung in Hygieneprodukten, z. B. in Einwegwindeln. Bei Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten quellen die SAP unter Bildung eines Hydrogels teilweise bis auf das 1000-fache ihres Trockengewichts auf, wobei die aufgenommene Flüssigkeit auch unter Druckbelastung gespeichert wird. Die Optimierung der Flüssigkeitsaufnahme dieser Polymere, insbesondere unter Berücksichtigung des Ionenanteils der Quellungsflüssigkeit, war und ist Gegenstand der Forschung. Auf Aufnahmekapazität und -geschwindigkeit von körpereigenen Flüssigkeiten hin optimierte SAP haben den Siegeszug der Einweghygieneprodukte erst möglich gemacht. Zielrichtung der Produktentwicklung ist in diesem Bereich stets eine möglichst homogene Aufquellung der als Granulat eingesetzten SAP und somit eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit im Hygieneprodukt. Zusätzlich muss die Flüssigkeit auch unter Druck gespeichert bleiben und die Kapazität des Hygieneprodukts soll für mehrmalige Nässephasen ausreichend sein.

Neben der Hygienetechnik erobern die SAP in den letzten Jahren zunehmend auch andere Bereiche der Technik. So finden die Materialien beispielsweise im Bereich der Verpackungstechnik (Flüssigkeitsaufnahme bei Gefriergutverpackungen), der Agrartechnik (Bodenverbesserung) und der Medizintechnik (Wundauflagen) Einsatz.

Die Eigenschaft der Materialien, unter mechanischer Belastung Flüssigkeit speichern zu können, ermöglicht auch den Einsatz im Bereich der Abdichtungstechnik. Dieser wird seit den 1990er Jahren zur Abdichtung von Unterwasserkabeln realisiert. Hierzu werden die in Pulverform konfektionierten SAP beispielsweise dichtgepackt in die Zwischenräume eines Kabelstrangs eingebracht. Wird das Kabel von außen beschädigt, trifft das eindringende Wasser auf die SAP und induziert deren Quellung. Das durch den Quellungsprozess entstehende Hydrogel blockt dann weitere Flüssigkeit ab und das Wasser kann den Kabelstrang nicht mehr in axialer Richtung durchdringen. Die Schadstelle bleibt somit auf wenige Zentimeter oder Meter begrenzt. Entgegen der Verwendung in der Hygieneindustrie ist im Bereich der Abdichtung somit keine homogene Flüssigkeitsaufnahme erwünscht, sondern genau das Gegenteil: eine Sperrung und Hinderung des Flüssigkeitstransports mittels der SAP-Schüttung.

1.2 Motivation

Im Gegensatz zur hygienetechnischen Anwendung liegen zur abdichtungstechnischen Anwendung von polymeren Hydrogelen nur wenige wissenschaftlich fundierte Arbeiten und Erkenntnisse vor.

Ein Einsatz der Materialien erfolgte zumeist empirisch. Untersuchungen und Ableitungen der Wirkmechanismen sowie der Zusammenhänge zwischen der Abdichtungsleistung und der Polymerstruktur und dem Polymervolumenanteil sind nicht beschrieben. Als charakteristische Größe ist hierbei insbesondere der Quellsdruck der Polymere von Bedeutung. Zur Auslegung von Menge und Art des eingesetzten Polymers, das für die Lösung der Abdichtungsaufgabe verwendet werden soll, ist die Kenntnis der mechanischen Belastung, die das Polymer bei der Aufquellung auf das vorliegende technische System, z. B. eine Rohrleitung, ausübt, von entscheidender Bedeutung.

Nur bei Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Quellsdruck und Polymerarchitektur sowie Polymermorphologie, z. B. hinsichtlich der Partikelgröße, ist ein zielgerichteter Einsatz der Materialien möglich. Die Aufklärung dieser Wirkmechanismen ist die Grundlage für die Entwicklung von neuen, quellfähigen Abdichtungssystemen und für die Optimierung von am Markt etablierten Produkten.

1.3 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Ermittlung der unter Kapitel 1.2 genannten Wirkmechanismen leisten. Es werden dazu Untersuchungen zum Quellsdruckverhalten der Materialien durchgeführt.

Auf der Basis von Polyacrylaten sollen zunächst, unter Variation der Monomerkonzentration, des Vernetzeranteils, des Neutralisationsgrads und der Partikelgröße, porenfreie, polymere Hydrogelbildner hergestellt und hinsichtlich der chemisch/physikalischen Parameter charakterisiert werden.

Anschließend sollen Untersuchungen zur Aufquellung der Materialien durchgeführt werden, wobei auf die Flüssigkeitsaufnahmekapazität und -kinetik bei freier Quellung fokussiert werden soll.

Zur Ermittlung des sich im Gleichgewicht einstellenden Quellsdrucks und der einhergehenden Quellsdruckkinetik soll eine Messapparatur entwickelt werden. Zur Beschreibung der Quellsdruckkinetik sollen bestehende Modellansätze hinsichtlich ihrer Eignung untersucht und weiterentwickelt werden. Die zum Gleichgewichtsquellsdruck erzielten Daten für variierende Synthesen und Partikelgrößen sollen zur Beschreibung charakteristischer Netzwerkparameter verwendet werden.

Auf Basis der geplanten Vorgehensweise bei den Quellungsdruckexperimenten, die auf der Bestimmung des Quellungsdrucks bei vorgegebenem Volumen der Quellung basieren, ist es möglich, nach Abschluss der Quellungsdruckexperimente ein Hydrogel mit einem definierten Lösungsmittelanteil zu erhalten. An diesen Proben sollen ergänzend Untersuchungen zum Trocknungsverhalten der Hydrogele durchgeführt werden, die neben einer phänomenologischen Beschreibung des Trocknungsvorgangs auch Aussagen zur Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Polymer liefern sollen.

Die erzielten Ergebnisse sollen im Hinblick auf die anwendungstechnische Bedeutung – vor dem Hintergrund einer Verwendung von Hydrogelen in der Abdichtungstechnik – diskutiert werden.

2 Stand des Wissens

2.1 Polymere Hydrogele

Ein Gel kann allgemein als elastische Mischphase eines Fluids und einer dreidimensional vernetzten Komponente definiert werden, die sowohl organischen als auch anorganischen Ursprungs sein kann [Raul95]. Der Begriff »Gel« leitet sich von Gelatine ab, dem Abbau- produkt des Kollagens. Gelatine erhielt wiederum ihren Namen, weil bereits eine 0,6-%ige verdünnte Gelatinelösung beim Abkühlen geliert, d. h. erstarrt (L: gelatum: Gefrorenes) [Elia01b].

Als Hydrogele werden jene Gele bezeichnet, die Wasser als Fluid enthalten, als Lyogege diejenigen, die andere Fluide enthalten. Als polymere Gele werden Gele bezeichnet, die als Gelbildner ein natürliches oder synthetisches Polymer enthalten. Mikrogele bestehen aus gequollenen, vernetzten Polymerpartikeln mit kolloidalen Abmessungen. Als Xerogege bezeichnet man Gele, die ihr Fluid z. B. durch Verdampfen verloren haben und sich unterhalb der Glas- temperatur befinden.

Der Gelzustand unterscheidet sich strukturell von dem Zustand einer Lösung von Makromole- külen dadurch, dass die verknäuelten Polymerketten sich nicht mehr als Ganzes bewegen und ihre Plätze nicht mehr wechseln können. Die Netzwerke, die aus physikalisch und/oder che- misch vernetzten Polymerketten bestehen, bilden ein System von endlos-dreidimensional kondensierten Ringen mit wechselnder Größe und unregelmäßiger Form (s. Bild 2.1). Daraus resultiert, dass Gele nicht mehr fließen, sondern auf eine formverändernde Kraft mit einer elastischen Rückstellkraft reagieren. Gele deformieren sich nur wenig durch Druckbelastung, aber sehr leicht durch Scherung.

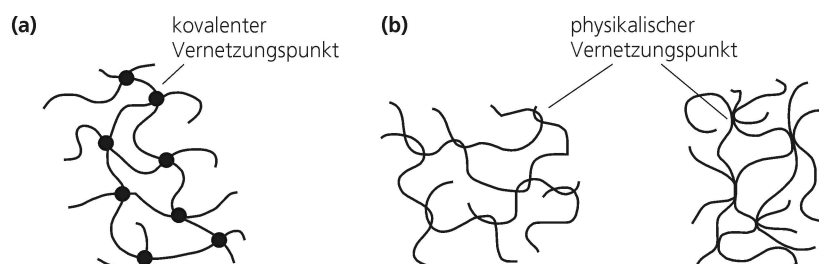


Bild 2.1 Schematische Darstellung (a) chemischer und (b) physikalischer Netzwerke.

Durch die beschriebenen Eigenschaften gewinnen Hydrogele in Industrie und Forschung zunehmend an Bedeutung. Hierbei haben sich insbesondere quellfähige Polymere und Hydrogele auf der Basis von kovalent vernetzter, teilneutralisierter Polyacrylsäure und deren Derivaten etabliert (s. Bild 2.2). Gele dieser Substanzklasse werden in der vorliegenden Arbeit

untersucht und im Weiteren näher erläutert, wobei relevante Querverbindungen zu anderen Gelsystemen Berücksichtigung finden.

Hochquellfähige oder auch als polyelektrolytische oder Superabsorbierende Polymere (SAP) bezeichnete Substanzen, sind in der Lage, in wässrigen Lösungen in kurzer Zeit auf ein Vielfaches ihres Eigengewichts aufzuquellen. Es sind Flüssigkeitsaufnahmen von vielen hundert Gramm Flüssigkeit pro Gramm Polymer im Zeitraum weniger Minuten beschrieben [Yin93, Buch98]. Die Flüssigkeitsaufnahmekapazität und die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme der SAP sind in weiten Bereichen durch die verwendeten Basismonomer- und Vernetzertypen sowie -konzentrationen, den Anteil und die Art ionischer Carboxylatgruppen und die Polymerkonfektionierung – insbesondere der Partikelgröße – einstellbar.

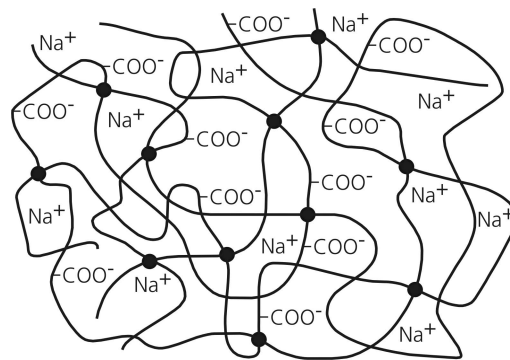


Bild 2.2 Schematische Darstellung eines kovalent vernetzten Polymernetzwerks mit dissoziierten Natrium-Carboxylatgruppen.

Die im Polymernetzwerk enthaltenen und bei Kontakt mit dem Lösungsmittel dissoziierten Carboxylatgruppen sind maßgeblich für die Quellungseigenschaften verantwortlich. Neben dem osmotischen Effekt trägt hierzu auch die elektrostatische Abstoßung der geladenen Polymerketten zur Streckung des Netzwerks und zur Flüssigkeitseinlagerung bei.

2.2 Herstellung und Anwendungsgebiete von polymeren Hydrogelen auf Basis von Acrylsäure und deren Derivaten

2.2.1 Herstellung

Polymere Hydrogele auf Basis von Polyacrylsäure sind am Markt etabliert und werden großtechnisch hergestellt. Die weltweite Produktion der SAP auf Basis von Polyacrylsäure ist in den letzten Jahren auf eine Menge von ca. 1,4 Mio. Tonnen pro Jahr angestiegen. Die Entwicklung der Produktionsmengen ist in Bild 2.3 dargestellt.

Die vier größten Produzenten von SAP-Materialien sind die Unternehmen BASF AG (Ludwigshafen, Deutschland), Degussa AG (Düsseldorf, Deutschland), Nippon Shokubai Co. Ltd. (Tokio,

Japan) und The DOW Chemical Company (Midland, USA). Diese vier Unternehmen hatten an der im Jahr 2005 weltweit produzierten Gesamtmenge einen Anteil von 74,0 % [Edan06].

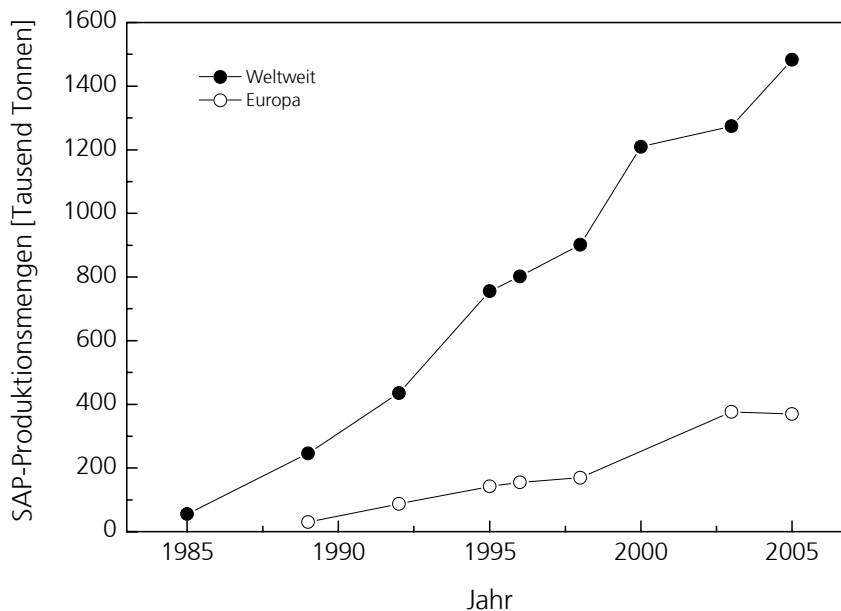


Bild 2.3 Produzierte Mengen an SAP [Buch98, Edan03, Edan06, Euro99, Euro02, Stoc99].

Von der jährlich produzierten SAP-Menge gehen ca. 95 % in den Bereich der Hygieneanwendung. Hier werden die Materialien als flüssigkeitsspeichernder Kern bei der Herstellung von Einwegwindeln für Kinder, Damenbinden und Inkontinenzprodukten für Erwachsene verwendet. Die restlichen 5 % der produzierten SAP-Menge teilen sich auf unterschiedliche Anwendungsfelder auf, wobei keine detaillierte Mengenaufteilung veröffentlicht ist [Edan03]. Die in diesem Bereich eingesetzten SAP werden auch als technische Superabsorber bezeichnet.

Die großtechnische Herstellung der SAP erfolgt vorwiegend nach Methoden der radikalischen Polymerisation. Die Acrylsäuremonomere werden in wässriger Phase im Konzentrationsbereich von 20 bis 40 Gew.-% vorgelegt und anschließend teilneutralisiert. Hierzu wird Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Kaliumhydroxid verwendet. Die Teilneutralisation der Acrylsäure erfolgt hierbei bis hin zu Neutralisationsgraden von 100 %. In einem weiteren Schritt werden der Monomerlösung eine Vernetzungssubstanz und bei Bedarf weitere Comonomere zugeführt. Als Vernetzer kommen insbesondere Ethylenglykoldimethacrylat und Methylenbisacrylamid zum Einsatz, die im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2 Gew.-% verwendet werden [Buch98]. Als Comonomer wird beispielsweise das Natriumsalz der 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonsäure eingesetzt, durch das eine weitestgehende Unabhängigkeit der Quellung vom pH-Wert der Lösung erreicht werden kann [Okay02].

Diese Eduktmischung wird mit einem Initiator, z. B. auf der Basis Persulfat/Bisulfit, versetzt, der eine radikalische Polymerisation einleitet. Die Reaktion wird dabei entweder diskontinuierlich in

Rührkesseln oder kontinuierlich auf Förderbandsystemen durchgeführt. Die Reaktion erfolgt im Temperaturbereich von 50 bis 80 °C. Die zu einem Hydrogel abreagierte Polymerlösung wird zerkleinert und anschließend einer Trocknungsstufe zugeführt. In dieser wird die im Gel enthaltene Flüssigkeit verdampft und so das trockene Polymer erhalten. Dieses wird in einem nachfolgenden Schritt zerkleinert, in die gewünschten Partikelgrößen fraktioniert und luftdicht verpackt. Einen Überblick der Prozessschritte zur Herstellung von SAP auf Basis von Acrylsäure gibt Bild 2.4.

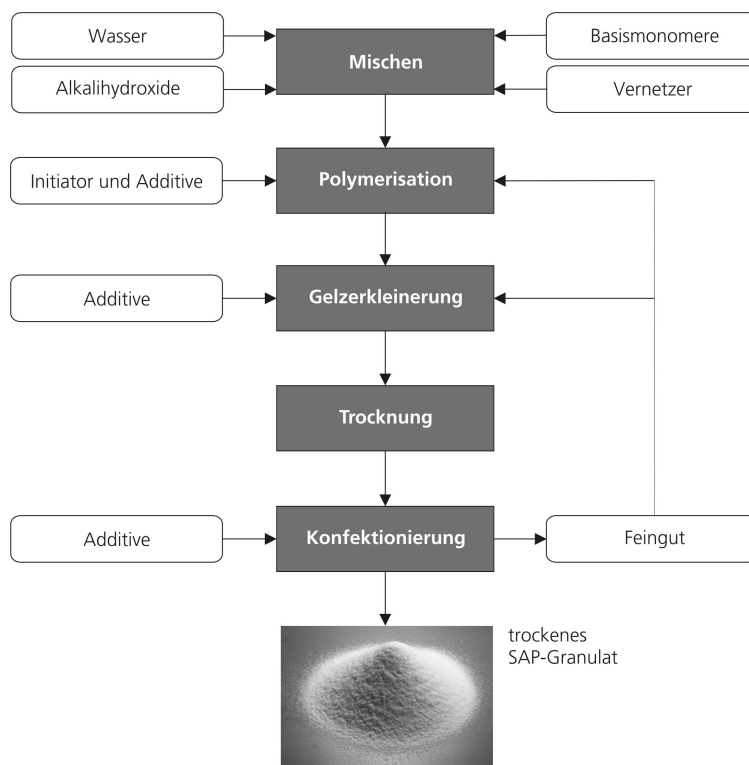


Bild 2.4 Prozessschritte der großtechnischen Herstellung von SAP auf der Basis von Acrylsäure [Buch98, Spri00].

2.2.2 Anwendungsgebiete

2.2.2.1 Flüssigkeitsspeicherung

Erste Schritte hin zur Entwicklung der SAP leistete das Unternehmen Procter & Gamble, das 1957 begann, Einweghöschenwindeln für Kleinkinder zu entwickeln. Dieses Produkt wurde im Jahr 1961 am US-Markt, 1971 auch in Deutschland, etabliert. Mit der Weiterentwicklung der Höschenwindeln wurde auch die Qualität der restlichen Hygieneprodukte immer besser. Dass Windeln um mehr als die Hälfte dünner und leichter wurden, von über 220 g Anfang der 1980er Jahre auf heute nur noch etwa 100 g, ist insbesondere ein Verdienst der SAP. Im Jahr 1987 wurden SAP bei den Höschenwindeln für Babys eingeführt und einige Jahre später dann

auch in den restlichen Hygieneprodukten. Trotz der Gewichtsreduktion wurde die Windel immer saugfähiger und druckbelastbarer [Buch98]. Diese Eigenschaftsverbesserung ist sowohl auf den Einsatz optimierter SAP als auch auf eine Optimierung der Verteilung der als Granulat eingesetzten SAP in der Windel und eine damit einhergehende verbesserte Flüssigkeitsverteilung zurückzuführen [Know95].

In der Agrartechnik dienen SAP zur Verbesserung des Feuchtigkeitsspeichervermögens von Böden. Die SAP werden hier insbesondere zur Bodenverbesserung in ariden Gebieten, zur Pflege hochwertiger Rasenflächen (Golfplätze) oder zur Optimierung von Pflanzsubstraten (Championzucht) eingesetzt [Guo05, Laga05, Raju03].

In zahlreichen Cremes, Pudern und Lotionen spenden SAP Feuchtigkeit. In Deodorants werden SAP zur Schweißaufnahme verwendet [Fros04]. Der hohe Wassergehalt von gequollenen Gelen und die weiche, nicht verklebende Oberfläche machen mit Gelen beschichtete Vliese zur idealen Wundauflage für Brandverletzungen oder großflächige Schürfwunden [Medi98, Tano03].

Im Katastrophenschutz setzt man SAP zur Prävention von Überschwemmungen ein. Zum Schutz vor Hochwasser sind auf SAP basierende Stausäcke beschrieben [Roeh04]. Diese gleichen in ihrer Funktion den Sandsäcken. Eine geringe Menge an SAP wird bei dieser Anwendung in einen wasserdurchlässigen Kunststoff sack eingebracht. Nach Kontakt mit Wasser wird der Quellungsprozess eingeleitet. Das entstehende Hydrogel füllt den Sack komplett aus und kann als Wassersperre verwendet werden. Eine andere Möglichkeit des Einsatzes dieser Absorbersäcke ist die Restentwässerung von Gebäuden nach Flutkatastrophen oder Löscheinsätzen [Sche02].

2.2.2.2 Kontrollierte Freigabe

SAP werden auch eingesetzt, um eine kontrollierte Freigabe von Wirkstoffen zu erreichen. Wirkstoffe können dabei Pestizide, Dünger, Pharmazeutika oder Duftstoffe sein [Kost02]. Das Polymer wird in einer Lösung, die den entsprechenden Wirkstoff enthält, aufgequollen, wobei der Wirkstoff zusammen mit dem Lösungsmittel aufgenommen wird. Anschließend wird das entstandene Gel getrocknet. Der Wirkstoff liegt im trockenen Polymer in entsprechend erhöhter Konzentration vor. Die Wirkstoffabgabe wird durch Zugabe von Wasser aktiviert. Das Polymer quillt auf und der Wirkstoff diffundiert aus der Polymermatrix heraus.

In diesem Bereich stehen neben den SAP auch die sogenannten Funktionsgele im Fokus der Wissenschaft. Diese Hydrogelmaterialien sind in der Lage, ihren Quellungszustand in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen, z. B. der Temperatur, reversibel zu verändern. Hydrogele auf Basis von Poly-N-Isopropylacrylamid und entsprechend copolymerisierte Materialien werden seit vielen Jahren untersucht und zahlreiche Anwendungsgebiete sind beschrieben. Grundlagen zur Physik, Chemie und Anwendung dieser Substanzklasse finden sich in [Duse69, Duse93a, Duse93b, Groß01, Inma05, Roy03, Tana89, Thie95]. Ein spezielles Beispiel

dieser Hydrogelklasse, das zur reversiblen Ein- und Ausschleusung von Enzymen verwendet werden kann, stellten Fänger et al. vor [Fäng06].

2.2.2.3 Abdichtungstechnik

Mit Hilfe von SAP werden Elastomere quellfähig eingestellt, und auf Basis der Materialeigenschaften wurden unterschiedliche Dichtungen konzipiert. Es sind quellfähige Fugendichtbänder [Hien95, Kase95, Müll89, Zeis93], Elastomerdichtungen für Flansche [Tsuc82, Nipp83], Rohrmuffenabdichtungen [Brog97, Shin94,] und Abdichtungen für Betonkonstruktionen [Mang96] beschrieben. Die Dichtungen werden als Primärdichtungen verwendet und als Reparaturmaterial eingesetzt. Untersuchungen zur Wechselwirkung von SAP und Elastomermatrix finden sich in [Deut99, Mang03, Park01]. Strom- und Kommunikationskabel werden mit Hilfe von SAP gegen Wasser, das durch Zerstörung des Außenmantels in das Kabel eindringen kann, abgedichtet [Houb96, Stra01]. Dabei kann das Polymer als Beschichtung auf einem Vlies oder Band, das um die Kabel gewickelt wird oder als Beimischung im Material für die Kabelummantelung eingesetzt werden. Dringt Wasser in das Kabel ein, trifft dieses auf die SAP und induziert deren Quellung. Das durch den Quellungsprozess entstehende Hydrogel blockt dann weitere Flüssigkeit ab und das Wasser kann den Kabelstrang nicht mehr in axialer Richtung durchdringen. Die Schadstelle bleibt somit auf wenige Zentimeter oder Meter begrenzt [Gruh98]. Der SAP-Einsatz in Form eines Abdichtschauchs wird in [Wack00, Wack03] beschrieben. Das SAP-Material wird dabei in Granulatform und in Kombination mit einem wasserdurchlässigen Textilschlauch eingesetzt. Das Produkt wird zur Abdichtung von Versorgungsleitungen bei der Einführung in Gebäude verwendet. In Bild 2.5 ist die Funktionsweise des Abdichtschauchs dargestellt.

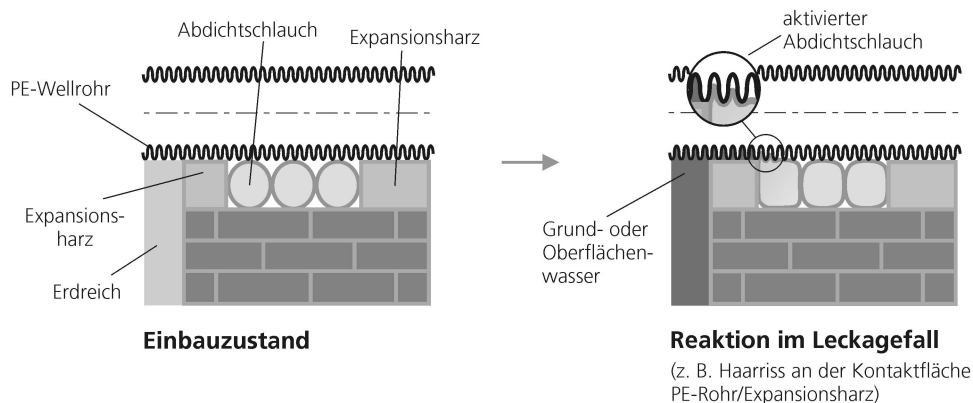


Bild 2.5 Funktionsweise des Abdichtschauchs bei der Gebäudeeinführung von Versorgungsleitungen.

In neuen Entwicklungen werden SAP zur Generierung von selbstreparierenden und überwachungsgeeigneten Dichtungen für Rohrverbindungen im Kanalbau eingesetzt. Die Funktionsweise der Abdichtung basiert auf einem Quellungsprozess der Dichtung, der eingeleitet

wird, wenn Flüssigkeit durch eine Leckage auf den quellfähigen Dichtungskern trifft. Der entstehende Quellsdruck kann als Parameter zur Funktionsüberwachung der Dichtung eingesetzt werden [Wack05].

Neben den SAP sind im Bereich der Abdichtungstechnik auch sogenannte Injektionsgele etabliert. Diese werden zur Abdichtung von wasserführenden Erdschichten oder zur Abdichtung von Mauerwerkskapillaren eingesetzt. Die Herstellung dieser Gele, die vorwiegend auf Basis von Acrylatderivaten verwendet werden, erfolgt nach der gleichen Methodik wie die der Herstellung der SAP, wobei der Reaktionsprozess vom Edukt zum auspolymerisierten Gel im abzudichtenden Objekt erfolgt. Das Monomer wird dazu als wässrige Lösung vorgelegt und mit einem Vernetzer (z. B. Methylenbisacrylamid) und Beschleuniger (z. B. Amine oder Methacrylsäureamidderivate) versetzt. Die Initiatorlösung besteht aus in Wasser gelöstem Natriumpersulfat. Die beiden Lösungen werden über Pumpensysteme aus den Vorlagen volumengleich gefördert, über einen Statikmischer vermischt und mit Hilfe von Bohrlanzen in das Erdreich bzw. das Bauwerk eingepresst. Aufgrund des hohen Wasseranteils sind die Viskositäten (ca. 5 bis 20 mPas) der Lösung gering und die Reaktionslösung penetriert dadurch tief in das Objekt hinein. So werden auch kleinste Risse und Kapillaren im Erdreich oder im Mauerwerk erreicht. Die so applizierte Reaktionslösung reagiert im Objekt zu einem Hydrogel ab, verstopft die Kapillare und führt somit zur Abdichtung des Systems. Die Quellfähigkeit des hergestellten Hydrogels sorgt für eine sichere Abdichtung, auch für den Fall von späteren Rissaufweitungen durch z. B. Setzungen. Weiterführende Informationen zu diesen Hydrogel-systemen finden sich in [Mart98, Mang99, Frös01, Wack03].

2.2.2.4 Weitere technische Anwendungen

Im Bereich der Ultraschalldiagnostik werden Hydrogele als Kontakt- und Gleitmittel zwischen Haut und Sensoroberfläche eingesetzt [Doug01].

Kontaktlinsen stellen ebenfalls hydrogelbasierte Produkte dar. Der Grundstein zur großtechnischen Herstellung von Kontaktlinsen und deren heute realisierte Marktdurchdringung wurde auf Basis von aus Poly-(2-Hydroxyethylmethacrylat) hergestellten Hydrogelsystemen gelegt [Wich60, Wich71, Tsuk93].

Die Herstellung von künstlichem Schnee, wie er in Skihallen genutzt wird, erfolgt unter Beimischung von SAP. Die SAP sorgen hier für eine lockere Schneebeschaffenheit und gute Gleiteigenschaften [Miur91].

Da die trockenen Polymere hygroskopische Eigenschaften besitzen, sind sie in der Lage, auch aus der Luft Feuchtigkeit aufzunehmen. Dies hat man sich im Rahmen der Hurrikan-Erforschung zunutze gemacht. Die SAP wurden als gut rieselfähiges Pulver konfektioniert und aus einem Flugzeug im Luftraum fein verteilt. Die SAP nehmen direkt Luftfeuchtigkeit auf und können so als Kondensationskeime für den in der Luft verteilten Wasserdampf dienen. So konnte im Rahmen von Experimenten bei wolkenlosem Himmel über einer Wüstenregion Re-

genfall initiiert werden. Im Einzugsgebiet eines Hurrikans im Luftraum verteilte SAP können zu einer Dichteänderung der Luftschichten führen, womit sich prinzipiell Möglichkeiten eröffnen, die Bewegungsrichtung eines Hurrikans zu verändern. Versuche hierzu wurden durchgeführt, die Ergebnisse bisher aber noch nicht hinreichend verifiziert [Rabe05].

Auf Basis von SAP wurden auch Löschmittelzusätze entwickelt. In das Löschwasser auf Basis von SAP dispergierte Additive führen zu einer starken Viskositätserhöhung des Löschwassers, sodass dieses auf senkrechten Flächen eine deutlich erhöhte Anhaftung aufweist. Die Verdampfungswärme des Wassers kann hierdurch besser genutzt und eine effektivere Kühlung des benetzten Objekts erzielt werden [Nage04, Chem05]. In Baustoffen eingebettete SAP führen im Brandfall durch die erhöhte Wasseraufnahme des Baustoffs zu ähnlichen Ergebnissen [Jin00].

Die beschriebenen technischen SAP-Anwendungen finden zurzeit Eingang in die Praxis bzw. sind bereits etabliert, werden ständig durch neue Einsatz- und Anwendungsideen erweitert und gewinnen im Vergleich zur Anwendung in der Hygieneindustrie zunehmend an Bedeutung. Insbesondere dem Bereich der Agrar- und Abdichtungstechnik wird hierbei ein hohes Einsatzpotential zugeschrieben [Euro02].

2.3 Untersuchungen zum Quellungsdruck quellfähiger Substanzen

2.3.1 Anwendungsbereiche

Steht einer quellfähigen Substanz beim Quellungsprozess weniger Volumen zur Verfügung als jenes Volumen, welches sich bei uneingeschränkter Quellung im Quellungsgleichgewicht einstellen würde, entsteht ein Quellungsdruck. Der Quellungsdruck stellt hierbei die Druckdifferenz zwischen dem sich in der Gelphase einstellenden Druck und dem in der koexistierenden Lösungsmittelphase vorherrschenden Druck dar. Dies kann in Analogie zur Osmose betrachtet werden, wobei die Gelphase durch ihre dreidimensional vernetzte und daher im Lösungsmittel nicht lösliche Struktur als semipermeable Membran und gleichzeitig zweite Phase zu verstehen ist (vgl. 3.2.3.1). In Bild 2.6 ist der Vorgang des Aufbaus eines Quellungsdrucks exemplarisch am Beispiel eines dreidimensional vernetzten Polymers dargestellt.

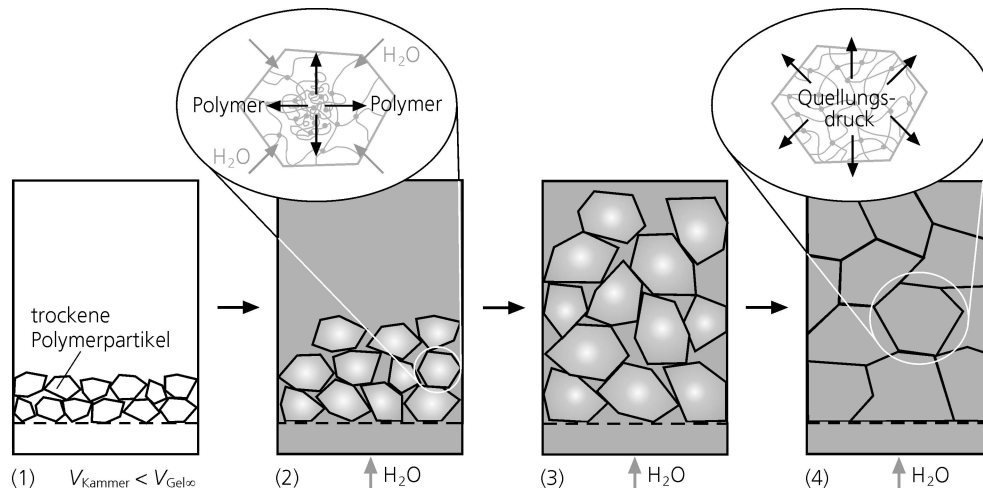


Bild 2.6 Entstehung des Quellschubs beim Aufquellen des Granulats eines dreidimensional vernetzten Polymers.

Erste Versuche, die Arbeit zu ermitteln, die eine quellfähige Substanz leisten kann, wenn man der Volumenvergrößerung einen Widerstand entgegenbringt, führte Reinke [Rein79] bereits in den 1870er Jahren an pflanzlichen Geweben durch. Riecke [Riec94] wies 1894 auf die Bedeutung des Quellschubs für die Theorie der Muskelkontraktion hin.

Im Bereich des Ingenieurbaus ist die Bestimmung des Quellschubs von Gestein und Tonen im Rahmen von Baugrunduntersuchungen – insbesondere zur Konstruktion von Tunneln und unterirdischen Bauwerken – wichtig. Ein Überblick etablierter Gesteinsanalysemethoden findet sich in [Paul86, Eins89]. Untersuchungen des bei der Betonverarbeitung durch Silikagelbildung entstehenden Quellschubs wurden durch Strubel et al. [Stru81] beschrieben. Quellfähige Materialien finden seit langem auch Einsatz im Bereich der Sprengtechnik. So ist die Gewinnung von Marmorblöcken durch die aufquellende Wirkung von Holzkeilen seit der Römerzeit beschrieben [Duba02]. Trockene Holzstücke wurden dazu in vorher präparierte Spalten eingebracht und definiert angefeuchtet. Durch den bei der Aufquellung entstehenden Quellschub wurde der Block abgespalten. Moderne, nicht detonierende Sprengmittel werden vorzugsweise auf Basis von Calciumoxid hergestellt [Guo00].

Im Bereich der Medizintechnik sind Untersuchungen zur Ermittlung des Quellschubs von Augäpfeln und des Gallertkerns der Bandscheibe beschrieben [Schwe01, Schi05]. Den Quellschub, den Getreideschüttungen in Silos aufbauen können, beschrieb Blight [Blig95]. In [Nomu96] wurde die Wirkung des Quellschubs während der Kohleverkokung auf die Porosität des Koks diskutiert.

Untersuchungen zum Quellschub an natürlichen und synthetischen Polymeren und Gelen sind insbesondere im Bereich der Hygienetechnik, Lebensmittelindustrie sowie Kunststofftechnik von Bedeutung und werden im Folgenden näher beschrieben.

Die zur Ermittlung des Quellungsdrucks verwendeten Methoden können hinsichtlich der Art der aufgeprägten bzw. detektierten Kräfte in physikochemische oder mechanisch/physikalische Verfahren aufgeteilt werden. Die physikochemischen Verfahren sind hierbei der klassischen Osmometrie ähnlich und können auch mit den mechanisch/physikalischen Verfahren, z. B. der Kraftaufbringung bzw. Detektion über Kolben, kombiniert werden. Bei der Bestimmung des Quellungsdrucks von Hydrogelen wurden vornehmlich mechanisch/physikalische Verfahren eingesetzt. Im Folgenden werden daher die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Quellungsdruckbestimmung in die Kategorien:

- Osmometrie,
- Bestimmung des Quellungsvolumens bei vorgegebenem Druck,
- Bestimmung des Drucks bei vorgegebenem Endvolumen der Quellung und
- sonstige Methoden

eingeteilt.

2.3.2 Osmometrie

Im Bereich der Polymercharakterisierung ist die Membranosmometrie eine gängige Methode zur Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichts M_n [Tiek05]. Der Membranosmometrie liegt folgendes Messprinzip zugrunde: In einer Messzelle mit zwei Kammern, die durch eine semipermeable Membran getrennt sind, befinden sich die gelösten Polymere und das Lösungsmittel (s. Bild 2.7). Da das Polymer die Membran nicht passieren kann, diffundiert Lösungsmittel in die Polymerlösung hinein, um einen Konzentrationsausgleich herbeizuführen. Dieser Prozess erfolgt bis zur Ausbildung eines hydrostatischen Drucks, der zur Höhe der Wassersäule h proportional ist und dem osmotischen Druck p entspricht.

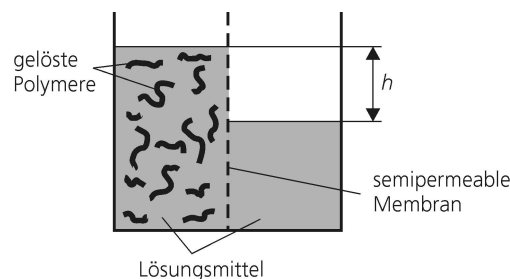


Bild 2.7 Schematische Darstellung einer Membranosmosezelle.

Unter Vernachlässigung der Dichteunterschiede zwischen Lösungsmittel und Lösung gilt in Abhängigkeit von der Dichte des Lösungsmittels ρ , der Erdbeschleunigung g und der Höhe h :

$$p = \rho g h \quad (2.1)$$

Für verdünnte Lösungen gilt nach van't Hoff in Abhängigkeit vom Volumen der Lösung V , der Molzahl an gelösten Polymeren n , der Gaskonstanten R und der Temperatur T analog der idealen Gasgleichung:

$$pV = nRT \quad (2.2)$$

Mit der Menge an gelöstem Polymer m und dem Molekulargewicht eines monodispersen Polymers M , bzw. dem Zahlenmittel eines polydispersen Polymers M_n , kann Gleichung (2.2) unter Einführung der Konzentration c umgeschrieben werden zu:

$$p = \frac{RT}{M} \frac{m}{V} = \frac{RT}{M} c = \frac{RT}{M_n} c \quad (2.3)$$

Das van't Hoff'sche Gesetz gilt für unendliche verdünnte Lösungen. Um eine Abweichung in realen Lösungen zu berücksichtigen, wird eine Potenzreihe verwendet, die den zweiten und dritten Virialkoeffizienten B und C enthält:

$$p = \frac{RT}{M_n} c + Bc^2 + Cc^3 + \dots \quad (2.4)$$

In der Nähe der Θ -Temperatur des Lösungsmittels kann das dritte Glied vernachlässigt werden und die Auftragung von $p c^{-1}$ gegen c liefert eine Gerade mit den Achsenabschnitten $R T M_n^{-1}$ und der Steigung B . Das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n lässt sich also ermitteln, indem man den osmotischen Druck p in Abhängigkeit von der Konzentration c der Polymerlösung bestimmt und anschließend in Richtung $c \rightarrow 0$ extrapoliert.

Das vorgestellte Prinzip nutzten Silberg-Bouhnik et al. [Silb95] für Quellungsdruckuntersuchungen an Polymerlösungen und Gelen auf Basis von teilneutralisierter Polyacrylsäure. Die Substanzen wurden in Dialyseröhrchen eingebracht und diese dann in eine wässrige Lösung aus Polyethylenglykol getaucht. Es wurde ein Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von $20.000 \text{ g mol}^{-1}$ verwendet, für welches der funktionale Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Konzentration aus [Coh92] übernommen wurde. Die Wand des Dialyseröhrchens diente als semipermeable Membran, die für das Polyethylenglykol undurchlässig war. Nach Eintauchen der Dialyseröhrchen in die Polyethylenglykollösung wurde entsprechend eine Entquellung der Proben initiiert. Die Materialien wurden in Abhängigkeit vom Anteil der neutralisierten Acrylsäuregruppen untersucht. Es wurden für die Polymerlösungen maximale Drücke von $0,2 \text{ MPa}$, für die Gelsysteme maximale Drücke von $0,5 \text{ MPa}$ ermittelt. Für die Polymerlösungen wurde für die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der Polymerkonzentration, gemäß Gleichung (2.3), ein linearer Zusammenhang gefunden. Für die Gele ergab sich für die Abhängigkeit des Quellungsdrucks von der Konzentration ein Potenzansatz gemäß Gleichung (2.5):

$$p \propto c^{1,66} \quad (2.5)$$

Die bei gleichen Polymerkonzentrationen c_p und gleichen Anteilen an neutralisierten Acrylsäuregruppen für die Polymerlösungen und Gele gefundenen Unterschiede im Quellungsdruck wurden auf die Netzwerkeigenschaften der Gele zurückgeführt und nach folgendem Ansatz beschrieben:

$$p_{\text{Netzwerk}}(c_{p,\text{Gel}}) = p_{\text{Gel}}(c_{p,\text{Gel}}) + p_{\text{Osmose}}(c_{p,\text{Lösung}}) \quad (2.6)$$

Im gequollenen Gel führte das gestreckte Netzwerk zur Hinderung der Quellung ($p_{\text{Netzwerk}} < 0$). Wurde das Gel über einen bestimmten Punkt hinaus entquollen, beeinflusste das Netzwerk die Quellung positiv ($p_{\text{Netzwerk}} > 0$). Die Polymerkonzentration, bei der kein Netzwerkeinfluss gefunden wurde ($p_{\text{Netzwerk}} = 0$), verschob sich mit der Erhöhung des Anteils an neutralisierten Acrylsäuregruppen hin zu niedrigeren Konzentrationen.

Horkay et al. [Hork00] untersuchten Gele auf Basis von vollständig mit Natriumhydroxid neutralisierter Acrylsäure in unterschiedlichen Salzlösungen. Sie wendeten die Methode von [Silb95] an, wobei sie als Mittel zur Entquellung Polyvinylpyrrolidon mit einem mittleren Molekulargewicht von $29.000 \text{ g mol}^{-1}$ verwendeten. Es wurden Quellungsdrücke bis zu einem Wert von $0,2 \text{ MPa}$ bestimmt. Im Rahmen der Arbeiten führten Horkay et al. auch Untersuchungen zur Bestimmung der elastischen Geleigenschaften durch. Die experimentell erhaltenen Ergebnisse wurden zur Bestimmung des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters benutzt und in Abhängigkeit vom Ionentyp und von der Ionenkonzentration des Lösungsmittels diskutiert. Sie fanden eine starke Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters von der Ionenzusammensetzung der Lösung und insbesondere einen Anstieg des Wechselwirkungsparameters bei Erhöhung der Calciumionenkonzentration.

Dubrovskii et al. [Dubr01] wendeten bei der Untersuchung von Polyethylenoxidgelen, die geladene Polymethacrylatketten enthielten, ebenfalls eine zu [Silb95] identische Technik an, wobei sie ein Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von $40.000 \text{ g mol}^{-1}$ einsetzten. Dessen funktionalen Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Konzentration entnahmen sie aus [Root80]. Sie verwendeten das Polyethylenglykol in wässrigen Lösungen und in unterschiedlich konzentrierten wässrigen Natriumchloridlösungen. Es wurden Quellungsdrücke bis $0,2 \text{ MPa}$ gemessen. Bei hohen Salzkonzentrationen fanden sie für den Zusammenhang zwischen Quellungsdruck und Polymerkonzentration einen funktionalen Zusammenhang der Form:

$$p \propto c^{2,25} \quad (2.7)$$

Für den ionischen Anteil fanden sie einen schwächeren Einfluss als theoretisch zu erwarten, wobei sich diese Abschwächung bei Erhöhung des Ladungsanteils vergrößerte. Sie führten dies auf die geordnete Verteilung der Netzwerkladungen zurück, die im Gegensatz zu einer zufälligen Anordnung zu einer erhöhten Gegenionenkondensation und verstärkten Wechselwirkung zwischen fixierten und freien Ionen führt.

2.3.3 Bestimmung des Quellungsvolumens bei vorgegebenem Druck

Die Bestimmung des Quellungsvolumens bei vorgegebenem Druck ist heute als sogenannte AUL-Methode (Absorbency Under Load) im Bereich der Hygieneindustrie etabliert. Für die Hersteller von Hygieneprodukten (hier insbesondere Einwegwindeln und Inkontinenzprodukte) ist der AUL-Wert ein entscheidendes Kriterium zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Windelsystems und zur Optimierung des quellfähigen Windelkerns, der zumeist aus einem SAP/Cellulose-Komposit besteht. Bei der AUL-Methode wird ermittelt, welches Quellungsvolumen das untersuchte Material bei einer vorgegebenen Belastung erreicht. Bei den heute etablierten Methoden wird das trockene Polymermaterial in einer zylindrischen Kammer vorgelegt. Über den Kammerboden wird der Kontakt von Polymermaterial und Flüssigkeit ermöglicht. Nach oben hin ist die Kammer mit einem beweglichen Kolben verschlossen. Durch Auflegen von Gewichten kann eine definierte Druckbelastung eingestellt werden. Typische Belastungen liegen im Bereich von 0,07 MPa. Eine Druckbelastung von 0,02 MPa entspricht in etwa der Belastung, die durch ein in einer Windel sitzendes Kind verursacht wird [Chia94]. Die Messung wird dadurch gestartet, dass das Polymer mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht wird. Anschließend wird das Volumen bestimmt, das sich bei der vorgegebenen Belastung einstellt. Hieraus kann der dem Quellungsdruck entsprechende volumen- bzw. massenbezogene Quellungsgrad (vgl. Kapitel. 3.1) ermittelt werden.

Historisch gesehen wurden nach dem oben beschriebenen Prinzip die ersten Untersuchungen zum Quellungsdruck von polymeren Substanzen durchgeführt. Reinke [Rein79] beschrieb vor 125 Jahren Untersuchungen an marinen Algen (*Laminaria*) mit dem in Bild 2.8 dargestellten Oedometer (griech. Schwellungsmesser).

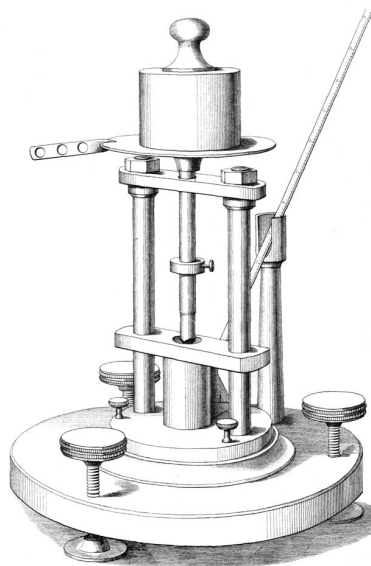


Bild 2.8 Oedometer zur Quellungsdruckbestimmung nach Reinke [Rein79].

Als Quellungsraum diente eine mehrere Zentimeter lange senkrechte Bohrung. Darüber bewegte sich ein Metallstempel. Er war mit einer an seitlichen Führungen gehaltenen Stange verbunden, deren Ende eine mit Gewichten beladbare Platte aufwies. Der Stempel selbst hatte feine Bohrungen, durch die das im darüberliegenden Zylinderteil enthaltene Lösungsmittel nach unten mit den Algen in Kontakt treten konnte. Der vom Stempel bei aufgelegtem Gewicht infolge der Quellung der Algen zurückgelegte Weg wurde über einen Hebelmechanismus angezeigt. Ein Thermometer diente zur Temperaturkontrolle des Lösungsmittels.

Reinke führte Untersuchungen zur Kinetik der Quellung und der Arbeit, die die aufquellenden Materialien einer äußeren Kraft entgegenbringen können, durch. Er ermittelte für die in Plättchenform verwendeten Laminaria-Proben Quellungsdrücke von bis zu 4,1 MPa. Für konstanten Druck und konstante Temperatur ermittelte er eine Abhängigkeit der Quellung von der Quellungsphase, d. h. dem Quellungsgrad, von dem aus das Experiment gestartet wurde. Bei konstanter Temperatur und konstanter Quellungsphase war die Geschwindigkeit der Quellung abhängig vom äußeren Druck. Beim Einsatz verschiedener Lösungsmittel (Ethanol, Glycerin, wässrige Salzlösungen) fand Reinke eine Beeinflussung sowohl der Quellungsgeschwindigkeit als auch der maximalen Flüssigkeitsaufnahme.

Posnjak [Posn11] baute Reinkes Oedometer nach, um das Quellungsverhalten von Kautschuk und Gelatine in diversen organischen Flüssigkeiten zu untersuchen. Es zeigte sich jedoch, dass die Substanzen beim Quellungsvorgang wenig formstabil waren und sich zwischen Kolben und Zylinderwandung durchdrückten. Posnjak setzte daher als einer der ersten zur Abschottung der Probe ein Hydraulikum (Quecksilber) ein. Reinkes Messprinzip, unter aufgeprägtem Druck die Volumenänderung bei der Quellung zu verfolgen, blieb jedoch erhalten. Das Quecksilber wurde in einem senkrechten Glasrohr über die scheibenförmige Probe überschichtet. Aus einer Druckgasflasche wurde durch ein Ventil der gewünschte Vordruck eingestellt und das Quecksilber beim Quellungsvorgang anschließend in eine kalibrierte Kapillare verdrängt. Zusätzlich verwendete Posnjak Tontöpfe zur Trennung des Gels vom Fluid. Die Apparatur war für Messungen bei Raumtemperatur und Quellungsdrücke von maximal 0,6 MPa ausgelegt. Wesentliche Fehlerquellen von Posnjaks Apparatur waren die Genauigkeit der Druckeinstellung mittels Manometer, die Genauigkeit der Kalibrierung des Systems, der Blasengehalt des Quecksilbers, die Dichtigkeit und das Eindringen des Quecksilbers in Gel und Tonmembran. Diese Fehlerquellen waren z. T. in den damaligen technischen Möglichkeiten begründet. Posnjaks Methodik versagte bei der Untersuchung von Gelatine in Salzlösungen aufgrund der zu hohen Löslichkeit der Gelatine. Posnjak stellt in seiner Abhandlung eine theoretische Beschreibung der experimentell erhaltenen Daten vor. Er stellte eine Beziehung zwischen dem Quellungsdruck p und dem Volumenanteil an quellbarem Stoff ϕ_p in Form eines Potenzgesetzes auf, wobei k_1 und k_2 Konstanten darstellten:

$$p = k_1 \phi_p^{k_2} \quad (2.8)$$

Für die untersuchten Gummi- und Gelatinelösungen fand er Werte für k_2 im Bereich von 3.

Lloyd und Moran [Lloy34] untersuchten Gelatine ebenfalls nach dem von Reinke vorgeschlagenen Prinzip, näherten sich dem angestrebten Gleichgewicht jedoch nicht vom Zustand des ungequollenen Gels aus, sondern vom stärker gequollenen Zustand her. Das Gel wurde zum Schutz vor Verlusten, wie sie bei den Versuchen von Posnjak durch Undichtigkeiten auftraten, in Segeltuch gehüllt. Diese Methodik beschrieben Lloyd und Moran als erfolgreich, da im vom Gel bei der Entquellung abgegebenen Wasser kein Protein mehr nachweisbar war. Die Gelatinegele wurden mit Drücken bis zu 330 MPa bei Temperaturen von 0 und 20 °C entquollen. Die Versuchsergebnisse wurden im Hinblick auf die im Gel vorliegenden unterschiedlichen Wasserzustände diskutiert. Freies Wasser wurde bereits bei geringen Drücken aus dem Gel ausgetrieben. Ab 55 MPa war nur noch ein geringer Wasseraustritt feststellbar. Weiterer signifikanter Wasseraustritt, der auf im Gel gebundenes Wasser zurückgeführt wurde, trat ab Drücken von 260 MPa auf.

Freundlich und Gordon [Freu36] benannten bei ihren Untersuchungen an Gelatine ähnliche Probleme wie Posnjak. Bei der bis zur mehrere Stunden benötigten Gleichgewichtseinstellung stellten sie ein merkliches Eindringen des Gels in die Poren der als semipermeable Trennwand dienenden Scheibe aus China-Ton fest. Die Porenweite dieser Membran wurde nicht beschrieben. Da dieser Effekt bei dem von ihnen auch untersuchten Isinglas, einem der Gelatine ähnlichen getrockneten Collagen, jedoch weniger stark erwartet wurde, entwickelten sie diesen mit Quecksilberhydraulikum arbeitenden Apparat weiter. Allerdings erhielten sie bei Säuren, Alkalien und einigen Salzen aufgrund zu starker Hydrolyse keine zuverlässigen Werte mehr. Vermessen wurden Drücke zwischen 0,01 und 0,59 MPa bei Raumtemperatur.

Pennings und Prins [Penn61] beschrieben ein Hochdruckosmometer auf Basis der Apparatur von Posnjak, das Drücken bis 20 MPa standhielt und als Osmometer für Polymerlösungen (vgl. Kapitel 2.3.5) bis zu minimalen Drücken von $1 \cdot 10^{-5}$ MPa betrieben werden konnte, wobei Volumenänderungen mit einer Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-4}$ ml erfasst werden konnten. Um möglichst kleine hydrostatische Drücke auf das Gel realisieren zu können, waren Solvens, Gel und Hydraulikum (Quecksilber) horizontal angeordnet. Zur Trennung von Solvens und Gel setzten sie eine Sintermetallplatte mit Porengrößen von 5 bis 65 μm ein. Der Vordruck wurde mit einem in das Quecksilber drückenden Stempel eingestellt, der gleichzeitig über eine Messuhr als Anzeiger der Volumenänderung diente. Pennings und Prins stellten Untersuchungen zur Bestimmung der freien elastischen Energie vor und bestätigten für Quellungsgrade, die nahe am Quellungsgrad des Synthesezustandes lagen, die Anwendbarkeit der Gummielastizität zur Beschreibung des Gelverhaltens. Unter Anwendung des Modells der Gummielastizität ermittelten sie die Anzahl der im Gel vorliegenden Vernetzungsstellen.

Borchard beschrieb Quellungsdruckmessungen an Polystyrolgelen [Borc66]. Er verwendete eine prinzipiell auf Posnjak zurückgehende und mit Ideen von Freundlich und Gordon sowie Pennings und Prins weiterentwickelte Apparatur. Die Gelprobe wurde in Form einer Kugelkalotte, durch eine 45 μm starke Polyterephthalsäureglykolester-Folie geschützt, frei bewegbar in einen quecksilbergefüllten Probenraum eingebracht. Vom Solvens war das Polystyrolgel durch eine Sintermetallplatte getrennt. Zur Erzielung eines besseren Grads an Isotropie bei der Quellung wurde die Probe bei Erreichen konstanter Quellung durch einen zusätzlichen Gegen-

druck kurzzeitig von der Sintermetallplatte angehoben. Dabei bauten sich durch eine unzureichende Gleitfähigkeit von Probe und Platte entstehende Scherspannungen in der Probe, die erhebliche Anisotropien bewirken, ab. Es kam zu einer plötzlichen Querschnittsveränderung bei konstantem Quellungsgrad, worauf das Gelstück mit weiterer Quellung reagierte. Teilweise erst nach bis zu achtmaliger Wiederholung dieses Vorgangs wurden konstante Endwerte erreicht. Borchard stellte hiermit erstmals den großen Einfluss der Anisotropie auf den Quellungsprozess fest. Besonders bei niedrigen Quellungsgraden, bei denen eine geringe Quellungsdrukänderung eine große Konzentrationsänderung hervorrief, betrug die relative Volumenabweichung der anisotropen Verformung, bezogen auf den isotropen Zustand, bis zu 20 %. Borchards Quellungsdruckapparat war zur Messung von Drücken im Bereich von 0,003 bis 2 MPa geeignet. Er ermittelte Quellungsdrücke im Bereich von 0,01 bis 1,1 MPa und untersuchte das osmotische Quellungs-gleichgewicht im Temperaturbereich von 4 bis 120 °C.

Borchard et al. [Borc78] verwendeten eine an Reinkes Arbeiten angelehnte Apparatur zur Untersuchung von Gelatinegelen, wobei sie bei der Durchführung der Messung eine veränderte Vorgehensweise wählten. Über einen längeren Zeitraum wurde das Gel zunächst volumenkonstant vorgequollen. Erst nachdem der mit diesem Volumen korrespondierende Gleichgewichtszustand erreicht war, wurde der Kolben entriegelt. Die nachfolgenden Messungen erfolgten nur noch bei sehr kleinen aufgeprägten Volumenänderungen (quasikonstantes Volumen). Diese Methodik nähert sich daher sehr stark den in Kapitel 2.3.4 beschriebenen Methoden an. Durch die Vorgehensweise wurden die bei den früheren Messungen aufgetretenen Fehler aufgrund einer anisotropen, weil uniaxialen, Volumenänderung verringert. Bei der Quellung wurde die Isotropie weiterhin dadurch unterstützt, dass dem Quellungsraum geometrisch ähnliche Proben (zylindrische Form) benutzt wurden. Um den bei den kleinen Kolbenbewegungen vorhandenen Adhäsionseinfluss des Kolbens an der Zylinderwand weitgehend zu unterbinden, ließen sie den Kolben unter einem Winkel von jeweils kleiner als 1 Grad und einer Frequenz von 0,2 Hz um seine Achse rotieren. Borchard et al. untersuchten die Gele im Temperaturbereich von 4 bis 50 °C und ermittelten bei 4 °C nach Einstellung des Quellungs-gleichgewichts einen Druck von 3,5 MPa. Bei weiterer Temperaturerhöhung stellten sie anhand einer Quellungsdruckerhöhung eine Auflösung des im Gel vorliegenden physikalischen Netzwerks fest. Entgegen den Ergebnissen von Lloyd und Moran [Lloy34] stellten sie im Temperaturbereich von 0 bis 20 °C eine gelstrukturbedingte Temperaturabhängigkeit des Quellungsdrucks fest.

Milimouk et al. [Mili01] beschrieben Untersuchungen an SAP. Es wurden Acrylamid/Kaliumacrylat-Copolymere und Kaliumacrylatpolymere nach dem von Lloyd und Moran beschriebenen Prinzip untersucht. Ein beweglicher und poröser Kolben wurde mittels eines O-Rings zur Quellungskammerwand hin abgedichtet. Die Flüssigkeit konnte über die Bohrungen im Kolben mit dem Polymer in Kontakt treten. Zwischen Kolben und Polymer wurden zusätzlich ein dünnes Stahlnetz und ein Milliporefilter (0,4 µm) eingelegt, um sicherzustellen, dass kein Gel aus der Quellungskammer herausgedrückt werden konnte. Zur Bestimmung der Quellungsdrücke und des kombinierten Diffusionskoeffizienten wurde ein aufgequollenes Gel über den gewichtsbelasteten Kolben entquollen und der zeitliche Verlauf der Kolbenbewegung ermittelt. Es wurden Gele mit Polymerkonzentrationen im Bereich von 0,01 bis 0,11 g cm⁻³ untersucht. Quellungs-

drücke im Bereich von 0,01 bis 0,39 MPa und Diffusionskoeffizienten im Bereich von $1,2 \cdot 10^{-10}$ bis $6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ wurden ermittelt.

2.3.4 Bestimmung des Drucks bei vorgegebenem Endvolumen der Quellung

Historisch gesehen wurde diese Methode später eingeführt, als die in Kapitel 2.3.3 vorgestellten Methoden. Dies ist vor allem in der schwierigen messtechnischen Umsetzung begründet. Das Messprinzip erfordert eine druckfeste semipermeable Membran, durch die der Flüssigkeitskontakt zum Gel sichergestellt werden kann. Daneben sind Drucksensoren oder geeignete Hilfskonstruktionen notwendig, mit denen der Quellungsdruck detektiert werden kann. Die Methodik bietet jedoch den Vorteil, auf reibungsbelastete Bauteile verzichten zu können und somit insbesondere im Bereich kleiner Quellungsdrücke höhere Messgenauigkeiten zu erzielen.

Die Bestimmung des Quellungsdrucks bei vorgegebenem Endvolumen der Quellung ist die Methode der Wahl, wenn abdichtungstechnische Fragestellungen untersucht werden sollen. Das Messprinzip entspricht exakt der Situation, die vorliegt, wenn Systeme mit quellfähigen Materialien abgedichtet werden. In ein definiertes Volumen wird das quellfähige Material eingebracht und anschließend mit Wasser in Kontakt gebracht – was bei abdichtungstechnischen Anwendungen immer dann auftritt, wenn Leckagen entstehen. Das quellfähige Material quillt auf, bis das zur Verfügung stehende Volumen ausgefüllt ist. Anschließend baut sich ein Quellungsdruck auf (vgl. Bild 2.6). Durch die Gelbildung entsteht für die anstehende Flüssigkeit ein Transportwiderstand, der in Kombination mit dem anliegenden Quellungsdruck eine Abdichtung herbeiführt.

Einen ersten Ansatz zur Bestimmung des Quellungsdrucks bei vorgegebenem Volumen stellte von Schröder Anfang des letzten Jahrhunderts vor [Schr03]. Im Rahmen von Quellungsuntersuchungen an Gelatine beschrieb er in einer Anmerkung Versuche zur Aufquellung der Gelatine in mit porösen Tonplatten verschlossenen Glasglocken. Zur Quellungsdruckbestimmung setzte er ein Manometer ein. Der experimentelle Aufbau wurde aber nicht im Detail aufgeführt. Von Schröder beschrieb, dass er aufgrund experimenteller Schwierigkeiten, die er nicht weiter erläuterte, keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielen konnte.

Terzaghi [Terz31] führte vornehmlich Untersuchungen zum Verhalten von Böden durch – insbesondere von Tonen – und entwickelte im Rahmen seiner Arbeiten ein Oedometer, das nach dem Prinzip der Quellung bei vorgegebenem Volumen arbeitete. Das Gerät bestand aus einer Quellungskammer, die zur Lösungsmittelseite durch eine Porzellanplatte mit einer Porengröße von 0,09 mm abgetrennt wurde. Die Oberseite der Probe wurde mit einer identischen Platte abgeschlossen. Vor Beginn der Messung wurde die Probenkammer evakuiert und das Lösungsmittel anschließend über ein Lösungsmittelreservoir in die Kammer eingebracht. Die obere Platte war mit einem Zylinder verbunden, der sich reibungsarm in einem äußeren Zylinder bewegen konnte. Beide Zylinder waren über eine Kraftmessdose miteinander verbunden. Die bei der Quellung auftretende Kraft wurde über diese Kraftmessdose ermittelt. Terzaghi stellte auch

Untersuchungen an Gelatineproben vor und bestätigte die von Posnjak entwickelte Gleichung (vgl. Gleichung (2.8)) bis zu Drücken von 5 MPa.

Kraats [Kraa68] beschrieb eine Apparatur, mit der in einem definierten Quellungsraum der Druckaufbau bis zum Gleichgewicht bei Volumenkonstanz und isotroper Quellung verfolgt werden konnte. Es wurden Untersuchungen an Poly-p-nitrophenylmethacrylat-Gelen vorgestellt, die in zylindrischer Form in einer ebensolchen Quellungskammergeometrie vermessen wurden. Als semipermeable Membran verwendete Kraats eine poröse Nickelfolie mit einem Porendurchmesser von $10\ \mu\text{m}$. Die Bestimmung des Quellungsdrucks erfolgte durch eine Gegendruckeinrichtung. Über einen elektrischen Wegaufnehmer wurde dazu die Auslenkung einer gegenüber der semipermeablen Membran positionierten Platinfolie bestimmt. Das Signal des Wegaufnehmers wurde genutzt, um durch eine Steuerung den Flüssigkeitsstand in einem Quecksilbervorratsgefäß so einzustellen, dass der anliegende hydrostatische Druck die Auslenkung der Folie kompensierte. Es konnten Druckänderungen mit einer Genauigkeit von $2,6 \cdot 10^{-5}$ MPa erfasst werden. Durch die Kompensation der Folienauslenkung mit Hilfe eines hydrostatischen Drucks war der Druckbereich der Apparatur auf 0,015 MPa begrenzt. Kraats stellte bei seinen Messungen Quellungsgrade von 4 bis 14 ein und ermittelte einen maximalen Quellungsdruck von $1,3 \cdot 10^{-4}$ MPa bei einem Quellungsgrad von 4. Die Einstellung des Quellungsgleichgewichts dauerte ca. 12 Tage.

Enoksen [Enok71] stellte eine Apparatur vor, die er zur Untersuchung von weichen Gelen und hochviskosen Lösungen einsetzte. Die zu untersuchende Probe wurde in eine zylindrische Kammer eingebracht, an die auf der einen Seite eine poröse Platte aus Carborundum (Siliziumcarbid) und auf der anderen Seite eine Metallfolie angrenzte. Die Durchgangsfläche einer Pore der porösen Platte gab er mit $< 100\ \mu\text{m}^2$ an. Bei der Untersuchung von hochviskosen Lösungen wurde die poröse Platte zur Probe hin mit einer semipermeablen Membran aus regenerierter Cellulose abgedeckt. An den Quellungsraum grenzten zu beiden Seiten hin Kammern an, die jeweils über eine Glaskapillare eine Verbindung zur Umgebung hatten. Zum Start der Messung wurde das Lösungsmittel in die Kammer auf der Seite der porösen Platte eingefüllt und somit der Quellungsprozess gestartet. Durch den Quellungsdruck wurde die Metallfolie gedehnt und diese drückte die in der Kammer auf der Seite der Metallfolie eingefüllte Flüssigkeit in den Kapillaren nach oben. Zur Verringerung des Quellungsvolumens konnte in die Quellungskammer eine Schraube eingedreht werden, die dann das Gelsystem zusätzlich komprimierte. Der Versuchsablauf erinnert an die Vorgehensweise von Penning und Prins [Penn61], wobei Enoksen das Quellungsvolumen durch die feste Einspannung der Metallfolie konstant hielt und die Folie nur eine minimale Auslenkung erfuhr. Der zu einer definierten Folienauslenkung korrespondierende Quellungsdruck wurde durch eine Kalibrierung ermittelt. Dazu wurde der Quellungsraum mit dem Lösungsmittel gefüllt und die Flüssigkeitssäule in der Glaskapillare mit definierten Gewichten belastet. Enoksen entwickelte das beschriebene Gerät weiter, indem er dieses vollständig symmetrisch aufbaute, als poröse Platte ein Nickelsintermetall (Durchgangsfläche pro Pore $< 10\ \mu\text{m}^2$) verwendete und die Folienauslenkung mittels eines Wegaufnehmers detektierte. Die Apparatur konnte über ein Wasserbad mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01\ ^\circ\text{C}$ temperiert werden. Enoksen stellte Untersuchungen an Gelatine in Acetatpufferlösung und vollentsalztem Wasser sowie an in o-Nitrotoluol gelösten Polyvinylacetaten vor. Für die Gelatine

ermittelte er Quellungsdrücke von maximal 0,028 MPa, für die Polyvinylacetate Werte von 0,009 MPa. Die experimentellen Daten für den Quellungsdruck p beschrieb er für das Polyvinylacetat in Abhängigkeit von der Temperatur T , vom Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n , von der Konzentration des Polymers c_p und vom zweiten Virialkoeffizienten B in der Form:

$$p = \frac{RT}{M_n} c_p \left[1 + \left(\frac{B}{2} \right) c_p \right]^2 \quad (2.9)$$

Er ermittelte für das Zahlenmittel des Molekulargewichts einen Wert von 146.000 g mol⁻¹ und für den zweiten Virialkoeffizienten einen Wert von 0,069 m³ kg⁻¹.

Huang et al. [Huan88] untersuchten den Quellungsdruck von nichtionischen Gelen auf Basis von Polyvinylmethylether in vollentsalztem Wasser und in unterschiedlichen Salzlösungen. Dazu platzierten sie eine nicht im Quellungsgleichgewicht vorliegende zylindrische Gelprobe (Durchmesser 1 cm, Höhe 1,35 cm) auf einer Platte, über der in einer definierten Höhe eine weitere Platte fixiert war. Der Abstand zwischen den Platten wurde so gewählt, dass dieser unterhalb der Höhe lag, die sich im Gleichgewicht der Quellung der Gelprobe eingestellt hätte. Die beiden Platten waren mit dünnen Nylonfäden verbunden, die über eine Umlenkrolle an eine Kraftmesseinrichtung angeschlossen waren. Die gesamte Apparatur war in einem temperierbaren Wasserbad positioniert. Zum Start der Messung wurde die Probe mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht und somit der Aufquellungsprozess initiiert. Nachdem die Gelprobe die obere Platte erreicht hatte, drückte die Gelprobe mit einer zum Quellungsdruck proportionalen Kraft gegen die Platten. Der Abstand der Platten wurde konstant gehalten und die entstehende Kraft über die Kraftmesseinrichtung detektiert. Es wurden Quellungsdrücke bis maximal 0,016 MPa gefunden. Huang et al. beschrieben den Zusammenhang zwischen Quellungsdruck und Salzgehalt und -typ der Lösung in Abhängigkeit von den Anionen. Sie fanden bei der Erhöhung der Wertigkeit des Salzes sowie der Vergrößerung des Radius der Anionen eine Verringerung des Quellungsdrucks.

Dubrovskii et al. [Dubr94] beschrieben Untersuchungen an SAP auf Basis von Polyacrylamid und einem nicht ionischen Polyethylenoxid-Polymer. Sie verwendeten eine Kammer, über deren Boden aus gesintertem Quarzglas der Flüssigkeitskontakt zum in der Quellungskammer positionierten Polymer realisiert wurde. Die Oberseite der Kammer war mit einer dünnen Quarzglasplatte (Diaphragma) verschlossen. Oberhalb dieser Quarzplatte war mit einem kleinen Abstand eine weitere Glasplatte angebracht, die das Gesamtsystem zur Umgebung hin abschloss. Das gesamte Quellungskammersystem war auf einem fahrbaren Mikroskoptisch montiert. Über der oberen Glasplatte war ein optisches Messsystem angeordnet, das aus einem Lichtmikroskop, einem Photometer und einem He-Ne-Laser als Lichtquelle bestand. Bei Entstehung eines Quellungsdrucks wurde das Glasdiaphragma nach oben verformt. Bei Bestrahlung mit dem Laserlicht konnten mit Hilfe des Mikroskops die sich zwischen dem Glasdiaphragma und der oberen Glasplatte ausbildenden Interferenzmuster (Newton Ringe) beobachtet werden. Die Anzahl an entstehenden Ringen korrelierte dabei mit dem in der Quellungskammer vorherrschenden Quellungsdruck. Eine Kalibrierung wurde durch Aufprägung definierter Drücke durchgeführt. In Abhängigkeit von der Glasdiaphragmadicke

konnten Drücke im Bereich von $1,0 \cdot 10^{-4}$ bis $3,0 \cdot 10^{-4}$ MPa (Dicke 0,15 mm) und 0,02 MPa (Dicke 0,21 mm) detektiert werden. Die Auslenkung des Diaphragmas war mit einem maximalen Wert von 0,05 mm vernachlässigbar gegenüber der Quellungskammerhöhe, wodurch das Volumen der Quellungskammer als konstant angenommen werden konnte. Dubrovskii et al. beschrieben die Quellungskinetik als Kinetik erster Ordnung (vgl. Kapitel 3.3.1) und ermittelten kombinierte Diffusionskoeffizienten im Bereich von $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert deckte sich mit Ergebnissen, die Tanaka und Fillmore [Tana79] durch Dichtefluktuationmessungen erhalten hatten. Die Gleichgewichtswerte des Quellungsdrucks diskutierten Dubrovskii et al. in Abhängigkeit vom Volumenanteil des Polymers mit der Flory-Rehner-Theorie (vgl. Kapitel 3.2). Für ein Acrylamid/Acrylsäure-Copolymer wurden bei der Quellung in 0,01 molarer wässriger NaCl-Lösung ein Wechselwirkungsparameter χ von 0,48 sowie eine mittlere Anzahl an Monomerbausteinen zwischen zwei Netzknotenpunkten von 600 ermittelt.

2.3.5 Sonstige Methoden

Schulz bestimmte den Quellungsdruck auf Basis von Messungen mittels Dampfdruckosmometrie. Er untersuchte in Aceton gelöstes Cellulosenitrat [Schu39]. Die Grundlage der Dampfdruckosmometrie ist das Raoult'sche Gesetz, nachdem für ideale Lösungen der Quotient aus Dampfdruck der Lösung und einem reinen Lösungsmittel dem Molenbruch des Lösungsmittels gleich ist. Für die Abhängigkeit des Quellungsdrucks von der Konzentration benutzte Schulz den Ansatz von Posnjak und erhielt für k_2 einen Wert von 2,35, was bis zu einem Quellungsdruck von 3 MPa gültig war.

Holtus et al. verwendeten zur Bestimmung des Quellungsdrucks von Gelatinegelen eine Ultrazentrifuge [Holt89, Holt90, Holt91], wobei ein von Svedberg [Sved40] vorgestelltes Prinzip und eine von Borchard [Borc75] entwickelte Methode zur Untersuchung von Polystyrol/Cyclohexan-Gelen verwendet wurden. Das Prinzip der Messung beruhte darauf, dass das aufgequollene Gel mittels einer Ultrazentrifuge einer Zentrifugalkraft ausgesetzt wurde und die sich in der Gelschicht einstellende Polymerkonzentration mit Hilfe einer Schlierenoptik bestimmt wurde. So war es möglich, in Abhängigkeit vom Radius und entsprechend von der dort vorherrschenden Kraft, den Gleichgewichtswert des Quellungsdrucks in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration zu bestimmen. Die Messung hatte somit den Vorteil, in einem Experiment den Quellungsdruck in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration bestimmen zu können. Es wurden Quellungsdrücke bis 0,05 MPa ermittelt. Die Bestimmung des Quellungsdrucks erfolgte in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit ω , des partiellen spezifischen Volumens des Lösungsmittels \tilde{V}_{mL} , der lokalen Dichte des Gels $\rho(r)$ und des radialen Abstands von der Rotationsachse r gemäß Gleichung (2.5):

$$\rho = \omega^2 \int_{r_m}^{r_i} r \rho(r) \left[1 - \frac{1}{\rho(r) \tilde{V}_{mL}} \right] dr \quad (2.10)$$

Der Index m steht für den Meniskus der Gel/Lösungsmittel-Oberfläche (Index G/L) und der Index i für den Abstand ausgehend von der Rotationsachse bis zu einem beliebigen Punkt innerhalb des Gels. Holtus et al. diskutierten die Ergebnisse auf Basis der Flory-Huggins-Theorie. Unter Berücksichtigung eines linear von der Polymerkonzentration abhängigen Wechselwirkungsparameters erhielten sie eine gute Übereinstimmung mit der Flory-Huggins-Theorie. Die Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters führten sie auf die im Gel vorhandenen Vernetzungen und Verzweigungen zurück. Die aus den Messdaten berechneten Werte für den Schubmodul der Gele standen im Einklang mit experimentellen Daten aus [Borc76].

2.3.6 Übersicht der bisher durchgeführten Arbeiten zur Bestimmung des Quellungsdrucks

In der nachfolgenden Tabelle sind die in den vorhergehenden Kapiteln 2.3.2 bis 2.3.5 diskutierten Untersuchungen zur Bestimmung des Quellungsdrucks von Polymeren zusammengestellt.

Arbeitsgruppe	Untersuchte Substanzen	Druckbereich [MPa]	Modell
Osmometrie			
Silber-Bouhnik et al. [Silb95, Cohe92]	Polyacrylatgele in wässriger Polyethylenglykol-Lösung	bis 0,5	$p \propto c^{1,66}$
Horkay et al. [Hork00]	Polyacrylatgele in vollentsalztem Wasser und Salzlösungen	bis 0,2	-
Dubrovskii et al. [Dubr01]	Polyethylenoxidgele mit Polymethacrylatketten in vollentsalztem Wasser und Salzlösungen	bis 0,2	$p \propto c^{2,25}$
Bestimmung des Quellungsvolumens bei vorgegebenem Druck			
Reinke [Rein79]	marine Algen in Ethanol, Glycerin und wässrigen Salzlösungen	bis 4,1	-
Posnjak [Posn11]	Kautschuk und Gelatine in organischen Lösungsmitteln	bis 0,6	$p = k_1 \phi_p^{k_2}$ mit $k_2 \sim 3,0$
Lloyd und Moran [Lloy34]	Gelatine in vollentsalztem Wasser	bis 330	-
Freundlich und Gordon [Freu36]	Gelatine und Isinglas in vollentsalztem Wasser, sauren und alkalischen Lösungen und Salzlösungen	bis 0,59	$p = k_1 \phi_p^{k_2}$ mit $k_2 \sim 3,0$ bis 4,7
Pennings und Prins [Penn61]	Cellulose in vollentsalztem Wasser und alkalischen Lösungen	bis 20	-
Borchard et al. [Borc66, Borc 78]	Gelatine in vollentsalztem Wasser, Polystyrolgele in Chlorbenzol	bis 3,5	-
Milimouk et al. [Mili01]	Acrylamid/Kaliumacrylat-Copolymere in vollentsalztem Wasser	bis 0,39	-

Tabelle 2.1 Übersicht der durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung des Quellungsdrucks von Polymeren.

Bestimmung des Drucks bei vorgegebenem Endvolumen der Quellung			
von Schröder [Schr03]	Gelatine in vollentsalztem Wasser und Salzlösungen	-	-
Terzaghi [Terz31]	Gelatine in vollentsalztem Wasser	bis 0,5	-
Kraats [Kraa68]	Poly-p-nitrophenylmethacrylatgel in vollentsalztem Wasser	bis 0,015	-
Enoksen [Enok71]	Gelatine in Acetatpufferlösung und vollentsalztem Wasser, Polyvinylacetat in o-Nitrotoluol	bis 0,028	$p = \frac{RT}{M_n} c_p \left[1 + \left(\frac{B}{2} \right) c_p \right]^2$
Huang et al. [Huan88]	Polyvinylmethylethergele in vollentsalztem Wasser und Salzlösungen	bis 0,016	-
Dubrovskii et al. [Dubr94]	Polyacrylamid- und Polyethylenoxid- gele in vollentsalztem Wasser und Salzlösungen	bis 0,02	-
Sonstige Methoden			
Borchard [Borc75]	Polystyrolgele in Cyclohexan	bis 0,05	-
Holtus et al. [Holt89, Holt90, Holt91]	Gelatinegel in vollentsalztem Wasser	bis 0,05	-
Schulz [Schu39]	Cellulosenitrat in Aceton	bis 3	$p = k_1 \phi_p^{k_2}$ mit $k_2 \sim 2,35$

Tabelle 2.1 Übersicht der durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung des Quellungsdrucks von Polymeren.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Der Quellungsvorgang

Wird ein quellfähiges, dreidimensional vernetztes Polymer (Gelbildner) in ein Lösungsmittel eingebracht, beginnt ein Quellungsvorgang, bei dem das Polymer unter Volumenzunahme Lösungsmittel in seine Netzwerkstruktur einlagert (s. Bild 3.1).

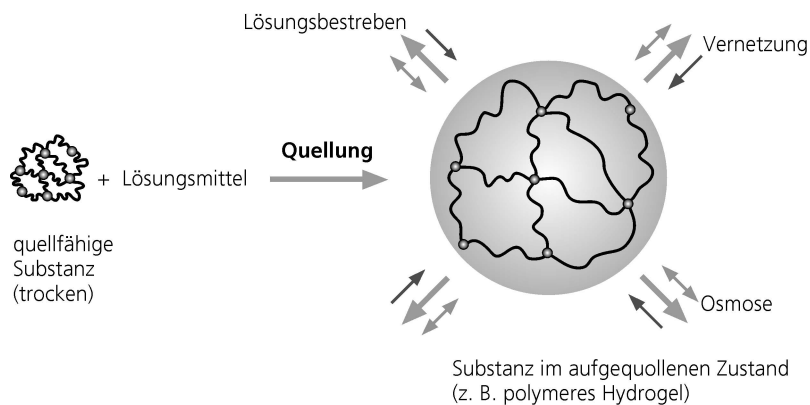


Bild 3.1 Schematische Darstellung des Quellungsvorgangs.

Das Polymer ist bestrebt, sich unter Entropieerhöhung in der umgebenden Flüssigkeit vollständig zu lösen. Dem entgegen wirkt die dreidimensionale Vernetzung der Polymerketten, die eine vollständige Auflösung unterbindet. Osmotische Effekte können den Quellungsvorgang unterstützen, z. B. aufgrund von Makroionen im Gel, bzw. hemmen, z. B. aufgrund von Ionen in der umgebenden Lösung.

Zur Charakterisierung des Quellungszustands wird der massenbezogene Quellungsgrad q_m , in Abhängigkeit von der Lösungsmittelmasse m_L und von der Polymermasse m_p , definiert nach Gleichung (3.1):

$$q_m = \frac{m_{\text{Gel}}}{m_p} = \frac{m_L + m_p}{m_p} \quad (3.1)$$

oder der experimentell schwieriger zugängliche volumenbezogene Quellungsgrad q_v , in Abhängigkeit vom Lösungsmittelvolumen V_L und vom Polymervolumen V_p , definiert nach Gleichung (3.2):

$$q_V = \frac{V_{\text{Gel}}}{V_P} = \frac{V_L + V_P}{V_P} = \frac{m_L \rho_L^{-1} + m_P \rho_P^{-1}}{m_P \rho_P^{-1}} \quad (3.2)$$

verwendet. Haben die Dichten des Polymers ρ_P und des Lösungsmittels ρ_L gleiche Werte, sind der volumenbezogene und massenbezogene Quellungsgrad entsprechend identisch.

Weitere häufig verwendete Größen sind die massenbezogene Lösungsmittelaufnahme L_m (vgl. Gleichung (3.3)):

$$L_m = \frac{m_L}{m_P} \quad (3.3)$$

und der Volumenanteil ϕ_P des Polymers, der nach Gleichung (3.4) definiert ist:

$$\phi_P = \frac{V_P}{V_L + V_P} = \frac{1}{q_V} \quad (3.4)$$

3.2 Beschreibung des Quellungsdrucks

Der Quellungsvorgang lässt sich thermodynamisch über die Änderung des chemischen Potentials μ_L des Lösungsmittels beschreiben. Das chemische Potenzial ist die partielle molare freie Enthalpie G einer Substanz. Die freie Enthalpie ist definiert als:

$$G \equiv H - TS \quad (3.5)$$

mit H : Enthalpie, T : Temperatur und S : Entropie.

Das chemische Potenzial einer Substanz i ist die partielle Ableitung der freien Enthalpie nach der Stoffmenge n_i , bei konstanter Temperatur T , konstantem Druck p und konstanten weiteren in der Mischung enthaltenen Stoffmengen:

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (3.6)$$

Am Punkt des Quellungsgleichgewichts, in dem die elastische, gesättigte Gelphase mit dem umgebenden Lösungsmittel koexistiert, gilt gemäß der Gibbsschen Gleichgewichtsbedingungen für das Lösungsmittel:

$$\Delta\mu_L = \mu_L^{\text{Lösung}} - \mu_L^{\text{Gel}} = 0 \quad (3.7)$$

Zur Beschreibung des Quellungsgleichgewichts kann die Änderung des chemischen Potentials als Summe aus einem Mischungsbeitrag, einem elastischen Beitrag und einem ionischen Beitrag gemäß Gleichung (3.8) betrachtet werden [Flor43, Flor53]:

$$\Delta\mu_L = \mu_{\text{Mischung}} + \mu_{\text{Elastizität}} + \mu_{\text{Ionen}} = 0 \quad (3.8)$$

Unter der Annahme eines inkompressiblen Gels kann der Quellungsdruck p gemäß Gleichung (3.9) aus dem chemischen Potenzial und dem molaren Volumen des Lösungsmittels V_{mL} erhalten werden:

$$p = -\frac{\Delta\mu_L}{V_{\text{mL}}} \quad (3.9)$$

3.2.1 Der Mischungsbeitrag

3.2.1.1 Das Gittermodell

Flory und Huggins [Flor53] entwickelten auf Basis eines Gittermodells (s. Bild 3.2) mit Hilfe der statistischen Thermodynamik eine Theorie zur Beschreibung des Mischungsbeitrags von Polymerlösungen.

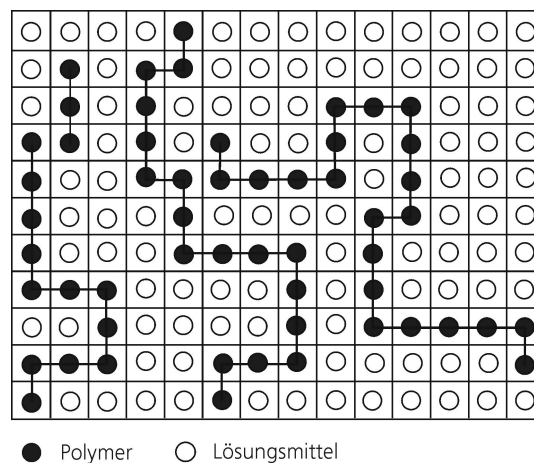


Bild 3.2 Schematische Darstellung des Gittermodells.

Ein dreidimensionales Gitter mit N Gitterplätzen wird vollständig mit N_1 Lösungsmittelmolekülen und N_2 Polymermolekülen, bestehend aus jeweils r Monomeren, besetzt. Zu Beginn werden die Monomere der Polymerketten so auf dem Gitter positioniert, dass die miteinander verbundenen Grundbausteine benachbarte Gitterplätze erhalten. Im letzten Schritt werden die noch verbleibenden Plätze mit Lösungsmolekülen aufgefüllt. Da diese nicht unterscheidbar sind, hängt die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Anordnungen auf

dem Gitter nur vom Ensemble der Polymermoleküle ab, wobei folgende Vereinfachungen getroffen werden:

- Das Lösungsmittelmolekül und der Monomerbaustein nehmen das gleiche Volumen ein,
- es erfolgt eine vollständige Belegung aller Gitterplätze,
- es wird keine Doppelbesetzung von Zellen durchgeführt und
- Polymer und Lösungsmittel mischen sich ohne Volumeneffekte (d. h. die Theorie ist für verdünnte Polymerlösungen und solche unterhalb der Überlappungskonzentration ungeeignet, da die Polymersegmente dort in Form von isolierten Knäueln vorliegen, die jede weitere Kette ausschließen).

Aus der Anzahl v_i der verfügbaren Konfigurationen für das i -te Polymer ergibt sich die Gesamtzahl der verfügbaren Konfigurationen näherungsweise zu:

$$\Omega = \frac{1}{n_2!} \prod_{i=1}^{n_2} v_i \quad (3.10)$$

Die Entropie eines Systems ist zur thermodynamischen Wahrscheinlichkeit des zugehörigen Zustands proportional, wodurch sich mit der Boltzmann-Konstante k_B , bzw. ausgedrückt durch die Gaskonstante R und die Avogadro-Konstante N_A , ergibt:

$$S = k_B \ln \Omega = \frac{R}{N_A} \ln \Omega \quad (3.11)$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung für die Stoffmenge der Komponente i :

$$n_i = \frac{N_i}{N_A} \quad (3.12)$$

Einführung der Gitteranteile (Volumenanteile) ϕ , die durch das Lösungsmittel und die Polymerkette besetzt werden:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + r n_2} \text{ bzw. } \phi_2 = \frac{r n_2}{n_1 + r n_2} \quad (3.13)$$

Anwendung der Stirlingschen Näherung:

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (3.14)$$

und des Ansatzes für die molare Mischungsentropie:

$$\Delta S = S_{\text{Mischung}} - S_{\text{Polymer}} - S_{\text{Lösungsmittel}} \quad (3.15)$$

ergibt sich folgende Gleichung:

$$\Delta S = -R \left(\phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r} \ln \phi_2 \right) \quad (3.16)$$

Die Mischungsenthalpie wird auf die energetischen Anteile der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zurückgeführt. Alle individuellen Wechselwirkungen, durch die sich die Teilchen gegenseitig beeinflussen, werden durch ein mittleres Kraftfeld ersetzt (Mean-Field-Näherung). Dazu werden die Paarwechselwirkungen Lösungsmittel-Lösungsmittel w_{11} , Polymer-Polymer w_{22} und Lösungsmittel-Polymer w_{12} berücksichtigt. Das Mischen der Lösungsmittelmoleküle mit den Polymerketten wird dann als eine chemische Reaktion mit der Austauschenergie:

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \quad (3.17)$$

aufgefasst. Basierend auf einem Gitter mit N Gitterplätzen und der Koordinationszahl z wird folgende Gleichung für die Mischungsenthalpie ΔH erhalten:

$$\Delta H = \frac{1}{2} z N_A \phi_1 \phi_2 \Delta w \quad (3.18)$$

Mit dem von Flory und Huggins eingeführten Wechselwirkungsparameter:

$$\chi = \frac{z N_A \Delta w}{2RT} \quad (3.19)$$

ergibt sich:

$$\Delta H = RT \chi \phi_1 \phi_2 \quad (3.20)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (3.16) und (3.20) in Gleichung (3.5) folgt für die Gibbsche Enthalpie ΔG :

$$\Delta G = RT \left(\phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad (3.21)$$

Für Polymere mit hohen Polymerisationsgraden ($r \rightarrow \infty$) ergibt sich schließlich für das chemische Potenzial:

$$\Delta \mu = RT \left(\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right) \quad (3.22)$$

3.2.1.2 Modifikationen des Gittermodells und weitere Modelle

Die Modifikationen des Gittermodells betreffen hauptsächlich verbesserte Beschreibungen für den Wechselwirkungsparameter. Tanaka et al. [Tank81, Tank90] teilten den Wechselwirkungsparameter in einen entropischen und einen enthalpischen Anteil, um hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit eine verbesserte Anpassung zu erzielen.

Bawendi et al. [Bawe87, Bawe88] berücksichtigten in ihren Arbeiten bei der Berechnung der Zustandssumme die Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn durch eine erweiterte Näherung der mittleren Wechselwirkungen und führten zur Berücksichtigung des freien Volumens Leerstellen ein.

Mumby und Sher [Mumb94] sowie Moerkerke et al. [Moer95] setzten den Wechselwirkungsparameter in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Volumenanteil des Polymers bis hin zur zweiten Ordnung, wobei sie die Unterteilung in einen entropischen und enthalpischen Anteil beibehielten.

Eine Übersicht weiterer bestehender Modellansätze auf Basis der Gittertheorie findet sich in [Yin93].

Neben dem Gittermodellansatz wurden weitere Theorien und Methoden entwickelt, um das Verhalten von Polymeren in Lösungen zu beschreiben.

De Gennes [Genn75] entwickelt in seinen Arbeiten Skalengesetze zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Lösungsmitteln. Der Exponent stellt in den Skalengesetzen, die selbstähnlich sind, eine universelle (materialunabhängige) Größe dar. Der Vorfaktor ist eine durch die lokale Chemie geprägte Konstante. Für den osmotischen Druck wurde für halbverdünnte Lösungen in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration c ein Skalengesetz der Form:

$$p = A c^{9/4} \quad (3.23)$$

entwickelt.

Grundsätzlich sind auch Gruppenbeitragsmethoden, wie z. B. UNIFAC (UNIQUAC Functional Activity Coefficient) [Gmeh03, Harm95] und Zustandsgleichungen (z. B. Soave-Redlich-Kwong), zur Beschreibung des Quellungsverhaltens von Gelen geeignet. Aktuelle Entwicklungen auf diesem Gebiet stellen Arbeiten auf Basis der Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) dar, die Gross et. al. zur Perturbed-Chain SAFT-Gleichung weiterentwickelt haben [Gros03, Tuma02].

3.2.2 Der elastische Beitrag

3.2.2.1 Verformung elastischer Körper

Ideal elastische Körper verformen sich bei Einwirkung einer Kraft (Dehnung, Stauchung, Scherung etc.) um einen bestimmten Betrag, der von der Dauer der Einwirkung unabhängig ist. Nach dem Hookeschen Gesetz ist die Zugspannung σ der Dehnung ε direkt proportional:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (3.24)$$

E wird als Elastizitätsmodul bezeichnet. Die Zugspannung ist in Abhängigkeit von der Kraft F und Ursprungsfläche A_0 definiert als:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.25)$$

die Dehnung ε ist in Abhängigkeit von den Längen vor und nach der Beanspruchung l_0 und l definiert als:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.26)$$

Je nach einwirkender Beanspruchung treten verschiedene Verformungen auf, für die verschiedene Module gelten. Die im Bereich von Gelen am häufigsten zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften eingesetzten Verformungen sind die Dehnung ε (Elastizitätsmodul E), die Scherung γ (Schubmodul G) und die Kompression κ (Kompressionsmodul K). Die Module sind über die Querkontraktionszahl (Poisson-Zahl) μ miteinander verknüpft, die das Verhältnis von relativer Querkontraktion $\Delta d d_0^{-1}$ (d : Durchmesser des Prüfkörpers) zur axialen Dehnung (vgl. Gleichung (3.26)) angibt:

$$\mu = \frac{\Delta d d_0^{-1}}{d \Delta l} \quad (3.27)$$

Werte für die Querkontraktionszahl liegen zwischen 0 (ideal energieelastischer Festkörper) und 0,5 (Flüssigkeiten). Für die Beziehung zwischen der Querkontraktionszahl und den verschiedenen Moduln gilt:

$$E = 2G(1 + \mu) = 3K(1 - 2\mu) \quad (3.28)$$

3.2.2.2 Netzwerkdeformation

Gele reagieren auf die Einwirkung einer formverändernden Kraft mit einer elastischen Rückstellkraft, da die Möglichkeit eines Platzwechsels der Polymerketten innerhalb eines Gels

nahezu vollständig aufgehoben ist. Im Gegensatz zu normalen festen Körpern findet dabei keine Änderung der Bindungslängen oder Valenzwinkel statt, sondern eine Parallelorientierung von Kettensegmenten. Die gegenüber einem wasserfreien Polymer deutlich verringerte Festigkeit ist auf die Isolierung der einzelnen Polymerketten durch das Wasser zurückzuführen. Die Ketten sind den bei Deformationen auftretenden Zug- und Scherkräften somit einzeln ausgesetzt. Die Dehnung führt bei konstanter Temperatur zu einer deutlichen Abnahme der Entropie und zu einer geringen Änderung der inneren Energie. Im Fall reiner Entropieelastizität, bei der die Änderung der inneren Energie null wird, handelt es sich um ein ideales Gummi [Treo75].

Für die Entropieelastizität lassen sich folgende Anforderungen an die molekulare Struktur ableiten:

- Es liegen lange Ketten mit beweglichen Kettengliedern vor,
- es treten nur geringe Wechselwirkungen zwischen den Ketten auf, die sich bei einer Deformation nur geringfügig ändern und
- die Ausbildung des Netzwerks erfolgt durch verhältnismäßig wenige Vernetzungspunkte.

Die Entropieänderung eines Elastomers kann quantitativ aus der Wahrscheinlichkeitsdichte der Verteilungsfunktion W für den Vektor r zwischen den Enden einer Kette abgeleitet werden (s. Bild 3.3).

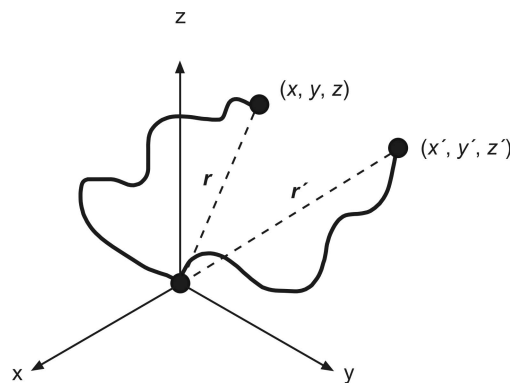


Bild 3.3 Schematische Darstellung der Verschiebung einer Vernetzungsstelle in einem Gummi von (x, y, z) nach (x', y', z') während einer allgemeinen Deformation.

Die Verteilungsfunktion $W(r)$ kann dabei durch eine Gaußverteilung beschrieben werden. Bei der Verstreckung des Netzwerks wird die makroskopische Deformation durch die Netzstellen auf das Netzwerk übertragen, wobei sich der Beitrag aus einem Anteil zur Konformationsänderung der Netzketten (Konformationsterm) und einem Anteil zur Neuverteilung der Netzketten im Raum (Dispersionsterm) zusammensetzt.

Weiterhin werden zusätzliche Annahmen getroffen:

- Jede Netzkette verbindet genau zwei Vernetzungsstellen (keine Schleifen, keine freien Kettenenden),
- zwei beliebige Vernetzungsstellen werden durch genau eine Netzkette verbunden,
- alle Vernetzungsstellen verbinden die gleiche Anzahl von Netzketten (konstante mittlere Vernetzungsdichte f_v) und
- das Netzwerk ist frei von mechanischen Verschlaufungen.

Im Rahmen der Elastizitätstheorie wird die Netzwerkänderung durch das Dehnungsverhältnis α charakterisiert, das die Länge der gedehnten Probe l im Verhältnis zu einem Ausgangszustand l_{Anfang} darstellt:

$$\alpha \equiv \frac{l}{l_{\text{Anfang}}} \quad (3.29)$$

Zur Ableitung von physikalisch messbaren Größen, wie dem Schubmodul, wird neben der Probenverzerrung auch das auf den Synthesezustand (Index 0) bezogene Dehnungsverhältnis λ herangezogen. Das Gel wird hierbei im Synthesezustand als spannungsfrei betrachtet. Für ein gequollenes Gel ergibt sich bei isotroper Probengeometrie in Abhängigkeit vom Volumen V folgender Ausdruck:

$$\lambda \equiv \frac{l}{l_0} = \alpha \frac{l_{\text{Anfang}}}{l_0} = \alpha \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} = \alpha \left(\frac{V}{V_{\text{tr}}} \frac{V_{\text{tr}}}{V_0} \right)^{1/3} = \alpha \phi^{-1/3} \phi_0^{1/3} \quad (3.30)$$

V_{tr} entspricht dem trockenen Gelvolumen und somit dem Volumen des wasserfreien Polymers.

3.2.2.3 Das affine Modell

Das affine Modell geht von der Annahme aus, dass die Verschiebung der Positionen von Vernetzungspunkten analog zur makroskopischen Dimensionsänderung der Probe erfolgt. Die makroskopischen Längenänderungen in alle drei Raumrichtungen sind durch die relativen Deformationen l_x , l_y und l_z bestimmt. Die molekularen Abstände werden durch eine Gaußverteilung beschrieben [Kuhn34, Flor53].

Für den Fall der isotropen Quellung mit:

$$\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \phi^{-1/3} \phi_0^{1/3} \quad (3.31)$$

ergibt sich das chemische Potenzial des elastischen Anteils zu:

$$\Delta\mu_L = V_{mL} ART \nu (\phi^{1/3} \phi_0^{2/3}) \quad (3.32)$$

Die Größe A wird als Strukturfaktor bezeichnet und berücksichtigt die Mikrostruktur des Netzwerks. Für das affine Modell hat der Strukturfaktor den Wert 1.

3.2.2.4 Das Phantom-Modell

Im Gegensatz zum affinen Modell können sich beim Phantom-Modell die Ketten beliebig kreuzen und zwei oder drei Kettensegmente den gleichen Platz einnehmen. Die mittlere Position der Vernetzungsstellen wird durch die makroskopische Dimension der Probe festgelegt. Die Schwankungen um diese Position folgen einer Gauß-Statistik [Flor53]. Die Vernetzungsstellen können sich dabei ohne Behinderung durch benachbarte Ketten frei bewegen. Die Beweglichkeit der inneren Vernetzungspunkte hat einen erheblichen Einfluss auf die Anzahl der Konfigurationen, die mit einem Makrozustand des Netzwerks verträglich sind. Für den Strukturfaktor gilt in diesem Fall, unter Berücksichtigung der Vernetzerfunktionalität f_V :

$$A = \left(1 - \frac{2}{f_V}\right) \quad (3.33)$$

Für den Fall der isotropen Quellung ergibt sich das chemische Potenzial des elastischen Anteils damit zu:

$$\Delta\mu_L = V_{mL} \left(1 - \frac{2}{f_V}\right) RT \nu (\phi^{1/3} \phi_0^{2/3}) \quad (3.34)$$

3.2.2.5 Weitere Modelle

Das Flory-Erman-Modell (oder auch Modell behinderter Knotenpunktflektuationen) geht von der Annahme aus, dass das Verhalten realer Netzwerke zwischen dem des affinen und dem des Phantom-Modells liegt [Flor82]. Flory begründet diesen Ansatz mit der Einschränkung der Knotenpunktbeweglichkeit eines realen Netzwerks im Vergleich zum Phantom-Netzwerk, die ihren Ursprung in der starken Verwicklung der Ketten topologisch nicht eng benachbarter Netzwerkteile hat. Dem Modell behinderter Knotenpunktflektuationen liegt ein Gaußsches Phantom-Modell zugrunde, bei dem die Kettenenden einer dehnungsabhängigen Flektuation unterliegen und somit einen Einfluss auf das Spannungs-Dehnungsverhalten besitzen.

Für hoch aufgequollene Netzwerke verliert die Gaußsche Näherung ihre Gültigkeit. Zur Beschreibung der Abweichung von der Gaußschen Verteilung wurde von Treolar die inverse Langevinfunktion eingeführt [Treo75]. Für kleine Quellungsgrade beschreibt dieser Ansatz das Netzkettenverhalten entsprechend des Phantom-Modells, für hohe Quellungsgrade und eine

damit einhergehende starke Verstreckung der Netzketten liefert das Modell einen höheren elastischen Beitrag.

Ein weiterer Nicht-Gaußscher Ansatz wird von White und Wall vorgestellt [Wall74]. Dieses Modell führt zum gleichen Ausdruck für das Schubmodul wie das affine und das Phantom-Modell, wobei sich ein anderer Vorfaktor ergibt.

3.2.2.6 Netzwerkdefekte

In realen Netzwerken treten im Gegensatz zu idealen Netzwerken aufgrund struktureller Inhomogenitäten Abweichungen auf. In Bild 3.4 ist schematisch ein Polymernetzwerk dargestellt, das unter Flüssigkeitseinlagerung ein Hydrogel ausgebildet hat. Innerhalb des Netzwerks finden sich Inhomogenitäten, wie z. B.:

- Ringbildungen,
- physikalische Verschlaufungen,
- freie Kettenenden,
- unvollständige Vernetzerfunktionalitäten und
- Mikrogelregionen.

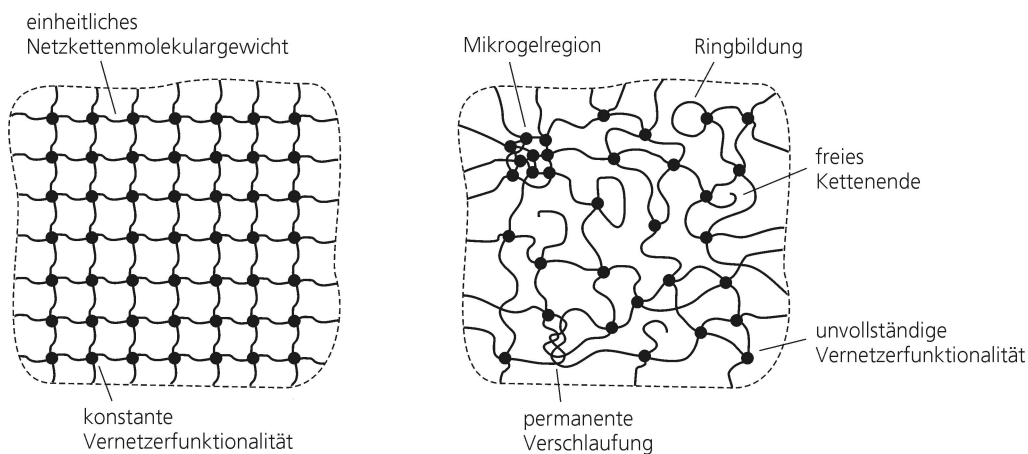


Bild 3.4 Schematische Darstellung (links) eines idealen und (rechts) eines realen Netzwerks.

Neben den dargestellten Inhomogenitäten ist im realen Netzwerk auch der Zustand des Lösungsmittels im Netzwerk zu berücksichtigen. So kann z. B. ein wässriges Lösungsmittel in einem hydrophilen Gel aufgrund von Wasserstoffbrückenbildungen in der Nähe der Polymerkette einen geordneten Zustand annehmen [Raou95].

Die vorgestellten Modellbeschreibungen basieren weitgehend auf idealen Netzwerken, meistens ohne Berücksichtigung der besonderen Zustandsformen des Lösungsmittels im Netzwerk.

3.2.3 Der ionische Beitrag

3.2.3.1 Die Donnan-Theorie

Die am häufigsten eingesetzte Methode zur Beschreibung des ionischen Anteils des chemischen Potentials ist die Donnan-Theorie [Donn24]. Sie berücksichtigt den Ladungsunterschied zwischen der hochgeladenen Gelphase und der äußeren Lösungsmittelphase. Qualitativ betrachtet führt eine unterschiedliche Verteilung von Ladungen zu einer Mischungstendenz. Die Gegenionen des Hydrogels können aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung nicht aus dem Gel herausdiffundieren, weshalb eine Diffusion der Lösungsmittelmoleküle, bzw. der in der Lösung enthaltenen Ionen, in das Hydrogel stattfindet (s. Bild 3.5). Bei geringen Ladungsdichten der äußeren Lösung führt dieser Effekt zu einer Verstärkung des Quellungsdrucks, sodass die Hydrogele in reinem Wasser sehr hohe Quellungsgrade erreichen.

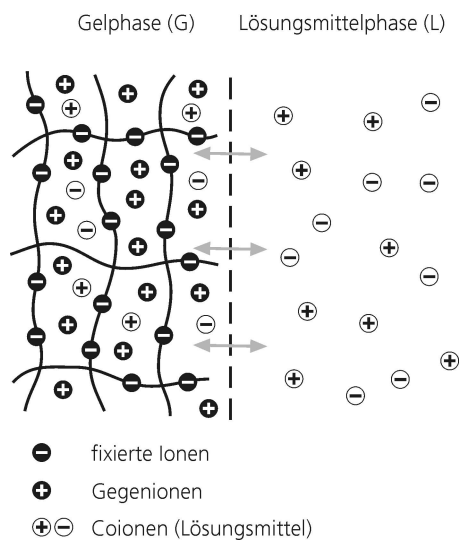


Bild 3.5 Schematische Darstellung des Donnan-Gleichgewichts eines anionischen Hydrogels.

Wie in Bild 3.5 dargestellt, geht die Donnan-Theorie von einem Modellsystem aus, das aus einer Gelphase (G) und einer Lösungsmittelphase (L) besteht, die durch eine semipermeable Membran, die Grenzschicht zwischen Gel und Lösung, voneinander getrennt sind.

Im Gleichgewicht stellt sich an der Phasengrenze eine elektrostatische Potenzialdifferenz – das Donnan-Potenzial $\Delta\psi$ – ein:

$$\Delta\psi = \frac{RT}{F_F} \ln\left(\frac{c_-^G}{c_-^L}\right)^{1/z_-} = \frac{RT}{F_F} \ln\left(\frac{c_+^G}{c_+^L}\right)^{1/z_+} \quad (3.35)$$

Dabei entspricht F_F der Faraday-Konstanten, z der Ladungszahl der positiven (+) und negativen (-) Ionen und c^G bzw. c^L der Ionenkonzentration in der Gel- und in der Lösungsmittelphase.

Die Änderung des chemischen Potentials, die auf die Ladungsdichteunterschiede in den koexistierenden Phasen zurückzuführen ist, kann durch den Konzentrationsunterschied der freien, beweglichen Ionen in beiden Phasen beschrieben werden:

$$\Delta\mu = -RTV_{\text{ml}} \sum_i (c_i^G - c_i^L) \quad (3.36)$$

Der Konzentrationsunterschied ist darauf zurückzuführen, dass die fixierten Ionen des Gels aus Elektroneutralitätsgründen immer eine entsprechende Anzahl an Gegenionen benötigen, die in der Gelphase verbleiben. Diese Gegenionen sind immer zusätzlich zu den in die Gelphase von außerhalb hineindiffundierenden Ionen anwesend. Mit den von außerhalb hineindiffundierenden Ionen wandert dann aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung auch eine entsprechende Anzahl von entgegengesetzt geladenen Coionen in die Gelphase. Die Konzentrationen können ausgehend von der Donnan-Gleichung berechnet werden:

$$c_+^G c_-^G = c_+^L c_-^L \quad (3.37)$$

Im Falle eines Salzes in Form eines 1-1 Elektrolyten (z. B. NaCl) gilt:

$$c_+^L = c_-^L = c_{\text{Salz}} \quad (3.38)$$

Die Elektroneutralitätsbedingung bedingt innerhalb des Gels:

$$c_+^G = c_-^G + c_-^{\text{fix}} \quad (3.39)$$

mit:

$$c_-^{\text{fix}} = \frac{\rho_P \phi_P}{M_{\text{PG}}} \quad (3.40)$$

Der Term in Gleichung (3.40) entspricht der Konzentration der im Gel fixierten Ionen, die sich aus der Polymerdichte im trockenen Zustand ρ_P , dem Polymervolumenanteil ϕ_P und der Molmasse M_{PG} des Polymers pro freiem Gegenion berechnet.

Mit Gleichung (3.37) und (3.38) ergibt sich somit:

$$\left(c_-^G + \frac{\rho_P \phi_P}{M_{PG}} \right) c_-^G = c_{\text{Salz}}^2 \quad (3.41)$$

Nach c_-^G aufgelöst und in Gleichung (3.36) eingesetzt, ergibt sich für die Änderung des chemischen Potentials der Ausdruck:

$$\Delta\mu = 2RTV_{\text{mL}} \left[c_{\text{Salz}} - \sqrt{c_{\text{Salz}}^2 + \left(\frac{\rho \phi_P}{2M_{PG}} \right)^2} \right] \quad (3.42)$$

Im Falle der Quellung in reinem Wasser vereinfacht sich Gleichung (3.42) zu:

$$\Delta\mu = -RTV_{\text{mL}} \frac{\rho \phi_P}{M_{PG}} \quad (3.43)$$

womit der ionische Anteil an der Änderung des chemischen Potentials nur noch von der Anzahl der im Gel fixierten und wirksamen Ladungen abhängt.

3.2.3.2 Gegenionen Kondensation

Das starke Feld um das Makroion führt zu einer räumlichen Verteilung der Gegenionen. Diese kann mit Hilfe der Poisson-Boltzmann-Gleichung beschrieben werden [Wedl97], deren Näherung die Debye-Hückel-Theorie darstellt [Deby23].

Die Debye-Hückel-Theorie ermöglicht eine Beschreibung der räumlichen Verteilung von gelösten, niedermolekularen Ionen, die als Punktladungen betrachtet werden. Die elektrostatische Energie (Coulomb Energie) zwischen den Ionen wird gegenüber der thermischen Bewegungsenergie vernachlässigt. Aus der Debye-Hückel-Theorie ergibt sich das durch die Ionenatmosphäre abgeschirmte elektrostatische Potential ψ im Abstand r um ein Ion der Ladung $z_i e$ zu:

$$\psi(r) = \frac{z_i e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_L r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (3.44)$$

ϵ_0 und ϵ_L sind hierbei die Dielektrizitätskonstanten des Vakuums und des Lösungsmittels. Die Debye-Länge λ_D und die darin enthaltene Ionenstärke I sind durch Gleichung (3.53) und (3.54) gegeben, wobei c_i die Konzentration des gelösten Ions darstellt. Die Debye-Länge wird im Rahmen der Debye-Hückel-Theorie als Radius der Ionenwolke um das Zentralion interpretiert.

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_L k_B T}{2 N_A e^2 I} \right)^{1/2} \quad (3.45)$$

mit:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (3.46)$$

In Polyelektrolytlösungen kann die Coulomb-Energie nicht mehr als klein gegenüber der thermischen Energie betrachtet werden. Aufgrund der hohen Ladungsdichte auf der Polymerkette kommt es zu einer Gegenionenverteilung, die die Korrelation gelöster niedermolekularer Ionen, wie sie durch die Debey-Hückel-Theorie beschrieben wird, übertrifft. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der in der Polymerkette fixierten Ionen und Gegenionen ist das Modell der sphärischen Ionenladung auf Polyelektrolytlösungen nicht mehr anwendbar.

Lifson und Katchalsky haben zur Beschreibung der Gegenionenverteilung ein Zellenmodell entwickelt. Aus der erhaltenen Gegenionenverteilung lassen sich durch Berechnung der freien elektrostatischen Energie experimentell bestimmbare Größen wie der osmotische Druck und mittlere Aktivitätskoeffizienten berechnen. Vertiefende Betrachtungen finden sich in [Lifs54, Marc55, Yin93].

Bei einer Messung des osmotischen Drucks eines Polyelektrolyts in verdünnter Lösung erhält man im Vergleich zu dem bei einer idealen Lösung freier Gegenionen erwarteten Druck deutlich kleinere Werte. Das beschriebene Verhalten zwischen den im Polymer fixierten Ionen und ihren Gegenionen führt somit zu einer Verringerung des osmotischen Drucks, da durch die Lokalisation der Gegenionen in unmittelbarer Umgebung der fixierten Ionen eine Abschirmung der fixierten Ionen erfolgt. Dieser Effekt wird auch als Gegenionen Kondensation bezeichnet [Oosa71].

Ein Parameter zur Quantifizierung der Gegenionen Kondensation ist der Ladungsparameter ξ des Polyelektrolyts, der gemäß Gleichung (3.55) als Verhältnis der Bjerrumlänge l_B und des axialen Abstands b_p der Ladungen auf der Polymerkette definiert ist:

$$\xi = \frac{l_B}{b_p} \quad (3.47)$$

Bei einem Ladungsparameter $\xi \leq 1$ bleibt eine Gegenionen Kondensation weitgehend aus, wohingegen bei einem Ladungsparameter $\xi > 1$ diese energetisch begünstigt ist.

Manning führte das Konzept der Gegenionen Kondensation weiter, indem er das geladene Polymer als unendlich langes Stäbchen betrachtete, auf dem in jeweils gleichen Abständen diskrete Ladungen fixiert sind (Manning-Theorie) [Mann69]. Gemäß der Manning-Theorie kondensieren in Lösungen von Polyelektrolyten mit hoher Ladungsdichte ($\xi > 1$) und einfach geladenen Gegenionen genau so viele Gegenionen an den in der Polymerkette fixierten Ionen,

dass der effektive Ladungsparameter auf den Wert $\xi_{\text{eff}} = 1$ reduziert wird. Bei Polyelektrolyten mit geringer Ladungsdichte findet keine Kondensation statt und es gilt: $\xi_{\text{eff}} = \xi$.

Für $\xi > 1$ kann der Bruchteil f_ξ der kondensierten Gegenionen, der auch als Mannig-Fraktion bezeichnet wird, gemäß Gleichung (3.48) berechnet werden:

$$f_\xi = 1 - \frac{1}{\xi} \quad (3.48)$$

Auf der Grundlage, dass die Wechselwirkungen der mobilen, d. h. nicht kondensierten Ionen durch die Debye-Hückel-Theorie beschrieben werden können, leitet Manning für den Fall unendlicher Verdünnung für den osmotischen Druck ab:

$$\pi = \frac{1}{2\xi} \pi_{\text{id}} \quad \text{für } \xi > 1 \quad (3.49)$$

$$\pi = \left(1 - \frac{\xi}{2}\right) \pi_{\text{id}} \quad \text{für } \xi < 1 \quad (3.50)$$

π_{id} entspricht hierbei dem osmotischen Druck im Falle einer idealen Lösung freier Gegenionen, der auf Basis von Gleichung (3.43) bestimmt werden kann.

3.3 Kinetik der Quellung

3.3.1 Diffusionsmodell

Der Quellungsprozess erfordert eine Diffusion der Flüssigkeit in das Gelpartikel. Im stationären Fall ist die Flussdichte j proportional dem negativen Konzentrationsgradienten (1. Ficksches Gesetz):

$$j = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.51)$$

Der Proportionalitätsfaktor D wird als Diffusionskoeffizient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) bezeichnet. Der instationäre, eindimensionale Fall, d. h. der Konzentrationsgradient liegt nur in einer Richtung an, kann bei konstantem Diffusionskoeffizienten gemäß dem 2. Fickschen Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (3.52)$$

Für die Diffusion in eine Kugel in radialer Richtung und bei konstantem Diffusionskoeffizienten nimmt die Diffusionsgleichung folgende Form an [Cran79]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (3.53)$$

Für den Fall konstanter Oberflächenkonzentration kann hieraus die massenbezogene Lösungsmittelaufnahme L_m eines kugelförmigen Partikels in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt werden [Cran79]:

$$L_m(t) = L_{m\infty} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 k t) \right] \quad (3.54)$$

$L_{m\infty}$ ist die Lösungsmittelaufnahme im Quellungsgleichgewicht. In die Zeitkonstante k gehen strukturelle und physikalische Eigenschaften des Polymers ein. Der Kehrwert der Zeitkonstante wird als charakteristische Zeit τ zur Beschreibung des Quellungsprozesses herangezogen und ist für kugelförmige Partikel in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser d und vom Diffusionskoeffizienten D definiert:

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{d^2}{4\pi^2 D} \quad (3.55)$$

Da die Aufnahme von Lösungsmolekülen im Gel eine Änderung der Polymerstruktur erfordert, können beim Stofftransport innerhalb des Gels Abweichungen von der Fickschen Diffusion auftreten. Die zur Umstrukturierung der Polymerketten benötigte Zeit wird als Relaxationszeit bezeichnet. In Abhängigkeit von der Beweglichkeit der Polymerketten wird dabei zwischen zwei Extremfällen des Diffusionsverhaltens unterschieden [Crank79]:

Im ersten Fall (Fall I: Ficksches Verhalten) kann die Relaxationszeit der Polymerketten vernachlässigt werden, da die Quellung des Netzwerks durch die erforderlichen Strukturänderungen der Ketten nicht beeinflusst wird. Für die Quellung ist in erster Näherung ausschließlich der Transport der permeierenden Lösungsmoleküle entscheidend.

Im zweiten Fall (Fall II: Relaxationsbestimmtes Verhalten) ist dagegen die Beweglichkeit der permeierenden Lösungsmoleküle wesentlich größer als die Relaxationszeit der Kettensegmente, sodass die Umstrukturierung der Kettensegmente den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Dabei kommt es zur Ausbildung einer klar erkennbaren Grenzschicht zwischen gequollenem und nicht gequollenem Polymer.

Liegt das Verhalten im Bezug auf die Stofftransportprozesse zwischen Fall I und Fall II, werden diese als anomale Transportprozesse bezeichnet.

Die Berücksichtigung der Abweichung vom Fickschen Verhalten kann durch die Einführung eines quellungsgradabhängigen Diffusionskoeffizienten:

$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 \left(\frac{q_m(t)}{q_m(t=0)} \right)^{\alpha_D} \quad (3.56)$$

mit einem Anfangs-Diffusionskoeffizient \tilde{D}_0 , einem zeitabhängigen Quellungsgrad $q_m(t)$ und einem Quellungsgradexponenten α_D erfolgen.

3.3.2 Relaxationsmodell

Omidian et al. [Omid98] beschreiben den Quellungsprozess basierend auf dem Relaxationsverhalten des Polymernetzwerks. Die Bewegung des Polymernetzwerks nach Kontakt mit dem Lösungsmittel wird durch den rheologischen Grundkörper der Parallelschaltung einer Feder und eines Dämpfers (Voigt-Festkörper-Modell, s. Bild 3.6) beschrieben.

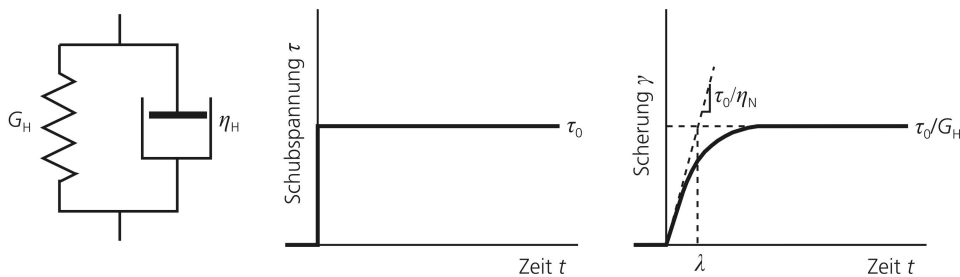


Bild 3.6 Ersatzschaltbild eines Voigt-Festkörpers und Verhalten im Kriechversuch [Pahl91].

Im Voigt-Festkörper wird die elastische Komponente, die die Steifigkeit und Formfestigkeit beschreibt, durch den Schubmodul G_H und die viskose Komponente, die den Verlust an nutzbarer mechanischer Energie angibt, durch die dynamische Viskosität η_N charakterisiert. Bei der Parallelschaltung sind die Deformationen \mathcal{g} (Scherungen) von Feder und Dämpfer gleich. Die Kräfte (Schubspannungen τ_H und τ_N) beider Elemente addieren sich zur Gesamtkraft (Gesamt-schubspannung τ):

$$\tau = \tau_N + \tau_H = \eta_N \dot{\gamma} + G_H \gamma \quad (3.57)$$

Für den in Bild 3.6 skizzierten Kriechversuch mit der Randbedingung:

$$\tau = \tau_0 \text{ für } t \geq 0 \quad (3.58)$$

lautet die Lösung der Differentialgleichung:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G_H} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\lambda}\right) \right] \quad (3.59)$$

Der durch Gleichung (3.59) gegebene Zeitverlauf der Scherung ist in Bild 3.6 dargestellt. Omidian et al. setzen zur Beschreibung der ermittelten experimentellen Quellungsdaten die Scherung mit der massenbezogenen Lösungsmittelaufnahme $L_m(t)$, den Term $\tau_0 G_H^{-1}$ mit der Lösungsmittelaufnahme im Quellungsgleichgewicht $L_{m\infty}$ und die Relaxationszeit λ mit dem Kehrwert der Zeitkonstanten k gleich.

Eine identische Beschreibung erhält man, wenn man das Quellungsverhalten durch eine Kinetik erster Ordnung in Abhängigkeit von der zum Zeitpunkt t noch verbleibenden Aufnahmekapazität für das Lösungsmittel L beschreibt. Für die zeitliche Änderung der massenbezogenen Lösungsmittelaufnahme L_m ergibt sich unter Berücksichtigung der Lösungsmittelaufnahme im Quellungsgleichgewicht $L_{m\infty}$ und der Zeitkonstanten k entsprechend:

$$\frac{dL_m}{dt} = k(L_{m\infty} - L_m) \quad (3.60)$$

Die Lösung dieser inhomogenen Differentialgleichung erster Ordnung lautet unter der Randbedingung $L_m(t=0) = 0$, d. h. zum Beginn der Quellung liegt trockenes Polymer vor:

$$L_m(t) = L_{m\infty} [1 - \exp(-kt)] \quad (3.61)$$

Die Zeitkonstante k ist gemäß Gleichung (3.55) definiert, wobei anzumerken ist, dass der Stofftransport als ein kombinierter Prozess, der die Penetration des Lösungsmittels in das Polymer und die entgegengesetzte Bewegung der Polymerketten beinhaltet, zu verstehen ist.

3.3.3 Kombiniertes Diffusions-Relaxations-Modell

Rosa et al. [Rosa02] beschreiben den gekoppelten Diffusions- und Relaxationsprozess beim Aufquellen eines SAP-Netzwerks durch eine erstmals von Berens et al. [Bere78] vorgeschlagene Superposition der beiden Modelle:

$$L_m(t) = L_{m\infty,D} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 k_D t) \right] + L_{m\infty,R} [1 - \exp(-k_R t)] \quad (3.62)$$

Für die Lösungsmittelaufnahme im Quellungsgleichgewicht $L_{m\infty}$ gilt:

$$L_{m\infty} = L_{m\infty,D} + L_{m\infty,R} \quad (3.63)$$

Nach Einführung eines Wichtungsfaktors x_D können die experimentell erhaltenen Quellungsdaten in Abhängigkeit von den Parametern k_D , k_R , und x_D entsprechend angepasst werden. In Gleichung (3.64) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit die Terme in eckigen Klammern in Gleichung (3.62) durch η_D und η_R substituiert, und der Wichtungsfaktor ist eingeführt:

$$L_m(t) = L_{m\infty} [x_D \eta_D(t; k_D) + (1 - x_D) \eta_R(t; k_R)] \quad (3.64)$$

Über den Wichtungsfaktor x_D ist eine Aussage darüber möglich, inwieweit die Quellung diffusions- oder relaxationsdominiert ist.

Der Diffusionskoeffizient kann gemäß Gleichung (3.55) aus der Zeitkonstante bestimmt werden. Für den Fall des kombinierten Diffusions-Relaxations-Modells werden hierfür die Zeitkonstante k_D und k_R unter Berücksichtigung des Wichtungsfaktors zu einer kombinierten Zeitkonstante k_K zusammengefasst:

$$k_K = x_D k_D + (1 - x_D) k_R \quad (3.65)$$

In Bild 3.7 ist exemplarisch eine Berechnung für die auf den Wert im Quellungsgleichgewicht normierte Lösungsmittelaufnahme in Abhängigkeit von der Quellungszeit dargestellt. Die Berechnung der Lösungsmittelaufnahme erfolgte für Werte des Wichtungsfaktors im Bereich von 0 bis 1 mit einem Intervall von 0,25.

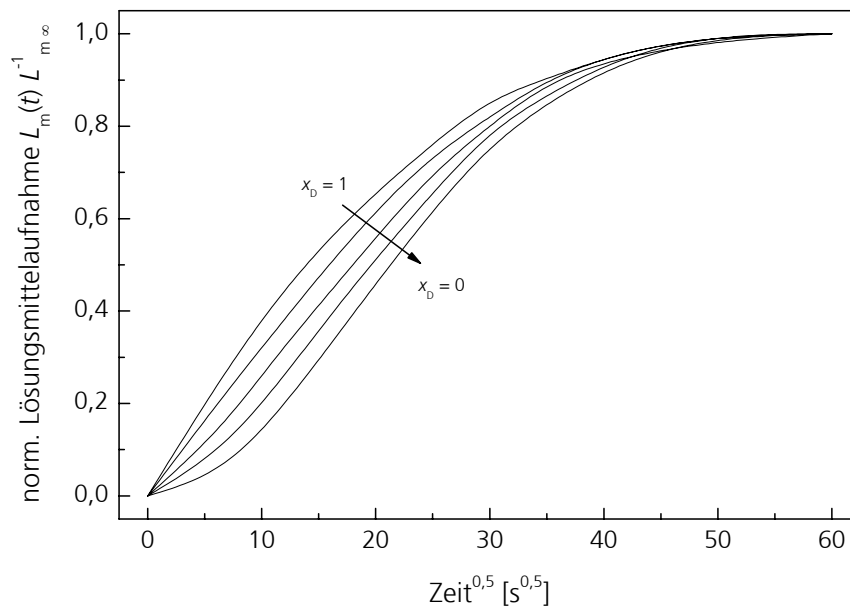


Bild 3.7 Normierte Lösungsmittelaufnahmen für unterschiedliche Werte des Wichtungsfaktors x_D in Abhängigkeit von der Zeit, $k = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $L_{m\infty} = 100$, $d = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$.

Um insbesondere den Anfangsverlauf der Lösungsmittelaufnahme zeitaufgelöst darstellen zu können, ist die Lösungsmittelaufnahme in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit aufgetragen.

Die Auftragung zeigt für eine diffusionsgesteuerte Kinetik ($x_D = 1$) einen Kurvenverlauf ohne Wendepunkt. Für kleine Zeiten kann die normierte Lösungsmittelaufnahme dabei auch in Abhängigkeit von $k t^n$ beschrieben werden. Ein Exponent von 0,5 entspricht hierbei dem Fickschen Diffusionsmechanismus [Fran83, KraH95]. Für eine relaxationsgesteuerte Kinetik ($x_D = 0$) zeigt sich ein typisch sigmoidaler Verlauf mit einem Wendepunkt.

4 Experimentelle Vorgehensweise

4.1 Polymersynthese

Die Polymere wurden über eine radikalische Polymerisation in Lösung hergestellt. Als Basismonomere für die Polymersynthese wurden Acrylsäure und Natriumacrylat eingesetzt. Als Vernetzer wurde N,N'-Methylenbisacrylamid verwendet. Als Initiator wurde das Redoxsystem Ammoniumpersulfat und Natriummetabisulfit eingesetzt. Die Acrylsäure (Reinheit 99 %, Stabilisator Hydrochinonmethylether 0,02 %) wurde von Sigma-Aldrich Chemie GmbH bezogen. N,N'-Methylenbisacrylamid (Reinheit > 98 %), Natriumhydroxid (Reinheit ≥ 98 %), Ammoniumpersulfat (Reinheit > 98 %) und Natriummetabisulfit (Reinheit 97 bis 100 %) wurden von Merck KGaA bezogen.

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die für die Synthesen verwendeten Substanzen.

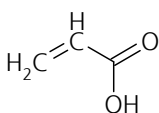
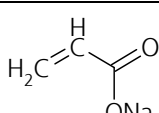
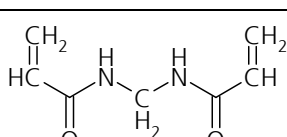
Substanz (Kürzel)	Struktur-/Summenformel	Molekulargewicht [g mol ⁻¹]
Acrylsäure (AH)		72,06
Natriumacrylat (ANa)		94,05
N,N'-Methylenbisacrylamid (BIS)		154,17
Ammoniumpersulfat (AP)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,20
Natriummetabisulfit (NBS)	Na ₂ S ₂ O ₅	190,10

Tabelle 4.1 Übersicht der verwendeten Substanzen.

Die Acrylsäure (AH) wurde zunächst in vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) im Eisbad gelöst. Das zur Copolymerisation verwendete Natriumacrylat (ANa) wurde anschließend durch

Neutralisation der gelösten Acrylsäure mit Natriumhydroxid (NaOH) entsprechend der in Bild 4.1 dargestellten Reaktionsgleichung erhalten (Pre-Neutralisation).

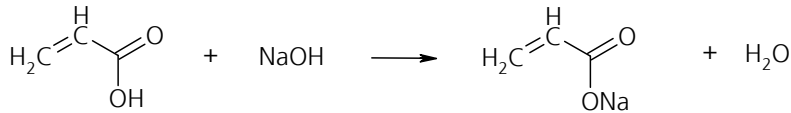


Bild 4.1 Neutralisation der Acrylsäure.

Eine andere Möglichkeit der Teilneutralisation besteht darin, zunächst die Acrylsäure in Reinform zu einem Gel zu synthetisieren und das Gel anschließend in wässriger NaOH-Lösung einzulagern. Diese Post-Neutralisation führt zu topologisch gleichförmigen Gelen, da während der Polymerisationsreaktion der Einbau der Monomere in die wachsende Polymerkette nicht durch die Abstoßung zwischen den in der Reaktionslösung vorliegenden geladenen Natriumacrylatmonomeren und den bereits in den Polymerketten eingebundenen Natriumacrylatmonomeren beeinträchtigt wird. Die Post-Neutralisation ist jedoch zur Einstellung einer definierten Teilneutralisation schlechter geeignet als die Pre-Neutralisation und wird insbesondere großtechnisch aufgrund des hohen Aufwands nicht eingesetzt [Yin93].

Der Vernetzer (BIS) wurde in der Monomerlösung gelöst und die Lösung durch Einperlen von Stickstoff 10 Minuten entgast. Anschließend wurde die Lösung auf 6 °C temperiert und weitere fünf Minuten bei 6 °C gelagert. Danach wurde die Initiatorlösung zugesetzt, und die Polymerisation erfolgte in verschlossenen Schraubglasbehältern (Höhe 110 mm, Durchmesser 65 mm) bei 60 °C. Die Starterkonzentration betrug bei allen Synthesen 0,3 mol-%, bezogen auf die eingesetzte Gesamtanzahl an Basismonomer. Nach 240 Minuten wurden die auspolymerisierten Hydrogele aus den Glasbehältern entnommen und vorzerkleinert.

Die vorzerkleinerten Hydrogele wurden zur Auswaschung der nicht abreagierten Bestandteile über vier Tage, bei täglichem Wasserwechsel, in einem VE-Wasserbad bei 20 °C gelagert und anschließend bei 70 °C unter Vakuum getrocknet. Diese schonende Trocknungsvariante wurde zur Vermeidung einer Porosierung des Polymergranulats gewählt. Hohe Trocknungstemperaturen führen zu einem schnellen Austreiben des Wassers aus der Gelmatrix, wodurch innerhalb des Gels miteinander verbundene Poren gebildet werden können [Lazi01].

Das erhaltene trockene Polymergranulat wurde anschließend mit einer Kugelmühle »S1« (Retsch GmbH) zerkleinert und mittels einer Siebmaschine »AS 200 control g« (Retsch GmbH) in drei Partikelgrößenbereiche (K100: < 100 µm, K300: 100 bis 300 µm und K500: 300 bis 500 µm) fraktioniert (s. Bild 4.2).

Die fraktionierten Granulate wurden zur Entfernung der während des Mahlprozesses aufgenommenen Feuchte im Trockenschrank bei 110 °C für 12 Stunden getrocknet und anschließend in luftdicht verschlossenen Behältern gelagert.

Vor der Durchführung weiterer Analysen wurden die Granulate jeweils, zur Sicherstellung maximaler Trockenheit, zusätzlich für 12 Stunden im Trockenschrank bei 110 °C gelagert.

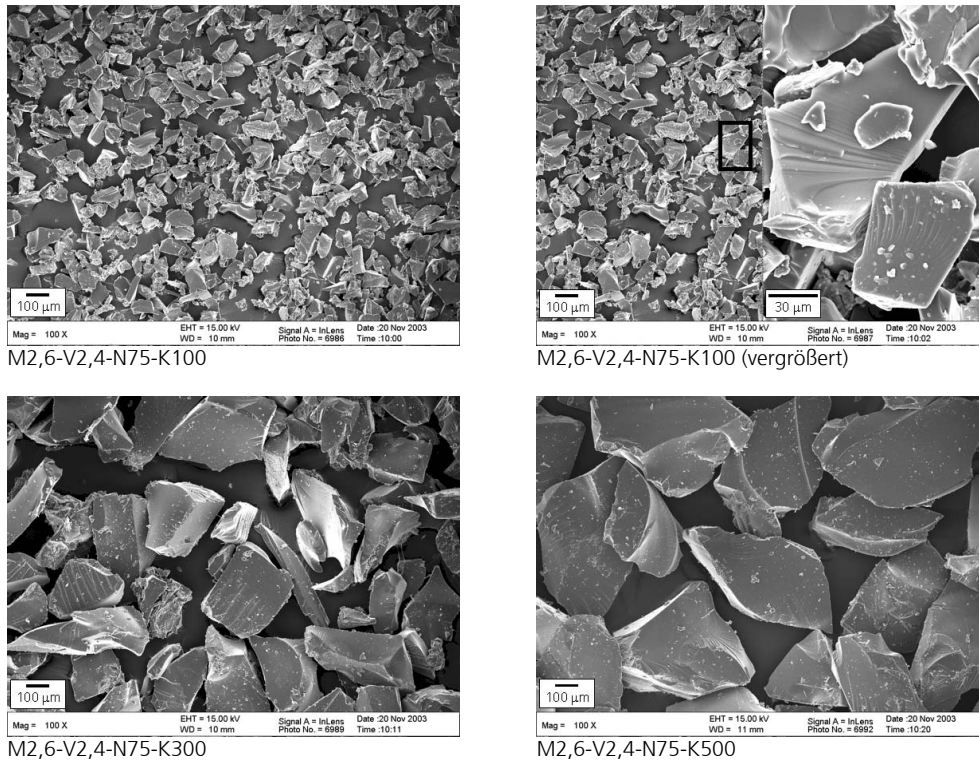


Bild 4.2 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des Polymergranulats M2,6-V2,4-N75 in drei Kornklassen K100, K300 und K500.

Zur Charakterisierung der Polymere werden folgende Bezeichnungen und Berechnungsformeln verwendet:

$$G: n_{GM} = n_{AH} + n_{ANa} \quad \text{Gesamtanzahl Basismonomer [mol]} \quad (4.1)$$

$$M: c_M = \frac{n_{AH} + n_{ANa}}{V_{H_2O}} \quad \text{Basismonomerkonzentration [mol l}^{-1}] \quad (4.2)$$

$$V: \kappa_V = \frac{n_{BIS}}{n_{AH} + n_{ANa}} \cdot 100 \quad \text{Vernetzeranteil [mol-\%]} \quad (4.3)$$

$$N: \kappa_N = \frac{n_{ANa}}{n_{AH} + n_{ANa}} \cdot 100 \quad \text{Neutralisationsgrad [mol-\%]} \quad (4.4)$$

K: Obergrenze der Kornklasse [μm]

Experimentelle Vorgehensweise

Die Synthese M2,6-V2,4-N75-K300 hat entsprechend eine Basismonomerkonzentration von $2,6 \text{ mol l}^{-1}$ und einen Vernetzeranteil von $2,4 \text{ mol-}\%$. Die eingesetzte Acrylsäure wurde vor der Synthese zu $75 \text{ mol-}\%$ neutralisiert, und die Obergrenze der Kornklasse des granulierten Polymers beträgt $300 \mu\text{m}$.

Im Rahmen eines Synthesepfades wurden verschiedene Polymere unter Variation des Basismonomeranteils im Bereich von $1,3$ bis $2,6 \text{ mol l}^{-1}$, des Vernetzeranteils im Bereich von $0,6$ bis $2,4 \text{ mol-}\%$, des Neutralisationsgrads im Bereich von 0 bis $100 \text{ mol-}\%$ und der Partikelgröße im Bereich von < 100 bis $500 \mu\text{m}$ hergestellt (s. Bild 4.3).

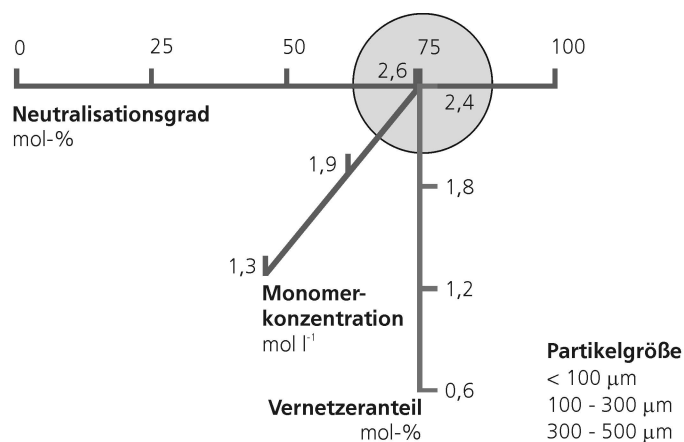


Bild 4.3 Parametervariation im Rahmen der Polymersynthesen.

Die Polymerzusammensetzung M2,6-V2,4-N75 stellt den Ausgangspunkt der Parametervariation dar, da diese Polymerzusammensetzung aufgrund des Eigenschaftsprofils praxisrelevant ist. Eine tabellarische Übersicht der durchgeführten Polymersynthesen findet sich in Anhang A.

4.2 Polymercharakterisierung

4.2.1 Elastische Eigenschaften

Das lineare Verhalten eines viskoelastischen Stoffes kann bei oszillatorischer Scherung als frequenzabhängige Parallelschaltung von Feder und Dämpfer beschrieben werden (s. Bild 4.5). Die elastische Komponente, welche die Steifigkeit und Formfestigkeit beschreibt, wird hierbei durch den Speichermodul G' und die viskose Komponente, die den Verlust an nutzbarer mechanischer Energie durch Wärmeproduktion angibt, durch den Verlustmodul G'' charakterisiert. Die genannten Parameter und daraus abgeleitete weitere rheologische Kenngrößen sind in Bild 4.4 dargestellt.

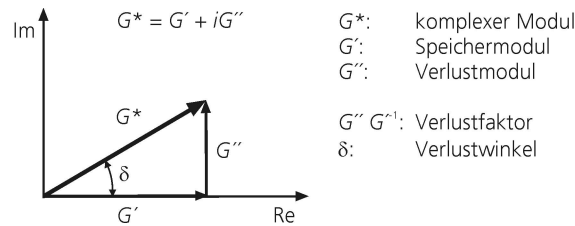
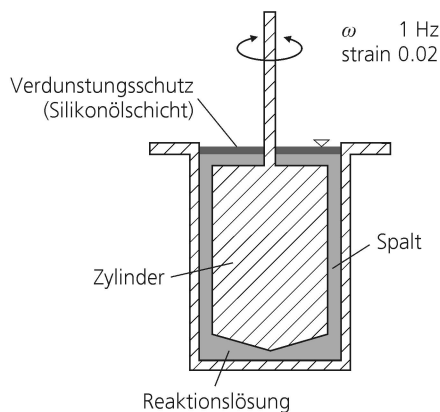


Bild 4.4 Komplexes Zeigerdiagramm zur Darstellung von Betrag und Phase rheologischer Kenngrößen bei oszillatorischen Vorgängen.

Die rheologischen Kenngrößen ermöglichen es, Werkstoffe hinsichtlich ihres elastischen und viskosen Verhaltens zu charakterisieren. Ein Verlustfaktor von kleiner 1 bedeutet, dass der Werkstoff durch elastisches Verhalten dominiert ist, ein Verlustfaktor von größer 1, dass die viskosen Eigenschaften dominieren. Der Phasenwinkel δ nimmt bei rein elastischem Verhalten einen Wert von 0 Grad ein, bei rein viskosem Verhalten hat der Phasenwinkel einen Wert von 90 Grad.

Zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften der Gele im Synthesezustand wurden analog zur in Kapitel 4.1 beschriebenen Synthesemethode jeweils Synthesen in einem Zylinder/Spalt-System eines schubspannungsgesteuerten Rotationsrheometers »CS 10« (Bohlin Instruments GmbH) durchgeführt (s. Bild 4.5).

Rotationsrheometer
(Oszillation - Zylinder/Spalt-System)



Frequenzabhängige Modellparameter
(Viskoelastische Substanz)

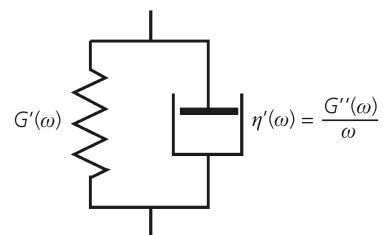


Bild 4.5 Messmethode (links) und Ersatzschaltbild einer viskoelastischen Substanz mit frequenzabhängigen Modellparametern (rechts).

Der Verlauf des Schubmoduls ist abhängig von der Frequenz und wird, wie in Bild 4.6 dargestellt, von der inneren Struktur der untersuchten Stoffe bestimmt. In der Fließzone (Bereich I) kann ein Großteil der zugeführten Energie bei viskoelastischen Substanzen in plastisches Fließen umgesetzt werden (Kurve a). Chemisch vernetzte Gele verfügen über feste Netzknotten

sowie eine hohe Anzahl an Netzknoten, sodass die zugeführte Energie fast ausschließlich in die Deformation der Netzketten überführt wird. Sie besitzen keine Fließzone und gehen direkt in die Plateauzone über (Kurve b). In der Plateauzone (Bereich II) nehmen die physikalischen Knotenanteile einen konstanten Wert an und verhalten sich wie feste Netzpunkte. Die elastisch wirksamen Ketten können nur ein bestimmtes Maß an Energie umsetzen, sodass der Schubmodul trotz steigender Frequenz konstant bleibt. In der Übergangszone (Bereich III) nimmt mit steigender Energiezufuhr die Beweglichkeit unverhakter Kettensegmente ab, während die Anregung molekularer Bindungen zunimmt. In der Glaszone (Bereich IV) ist die Frequenz mittlerweile so hoch geworden, dass die Moleküle und Ketten den aufgeprägten Schwingungen nicht mehr folgen können. Rein viskose Substanzen besitzen keine Vernetzung und bilden keine Verschlaufungen. Sie gehen direkt aus der Fließzone in die Glaszone über (Kurve c).

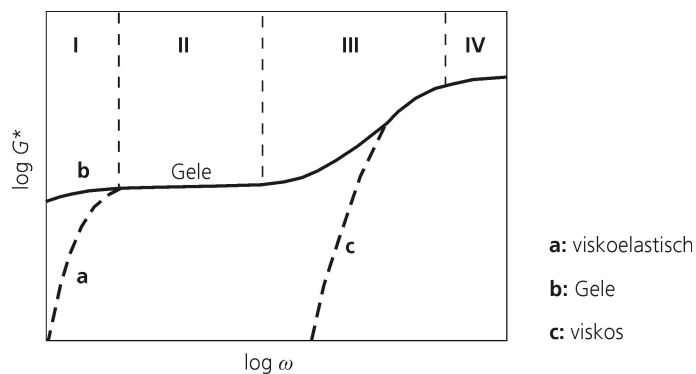


Bild 4.6 Verlauf des Schubmoduls in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für Stoffe mit unterschiedlichem Fließverhalten [Nott90].

Die Messungen wurden mit einer Frequenz von 1 Hz und einer maximalen Deformation (Strain) von 0,02 durchgeführt. Die verwendete Frequenz liegt im Plateaubereich der Gelsysteme und wurde anhand der Ergebnisse von einer Frequenz-Sweep-Messung, die an einem ausreagierten System durchgeführt wurde, ausgewählt (s. Bild 4.7).

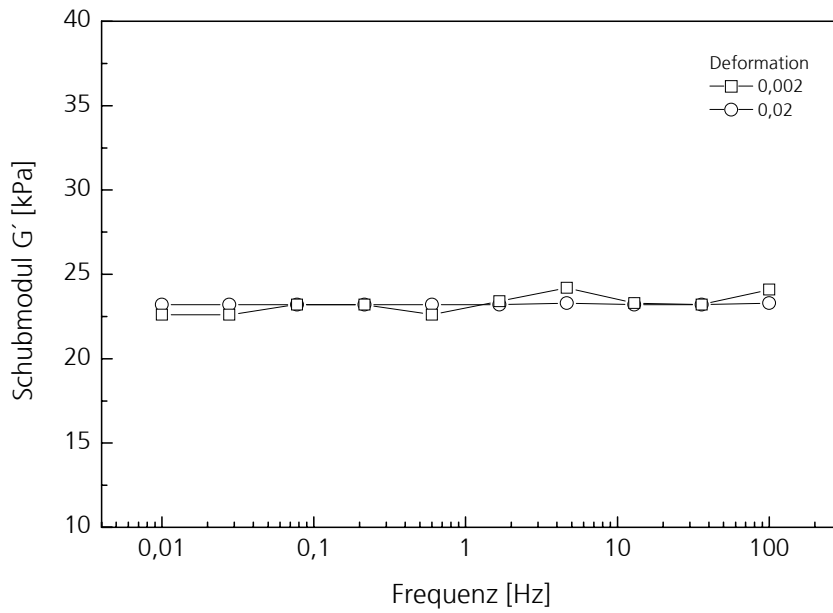


Bild 4.7 Frequenz-Sweep-Messung bei unterschiedlichen Deformationen, Hydrogel M2,6-V2,4-N75 im Synthesezustand bei 60 °C (Linien dienen der Orientierung).

Zum Erreichen der Deformation ist eine entsprechende Schubspannung (Amplitude) notwendig. Im Rahmen der Messungen sollte diese immer im linear-viskoelastischen Bereich der Hydrogele liegen, was durch eine Amplituden-Sweep-Messung (Deformationsbereich 0,002 bis 0,2) bei unterschiedlichen Frequenzen überprüft wurde (s. Bild 4.8).

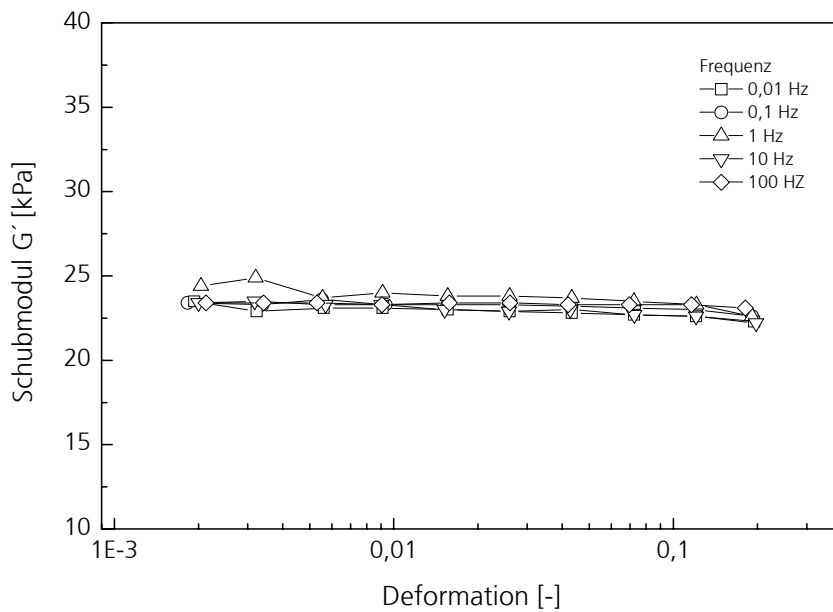


Bild 4.8 Amplituden-Sweep-Messung bei unterschiedlichen Frequenzen, Hydrogel M2,6-V2,4-N75 im Synthesezustand bei 60 °C (Linien dienen der Orientierung).

Um die Verdunstung der auf 60 °C temperierten Reaktionslösung aus dem Messsystem zu vermeiden, wurde die Reaktionslösung nach Erreichen des Gelzeitpunkts (vgl. Bild 5.1) mit einer ca. 2 mm hohen Silikonölschicht überdeckt. Die Messungen wurden über einen Zeitraum von 2 Stunden durchgeführt. Alle Hydrogele wiesen nach dieser Zeit konstante Module auf.

4.2.2 Bestimmung extrahierbarer Gelbestandteile

Zur Bestimmung der Gesamtmenge von nicht abreagierten Monomeren und nicht im Netzwerk eingebundenen Oligomeren wurden die im Verlauf der Gel-Lagerung erhaltenen Waschwässer hinsichtlich ihres Gesamtkohlenstoffgehalts (TOC - Total Organic Carbon) mit dem »TOC Analyzer 50-50« (Shimadzu Deutschland GmbH) analysiert. Aus dem organischen Gesamtkohlenstoffgehalt kann, bei bekanntem Syntheseansatz und den theoretischen Kohlenstoffanteilen der Substanzen (s. Tabelle 4.2), der Anteil an nicht im Gel eingebundenen Komponenten bestimmt werden.

Substanz	C [Gew.-%]	H [Gew.-%]	N [Gew.-%]
Acrylsäure	50,00	5,59	-
Natriumacrylat	38,31	3,22	-
N,N'-Methylenbisacrylamid	54,54	6,54	18,17
Ammoniumpersulfat	-	3,53	12,28
Natriummetabisulfit	-	-	-

Tabelle 4.2 Theoretischer C-, H- und N-Gehalt der eingesetzten Substanzen.

4.2.3 Physikalische Eigenschaften der Polymergranulate

Die Rohdichte der Polymergranulate wurde mit einem Gaspyknometer »Pycnomatic ATC« (Porotec GmbH) bestimmt. Vor der Dichtebestimmung (Gas: Helium) wurden alle Polymere für 12 Stunden bei 110 °C im Trockenschrank gelagert, um ggf. vorhandene Feuchte zu eliminieren.

Zur Überprüfung der Polymergranulate auf Porenfreiheit wurden die Granulate neben der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop (vgl. Bild 4.2) auch durch Quecksilberintrusion mit dem System »Pascal 140/440« (Porotec GmbH) analysiert.

Die in den REM-Aufnahmen erkennbare Porenfreiheit wird durch die Quecksilberintrusions-Messungen bestätigt, die für die auf den REM-Aufnahmen dargestellten Proben durchgeführt wurden. In Bild 4.9 ist exemplarisch der Verlauf der Messung dargestellt.

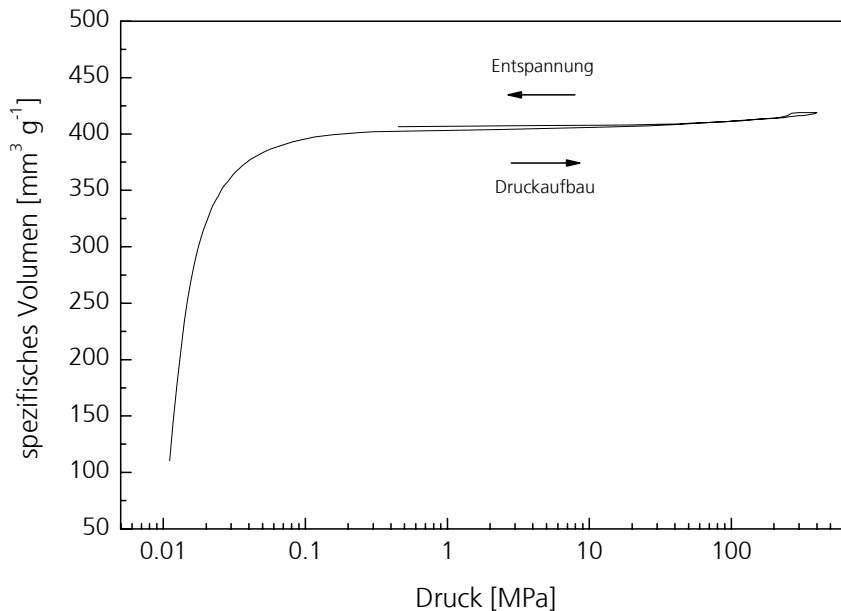


Bild 4.9 Verlauf der Quecksilberintrusions-Messung, Polymergranulat M2,6-V2,4-N75-K300.

Während der Messung wird das in das Polymergranulat eingepresste Quecksilbervolumen in Abhängigkeit vom beaufschlagten Druck bestimmt. Zunächst wird bis zu einem Druck von ca. 0,2 MPa das Lückenvolumen der Granulatschüttung gefüllt. Anschließend wird bis zu einem Druck von 400 MPa Quecksilber in die Probe eingepresst. Für den Druckbereich von 0,2 bis 400 MPa ist kein merklicher Anstieg des auf die Probenmasse bezogenen spezifischen Volumens zu erkennen. Weiterhin ist zwischen dem Druckaufbau und der Entspannung, die gerätetechnisch nur bis 0,4 MPa durchgeführt wurde, keine Hysterese zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass in der Probe keine offenen und geschlossenen Poren vorhanden sind. Im Falle von vorliegenden offenen Poren würde der Kurvenverlauf eine Stufe zeigen, wenn die Poren vom Quecksilber penetriert werden. Geschlossene Poren, die bei einer bestimmten Druckstufe aufbrechen und dann penetriert werden können, würden zu einer Hysterese der Kurve führen und eine Kompaktierung der Probe, die durch nicht zugängliche aber komprimierbare Poren möglich wäre, würde im Bereich des Maximaldrucks zu einem signifikanten Anstieg der Kurve führen.

Die Bestimmung der mittleren Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung wurde für die K300- und K500-Partikel durch ein optisches Verfahren mit einem Scanner »Perfection 3200 Photo« (Epson Deutschland GmbH) durchgeführt. Die Partikel wurden zunächst gleichmäßig auf die Glasscheibe des Scanners aufgestreut und anschließend abgescannt. Die erhaltenen Aufnahmen wurden mit der Fraunhofer UMSICHT Software »Optische Partikelanalyse« analysiert und die Partikelgrößenverteilung sowie die mittlere Partikelgröße wurden ermittelt.

Für die K100-Partikel konnte diese Methode nicht angewandt werden, da die Partikel aufgrund ihrer puderförmigen Konsistenz nicht agglomeratfrei auf die Glasscheibe des Scanners aufgestreut werden konnten. Die Bestimmung der Partikelgröße wurde daher durch eine Laserlichtstreuung mit dem System »Mastersizer 2000« (Malvern Instruments GmbH) durchgeführt. Die Messung erfolgte in Anlehnung an eine in [Rosa02] beschriebene Methode. Die Partikel wurden in n-Heptan dispergiert und anschließend analysiert.

4.3 Bestimmung des Gleichgewichtsquellungsgrads und der Quellungskinetik

Der Quellungsgrad wurde als gravimetrischer Quellungsgrad q_m (vgl. Gleichung (3.1)) bestimmt. Zur Bestimmung des Quellungsgrads bei freier Quellung (FSC – Free Swelling Capacity) wurden 0,2 g ($\pm 0,02$ g) des SAP in einen verschweißbaren Teebeutel (Abmessungen L x B: 13 x 10 cm) eingewogen und der Teebeutel auf einer Breite von 1 cm verschweißt. Der Teebeutel wurde in die auf 20 °C temperierte Quellungsflüssigkeit eingetaucht, nach der vorgegebenen Quellungszeit aus der Quellungsflüssigkeit entnommen und zur Entfernung von anhaftendem Oberflächenwasser für 1 Minute hängend gelagert und abgetropft. Anschließend wurde das Beuteltgewicht ausgewogen und der Beutel zur Weiterführung der Messung wieder in die Quellungsflüssigkeit eingetaucht. Das Gewicht wurde nach 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30 und 60 Minuten bestimmt. Alle untersuchten Gele hatten nach 60 Minuten das Quellungs-gleichgewicht erreicht. Das Gewicht des leeren, feuchten Teebeutels wurde im Rahmen von Mehrfachmessungen bestimmt und der Mittelwert für alle Messungen herangezogen. Mit dem beschriebenen Verfahren wurde eine Messgenauigkeit von ± 5 %, bezogen auf den vorliegenden Quellungsgrad, erreicht.

Zur Bestimmung des Polymeranteils eines im aufgequollenen Zustand vorliegenden Gels (z. B. nach Abschluss der Quellungsdruckmessung) wurde zunächst die gequollene Gelmasse bestimmt, das Gel anschließend im Trockenschrank bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und danach die so erhaltene trockene Polymermasse bestimmt.

4.4 Bestimmung des Quellungsdrucks

4.4.1 Konzeption und Aufbau

Die Messungen zur Bestimmung des Quellungsdrucks wurden nach dem Prinzip der Quellung bei vorgegebenem Volumen durchgeführt. Dieses Prinzip deckt sich entsprechend mit dem Wirkungsprinzip der SAP im Anwendungsbereich »Abdichtungstechnik« (vgl. Kapitel 2.3.4).

Zur Bestimmung des Quellungsdrucks wurde die in Bild 4.10 dargestellte Apparatur verwendet. Die Apparatur wurde für einen Druckbereich von 0 bis 12 MPa konstruiert. Auf einer aus Edelstahl gefertigten Bodenplatte befindet sich eine ebenfalls aus Edelstahl gefertigte Lochplatte, die ein darüber liegendes Transportgewebe (Polypropylen, Bückmann GmbH) und eine darauf positionierte Membran (Edelstahl-Mikrosieb, Fraunhofer UMSICHT) abstützt. Das Transportgewebe hat die Aufgabe, das mittels eines an der Bodenplatte verschraubten Schlauchs beaufschlagte Lösungsmittel (Quellungsmedium) in radialer Richtung gleichmäßig an die Membran heranzuführen. Der Aufbau der Membran ist aus der in Bild 4.10 dargestellten REM-Aufnahme zur erkennen. Die Membran besteht aus einem Edelstahldrahtgewebe und hat eine Porengröße von 5 μm , bei einer Materialstärke von 15 μm . Die Membran realisiert bei nahezu ungehindertem Flüssigkeitsdurchtritt eine sichere Abschottung des in der Quellungskammer eingebrachten Polymergranulats. Die Quellungskammer (Höhe 10 mm, Durchmesser 10 mm) besteht aus Acrylglas, um den Aufquellungsprozess auch optisch verfolgen zu können. Die Quellungskammer wird durch einen Deckel verschlossen, in den mittig und exakt bündig abschließend ein Drucksensor »XTM-190M« (Kulite Semi-Conductor GmbH) eingeschraubt ist. Die einzelnen Komponenten der Apparatur sind mit acht über den Umfang gleichmäßig angeordneten Schrauben miteinander verbunden.

Die Messsignale wurden mit der Messwerterfassung- und -visualisierung »DAVID« (Fraunhofer UMSICHT) aufgezeichnet und verarbeitet.

Insgesamt wurden sechs Quellungsdruckkammern angefertigt und in einem temperierbaren Versuchsstand installiert. Zur Beaufschlagung des Lösungsmittels wurde ein Glaskamm gefertigt, der alle sechs Kammern parallel mit dem Lösungsmittel versorgt. Der gesamte Versuchsaufbau ist in Bild 4.11 dargestellt.

Experimentelle Vorgehensweise

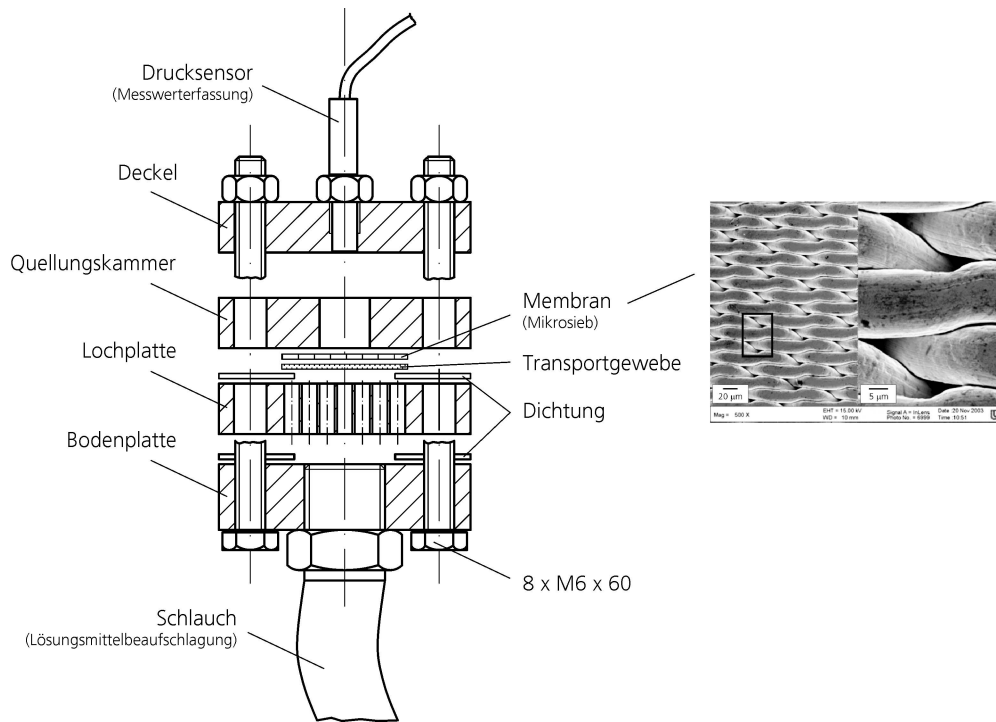


Bild 4.10 Konstruktion der Apparatur zur Bestimmung des Quellungsdrucks nach dem Prinzip der Quellung bei vorgegebenem Volumen.

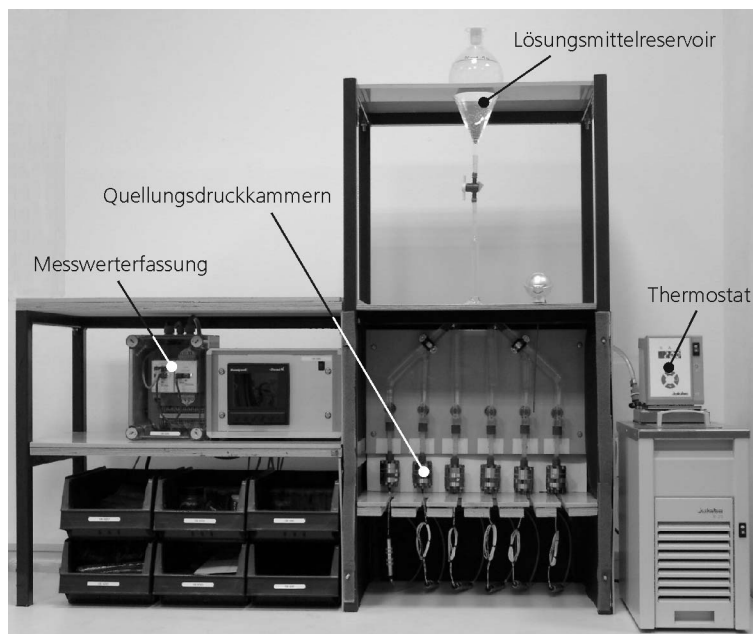


Bild 4.11 Versuchsstand zur Bestimmung des Quellungsdrucks.

4.4.2 Durchführung der Messungen

Die Messungen des Quellungsdrucks wurden für jeden Polymertyp unter Variation des Volumenanteils ϕ_p in einem Versuchsdurchlauf durchgeführt. Zunächst wurde für die einzelnen Kornfraktionen der maximal in der Kammer realisierbare Volumenanteil im Rahmen von Vorversuchen ermittelt. Die in die Kammer eingebrachten Polymermengen wurden anschließend so gewählt, dass mit den sechs vorhandenen Kammern der gesamte Bereich des Volumenanteils gleichmäßig abgedeckt wurde. Die entsprechenden Polymermengen wurden auf einer Analysenwaage abgewogen und in die Quellungskammer, die vorher mit der Bodenplatte, der Dichtung, dem Transportvlies und der Membran versehen wurden, eingebracht. Mit einem Spatel wurde das Polymer gleichmäßig auf der Membranoberfläche verteilt. Der Deckel wurde montiert und die Schrauben kreuzweise mit einem Drehmoment von 8 Nm angezogen. Die Kammer wurde während dieser Prozedur durch eine Halteeinrichtung in aufrechter Position fixiert. Anschließend wurde der Quellungsdrucksensor so in die Kammer eingeschraubt, dass durch die Gewindegänge während des Befüllvorgangs mit Lösungsmittel noch eine Entlüftung möglich war. Mit Hilfe einer Spritze wurde das Lösungsmittel über die Schlauchverschraubung vorsichtig in die Kammer eingefüllt, wobei die Kammer erneut über eine Haltevorrichtung in aufrechter Position fixiert wurde. Nachdem das Lösungsmittel/Polymer den Deckel der Quellungskammer erreicht hatte, wurde der Befüllvorgang gestoppt, der Drucksensor dicht abschließend in den Deckel eingeschraubt und die Messung gestartet. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen und sicheren Versorgung der Kammer mit Lösungsmittel wurden an die Kammerböden Schläuche angeschlossen und die Kammern mit einer Flüssigkeitssäule von 1 Meter (entspricht 0,01 MPa) überlagert. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 23 °C durchgeführt und der Quellungsdruck über einen Zeitraum von 2 Wochen, mit einem minimalen Zeitintervall von 2 Minuten, gemessen.

Nach Abschluss der Messung wurde die Lösungsmittelbeaufschlagung gestoppt und die Schläuche demontiert. Die Quellungsdruckapparatur wurde aus dem Versuchsstand entnommen und der Bereich der Bodenplatte mit Hilfe von Pressluft vollständig getrocknet. Der Drucksensor wurde demontiert und die Schrauben gelöst. Die Quellungskammer wurde abgehoben und das in der Kammer befindliche Gel in zwei gleichgroße Anteile aufgeteilt. Ein Teil wurde zur Bestimmung des Quellungsgrads verwendet (vgl. Kapitel 4.3). Der andere Teil wurde zur Untersuchung der Hydrogeltrocknung (vgl. Kapitel 4.5) verwendet.

Aus dem Kammervolumen V_Q und der eingewogenen Polymermasse m_p wurde mit der Polymerdichte ρ_p der Volumenanteil ϕ_p des Polymers berechnet:

$$\phi_p = \frac{V_p}{V_Q} = \frac{m_p}{\rho_p V_Q} \quad (4.5)$$

Für die Auswertung der von den Quellungsdrucksensoren gelieferten Spannungssignale wurde nicht die vom Hersteller mitgelieferte Sensorcharakteristik verwendet, sondern eine eigenständige Kalibrierung durchgeführt. Hierzu wurden die Sensoren jeweils in die komplett montierten Quellungsdruckkammern eingeschraubt und die Kammern über den Schlauchanschluss mit

einem Prüfdruck beaufschlagt (vgl. Anhang C). Die ermittelten Kalibrierfunktionen wurden anschließend in die Messwerterfassungs-Software integriert.

4.4.3 Fehlerbetrachtung

Zur Abschätzung des Versuchsfehlers bei der Bestimmung des Quellungsdrucks wurde die Fehlerfortpflanzung nach Gauß angewendet [Band00]. Nach dieser kann der Versuchsfehler Δy einer von x_1, x_2, \dots, x_n abhängigen Größe y wie folgt berechnet werden:

$$y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \Delta x_i^2} \quad (4.6)$$

wobei $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$ die Fehler der Größen x_1, x_2, \dots, x_n darstellen.

Der Versuchsfehler bei der Bestimmung des Quellungsdrucks setzt sich zusammen aus:

- der Messgenauigkeit der Quellungsdrucksensoren und
- der Volumenausdehnung der Quellungsdruckkammer und der Probe.

Die Drucksensoren haben im verwendeten Messbereich (0 bis 14 MPa) eine lineare Kennlinie. Seitens des Herstellers wird eine Sensorgenauigkeit von $\pm 0,07$ MPa angegeben.

Für das Volumen V des Gels gilt unter der Annahme eines inkompressiblen Gels, der Verwendung des Volumenausdehnungskoeffizienten γ für Wasser ($2,36 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ bei 23 °C [Vdi06]) und für kleine Volumenänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur T :

$$V = V_0 [1 + \gamma (T - T_0)] \quad (4.7)$$

Während der Messung wurde die Innenraumtemperatur des Quellungsdruckversuchsstands aufgezeichnet. Die Messgenauigkeit der verwendeten Widerstandsthermometer (Pt-100) betrug $\pm 0,2 \text{ °C}$. Für die Volumenveränderung des Gels ergibt sich für diese Temperaturschwankung von $\pm 0,2 \text{ °C}$, unter Vernachlässigung der Volumenausdehnung der verspannten Plexiglas-kammer, ein Wert von $\pm 3,59 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$. Der aufgrund dieser Volumenveränderung induzierte Druck lässt sich mit Hilfe des Kompressionsmoduls K (Wasser: $2 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ bei 23 °C), der Volumenänderung ΔV und des Ausgangsvolumens V gemäß Gleichung (4.8) berechnen:

$$p = -K \frac{\Delta V}{V} \quad (4.8)$$

Für die Temperaturschwankung von $\pm 0,2 \text{ °C}$ ergibt sich somit ein Fehler des Quellungsdrucks von $\pm 0,10$ MPa. Zur Bestimmung des Gesamtfehlers der Quellungsdruckmessung werden die beiden ermittelten Fehler addiert, womit sich ein Fehler für den Quellungsdruckwert von $\pm 0,17$ MPa ergibt.

Die Einwaage der Polymergranulate erfolgte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ g. Die Bestimmung der Rohdichte des Polymers erfolgte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ g cm⁻³. Das Quellungskammervolumen betrug 0,7854 cm³. Bei einer Fertigungstoleranz von 0,1 mm ergibt sich ein Fehler bei der Bestimmung des Quellungskammervolumens von $\pm 0,0324$ cm³. Das eingesetzte Polymergranulat ist porenfrei, wodurch sich das Polymervolumen mit der Rohdichte des Polymers aus der eingewogenen Polymermasse berechnen lässt. Für den Volumenanteil des Polymers in der Quellungskammer folgt:

$$\phi_p = \frac{V_p}{V_L + V_p} = \frac{m_p}{\rho_p (V_L + V_p)} \quad (4.9)$$

Der Term $(V_L + V_p)$ ist mit dem Volumen der Quellungskammer gleichzusetzen.

Der relative Fehler des Polymervolumenanteils kann gemäß Gleichung (4.6) und (4.9) berechnet werden und beträgt $\pm 2,5$ %, bezogen auf den jeweils eingesetzten Polymervolumenanteil.

In Bild 4.12 ist exemplarisch für das Polymer M2,6-V2,4-N75-K300 der im Gleichgewicht gemessene Quellungsdruck in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil dargestellt.

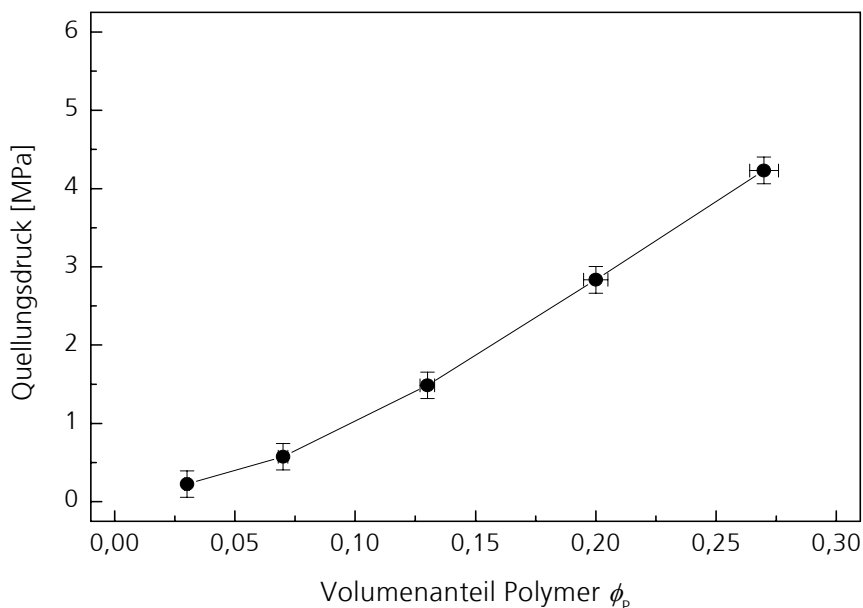


Bild 4.12 Quellungsdruck des Polymers M2,4-V2,4-N75-K300 im Quellungsgleichgewicht in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil (Linie dient der Orientierung).

Die dargestellten Fehlerbalken entsprechen den gemäß der Fehlerbetrachtung ermittelten Versuchsfehlern für die Quellungsdrücke und die Polymervolumenanteile.

4.5 Thermische Analyse

Zur Untersuchung des Trocknungsverhaltens der Hydrogele wurde die Thermische Analyse verwendet. Dazu wurde die zeitliche Gewichtsabnahme des jeweiligen Gels bei einem definierten Temperaturprogramm ermittelt. Zur Thermischen Analyse wurde das Gerät »STA 409« (Netzsch Gerätebau GmbH) eingesetzt. Dieses Gerät ermöglicht die simultane Bestimmung der gravimetrischen und der kalorischen Daten. Die c_p -Werte der Polymere wurden mittels Differential Scanning Calorimetry bestimmt. Hierfür wurde das Gerät »DSC Phoenix 204« (Netzsch Gerätebau GmbH) eingesetzt. Die Messung wurde auf der Basis eines Standards (Vergleichsprobe) durchgeführt. Als Standard wurde eine Saphirprobe mit bekanntem c_p -Wert verwendet.

In Tabelle 4.3 sind die verwendeten Versuchsparameter und Temperaturprogramme zusammenfassend aufgeführt.

Parameter	Probentrocknung	c_p -Wert-Bestimmung
Tiegel	offener Aluminium-Tiegel	offener Aluminium-Tiegel
Atmosphäre	Stickstoff, 50 ml min ⁻¹	Stickstoff, 20 ml min ⁻¹
Temperaturprogramm	dynamisch, 20 bis 180 °C, 5 °C min ⁻¹	dynamisch, 20 bis - 40 °C, 5 °C min ⁻¹ isotherm, - 40 °C, 10 min dynamisch, - 40 bis 250 °C isotherm, 250 °C, 10 min

Tabelle 4.3 Versuchsparameter und Temperaturprogramme der Thermischen Analyse.

Weitere Informationen zum Messprinzip und zur Kalibrierung der Geräte finden sich im Anhang F.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierungen im Zusammenhang mit den Polymersynthesen

5.1.1 Verlauf der Polymerisationsreaktion

Die Polymerisation erfolgt nach dem Mechanismus einer radikalischen Polymerisation. Ausführliche Abhandlungen zu diesem Mechanismus finden sich in [Elia01b, Voll88]. Im vorliegenden Fall liegt eine Copolymerisationsreaktion vor, bei der die Comonomere Acrylsäure und Natriumacrylat die Hauptbestandteile der Eduktlösung bilden. Als weiteres Comonomer liegt das bifunktionelle N,N'-Methylenbisacrylamid vor, das als dreidimensionale Vernetzungskomponente wirkt. In die während der Reaktion wachsenden Polymerketten, bestehend aus statistisch verteilten Acrylsäure- und Natriumacrylatbausteinen, werden somit ständig Vernetzungsstellen eingebaut (vgl. Bild 2.2). Diese Vernetzungsstellen verknüpfen mehrere wachsende Polymerketten miteinander, wodurch die Polymerketten, im Vergleich zu einer Reaktionslösung ohne Vernetzermponente, kovalent und dreidimensional miteinander verknüpft werden und elastische Eigenschaften zeigen.

In Bild 5.1 ist exemplarisch der Verlauf der Schubmodule G' (Speichermodul) und G'' (Verlustmodul) während der Polymerisation dargestellt. Zu Beginn der Synthese ist das Reaktionssystem flüssig, mit einer wasserähnlichen Viskosität von ca. 5 mPas, und daher durch rein viskose Eigenschaften gekennzeichnet.

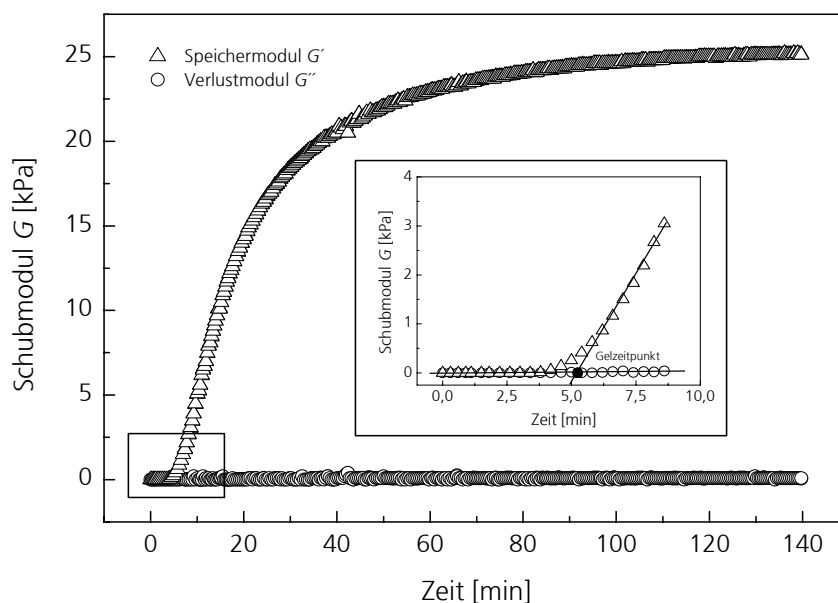


Bild 5.1 Verfolgung der Polymerisation durch eine Oszillationsmessung, Hydrogel M2,6-V2,4-N75.

Nach dem Start der Reaktion beginnt das Kettenwachstum, wobei in der ersten Phase des Kettenwachstums im Rahmen der Messgeräteaflösung keine signifikante Änderung der elastischen Eigenschaften festzustellen ist. Mit fortschreitender Polymerisation enthält das System lineare Polymerketten, verzweigte Ketten und Ketten, die über Verzweigungen miteinander verbunden sind. Am Gelzeitpunkt existieren genügend Verzweigungen, um ein Netzwerk zu bilden, das sich über das gesamte Probenvolumen erstreckt. Als Gelzeitpunkt wird der Punkt bezeichnet, an dem innerhalb kürzester Zeit ein Übergang von einer viskosen Lösung zum vernetzten Gel erfolgt. Das Polymernetzwerk durchdringt zu diesem Zeitpunkt das gesamte Reaktionsvolumen und die Beweglichkeit der Polymerketten ist stark eingeschränkt. Ab dem Gelzeitpunkt wird das Reaktionssystem daher durch die elastischen Eigenschaften des entstandenen Polymernetzwerks dominiert. Nach erfolgter Gelierung kommt der bei radikalischen Polymerisationen auftretende Geleffekt (Trommsdorf-Effekt) zum Tragen. Die stattfindenden Abbruchreaktionen (Rekombination und Disproportionierung) werden wegen der geringen Kettenbeweglichkeit immer unwahrscheinlicher und die Abbruchrate der Reaktion sinkt drastisch. Die Geschwindigkeit der weiteren Reaktion ist nun durch die Diffusion der Monomere zu den reaktiven Stellen des entstandenen Polymernetzwerks gekennzeichnet. Mit der sinkenden Abbruchrate der Reaktion geht eine entsprechende Erhöhung der Bruttoumsatzgeschwindigkeit der Monomere einher, was zu einer Beschleunigung der Reaktion führt. Neben dem Einbau der Monomere und Radikalketten in das weiter wachsende Netzwerk entstehen jedoch auch Oligomere, die nicht in das Netzwerk eingebaut werden. Ebenso verbleiben nicht abreagierte Monomere in der Reaktionslösung. Das Reaktionsgemisch besteht nach Beendigung der Polymerisation somit aus einem Gelanteil, der aus dem Netzwerk besteht, und einem Solanteil, der die nicht zum Netzwerk umgesetzten Monomere und Oligomere enthält.

Als Gelzeitpunkt wird im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen der Punkt definiert, an dem die an die Kurve des elastischen Moduls angelegte Wendetangente die Kurve des viskosen Moduls schneidet (vgl. Bild 5.1). Erreichen die Module konstante Werte, ist das System ausreagiert. Aus den Oszillationsversuchen wurden der Gelzeitpunkt und die rheologischen Parameter der ausreagierten Hydrogele im Synthesezustand ermittelt. In Tabelle 5.1 sind der Gelzeitpunkt und die in Kapitel 4.2.1 erläuterten rheologischen Parameter Speichermodul G' , Verlustmodul G'' , Verlustfaktor G''/G' und Phasenwinkel δ aufgeführt.

In Bild 5.2 bis Bild 5.4 sind die Gelzeitpunkte in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration (s. Bild 5.2), des Vernetzeranteils (s. Bild 5.3) und des Neutralisationsgrads (s. Bild 5.4) dargestellt.

Synthese	Gelzeitpunkt [s]	G' [Pa]	G'' [Pa]	G''/G'^{-1} [-]	δ [Grad]
M2,6-V0,6-N75	290	8.280	59	0,0071	0,4
M2,6-V1,2-N75	221	12.599	39	0,0031	0,6
M2,6-V1,8-N75	220	19.803	58	0,0029	0,3
M2,6-V2,4-N75	184	24.835	80	0,0032	0,2
M2,6-V2,4-N0	105	39.450	198	0,0050	0,3
M2,6-V2,4-N25	144	40.570	296	0,0073	0,3
M2,6-V2,4-N50	158	34.697	133	0,0038	0,3
M2,6-V2,4-N100	55	9.239	32	0,0034	0,6
M1,3-V2,4-N75	562	1.798	5	0,0029	0,2
M1,9-V2,4-N75	211	15.500	50	0,0032	0,2

Tabelle 5.1 Gelzeitpunkt und rheologische Parameter der Hydrogele im Synthesezustand.

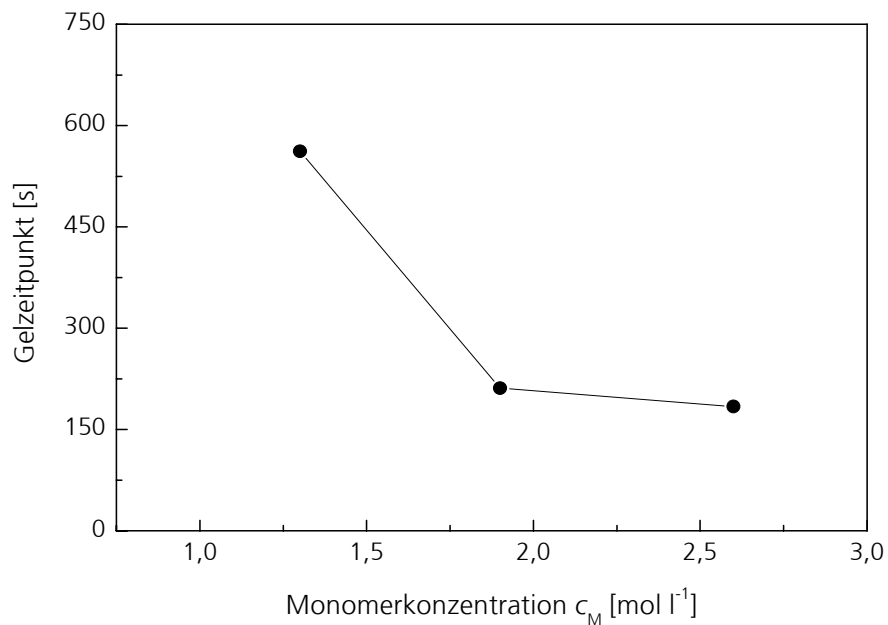


Bild 5.2 Gelzeitpunkt in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration (Linie dient der Orientierung).

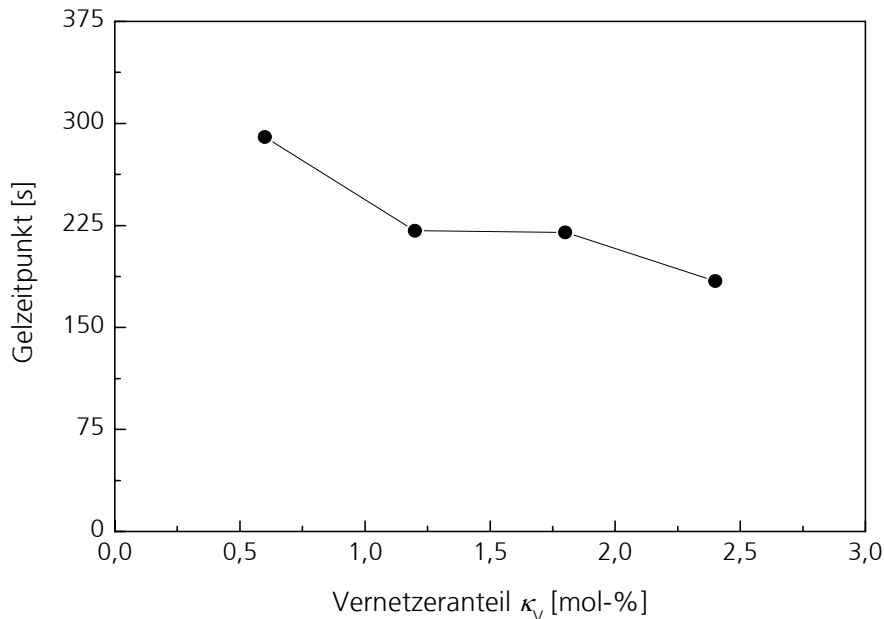


Bild 5.3 Gelzeitpunkt in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil (Linie dient der Orientierung).

Die in Bild 5.2 und Bild 5.3 erhaltenen Ergebnisse sind plausibel, da bei der Erhöhung der Monomerkonzentration mehr reaktive Stellen zur Verfügung stehen und die Netzwerkbildung schneller voranschreitet. Erhöht sich der Anteil des Vernetzers, werden die sich bildenden Netzketten schneller räumlich fixiert und der Gelzeitpunkt sinkt ebenfalls.

Bei der Erhöhung des Neutralisationsgrads ist bis zu einem Neutralisationsgrad von ca. 75 mol-% eine Tendenz zu einer steigenden Zeit bis zum Gelpunkt festzustellen (vgl. Bild 5.4). Bei weiterer Erhöhung des Neutralisationsgrads findet ein starkes Absinken der Zeit bis zum Gelpunkt statt. Der moderate Anstieg der Zeit bis zum Gelpunkt (bis zu einem Neutralisationsgrad von 75 mol-%) ist durch die bei steigendem Neutralisationsgrad steigende Anzahl von geladenen Zentren innerhalb der Reaktionslösung begründet. Nachdem erste Natriumacrylatmonomere in die Polymerkette eingebaut wurden, liegen entlang der Kette negativ geladene Zentren vor. Der weitere Einbau der ebenfalls negativ geladenen Natriumacrylatmonomere in das Netzwerk wird somit im Verlauf der Polymerisation aufgrund der Abstoßung zwischen gleichgeladenen Polymerketten und Monomeren immer schwieriger. Je höher die Konzentration der geladenen Zentren innerhalb des Syntheseansatzes ist, desto länger sollte es daher dauern, bis das entstehende Polymernetzwerk das Reaktionsvolumen vollständig durchdringt.

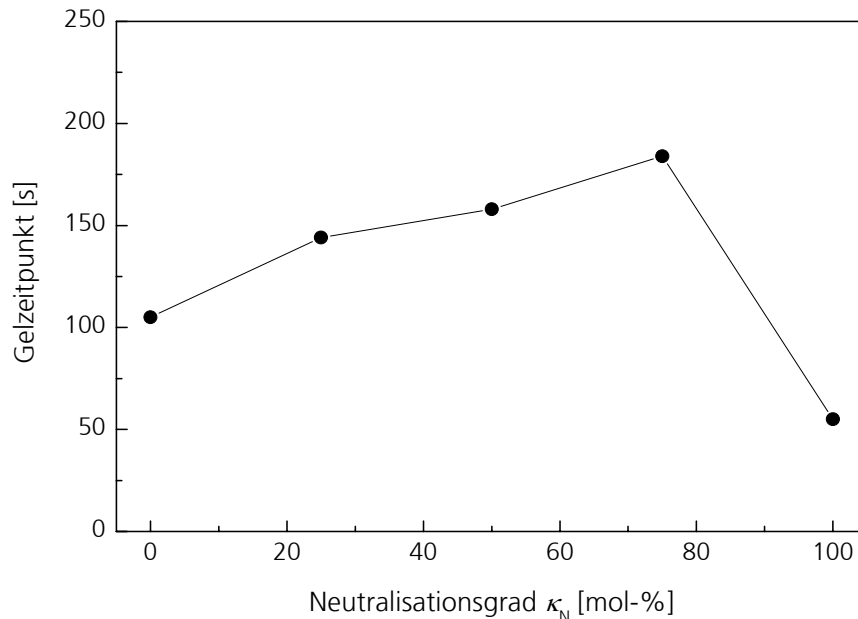


Bild 5.4 Gelzeitpunkt in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad (Linie dient der Orientierung).

Der bei einem Neutralisationsgrad von 100 mol-% beobachtete starke Abfall der Zeit bis zum Gelpunkt ist auf die Reaktionskinetik des Initiatorsystems zurückzuführen. Wie vorliegende Arbeiten [Buch98, Groß01, Yin93] gezeigt haben, sind Zerfall und Reaktionsgeschwindigkeit des Initiatorsystems Ammoniumpersulfat/Natriummetabisulfit stark abhängig vom pH-Wert der Reaktionslösung und zeigen bei pH 7 ein Optimum. Bei einem Neutralisationsgrad von 100 mol-% liegt die Acrylsäure zu 100 % neutralisiert vor und der pH-Wert der Lösung liegt im Bereich von pH 7. Die so realisierte optimale Reaktionsgeschwindigkeit des Initiatorsystems überlagert die oben beschriebenen Effekte der steigenden Konzentration an geladenen Zentren und führt zu der beobachteten schnellen Gelierung.

5.1.2 Elastische Eigenschaften im Synthesezustand

Aus den in Tabelle 5.1 dargestellten Daten wird deutlich, dass die im Synthesezustand vorliegenden Gele alle nahezu vollelastisch sind. Dies ist durch die kleinen Werte des Verlustfaktors im Bereich von 0,0029 bis 0,0073 erkennbar. Die gemessenen Phasenwinkel im Bereich von 0,2 bis 0,6 Grad liegen entsprechend nahe am Wert von 0 Grad, der bei einem vollelastischen System vorliegt.

In Abhängigkeit von den Syntheseparametern findet man signifikante Unterschiede in den Werten der Speichermodule. In Bild 5.5 ist der Speichermodul in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

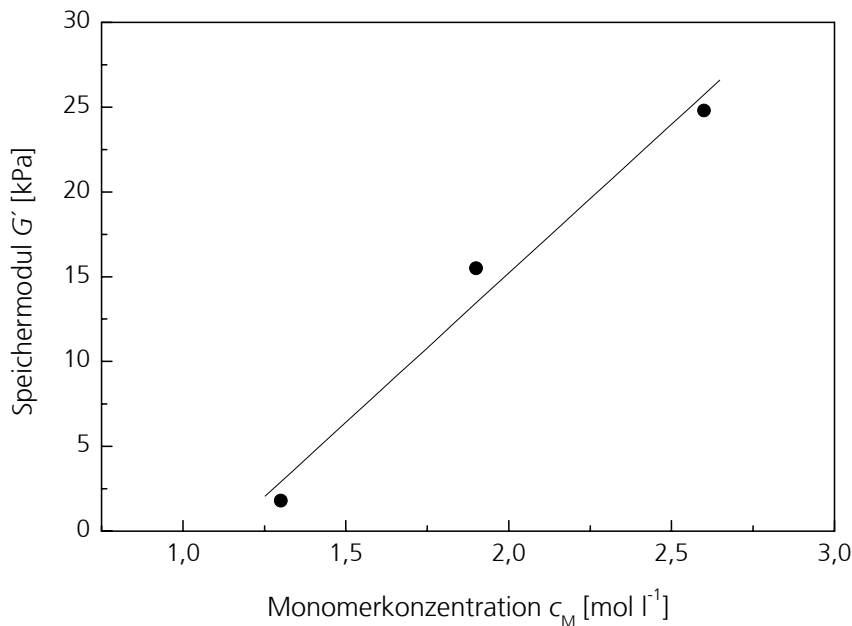


Bild 5.5 Speichermodul im Synthesezustand in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration.

Im untersuchten Konzentrationsbereich liegt eine lineare Abhängigkeit des Speichermoduls von der Monomerkonzentration vor, die sich mit Gleichung (5.1) abbilden lässt:

$$G' = -19,937 + 17,571c_M \quad [\text{kPa}] \quad (5.1)$$

Die lineare Abhängigkeit im untersuchten Konzentrationsbereich ist plausibel, da bei sonst gleichbleibenden Synthesebedingungen durch den Anstieg der Monomerkonzentration im Gel die Anzahl von elastisch wirksamen, permanenten Verschlaufungen (physikalische Vernetzungspunkte) proportional ansteigt (vgl. Bild 2.1). Eine Extrapolation der Gleichung ist nur bedingt möglich. So stellt der Ordinatenabschnitt einen physikalisch nicht begründbaren Wert dar. Bei einer Monomerkonzentration von 0 mol l^{-1} läge reines Wasser vor – somit ein rein viskoses Verhalten und dementsprechend kein Speichermodul. Der Speichermodul muss somit von der kleinsten untersuchten Monomerkonzentration von $1,3 \text{ mol l}^{-1}$ asymptotisch auf einen Wert von 0 zulaufen. Da ab einer Monomerkonzentration von $1,3 \text{ mol l}^{-1}$ der Speichermodul schon geringe Werte aufweist, ist es wahrscheinlich, dass die Ausbildung eines elastisch wirksamen Gels für das untersuchte Stoffsystem ab einer unteren Grenzkonzentration ausbleiben wird.

Die Abhängigkeit des Speichermoduls vom Vernetzeranteil ist im untersuchten Bereich ebenfalls linear (s. Bild 5.6). Die lineare Abhängigkeit des Speichermoduls vom Vernetzeranteil lässt sich mit Gleichung (5.2) beschreiben:

$$G' = 2,100 + 9,733\kappa_V \quad [\text{kPa}] \quad (5.2)$$

Mit dem Anstieg des Vernetzeranteils steigt hier der Anteil der chemischen Vernetzungspunkte entsprechend an (vgl. Bild 2.1).

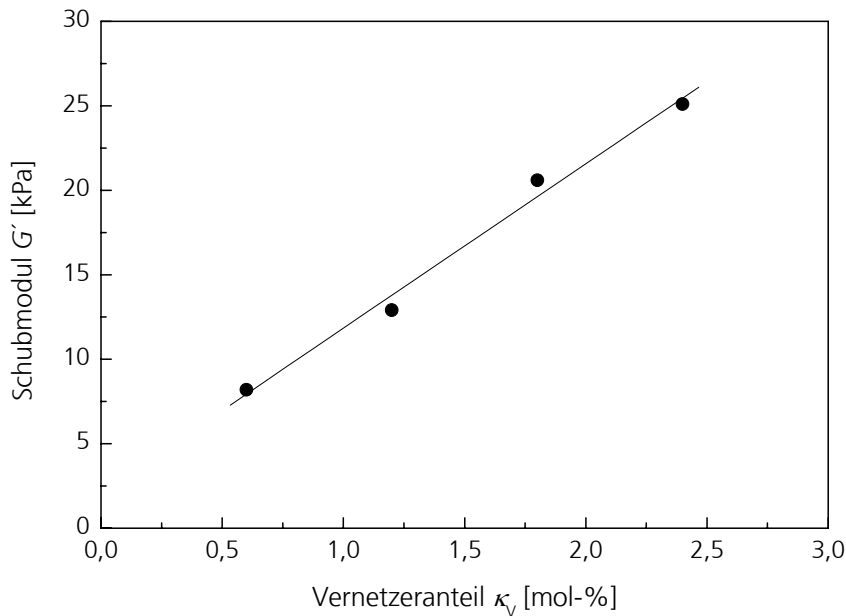


Bild 5.6 Speichermodul im Synthesezustand in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil.

Eine Extrapolation der Werte ist auch hier nur bedingt möglich. Allerdings kann hier der Ordinatenabschnitt bei einer linearen Extrapolation physikalisch begründet werden. Das Polymer hat im untersuchten Fall eine Monomerkonzentration von $2,6 \text{ mol l}^{-1}$. Wird der Vernetzeranteil auf 0 gesetzt, polymerisieren die Monomere zu einem nicht kovalent vernetzten Makromolekül, bilden jedoch physikalische Vernetzungsstellen aus (vgl. Bild 2.1). Der Ordinatenabschnitt kann dann als Wert für den Speichermodul des rein auf physikalischen Vernetzungspunkten basierenden Polymernetzwerks interpretiert werden.

In Bild 5.7 ist die Abhängigkeit des Speichermoduls vom Neutralisationsgrad dargestellt. Bis zu einem Neutralisationsgrad von 25 mol-% liegen die Werte für den Speichermodul im Bereich von 40 kPa, bei weiterer Erhöhung des Neutralisationsgrads fällt der Speichermodul auf einen Wert von 9 kPa ($\kappa_N = 100 \text{ mol-%}$) ab.

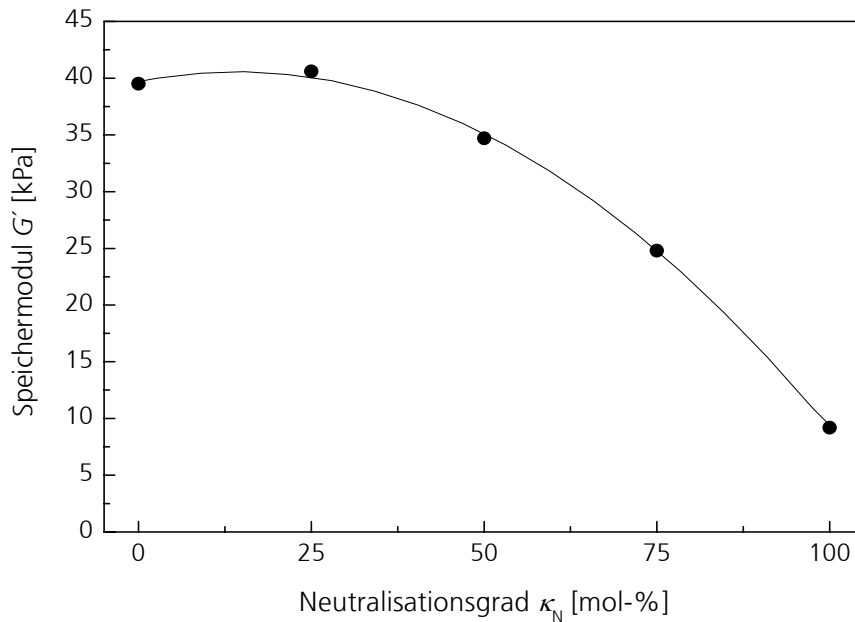


Bild 5.7 Speichermodul im Synthesezustand in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad.

Die Abhängigkeit des Speichermoduls vom Neutralisationsgrad lässt sich mit Gleichung (5.3) beschreiben und folgt einer polynomiellen Funktion:

$$G' = 39,697 + 0,122 \kappa_N - 0,004 \kappa_N^2 \text{ [kPa]} \quad (5.3)$$

Der bei Einführung geringer Mengen an geladenen Gruppen, bis ca. zu einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 25$ mol-%, vorliegende konstante Verlauf, bzw. die leichte Erhöhung des Speichermoduls, kann aufgrund des Abstoßungseffektes im Hydrogelnetzwerk als eine von den geladenen Gruppen hervorgerufene Versteifung interpretiert werden. Ein ähnliches Verhalten wurde von Okay et. al [Okay02] bei der Untersuchung von Hydrogelen auf Basis von Acrylamid und 2-Acrylamido-2-Methylpropan-Natriumsulfonat beschrieben.

Das anschließende Absinken des Speichermoduls bei weiterer Erhöhung des Neutralisationsgrads kann auf durch die bei der Polymerisationsreaktion auftretenden Effekte zurückgeführt werden: Bei der Erhöhung des Neutralisationsgrads findet eine Erhöhung der Anzahl an geladenen Zentren auf den bei der Polymerisationsreaktion wachsenden Polymerketten statt (vgl. Bild 2.2). Dadurch treten die in Kapitel 5.1.1 und Kapitel 5.1.4 beschriebenen Effekte eines verschlechterten Einbaus von Monomer- und Vernetzermolekülen in das Polymernetzwerk auf und verursachen das Absinken der elastischen Eigenschaften bei Erhöhung des Neutralisationsgrads.

5.1.3 Extrahierbare Gelbestandteile

Die theoretisch im Gel vorhandene Kohlenstoffmenge m_{TOC} ergibt sich in Abhängigkeit von der Menge m und von der Kohlenstoffkonzentration c_K (in Gew.-%) der Basiskomponenten gemäß Gleichung (5.4) zu:

$$m_{\text{TOC}_{\text{theor}}} = m_{\text{AH}} c_{\text{K}_{\text{AH}}} + m_{\text{ANa}} c_{\text{K}_{\text{ANa}}} + m_{\text{BIS}} c_{\text{K}_{\text{BIS}}} \quad (5.4)$$

Die Menge der im Gel enthaltenen extrahierbaren Gelbestandteile wurde über eine TOC-Analyse bestimmt (vgl. Kapitel 4.1 und 4.2.2). Der Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen κ_{exG} (in Gew.-%) wird als Verhältnis der gemessenen TOC-Menge im Waschwasser (WW) und der theoretischen TOC-Menge im Gel definiert als:

$$\kappa_{\text{exG}} = \frac{m_{\text{TOC}_{\text{WW}}}}{m_{\text{TOC}_{\text{theor}}}} \cdot 100 \quad (5.5)$$

Im Vergleich zu den in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Zusammenhängen zwischen der Gelzusammensetzung und den elastischen Eigenschaften, ergibt sich in Bezug auf die Zusammenhänge zwischen der Gelzusammensetzung und den extrahierbaren Gelbestandteilen ein entgegengesetztes Verhalten.

In Abhängigkeit von der Gesamtmonomerkonzentration ergibt sich der in Bild 5.8 dargestellte Verlauf.

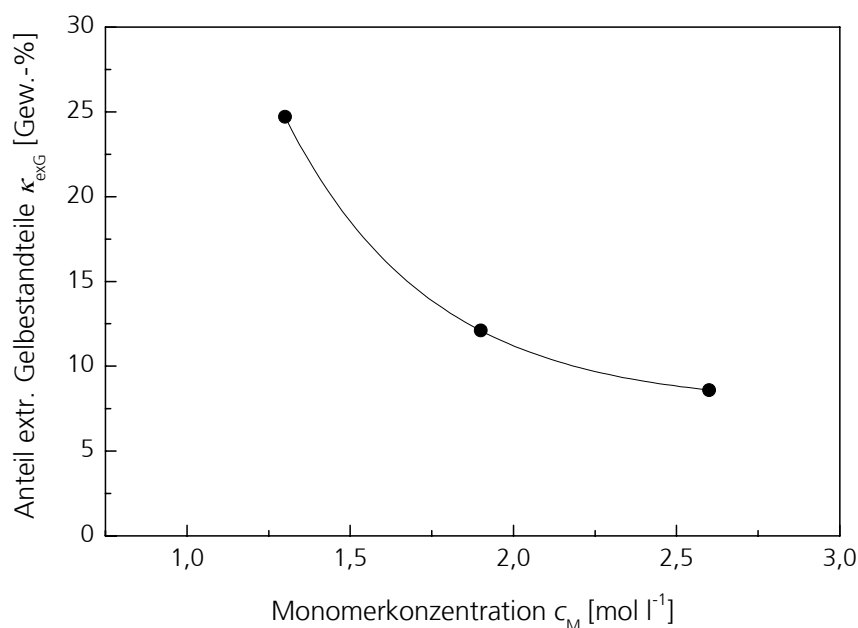


Bild 5.8 Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration.

Ergebnisse und Diskussion

Der Kurvenverlauf lässt sich im untersuchten Konzentrationsbereich durch eine exponentielle Abnahme der Form:

$$\kappa_{\text{exG}} = 7,685 + 316,448 \exp\left(-\frac{c_M}{0,445}\right) \text{ [Gew. - \%]} \quad (5.6)$$

beschreiben. Eine Erhöhung der Monomerkonzentration hat somit einen starken Einfluss auf den Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen, der entsprechend absinkt.-

Ein analoges Verhalten ist bei der Variation des Vernetzeranteils festzustellen (s. Bild 5.9).

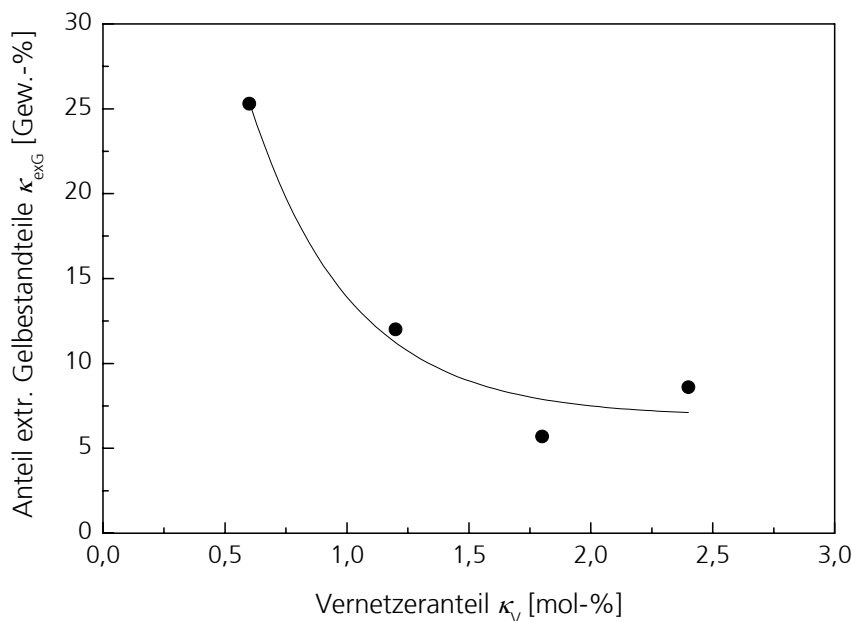


Bild 5.9 Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil.

Der Verlauf lässt sich gemäß Gleichung (5.7) ebenfalls über eine exponentielle Abnahme beschreiben:

$$\kappa_{\text{exG}} = 6,870 + 78,822 \exp\left(-\frac{c_M}{0,414}\right) \text{ [Gew. - \%]} \quad (5.7)$$

Die Abhängigkeit des Anteils an extrahierbaren Gelbestandteilen vom Neutralisationsgrad ist ebenfalls signifikant (s. Bild 5.10). Bei Erhöhung des Neutralisationsgrads findet sich ein Anstieg des Anteils an extrahierbaren Gelbestandteilen, wobei dieser insbesondere im Neutralisationsgradbereich von 50 bis 100 mol-% stark ansteigt.

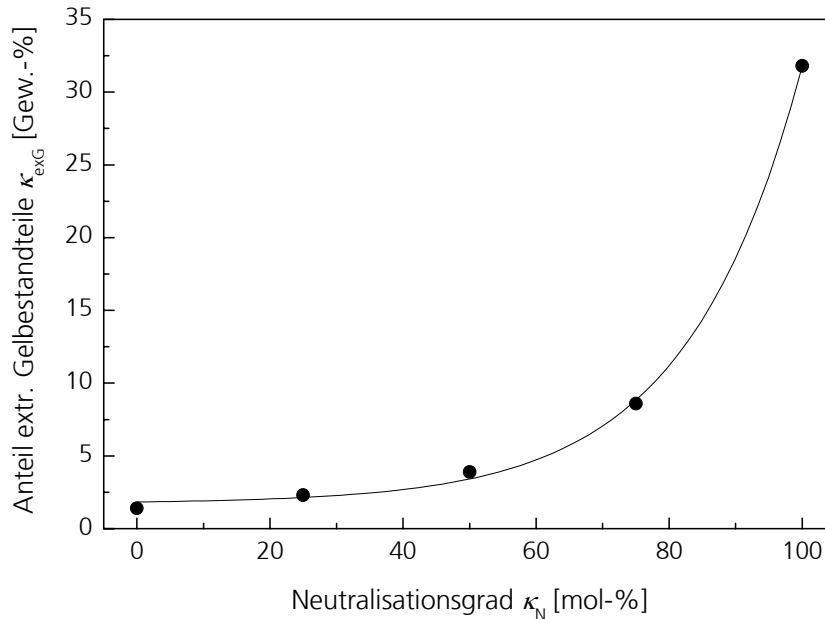


Bild 5.10 Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad.

Die Abhängigkeit des Anteils an extrahierbaren Gelbestandteilen vom Neutralisationsgrad verläuft gemäß einer exponentiellen Zunahme, die sich im untersuchten Parameterbereich gemäß Gleichung (5.8) beschreiben lässt:

$$\kappa_{exG} = 1,745 + 0,093 \exp\left(\frac{\kappa_N}{17,314}\right) \text{ [Gew. - \%]} \quad (5.8)$$

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.1.2 und 5.1.4 diskutierten Zusammenhänge sind die erhaltenen Ergebnisse plausibel. Der Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen verringert sich mit steigender Monomerkonzentration und steigendem Vernetzeranteil. Im Vergleich zu den elastischen Geleigenschaften (Speichermodul G') ist hier erwartungsgemäß ein umgekehrtes Verhalten zu beobachten. Der Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen ist jedoch nicht, wie im Falle der elastischen Eigenschaften, proportional von der Monomerkonzentration und vom Vernetzeranteil abhängig, sondern folgt, für den untersuchten Parameterbereich, einem Exponentialgesetz. Dies deutet darauf hin, dass bei hohen Monomerkonzentrationen und hohen Vernetzeranteilen die extrahierbaren Anteile einem Grenzwert entgegen laufen.

Die steigende Monomerkonzentration und der steigende Vernetzeranteil führen zu einer Erhöhung der Netzwerkdicke. Hierdurch wird der Einbau von Monomeren in das Netzwerk wahrscheinlicher und der Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen sinkt. Neben diesem Effekt wird es für die nicht in das Netzwerk eingebundenen, extrahierbaren Gelbestandteile bei hohen Netzwerkdichten zudem schwieriger, aus dem Netzwerk zu diffundieren. Entsprechend steigt die erforderliche Extraktionszeit überproportional an. Im Rahmen der durchgeführten Unter-

suchungen läuft der Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen somit einem Grenzwert entgegen.

Bei der Variation des Neutralisationsgrads ist dies hin zu kleinen Neutralisationsgraden zu beobachten. Der hohe Anteil von extrahierbaren Gelbestandteilen im Bereich von 50 bis 100 mol-% bestätigt nochmals die in diesem Bereich stattfindende starke Beeinflussung der geladenen Netzwerkketten und Monomere während der Polymerisation (vgl. Kapitel 5.1.2).

Die ermittelten Anteile an extrahierbaren Gelbestandteilen liegen im Bereich von 1,4 bis 31,8 %, wobei das Hydrogel mit dem höchsten Neutralisationsgrad den insgesamt höchsten Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen aufweist. Die ermittelten Daten decken sich mit Literaturangaben. Yin [Yin93] beschrieb für Hydrogele, die Neutralisationsgrade von 0 bis 80 mol-% aufwiesen, Werte für den Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen im Bereich von 4,68 bis 13,35 %.

Aufgrund der beschriebenen Zusammenhänge werden bei der großtechnischen Herstellung von SAP zumeist Neutralisationsgrade von kleiner 65 mol-% verwendet. Alternativ werden gezielt Nachreaktionen oder spezielle Trocknungsprozesse durchgeführt, um den Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen soweit wie möglich zu minimieren [Buch98].

5.1.4 Vernetzungsdichte und Netzkettenmolekulargewicht

Aus den Edukteinwaagen der Polymersynthesen kann die chemische Vernetzungsdichte bestimmt werden. Zur Berechnung dieses theoretischen Wertes geht man davon aus, dass der Vernetzer vollständig abreagiert ist und sich keine Netzwerkdefekte gebildet haben. Unter dieser Annahme ergibt sich die theoretische chemische Vernetzungsdichte ν_{ch} in Abhängigkeit von der Vernetzermolzahl n_{V} , vom Polymervolumen (trockener Zustand) V_{p} und von der Vernetzerfunktionalität f_{V} zu:

$$\nu_{\text{ch}} = \frac{n_{\text{V}} f_{\text{V}}}{2V_{\text{p}}} \quad (5.9)$$

Die reale Vernetzungsdichte ist deutlich geringer als die chemische Vernetzungsdichte, da sie durch Netzwerkdefekte, wie Ringbildungen, freie Kettenenden, Mikrogelregionen oder freie Kettenenden sowie durch physikalische Vernetzungen (Verschlaufungen) beeinflusst wird (vgl. Bild 3.4). Die effektive Vernetzungsdichte ν_{eff} ist somit aufgrund der Netzwerkdefekte kleiner als ν_{ch} .

Die effektive Vernetzungsdichte kann aus den gemessenen elastischen Eigenschaften der Gele (vgl. Tabelle 5.1) ermittelt werden. Für ein Phantom-Netzwerk und eine Vernetzerfunktionalität von 4 gilt:

$$G' = RT \frac{1}{2} \nu_{\text{eff}} \phi_p^{1/3} \phi_{p0}^{2/3} = RT \frac{\rho_p}{2M_c} \phi_p^{1/3} \phi_{p0}^{2/3} \quad (5.10)$$

Im vorliegenden Fall wurde der Speichermodul im Synthesezustand bestimmt, wo $\phi_p = \phi_{p0}$ ist.

Ein makroskopisches Kriterium zur Beurteilung der Homogenität eines Netzwerks bildet auch dessen optische Transparenz, die bei den vorliegenden Hydrogelen qualitativ beurteilt wurde. Die unter Variation der Monomerkonzentration und des Vernetzeranteils hergestellten Hydrogele waren im Synthesezustand vollständig transparent. Bei der Variation des Neutralisationsgrads zeigte sich beim Neutralisationsgrad von 100 mol-% im Synthesezustand eine Eintrübung des Gels. Im aufgequollenen Zustand waren alle Hydrogele vollständig transparent.

Unter der Annahme einer idealen Vernetzung kann das mittlere Molekulargewicht der Netzketten M_c für ein binäres System aus n_V Vernetzermolekülen und n_M bifunktionellen Monomereinheiten bestimmt werden:

$$M_c = \frac{2}{n_V f_V} (n_V M_V + n_M M_M) \quad (5.11)$$

Mit den vorgestellten Gleichungen ergeben sich, bei einer Vernetzerfunktionalität von 4, die in Tabelle 5.2 aufgeführten Werte für die einzelnen Parameter.

Synthese	ν_{ch} [mol m ⁻³]	ν_{eff} [mol m ⁻³]	$\nu_{\text{eff}} \nu_{\text{ch}}^{-1}$ [-]	$M_{c(\text{ch})}$ [g mol ⁻¹]	$M_{c(\text{eff})}$ [g mol ⁻¹]
M2,6-V0,6-N75	213,0	47,2	0,22	7.651	35.579
M2,6-V1,2-N75	421,7	72,0	0,17	3.865	23.346
M2,6-V1,8-N75	626,1	113,3	0,18	2.603	14.828
M2,6-V2,4-N75	827,0	142,4	0,17	1.971	11.454
M2,6-V2,4-N0	896,0	223,8	0,25	1.607	6.159
M2,6-V2,4-N25	870,0	238,1	0,27	1.736	6.341
M2,6-V2,4-N50	847,3	201,0	0,24	1.853	7.811
M2,6-V2,4-N100	804,2	52,2	0,06	2.089	32.192
M1,3-V2,4-N75	827,0	19,0	0,01	1.971	86.600
M1,9-V2,4-N75	827,0	112,1	0,14	1.971	14.326

Tabelle 5.2 Vernetzungsdichten und Netzkettenmolargewichte der synthetisierten Hydrogele.

Die Abweichung der effektiven Vernetzungsdichte von der theoretischen Vernetzungsdichte wird im Allgemeinen von den eingesetzten Komponenten und den Synthesebedingungen (Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel etc.) beeinflusst. Die Entstehung von Netzwerkdefekten wird z. B. durch unterschiedliche Reaktivität funktioneller Gruppen oder Monomere, durch Verdünnungseffekte (Inhomogenitäten) oder durch Entmischungseffekte begünstigt [Elia01a]. Auch die nicht vollständig in das Netzwerk umgesetzten Monomere und Oligomere tragen zu einer Reduzierung der effektiven Vernetzungsdichte bei.

Entsprechend finden sich bei den mit geringen Anteilen an Natriumacrylat copolymerisierten Typen der vorliegenden Hydrogele die höchsten effektiven Vernetzungsdichten und die höchsten effektiven Vernetzungsverhältnisse $\nu_{\text{eff}} \nu_{\text{ch}}^{-1}$. Eine Erhöhung des Natriumacrylatanteils führt zu einer Verringerung der effektiven Vernetzungsdichte und des effektiven Vernetzungsverhältnisses. Hier machen sich die während der Polymerisation auftretenden repulsiven Wechselwirkungen zwischen den bereits mit Ladungen versehenen Makroionen (Polymerketten) und den noch nicht in das Netzwerk eingebundenen Natriumacrylat-Monomeren bemerkbar. Die Verringerung des Vernetzeranteils und die Verringerung des Gesamtmonomeranteils führen zu der erwarteten Verringerung der effektiven Vernetzungsdichte, bei gleichzeitiger Erhöhung des Molekulargewichts der Netzketten. Häufig auftretende Netzwerkfehler sind Ringbildungen, Verschlaufungen und freie Kettenenden. Nach Vollmert [Voll88] entfallen ca. 35 % der Vernetzungsstellen auf Ringbildungen. Das effektive Vernetzungsverhältnis ist für den kleinsten Vernetzeranteil am höchsten und verläuft bei weiterer Erhöhung des Vernetzeranteils auf etwa gleichem Niveau. Dies kann durch die bei geringen Vernetzeranteilen vorliegenden elastisch wirksamen physikalischen Verschlaufungen begründet werden, die bei steigender Vernetzungsdichte an Bedeutung verlieren [Oppe92]. Das bei geringen Monomerkonzentrationen vorliegende niedrige effektive Vernetzungsverhältnis zeigt, auch unter Berücksichtigung des hohen Anteils an extrahierbaren Gelbestandteilen (vgl. Kapitel 5.1.3), dass die Monomerkonzentration von $c_M = 1,3 \text{ mol l}^{-1}$ für das untersuchte Stoffsystem den Grenzbereich darstellt, ab dem sich ein auf kovalenten Vernetzungen basiertes, elastisch wirksames Netzwerk bildet.

Die erhaltenen Werte für die Parameter sind auch im Vergleich mit Literaturdaten plausibel. So ermittelte Groß [Groß01] bei Hydrogelen auf Basis von N-Isopropylacrylamid Werte für das effektive Vernetzungsverhältnis von 1,6 bis 15,7 %. Hellmann [Hell92] beschrieb für Hydrogele auf Basis von Acryl- und Methacrylsäure bei Variation des Vernetzertyps effektive Vernetzungsdichten im Bereich von 16 bis 78 %. Harsh und Gehrke [Hars90] nannten für Gele auf Basis von Acrylsäure Werte von 15 bis 25 %.

5.1.5 Partikelgrößen der Polymergranulate

Mit den in Kapitel 4.2.3 vorgestellten Methoden wurden die in Tabelle 5.3 aufgeführten Partikeldurchmesser der durch Mahlung hergestellten und fraktionierten Polymerpartikel ermittelt.

Die gemessenen Partikeldurchmesser stellen den Mittelwert (Durchgangswert d_{50} , d. h. 50 % aller Partikel sind kleiner oder gleich diesem Durchmesser) auf Basis der Volumenverteilung dar. Bei der optischen Analyse wurde hierbei der minimale Durchmesser berücksichtigt, sodass die Messwerte mit den Ergebnissen aus einer Siebanalyse gleichzusetzen sind. D. h. im Grenzfall eines zylinderförmigen Partikels wird entsprechend der Zylinderdurchmesser verwendet.

Für die Bestimmung der Verteilungsbreite wurden die Wertepaare d_{90}/d_{10} herangezogen [Rump75] und mit dem d_{50} -Wert normiert (Span-Wert):

$$\text{Span} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (5.12)$$

Die d_{90} , d_{50} und d_{10} -Werte wurden hierbei durch lineare Interpolation in den jeweiligen Summenkurven ermittelt.

Polymer	K100	K100	K300	K300	K500	K500
	d_{50} [μm]	Span [-]	d_{50} [μm]	Span [-]	d_{50} [μm]	Span [-]
M2,6-V0,6-N75	78	1,40	263	0,90	454	0,50
M2,6-V1,2-N75	71	1,39	274	0,79	510	0,50
M2,6-V1,8-N75	68	1,55	249	0,92	517	0,54
M2,6-V2,4-N75	94	1,14	238	1,01	504	0,52
M2,6-V2,4-N0	112	1,70	213	1,02	487	0,62
M2,6-V2,4-N25	86	1,38	257	0,91	482	0,56
M2,6-V2,4-N50	72	1,39	215	0,47	428	0,57
M2,6-V2,4-N100	94	1,37	238	0,43	504	0,54
M1,3-V2,4-N75	75	1,58	175	1,27	468	0,56
M1,9-V2,4-N75	90	1,54	220	0,93	451	0,52

Tabelle 5.3 Durchmesser und Verteilungsbreite der fraktionierten Polymerpartikel.

Wie die Ergebnisse zeigen, führt die Mahlung und Fraktionierung der Polymerpartikel mittels Siebung für die einzelnen Größenbereiche K100 ($< 100 \mu\text{m}$), K300 (100 bis $300 \mu\text{m}$) und K500 (300 bis $500 \mu\text{m}$) zu den angestrebten Werten. Lediglich für die Synthese M2,6-V0,6-N75 liegt bei der K100 Fraktion ein Wert $> 100 \mu\text{m}$ vor. Die Synthese M1,3-V2,4-N75 weist für den Größenbereich K300 einen im Vergleich zu den anderen Synthesen zu niedrigen Wert auf. Für die K500-Fraktion liegen die Werte jeweils für alle Synthesen an der oberen Grenze bzw. geringfügig oberhalb von $500 \mu\text{m}$. Die auf die d_{50} -Werte bezogenen Verteilungsbreiten steigen von der größten zur kleinsten Kornklasse an und sind innerhalb der einzelnen Kornklassen, bis auf wenige Abweichungen, auf etwa gleichem Niveau.

5.1.6 Dichte der Polymerpartikel

Zur Umrechnung der in die Quellungskammer eingewogenen Massenanteile an Polymer in die entsprechenden Volumenanteile wird die Polymerdichte benötigt. Die Gaspyknometermessungen liefern bei porösen Materialien und mit für das Helium nicht zugänglichen Poren die scheinbare Materialdichte. Unter der Annahme einer porenfreien Probe liefert die Messung die Rohdichte des Polymers. In Bild 5.11 bis Bild 5.13 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Die Polymerdichten sind in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration (s. Bild 5.11), vom Vernetzeranteil (s. Bild 5.12) und vom Neutralisationsgrad (s. Bild 5.13) jeweils für die drei Partikelgrößenbereiche dargestellt.

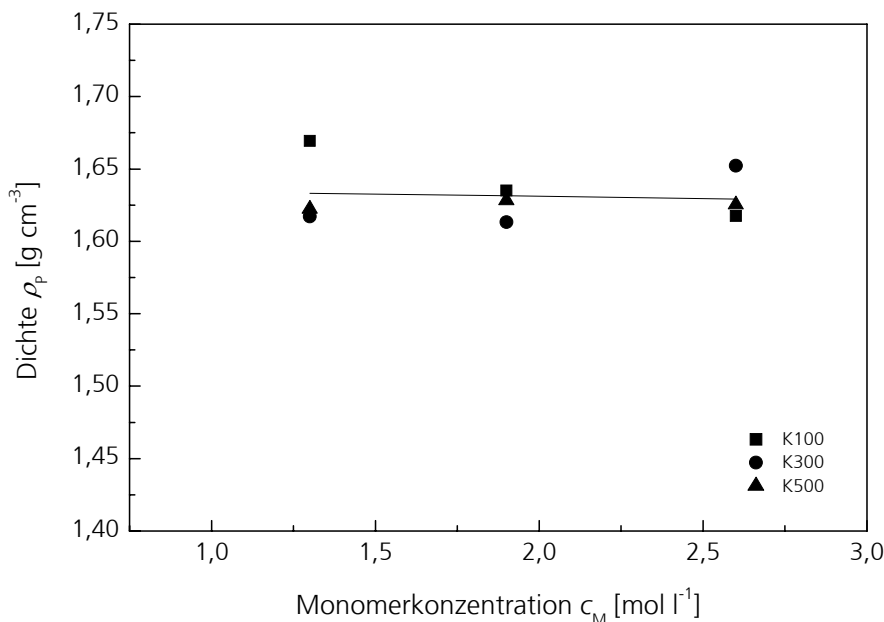


Bild 5.11 Polymerdichte in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration unter Variation der Partikelgröße (Linie entspricht der Ausgleichsgeraden über alle Messwerte).

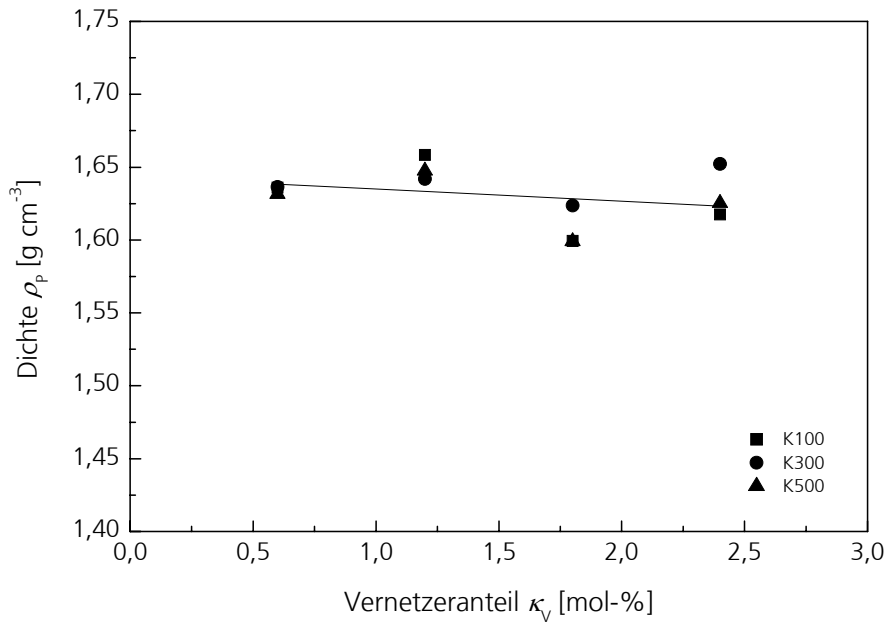


Bild 5.12 Polymerdichte in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil unter Variation der Partikelgröße (Linie entspricht der Ausgleichsgeraden über alle Messwerte).

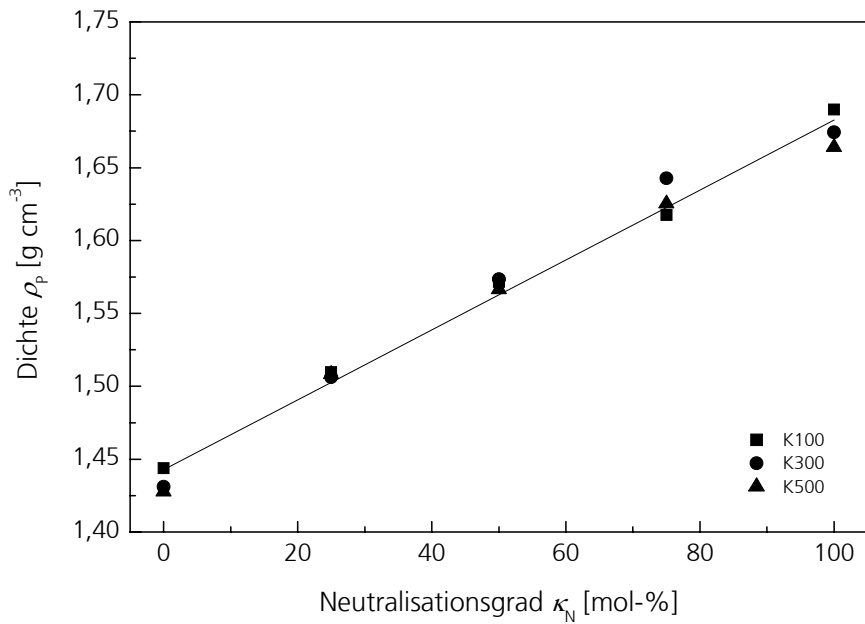


Bild 5.13 Polymerdichte in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Variation der Partikelgröße (Linie entspricht der Ausgleichsgeraden über alle Messwerte).

Die Partikelgröße sollte auf die Polymerdichte ρ_p keinen Einfluss ausüben, was durch die Messungen bestätigt wird. Ein signifikanter Einfluss der Partikelgröße auf die Polymerdichte liegt nicht vor.

Unter der Annahme, dass durch die schonende Geltrocknung die Polymere vollständig relaxieren können, sollte die Polymerdichte unabhängig vom Monomeranteil sein. Dies weisen die Messergebnisse nach (vgl. Bild 5.11). Es findet sich ebenso kein signifikanter Einfluss des Vernetzeranteils auf die Polymerdichte (vgl. Bild 5.12). Dies begründet sich durch den geringen Anteil an Vernetzer bezogen auf die Gesamtpolymermenge. Dieser Anteil ist im Rahmen der Messung nicht nachweisbar.

Für die zu 75 mol-% teilneutralisierten Proben liegen die Polymerdichten im Bereich von 1,60 bis 1,65 g cm⁻³. Der Mittelwert über alle Messungen ergibt sich zu 1,63 g cm⁻³.

Die Variation des Neutralisationsgrads hingegen führt zu einer signifikanten Veränderung der Polymerdichte (vgl. Bild 5.13). Die Polymerdichte steigt linear mit steigendem Neutralisationsgrad an. Der Grund hierfür ist der während der Neutralisation stattfindende Austausch des H⁺-Ions gegen ein Na⁺-Ion. Der Na⁺-Anteil beeinflusst zwar die Polymerketten in Bezug auf ihr Relaxationsverhalten und somit auf ihr Volumen nach der Trocknung nicht, führt aber zu einem deutlich erhöhten Polymergewicht. Aufgrund des hohen Na⁺-Anteils (Variation von 0 bis zu 100 %) kann dies im Rahmen der Messung nachgewiesen werden.

Die Abhängigkeit der Polymerdichte vom Neutralisationsgrad ergibt sich für die Synthesen zu:

$$\rho_p = 0,0024 \kappa_N + 1,4427 \quad [\text{g cm}^{-3}] \quad (5.13)$$

Die ermittelten Werte für die Polymerdichten liegen im für Polyacrylate typischen Bereich. Buchholz et al. [Buch98] geben für unterschiedliche, marktverfügbare Polyacryltypen Werte für die scheinbaren Dichten im Bereich von 1,25 bis 1,67 g cm⁻³ an. Aufgrund der Porenfreiheit der in dieser Arbeit untersuchten Polymere liegen die hier ermittelten Dichten mit Werten von 1,44 bis 1,68 g cm⁻³ im oberen Wertebereich.

5.2 Quellungsgrade bei freier Quellung im Quellungsgleichgewicht

5.2.1 Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Quellungsgrad

In den nachfolgenden Kapiteln sind die Ergebnisse der Messungen des Gleichgewichtsquellungsgrads, die mit der in Kapitel 4.3 beschriebenen Methode durchgeführt wurden, aufgeführt. Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit von den Parametern Monomerkonzentration (s. Bild 5.14), Vernetzeranteil (Bild 5.15) und Neutralisationsgrad (Bild 5.16) dargestellt – jeweils unter Variation der Partikelgröße sowie für die Quellung in vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) und in einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung (NaCl-Konzentration: 0,9 Gew.-%). In Anbetracht der Messgenauigkeit, die bei der verwendeten gravimetrischen Messmethode ± 5 % (bezogen auf den Messwert) beträgt, sind keine signifikanten Unterschiede der Gleichgewichtsquellungsgrade in Abhängigkeit von der Partikelgröße festzustellen.

Im Rahmen der durchgeführten Messmethode könnte die Partikelgröße prinzipiell den in der Gelpartikelschüttung nach dem Abtropfen zurückbleibenden Flüssigkeitsanteil beeinflussen. Je kleiner die Partikelgröße des Polymergranulats ist, desto größer sollte der aufgrund der Oberflächenkräfte im Gelpartikelhaufwerk enthaltene zwischenpartikuläre Flüssigkeitsanteil werden. Dies ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht nachweisbar. Die bei den Versuchen gewählte Abtropfzeit von einer Minute ist somit ausreichend.

Um die zwischenpartikuläre Flüssigkeit aus dem Gelpartikelhaufwerk zu entfernen, kann dieses zentrifugiert und der sogenannte CRC-Wert (Centrifuge Retention Capacity) erhalten werden [Euro05]. Bei der Zentrifugierung kann jedoch aufgrund der auf das Gel einwirkenden Kraft neben der zwischenpartikulären Flüssigkeit auch vom Hydrogel absorbierte Flüssigkeit mit abgetrennt werden. Der in dieser Arbeit verwendete FSC-Wert stellt somit eine leichte Überbestimmung des Gleichgewichtsquellungsgrads dar, der CRC-Wert würde eine leichte Unterbestimmung darstellen. Für Hydrogele auf Basis von Polyacrylsäure, mit einer Partikelgröße des trockenen Polymergranulats von $385 \mu\text{m}$, wurde zwischen dem FSC- und CRC-Wert ein linearer Zusammenhang der Form:

$$\text{FSC} = 11,32 + 1,02\text{CRC} \quad [\text{g g}^{-1}] \quad (5.14)$$

beschrieben [Buch98].

5.2.2 Einfluss der Monomerkonzentration auf den Quellungsgrad

Die bei der Synthese eingesetzte Monomerkonzentration c_M beeinflusst den Quellungsgrad. Bei Erhöhung der Monomerkonzentration verringert sich der Quellungsgrad (s. Bild 5.14). Bei der Quellung in VE-Wasser ist dieser Effekt deutlich stärker als bei der Quellung in der NaCl-Lösung. Der in NaCl-Lösung im Vergleich zu VE-Wasser reduzierte Quellungsgrad ist auf die in der Lösung enthaltenen Ionen zurückzuführen (vgl. Bild 3.1). Gemäß der in Kapitel 3.2.3.1 beschriebenen Mechanismen findet durch aus der Lösung in das Gel wandernde Ionen eine Abschirmung der im Gel enthaltenen Ionen statt, was zu einer Reduzierung des ionischen Anteils am Quellungsprozess und somit zu einer Reduzierung des Quellungsgrads führt.

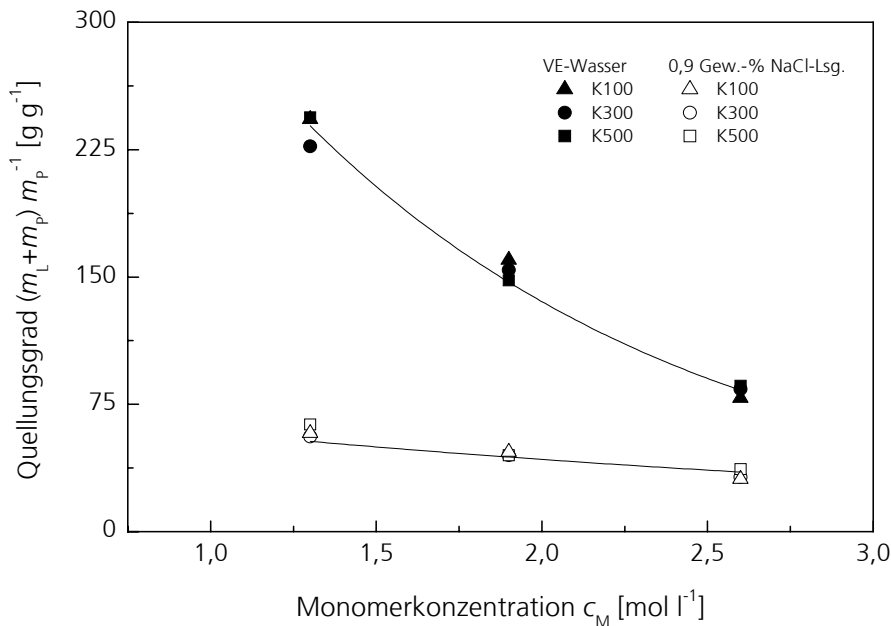


Bild 5.14 Quellungsgrad in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration (Quellungsgleichgewicht bei freier Quellung) bei Quellung in VE-Wasser und wässriger NaCl-Lösung (Konzentration: 0,9 Gew.-%), $\kappa_V = 2,4 \text{ mol l}^{-1}$, $\kappa_N = 75 \text{ mol.-%}$.

Der Einfluss der Monomerkonzentration ist auf die Verschiebung der bei der Synthese entstehenden polymeren Grundstruktur zurückzuführen. Für die Synthesen wurden die Mengenverhältnisse zwischen Monomer, Vernetzer und Initiator gleich eingestellt und sollten so rein theoretisch zu gleichen Netzkettenmolekulargewichten führen, die lediglich unterschiedlich gestreckt vorliegen (vgl. Tabelle 5.2).

Bei steigender Monomerkonzentration wird bei der Synthese eine signifikante Verringerung der Zeit bis zum Gelzeitpunkt beobachtet (vgl. Bild 5.2). Die ab dem Gelzeitpunkt verringerte Zahl der Abbruchreaktionen (vgl. Kapitel 5.1.1) erzeugt erhöhte kinetische Kettenlängen und der Polymerisationsgrad nimmt sprunghaft zu [Eila01a, Voll88]. Bei hohen Monomerkonzentrationen erfolgt somit eine schnelle räumliche Überlappung der wachsenden Polymerketten, was zu einer hohen Anzahl an Verschlaufungen führt, wodurch permanente physikalische Vernetzungen der Polymerketten entstehen. Die Anzahl an Verknüpfungsstellen steigt hierbei mit der Erhöhung der Monomerkonzentration. Diese Verknüpfungen können sich während des Quellungsprozesses nicht mehr lösen und wirken somit als elastische Netzknoten und der Quellung entgegen. Der Zusammenhang zwischen Quellungsgrad q_m und der Monomerkonzentration c_M lässt sich für die vorliegenden Daten durch eine exponentielle Abnahme entsprechend Gleichung (5.15) und (5.16) beschreiben:

$$\text{VE-Wasser: } q_m = 687,7 \exp(-0,81 c_M) \text{ [g g}^{-1}\text{]} \quad (5.15)$$

$$0,9 \text{ Gew.-% NaCl-Lsg.: } q_m = 80,6 \exp(-0,32 c_M) \text{ [g g}^{-1}\text{]} \quad (5.16)$$

Die im Vergleich zur Quellung in VE-Wasser bei der Quellung in NaCl-Lösung schwächer ausgeprägte Beeinflussung der Monomerkonzentration lässt sich auf das deutlich reduzierte Quellungsgradniveau zurückführen. Die Polymerketten liegen entsprechend weniger stark gestreckt vor und der Einfluss der Netzwerkelastizität ist geringer.

5.2.3 Einfluss des Vernetzeranteils auf den Quellungsgrad

Der Vernetzeranteil κ_V beeinflusst die Quellung in der gleichen Art und Weise wie die Monomerkonzentration. Bei steigendem Vernetzeranteil verringert sich der Quellungsgrad (s. Bild 5.15).

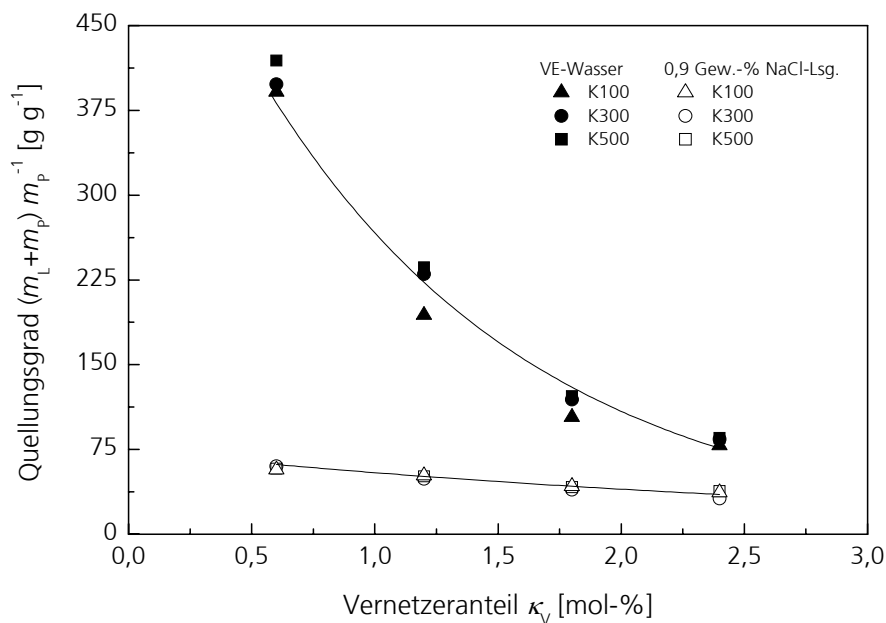


Bild 5.15 Quellungsgrad in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil (Quellungsgleichgewicht bei freier Quellung) bei Quellung in VE-Wasser und wässriger NaCl-Lösung (Konzentration: 0,9 Gew.-%), $c_M = 2,6 \text{ mol l}^{-1}$, $\kappa_N = 75 \text{ mol-%}$.

Die Erhöhung des Vernetzeranteils führt bei der Polymerisation zu einer Erhöhung der elastischen Netzknotenpunkte und damit zu einem der Quellung entgegenwirkenden Anteil. Die Abnahme des Quellungsgrads in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil lässt sich über die in Gleichung (5.17) und (5.18) dargestellten exponentiellen Abnahmen beschreiben:

$$\text{VE-Wasser: } q_m = 653,6 \exp(-0,90 \kappa_V) \text{ [g g}^{-1}\text{]} \quad (5.17)$$

$$\text{0,9 Gew.-% NaCl-Lsg.: } q_m = 74,4 \exp(-0,31 \kappa_V) \text{ [g g}^{-1}\text{]} \quad (5.18)$$

Der Vernetzeranteil übt im Rahmen der Parametervariation der durchgeführten Synthesen auf die Quellung einen größeren Einfluss aus als die Monomerkonzentration. Bei niedrigem Vernetzeranteil wird ein maximaler Quellungsgrad von 400 erreicht. Bei der Quellung in NaCl-Lösung ist der Einfluss des Vernetzeranteils vergleichbar mit dem Einfluss der Monomerkonzentration, was wiederum auf das geringe Quellungsgradniveau und den so vorliegenden geringen Streckungsgrad der Polymerketten zurückgeführt werden kann.

Omidian et al. [Omid98] und Yin [Yin93] beschrieben in ihren Arbeiten für die Abhängigkeit des Gleichgewichtsquellungsgrads vom Vernetzeranteil ebenfalls ein Potenzgesetz. Es wurden Hydrogele beschrieben, die im Vergleich zu dieser Arbeit deutlich geringere Vernetzeranteile aufwiesen. Von Omidian et al. wurden Hydrogele untersucht, deren Vernetzergehalte von 0,0077 bis 0,0779 mol-% variierten und entsprechende Gleichgewichtsquellungsgrade (in vollentsalztem Wasser) von 780 bis 229 zeigten. Yin untersuchte Hydrogele, die Vernetzeranteile von 0,02 bis 0,24 mol-% aufwiesen und in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad Gleichgewichtsquellungsgrade (in vollentsalztem Wasser) von bis zu 2.250 erreichten.

5.2.4 Einfluss des Neutralisationsgrads auf den Quellungsgrad

Der Neutralisationsgrad κ_N beeinflusst die Quellung. Bei Erhöhung des Neutralisationsgrads steigt der Quellungsgrad an (s. Bild 5.16):

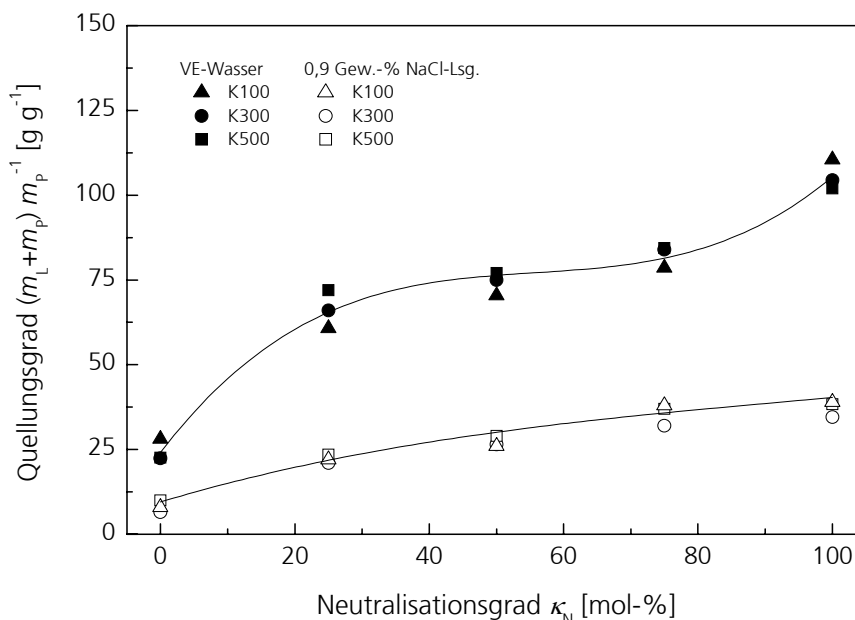


Bild 5.16 Quellungsgrad in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad (Quellungsgleichgewicht bei freier Quellung) bei Quellung in VE-Wasser und wässriger NaCl-Lösung (Konzentration: 0,9 Gew.-%), $c_M = 2,6 \text{ mol l}^{-1}$, $\kappa_V = 2,4 \text{ mol l}^{-1}$.

Bei Erhöhung des Neutralisationsgrads steigt der Anteil an geladenen Gruppen im Polymernetzwerk und somit der die Quellung antreibende ionische Beitrag. Die Abhängigkeit des Quellungsgrads vom Neutralisationsgrad lässt sich entsprechend Gleichung (5.19) und (5.20) durch ein Polynom dritten Grades beschreiben:

$$\text{VE-Wasser: } q_m = 2,64 \cdot 10^{-4} \kappa_N - 4,42 \cdot 10^{-2} \kappa_N + 2,30 \kappa_N + 24,09 \text{ [g g}^{-1}] \quad (5.19)$$

$$0,9 \text{ Gew.-% NaCl-Lsg.: } q_m = 1,54 \cdot 10^{-5} \kappa_N - 4,37 \cdot 10^{-3} \kappa_N + 0,59 \kappa_N + 9,53 \text{ [g g}^{-1}] \quad (5.20)$$

Die gefundene Abhängigkeit des Quellungsgrads vom Neutralisationsgrad ist merklich geringer als bei der Variation der Monomerkonzentration und des Vernetzeranteils. Der Quellungsgrad variiert im Bereich von 24 ($\kappa_N = 0$ mol-%) bis 105 ($\kappa_N = 100$ mol-%). Bei Veränderung des Neutralisationsgrads von $\kappa_N = 0$ mol-% auf 25 mol-% zeigt sich erwartungsgemäß ein signifikanter Anstieg des Quellungsgrads, da erst durch die Teilneutralisation ein ionischer Beitrag zur Quellung induziert wird.

Bei weiterer Erhöhung des Neutralisationsgrads, bis zum Wert von 75 mol-%, verläuft der Anstieg des Quellungsgrads deutlich schwächer. Dies ist plausibel, da die Vernetzungsdichte der Hydrogele hier auf etwa gleichem Niveau liegt und der ionische Beitrag, nach Erreichen der maximalen Kettenstreckung, keine weitere Wirkung mehr hat.

Bei weiterer Erhöhung des Neutralisationsgrads auf einen Wert von 100 mol-% zeigt sich ein im Vergleich zum Wertebereich von 25 bis 75 mol-% überproportionaler Anstieg des Quellungsgrads. Neben der Erhöhung der ionischen Anteile im Netzwerk scheint in diesem Bereich auch eine signifikante Beeinflussung der Vernetzungsreaktion durch die geladenen Monomere und das entstehende geladene Polymernetzwerk vorzuliegen. So ist es denkbar, dass die Reaktion eines Monomers von einem im Polymernetzwerk eingebauten Vernetzermolekül behindert wird. Der Vernetzer ist zwar ungeladen, hat aber im Polymernetzwerk geladene Nachbarmoleküle, wodurch der Einbau der geladenen Monomere an die ungesättigte Vernetzermolekülseite erschwert wird. Eine Kombination der Wirkmechanismen des ionischen Beitrags und der beeinträchtigten Vernetzungsreaktion wäre somit für den beobachteten überproportionalen Anstieg des Quellungsgrads verantwortlich. Diese Annahme stützen Untersuchungsergebnisse von Yin [Yin93], der den oben beschriebenen Verlauf des Quellungsgrads in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad insbesondere bei Hydrogelen beobachtet hat, die vor dem Start der Polymerisation (Pre-Neutralisation) neutralisiert wurden. Wurden die Hydrogele erst nach abgeschlossener Polymerisation neutralisiert (Post-Neutralisation), fand sich der beschriebene überproportionale Anstieg des Quellungsgrads nicht. Der Quellungsgrad stieg für den Wertebereich des Neutralisationsgrads von 20 bis 100 mol-% leicht an, bzw. blieb auf etwa gleichem Niveau [Yin93].

Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Hydrogelen findet sich im Bereich eines Neutralisationsgrads von $\kappa_N > 75$ mol-% zudem eine starke Erhöhung der extrahierbaren Gelbestandteile und somit der nicht in das Polymernetzwerk eingebundenen Monomere. Aufgrund der so reduzierten Anzahl an physikalischen Verschlaufungen im Polymernetzwerk wird die effektive Vernetzungsdichte reduziert, was ebenfalls zu der beobachteten Erhöhung des Quellungsgrads beiträgt.

5.3 Kinetik der Lösungsmittelaufnahme bei freier Quellung

5.3.1 Einfluss des Partikeldurchmessers auf die Quellungskinetik

Die Abhängigkeit der Zeitkonstanten für den kombinierten Stofftransportprozess der in das Polymer penetrierenden Lösungsmittelmoleküle und der entgegengesetzt relaxierenden Polymerketten vom Partikeldurchmesser d und dem Diffusionskoeffizienten D ergibt sich aus Gleichung (3.55) zu:

$$k = \frac{4\pi^2 D}{d^2} \quad (5.21)$$

Demnach geht mit einer Verringerung des Partikeldurchmessers (bei angenommenem konstanten Diffusionskoeffizienten) eine Erhöhung der Zeitkonstanten und folglich eine Erhöhung der Aufquellungsgeschwindigkeit einher. Dieser Zusammenhang wurde in experimentellen Arbeiten auch für die Lösungsmittelaufnahme von polymeren Hydrogelen nachgewiesen [Groß01, Omid98, Rosa02, Sohn03].

Bei den Ergebnissen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigt sich, im Vergleich zum oben dargestellten Zusammenhang, ein leicht unterschiedliches Verhalten, welches aus den in Bild 5.17, Bild 5.18 und Bild 5.19 dargestellten Aufquellungskinetiken ersichtlich wird.

Insgesamt zeigen alle in dieser Arbeit synthetisierten Hydrogele eine schnelle Lösungsmittelaufnahme. In allen Experimenten ist ab einer Aufquellungszeit von 625 Sekunden das Quellungsgleichgewicht erreicht. Für die am schnellsten aufquellenden Hydrogele ist das Quellungsgleichgewicht teilweise im Bereich des ersten Messpunktes (60 Sekunden) erreicht.

Um signifikante Unterschiede hinsichtlich der Quellungskinetik zu erhalten, werden nachfolgend daher nur die Hydrogele betrachtet, die in Abhängigkeit von den Syntheseparametern den größten Gleichgewichtsquellungsgrad aufweisen (vgl. Kapitel 5.2). Aufgrund der hier vorliegenden hohen Gleichgewichtsquellungsgrade dauert die Lösungsmittelaufnahme vergleichsweise lange und lässt daher eine zeitliche Auflösung in Abhängigkeit von der Partikelgröße zu.

In den nachfolgenden Bildern ist die normierte Lösungsmittelaufnahme in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit für das Hydrogel mit der geringsten Monomerkonzentration (M1,3-V2,4-N75, s. Bild 5.17), dem geringsten Vernetzeranteil (M2,6-V0,6-N75, s. Bild 5.19) und dem höchsten Neutralisationsgrad (M2,6-V2,4-N100, s. Bild 5.19) jeweils unter Variation der Partikelgröße dargestellt. Die Auftragung über der Quadratwurzel der Zeit wird gewählt, um den Anfangsbereich der Quellung besser auflösen zu können.

Die dargestellten berechneten Aufquellungskinetiken (Modell) wurden durch Anwendung des Diffusions-Relaxations-Modells (vgl. Kapitel 3.3.3) erhalten. Es wurde hierzu eine Anpassung

der Zeitkonstante k und des Lösungsmittelgehalts im Quellungsgleichgewicht $L_{m\infty}$ mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [Bron00] durchgeführt. Zunächst wurde die Anpassung separat vorgenommen, und zwar zunächst für das Diffusionsmodell und anschließend für das Relaxationsmodell. Anschließend wurde der Wichtungsfaktor für die Diffusion x_D , wiederum durch Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, ermittelt. Die Berechnungen wurden mit dem Tabellenkalkulationsprogramm Microsoft® Excel (Office Professional Version 2003) durchgeführt.

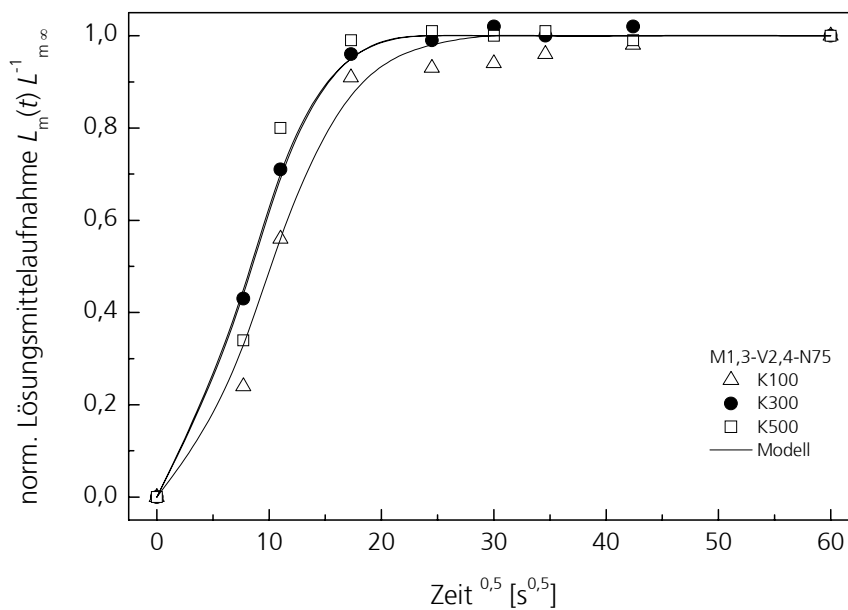


Bild 5.17 Normierte Lösungsmittelaufnahme bei freier Quellung in Abhängigkeit von der Zeit und unter Variation der Partikelgröße für das Polymer mit der geringsten Monomerkonzentration ($c_M = 1,3 \text{ mol l}^{-1}$).

Ergebnisse und Diskussion

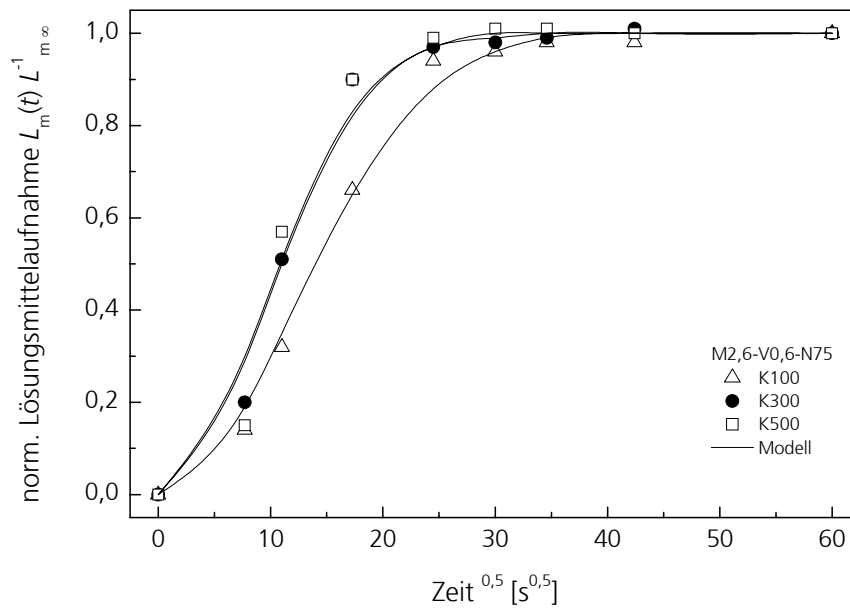


Bild 5.18 Normierte Lösungsmittelaufnahme bei freier Quellung in Abhängigkeit von der Zeit und unter Variation der Partikelgröße für das Polymer mit dem geringsten Vernetzeranteil ($\kappa_V = 0,6$ mol-%).

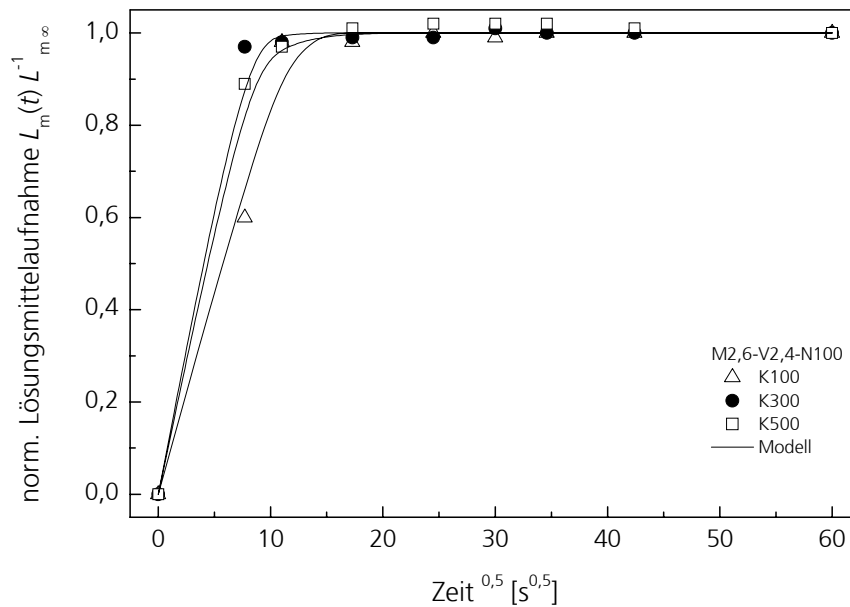


Bild 5.19 Normierte Lösungsmittelaufnahme bei freier Quellung in Abhängigkeit von der Zeit und unter Variation der Partikelgröße für das Polymer mit dem höchsten Neutralisationsgrad ($\kappa_N = 100$ mol-%).

Die Kinetiken der Lösungsmittelaufnahmen zeigen für das Polymer mit dem geringsten Mono-
 meranteil (vgl. Bild 5.17) und dem geringsten Vernetzeranteil (vgl. Bild 5.18) einen sigmoidalen

Verlauf und sind daher durch die stattfindenden Relaxationsprozesse der Polymerketten dominiert (vgl. Kapitel 3.3.3). Die Polymerketten müssen hier aufgrund der hohen Werte des Gleichgewichtsquellungsgrads von 240 ($c_M = 1,3 \text{ mol l}^{-1}$) und 400 ($\kappa_V = 2,4 \text{ mol-\%}$) ein relativ großes Volumen durchdringen. Beim Beginn der Quellung »lösen« sich zunächst nur die Polymeranteile in der äußeren Schicht und verteilen sich in alle Raumrichtungen. Dieser Prozess wird für die tiefer liegenden Schichten jeweils durch die darüber liegende Schicht behindert, sodass die Quellung nur weiter fortschreiten kann, wenn sich die darüber liegende Schicht bereits »gelöst« hat. Weitere Lösungsmittelmoleküle können nur in dem Umfang permeieren, wie durch die Relaxation der Polymere Platz geschaffen wird. Für die Polymerpartikel mit den Durchmesserklassen K300 und K500 wird im Rahmen der Messgenauigkeit kein signifikanter Unterschied in den Kinetiken ermittelt – obwohl nach der Theorie die Quellung der Partikel mit der Durchmesserklasse K300 schneller sein sollte als die der Klasse K500. Für die Partikel mit dem kleinsten mittleren Durchmesser (K100) wird die langsamste Quellung ermittelt. Dies steht ebenfalls im Gegensatz zur Theorie.

Beim Polymer mit dem höchsten Neutralisationsgrad ($\kappa_N = 100 \text{ mol-\%}$, Quellungsgrad im Gleichgewicht $q_m = 100$) ist die gleiche Tendenz zu finden (vgl. Bild 5.19). Aufgrund des im Vergleich zu den oben aufgeführten Polymeren relativ niedrigen Quellungsgrads im Gleichgewicht spielt die Relaxation der Polymerketten eine untergeordnete Rolle für die Kinetik der Lösungsmittelaufnahme und das Polymer zeigt ein diffusionskontrolliertes Verhalten. D. h. im Anfangsverlauf der Quellung verhält sich die Lösungsmittelaufnahme proportional zur Quadratwurzel der Zeit. Für die Abhängigkeit der Lösungsmittelaufnahme vom Partikeldurchmesser zeigt sich ebenfalls das oben beschriebene Verhalten.

5.3.2 Einfluss der Syntheseparameter auf den Diffusionskoeffizienten

Unter Verwendung der mit Hilfe der Modellrechnung ermittelten Parameter für die Zeitkonstante k , lässt sich unter Verwendung des gemessenen Partikeldurchmessers d der Diffusionskoeffizient D für den Quellungsprozess durch Umstellung von Gleichung (3.55) bestimmen:

$$D = \frac{k d^2}{4 \pi^2} \quad (5.22)$$

Die so ermittelten Diffusionskoeffizienten sind nachfolgend in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration (s. Bild 5.20), vom Vernetzeranteil (s. Bild 5.21) und vom Neutralisationsgrad (s. Bild 5.22), jeweils unter Variation des Partikeldurchmessers, dargestellt.

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten liegen im Bereich von $5,45 \cdot 10^{-13}$ bis $1,23 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dies deckt sich mit Angaben von Buchholz et al. [Buch98], die Werte für den Diffusionskoeffizienten von $3,5 \cdot 10^{-11}$ bis $4,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für marktverfügbare SAP, mit Partikeldurchmessern im Bereich von 140 bis 320 μm , vorstellten. Kara et al. [Kara02] beschrieben für zylindrische Gelproben (Abmessungen im Synthesezustand: Durchmesser 3 mm, Länge 3 mm) Werte im

Ergebnisse und Diskussion

Bereich von $2,5 \cdot 10^{-10}$ bis $9,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Rosa et al. [Rosa02] ermittelten für kugelförmige Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser von $18 \mu\text{m}$ Diffusionskoeffizienten im Bereich von $1,6 \cdot 10^{-14}$ bis $7,3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die von Rosa et al. verwendeten Partikel wurden über eine inverse Emulsionspolymerisation hergestellt. Im Vergleich zur vorliegenden Arbeit ist die inverse Emulsionspolymerisation ein Herstellungsverfahren, bei dem zusätzlich zu den gelbildenden Monomeren noch Schutzkolloide verwendet werden. Rosa et al. verwendeten ein Schutzkolloidsystem bestehend aus einem Paraffin (Isopar M) und einem nicht ionischen Tensid (Tween 85). Die Schutzkolloide verändern die Beschaffenheit des Hydrogels, was im Vergleich zu dieser Arbeit für die um eine Größenordnung unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten verantwortlich ist.

Die in Bild 5.20 und in Bild 5.21 dargestellten Ergebnisse zeigen für den gesamten Parameterbereich das in Kapitel 5.3.1 beschriebene Verhalten. Die Werte für den Diffusionskoeffizienten erhöhen sich mit steigendem Partikeldurchmesser.

Bei steigender Monomerkonzentration oder steigendem Vernetzeranteil ist ein Anstieg des Diffusionskoeffizienten festzustellen. Der Wertebereich, in dem der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser liegt, wird bei steigender Monomerkonzentration oder steigendem Vernetzeranteil tendenziell kleiner.

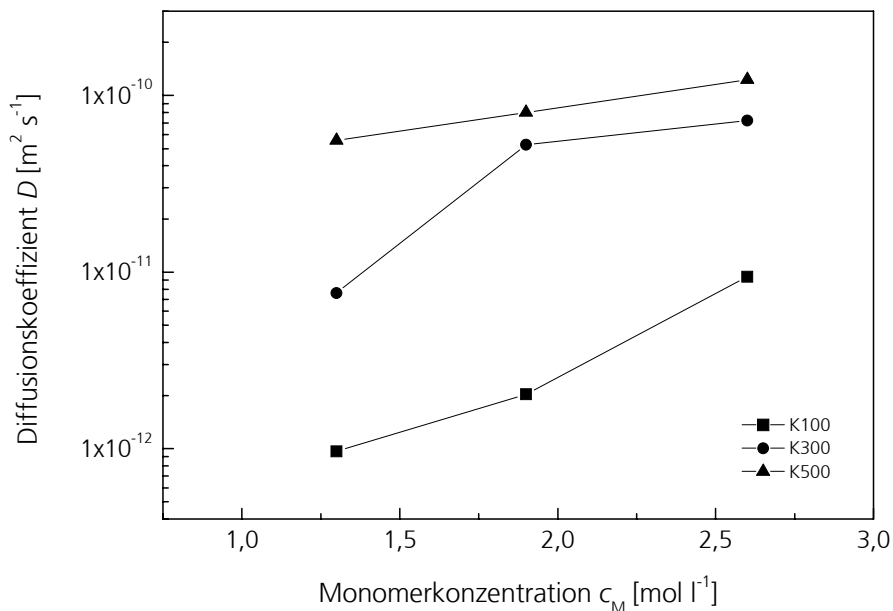


Bild 5.20 Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration unter Variation der Partikelgröße (Linien dienen der Orientierung).

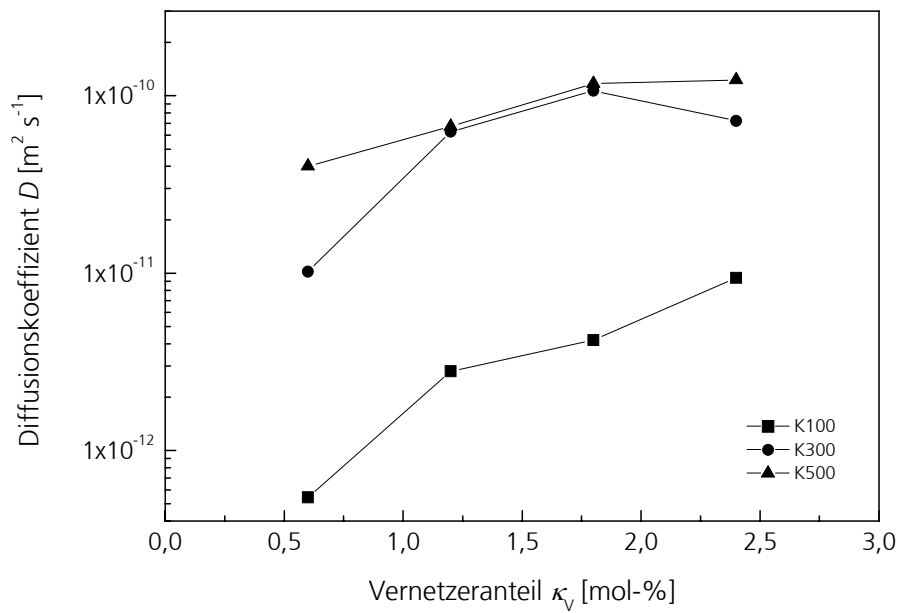


Bild 5.21 Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil unter Variation der Partikelgröße (Linien dienen der Orientierung).

In Bild 5.22 ist der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad dargestellt. Für die Kornklassen K300 und K500 ist das Verhalten identisch zum oben beschriebenen Verhalten.

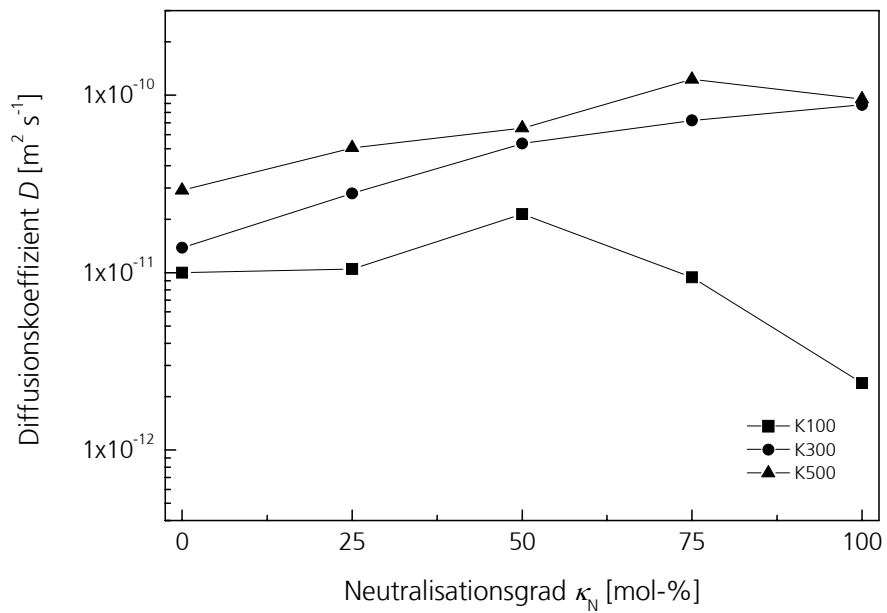


Bild 5.22 Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Variation der Partikelgröße (Linien dienen der Orientierung).

Für die Kornklasse K100 liegen die Werte des Diffusionskoeffizienten bis zu einem Neutralisationsgrad von 50 mol-% näher an den Werten der K300- und K500-Kornklasse, als in den oben beschriebenen Fällen. Ab einem Neutralisationsgrad von ca. 50 mol-% fällt der Diffusionskoeffizient von $2,14 \cdot 10^{-11}$ ($\kappa_N = 50$ mol-%) auf $2,38 \cdot 10^{-12}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ($\kappa_N = 100$ mol-%).

5.3.3 Bewertung der Ergebnisse

Die bei den Experimenten erhaltenen Ergebnisse, die für größer werdende Partikeldurchmesser eine schnellere Quellung und eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten zeigen, stehen im Gegensatz zur Theorie der Einzelpartikelquellung. In der Verwendung eines Partikelkollektivs liegt die Abweichung zur theoretischen Ableitung der Quellungskinetik eines kugelförmigen Einzelpartikels (vgl. Kapitel 3.3) begründet. Bei der hier verwendeten experimentellen Methode zur Ermittlung des Quellungsgrads im Gleichgewicht und der Quellungskinetik liegt die Aufquellung eines Partikelkollektivs vor. Zudem liegen keine ideal kugelförmigen Partikel vor, sondern durch Zerkleinerung erhaltene, von der Kugelform abweichende Partikel (vgl. Bild 4.2). Beim auftretenden Quellungsprozess müssen somit Effekte des sogenannten Gelblockings berücksichtigt werden. Diese Effekte werden nachfolgend für die freie Quellung erläutert und in Kapitel 5.4.3 detailliert für die Kinetik des Quellungsdruckaufbaus diskutiert. Als Gelblocking bezeichnet man den Effekt der Abschottung des Lösungsmittels durch die Aufquellung der äußeren Schicht des Partikelkollektivs (s. Bild 5.23).

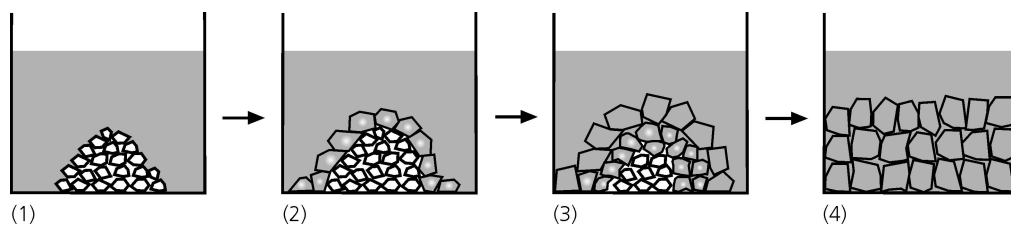


Bild 5.23 Gelblocking bei der freien Aufquellung eines Partikelkollektivs.

Im Quellungsexperiment werden die Partikel in einen Teebeutel eingewogen und liegen in diesem anschließend als Schüttung vor. Beim Kontakt mit dem Lösungsmittel quellen zunächst die äußeren Partikel auf, wodurch die Freiräume der Schüttung verkleinert und schließlich komplett ausgefüllt werden. Der weitere Lösungsmitteltransport in das Innere der Schüttung wird unterdrückt, wobei die äußeren Gelpartikel aufquellen. Bei weiterem Fortschreiten der Quellung lösen sich die Partikel schließlich voneinander und ermöglichen dem Lösungsmittel den Zugang zu den noch nicht aufgequollenen Partikeln. Der beschriebene Prozess lässt sich auch optisch verfolgen, da die Grenzschicht zwischen den aufgequollenen, transparent vorliegenden Partikeln und den nicht aufgequollenen, opaque vorliegenden Partikeln, deutlich erkennbar ist.

Das Gelblocking sollte im Fall der freien Quellung von der Partikelgröße der Gelpartikel abhängig sein. Insbesondere für kleine Gelpartikel, im Größenbereich um und kleiner $100 \mu\text{m}$, wurde

bei Untersuchungen von in Cellulosefluff eingebrachten Polymerpartikeln, wie es bei der Herstellung von Hygieneprodukten üblich ist, ein ausgeprägtes Gelblocking-Verhalten beschrieben [Buch98]. Dies wird mit den hier erzielten Ergebnissen bei freier Quellung bestätigt. Bei den Partikeln der Kornklasse K100 liegt der Effekt des Gelblockings am deutlichsten vor. Aber auch für Partikel der Kornklasse K300 muss dieser Effekt postuliert werden, da diese Partikel gemäß der Theorie schneller quellen sollten als die Partikel der Kornklasse K500.

Auch beim Einfluss der Syntheseparameter auf den Diffusionskoeffizienten des kombinierten Stofftransports spielen die Gelblocking-Effekte eine Rolle. Der bei der Erhöhung der Monomerkonzentration und des Vernetzeranteils beobachtete Anstieg des Diffusionskoeffizienten ist zunächst durch den verringerten Einfluss des Gelblockings und den bei der Erhöhung der Parameter verringerten Gleichgewichtsquellungsgrad (vgl. Kapitel 5.2) begründet. Der hier ausgewertete kombinierte Diffusionskoeffizient beinhaltet sowohl den Stofftransport des Lösungsmittels (Diffusion) als auch den des Polymers (Relaxation). Bei kleiner werdendem Gleichgewichtsquellungsgrad wird insbesondere die Relaxation begünstigt, wodurch der Diffusionskoeffizient ansteigt. Es trägt jedoch auch die Polymerstruktur zur Erhöhung des Diffusionskoeffizienten bei. Betrachtet man das Polymernetzwerk lediglich als Barriere für das eindiffundierende Lösungsmittel, sollte der Diffusionskoeffizient mit steigender Monomerkonzentration oder steigendem Vernetzergehalt, und somit enger vernetzten Polymeren, absinken. Das hier vorliegende entgegengesetzte Verhalten wird durch die attraktiven Wechselwirkungen zwischen der stark hydrophilen Polymerkette und dem Lösungsmittel (Wasser) begünstigt. Das Polymernetzwerk zieht somit die Lösungsmittelmoleküle aktiv in das Netzwerk, was durch die enger vernetzten Polymere und somit eine hohe Monomerkonzentration oder einen hohen Vernetzeranteil (vgl. auch Tabelle 5.2) verstärkt wird und den Diffusionskoeffizienten ansteigen lässt. Begünstigt wird dies auch dadurch, dass die äußere Polymerschicht dieser Partikel nach Kontakt mit dem Lösungsmittel weniger stark aufquillt, als bei den Partikeln mit niedriger Monomerkonzentration und niedrigem Vernetzeranteil und somit der Weg für die einpenetrierenden Lösungsmittelmoleküle kürzer ist. Diese Ergebnisinterpretation steht im Einklang mit Ergebnissen von Komori et al. [Komo88], die Hydrogele auf Basis von Natriumacrylat-Polymeren einsetzten und Arbeiten von Omidian et al. [Omid98, Omid99], die Hydrogele auf Basis von Natriumacrylat- und Natriumacrylat/Acrylamid-Copolymeren untersuchten.

Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Neutralisationsgrad für die Partikelgröße K100 ist auch durch den Gelblocking-Effekt interpretierbar. Ab einem $\kappa_N = 50$ mol-% steigt der Wert des Gleichgewichtsquellungsgrads an (vgl. Bild 5.16) und erreicht bei einem $\kappa_N = 100$ % einen Wert von 105, im Vergleich zu einem Wert von $q_m = 75$ für $\kappa_N = 50$ mol-%. Durch den Anstieg des Gleichgewichtsquellungsgrads wird die äußerste Schicht des Partikelkollektivs wie oben beschrieben stärker zum Gelblocking neigen, wodurch sich die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme insgesamt wieder verringert und somit der Diffusionskoeffizient sinkt. Für die Kornklasse K100 liegt der kritische Gleichgewichtsquellungsgrad, ab dem das Partikelkollektiv auch bei freier Quellung zum Gelblocking neigt, somit bei einem Wert von ca. 75.

Bei den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen zur Quellungskinetik wurden in den Experimenten ideal kugelförmige Partikel verwendet, die über inverse Suspensionspolymerisation erhalten wurden. Die Quellungskinetiken wurden am Einzelpartikel per optischer Methode [Groß01] oder am Partikelkollektiv in frei dispergierter Form [Rosa02, Omid03] ermittelt. Sohn und Dukjoon [Sohn03] verwendeten die in dieser Arbeit eingesetzte Methode. Dabei muss in Betracht gezogen werden, dass bei den verwendeten kugelförmigen Partikeln ein weitaus besseres Fließverhalten der Schüttung realisiert wird als bei den in dieser Arbeit verwendeten scharfkantigen Partikeln, sodass bei kugelförmigen Partikeln ein Gelblocking weitgehend vermieden werden kann.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass bei der Verwendung von unregelmäßig geformten Partikeln und bei Anwendung der Free-Swelling-Capacity-Methode Effekte des Gelblockings auftreten, die bei der Interpretation der Messdaten berücksichtigt werden müssen. Die FSC-Methodik liefert als Ergebnis die Aufquellungskinetik eines Partikelkollektivs. In die Aufquellungskinetik gehen daher neben der Polymerzusammensetzung und der Partikelgröße insbesondere die bei der Verwendung von Schüttungen auftretenden Gelblocking-Effekte ein.

5.4 Kinetik des Quellungsdruckaufbaus

5.4.1 Verlauf des Quellungsdrucks in Abhängigkeit von der Zeit

In Bild 5.24 ist der Verlauf der gemessenen Quellungsdrücke für unterschiedliche Polymervolumenanteile exemplarisch für das Polymer M2,6-V2,4-N75-K300 dargestellt. Um den Beginn des Quellungsdruckaufbaus besser auflösen zu können, erfolgt die Auftragung der gemessenen Quellungsdrücke nicht in Abhängigkeit von der Zeit, sondern in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit.

Bei diesem Polymer erfolgt für kleine Polymervolumenanteile ($\phi_p = 0,03$ und $\phi_p = 0,07$) eine im Vergleich zu mittleren ($\phi_p = 0,13$) und hohen Polymervolumenanteilen ($\phi_p = 0,20$ und $\phi_p = 0,27$) schnelle Einstellung des Quellungsgleichgewichts. Ab ca. 9 h ist das Quellungsgleichgewicht erreicht. Für einen Polymervolumenanteil von $\phi_p = 0,13$ ist dies ab ca. 50 h der Fall, für noch höhere Polymervolumenanteile wird das Gleichgewicht erst ab ca. 85 h erreicht.

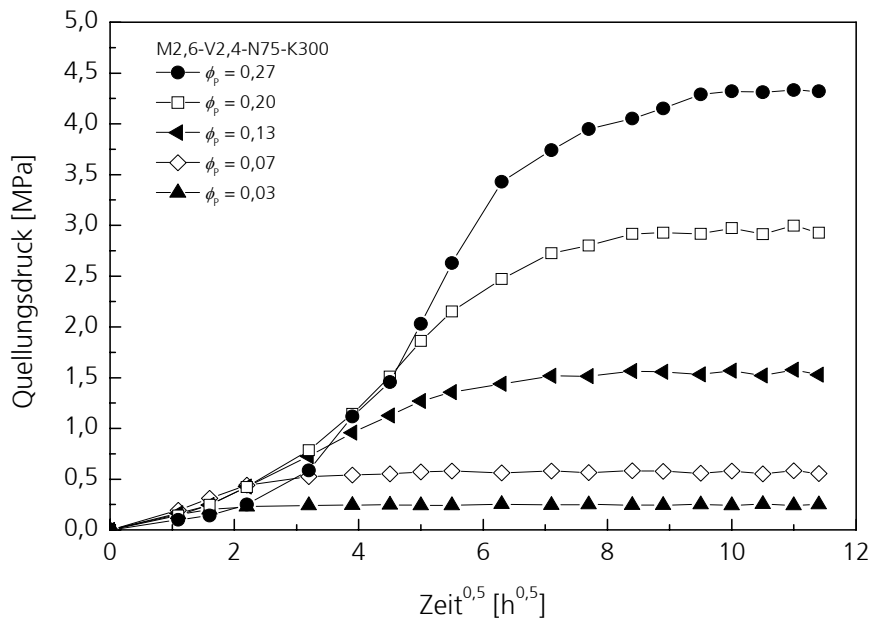


Bild 5.24 Quellungsdruk in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit unter Variation des Polymervolumenanteils (Linien dienen der Orientierung).

Die vorgestellten Daten wurden für die untersuchten Hydrogele jeweils bis zu einem Polymervolumenanteil von $\phi_p = 0,27$ quantitativ ausgewertet. Es wurde auch ein noch höherer Polymervolumenanteil untersucht (vgl. Anhang E). Hier lag jedoch nach Abschluss der Messung teilweise aus der Kammer herausgedrückt Hydrogel im Schlauchanschluss zum Lösungsmittelreservoir vor. Mikroskopische Analysen des Mikrosiebs zeigten, dass an diesem keine Beschädigungen vorlagen. Es kann somit gefolgert werden, dass sich die Hydrogele aufgrund des hohen vorliegenden Drucks durch die Poren des Mikrosiebs gepresst haben. In Kapitel 5.5.4. findet sich eine qualitative Betrachtung und weitere Diskussion dieses Phänomens.

5.4.2 Anwendung des Diffusions-Relaxations-Modells

Die Einstellung des Quellungsgleichgewichts verläuft nach den in Kapitel 3.3 dargestellten Prinzipien. Zur theoretischen Beschreibung können die vorgestellten Gleichungen unter Berücksichtigung des Quellungsdruks p entsprechend umgeschrieben werden. Hieraus ergibt sich für das kombinierte Diffusions-Relaxations-Modell (vgl. Kapitel 3.3.3) der folgende Ausdruck:

$$p(t) = p_{\infty,D} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 k_D t) \right] + p_{\infty,R} [1 - \exp(-k_R t)] \quad (5.23)$$

Für den Quellungsdruck im Quellungsgleichgewicht p_∞ gilt:

$$p_\infty = p_{\infty,D} + p_{\infty,R} \quad (5.24)$$

Mit dem Wichtungsfaktor x_D können die experimentell erhaltenen Quellungsdaten in Abhängigkeit von den Parametern k_D , k_R , und x_D entsprechend angepasst werden. In Gleichung (5.25) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit die Terme in eckigen Klammern wiederum durch η_D und η_R substituiert:

$$p(t) = p_\infty [x_D \eta_D(t; k_D) + (1 - x_D) \eta_R(t; k_R)] \quad (5.25)$$

Über den Wichtungsfaktor x_D ist eine Aussage darüber möglich, inwieweit der Quellungsdruckaufbau diffusions- oder relaxationsdominiert ist. Der Diffusionskoeffizient kann gemäß Gleichung (3.55) aus der Zeitkonstante k bestimmt werden.

In Bild 5.25 ist die Anwendung des Diffusions-Relaxations-Modells auf die Messdaten (M2,6-V2,4-N75-K300) bis zu einem Polymervolumenanteil von $\phi_p = 0,13$ dargestellt. Die Parameterberechnung wurde, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt.

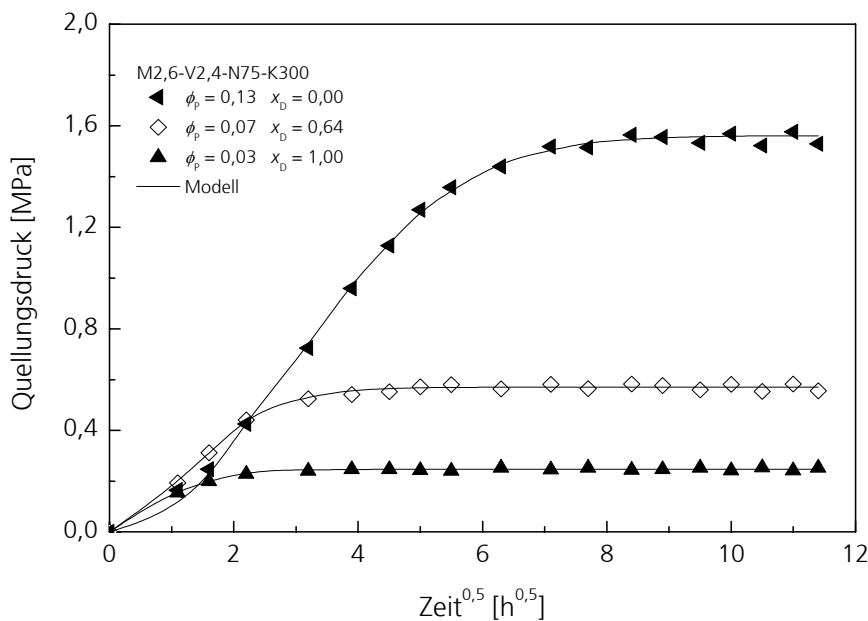


Bild 5.25 Quellungsdruck in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit bis zu einem Polymervolumenanteil von $\phi_p = 0,13$.

Es zeigt sich, dass der Quellungsdruckverlauf bis zu einem ϕ_p von 0,13 gut mit dem Diffusions-Relaxations-Modell wiedergegeben werden kann. Aus dem Kurvenverlauf und den ermittelten Wichtungsfaktoren wird ein Übergang von einem diffusionskontrollierten Verhalten bei gerin-

gen Polymervolumenanteilen hin zu einem relaxationsdominierten Verhalten bei mittleren Polymervolumenanteilen erkennbar. Der Wichtungsfaktor verändert sich von $x_D = 1,00$ (reine Diffusion) bei einem ϕ_p von 0,03 hin zu einem $x_D = 0,00$ (reine Relaxation) bei einem ϕ_p von 0,13.

Betrachtet man die in Bild 5.26 dargestellte Anwendung des Diffusions-Relaxations-Modells bei weiter steigendem ϕ_p wird deutlich, dass der Quellungsprozess in diesem ϕ_p -Bereich relaxationsdominiert ist ($x_D = 0$). Das Diffusions-Relaxations-Modell ist jedoch nicht mehr in der Lage, den Quellungsdruck in Abhängigkeit von der Zeit zu beschreiben. Die Abweichung zwischen Modell und Messdaten wird hierbei mit zunehmendem ϕ_p größer.

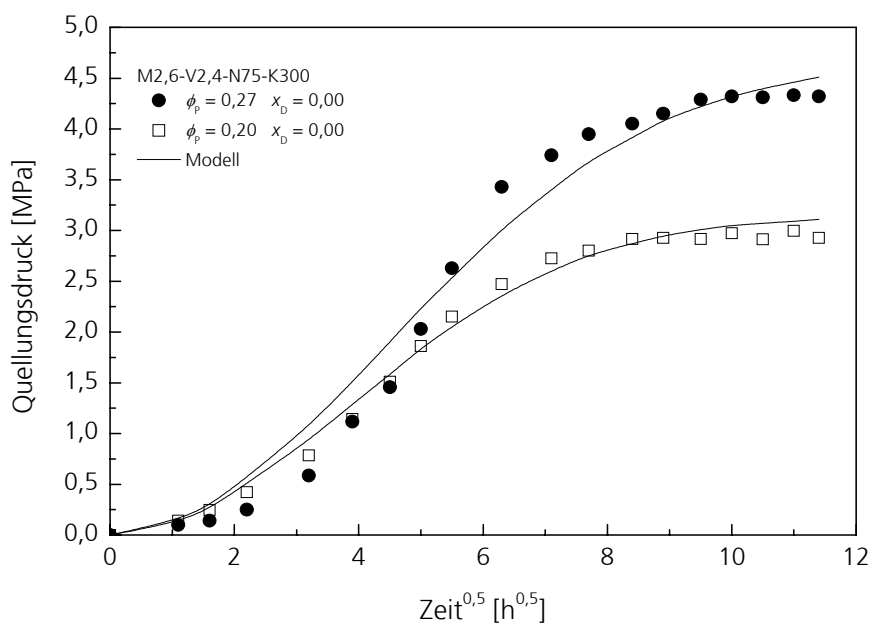


Bild 5.26 Quellungsdruck in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit bei einem Polymervolumenanteil von $\phi_p = 0,20$ bis $\phi_p = 0,27$ und Modellanpassung durch das Relaxations-Diffusions-Modell.

In diesem ϕ_p -Bereich wirkt neben der Diffusion des Lösungsmittels und der Relaxation der Polymerketten ein weiterer Mechanismus, der als Gelblocking beschrieben werden kann. Im nachfolgenden Kapitel wird dieser Effekt näher betrachtet.

5.4.3 Das Gelblocking-Modell

Wissenschaftliche Untersuchungen zur Beschreibung des Gelblockings auf den Einfluss der Gleichgewichtseinstellung der Quellung sind nach vorliegendem Informationsstand nicht bekannt. Dies erklärt sich möglicherweise daraus, dass das Gelblocking für den Polymereinsatz in Hygieneprodukten grundsätzlich zu vermeiden ist (die SAP sollen hier möglichst schnell und homogen Flüssigkeit einlagern) und daher nicht Gegenstand der Untersuchungen war.

Für den Einsatz in der Abdichtungstechnik ist das Gelblocking jedoch von grundlegender Bedeutung, da hierdurch eine schnelle Flüssigkeitsabspernung realisiert wird (vgl. Kapitel 2.2.2.3). In [Gruh98] findet sich für den Anwendungsfall einer axialen Kabelabdichtung ein Vorschlag zur Berechnung der Eindringtiefe von Wasser in die in den Aderzwischenräumen (Zwickel) eingelagerte Polymerschüttung. Es wird daraus der Zeitpunkt abgeleitet, ab dem das Wasser durch das entstehende Gel an einem weiteren Eindringen in die Schüttung gehindert wird.

In diesem Kapitel wird ein Modellansatz entwickelt, der es ermöglicht, den Anteil des Gelblockings auf die Quellung und den sich ausbildenden Quellungsdruck in Form eines Blockingfaktors zu quantifizieren.

In Bild 5.27 ist die im Quellungsdruck-Experiment bei hohen Polymervolumenanteilen vorliegende Situation (1) dargestellt.

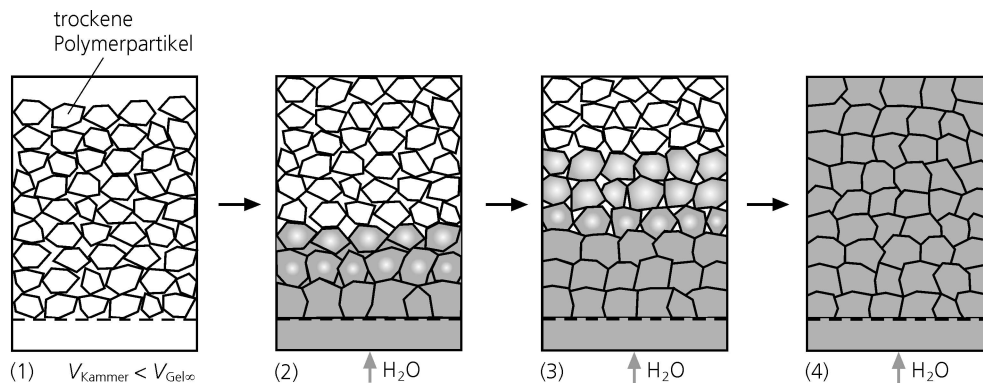


Bild 5.27 Mechanismus des Gelblockings bei hohem Polymervolumenanteil in der Quellungskammer.

Beim Start des Quellungsprozesses dringt das Lösungsmittel in die Kammer ein und führt zu einer Aufquellung der unteren Polymerschichten. Die sich dort schnell ausbildende Gelschicht (vgl. Kapitel 5.3) blockiert den weiteren Wasserzufluss in die Quellungskammer (2). Zur Aufquellung der noch vorhandenen trockenen Polymerkörner muss somit ein Übergang des Lösungsmittels vom aufgequollenen Gelpartikel zum trockenen Polymerpartikel erfolgen. Anschließend kann der Relaxationsprozess der Polymerketten im nun aufquellenden Partikel erfolgen. Das zur Einstellung des Quellungsgleichgewichts benötigte Lösungsmittel gelangt dabei durch einen diffusionskontrollierten Prozess zur Quellungsfrente (3). Die entstandene Gelschicht blockt somit den Transport des Lösungsmittels in die Zwischenräume der trockenen Polymerschüttung ab. Neben diesem Blocking-Effekt bildet sich durch das im unteren Bereich aufquellende Polymer ein Quellungsdruck aus, der dazu führt, dass die oberhalb der Quellungsfrente befindliche trockene Polymerschüttung komprimiert wird. Hierdurch wird eine Hinderung der Polymerkettenrelaxation im aufquellenden Gelpartikel induziert, da das Lückenvolumen durch die Kompression der Schüttung abnimmt. Dem aufquellenden Gelpartikel steht somit weniger Expansionsvolumen zur Verfügung, was die Relaxation entsprechend verlangsamt. Nach erfolgter Lösungsmittelinlagerung in die trockenen Polymerpartikel findet dann

ein Konzentrationsausgleich zwischen den vor der Quellungsfront hochaufgequollenen Polymerpartikeln und den in der Quellungsfront befindlichen Polymerpartikeln statt. Nach vollständiger Durchfeuchtung der Kammer und erfolgtem Konzentrationsausgleich von Lösungsmittel und Polymer ist das Quellungsdruckgleichgewicht erreicht (4).

Der Flüssigkeitstransport vom gequollenen zum trockenen Gelpartikel, sowie die Relaxation der Polymerketten, können im Fall von auftretendem Gelblocking als geschwindigkeitsbestimmende Schritte für die weitere Durchfeuchtung der Polymerschüttung und somit der Quellungsdruckentwicklung definiert werden. Die Diffusion des Lösungsmittels durch die Gelschicht wird somit vernachlässigt ($x_D = 0$) und das kombinierte Diffusions-Relaxations-Modell geht in das Relaxationsmodell über. Für die zeitliche Änderung des Quellungsdrucks wird daher Gleichung (3.60) nach p umgeschrieben:

$$\frac{dp}{dt} = k_K (p_\infty - p) \quad (5.26)$$

In Gleichung (5.26) wird die kombinierte Zeitkonstante k_K verwendet, wobei für den Bereich des Gelblockings $x_D = 0$ gilt und entsprechend Gleichung (3.65) in diesem Fall die kombinierte Zeitkonstante k_K identisch der Zeitkonstante k_R ist.

Zur Beschreibung des Gelblockings und der Hemmnisse beim Flüssigkeitstransport, wie er beim Partikel-zu-Partikel-Transport von den Partikeln der Quellungsfront zu den trockenen Partikeln oberhalb der Quellungsfront erfolgt, wird die logistische Differentialgleichung in der Form:

$$\frac{dp}{dt} = k_B \left(p - \frac{p^2}{p_\infty} \right) \quad (5.27)$$

unter Einführung des Blockingfaktors k_B verwendet. Der quadratische Term berücksichtigt die hemmenden Einflüsse der beschriebenen Mechanismen auf die Einstellung des Quellungs-gleichgewichts.

Die logistische Differentialgleichung wurde zur Beschreibung von Wachstumsprozessen entwickelt, bei denen das Wachstum durch Hemmnisse gebremst ist. Die Gültigkeit der Gleichung wurde u. a. für die Vermehrung einfach strukturierter Lebewesen nachgewiesen [Heus91].

Aus der Kombination von Gleichung (5.26) und der umgeformten Gleichung (5.27) folgt:

$$\frac{d\rho}{dt} = k_K (\rho_\infty - \rho) + k_B \rho \left(1 - \frac{\rho}{\rho_\infty} \right) \quad (5.28)$$

Die Lösung der Differentialgleichung ergibt sich zu:

$$\rho(t) = \rho_\infty \frac{1 - \exp(-(k_K + k_B)t)}{1 + \frac{k_B}{k_R} \exp(-(k_K + k_B)t)} \quad (5.29)$$

Die vorliegende Gleichung ist in der Lage, einen kombinierten Relaxations-Blocking-Mechanismus zu beschreiben. Für den Fall, dass kein Blocking auftritt ($k_B = 0$), geht Gleichung (5.29) in den Ausdruck zur Beschreibung des reinen Relaxationsverhaltens über. Im Falle eines auftretenden Gelblockings steigt k_B an und über einen Vergleich von k_K und k_B kann eine quantitative Aussage darüber erfolgen, welcher der beiden Mechanismen für das Quellungsverhalten dominierend ist.

Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten wird analog zur Gleichung (3.65) eine kombinierte Zeitkonstante eingeführt:

$$k_{KB} = k_K + k_B \quad (5.30)$$

In Bild 5.28 ist die Anwendung des Modells auf die vorliegenden Messdaten dargestellt. Die Messdaten können mit dem erweiterten Modell gut abgebildet werden. Es zeigt sich, dass mit steigendem ϕ_p der Einfluss des Gelblockings zunimmt, was anhand des Anstiegs der Zeitkonstanten (Blockingfaktor) k_B ersichtlich wird.

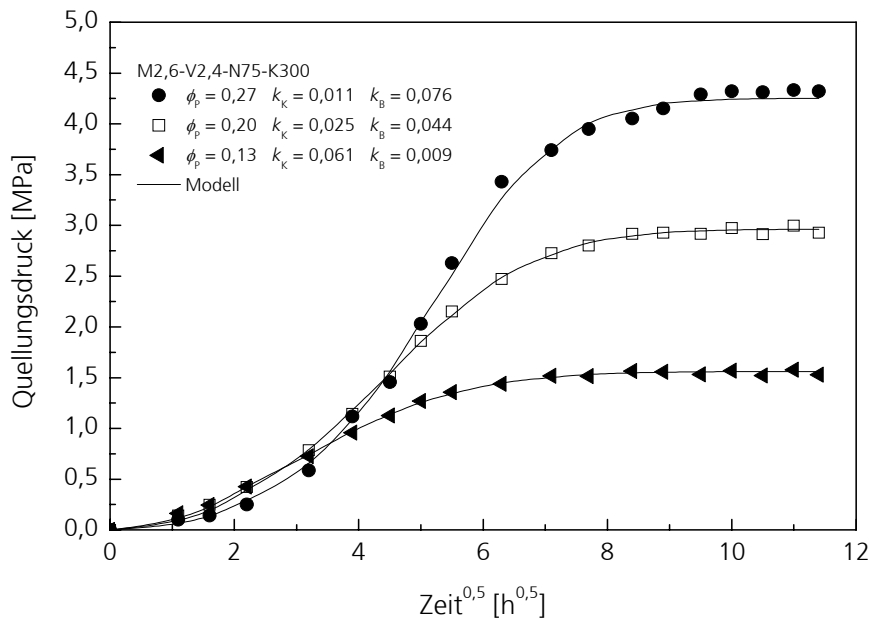


Bild 5.28 Quellungsdruck in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Zeit bei einem Polymervolumenanteil von $\phi_p = 0,13$ bis $\phi_p = 0,27$ und Modellanpassung durch das neue Gelblocking-Modell.

Eine Analyse der Daten für den Polymeranteil von $\phi_p = 0,13$ mit dem Gelblocking-Modell weist auch für diesen Polymeranteil einen geringen Blockinganteil (Blockingfaktor $k_B = 0,009$) nach, wobei dieser geringe Wert, im Rahmen der Messgenauigkeit, nicht als signifikant eingestuft werden kann. Für die geringeren Polymeranteile war kein Gelblocking zu finden.

5.4.4 Einfluss des Polymervolumenanteils auf den Lösungsmitteltransport

Wie in den vorhergehenden Kapiteln deutlich wurde, hat der Polymervolumenanteil einen dominanten Einfluss auf den Stofftransport. Anhand der Auswertung der Zeitkonstanten kann dieser quantifiziert werden.

In Bild 5.29 ist dazu der Verlauf der über die Parameteranpassungen ermittelten Zeitkonstanten k_K und k_B in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil ϕ_p dargestellt. Aus den Kurvenverläufen kann ein Polymervolumenanteil (Schnittpunkt der beiden Kurven) ermittelt werden, ab dem der Quellungsprozess und die Kinetik der Quellung durch das Gelblocking dominiert werden.

Im Hinblick auf einen Einsatz von quellfähigen Polymergranulaten in der Abdichtungstechnik ist dies die Polymerkonzentration, die mindestens verwendet werden muss, um eine optimale Abdichtungswirkung zu erzielen. Als Abdichtungsfall wird hierbei ein Bauteil mit einem definierten Volumen betrachtet, das mit Hilfe einer eingebrachten Polymerschüttung vor eindringendem Wasser geschützt werden soll.

Ergebnisse und Diskussion

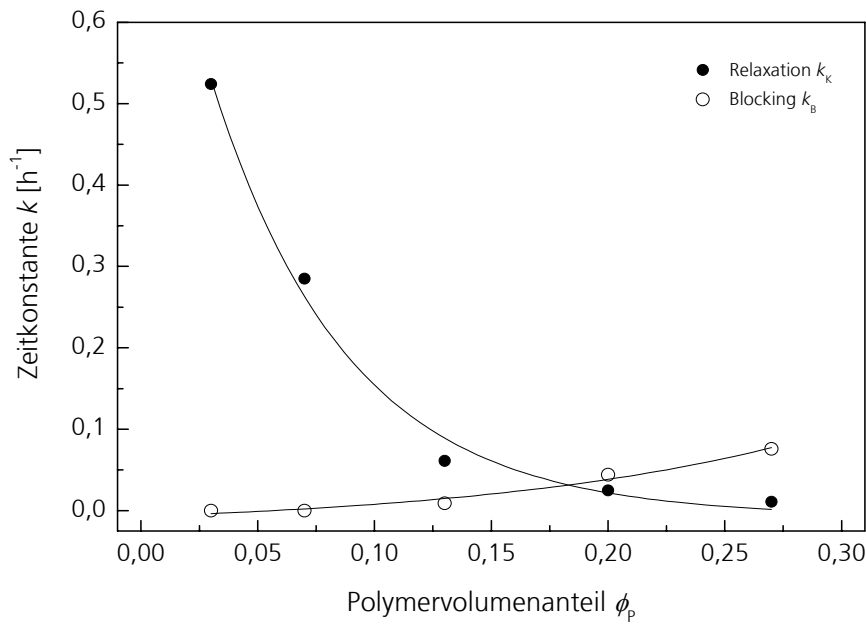


Bild 5.29 Zeitkonstante k_k und k_b in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil (Linien dienen der Orientierung).

Der in Bild 5.30 dargestellte Verlauf der aus den Zeitkonstanten berechneten Diffusionskoeffizienten zeigt beim Anstieg von ϕ_p ein entsprechend starkes Absinken des Diffusionskoeffizienten, der ab einem ϕ_p von ca. 0,18 ungefähr konstante Werte annimmt.

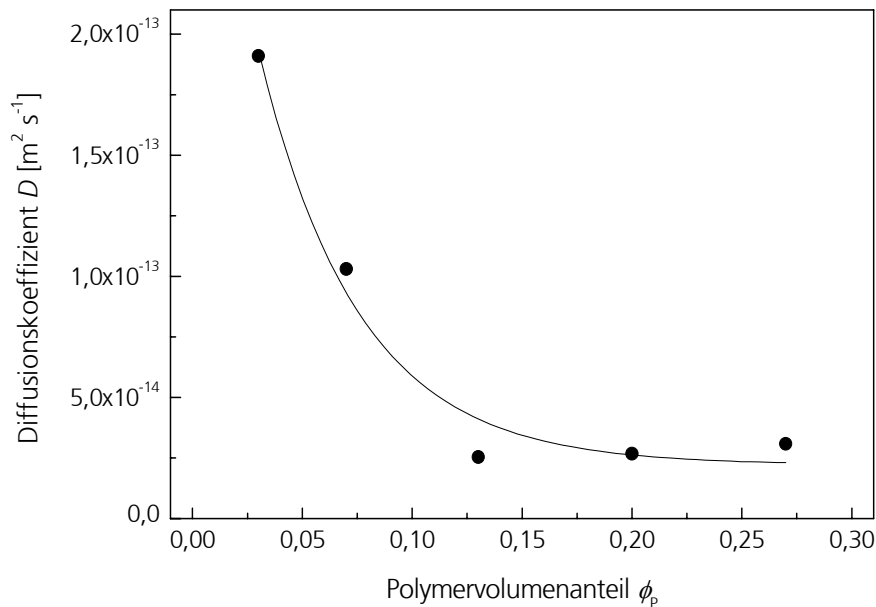


Bild 5.30 Diffusionskoeffizient für den Quellvorgang in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil (Linie dient der Orientierung).

Hin zu hohen Polymervolumenanteilen kann ein Trend zu einem leichten Anstieg des Diffusionskoeffizienten beobachtet werden. Durch die Kompression der Polymerschüttung erhöht sich die Kontaktfläche zwischen den Polymerpartikeln. Die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten kann dadurch interpretiert werden, dass die Erhöhung der Kontaktfläche einen schnelleren Flüssigkeitstransport bewirkt und dadurch die beschriebenen Effekte der durch die Kompression hervorgerufenen Relaxationsbehinderung kompensiert werden.

Das vorgestellte Modell zum Gelblocking ermöglicht eine Quantifizierung der durch den Mechanismus des Gelblockings hervorgerufenen Verlangsamung der Polymerquellung. Dieser Effekt wirkt vornehmlich bei hohen Polymervolumenanteilen. Er tritt insbesondere bei solchen Quellungsprozessen auf, bei denen das Endvolumen der Quellung begrenzt wird und kleiner ist als das Volumen, das sich im Quellungsgleichgewicht einstellen würde.

5.4.5 Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Lösungsmitteltransport

5.4.5.1 Phänomenologische Betrachtung

Neben der in Kapitel 5.4.1 bis Kapitel 5.4.4 diskutierten Abhängigkeit des Lösungsmitteltransports vom Polymervolumenanteil ist als weiterer den Lösungsmitteltransport dominierender Parameter die Partikelgröße des Polymergranulats von Bedeutung. Wie sich bereits bei den Ergebnissen der Kinetik der freien Quellung (vgl. Kapitel 5.3) gezeigt hat, ist bei einer Verringerung des Partikeldurchmessers ein Anstieg des Blockingverhaltens und ein Absinken des Diffusionskoeffizienten zu beobachten. Es ist zu erwarten, dass sich dieses Verhalten verstärkt, wenn das Volumen, das für die Quellung zu Verfügung steht, eingeschränkt wird.

Im Bild 2.6 in Kapitel 2.3.1 ist der Quellungsprozess für einen Partikeldurchmesser der Polymere dargestellt, bei dem nach der Flutung der Quellungsdruckkammer das Lösungsmittel das gesamte Kammervolumen penetriert hat, hierdurch alle Partikel Lösungsmittelkontakt haben und aufzuquellen beginnen. Im Vergleich dazu ist in Bild 5.31 der Quellungsmechanismus dargestellt, der sich ergibt, wenn Partikel mit kleinem Durchmesser (Partikeldurchmesser im Bereich von 100 μm und kleiner) im Quellungsdruckexperiment untersucht werden (1).

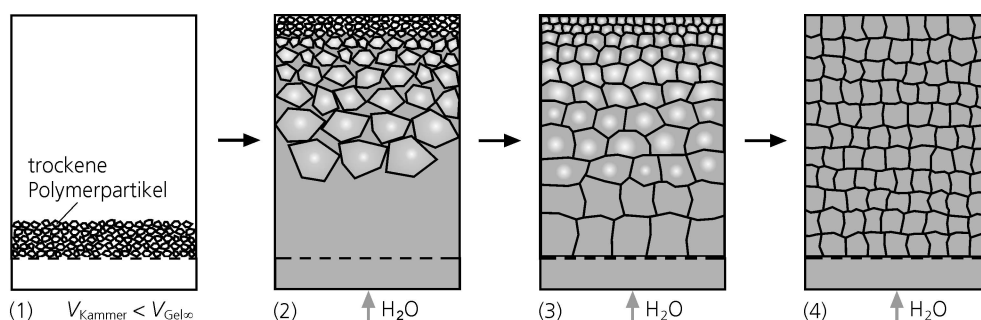


Bild 5.31 Mechanismus des Gelblockings bei kleiner Partikelgröße des Polymergranulats (Partikeldurchmesser im Bereich von 100 μm und kleiner).

Das Fluten der Quellungskammer erfolgt, indem von unten Wasser in das System eingebracht wird. Aufgrund der hohen Anquellgeschwindigkeit der Polymere bildet sich dabei unmittelbar nach dem Lösungsmittelkontakt an der Grenzschicht Polymer/Lösungsmittel eine Schicht mit Gelpartikeln aus. Diese wirkt direkt sperrend für das Lösungsmittel und die gesamte Polymerschicht wird an der freien Oberfläche des Lösungsmittels mit diesem an das obere Ende der Kammer transportiert (2). Die obere Schicht der Polymerpartikel liegt weiterhin in trockenem Zustand vor, was rein qualitativ an der weißen, opaquen Farbe zu erkennen ist. Ausgehend von der Grenzfläche zwischen Polymer/Lösungsmittel beginnen nun die an dieser Stelle vorliegenden Polymere weiter aufzuquellen und das Lösungsmittel vollständig zu durchdringen (3). Ist sämtliches Lösungsmittel unter Gelbildung in den Polymerkörnern eingebettet, beginnt ein diffusionskontrollierter Stofftransport von den hoch aufgequollenen Polymerpartikeln im unteren Bereich der Kammer hin zu den noch nicht aufgequollenen Polymerpartikeln im oberen Bereich der Kammer. Aufgrund des bereits entstehenden Quellungsdrucks werden die Polymerpartikel im oberen Bereich zusätzlich komprimiert und die Polymerkettenrelaxation wird, wie in Kapitel 5.4 bereits beschrieben, gehemmt. Diese beiden Stofftransportprozesse finden solange statt, bis alle Polymerpartikel den gleichen Lösungsmittelgehalt aufweisen. Ab diesem Zeitpunkt ist das Quellungsgleichgewicht erreicht (4).

Der in Bild 5.31 in Schritt (2) dargestellte Idealzustand einer homogenen, trockenen Polymerschichtung im oberen Bereich der Kammer, war experimentell nicht zu erreichen. Das in die Kammer einströmende Lösungsmittel verursachte eine gewisse Rückvermischung von Polymer und Lösungsmittel, sodass die in Schritt (2) dargestellte Schichtung weniger definiert vorlag. Diese Effekte ließen sich jedoch nicht weiter quantifizieren.

5.4.5.2 Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Diffusionskoeffizienten

Mit dem in Kapitel 5.4.3 vorgestellten Gelblocking-Modell und auf Basis der Messdaten wurden die Diffusionskoeffizienten entsprechend der in Kapitel 5.4.4 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt. Die so erhaltenen Daten bestätigen die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen qualitativen Ergebnisse. In Bild 5.32 ist die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Partikeldurchmesser für das trockene Polymer unter Variation des Polymervolumenanteils, exemplarisch für das Hydrogel M2,6-V2,4-N75, dargestellt.

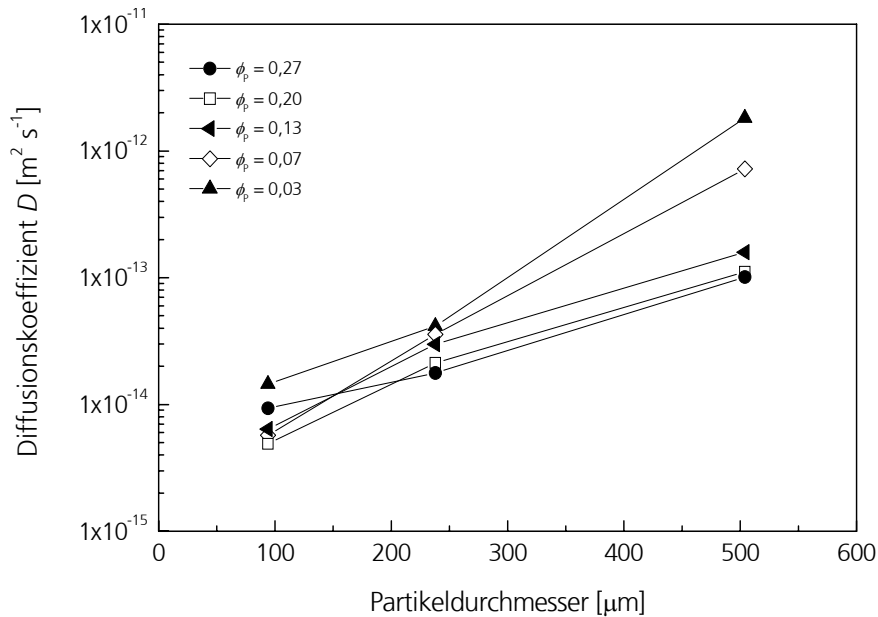


Bild 5.32 Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser des trockenen Polymers unter Variation des Polymervolumenanteils, Hydrogel M2,6-V2,4-N75 (Linien dienen der Orientierung).

Wie bereits qualitativ festgestellt, wird für den kleinsten Partikeldurchmesser, aufgrund des beschriebenen Gelblocking-Mechanismus, der kleinste Diffusionskoeffizient ermittelt. Die Werte liegen dabei in Abhängigkeit vom verwendeten Polymervolumenanteil innerhalb einer Größenordnung um einen Wert von $8,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ verteilt. Die Diffusionskoeffizienten sinken tendenziell von hohem zu niedrigem Polymervolumenanteil von $1,45 \cdot 10^{-14}$ auf $4,88 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ab. Mit steigendem Partikeldurchmesser steigt auch der Diffusionskoeffizient an, wobei die Werte in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil in einem ähnlichen Wertebereich liegen, wie beim kleinsten Partikeldurchmesser. Bei weiter steigendem Partikeldurchmesser steigt auch der Diffusionskoeffizient entsprechend weiter an. Hierbei findet sich, im Vergleich zu kleineren Partikeldurchmessern, in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil eine Aufspreizung der Werte. Die Diffusionskoeffizienten für den größten Partikeldurchmesser liegen insgesamt um mindestens eine Größenordnung höher als für den kleinsten Partikeldurchmesser und liegen, in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil, im Bereich von $1,83 \cdot 10^{-12}$ bis $1,01 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

5.4.6 Einfluss der Syntheseparameter auf den Lösungsmitteltransport

Die Untersuchung der freien Quellung der Polymere (vgl. Kapitel 5.2 und Kapitel 5.3) ergab eine starke Abhängigkeit des ermittelten Gleichgewichtsquellungsgrads und der Stofftransportgrößen von den Syntheseparametern Monomerkonzentration c_{M_1} , Vernetzeranteil κ_V und Neutralisationsgrad κ_N . Zur Analyse der Abhängigkeit des Lösungsmitteltransports von den Syntheseparametern wurden mit der durch die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Vorgehensweise die Diffusionskoeffizienten für die Quellung in den Quellungsdruckexperi-

Ergebnisse und Diskussion

menten ermittelt. In Bild 5.33 bis Bild 5.35 sind nachfolgend die erhaltenen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von den einzelnen Syntheseparametern unter Variation der Partikelgröße und des Polymervolumenanteils, jeweils für das niedrigste und höchste Niveau, aufgetragen.

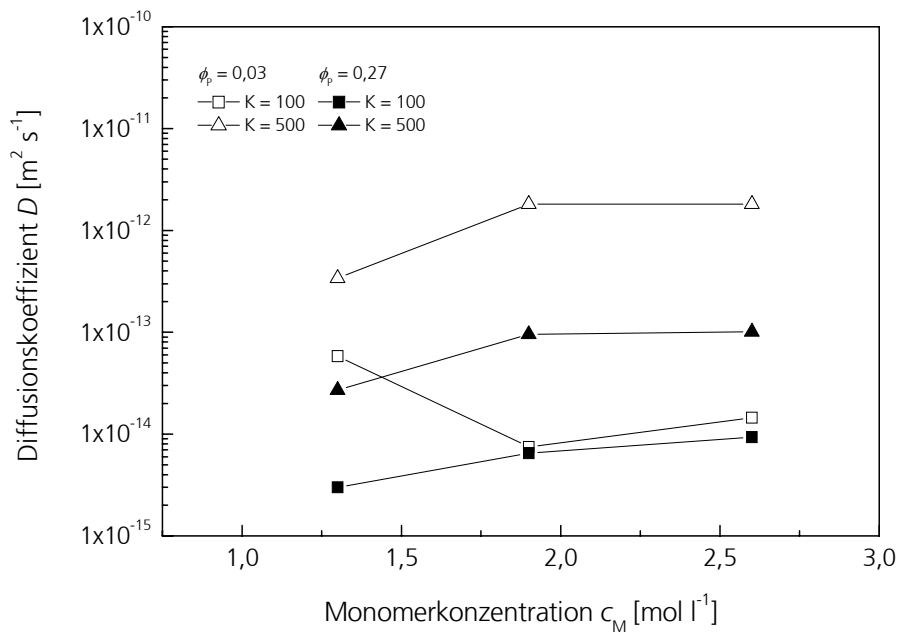


Bild 5.33 Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration unter Variation des Polymervolumenanteils und der Partikelgröße (Linien dienen der Orientierung).

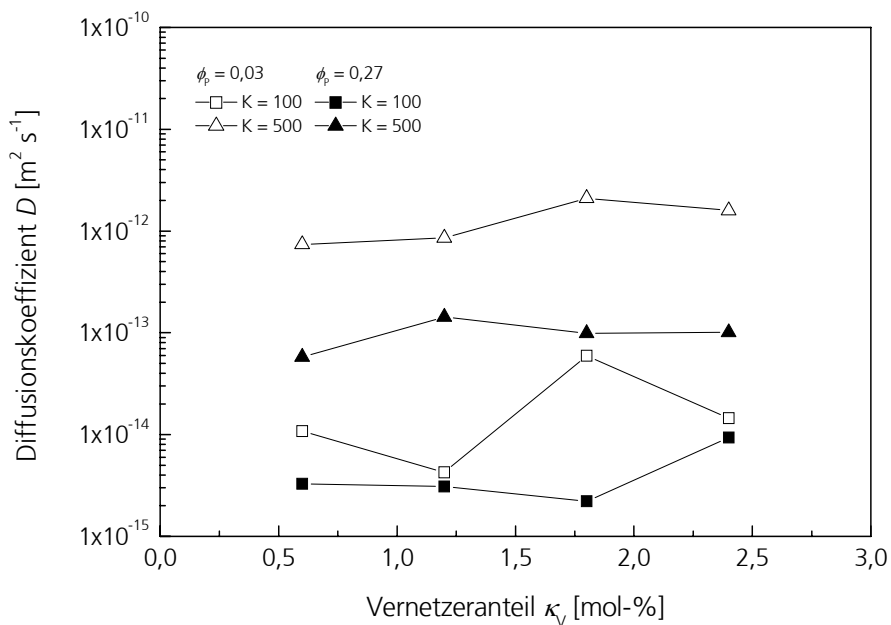


Bild 5.34 Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil unter Variation des Polymervolumenanteils und der Partikelgröße (Linien dienen der Orientierung).

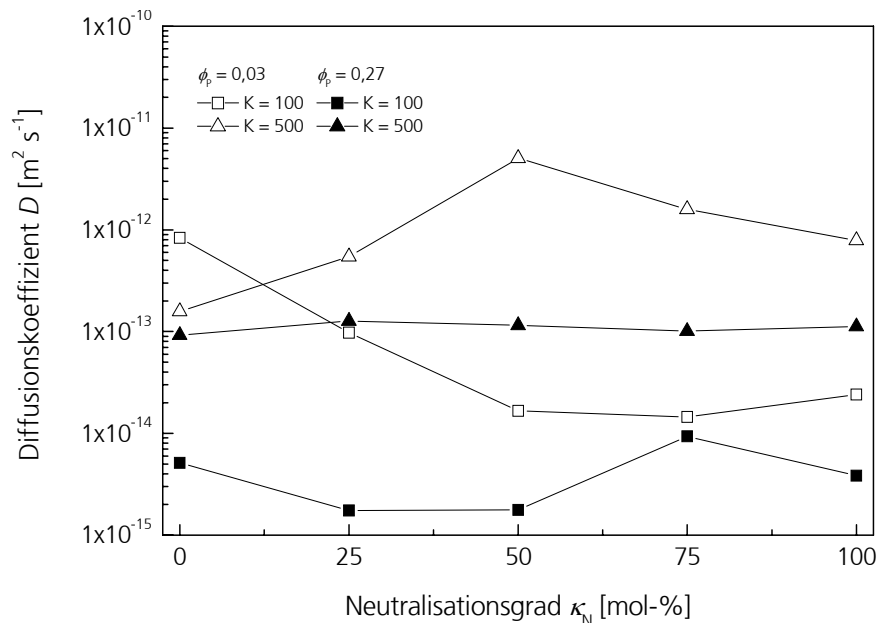


Bild 5.35 Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Variation des Polymervolumenanteils und der Partikelgröße (Linien dienen der Orientierung).

Es zeigen sich im Rahmen der erhaltenen Ergebnisse Tendenzen, die näher interpretiert werden können. Im Rahmen des experimentellen Fehlers sind jedoch keine eindeutig quantifizierbaren Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten von den Syntheseparametern nachzuweisen. Dies ist plausibel, da aufgrund eines Maximalwertes des im Quellungsdruckexperiment vorliegenden Quellungsgrads von $q_m = 18$, der Einfluss der Syntheseparameter nicht so ausgeprägt sein kann, wie bei der freien Quellung, bei der massenbezogene Quellungsgrade bis in den Wertebereich von $q_m = 400$ erzielt werden.

Bei Variation der Monomerkonzentration und des Vernetzungsanteils ist insbesondere bei den hohen Polymervolumenanteilen bei einer Erhöhung der Parameter ein leichter Anstieg des Diffusionskoeffizienten erkennbar, was mit den in Kapitel 5.3.2 vorgestellten Ergebnissen zum Einfluss der Syntheseparameter auf den Diffusionskoeffizienten bei freier Quellung einhergeht. Wie dort diskutiert, sind diese Effekte auf die attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Polymernetzwerk und dem Lösungsmittel zurückzuführen. In Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad sind keine Einflüsse erkennbar. Bei den hohen Polymervolumenanteilen sind die beobachteten Tendenzen nicht abhängig von der Partikelgröße, was bedeutet, dass hier das aufgrund des hohen Polymervolumenanteils entstehende Gelblocking den Stofftransport dominiert und die Partikelgröße lediglich zu einer Verschiebung des Wertenniveaus des Diffusionskoeffizienten führt. Bei den größeren Partikeln ist die Eindringtiefe des Lösungsmittels in die Polymerpartikelschüttung höher. Die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung wird hierdurch entsprechend kürzer.

Bei Betrachtung der Ergebnisse für die niedrigen Polymervolumenanteile zeigen sich, aufgrund der während der Quellungskammerflutung möglichen undefinierten Schichtung der Polymer-

partikel, Schwankungen der Ergebnisse. Allgemein liegen die Werte für den Diffusionskoeffizienten bei niedrigen Polymervolumenanteilen und kleinem Partikeldurchmesser etwas höher als bei hohen Polymervolumenanteilen und kleinem Partikeldurchmesser, jedoch in derselben Größenordnung von $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Eine Ausnahme bilden hier die Diffusionskoeffizienten bei kleinen Neutralisationsgraden. Bei einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 0$ liegen die Werte, auch für kleine Partikeldurchmesser, auf einem deutlich höheren Niveau. Dies kann darin begründet sein, dass die Quellungsgrade der Polymere mit geringem Neutralisationsgrad auf einem niedrigen Niveau liegen. Das Lösungsmittel kann hier, bevor das Gelblocking greift, vergleichsweise weit in die Polymerpartikelschüttung eindringen, wodurch eine schnelle Einstellung des Quellungsgleichgewichts erfolgt. Bei niedrigen Polymervolumenanteilen und großen Partikeldurchmessern zeigen sich für die Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten ähnliche Tendenzen wie für die hohen Polymervolumenanteile und große Partikeldurchmesser. Die Werte für den Diffusionskoeffizienten liegen hierbei aber auf einem um zwei Größenordnungen höheren Niveau.

5.4.7 Bewertung der Ergebnisse

Die dominierenden Einflussgrößen auf die Kinetik des Quellungsdruckaufbaus sind der Partikeldurchmesser und der Polymervolumenanteil, der hierbei auf das für die Quellung zur Verfügung stehende Volumen bezogen ist. Kleine Partikeldurchmesser und hohe Polymervolumenanteile führen für den kombinierten Stofftransport der Lösungsmittelpenetration und der Polymerkettenrelaxation zu kleinen Werten des Diffusionskoeffizienten, im Bereich von $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die erhaltenen Werte sind um zwei bis vier Größenordnungen kleiner als die Werte, die bei freier Quellung der Polymere vorliegen. Es kann bei diesen Werten von einer sicheren Lösungsmittelabspernung ausgegangen werden, wobei hierbei immer die Abspernung von Lösungsmittel in kondensierter Form (im vorliegenden Fall Wasser) betrachtet wird.

Für die Anwendung von Polymergranulaten in der Abdichtungstechnik sollte daher möglichst die Kombination von hohen Polymervolumenanteilen mit kleinen Partikeldurchmessern angestrebt werden.

Auf Basis des entwickelten Modells zur Beschreibung des Gelblockings können, in Abhängigkeit von den Parametern, Auslegungsdaten erhalten werden, mit denen eine sichere Abdichtung von technischen Systemen realisiert werden kann. Hierbei ist jedoch insbesondere die konstruktive Ausgestaltung des abzudichtenden Volumens zu berücksichtigen. Die Geometrie sollte so gewählt werden, dass die Leckageflüssigkeit immer gleichzeitig auf die gesamte Polymerkontaktfläche trifft. Dann kann das Gelblocking seine optimale Wirkung entfalten und es wird so eine bestmögliche Sperrwirkung erzielt.

Hinsichtlich der Gelauswahl ist in Bezug auf das Gelblocking keine eindeutige Aussage möglich. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass für die reine Betrachtung der Sperrwirkung, Hydrogele mit geringer Monomerkonzentration, niedrigem Vernetzungsanteil und hohen Neutralisationsgraden besonders geeignet erscheinen. Allerdings kann die Sperrwirkung nicht losgelöst

vom Quellungsdruck betrachtet werden, der sich im Quellungsgleichgewicht aufbaut. Der maximal einsetzbare Quellungsdruck und somit auch der Polymertyp werden hierbei von den mechanischen Kennwerten des abzudichtenden Systems limitiert. Hierzu werden im folgenden Kapitel nähere Betrachtungen vorgestellt.

5.5 Quellungsdruck im Quellungsgleichgewicht

5.5.1 Theoretische Betrachtung

Aus den in Kapitel 3.2 vorgestellten Modellen zur Beschreibung des Quellungsdrucks p kann der Quellungsdruck unter Kombination des Mischungsbeitrags (Gittermodell), des elastischen Beitrags (Phantom-Modell) und des ionischen Beitrags (Donnan-Potenzial) beschrieben werden:

$$p = p_{\text{Mischung}} + p_{\text{Elastisch}} + p_{\text{Ionen}} \quad (5.31)$$

Durch Einsetzen der in Kapitel 3.2 vorgestellten Terme erhält man in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil des Hydrogels eine Gleichung zur Beschreibung des Quellungsdrucks im Gleichgewicht:

$$p = -\frac{RT}{V_{\text{mL}}} \left(\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi \phi_p^2 \right) - RT \frac{\rho_p}{2M_c} \phi_p^{1/3} \phi_{p0}^{2/3} + RT \frac{\rho_p}{M_{\text{PG}}} \phi_p \quad (5.32)$$

mit:

$$M_{\text{PG}} = \frac{(1 - 0,01\kappa_N)M_{\text{AH}} + 0,01\kappa_N M_{\text{ANa}}}{\kappa_N} \quad (5.33)$$

Mit Gleichung (5.32) und (5.33) ist die Berechnung des sich theoretisch einstellenden Quellungsdrucks in Abhängigkeit von den aufgeführten Parametern möglich. Es sind hierbei: R : allgemeine Gaskonstante, T : Temperatur (hier $T = 296,15$ K), V_{mL} : molares Volumen des Lösungsmittels (hier VE-Wasser, $V_{\text{mL}} = 18$ ml mol⁻¹), ϕ_p : Polymervolumenanteil, χ : Wechselwirkungsparameter, ρ_p : Polymerdichte, M_c : mittleres Netzkettenmolekulargewicht (vgl. Tabelle 5.2), κ_N : Neutralisationsgrad (in mol-%), M_{AH} : Molekulargewicht Acrylsäure, M_{ANa} : Molekulargewicht Natriumacrylat.

Durch eine Parameteranpassung von Gleichung (5.32) an die gemessenen Quellungsdrücke, können Aussagen zur Hydrogelstruktur und zu den im Hydrogel vorhandenen Nichtidealitäten erhalten werden. Hierzu muss vorab die Bestimmung des Wechselwirkungsparameters erfolgen, der durch eine Parameteranpassung von Gleichung (5.32), ohne den ionischen Anteil, an die gemessenen Quellungsdrücke des nicht teilneutralisierten Polymers M2,6-V2,4-N0 erhalten werden kann. Eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (vgl. Kapitel 5.3.1) ergab einen Wert für den Wechselwirkungsparameter von $\chi = 0,58$. Dies ist in guter Übereinstimmung zu Daten von Yin [Yin93], der für Modellrechnungen an Polyacrylatgelen

einen Wert von $\chi = 0,56$ beschrieb. Sohn [Sohn03] ermittelte für SAP auf Basis von Natriumpolyacrylat Werte für den Wechselwirkungsparameter von $\chi = 0,59$ bis $0,62$. Diese Daten stimmen ebenfalls gut mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert überein.

5.5.2 Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Quellungsdruck

Analog der in Kapitel 5.2.1 dargestellten Ergebnisse hat der Partikeldurchmesser der Polymere auch auf den Quellungsdruck im Gleichgewicht keinen signifikanten Einfluss. Aufgrund des Gelblockings beeinflusst der Partikeldurchmesser lediglich die Zeit bis zur Einstellung des Quellungsgleichgewichts. Im Gegensatz zur Quellungsgradbestimmung bei der freien Quellung liegt bei den Quellungsdruckexperimenten kein interpartikuläres Lösungsmittel mehr vor, da sich die Polymerpartikel aufgrund des Quellungsdrucks gegenseitig aneinander pressen und so das nach Flutung der Quellungskammer noch existente interpartikuläre Lösungsmittel in die Gelpartikel eingelagert wird.

Die Hydrogele mit hohen Polymervolumenanteilen (ab Werten von ca. $\phi = 0,20$, entspricht massenbezogenen Quellungsgraden von kleiner ca. $q_m = 3$) zeigen nicht mehr die bekannte, hydrogeltypische Konsistenz. Lösen sich bei niedrigen Polymervolumenanteilen die einzelnen Hydrogelpartikel nach Entnahme aus der Quellungskammer noch leicht voneinander, sind diese bei hohen Polymervolumenanteilen, unabhängig vom Partikeldurchmesser, fest miteinander verbunden und der so aus der Quellungskammer entnommene Hydrogelzylinder zeigt ein klebriges, zähelastisches Verhalten. Selbst der geringe vorhandene Wasseranteil führt hier bereits zu einer ausreichenden Mobilisierung der Polymerketten. Gleichzeitig können die Polymerketten aufgrund des geringen Wasseranteils stark miteinander wechselwirken und das geschilderte Agglomerat bilden. Zusätzlich wird diese Agglomeration durch die bei hohen Polymervolumenanteilen vorliegenden hohen Quellungsdrücke unterstützt. Diese Bindungen sind rein physikalischer Art. Nach Einlegen des Hydrogelzylinders in VE-Wasser beginnen die einzelnen Polymerpartikel augenblicklich damit, sich voneinander zu separieren. Der nach Einlegen in das VE-Wasser beginnende Quellungsprozess führt zu einer Verringerung der Polymerkettenkonzentration an der Grenzfläche der Partikel und so letztlich zum Aufbruch der physikalischen Bindung.

5.5.3 Einfluss der Syntheseparameter auf den Quellungsdruck

In Bild 5.36 und Bild 5.37 sind die Quellungsdrücke im Gleichgewicht in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil unter Variation der Monomerkonzentration und des Vernetzeranteils mit den zugehörigen Modellrechnungen dargestellt. In Abhängigkeit von den Parametern zeigen sich keine signifikanten Einflüsse auf den Quellungsdruck. Dies kann durch den geringen Quellungsgrad, der maximal Werte bis 18 erreicht (vgl. Anhang E), begründet werden. Aufgrund dieser geringen Quellungsgrade tragen die Mischungsentropischen und elastischen Anteile im Vergleich zu den ionischen Anteilen nur wenig zum Quellungsdruck bei.

Im Rahmen der Parameteranpassung erfolgte die Berechnung der Quellungsdrücke durch eine Anpassung von Gleichung (5.32) an die Messdaten. Dazu wurde der Wechselwirkungsparameter für den Mischungsentropischen Anteil des Quellungsdrucks, wie in Kapitel 5.5.1 beschrieben, verwendet. Für den elastischen Anteil wurden die Messwerte der Polymerdichten eingesetzt (vgl. Kapitel 5.1.6) und für die mittleren Netzkettengewichte wurden die aus den effektiven Vernetzungsdichten ermittelten Werte (vgl. Kapitel 5.1.4) verwendet. Die Modellanpassung erfolgte für die einzelnen Messwerte nur nach dem ionischen Anteil des Quellungsdrucks. Dazu wurden zur Parameteranpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (vgl. Kapitel 5.3.1), unter Verwendung der gemessenen Quellungsdrücke, die vorliegenden Ionenkonzentrationen in den Hydrogelen ermittelt. Diese Ionenkonzentrationen entsprechen dann den wirksamen Ionenkonzentrationen, die zur Erzeugung der Quellungsdrücke beitragen.

Wie in Bild 5.36 und Bild 5.37 dargestellt, ist durch die so durchgeführte Parameteranpassung eine gute Abbildung der Messdaten möglich.

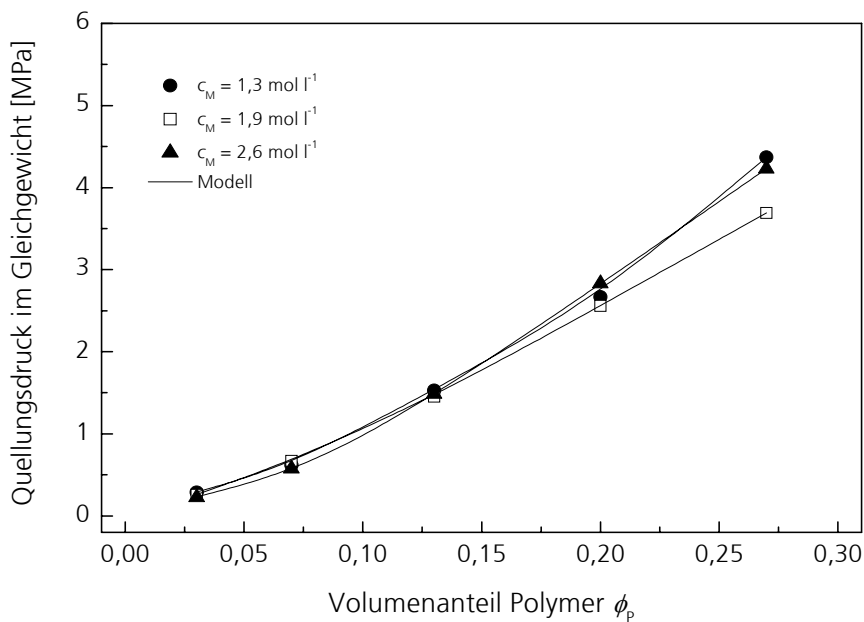


Bild 5.36 Quellungsdruck im Gleichgewicht in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil unter Variation der Monomerkonzentration.

Ergebnisse und Diskussion

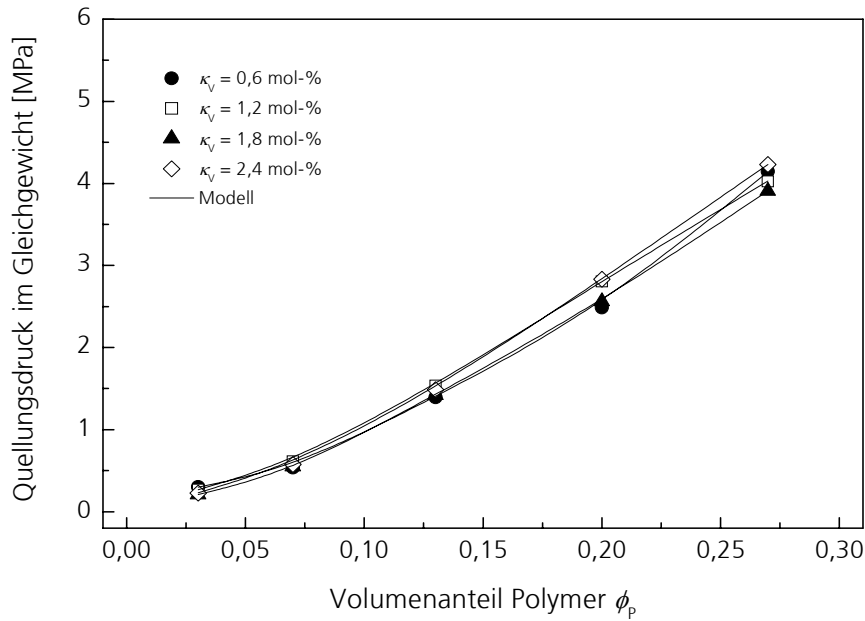


Bild 5.37 Quellungsdruk im Gleichgewicht in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil unter Variation des Vernetzeranteils.

In Bild 5.38 ist der Quellungsdruk im Gleichgewicht in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil unter Variation des Neutralisationsgrads dargestellt. Die Modellrechnungen wurden wie oben beschrieben durchgeführt.

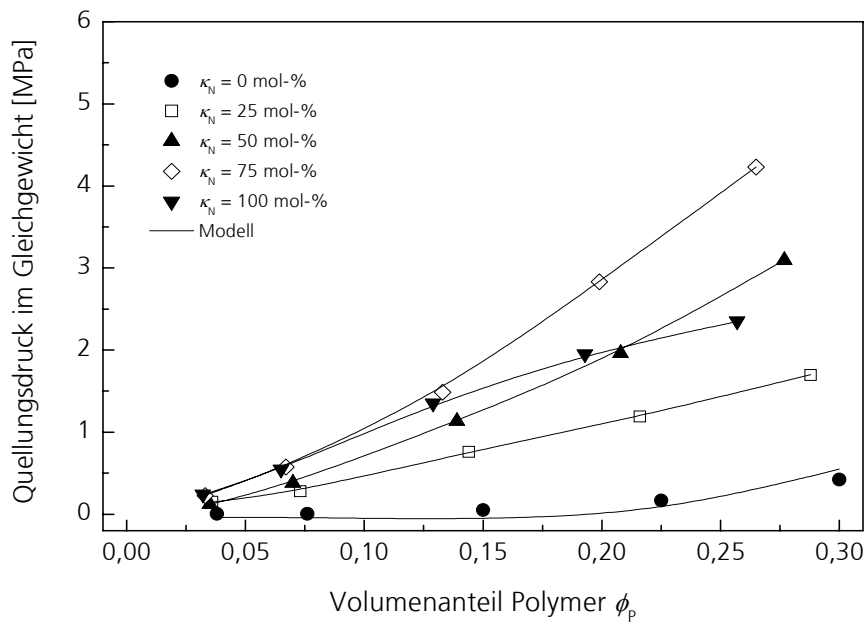


Bild 5.38 Quellungsdruk im Gleichgewicht in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil unter Variation des Neutralisationsgrads.

Es zeigt sich ein signifikanter Einfluss des Neutralisationsgrads auf den Quellungsdruck. Die maximalen Drücke werden für den Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 75$ mol-% erzielt. Für den Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 100$ mol-% zeigt sich keine weitere Erhöhung des Quellungsdrucks mehr. Der Quellungsdruck verläuft hier bis zu Polymervolumenanteilen von ca. $\phi_p = 0,12$ auf dem Niveau der Werte für den Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 75$ mol-%. Anschließend ist nur noch ein geringer Anstieg bis auf einen Druck von 2 MPa zu beobachten. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass ca. 30 % der eingesetzten Monomere bei dem Hydrogel mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 100$ mol-% nicht in das Netzwerk umgesetzt und aus dem Hydrogel extrahiert wurden (vgl. Kapitel 5.1.3), ist der zum Hydrogel mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 75$ mol-% bis zu einem Volumenanteil von ca. $\phi_p = 0,13$ identische Verlauf erklärbar. Das Abflachen der Kurve ist wahrscheinlich auf ein Herauspressen der Hydrogele aus der Kammer zurückzuführen. Die entsprechend herausgepresste Hydrogelmenge konnte im Zuführungsschlauch zur Quellungskammer allerdings nicht detektiert werden. Da das Hydrogel in der Quellungskammer als inkompressibles Medium betrachtet werden kann, reichen schon geringe, aus der Quellungskammer herausgepresste Hydrogelanteile aus, um einen signifikanten Abfall des Quellungsdrucks zu initiieren. Über Gleichung (4.8) abgeschätzt, ist für einen Druckabfall von einem MPa lediglich eine ausgepresste Menge an Hydrogel von ca. $4 \cdot 10^{-4}$ g notwendig. Diese geringe Menge konnte im Zuführungsschlauch nicht detektiert werden.

Unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Ionenkonzentrationen im Synthesezustand, die sich aus den Edukteinwaagen berechnen lassen, kann mit dem in Gleichung (5.32) vorgestellten Ansatz der sich theoretisch einstellende Quellungsdruck im Gleichgewicht berechnet werden. Hierbei wird dann davon ausgegangen, dass alle Ionen im Hydrogel wirksam sind, d. h. es tritt keine Gegenionen Kondensation auf (vgl. Kapitel 3.2.3.2) und alle Ionen sind vollständig dissoziiert. In Bild 5.39 sind die so erhaltenen Werte im Vergleich zu den über die Messung erhaltenen Werten, unter Variation des Neutralisationsgrads, dargestellt. Es werden hierzu die Hydrogele mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 25$ bis 75 mol-% betrachtet. Auf die Darstellung des Hydrogels mit dem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 0$ mol-% wurde verzichtet. Dessen Quellungsdruckdaten wurden zur Ermittlung des Wechselwirkungsparameters verwendet und die Kurven wären daher deckungsgleich. Das Hydrogel mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 75$ mol-% repräsentiert nach den in Bild 5.36 und Bild 5.37 dargestellten Ergebnissen in guter Näherung jene Hydrogele, die unter Variation der Monomerkonzentration und des Vernetzeranteils hergestellt wurden.

Ergebnisse und Diskussion

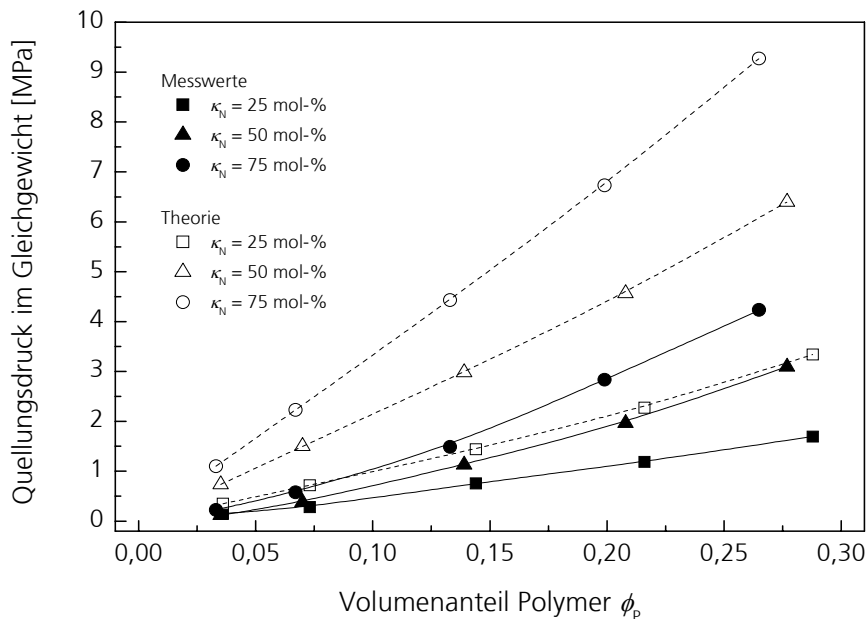


Bild 5.39 Quellungsdruk im Gleichgewicht in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil unter Variation des Neutralisationsgrads im Vergleich zum sich theoretisch einstellenden Quellungsdruk.

Die sich theoretisch einstellenden Drücke sind durchweg höher als die gemessenen Drücke. Über die Auswertung der durch die Parameteranpassung ermittelten Ionenkonzentrationen ist eine Abschätzung der in den Hydrogelen vorhandenen, nicht wirksamen Ionen möglich. In Bild 5.40 ist dazu das wirksame Ionenverhältnis dargestellt, das den Quotienten aus der über die Parameteranpassung der Messwerte erhaltenen Konzentration an wirksamen Ionen und der theoretisch wirksamen Ionenkonzentration (stöchiometrischer Anteil, vollständig dissoziiert) darstellt.

Für einen Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 25$ mol-% hat das wirksame Ionenverhältnis über dem gesamten Bereich des Polymervolumenanteils einen etwa konstanten Wert von 0,50. Dies bedeutet, dass ca. 50 % der im Hydrogel vorliegenden Ionen nicht wirksam sind. Für die Neutralisationsgrade von $\kappa_N = 50$ und 75 mol-% haben die wirksamen Ionenanteile etwa die gleichen Werte und verlaufen von kleinen hin zu hohen Polymervolumenanteilen leicht steigend. Die Werte liegen im Bereich von 0,20 bis 0,41.

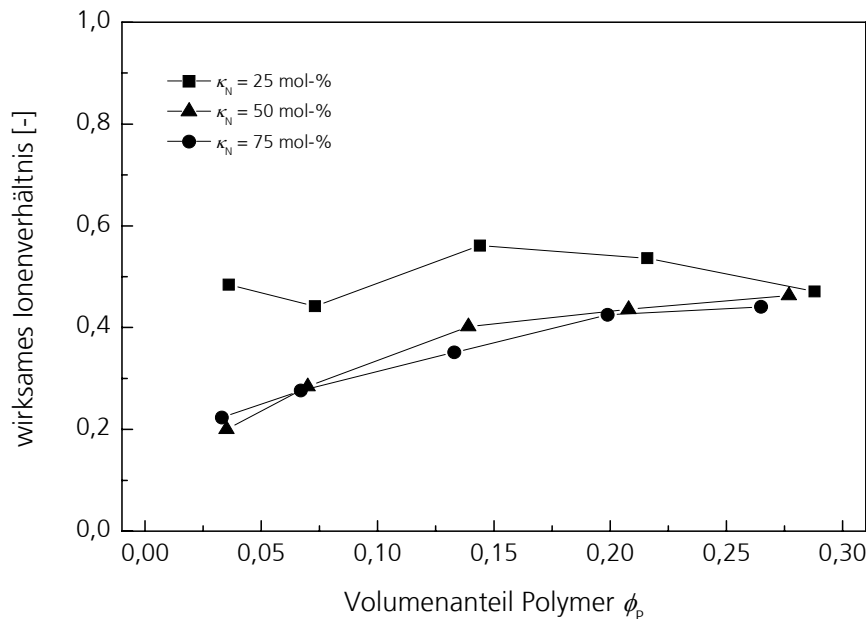


Bild 5.40 Wirksames Ionenverhältnis in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil unter Variation des Neutralisationsgrads (Linien dienen der Orientierung).

Der sich zwischen dem Hydrogel mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 25$ mol-% und den Hydrogelen mit Neutralisationsgraden von $\kappa_N = 50$ und 75 mol-% ergebende Unterschied des wirksamen Ionenanteils kann auf die geringere Neigung zur Gegenionenkondensation zurückgeführt werden. Dies kann durch den Ladungsparameter quantifiziert werden. Das Hydrogel mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 25$ mol-% weist von den drei betrachteten Hydrogelen den geringsten Ladungsparameter auf. Aus Gleichung (3.47) kann dieser berechnet werden. Für das Hydrogel mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 25$ mol-% ergibt sich mit einer Bjerrumlänge l_B von $7,15 \text{ \AA}$ [Witt04] und einem axialen Abstand b_p der Ladungen auf der Polymerkette von $16,8 \text{ \AA}$ (berechnet unter Annahme einer statistischen Monomerverteilung und einem C-C-Abstand von $1,4 \text{ \AA}$) ein Ladungsparameter von $\xi = 0,43$. Für das Hydrogel mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 50$ mol-% ergibt sich entsprechend ein Wert von $\xi = 0,85$, für das Hydrogel mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 75$ mol-% ein Wert von $\xi = 1,13$.

Nach der Manning-Theorie sollte für einen Ladungsparameter von $\xi \leq 1$ keine Gegenionen-kondensation auftreten. Die experimentellen Ergebnisse für das wirksame Ionenverhältnis weisen jedoch auch bei den Hydrogelen mit Ladungsparametern von $\xi \leq 1$ eine Gegenionen-kondensation nach. Der Grund für diese Abweichung von der Theorie ist die Flexibilität der Polyacrylatketten, die zu einem deutlich kleineren Abstand der Ladungen führt [Witt04]. Zudem ist die Manning-Theorie gültig für verdünnte Lösungen, die hier nicht vorliegen.

Trotz dieser Einschränkungen kann das abweichende Verhalten des Hydrogels mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 25$ mol-%, im Vergleich zu den Hydrogelen mit Neutralisationsgraden von $\kappa_N = 50$ und 75 mol-%, durch die Ladungsparameter interpretiert werden. Bei den Hydrogelen mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 50$ und 75 mol-% liegen die Ladungsparameter

ξ in der Nähe bzw. über einem Wert von 1, womit eine Gegenionen Kondensation rein theoretisch wahrscheinlicher ist, als beim Hydrogel mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 25$ mol-% ($\xi = 0,43$). Aufgrund der tatsächlich vorliegenden Ladungsabstände, bedingt durch die flexible Polymerkette, findet diese bei den Hydrogelen mit einem Neutralisationsgrad von $\kappa_N = 50$ und 75 mol-% auch statt, was durch die Daten bestätigt wird. Die in den Hydrogelen vorhandenen Ionen kondensieren bis zu einem Ladungsparameter von $\xi_{\text{eff}} = 1$ (vgl. Kapitel 3.2.3.2) und führen so für die beiden Hydrogele mit Neutralisationsgraden von $\kappa_N = 50$ und 75 mol-% zu einem gleichen Verlauf für das wirksame Ionenverhältnis.

Für hohe Polymervolumenanteile wird für alle drei Hydrogele ein etwa gleiches wirksames Ionenverhältnis ermittelt. Die Polymerketten liegen bei diesen Polymeranteilen eng aneinander, wobei die Ionenbeweglichkeit durch den geringen Lösungsmittelanteil (der massenbezogene Quellungsgrad liegt bei ca. $q_m = 2,5$) eingeschränkt ist. Theoretische Studien haben gezeigt, dass Kettenendeffekte bei Polyelektrolyten einen Einfluss auf die Ladungsverteilung der Gegenionen besitzen. An den Kettenenden herrscht ein geringeres elektrostatisches Potenzial als in der Mitte der Polyelektrolytketten. Dies führt zu einer Akkumulation der Gegenionen in der Mitte der Ketten. Im Extremfall sehr kurzer Oligomere führt dies zu einer Reduktion der Gegenionen Kondensation [Limb01]. Übertragen auf den hier vorliegenden Fall wären die Vernetzungsstellen als jeweilige Kettenende interpretierbar. Aufgrund der räumlichen Nähe (entspricht kurzen Oligomeren) wäre bei hohen Polymeranteilen die beschriebene Akkumulation der Gegenionen denkbar und würde zum beobachteten Verhalten führen. Hin zu niedrigen Polymervolumenanteilen sinkt das wirksame Ionenverhältnis dann aufgrund der oben beschriebenen Effekte (Einfluss des Ladungsparameters) bei den mit $\kappa_N = 50$ und 75 mol-% neutralisierten Hydrogelen ab bzw. bleibt konstant ($\kappa_N = 25$ mol-%).

5.5.4 Eigenschaften der Hydrogele bei hohen Polymervolumenanteilen

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die Ergebnisse an Hydrogelen mit Polymervolumenanteilen im Quellungskammervolumen von $\phi_p = 0,03$ bis 0,30 vorgestellt. Im Rahmen der Arbeiten wurden jedoch auch Hydrogele mit noch höheren Polymervolumenanteilen untersucht. Diese lagen im Bereich von $\phi_p = 0,32$ bis 0,38 (vgl. Anhang E). Die Quellungskammer war bei diesen Polymervolumenanteilen nahezu komplett mit dem Polymergranulat gefüllt. Als Freiraum war nur noch das Lückenvolumen der Schüttung vorhanden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind, wie schon in Kapitel 5.4.1 beschrieben, nicht mit in die vorhergehenden Betrachtungen eingeflossen, weil sich nach Abschluss der Quellungsdruckmessungen bei einer Vielzahl dieser Proben im Schlauch der Lösungsmittelzuführung Hydrogel befand. Teilweise waren mehrere Zentimeter des Schlauchs, ausgehend von der Bodenplatte der Quellungskammer, mit Hydrogel gefüllt. Lichtmikroskopische Analysen der Membran zeigten keine sichtbaren Schäden in Form von Aufweitungen oder Rissen. Somit ist anzunehmen, dass sich die Hydrogelpartikel aufgrund des hohen in der Quellungskammer vorherrschenden Drucks im Verlauf der Messung aus der Kammer herausgedrückt haben. Bei einigen Messungen geschah dies abrupt, was an einem plötzlichen Abfall des Quellungsdrucks

zu erkennen war. In anderen Fällen geschah dies ohne merkliche Änderungen des Quellungsdruckverlaufs. Lediglich der Endwert des Quellungsdrucks lag in diesen Fällen, im Vergleich zu dem erwarteten Niveau, auf einem deutlich niedrigeren Niveau.

Die Neigung zum Auspressen aus der Quellungskammer wurde insbesondere bei den Hydrogelen mit geringer effektiver Vernetzungsdichte beobachtet. Die Hydrogele mit der geringsten Monomerkonzentration, dem niedrigsten Vernetzeranteil und dem höchsten Neutralisationsgrad zeigten hier ein ausgeprägtes Verhalten. Die Partikelgröße des Hydrogels schien für den Durchtritt durch das Mikrosieb nicht ausschlaggebend gewesen zu sein. Sowohl Hydrogele der Kornklasse K100 als auch K500 pressten sich durch das Mikrosieb, was in der hohen Scherempfindlichkeit der Hydrogele begründet sein kann.

Das geschilderte Hydrogelverhalten kann zur Entwicklung von neuen, selbstverpressenden Abdichtungsmaterialien genutzt werden. In Bild 5.41 ist die Anwendungsmöglichkeit eines solchen Materials skizziert. Der dargestellte Anwendungsfall ist in der Praxis häufig anzutreffen. Überall dort, wo die sogenannte »Horizontalsperre« in Wänden (speziell Mauerwerk) fehlt oder defekt ist, wird Wasser durch die im Mauerwerk vorhandenen Kapillaren und Risse aus dem Erdreich in das Mauerwerk transportiert. Dies erzeugt Schäden in Form von feuchten Wänden (Schimmelbildung) oder abplatzendem Putz.

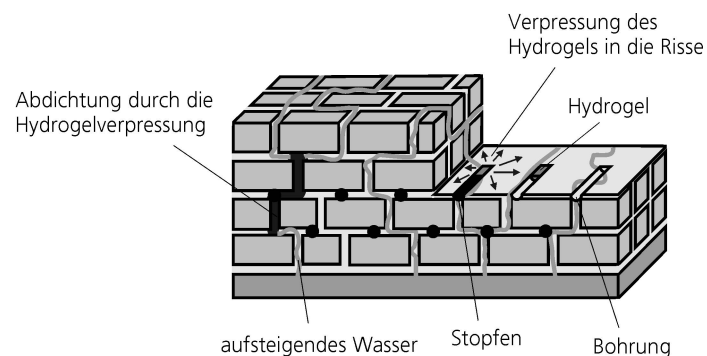


Bild 5.41 Anwendungsmöglichkeit von Hydrogelen bei der Abdichtung von Rissen in einem Mauerwerk.

Gängige Verfahren zur Abdichtung des Mauerwerks bestehen darin, Bohrungen in die Wand einzubringen und das Mauerwerk mit hydrophoben Substanzen (z. B. Paraffinen) zu tränken oder mittels Druck Reaktionsharze in das Mauerwerk zu pressen. Durch die so erzielte Hydrophobierung bzw. Rissabdichtung wird der Wassertransport in das Mauerwerk unterbunden.

Unter Berücksichtigung des oben beschriebenen Hydrogelverhaltens ist es denkbar, durch Einsatz von Hydrogelen selbstverpressende Abdichtungsmaterialien zu entwickeln. Im Hinblick auf die oben genannte Anwendung wird im einfachsten Fall trockenes Polymergranulat in die in das Mauerwerk eingebrachte Bohrung gefüllt und mit einem Stopfen verschlossen (s. Bild 5.41). Gelangt Wasser zum Polymer, startet der Quellungsprozess, worauf das entstehende

Hydrogel beginnt, sich durch den Quellungsdruck in Richtung des eindringenden Wassers zu pressen. Durch die Verblockung des Risses bewirkt es eine Abdichtung. Diese Methode wäre im Vergleich zur Hydrophobierung weniger arbeitsintensiv und im Vergleich zur Verpressung mit deutlich geringerem apparativen Aufwand verbunden (keine Kompressoren o. ä.).

Mit dem in Kapitel 2.2.2.3 vorgestellten Dichtschlauch wurde hier bereits ein erstes Produkt entwickelt, bei dem die oben beschriebenen Mechanismen ausgenutzt werden, um eigensichere Abdichtungen zu realisieren. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse ermöglichen die zielgerichtete Weiterentwicklung dieser Abdichtungslösungen.

5.5.5 Bewertung der Ergebnisse

Der dominierende Syntheseparameter für den sich im Gleichgewicht einstellenden Quellungsdruck ist der Neutralisationsgrad des Hydrogels. Ein signifikanter Einfluss der Parameter Monomerkonzentration und Vernetzeranteil wurde nicht gefunden. Ein Grund hierfür kann der geringe massenbezogene Quellungsgrad (maximaler $q_m = 18$) in der Quellungskammer sein. Die Mischungsentropischen Effekte sind für die untersuchten Hydrogele somit in etwa gleich und die elastischen Effekte haben aufgrund der geringen Polymernetzwerkstreckung einen untergeordneten Einfluss. Die gemessenen Quellungsdrücke liegen, in Abhängigkeit von der Hydrogelzusammensetzung und des Polymervolumenanteils, im Bereich von $7,0 \cdot 10^{-4}$ bis 4,2 MPa. Das verwendete Modell aus einer Kombination aus Gittermodell (Flory-Huggins) für den Mischungsentropischen Anteil, einem Phantom-Modell für den elastischen Anteil und dem Donnan-Potenzial für den ionischen Anteil ist geeignet, die gemessenen Daten abzubilden. Über eine Parameteranpassung wurde der in den Hydrogelen wirksame Anteil an Gegenionen ermittelt. Es zeigte sich, dass ein Anteil von ca. 50 bis 80 % der im Hydrogel insgesamt enthaltenen Gegenionen nicht wirksam und aufgrund von Gegenionen Kondensation an die Polymerketten gebunden ist.

Für die Anwendung von Polyacrylaten zur Abdichtung von technischen Systemen ist vor dem Hintergrund der ermittelten Drücke insbesondere die konstruktive Ausgestaltung des abzudichtenden Systems zu berücksichtigen. Die gemessenen Quellungsdrücke sind hoch und können, bei falscher Abstimmung zwischen abzudichtendem System und Polymergranulat sowie verwendetem Polymervolumenanteil, zu Schädigungen des abzudichtenden Systems führen. Unter Auswahl geeigneter Polymerrezepturen, insbesondere des Ionen enthaltenen Comonomers und des im abzudichtenden Volumen eingesetzten Polymervolumenanteils, ist auf Basis der in dieser Arbeit ermittelten Daten eine sichere Auslegung der Abdichtungsaufgabe möglich.

Bei hohen Polymervolumenanteilen wurde ein Durchtritt der Hydrogele durch das Mikrosieb der Quellungskammer beobachtet. Dieses Phänomen der »Selbstverpressung« kann genutzt werden, um neue Abdichtungslösungen zu entwickeln. Die »Selbstverpressung« wurde insbesondere bei Hydrogelen mit niedrigen effektiven Vernetzungsdichten beobachtet. Aufgrund des hier vorliegenden hohen mittleren Netzkettenmolekulargewichts sind diese Hydrogele empfindlich gegen Scherung, wodurch sich die erhaltenen Ergebnisse begründen lassen.

5.6 Hydrogeltrocknung

5.6.1 Phänomenologische Betrachtung der Hydrogeltrocknung

Das in Kapitel 4.4 und ab Kapitel 5.4 beschriebene Quellungsdruckexperiment liefert nach Abschluss der Messung ein definiert mit reinem Lösungsmittel beladenes Hydrogel und eröffnet so die Möglichkeit, Hydrogele – insbesondere bei niedrigen Quellungsgraden – hinsichtlich des Trocknungsverhaltens zu untersuchen.

Bei freier Quellung war dies in reinem Lösungsmittel (VE-Wasser) bisher nicht realisierbar, da das Polymer hier zwangsläufig bis ins Quellungsgleichgewicht aufquillt. Bei Kenntnis der Kinetik der Quellung wäre es zwar denkbar, die Hydrogele nach definierten Zeiten der Lösung zu entziehen und so eine definierte Beladung sicherzustellen, praktisch ist dies jedoch aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Lösungsmittelaufnahme kaum möglich. Zudem erschwert auch das auftretende Gelblocking eine homogene Lösungsmittelverteilung im Gel (vgl. Kapitel 5.3).

Eine definierte Beladung des Hydrogels gelingt lediglich, wenn dem Lösungsmittel Salze zugemischt werden. Bei Variation der Salzkonzentration und des Salztyps kann der Quellungsgrad vom Maximalwert (in vollentsalztem Wasser) bis hin zu Werten von 3 eingestellt werden [Sohn03, Euro05]. Nachteilig ist hierbei jedoch, dass das Lösungsmittel nicht mehr in Reinform vorliegt.

Die nach Abschluss der Quellungsdruckexperimente erhaltenen Hydrogelproben wurden zur Ermittlung des Trocknungsverhaltens in einer simultanen Thermischen Analyse untersucht (vgl. Kapitel 4.5). Die verwendete Messmethodik zur Hydrogeltrocknung liefert gleichzeitig ein Gewichtssignal (TG) und ein kalorisches Signal (DSC).

In Bild 5.42 ist das Ergebnis der Messung für das TG-Signal exemplarisch für eine Hydrogelprobe (M2,6-V2,4-N75-K300, $\phi_p = 0,03$) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Das TG-Signal entspricht der Probenmasse bei der aktuell vorliegenden Zeit bzw. Temperatur, bezogen auf die Probenmasse zum Zeitpunkt des Starts der Messung.

Bei der Probentrocknung wurde eine Aufheizrate von 5 °C min^{-1} verwendet, was bei der durchgeführten Aufheizung von 20 auf 180 °C einer Versuchsdauer von 32 Minuten entspricht. Innerhalb dieses Zeitrahmens konnten alle Hydrogelproben quantitativ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

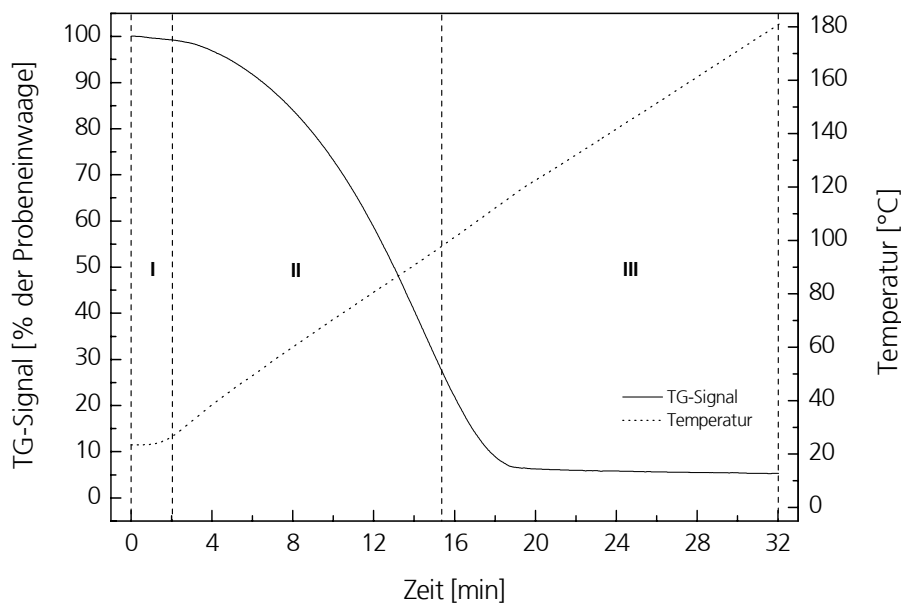


Bild 5.42 TG-Signal bei der Probentrocknung in Abhängigkeit von der Zeit, Hydrogel M2,6-V2,4-N75-K300, $\phi_p = 0,03$.

Der Verlauf des TG-Signals und somit entsprechend des Probengewichts ist durch drei Bereiche gekennzeichnet. Im ersten Bereich (I) erfolgt zunächst die Einregelung des Ofens auf die Soll-Aufheizrate. Die Messungen wurden, um die Wasserverdunstung direkt nach Einbringung der Probe in das TG/DSC-System zu detektieren, unmittelbar nach Verschluss des Messsystems gestartet. Hierdurch wurde in der Anfangsphase der Messung zwar eine noch nicht konstante Heizrate in Kauf genommen, aber alle kalorischen und gravimetrischen Daten konnten direkt erfasst werden. Aufgrund der immer gleichen Einschwingcharakteristik der Heizrate wurden die Messungen weitgehend unter gleichen Bedingungen durchgeführt und waren quantitativ auswertbar. Bereits während des Einregelns der Heizrate beginnt die Verdampfung des Wassers aus der Probe und eine leichte Gewichtsabnahme ist erkennbar. Das Wasser verdampft von der Probenoberfläche aus und muss aus dem Polymerinneren nachgeführt werden. In diesem zweiten Bereich der Trocknung (II) hängt die Trocknungsgeschwindigkeit vornehmlich davon ab, wie schnell die Flüssigkeit aus dem Probeninneren nach außen transportiert werden kann. Schreitet die Trocknung weiter voran, wird der dritte Bereich (III) erreicht, in dem die Trocknung stark diffusionskontrolliert ist. Der äußere Probenbereich ist hier mittlerweile nahezu trocken und stellt den nach außen diffundierenden Wassermolekülen einen zusätzlichen Transportwiderstand entgegen. Die Trocknung verlangsamt sich in diesem Bereich, bis die Probe schließlich vollständig getrocknet vorliegt und keine Gewichtsänderung mehr detektierbar ist.

Im Vergleich zur Trocknungscharakteristik von freiem VE-Wasser sollte sich bei den Hydrogelproben eine veränderte Charakteristik zeigen. Dies wird durch die Messungen bestätigt. In Bild 5.43 ist exemplarisch das TG-Signal für das Hydrogel M2,6-V2,4-N75-K300, für die beiden Polymervolumenanteile von $\phi_p = 0,03$ und $\phi_p = 0,27$, im Vergleich zum TG-Signal von VE-Wasser dargestellt.

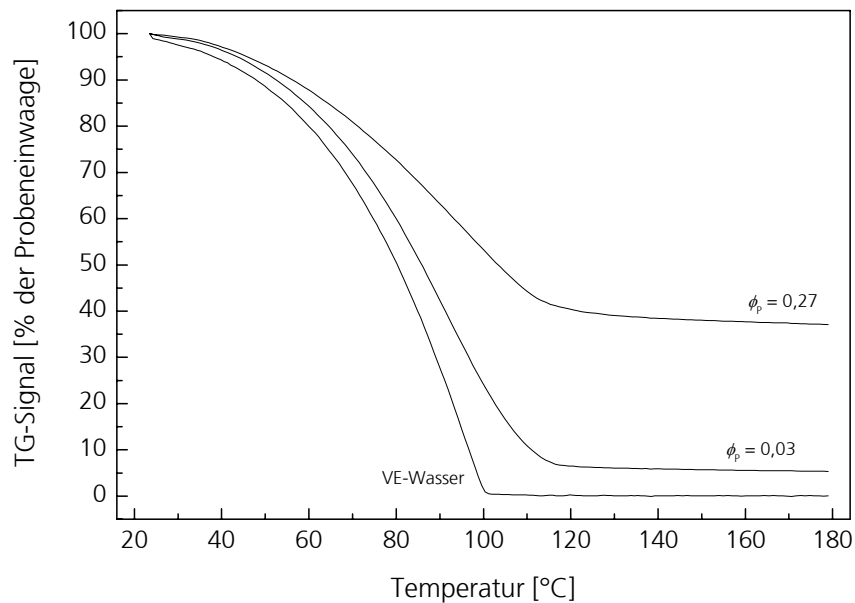


Bild 5.43 TG-Signal des Hydrogels M2,6-V2,4-N75-K300 ($\phi_p = 0,03$ und $\phi_p = 0,27$) und von VE-Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur während der Probentrocknung.

Wie zu erwarten, ist beim VE-Wasser die Probenerwärmung und Verdampfung ab einer Temperatur von 100 °C abgeschlossen und das TG-Signal verläuft ab hier konstant. Die Hydrogele zeigen ein im Vergleich dazu signifikant unterschiedliches Verhalten. Beim Hydrogel mit einem Polymervolumenanteil von $\phi_p = 0,03$ zeigt sich im Gegensatz zum freien Wasser der Trocknungsbereich (III). Das TG-Signal verläuft insgesamt flacher und die vollständige Probentrocknung wird hin zu höheren Temperaturen verschoben. Eine Massenkonstanz (d. h. ab hier liegt das trockene Polymer vor) ist ab ca. 125 °C erreicht. Bei einem Polymervolumenanteil von $\phi_p = 0,27$ verstärkt sich dieser Effekt noch, die Massenkonstanz wird erst ab ca. 140 °C erreicht.

Betrachtet man die in Bild 5.44 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellten kalorischen Daten (DSC-Signal) der Proben, werden insbesondere die Effekte der verzögerten Probentrocknung deutlich.

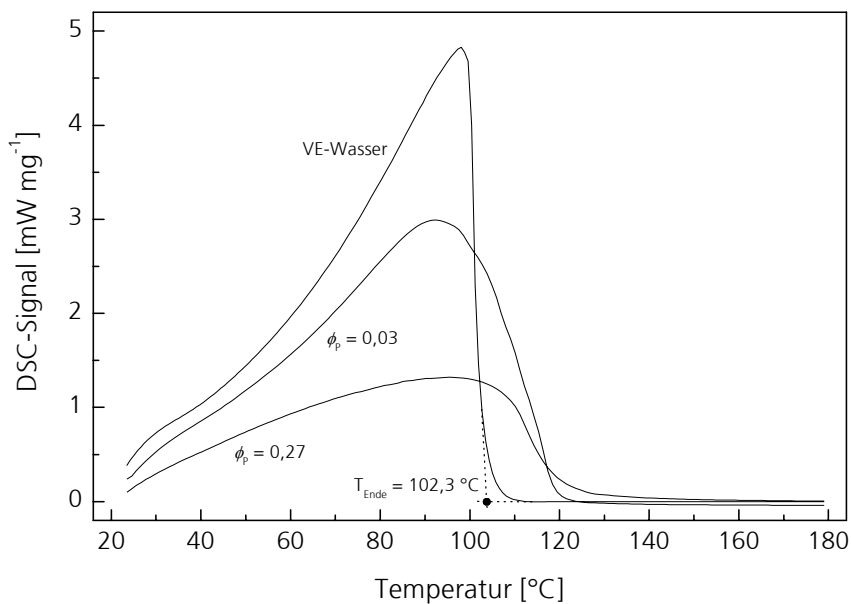


Bild 5.44 DSC-Signal des Hydrogels M2,6-V2,4-N75-K300 ($\phi_p = 0,03$ und $\phi_p = 0,27$) und von VE-Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur während der Probentrocknung.

Wie geschildert, zeigen die Kurven zu Beginn der Trocknung keine konstante Basislinie, da die Messungen direkt nach Einbringung der Proben in den Ofen gestartet wurden. Mit dem Verlauf der Messung fließt Energie in die Proben, die zur Verdampfung des Wassers benötigt wird. Ist sämtliches Wasser aus der Probe verdampft, erreicht das DSC-Signal ein Maximum und fällt anschließend auf die Basislinie ab. Der in der Thermoanalyse charakteristische Wert zur Beurteilung des Abschlusses einer Reaktion ist die sogenannte Endtemperatur. Diese wird durch den Schnittpunkt der extrapolierten Basislinie mit der Wendetangente des abfallenden Astes des DSC-Signals ermittelt [Hemm89]. Für das DSC-Signal der Wasserprobe ist dies exemplarisch in Bild 5.44 eingetragen. Für die Wasserprobe ergibt sich eine Endtemperatur von 102,3 °C. Für das Hydrogel mit einem $\phi_p = 0,03$ liegt diese bei 119,3 °C und verschiebt sich für das Hydrogel mit einem $\phi_p = 0,27$ weiter auf 120,5 °C.

5.6.2 Verdampfungsenthalpie von freiem Wasser

Aufgrund der fehlenden Basislinie zu Beginn des Trocknungsvorgangs wurde, parallel zur Empfindlichkeitskalibrierung des Messsystems (vgl. Anhang F), eine weitere Kalibrierung durchgeführt.

Es wurden dazu insgesamt fünf Wasserverdampfungen (VE-Wasser) gemessen und die erhaltenen Kurven hinsichtlich der zugeführten Energie, die für die vollständige Verdampfung der Probe notwendig war, ausgewertet. Die Fläche unterhalb der Kurve liefert gemäß der Theorie der Thermischen Analyse die Phasenumwandlungsenthalpie der Probe. Die Erwärmung von

inertem Probenmaterial geht hier nicht ein, diese äußert sich ggf. in einer flächenneutralen, vertikalen Parallelverschiebung der Basislinie [Hemm89].

Die Fläche unterhalb der jeweiligen Kurve wurde unter Verwendung einer horizontal rechts startenden und entsprechend extrapolierten Basislinie ermittelt. Es ergab sich über die fünf Messungen gemittelt ein Wert für die so experimentell bestimmte Verdampfungsenthalpie des Wassers $\Delta H_{V(\text{exp})}$ von $2.179,6 \text{ J g}^{-1} \pm 127,3 \text{ J g}^{-1}$. Der Schwankungsbereich wurde anhand eines zweiseitigen t-Tests bei 95-%iger Sicherheitswahrscheinlichkeit bestimmt [Bron85].

Die experimentell bestimmte Verdampfungswärme $\Delta H_{V(\text{exp})}$ wurde anschließend ins Verhältnis zum Literaturwert der Verdampfungsenthalpie von Wasser $\Delta H_{V(\text{theor})}$ von $2.257,3 \text{ J g}^{-1}$ [Vdi06] gesetzt:

$$E_{\text{Korr}} = \frac{\Delta H_{V(\text{exp})}}{\Delta H_{V(\text{theor})}} \quad (5.34)$$

Mit dem so ermittelten Korrekturfaktor $E_{\text{Korr}} = 0,966$ wurden die übrigen gemessenen Verdampfungswärmen umgerechnet und so die absoluten Werte der spezifischen Verdampfungsenthalpie der Proben erhalten.

5.6.3 Quantitative Betrachtung der Hydrogeltrocknung

In Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil der Proben zeigt sich bei qualitativer Betrachtung eine Beeinflussung der zur Verdampfung der Wassermenge benötigten Energie. Dieser Effekt ist auf den zwischen den Polymerketten und dem Wasser vorliegenden Wechselwirkungen begründet.

Das Wasser liegt im Gel in drei Zuständen vor. Freies Wasser (auch »bulk water« oder »freezing water« genannt) ist unbeeinflusst von den Polymerketten. Im Nahbereich der Polymerketten findet eine zunehmende Ausrichtung der Wassermoleküle aufgrund der Nähe zu den Polymergrenzflächen statt. Dieser Wasseranteil wird auch als »interfacial water« oder »freezable bound water« bezeichnet. Im Nahbereich der Polymerketten sind die Wassermoleküle durch Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen) gebunden, dieser Wasseranteil wird auch als »bound water« oder »non freezing water« bezeichnet. Da die Unterscheidung der beiden Wasseranteile »interfacial water« und »bound water« messtechnisch nur schwer möglich ist, werden diese oftmals auch unter dem Begriff »bound water« zusammengefasst [Raul95, Yip87].

Die hydrophilen Polymerketten beeinflussen so die in der Hydrogelmatrix enthaltenen Wassermoleküle und sollten eine erhöhte Energie zur Verdampfung des Wassers hervorrufen. Dies wurde durch die Messwerte bestätigt. Im Rahmen der Messungen war keine signifikante Unterscheidung der gemessenen Verdampfungsenthalpie in Abhängigkeit von den Syntheseparametern möglich. Zur weiteren Auswertung der Messungen wurden die Daten in Abhängig-

keit vom Polymermassenanteil betrachtet. Daher wurden die Messwerte jeweils für die entsprechenden Polymermassenanteile (vgl. Anhang E) gemittelt und die Schwankungsbreite analog Kapitel 5.6.2 mit einem t-Test bestimmt.

In Bild 5.45 ist die Energie, die notwendig ist, um die im Hydrogel enthaltene Wassermenge zu verdampfen, in Abhängigkeit vom Polymermassenanteil dargestellt. Der Massenanteil wurde hierbei über die jeweils im Syntheseplan vorliegenden Massenanteile (vgl. Anhang E) gemittelt. In Bild 5.45 ist die Energie dargestellt, die notwendig ist, um die im Gel enthaltene adäquate Wassermenge frei zu verdampfen. Die eingezeichneten Ausgleichsgraden wurden ermittelt, indem für den Massenanteil von 0 Gew.-% die Verdampfungsenthalpie von Wasser verwendet wurde (Wasser: $\Delta H_{v(\text{theor})} = 2.257,3 \text{ J g}^{-1}$).

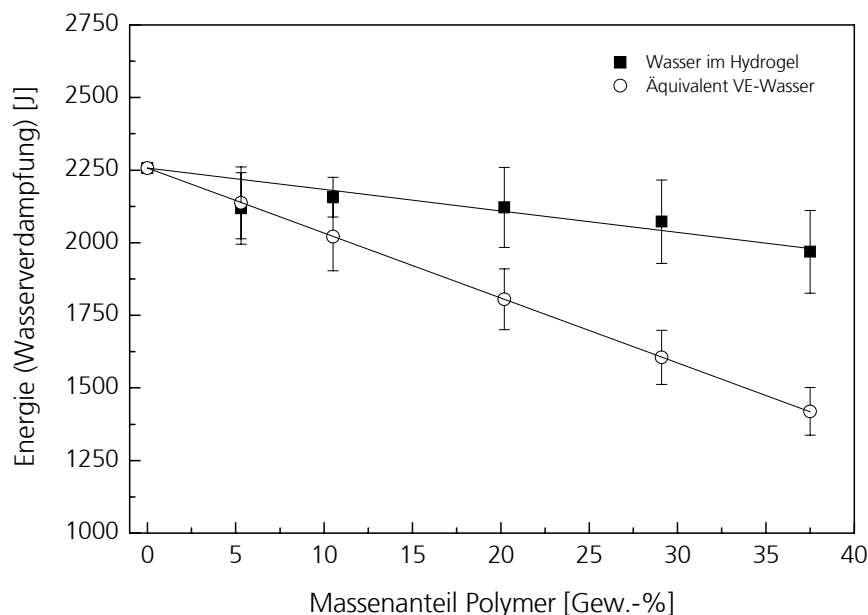


Bild 5.45 Energie zur Verdampfung der in einem Gramm Hydrogel (Mittel aus dem Syntheseplan) enthaltenen Wassermenge in Abhängigkeit vom Polymermassenanteil im Vergleich zur benötigten Energie für die Verdampfung einer äquivalenten Menge an VE-Wasser.

Für kleine Polymermassenanteile zeigt sich noch keine signifikante Beeinflussung der benötigten Energiemenge. Das Ergebnis steht im Einklang zu Arbeiten von Lee et al. [Lee75], die für Hydrogele auf Basis von Poly-(Hydroxyethylmethacrylat) mit steigendem Wasseranteil bzw. sinkendem Polymermassenanteil im Gel eine Verringerung des Anteils an gebundenem Wasser beschreiben. Ab einem Polymermassenanteil von ca. 10 Gew.-% ist eine im Vergleich zum Wasser signifikant erhöhte Energie festzustellen. Im untersuchten Wertebereich des Polymermassenanteils ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der benötigten Energie und dem Polymermassenanteil. Hin zu hohen Massenanteilen wird die Differenz zwischen der zur Verdampfung des im Hydrogel enthaltenen Wassers benötigten Energie und der zur Verdampfung der äquivalenten freien Wassermenge benötigten Energie kontinuierlich größer. Es ist somit zu vermuten, dass bei steigendem Polymeranteil im Hydrogel der Anteil an gebundenem

Wasser steigt. Dies ist plausibel, da bei steigendem Polymeranteil das Verhältnis zwischen Polymerketten und Wasser ansteigt und dem Wasser somit vermehrt Bindungsstellen zur Verfügung stehen.

Über eine Subtraktion der in Bild 5.45 dargestellten Ausgleichsgeraden, erhält man mit Gleichung (5.35) eine Funktion, über die in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration im Hydrogel (bzw. des häufiger verwendeten massenbezogenen Quellungsgrads q_m) die zur Verdampfung des im Hydrogel enthaltenen Wassers benötigte Zusatzenergie, die durch das gebundene Wasser bewirkt wird, berechnet werden kann:

$$\Delta H_{V(\text{Zusatz})} = 1497,2 \frac{m_p}{m_p + m_w} = \frac{1497,2}{q_m} \text{ [J g}^{-1}\text{]} \quad (5.35)$$

5.6.4 Gesamtenergie für die vollständige Trocknung der Hydrogele

Die theoretisch erforderliche Gesamtenergie, die einer Hydrogelprobe zugeführt werden muss, um diese zu erwärmen und die enthaltene Flüssigkeit vollständig zu verdampfen, ergibt sich aus der erforderlichen Energie für die Erwärmung und Verdampfung des im Hydrogel enthaltenen Wassers, unter Berücksichtigung von Gleichung (5.35) und einem additiven Term für die Erwärmung des Polymers zu:

$$\Delta H_{T(\text{theor})} = m_w c_{P(W)} \Delta T_w + (\Delta H_{V(W)} + \Delta H_{V(\text{Zusatz})}) + m_p c_{P(P)} \Delta T_p \quad (5.36)$$

Die spezifische Wärmekapazität des trockenen Polymers wurde anhand einer c_p -Wert Messung (vgl. Kapitel 4.5) ermittelt. Die Messung wurde an der Polymerprobe M2,6-V2,4-N75-K300 durchgeführt. In Bild 5.46 ist deren spezifische Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

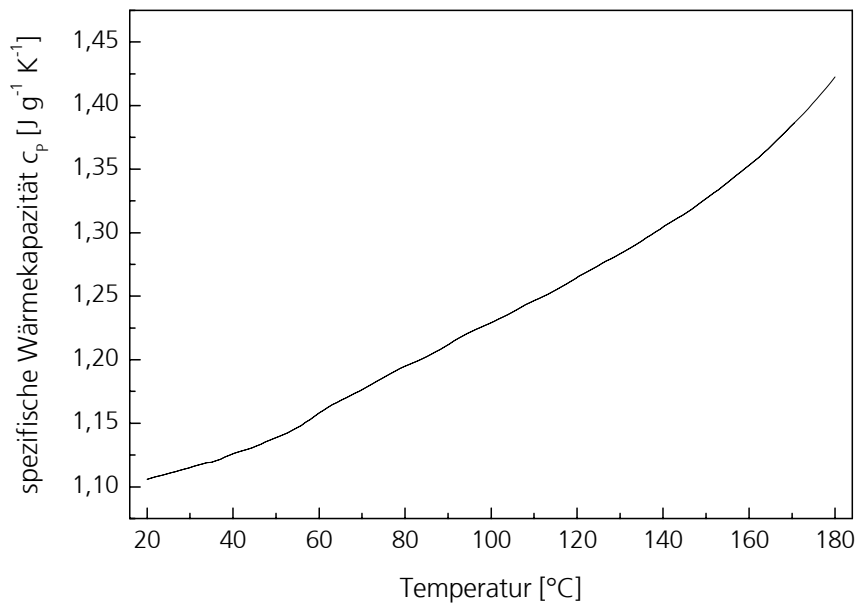


Bild 5.46 Spezifische Wärmekapazität des trockenen Polymers M2,6-V2,4-N75-K300 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Mit den erhaltenen Messwerten ergeben sich für die im Rahmen des Syntheseplans untersuchten Hydrogele und der verwendeten Messparameter gemäß Gleichung (5.36) die in Tabelle 5.4 aufgeführten erforderlichen Energien für die vollständige Trocknung des Hydrogels (Mittel aus dem Syntheseplan). Zum Vergleich dazu ist die Energie dargestellt, die benötigt würde, wenn das Wasser vollständig frei aus der Hydrogelmatrix verdampfen könnte.

Quellungsgrad	Trocknungsenergie Hydrogel		
	q_m [-]	mit gebundenem Wasser [$J g^{-1}$]	bei freier Wasserverdampfung [$J g^{-1}$]
18,8		2.530	2.451
9,5		2.485	2.327
5,0		2.400	2.098
3,4		2.321	1.885
2,7		2.248	1.686

Tabelle 5.4 Benötigte Gesamtenergie für die Hydrogeltrocknung in Abhängigkeit vom Quellungsgrad.

Die Daten wurden jeweils unter Verwendung der mittleren spezifischen Wärmekapazitäten des Wassers und des Polymers (jeweils im Temperaturbereich von 20 bis 180 °C) sowie einer Aufheizung auf eine Endtemperatur von 180 °C berechnet.

5.6.5 Bewertung der Ergebnisse

Die in Kapitel 4.4 und ab Kapitel 5.4 beschriebenen Quellungsdrukexperimente liefern Hydrogele mit definierten Quellungsgraden, insbesondere auf niedrigem Quellungsgradniveau. Zur Betrachtung des Trocknungsverhaltens wurde an diesen Proben eine simultane TG/DSC-Messung, bis zur vollständigen Trocknung der Hydrogele, durchgeführt. Vornehmliches Ziel war die qualitative Analyse hinsichtlich der Trocknungskinetik bei gleichzeitiger Ermittlung der kalorischen Daten.

Die Ergebnisse zeigen für die Hydrogele ein im Vergleich zu freiem Wasser signifikant unterschiedliches Trocknungsverhalten. Im Gel eingelagertes Wasser liegt als freies und gebundenes Wasser vor. Die Ergebnisse zeigen, dass das gebundene Wasser beim Trocknungsvorgang eine zur Trocknung erforderliche Zusatzenergie bewirkt, die vom Quellungsgrad des Hydrogels abhängig ist und mit abfallendem Quellungsgrad ansteigt.

Dieses Ergebnis ist im Bereich der dichtungstechnischen Anwendung von Bedeutung. Wie die Quellungsdrukuntersuchungen gezeigt haben, sind insbesondere Hydrogele mit niedrigem Quellungsgrad und dem so in einem fest vorgegebenen Volumen vorliegenden hohen Quellungsdruck für den Einsatz in der Abdichtungstechnik geeignet.

Neben dem Einsatz in dauerhaft feuchtem Milieu wird zunehmend auch über den Einsatz von quellfähigen Dichtungen in sogenannten Wasserwechselzonen nachgedacht. Als Wasserwechselzone wird dabei ein Bereich verstanden, der zyklisch zwischen feuchtem und trockenem Zustand vorliegt. Liegt ein trockener Umgebungszustand vor, besteht grundsätzlich die Möglichkeit der Austrocknung einer Dichtung die auf Hydrogel basiert und somit die des Verlusts des zur Abdichtung erforderlichen Quellungsdrucks.

Auf Basis der Ergebnisse kann postuliert werden, dass die Austrocknung von Dichtungssystemen mit hohem Polymeranteil (d. h. niedrigem Quellungsgrad) aufgrund des Anteils an gebundenem Wasser und einer somit zur Trocknung erforderlichen hohen Zusatzenergie verzögert verläuft. Zudem sind hier wahrscheinlich schon geringe Restfeuchten in der Umgebung (z. B. die Restfeuchte im Mauerwerk) ausreichend, um das Hydrogel in feuchtem Zustand zu halten und so die Austrocknung stark zu verlangsamen.

Unter Nutzung der Quellungsdrukammern zur Einstellung definierter Quellungsgrade und einer höher auflösenden, kalorischen Messtechnik (z. B. einer reinen DSC-Messung) wären weitere quantitative Analysen zu den im Gel vorliegenden Wasserzuständen möglich. Dies erweitert die Analysemethoden von Hydrogelen insbesondere im Zustand geringer Quellungsgrade in reinem Lösungsmittel.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Hochmolekulare Substanzen auf Basis von Polyacrylaten besitzen die Fähigkeit, durch Flüssigkeitsaufnahme Gele zu bilden. Diese Substanzklasse wird auch als Superabsorbierende Polymere (SAP) bezeichnet. Das Haupteinsatzgebiet dieser zumeist in Pulverform eingesetzten Materialien ist die Flüssigkeitsaufnahme und -speicherung in Hygieneprodukten, z. B. in Einwegwindeln. Bei Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten quellen die SAP unter Bildung eines Hydrogels teilweise bis auf das 1000-fache ihres Trockengewichts auf, wobei die aufgenommene Flüssigkeit auch unter Druckbelastung gespeichert wird. Neben der Hygienetechnik erobern die SAP in den letzten Jahren zunehmend auch andere Bereiche der Technik. Die Eigenschaft, auch unter mechanischer Belastung Flüssigkeit speichern zu können, eröffnet den Materialien insbesondere den Einsatz im Bereich der Abdichtungstechnik. Im Gegensatz zur hygienetechnischen Anwendung liegen zur abdichtungstechnischen Anwendung von polymeren Hydrogelen nur wenige wissenschaftlich fundierte Arbeiten und Erkenntnisse vor. Ein Einsatz der Materialien erfolgte zumeist empirisch. Untersuchungen und Ableitungen der Wirkmechanismen sowie der Zusammenhänge zwischen Abdichtungsleistung – hier vor allem des Quellungsdrucks – und der Polymerstruktur und -konzentration, sind nicht beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wird das Quellungsverhalten von polymeren Hydrogelen vor diesem Hintergrund untersucht und eine Versuchsmethode vorgestellt, die zur Ermittlung des sich bei der Quellung ausbildenden Quellungsdrucks geeignet ist. Die Methode beruht auf dem Prinzip der Bestimmung des Quellungsdrucks bei vorgegebenem Volumen der Quellung.

Die Quellungseigenschaften der polymeren Hydrogele hängen maßgeblich von den gewählten Synthesebedingungen ab. In dieser Arbeit werden Hydrogele betrachtet, die über den Mechanismus der radikalischen Polymerisation hergestellt wurden. Als Basismonomere wurden Acrylsäure und Natriumacrylat eingesetzt. Das Natriumacrylat wurde durch Neutralisation der Acrylsäure mit Natriumhydroxid – im Neutralisationsbereich von 0 bis 100 mol-% in Schritten von 25 mol-% – vor der Polymerisation hergestellt. Zur dreidimensionalen Vernetzung der Polymerketten wurde N,N'-Methylenbisacrylamid verwendet. Auf dem Niveau der Teilneutralisation von 75 mol-% wurde der auf die Basismonomerkonzentration bezogene Vernetzeranteil im Bereich von 0,6 bis 2,4 mol-% variiert. Die Basismonomere wurden in wässriger Lösung (vollentsalztes Wasser) vorgelegt und die Basismonomerkonzentration wurde, auf dem Niveau der Teilneutralisation von 75 mol-%, im Bereich von 1,3 bis 2,6 mol l⁻¹, variiert. Als Initiatorsystem wurde das Redoxsystem Ammoniumpersulfat/Natriummetabisulfit mit einer Konzentration von 0,3 mol-%, bezogen auf die eingesetzte Gesamtmolzahl an Basismonomer, eingesetzt. Die Polymerisation wurde bei 60 °C durchgeführt. Die erhaltenen Hydrogele wurden anschließend zur Auswaschung der nicht abreagierten Komponenten für vier Tage, bei täglichem Wasserwechsel, in vollentsalztem Wasser gelagert. Danach wurden die Hydrogele porenfrei getrocknet und zerkleinert. Die so erhaltenen, unregelmäßig geformten Polymergranulate wurden

durch Siebung in drei Partikelgrößenbereiche ($< 100 \mu\text{m}$, 100 bis $300 \mu\text{m}$ und 300 bis $500 \mu\text{m}$) fraktioniert.

Die durchgeführten Synthesen wurden parallel durch eine Untersuchung an einem Rotationsrheometer hinsichtlich der elastischen Eigenschaften analysiert. Alle synthetisierten Hydrogele zeigten ein nahezu vollelastisches Verhalten. Hohe Monomerkonzentrationen und hohe Vernetzeranteile führten durch die bei der Synthese erzielten hohen Konzentrationen an Vernetzungsstellen zu entsprechend hohen Werten des elastischen Moduls G' . Bei steigendem Neutralisationsgrad war eine Verringerung des elastischen Moduls festzustellen. Die gemessenen elastischen Module lagen im Bereich von $1,8$ bis $40,0$ kPa. Die Ergebnisse der Analyse der aus dem Gel extrahierbaren Gelbestandteile sind konform mit den Ergebnissen der Untersuchung der elastischen Eigenschaften. Hydrogele mit einer hohen Konzentration an Vernetzungsstellen und geringer Teilneutralisation zeigen hier den geringsten Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen. Der Anteil an extrahierbaren Gelbestandteilen lag im Bereich von $1,4$ bis $31,8$ Gew.-%.

Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften wurden der Partikeldurchmesser der Granulate und die Rohdichte der Polymergranulate bestimmt. Die mit dem durchgeführten Zerkleinerungs- und Fraktionierungsverfahren angestrebten Partikelgrößen wurden erzielt. Bei den Ergebnissen der Dichteuntersuchung zeigte sich eine Abhängigkeit der Dichte vom Neutralisationsgrad der Polymere. Die Dichte der Polymerpartikel lag im Bereich von $1,44$ bis $1,68$ g cm⁻³. Der Nachweis der Porenfreiheit der Polymerpartikel wurde mittels Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen und Quecksilberintrusionsmessungen geführt.

Die an den Polymergranulaten durchgeführten Untersuchungen zur freien Quellung führten zu Gleichgewichtsquellungsgraden im Bereich von 23 bis 400 . Die Verringerung der Monomerkonzentration und des Vernetzeranteils führte zu einer Erhöhung des Quellungsgrads. Im untersuchten Parameterbereich zeigte hierbei die Variation des Vernetzeranteils die stärksten Effekte. Bei Erhöhung des Neutralisationsgrads war eine Erhöhung des Quellungsgrads festzustellen. Ein Einfluss der Partikelgröße auf den Gleichgewichtsquellungsgrad konnte nicht ermittelt werden. Die den Quellungsgrad beeinflussenden Parameter zeigten bei Quellung in einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung (NaCl-Konzentration: $0,9$ Gew.-%) weniger Auswirkung. Der Gleichgewichtsquellungsgrad der Hydrogele lag hier im Bereich von 10 bis 62 .

Entgegen der aus theoretischen Betrachtungen heraus erwarteten Kinetik der Quellung wurde mit der Verringerung des Partikeldurchmessers eine langsamere Quellung festgestellt. Diese Ergebnisse begründen sich in der Art der eingesetzten Polymere. Die unregelmäßig geformten Polymergranulate zeigten auch bei freier Quellung bereits ein ausgeprägtes Gelblocking-Verhalten. Insbesondere Gele mit hohen Gleichgewichtsquellungsgraden und kleinen Partikeldurchmessern zeigten eine hohe Tendenz zum Gelblocking. Die Daten wurden unter Anwendung des Diffusions-Relaxations-Modells ausgewertet und Diffusionskoeffizienten für den kombinierten Stofftransportvorgang der Lösungsmittelpenetration in das Polymer sowie für die entgegengerichtete Polymerkettenrelaxation von $5,45 \cdot 10^{-13}$ bis $1,23 \cdot 10^{-10}$ m² s⁻¹ erhalten.

Zur Untersuchung des Quellungsdrucks der Hydrogele wurde eine Apparatur entwickelt, die die Bestimmung des Quellungsdrucks nach dem Prinzip der Quellung bei vorgegebenem Endvolumen der Quellung realisiert. An dieser Apparatur wurden die Hydrogele unter Variation des Polymervolumenanteils im Bereich von $\phi_p = 0,03$ bis $\phi_p = 0,38$ untersucht.

Der zeitliche Verlauf des Quellungsdruckaufbaus wurde analysiert. Es zeigte sich, dass sich die bei hohen Polymeranteilen vorliegende Kinetik nicht mit dem Diffusions-Relaxations-Modell beschreiben lässt. Das Diffusions-Relaxations-Modell wurde zur Beschreibung der erhaltenen Kinetik, unter Berücksichtigung der vorliegenden Gelblocking-Mechanismen, weiterentwickelt. Mit Hilfe des neuen Modells konnten die beim Gelblocking vorliegenden Mechanismen durch einen Blockingfaktor k_B quantifiziert und z. B. auch Kriterien zur Auslegung von Abdichtungssystemen abgeleitet werden. Die Diffusionskoeffizienten des Stofftransports wurden unter Anwendung des Modells ermittelt. Diese lagen im Bereich von $1,33 \cdot 10^{-15}$ bis $1,82 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die maßgeblichen Einflussparameter auf das Gelblocking und den hierdurch verlangsamten Stofftransport sind der Polymervolumenanteil im vorgegebenen Quellungskammervolumen und die Partikelgröße der Polymergranulate. Hohe Polymervolumenanteile führen ebenso wie kleine Partikelgrößen zu ausgeprägtem Gelblocking. Ein signifikanter Einfluss der Syntheseparameter auf die Kinetik wurde nicht gefunden. Es zeigten sich Tendenzen, dass Hydrogele mit jeweils geringer Monomerkonzentration, niedrigem Vernetzungsanteil und hohem Neutralisationsgrad verstärkt Gelblocking-Effekte aufweisen.

Im Gleichgewicht der Quellung zeigten die untersuchten Hydrogele in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil Quellungsdrücke im Bereich von $7,00 \cdot 10^{-3}$ bis $4,23 \text{ MPa}$. Ein Einfluss der Monomerkonzentration und des Vernetzeranteils auf den Quellungsdruck wurde nicht gefunden. Es wurden maximale massenbezogene Quellungsgrade von bis zu 18 untersucht. Hier ist daher anzunehmen, dass der Lösungsmittelanteil der Gele insgesamt zu gering war, um hier Effekte zu detektieren. Der Neutralisationsgrad hingegen beeinflusste den sich ausbildenden Quellungsdruck signifikant. Bei Erhöhung des Neutralisationsgrads war eine Erhöhung des Quellungsdrucks festzustellen.

Auf Basis eines Modellansatzes zur Beschreibung des Quellungsdrucks, unter Kombination eines Gittermodells für den entropischen Anteil (Flory-Huggins), des Phantom-Modells für den elastischen Anteil und der Donnan-Theorie für den ionischen Anteil, wurden unter Parameteranpassungen nach dem ionischen Anteil Modellrechnungen durchgeführt. Die erhaltenen Daten bildeten die Messdaten gut ab. Beim Vergleich der Messdaten mit den theoretisch berechneten Quellungsdrücken zeigte sich, dass in Abhängigkeit vom Polymervolumenanteil ca. 50 bis 80 % der im Hydrogel enthaltenen Ionen nicht wirksam waren und aufgrund von Gegenionen Kondensation nicht zum Quellungsdruck beitrugen.

Die in der Quellungskammer eingesetzten Hydrogele mit Polymervolumenanteilen von $\phi_p = 0,38$ pressten sich aufgrund des hohen Quellungsdrucks durch das Mikrosieb der Quellungskammer aus dieser heraus. Insbesondere bei Hydrogelen mit niedrigen effektiven Vernetzungsdichten war dieses Verhalten ausgeprägt. Dieses Hydrogelverhalten kann zur Entwicklung von selbstverpressenden Abdichtungsmaterialien genutzt werden.

Die Ergebnisse im Bereich der Hydrogeltrocknung zeigten für die Hydrogele ein im Vergleich zu freiem Wasser signifikant unterschiedliches Trocknungsverhalten. In Hydrogelen eingelagertes Wasser liegt als freies und gebundenes Wasser vor. Die Ergebnisse zeigten, dass das gebundene Wasser beim Trocknungsvorgang eine zur Trocknung erforderliche Zusatzenergie bewirkte, die vom Quellungszustand der Hydrogele abhängig war und mit abfallendem Quellungsgrad anstieg. Die Trocknungskinetik der Hydrogele war im Vergleich zu freiem Wasser daher ebenfalls langsamer. Ein funktionaler Zusammenhang zwischen der zur Trocknung erforderlichen Zusatzenergie und dem Quellungsgrad der Hydrogele wurde abgeleitet.

6.2 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zeigen einen Einblick in die Wechselwirkung zwischen den Struktureigenschaften von polymeren Hydrogelen in Granulatform und deren Quellungsverhalten bei freier Quellung sowie bei Einschränkung des zur Verfügung stehenden Quellungsvolumens.

Die Ergebnisse können dazu dienen, auf Hydrogelen basierte Abdichtungslösungen zu optimieren und anforderungsgerecht auszulegen. Die etablierten Messmethoden können allgemein zur Analyse des Quellungsdrucks von quellfähigen Substanzen genutzt werden.

Vor diesem Hintergrund ist insbesondere die Einbindung von Polyacrylatpulvern und -granulaten in thermoplastische und elastische Matrices von Interesse und sollte in zukünftigen Arbeiten näher untersucht werden. Das vorgestellte Gelblocking-Modell kann in diesem Zusammenhang zur Analyse der vorherrschenden Transportmechanismen dienen und eine zielgerichtete Optimierung der Materialien ermöglichen. Falls beispielsweise schnelle Lösungsmitteltransportprozesse gewünscht sind, kann der Erfolg der Materialoptimierung, der z. B. durch eine Porosierung realisiert werden kann, unter Verwendung des Modells quantifiziert werden.

Symbolverzeichnis

Symbole	Einheit	Erläuterung
A	m^2	Fläche
A	-	Kalibrierkonstante
A	-	Strukturfaktor
b	m	Ladungsabstand
B	-	Kalibrierkonstante
B	-	zweiter Virialkoeffizient
C	-	dritter Virialkoeffizient
c	mol l^{-1}	Konzentration
c_p	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
d	m	Durchmesser
D	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
e	C	Elementarladung
E	$\mu\text{V mW}^{-1}$	Empfindlichkeit (Thermische Analyse)
E	Pa	Elastizitätsmodul
f_M	-	Bruchteil an kondensierten Gegenionen
f	-	Vernetzerfunktionalität
F	N	Kraft
F	$\mu\text{V s mg}^{-1}$	Integrationsfläche (Thermische Analyse)
F_F	C mol^{-1}	Faraday-Konstante
g	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Erdbeschleunigung
G	J mol^{-1}	Gibbsche Enthalpie
G	Pa	Schubmodul
n	mol	Molmenge
h	m	Höhe
H	J mol^{-1}	Enthalpie
I	mol l^{-1}	Ionenstärke
j	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Flussdichte
k_B	J K^{-1}	Boltzmann-Konstante
k	s^{-1}	Zeitkonstante
K	Pa	Kompressionsmodul
l_B	m	Bjerrumlänge
l	m	Länge
L	-	Lösungsmittelaufnahme
m	kg	Masse
M	g mol^{-1}	Molekulargewicht
M_c	g mol^{-1}	mittleres Netzkettenmolekulargewicht
N	-	Anzahl der Gitterplätze

Symbolverzeichnis

N_A	mol	Avogadro-Konstante
N_1	-	Anzahl der Lösungsmittelmoleküle
N_2	-	Anzahl der Polymermoleküle
ρ	Pa	Quellungsdruck
r	m	Radius
r	-	Monomeranzahl im Polymermolekül
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	Gaskonstante
q	-	Quellungsgrad
S	J mol ⁻¹ K ⁻¹	Entropie
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
U	V	Spannung
V	m ³	Volumen
V_m	m ³ mol ⁻¹	molares Volumen
w	J	Wechselwirkungsenergie
W	-	thermodynamische Wahrscheinlichkeit
x	m	Richtungskoordinate
x	-	Molenbruch
x	-	Wichtungsfaktor für den Anteil der Diffusion
z	-	Koordinationszahl des Gitters
z	-	Ladungszahl

Griech. Symbole

Einheit

Erläuterung

α	-	Dehnungsverhältnis
α_D	-	Quellungsgradexponent
γ	m	Scherung
γ	K ⁻¹	Volumenausdehnungskoeffizient
δ	Grad	Phasenwinkel
ε	-	Dehnung
ε	C ² m J ⁻¹	Dielektrizitätskonstante
η	-	Substitutionsvariable
η	Pa s	Viskosität
κ		Kompression
κ	mol mol ⁻¹	Stoffmengenanteil
λ_D	m	Debye-Länge
λ	-	Dehnungsverhältnis
λ	s	Relaxationszeit
μ	J mol ⁻¹	chemisches Potenzial
μ	-	Querkontraktionszahl
μ_e	mol	Vernetzermolzahl
ν_i	-	Anzahl verfügbarer Konfigurationen
ν	mol m ⁻³	Vernetzungsdichte

ξ	-	Kreisrang
ξ	-	Ladungsparameter
π	-	Kreiszahl (Ludolfsche-Zahl)
ρ	kg m^{-3}	Dichte
σ	Pa	Zugspannung
τ	s	charakteristische Zeit (Quellung)
τ	Pa	Spannung
ϕ	-	Volumenbruch
Φ	W	Wärmestrom
χ	-	Wechselwirkungsparameter
Ψ	V	Donnan-Potenzial
Ψ	V	elektrostatisches Potenzial
ω	s^{-1}	Kreisfrequenz
ω	s^{-1}	Winkelgeschwindigkeit
Ω	-	Gesamtanzahl verfügbarer Konfigurationen

Indices**Erläuterung**

AH	Acrylsäure
ANa	Natriumacrylat
B	Blocking
ber	berechnet
ch	chemisch
D	Diffusion
e	elastisch
eff	effektiv
exp	experimentell
exG	extrahierbare Gelbestandteile
ext	extern
Gel	Gel
Glg	Gleichgewicht
GM	Gesamtmonomer
GQ	gequollen
G/S	Gel/Lösungsmittel
H	Hook (Feder)
i	Laufindex
id	ideal
j	Laufindex
korr	korrigiert
K	Kohlenstoff
K	Kombination
K	Kette
KB	Kombination (Diffusion/Relaxation) und Blocking

Symbolverzeichnis

L	Lösungsmittel
Lit	Literatur
m	Masse
m	Meniskus
m	molar
M	Monomer
n	Zahlenmittel (mittleres Molekulargewicht)
N	Neutralisation
N	Newton (Dämpfer)
OP	Ofen-Probe (Thermische Analyse)
OR	Ofen-Referenzprobe (Thermische Analyse)
P	Polymer
PG	Gegenion enthaltende Polymereinheit
Q	Quellungskammer
R	Relaxation
Reak	Reaktion
T	Trocknung
theor	theoretisch
tr	trocken
TOC	Total Organic Carbon
V	Verdampfung
V	Vernetzer
V	Volumen
0	Synthesezustand
+	Kation
-	Anion
*	komplex (Schubmodul)
'	elastisch (Schubmodul)
''	viskos (Schubmodul)
∞	unendlich

Literaturverzeichnis

- [Anbe92] Anbergen, U.
Quellungsverhalten und mechanische Eigenschaften von chemisch vernetzten Celluloseethern in wässrigen Systemen.
Dissertation, Universität Clausthal, 1992
- [Bant00] Bantel, M.
Grundlagen der Messtechnik.
Fachbuchverlag Leipzig, Leipzig, 2000
- [Bawe87] Bawendi, M.; Freed, K. F.; Mohanty, U.
A lattice field theory for polymer systems with nearest-neighbour interaction energies.
J. Chem. Phys. 9 (1987), 5534-5540
- [Bawe88] Bawendi, M.; Freed, K. F.
Systematic corrections to Flory-Huggins theory: polymer-solvent-void systems and binary-blend-void systems.
J. Chem. Phys. 4 (1988), 2741-2756
- [Bere78] Berens, A. R.; Hopfenberg, H. B.
Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters.
Polymer 19 (1978), 489-496
- [Blig95] Blight, G. E.
Effect of moisture on properties of grain stored in silos.
Bulk Solids Handling 15 (1995), 209-213
- [Borc66] Borchard, W.
Quellungsdruckmessungen an Polystyrolgelen.
Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1966
- [Borc75] Borchard, W.
Über das Quellungsverhalten von Polystyrol verschiedener Netzwerkdicke in Cyclohexan.
Progr. Colloid Polym. Sci. 57 (1975), 39-47

Literaturverzeichnis

- [Borc76] Borchard, W.; Bergmann K.; Emberger, A.; Rehage G.
Thermodynamic properties of the gelatine-water systems.
Progr. Colloid Polym. Sci. 60 (1976), 120-129
- [Borc78] Borchard, W.; Emberger, A.; Schwarz, J.
A new method to determine swelling pressure.
Die Angewandte Makromolekulare Chemie 66 (1978), 43-49
- [Borc91] Borchard, W.
Progress in analytical ultracentrifugation.
Progress in Colloid Polym. Sci. 86 (1991), 92-101
- [Brog97] Brogt, K.
Elastomere Ringraumabdichtung.
Patentschrift, DE 19617437 A1, 1996
- [Bron00] Bronstein, I.; Semendajew K.; Musiol G.; Mühlig H.
Taschenbuch der Mathematik.
Verlag Harry Deutsch, Thun, Frankfurt, 2000
- [Buch98] Buchholz, F. L.; Graham, A. T.
Modern superabsorbent polymer technology.
Wiley-VCH Verlag, New York, 1998
- [Chem05] N. N.
Neue Anwendungen für Superabsorber bei der Brandbekämpfung.
Chemie.de Information Service GmbH, Berlin, 2005
- [Chia94] Chiang, W. G. J.; McCrickard, J. L.
Novel cross-linked water absorbent resin.
Europäisches Patent, EP0582 062, 1994
- [Cohe92] Cohen, Y.; Ramon, R.; Kopelman, I. J.; Mizrahi, S
Characterization of inhomogeneous polyacrylamide hydrogels.
J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 30 (1992), 1055-1067
- [Cran75] Crank, J.
The mathematics of diffusion.
Clarendon Press, Oxford, 1975
- [Deby23] Debye, P.; Hückel, H.
The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena.
Phys. Z. 24 (1923), 185-206

- [Deut92] Deutsches Institut für Normung e. V.
DIN 51007 – Thermische Analyse, Differenzthermoanalyse, Grundlagen.
Beuth Verlag, Berlin, 1992
- [Deut93] Deutsches Institut für Normung e. V.
DIN 51005 – Thermische Analyse, Begriffe.
Beuth Verlag, Berlin, 1993
- [Deut99] N. N.
DBV-Sachstandsbericht – Quellfähige Fugeneinlagen für Arbeitsfugen.
Deutscher Beton- und Bautechnik-Verein e. V., Berlin, 1999
- [Donn24] Donnan, F. G.
The theory of membrane equilibria.
Chem. Rev. 1 (1924), 73-90
- [Doug01] Douglas, T. E.
Ultrasonic imaging coupling agent.
Patentschrift, US 200110033825 A1, 2001
- [Duba02] Dubarry de Lassalle, J.
Marmor.
Deutsche Verlagsanstalt, Stuttgart, München, 2002
- [Dubr01] Dubrovskii, S. A.; Rakova, G. V.; Lagutina, M. A.; Kazanskii, K. S.
Osmotic properties of poly(ethylene oxide) gels with localized charged units.
Polymer 42 (2001), 8075-8083
- [Dubr94] Dubrovskii, S. A.; Lagutina, M. A.; Kazanskii, K. S.
Method of measuring the swelling pressure of superabsorbent gels.
Polym. Gels Networks 2 (1994), 49-58
- [Duse69] Dusek, K.; Prins, W.
Structure and elasticity of non-crystalline polymer networks.
Adv. Polym. Sci. 6 (1969), 1-102
- [Duse93a] Dusek, K.
Responsive gels: volume transitions I.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1993
- [Duse93b] Dusek, K.
Responsive gels: volume transitions II.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1993

Literaturverzeichnis

- [Edan03] N. N.
Superabsorbent polymers – capacities worldwide.
EDANA European Disposables and Nonwovens Association, Brüssel, 2003
- [Euro05] N. N.
Standard test methods for the nonwovens industry.
EDANA European disposables and nonwovens association / INDA Association of the Nonwoven Fabrics Industry, Brüssel, 2005
- [Edan06] N. N.
Superabsorbent polymers – capacities worldwide.
EDANA European Disposables and Nonwovens Association, Brüssel, 2006
- [Eins89] Einstein, H. H.
Suggested methods for laboratory testing of agrilaceous swelling rocks.
Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomach. Abstr. 26 (1989), 415-426
- [Elia01a] Elias, H. G.
Makromoleküle – Chemische Strukturen und Synthesen.
Band 1, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001
- [Elia01b] Elias, H. G.
Makromoleküle – Physikalische Strukturen und Eigenschaften.
Band 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001
- [Enok71] Enoksson, B.
A foil swelling pressure osmometer.
Chemica Scripta 1 (1971), 221-226
- [Euro02] N. N.
Product profile SAP.
European Chemical News, 9 (2002), 14
- [Euro99] N. N.
Marktübersicht Superabsorber.
Europa-Chemie 34 (1999), 6
- [Fäng06] Fänger, C.; Wack, H.; Ulbricht, M.
Macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels with adjustable size “Cut-off” for the efficient and reversible immobilization of biomacromolecules.
Macromol. Biosci. 6 (2006), 393-402

- [Flor43] Flory, P. J.; Rehner, J.
Statistical mechanics of crosslinked polymer networks. II. Swelling.
J. Chem. Phys. 11 (1943), 521-526
- [Flor53] Flory, P. J.
Principles of polymer chemistry.
Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953
- [Flor82] Flory, P. J.; Erman, B.
Theory of elasticity of polymer networks.
Macromolecules 15 (1982), 800-806
- [Fran83] Franson, N. M.; Peppas, N. A.
Influence of copolymer composition on non-Fickian water transport through
glassy polymers.
J. Appl. Polym. Sci. 28 (1983), 1299-1310
- [Freu36] Freundlich, H.; Gordon, P. S.
The swelling pressure of isinglass in water and aqueous solutions.
Transactions of the Faraday Society 32 (1936), 1415-1424
- [Frös01] Frössel, F.
Mauerwerkstrockenlegung und Kellersanierung.
Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 2001
- [Fros04] N. N.
European market for polymer ingredients in personal care.
Report B240-39, Frost and Sullivan, London, 2004
- [Genn79] de Gennes, P. G.
Scaling concepts in polymer physics.
Cornell University Press, London, 1979
- [Gmeh03] Gmehling, J.
Potential of group contribution methods for the prediction of phase equilibria
and excess properties of complex mixtures.
Pure Appl. Chem. 75 (2003), 875-888
- [Gros03] Gross, J.; Spuhl, O.; Tumakaka, F.; Sadowski, G.
Modeling copolymer systems using the perturbed-chain SAFT equation of
state.
Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003), 1266-1274.

Literaturverzeichnis

- [Groß01] Groß, H. J.
Zur Entwicklung eines umweltfreundlichen, energieextensiven Verfahrens zur Aufarbeitung von Prozesswässern.
Dissertation, Universität Dortmund, 2001
- [Gruh98] Gruhn, J. D.
Characterizing and selecting superabsorbing cable components.
Int. Wire Cable Symp. Proc. 47 (1998), 126-135
- [Guo00] Guo, R. P.; Guang, G. X.
Silently controlling cracking technology.
Proc. Ann. Conf. Explosives Blasting Tech. 26 (2000), 209-216
- [Guo05] Guo, M.; Liu, M.; Hu, Z.; Zhan, F.; Wu, L.
Preparation and properties of a slow release NP compound fertilizer with superabsorbent and moisture preservation.
J. App. Polym. Sci. 96 (2005), 2132-2138
- [Harm95] Harms, D.
Experimentelle Untersuchung und Beschreibung wässriger Polymer-, Elektrolyt-Zweiphasensysteme mit der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC.
Dissertation, Oldenburg, 1995
- [Harsh90] Harsh, d. C.; Gehrke, S. H.
Characterization of ionic water absorbent polymers: determination of ionic content and effective crosslink density.
Absorbent Polymer Technology, Editor: Lisa Brannon-Peppas, Elsevier, Amsterdam, 1990, 103-124
- [Hell92] Hellmann, A. C.
Untersuchung des Quellungsverhaltens und der mechanischen Eigenschaften ionischer Hydrogele.
Dissertation, Clausthal, 1992
- [Hemm89] Hemminger, W. F.; Cammenga, H. K.
Methoden der Thermischen Analyse.
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989
- [Heus91] Heuser, H.
Gewöhnliche Differentialgleichungen. Einführung in Lehre und Gebrauch.
Teubner, Stuttgart, 1991

- [Hien95] Hiendl, H.; Anzenberger, J.; Schmidt, F.
Unter Einfluss von Wasser quellbares Dichtungsmaterial sowie unter Verwendung dieses Materials hergestelltes Dichtungselement.
Patenschrift, DE 4323216 A1, 1995
- [Holt89] Holtus, G.; Borchard, W.
Swelling pressure equilibrium of physical networks in the field of an analytical ultracentrifuge.
Colloid Polym. Sci. 267 (1989), 1133-1138
- [Holt90] Holtus, G.
Untersuchung der Quellungsdruckgleichgewichte von wässrigen Gelatine-Gelen in einer Analytischen Ultrazentrifuge.
Dissertation, Universität Duisburg, 1990
- [Hork00] Horkay, F.; Tasaki, I.; Basser, P. J.
Osmotic swelling of polyacrylate hydrogels in physiological salt solutions.
Biomacromolecules 1 (2000), 84-90
- [Hork80] Horkay, F.; Nagy, M.; Zrinyi, M.
Apparatus for the measurement of the mechanical-rheological properties of gels.
Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae 103 (1980), 387-395
- [Houb96] Houben, J.; Krug, W.
Druckfähige Quellpaste und ihre Verwendung zur Kabelisolierung.
Patenschrift, DE 19521431 A1, 1995
- [Huan88] Huang, X.; Unno, H.; Akehata, T.; Hirasa, O.
Swelling pressure of poly(vinyl methyl ether) gel (PVMEG) in swelling process.
J. Chem. Eng. Jpn. 21 (1988), 651-655
- [Inma05] N. N.
Polymer gels and networks.
44th Microsymp. Prague Meetings on Macromolecules, Prag, 2005
- [Jin00] Jin, Z. F.; Asako, Y.; Yamaguchi, Y.; Harada, M.
Fire resistance test for fire protection materials with high water content.
Int. J. of Heat Mass Transfer 42 (2000), 4395-4404
- [Kase95] Kasei, C. I.
Dichtung für Fugen.
Gebrauchsmuster, DE 9117062 U1, 1995

Literaturverzeichnis

- [Kara02] Karadag, E.; Üzümlü, Ö. B.; Saraydin, D.
Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels.
Eur. Polym. J. 38 (2002), 2133-2141
- [Khar95] Khare, A. R.; Peppas, N.
Swelling/deswelling of anionic copolymer gels.
Biomaterials 16 (1995), 559-567
- [Kizi03] Kizilay, M. Y.; Okay, O.
Effect of hydrolysis on spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) gels of various crosslink densities.
Polymer 44 (2003), 5239-5250
- [Know95] Knowlson, R.
Effizienter Einsatz von Superabsorbern in Verbundvliesen.
Allgemeiner Vliesstoff-Report 23 (1995), 35-44
- [Komo88] Komori, T.; Takahashi, H.; Okamoto, N.
Swelling of sodium acrylate gels.
Colloid Polym. Sci. 266 (1988), 1181-1186
- [Kost02] Kostansek, E. C.
Delivery systems for cyclopropenes comprising cyclodextrin and superabsorbent polymers requiring less water.
Patentschrift, EP 1192858 A1, 2002
- [Kraa68] van De Kraats, E. J.
A new swelling pressure osmometer.
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 87 (1968), 1137-1147
- [Kuhn34] Kuhn, W.
Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen.
Kolloid Z. 68 (1934), 2-15
- [Laga05] Laga, S. K.; Sarda, P. S.; Jamdade, R. B.
Agro polymers.
Emerging Trends in Polymers & Textiles, Indian Institute of Technology, New Delhi, 2005
- [Lazi01] Lechner, M. D.; Lazik, W.
Superabsorber aus nachwachsenden Rohstoffen: Synthese, Eigenschaften, Anwendung.
Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe, 2001

- [Lee75] Lee, H. B.; Jhon, M. S.; Andrade, J. D.
Nature of water in synthetic hydrogels. I. Dilatometry, specific conductivity, and differential scanning calorimetry of poly(hydroxyethyl methacrylate).
J. Colloid Interface Sci. 51 (1975) 225-231
- [Lide95] Lide, D. R.; Frederikse, H. P. R.
Handbook of chemistry and physics.
CRC Press, New York, Boca Raton, 1995
- [Lifs54] Lifson, S.; Katchalsky, A.
The electrostatic free energy of polyelectrolyte solutions. II. Fully stretched macromolecules.
J. Polym. Sci. 13 (1954), 43-55
- [Limb01] Limbach, H. J.; Holm, C.
End-effects of etrongly charged polyelectrolytes – A molecular dynamics study.
J. Chem. Phy. 114 (2001), 9674-9682
- [Lloy34] Lloyd, D. J.; Moran, T.
Pressure and the water relations of proteins I-isoelectric gelatin gels.
Proc. R. Soc. London, Ser. A 147 (1934), 382-395
- [Marc55] Marcus, R. A.
Calculation of thermodynamic properties of polyelectrolytes.
J. Chem. Phys. 23 (1955), 1057-1068
- [Mang03] Mang, T.
Elastomere zum Abdichten gegen drückendes Wasser.
Int. Rubber Conf., Nürnberg, 2003
- [Mang96] Mang, T.; Stuckenbruck, U.
Dichtungsmaterial aus Naturrohstoff.
Patenschrift, DE 4442878 A1, 1996
- [Mang99] Mang, T.; Haulena, F.
Abdichtmaterialien gegen drückendes Wasser und Diesel mit verbesserter Umweltverträglichkeit.
Int. Zeitschrift Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege 5 (1999), 57-72
- [Mann69] Manning, G. S.
Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. I. Colligative properties.
J. Chem. Phys. 51 (1969), 924-933

Literaturverzeichnis

- [Mart98] Martens, J.
Untersuchung zur Grundwasserkontaminationswirkung verschiedener Injektionsmittel auf Acrylatbasis bei der Abdichtung von Lockergesteinsbaugrund.
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1998
- [Medi98] N. N.
Messeinformation.
Medica, Düsseldorf, 1998
- [Mili01] Milimouk, I.; Hecht, A. M.; Beysens, D.; Geissler, E.
Swelling of neutralized polyelectrolyte gels.
Polymer 42 (2001), 487-494
- [Miur91] Miura, Y.; Hirano, K.; Nate, T.; Kambayashi, T.; Ohtsuka, M.; Nagai, T.
Manufacture of artificial snow using superabsorbent polymers.
Patentschrift, EP 440256 A1, 1991
- [Moer95] Moerkerke, R.; Koeningsveld, R.; Berghmans, H.
Phase transition in swollen networks.
Macromolecules 28 (1995), 1103-1107
- [Müll89] Müller, W.
Abdichtmaterial zur Herstellung von wasserquellbaren Profilen, Kitten, Vergussmassen, Beschichtungsmassen.
Patentschrift, DE 3912765 A1, 1989
- [Mumb94] Mumby, S.; Shear, P.
Determination from liquid-liquid phase data and the computation of phase diagrams for quasi-binary polymer solutions and blends.
Macromolecules 27 (1994), 689-694
- [Nage04] Nagels, M.; Röhlen, R.
Firesorb macht den Flammen den Garaus.
Feuerlöscherjournal 7 (2004), 10-12
- [Nipp83] Nippon Steel Corporation
Sealant for steel segment – comprising water swelling polyurethane resin obtained from active hydrogen component and organic polyisocyanate component.
Patentschrift, J 6076588, 1983

- [Nomu96] Nomura, S.; Thomas, K. M.
The effect of swelling pressure during coal carbonization on coke porosity.
Fuel 75 (1996), 187-194
- [Nott90] Nottelmann, H.
Dynamisch-mechanische Eigenschaften und Quellungsverhalten ionischer Hydrogele in wässrigen Medien.
Dissertation, Universität Hamburg, 1990
- [Ogaw02] Ogawa, K.; Ogawa, Y.; Kokufuta, E.
Effect of charge inhomogeneity of polyelectrolyte gels on their swelling behaviour.
Colloids Surf., A 209 (2002), 267-279
- [Orak06] Orakdogan, N.; Okay, O.
Effect of initial monomer concentration on the equilibrium swelling and elasticity of hydrogels.
Eur. Polym. J. 42 (2006), 955-960
- [Okya02] Okay, O.; Durmaz, S.
Charge density dependence of elastic modulus of strong polyelectrolyte hydrogels.
Polymer 43 (2002), 1215-1221
- [Omid94] Omidian, H.; Hashemi, S. A.; Askari, F.; Nafisi, S.
Swelling and crosslink density measurements for hydrogels.
Iranian J. Polym. Sci. Tech. 3 (1994), 115-119
- [Omid98] Omidian, H.; Hashemi, S. A.; Sammes, P. G.; Meldrum, I.
A model for the swelling of superabsorbent polymer.
Polymer 39 (1998), 6697-6704
- [Oosa71] Oosawa, F.
Polyelectrolytes.
Marcel Dekker, New York, 1971
- [Oppe92] Oppermann, W.
Swelling behavior and elastic properties of ionic hydrogels.
Polyelectrolyte Gels – ACS Symp. Ser. 480 (1992), 159-170
- [Ozme05] Ozmen, M. M.; Okay, O.
Superfast responsive ionic hydrogels with controllable pore size.
Polymer 46 (2005), 8119-8127

Literaturverzeichnis

- [Ozme06] Ozmen, M. M.; Okay, O.
Superfast responsive ionic hydrogels: Effect of the monomer concentration.
J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem. 43 (2006), 1215-1225
- [Pahl91] Pahl, M.; Gleißle, W.; Laun, H. M.
Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere.
VDI Gesellschaft Kunststofftechnik, VDI Verlag, Düsseldorf, 1991
- [Park01] Park, J. H.; Kim, D.
Preparation and characterization of water-swellaable natural rubbers.
J. Appl. Polym. Sci. 80 (2001), 115-121
- [Paul86] Paul, A.
Empfehlung Nr. 11 des Arbeitskreises 19 – Versuchstechnik Fels – der DGEG:
Quellversuch an Gesteinproben.
Bautechnik 3 (1986), 100-104
- [Peer03] Peer, F.; Venter, T.
Dewatering of coal fines by using a super absorbent polymer.
J. S. African Inst. Min. Metall. 103 (2003), 403-409
- [Penn61] Pennings, A. J.; Prins, W.
A versatile osmometer for polymer gels and solutions with applications to
cellulosic gels.
J. Polym. Sci. 49 (1961), 507-520
- [Posn11] Posnjak, E.
Über den Quellungsdruck.
Kolloidchemische Beihefte 3 (1911), 417-456
- [Rabe05] Rabenschlag, M.
Wie lenkt man einen Hurrikan?
Q21 - Fernsehbeitrag, Westdeutscher Rundfunk, 2005
- [Raju03] Raju, K. M.; Raju, M. P.; Mohan, Y. M.
Synthesis of superabsorbent copolymers as water manageable materials.
Polym. Int. 52 (2003), 768-772
- [Raul95] Rault, J.
The state of water in swollen polymers.
Macromol. Symp. 100 (1995), 31-38

- [Rein79] Reinke, J.
Untersuchungen über die Quellung einiger vegetabilischer Substanzen.
Botanische Abhandlungen aus dem Gebiet der Morphologie und
Physiologie 4 (1879), 1-137
- [Riec94] Riecke, E.
Zur Lehre von der Quellung.
Annalen der Physik und Chemie 53 (1894), 564-592
- [Rigb91] Rigbi, Z.
The influence of cavities on the swelling pressure of a constrained elastomer.
Kautschuk + Gummi – Kunststoffe 44 (1991), 915-916
- [Rocc05] Rocca, J. G., Omidian, H.; Shah, K. U.
Commercial status of gastric retention technologies.
Drug delivery technology 5 (2005), 50-58
- [Roeh04] Roehm, K.
Security system modes of action and applications: in particular for flood
protection.
Patentschrift, DE 10244380 A1, 2004
- [Root80] Roots, J.; Nystrom, B.
Thermodynamic and transport properties of concentrated aqueous solutions
of poly(oxyethylene).
Chem. Scripta 15 (1980), 165-168
- [Rosa02] Rosa, F.; Bordado, J.; Casquilho, M.
Kinetics of water absorbency in AA/AMPS copolymers: application of a
diffusion-relaxation model.
Polymer 43 (2002), 63-70
- [Rose86] Rose, S.
Über den Einfluss von Netzwerktopologie und Ionisierungsgrad auf die
mechanischen Eigenschaften von Hydrogelen aus Acrylamid-Acrylat-
Copolymeren.
Dissertation, Universität Clausthal, 1986
- [Ross91] De Rossi, D.; Kajiwara, K.; Osada, Y.; Yamauchi, A.
Polymer gels – fundamentals and biomedical applications.
Plenum Press, New York, 1991

Literaturverzeichnis

- [Roy03] Roy, I.; Gupta, M. N.
Smart polymeric materials: Emerging biochemical applications.
Chem. Biol. 10 (2003), 1161-1171
- [Rump75] Rumpf, H.
Mechanische Verfahrenstechnik.
Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1975
- [Sche02] Scheiler, R.
Restwasser der Jahrhundertflut an der Elbe.
Pressemitteilung, Degussa AG, 2002
- [Schi05] Schilling, J.
Den Augapfel wie einen Ball zum Hüpfen bringen.
VDI-Nachrichten 7 (2005), 12
- [Schr03] von Schröder, P.
Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine.
Z. Physik. Chem. 45 (1903), 75-117
- [Schu39] Schulz, G. V.
Solubility of high-molecular material. VI. State of the solvent in the system
acetone-nitrocellulose at low and high concentrations (0.1 to 75 %).
Z. Physik. Chem. 184 (1939), 1-41
- [Schw01] Schwentek, T.
Messung des Augeninnendrucks und Kalibrierung moderner Tonometer.
PTB-Mitteilungen 111 (2001), 32-33
- [Shin94] Shing, Y. G.
Sealing ring for spigot and socket pipe joints.
Patentschrift, GB 2273537 A, 1994
- [Silb95] Silberberg-Bouhnik, M.; Ramon, O.; Ladyzhinski, I.; Mizrahi, S.; Cohen, Y.
Osmotic deswelling of weakly charged poly(acrylic acid) solutions and gels.
J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 33 (1995), 2269-2279
- [Sohn03] Sohn, O.; Dukjoon, K.
Theoretical and experimental investigation of the swelling behavior of sodium
polyacrylate superabsorbent particles.
J. Appl. Polym. Sci. 887 (2003), 252-257

- [Spri00] Springer, S.
Untersuchung zum Einsatz einer neuartigen Dichtungskonzeption zur Abdichtung von Rohreinführungen.
Studienarbeit, Universität Dortmund, 2000
- [Stoc99] N. N.
Produktinformation.
The Absorber, Chemische Fabrik Stockhausen, Krefeld, 1999
- [Stra01] Stradling, M. A.; Goene, F.
Powder free super absorbent tapes and yarns for optical fibre cables.
Proc. Int. Wire Cable Symp. 50 (2001), 526-528
- [Stru81] Struble, L. J.; Diamon, S.
Swelling properties of synthetic alkali silica gels.
J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981), 652-656
- [Sved40] Svedeberg, T.; Pedersen, K. O.
Die Ultrazentrifuge.
Steinkopf-Verlag, Dresden, 1940
- [Tana79] Tanaka, T.; Fillmore, D. J.
Kinetics of swelling of gels.
J. Chem. Phys. 70 (1979), 1214-1218
- [Tana81] Tanaka, T.
Gels.
Scientific American 224 (1981), 124-136
- [Tana90] Tanaka, F.
Thermodynamic theory of network-forming polymer solutions 1.
Macromolecules 23 (1990), 3784-3790
- [Tano03] Tanodekaew, S.; Prasitsilp, M.; Swasdison, S.; Thavornnyutikarn, B.; Pothsree, T.; Pateepasen, R.
Preparation of acrylic grafted chitin for wound dressing application.
Biomaterials 25 (2003), 1453-1460
- [Terz31] Terzaghi, K.
Festigkeitseigenschaften der Schüttungen, Sedimente und Gele.
Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, IV, Part. 2, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1931

Literaturverzeichnis

- [Thie95] Thiel, J.; Maurer, G.; Prausnitz, J. M.
Hydrogele: Verwendungsmöglichkeiten und thermodynamische
Eigenschaften.
Chemie Ingenieur Technik 67 (1995), 1567-1583
- [Tiek05] Tieke, B.
Makromolekulare Chemie.
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005
- [Treo75] Treolar, L. R. G.
The physics of rubber elasticity.
Clarendon Press, Oxford, 1975
- [Tsuc82] Tsuchimoto, Y.; Takahata, S.; Shimada, K.
Dichtungsplatte.
Patentschrift, DE 3210176 C2, 1982
- [Tsuk93] Tsukahara, Y.; Toyoshima, N.; Tsai, H. C.
Hydrogels and contact lenses.
Chem. Ind. Macromonomers, Huethig & Wepf., Basel, 1993
- [Tuma02] Tumakaka, F.; Groß, J.; Sadowski, G.
Modeling of Polymer Phase Equilibria Using Perturbed-Chain SAFT.
Fluid Phase Equilibria 194-197 (2002), 541-551
- [Vdi06] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen
VDI-Wärmeatlas
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2006
- [Voll88] Vollmert, B.
Grundriss der makromolekularen Chemie.
E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1988
- [Wack00] Wack, H.; Klose, P.
Neuartiges Abdichtungssystem für Rohreinführungen.
3R International 39 (2000), 593-596
- [Wack03] Wack, H.
Tangit-System zur Abdichtung von Wanddurchführungen.
Euro Heat & Power 32 (2003), 40-43

- [Wack03] Wack, H.; Klose, P.
Injektionsgele – Einfluss der Synthesebedingungen auf die Gelstruktur.
Tiefbau 6 (2003), 350-353
- [Wack05] Wack, H.
Water-swellaible materials – application in self-repairing sealing systems.
Proc. Int. Conf. Fluid Sealing, BHR Group Ltd., Bedfordshire, 2005
- [Wall74] Wall, F. T.; White, R. A.
A distribution function for polymer lengths.
Macromolecules 7 (1974), 849-852
- [Wedl97] Wedler, G.
Lehrbuch der physikalischen Chemie.
Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [Wich60] Wichterle, O.; Bartl, P.; Rosenberg, M.
Water-soluble methacrylates as embedding media for preparation of ultra-thin sections.
Nature, 186 (1960), 494-495
- [Wich71] Wichterle, O.
Hydrogels.
Encycl. Polym. Sci. Technol. 15 (1971), 273-291
- [Witt04] Wittmeyer, P.
Neue Synthesestrategien zu kettensteifen Polyelektrolyten und deren Lösungseigenschaften.
Dissertation, Universität Darmstadt, 2004
- [Yin93] Yin, Y.
Swelling behavior of polyelectrolyte gels.
Dissertation, University Princeton, 1993
- [Yip87] Yip, D. C. F.
Nature and control of water in synthetic hydrogels.
Dissertation, Universität Salford, 1987
- [Zeis93] Zeisig, O.
Abdichtung gegen Feuchtigkeit.
Gebrauchsmuster, DE 9301440.6, 1993

Anhang A – Synthese- und Versuchsprogramm

Übersicht der durchgeführten Synthesen

Synthese	M [mol l ⁻¹]	V [mol-%]	N [mol-%]
M2,6-V0,6-N75	2,6	0,6	75
M2,6-V1,2-N75	2,6	1,2	75
M2,6-V1,8-N75	2,6	1,8	75
M2,6-V2,4-N75	2,6	2,4	75
M2,6-V2,4-N0	2,6	2,4	0
M2,6-V2,4-N25	2,6	2,4	25
M2,6-V2,4-N50	2,6	2,4	50
M2,6-V2,4-N100	2,6	2,4	100
M1,3-V2,4-N75	1,3	2,4	75
M1,9-V2,4-N75	1,9	2,4	75

Die Produkte jeder Synthese wurden nach abgeschlossener Trocknung vermahlen und mittels Siebung in die drei Kornklassen K100, K300 und K500 fraktioniert.

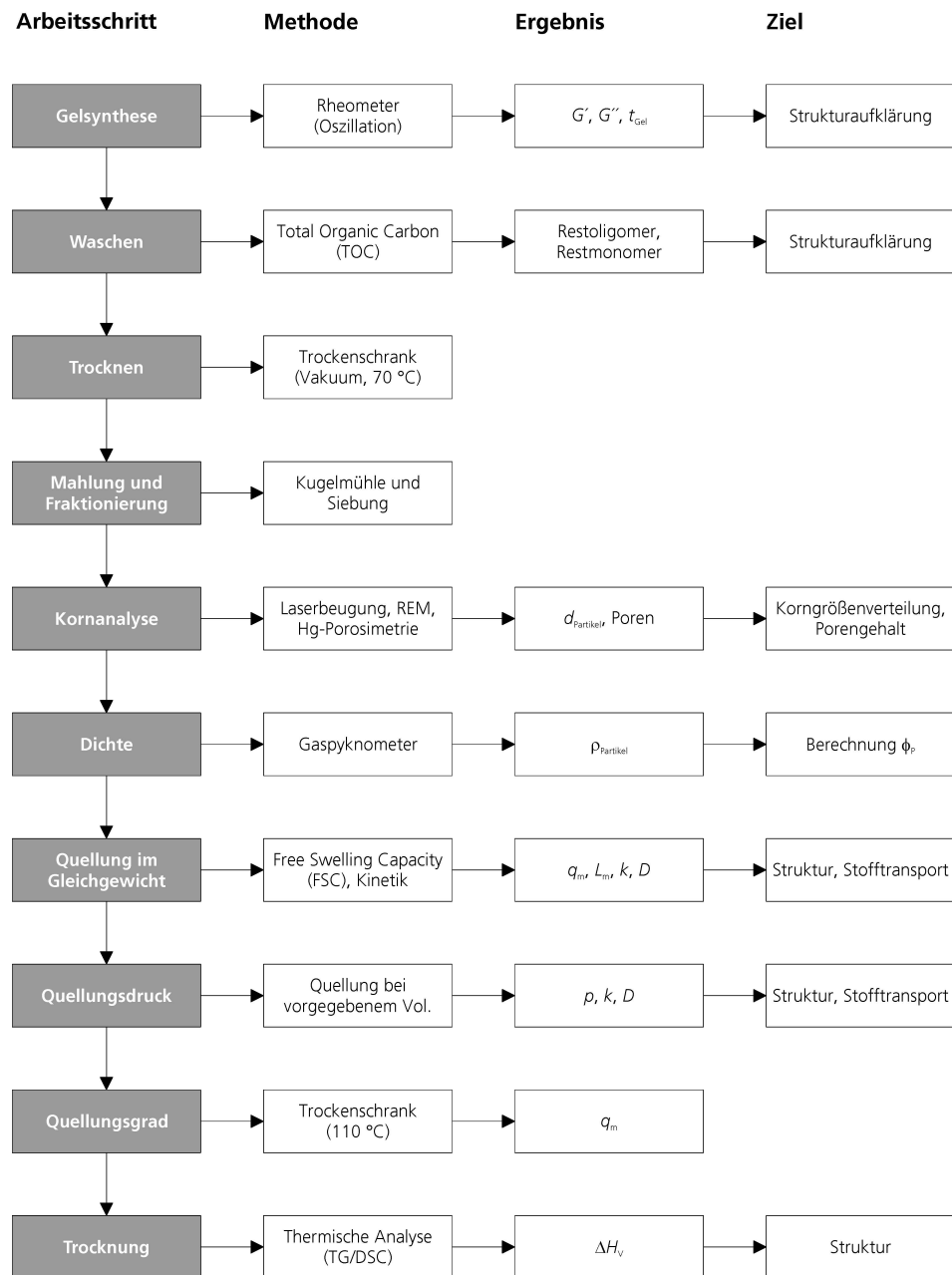
Für die Fraktionierung wurden Edelstahlsiebe mit den Maschenweiten 100 µm, 300 µm und 500 µm verwendet.

Kornklassen der Polymerpartikel

Kornklasse	d_{\min} [µm]	d_{\max} [µm]
K100	-	< 100
K300	100	300
K500	300	500

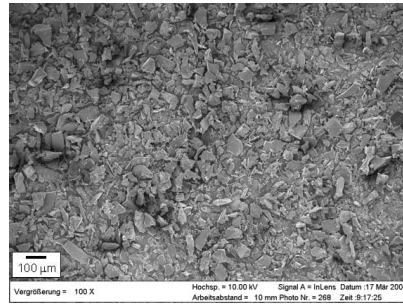
Anhang

Arbeits- und
Analyseschritte zur
Untersuchung der
Hydrogele

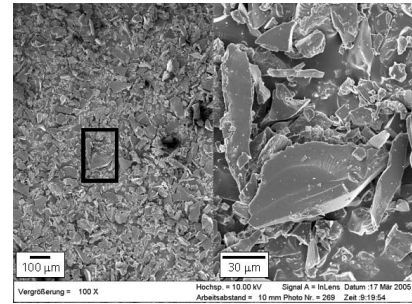


Anhang B – REM-Aufnahmen der Polymerpartikel

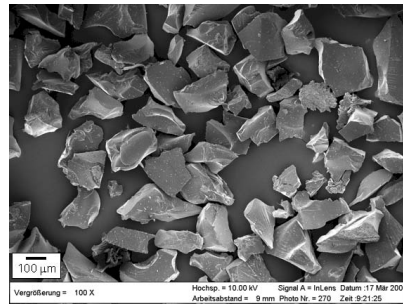
M1,3-V2,4-N75



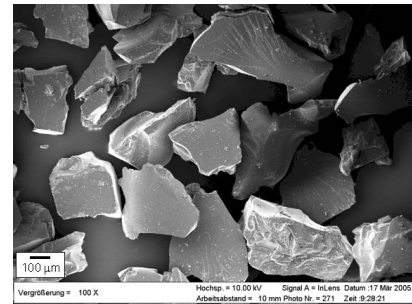
M1,3-V2,4-N75-K100



M1,3-V2,4-N75-K100 (vergrößert)

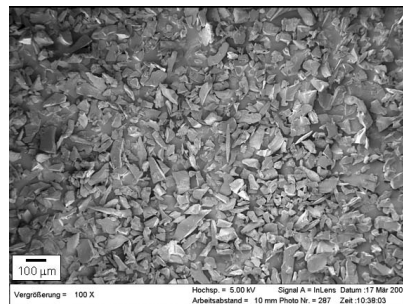


M1,3-V2,4-N75-K300

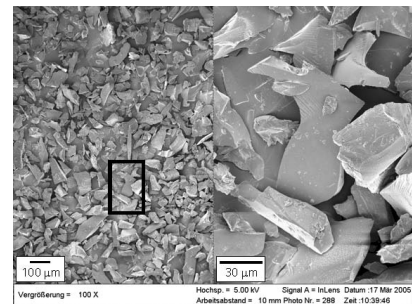


M1,3-V2,4-N75-K500

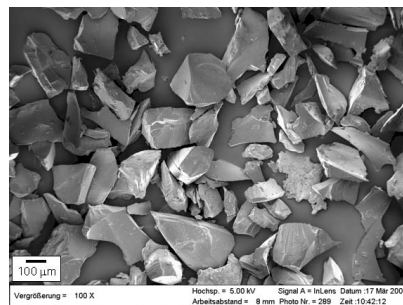
M2,6-V0,6-N75



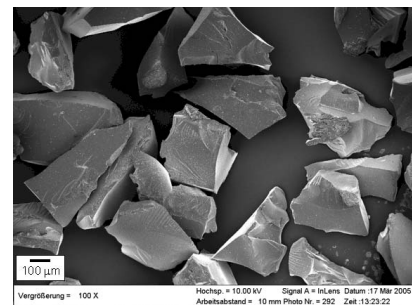
M2,6-V0,6-N75-K100



M2,6-V0,6-N75-K100 (vergrößert)



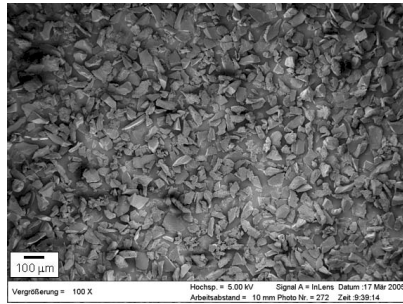
M2,6-V0,6-N75-K300



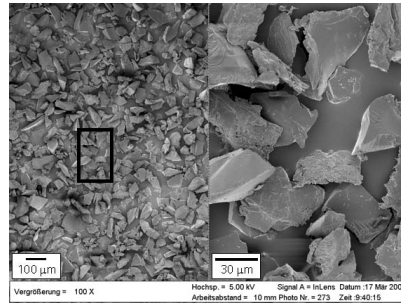
M2,6-V0,6-N75-K500

Anhang

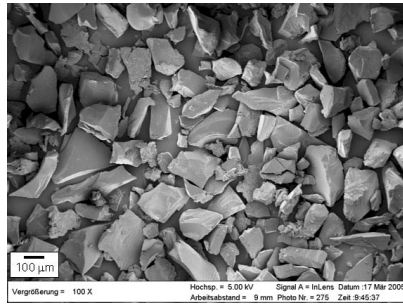
M2,6-V2,4-N0



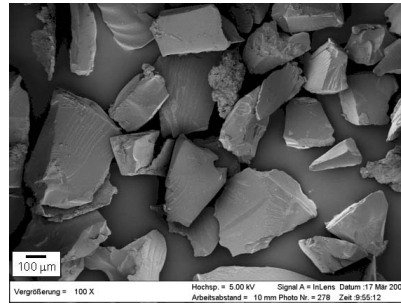
M2,6-V2,4-N0-K100



M2,6-V2,4-N0-K100 (vergrößert)



M2,6-2,4N0-K300

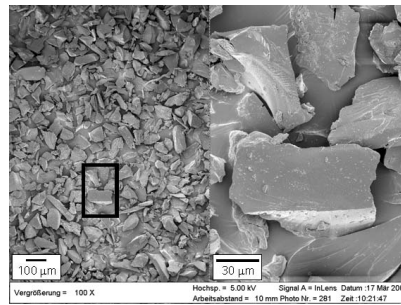


M2,6-V2,4-N0-K500

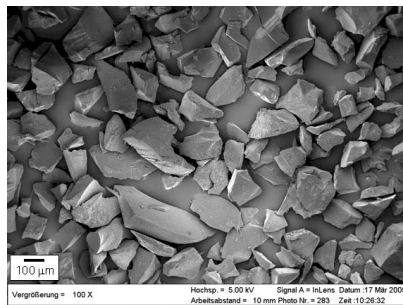
M2,6-V2,4-N100



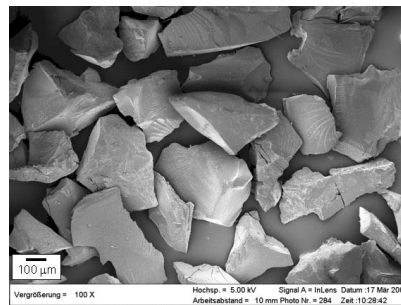
M2,6-V2,4-N100-K100



M2,6-V2,4-N100-K100 (vergrößert)



M2,6-2,4N100-K300



M2,6-V2,4-N100-K500

Anhang C – Diffusionskoeffizienten bei freier Quellung

Die kombinierten Diffusionskoeffizienten bei freier Quellung wurden, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, ermittelt und sind in der nachfolgenden Tabelle für die einzelnen Hydrogele, unterteilt in die Kornklassen, zusammengestellt.

Kombinierte
Diffusionskoeffi-
zienten bei freier
Quellung in
VE-Wasser

Polymer	Diffusionskoeffizient D [m ² s ⁻¹]		
	K100	K300	K500
M2,6-V0,6-N75	$5,45 \cdot 10^{-13}$	$1,02 \cdot 10^{-11}$	$4,00 \cdot 10^{-11}$
M2,6-V1,2-N75	$2,80 \cdot 10^{-12}$	$6,27 \cdot 10^{-11}$	$6,72 \cdot 10^{-11}$
M2,6-V1,8-N75	$4,20 \cdot 10^{-12}$	$1,07 \cdot 10^{-10}$	$1,17 \cdot 10^{-10}$
M2,6-V2,4-N75	$9,42 \cdot 10^{-12}$	$7,21 \cdot 10^{-11}$	$1,23 \cdot 10^{-10}$
M2,6-V2,4-N0	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$1,38 \cdot 10^{-11}$	$2,91 \cdot 10^{-11}$
M2,6-V2,4-N25	$1,05 \cdot 10^{-11}$	$2,79 \cdot 10^{-11}$	$5,06 \cdot 10^{-11}$
M2,6-V2,4-N50	$2,14 \cdot 10^{-11}$	$5,35 \cdot 10^{-11}$	$6,54 \cdot 10^{-11}$
M2,6-V2,4-N100	$2,38 \cdot 10^{-12}$	$8,83 \cdot 10^{-11}$	$9,52 \cdot 10^{-11}$
M1,3-V2,4-N75	$9,65 \cdot 10^{-13}$	$7,60 \cdot 10^{-12}$	$5,57 \cdot 10^{-11}$
M1,9-V2,4-N75	$2,03 \cdot 10^{-12}$	$5,27 \cdot 10^{-11}$	$8,04 \cdot 10^{-11}$

Anhang D – Kalibrierung der Quellungsdrucksensoren

Zur Bestimmung des Quellungsdrucks wurden Miniatur-Drucksensoren des Unternehmens Kulite Semi-Conductor GmbH mit folgender Charakteristik verwendet:

- Drucksensor-Typ XTM-190M
- Gewindeabmessung: metrisch, M5 x 0,8
- Einschraublänge: 11,1 mm
- Meßprinzip: piezoresistiv
- Metallmembrandurchmesser: 3,8 mm
- Druckbereich: 0 bis 14 MPa (Überlastbereich 14 MPa)
- Meßform: Überdruck

Die Drucksensoren wurden mit der Fraunhofer UMSICHT Messwerterfassung- und -visualisierung »DAVID« betrieben.

Zur Umrechnung der vom Sensor gelieferten Spannungssignale in die zugehörigen Druckwerte wurde an den in die jeweils zugeordnete Quellungsdruckkammer verschraubten Drucksensoren eine Kalibrierung durchgeführt. Die Kammern wurden mit einem Prüfdruck (Medium: Luft, Druckkalibriereinrichtung des Unternehmens Wika GmbH) von 0; 0,5; 1 und 2 MPa beaufschlagt. Die beim Prüfdruck p erhaltenen Spannungswerte U der Drucksensoren wurden erfasst und eine lineare Kalibrierfunktion, mit den Kalibrierkonstanten A und B , in der Form:

$$p(U) = A \cdot U + B \quad [\text{MPa}]$$

erstellt. Für die verwendeten Drucksensoren ergaben sich die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Kalibrierkonstanten.

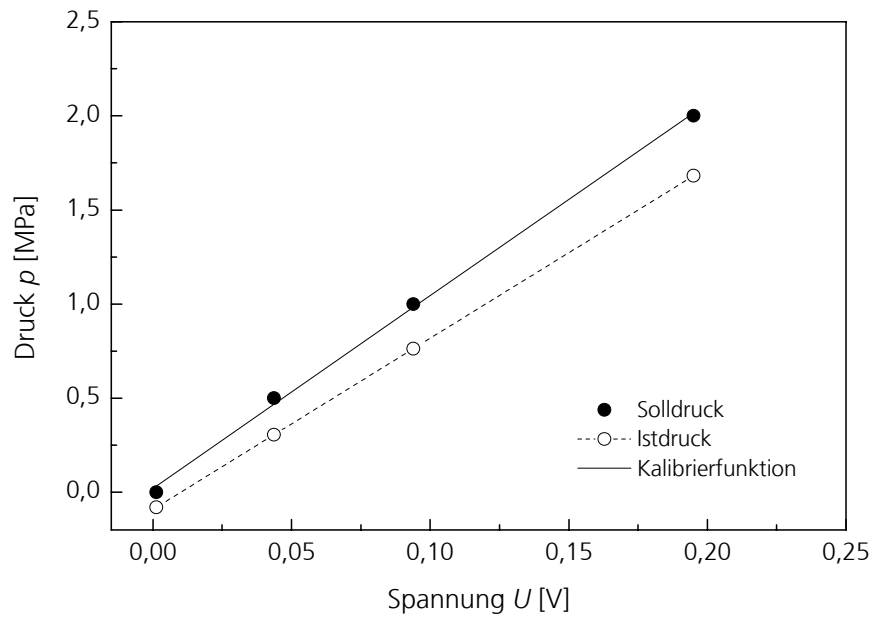
Kalibrierkonstanten
der Drucksensoren

Drucksensor Nr.	A [-]	B [-]
1	10,224	0,022
2	9,213	-0,244
3	9,393	0,009
4	9,789	0,014
5	9,884	-0,001
6	9,084	-0,008

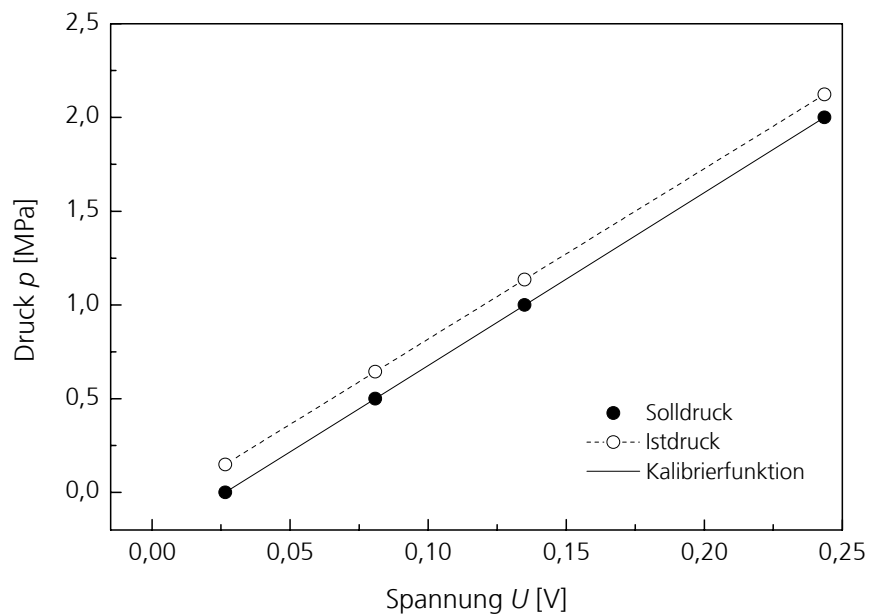
Anhang

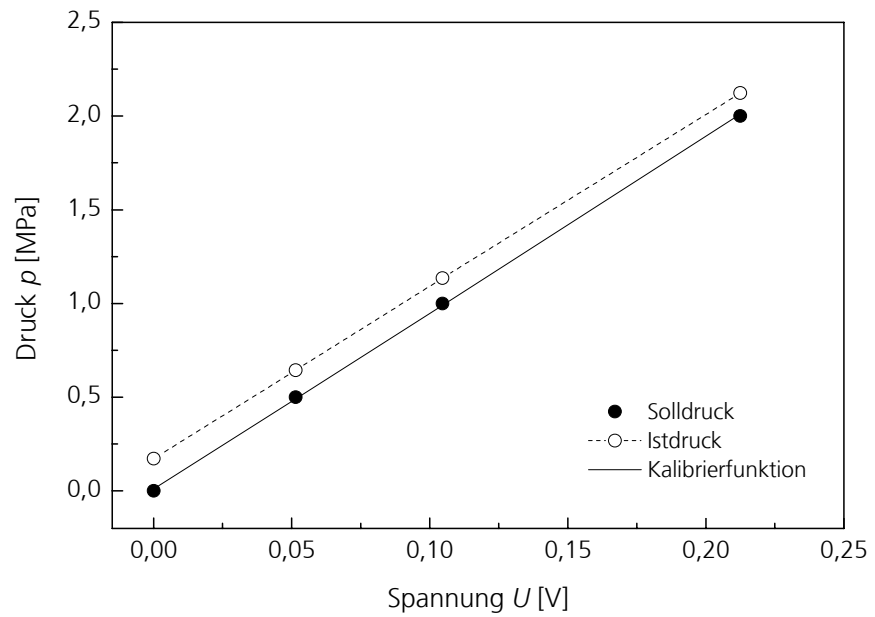
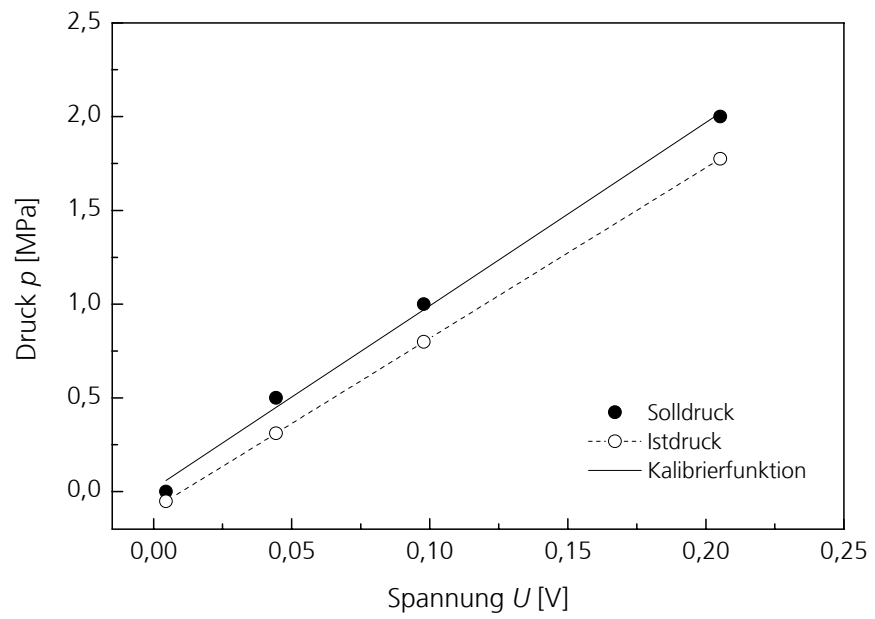
In den nachfolgenden Bildern ist jeweils der bei der Prüfdruckbeaufschlagung in Abhängigkeit vom zugehörigen Spannungssignal erhaltene Druckwert (Istwert) und der in Abhängigkeit vom zugehörigen Spannungssignal nach der Kalibrierung (Kalibrierfunktion) erhaltene Wert im Vergleich zum Solldruck dargestellt.

Drucksensor
Nr. 1



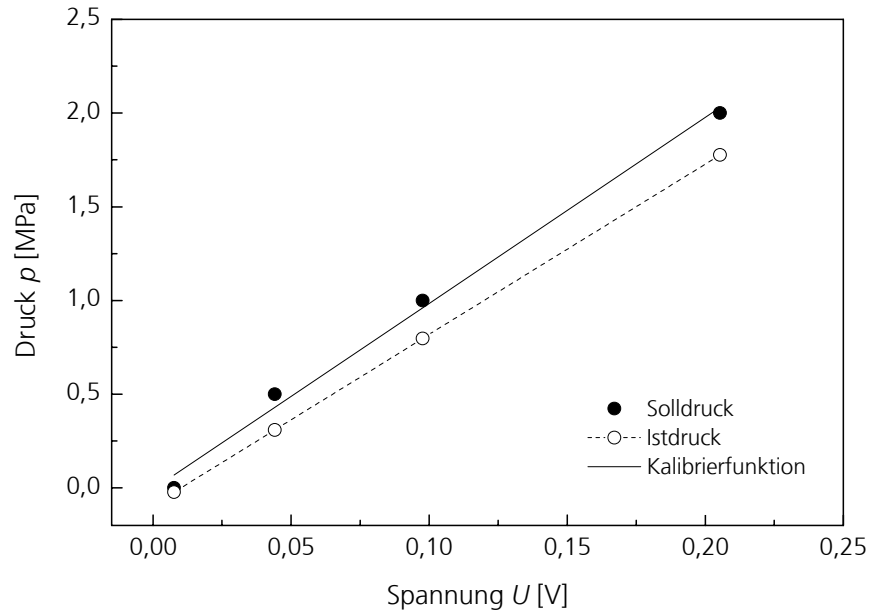
Drucksensor
Nr. 2



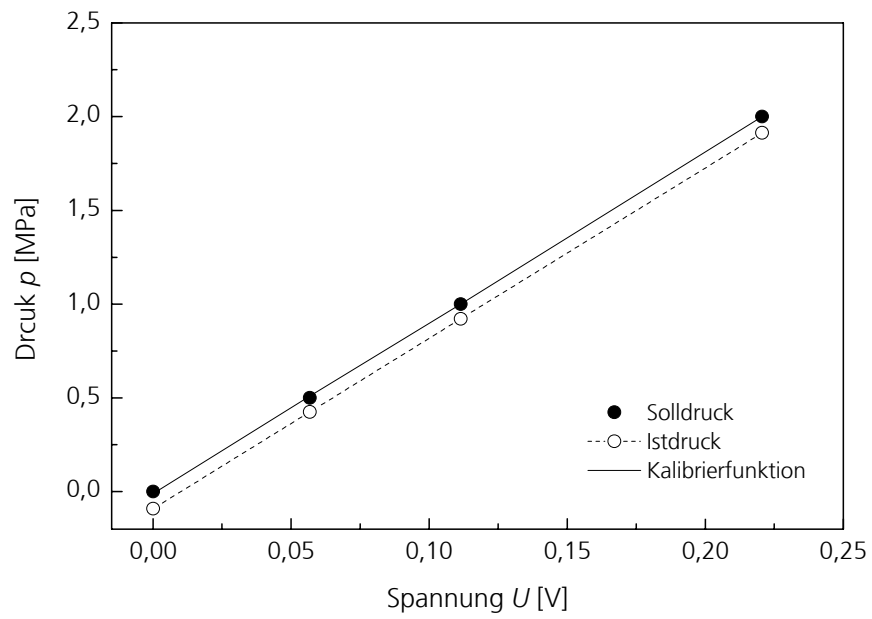
Drucksensor
Nr. 3Drucksensor
Nr. 4

Anhang

Drucksensor
Nr. 5



Drucksensor
Nr. 6



Anhang E – Stoffmengen der Quellsdruckmessungen

Polymereinwaagen in den Quells- druckkammern	Kammer	Einwaage
	Nr.	[g]
	1	0,0425
	2	0,0856
	3	0,1702
	4	0,2548
	5	0,3396
	6	0,4252

Die über die Kornklassen gemittelten Dichten der Polymere sind, in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad, nachfolgend aufgeführt.

Mittlere Dichte der Polymere	Synthese	κ_N (N)	Dichte ρ_p
	jeweils für K100 bis K500	[mol-%]	[g cm ⁻³]
	M2,6-V2,4	0	1,44
	M2,6-V2,4	25	1,50
	M2,6-V2,4	50	1,56
	M1,3 bis M2,6 und V0,6 bis 2,4	75	1,63
	M2,6-V2,4	100	1,68

Für die aufgeführten Polymereinwaagen ergeben sich, mit dem verwendeten Kammervolumen von $V_Q = 0,7854 \text{ cm}^3$ und den Polymerdichten, nach Abschluss des Quellsdruckexperiments (d. h. im Quellsdruckgleichgewicht) die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten Stoffmengen.

Anhang

Polymervolumen-
anteil in den
Quellungskammern

Kammer Nr.	Neutralisationsgrad κ_N [mol-%]				
	0	25	50	75	100
	Polymervolumenanteil ϕ_p [-]				
1	0,038	0,036	0,035	0,033	0,032
2	0,076	0,073	0,070	0,067	0,065
3	0,150	0,144	0,139	0,133	0,129
4	0,225	0,216	0,208	0,199	0,257
5	0,300	0,288	0,277	0,265	0,257
6	0,376	0,361	0,347	0,332	0,322

Wasservolumen-
anteil in den
Quellungskammern

Kammer Nr.	Neutralisationsgrad κ_N [mol-%]				
	0	25	50	75	100
	Wasservolumenanteil ϕ_w [-]				
1	0,962	0,964	0,965	0,967	0,968
2	0,924	0,927	0,930	0,933	0,935
3	0,850	0,856	0,861	0,867	0,871
4	0,775	0,784	0,792	0,801	0,807
5	0,700	0,712	0,723	0,735	0,743
6	0,624	0,639	0,653	0,668	0,678

Massenanteil des
Polymers in den
Quellungskammern

Kammer Nr.	Neutralisationsgrad κ_N [mol-%]				
	0	25	50	75	100
	Massenanteil Polymer [Gew.-%]				
1	5,34	5,33	5,32	5,32	5,31
2	10,58	10,55	10,52	10,49	10,47
3	20,37	20,26	20,15	20,04	19,97
4	29,58	29,34	29,12	28,89	28,74
5	38,26	37,86	37,50	37,12	36,87
6	46,53	45,94	45,40	44,84	44,48

Massenanteil des
Wassers in den
Quellungskammern

Kammer Nr.	Neutralisationsgrad κ_N [mol-%]				
	0	25	50	75	100
	Massenanteil Wasser [Gew.-%]				
1	94,66	94,67	94,68	94,68	94,69
2	89,42	89,45	89,48	89,51	89,53
3	79,63	79,74	79,85	79,96	80,03
4	70,42	70,66	70,88	71,11	71,26
5	61,74	62,14	62,50	62,88	63,13
6	53,47	54,06	54,60	55,16	55,52

Anhang

Massenbezogene
Quellungsgrade im
Gleichgewicht in
den Quellungs-
kammern

Kammer Nr.	Neutralisationsgrad κ_N [mol-%]				
	0	25	50	75	100
	Massenbezogener Quellungsgrad q_m [-]				
1	18,73	18,76	18,79	18,81	18,83
2	9,46	9,48	9,50	9,54	9,55
3	4,91	4,94	4,96	4,99	5,01
4	3,38	3,41	3,43	3,46	3,48
5	2,61	2,64	2,67	2,69	2,71
6	2,15	2,18	2,20	2,23	2,25

Anhang F – Kalibrierung der Thermischen Analyse

Temperaturkalibrierung

Die vom Messgerät im Experiment detektierte Umwandlungstemperatur T_{exp} unterscheidet sich infolge der thermischen Ankopplung des Thermoelements an die Probe vom Literaturwert der Proben-Umwandlungstemperatur T_{Lit} . Unter der Annahme, dass zwischen der experimentell ermittelten Umwandlungstemperatur und der wahren Umwandlungstemperatur ein funktionaler Zusammenhang besteht, kann eine Korrekturtemperatur T_{korr} definiert werden:

$$T_{\text{korr}} = T_{\text{Lit}} + f(T_{\text{exp}})$$

Dieser funktionale Zusammenhang wird durch Kalibrierungsmessungen ermittelt.

Empfindlichkeitskalibrierung

Beim Aufheizen des DSC-Ofens fließen Wärmeströme in die Probe (Φ_{Op}) und in die Referenzprobe (Φ_{OR}). Bei thermischer Symmetrie der Anordnung sind die Beträge beider Wärmeströme gleich und die Temperaturdifferenz ΔT zwischen den Proben ist 0. Die Temperaturdifferenz wird von 0 verschieden, wenn in der Probe infolge einer Reaktion Wärme verbraucht wird oder entsteht. Es folgt eine Änderung des vom Ofen in die Probe fließenden Wärmestroms um $\Delta\Phi_{\text{Op}}$. Diese Wärmestromänderung ist proportional zur gemessenen Temperaturdifferenz $\Delta T(t)$ und im Idealfall (stationär, keine Verluste) gleich dem Reaktionswärmestrom Φ_{Reak} der Probe:

$$\Delta\Phi_{\text{Op}}(t) = \Phi_{\text{Reak}}(t) = -K \Delta T(t) \quad \text{mit} \quad \Delta T = T_{\text{Probe}} - T_{\text{Referenzprobe}}$$

Bei endothermen Reaktionen ist ΔT negativ, Φ_{Reak} also positiv, d. h. in die Probe hineingerichtet. Der Proportionalitätsfaktor K ist im Allgemeinen keine Konstante, sondern von der Temperatur sowie den Proben- und Versuchsparametern abhängig. Der reziproke Wert des Kalibrierfaktors ist die Empfindlichkeit E . Diese gibt an, wie stark sich das elektrische Ausgangssignal des Geräts bei einer Änderung des von der Probe abgegebenen oder aufgenommenen Wärmestroms ändert. Bei bekannter Empfindlichkeit des Messsystems kann aus den Rohdaten die Berechnung der Umwandlungs- und Reaktionsenthalpien erfolgen.

Die Empfindlichkeit wird durch Kalibrierungsmessungen ermittelt.

Vorgehensweise

Die Kalibrierung der Geräte erfolgte mit Proben (Standardreferenzmaterialien) bekannter Umwandlungstemperatur und -wärme [Hemm89]. Die Kalibrierung wurde mit den gleichen Versuchsparametern durchgeführt wie die späteren Messungen. Die Kalibrierfunktionen wurden mit Hilfe einer in der Netzsch-Auswertesoftware integrierten Kalibrierroutine erstellt.

Bei der Temperaturkalibrierung wird zunächst für jeden Standard die Differenz zwischen dem Literaturwert und der im Experiment erhaltenen Umwandlungstemperatur berechnet. Die erhaltenen Daten werden durch ein Polynom zweiter Ordnung angepasst, mit dem dann eine Temperaturkorrektur der experimentell bestimmten Umwandlungstemperatur, in dem von den Umwandlungstemperaturen der Standardmaterialien definierten Temperaturintervall, möglich ist:

$$T_{\text{korrr}} = T_{\text{Lit}} + (b_2 T_{\text{exp}}^2 + b_1 T_{\text{exp}} + b_0) \text{ [}^\circ\text{C]}$$

Bei der Empfindlichkeitskalibrierung wird die DSC-Kurve (Rohdaten) im Intervall der Phasenumwandlung integriert. Die wahre Umwandlungsenthalpie ΔH_{Lit} wird durch den Wert der ermittelten Fläche F (in $\mu\text{V s mg}^{-1}$) dividiert und so die Empfindlichkeit E (in $\mu\text{V mW}^{-1}$) erhalten. Die experimentell erhaltenen Empfindlichkeiten werden in Abhängigkeit von der Temperatur durch eine Exponentialfunktion angepasst:

$$E_{\text{ber}} = (b_0 + b_1 z + b_2 z^2) \exp(-z^2) \text{ [}\mu\text{V mW}^{-1}\text{]} \text{ mit } z = \frac{(T + b_3)}{b_4}$$

Zur Bestimmung der Umwandlungsenthalpie (in J g^{-1}) einer zu untersuchenden Reaktion wird zunächst eine Integration der DSC-Kurve im Intervall der Reaktion durchgeführt. Die Umwandlungsenthalpie wird berechnet, indem der erhaltene Wert der Fläche durch die Empfindlichkeit, berechnet am Punkt der Onset-Temperatur, dividiert wird:

$$\Delta H = \frac{F}{E_{\text{ber}}}$$

Weitergehende Erläuterungen zur Thermischen Analyse finden sich in [Hemm89], [Deut92], [Deut93].

Temperaturkalibrierung Netzsch STA 409

Temperaturkalibrierung der Thermischen Analyse – Netzsch STA 409

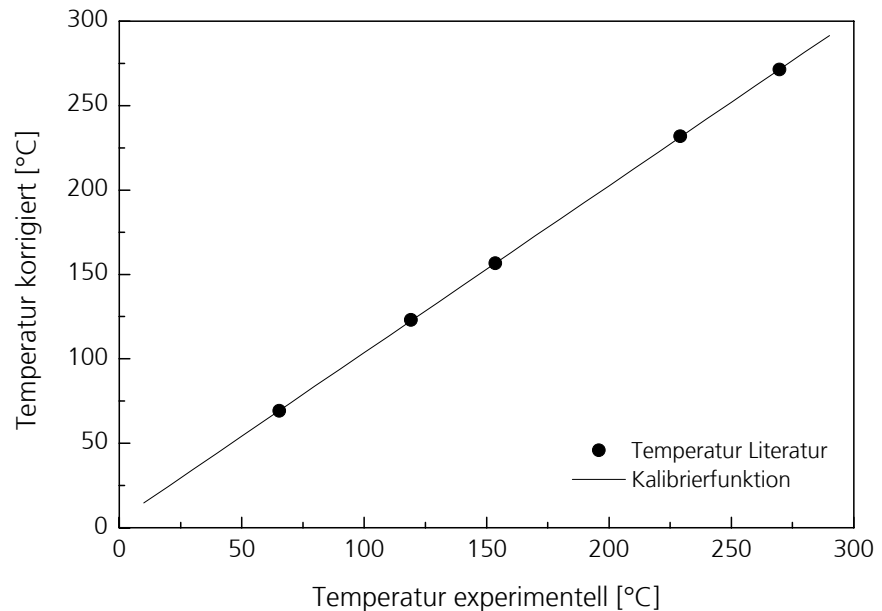
Parameter:
Aluminium-Tiegel
Heizrate 5 °C min⁻¹
50 ml min⁻¹ N₂

Substanz	T_{Lit} [°C]	T_{exp} [°C]	math. Wichtung	T_{korr} [°C]
Biphenyl	69,2	65,3	1	69,3
Benzoesäure	123,3	119,1	1	122,6
Indium	156,6	153,6	10	156,7
Zinn	231,9	229,1	1	231,4
Bismut	271,4	269,7	1	271,6

Kalibrierfunktion:

$$T_{\text{korr}} = T_{\text{Lit}} + \left(182,2 \cdot 10^{-8} T_{\text{exp}}^2 - 1104,9 \cdot 10^{-5} T_{\text{exp}} + 4744,9 \cdot 10^{-3} \right) [\text{°C}]$$

Darstellung der Kalibrierfunktion und Vergleich mit den wahren Umwandlungstemperaturen (Literaturwerte) der Kalibriersubstanzen



Empfindlichkeitskalibrierung Netzsch STA 409

Empfindlichkeitskalibrierung der Thermischen Analyse – Netzsch STA 409

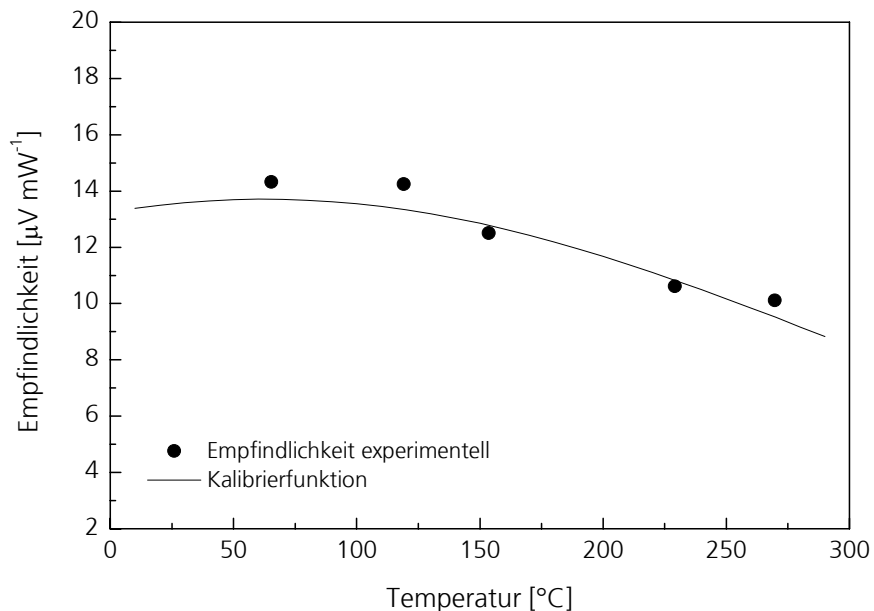
Parameter:
Aluminium-Tiegel
Heizrate 5 °C min⁻¹
50 ml min⁻¹ N₂

Substanz	ΔH_{Lit} endotherm [J g ⁻¹]	Fläche [$\mu\text{V s mg}^{-1}$]	exp. Empfd. [$\mu\text{V mW}^{-1}$]	math. Wichtung	ber. Empfd. [$\mu\text{V mW}^{-1}$]
Biphenyl	121,4	1738,0	14,316	1	13,704
Benzooesäure	147,7	2101,0	14,254	1	13,286
Indium	28,6	357,6	12,503	10	12,716
Zinn	60,5	637,5	10,537	1	10,742
Bismut	53,3	538,9	10,111	1	9,459

Kalibrierfunktion:

$$E_{\text{ber}} = (13,704 - 0,521z) \exp(-z^2) [\mu\text{V mW}^{-1}] \text{ mit } z = \frac{(T - 69,2)}{342,857}$$

Darstellung der Kalibrierfunktion und Vergleich mit den experimentell ermittelten Empfindlichkeiten



Temperaturkalibrierung Netzsch DSC 204

Temperaturkalibrierung der Thermischen Analyse – Netzsch DSC 204

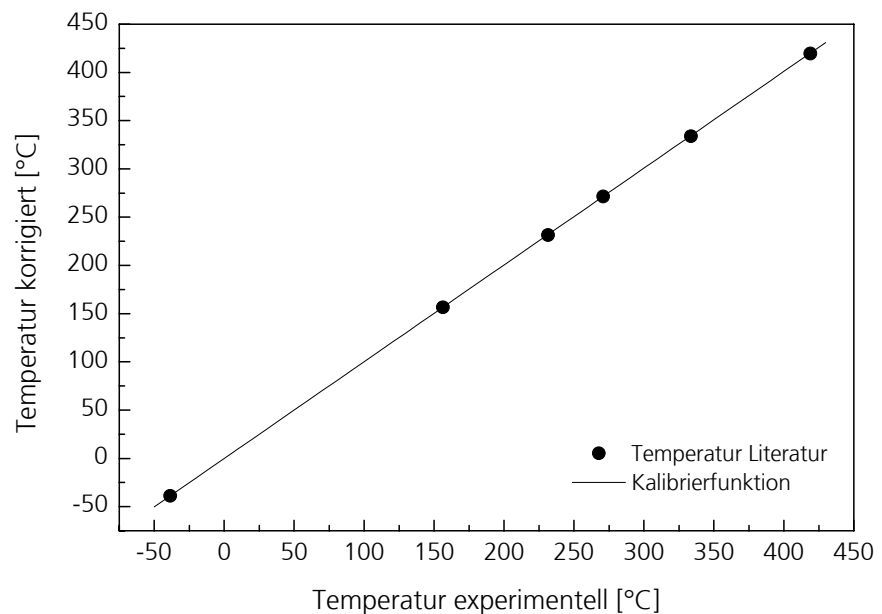
Parameter:
Aluminium-Tiegel
Heizrate 5 °C min⁻¹
20 ml min⁻¹ N₂

Substanz	T_{Lit} [°C]	T_{exp} [°C]	math. Wichtung	T_{korr} [°C]
Quecksilber	-38,8	-38,6	1	-38,8
Indium	156,6	156,3	10	156,6
Zinn	231,5	231,5	1	231,9
Bismuth	271,4	270,9	1	271,3
Kaliumnitrat	334,0	333,7	1	334,2
Zink	419,6	419,0	1	419,5

Kalibrierfunktion:

$$T_{\text{korr}} = T_{\text{Lit}} + \left(-345,9 \cdot 10^{-8} T_{\text{exp}}^2 + 281,7 \cdot 10^{-5} T_{\text{exp}} + 63,3 \cdot 10^{-3} \right) \text{ [}^\circ\text{C]}$$

Darstellung der Kalibrierfunktion und Vergleich mit den wahren Umwandlungstemperaturen (Literaturwerte) der Kalibriersubstanzen



Empfindlichkeitskalibrierung Netzsch DSC 204

Empfindlichkeitskalibrierung der Thermischen Analyse – Netzsch DSC 204

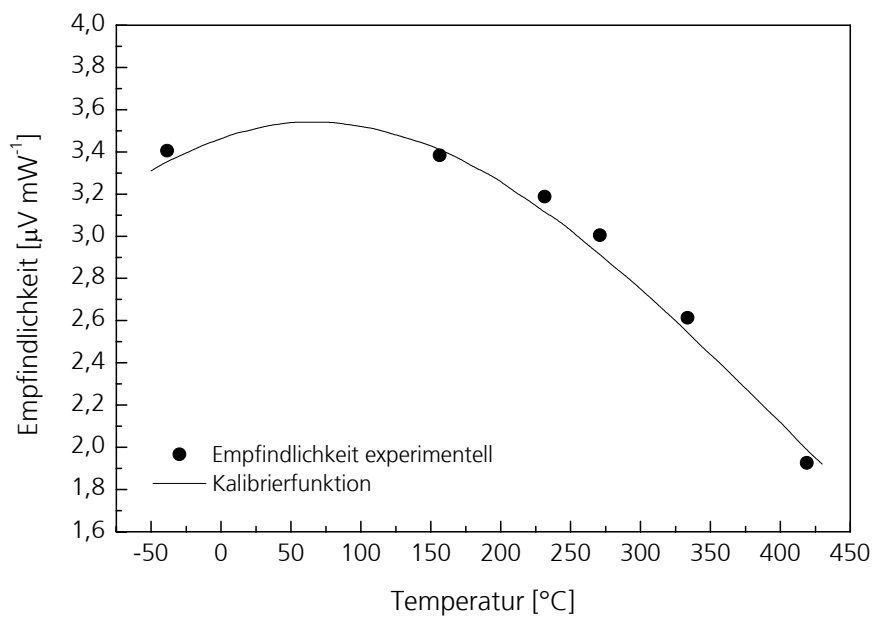
Parameter:
Aluminium-Tiegel
Heizrate 5 °C min⁻¹
20 ml min⁻¹ N₂

Substanz	ΔH_{Lit} endotherm [J g ⁻¹]	Fläche [μV s mg ⁻¹]	exp. Empfd. [μV mW ⁻¹]	math. Wichtung	ber. Empfd. [μV mW ⁻¹]
Quecksilber	11,40	38,97	3,406	1	3,352
Indium	28,59	96,75	3,384	10	3,407
Zinn	60,10	191,60	3,188	1	3,116
Bismuth	53,25	160,00	3,005	1	2,913
Kaliumnitrat	95,50	249,60	2,614	1	2,542
Zink	111,18	214,20	1,927	1	1,987

Kalibrierfunktion:

$$E_{\text{ber}} = (3,352 + 2,152z - 2,568z^2) \exp(-z^2) \text{ [}\mu\text{V mW}^{-1}\text{]} \text{ mit } z = \frac{(T + 38,8)}{607,210}$$

Darstellung der Kalibrierfunktion und Vergleich mit den experimentell ermittelten Empfindlichkeiten



Publikationsliste

Aus dieser Arbeit sind bisher folgende Fachaufsätze hervorgegangen:

- Wack, H.; Ulbricht, M.
Polymere Hydrogele in der Abdichtungstechnik – Untersuchungen zum Quellsdruck.
Chem. Ing. Tech., im Druck
- Wack, H.; Ulbricht, M.
Method and model for the analysis of gel blocking effects during the swelling of polymeric hydrogels.
Ind. Eng. Chem. Res., eingereicht und akzeptiert

Lebenslauf

Vor- und Zuname: Holger Wack

Wohnort: Hüttemannstraße 40
44137 Dortmund

Geburtstag: 10.04.1966

Geburtsort: Plettenberg, NRW

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig, keine Kinder

Schulbildung: 8/1972 – 7/1976 Grundschule Eschen, Plettenberg
8/1976 – 5/1985 Städt. Albert-Schweitzer-Gymnasium,
Plettenberg
5/1985 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Grundwehrdienst: 10/1985 – 9/1986 Standort Hemer

Studium: 10/1986 – 3/1993 Chemietechnik, Universität Dortmund
3/1993 Abschluss: Dipl.-Ing. Chemietechnik

Berufstätigkeit: 4/1993 – 9/1999 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für
Umwelt- und Sicherheitstechnik UMSICHT e. V.,
Oberhausen
6/1999 Gründung der WAGRO Systemdichtungen GmbH,
Dortmund
6/1999 – 7/2004 Geschäftsführender Gesellschafter der WAGRO
Systemdichtungen GmbH, Dortmund
seit 10/1999 Projektleiter und stellvertretender Geschäftsfeld-
leiter im Geschäftsfeld »Spezialwerkstoffe«
am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-
und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen
seit 8/2004 Prokurist der WAGRO Systemdichtungen GmbH,
Dortmund