

Diplomarbeit

Titel der Diplomarbeit

Messung des elastischen Verhaltens hygroskopischer Polymere

Verfasser

Jakob Schabasser

Angestrebter akademischer Titel

Magister der Naturwissenschaften (Mag.rer.nat.)

Wien, 2013

Studienkennzahl laut Studienblatt: A 190 347 412

Studienrichtung laut Studienblatt: Lehramtsstudium UF Französisch UF Physik

Betreuer: ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Wilfried Schranz

1 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt vor allem Ao.Prof. Dr. Wilfried Schranz und Mag. Marius Reinecker für die hervorragende persönliche Betreuung und die fachliche Expertise. Durch das Verfassen dieser Diplomarbeit wurde mir ein spannender Einblick in das wissenschaftliche Arbeiten gewährleistet.

Inhaltsverzeichnis

1	Danksagung	1
2	Einleitung	3
3	Grundlagen	5
4	Klassifizierung von Polymeren	7
4.1	Einteilung basierend auf Molekülstruktur (<i>structure-based classification</i>)	7
4.2	Eigenschaftsbezogene Klassifizierung (<i>property-based classification</i>) . .	8
5	Polymerisation	11
5.1	Allgemeines	11
5.2	Radikalische Polymerisation	11
5.3	Ionische Polymerisation	15
6	Hygroskopische Polymere (Superabsorber)	20
6.1	Einführung	20
6.2	Geschichtliches	20
6.3	Anwendung	20
6.4	Chemische Beschaffenheit	21
7	Diffusion in Polymeren	24
7.1	Das erste Ficksche Gesetz	24
7.2	Das zweite Ficksche Gesetz	27
8	Messung der elastischen Module	29
8.1	Theorie	29
8.1.1	Das Hooksche Gesetz	29
8.1.2	Das Four-element-model zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens	30
8.1.3	Das komplexe Elastizitätsmodul	31
8.1.4	Phasenübergänge in Polymeren	33
8.1.5	Temperaturscan eines Polymers, Glasübergangstemperatur . .	35
9	Die Dynamisch-Mechanische Analyse	38
9.1	Messmethode mittels DMA	38
9.2	LVDT	40

10 Experimenteller Teil	44
10.1 Quellversuche	47
10.1.1 Quellverhalten in destilliertem Wasser	48
10.1.2 Quellverhalten in Salzwasser	50
10.2 Messung der elastischen Konstante während des Quellvorgangs in destilliertem Wasser	52
10.3 Temperaturscan	55
11 Abstract	59
12 Literaturverzeichnis	60
12.1 Internetquellen	61
13 Abbildungsverzeichnis	61
14 Lebenslauf	63

2 Einleitung

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich mit dem elastischen Verhalten hygroskopischer Polymere.

Hygroskopische Polymere (Wortherkunft: *hygrós* (lt.) = feucht, nass und *skopein* (lt.) = anschauen) sind, aufgrund ihrer Fähigkeit große Wassermengen aufnehmen und für längere Zeit speichern zu können, ein interessanter Werkstoff für viele Industriezweige.

Diese Arbeit ist in einen theoretischen und einen experimentellen Teil gegliedert. Der Theorieteil soll Antwort auf folgende Leitfragen geben:

- Was sind Polymere? Wie sind sie aufgebaut und welche Unterscheidungskriterien gibt es?
- Wie funktioniert die Bildung von Polymeren im Detail und wie sieht die chemische Beschaffenheit von hygroskopischen Polymeren aus?

- Wie beschreibt das komplexe Elastizitätsmodul die viskoelastischen Eigenschaften eines Materials und wie erfolgt dessen Messung mithilfe eines Dynamisch - Mechanischen Analysators?
- Was ist Diffusion, wie wird sie physikalisch beschrieben? Welche Faktoren haben Einfluss auf die Diffusion in hygroskopischen Polymeren?

Im experimentellen Teil werden "Waterpearls" zu Beginn auf ihr Diffusionsverhalten untersucht. Es folgen Experimente zur Messung des elastischen Verhaltens während des Quellvorgangs und zur Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls. Die Versuche versprechen neue, interessante Ergebnisse zu liefern, obwohl ihre Durchführung aufgrund der hohen Individualität sehr anspruchsvoll ist.

3 Grundlagen

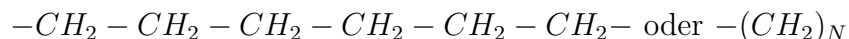
Die Bezeichnung Polymer setzt sich aus den griechischen Worten *poly* (viele) und *meros* (Teil) zusammen. Es handelt sich hierbei um chemische Verbindungen, die wiederum aus Makromolekülen aufgebaut sind.

”Ein Makromolekül ist ein aus einer großen Zahl von Atomen aufgebautes Molekül mit einer entsprechend großen relativen Molekülmasse ($\equiv$ *Molekulargewicht*).” (Elias, 1996, S. 1)

Es gibt allerdings keine strikte Trennlinie zwischen Makromolekülen und Molekülen mit geringerem relativen Molekulargewicht. Der Term Makromolekül sagt im Gegensatz zum Term Polymermolekül nichts über die chemische Struktur aus. Die Bezeichnung Polymermolekül weist bereits auf drei Gegebenheiten hin:

1. Die Grundbausteine sind Einheiten mit kleinem relativen Molekulargewicht.
2. Es gibt nur eine (oder wenige) Arten dieser Grundbausteine.
3. Notgedrungen müssen sich diese Grundbausteine immer wiederholen.

Polymere, die nur aus einem Grundbaustein aufgebaut sind, nennt man Homopolymere. Copolymere sind aus mehreren Grundbausteinen aufgebaut. Das einfachste Beispiel für ein Homopolymer ist Polyethylen:

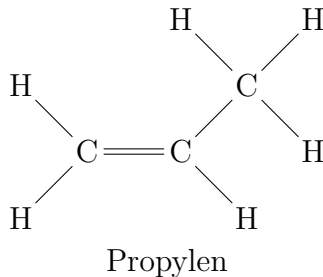


wobei N die Anzahl der Grundbausteine - der Grundmoleküle - ist und Polymerisationsgrad genannt wird. Ein Polymermolekül ist demnach immer auch ein Makromolekül, doch vice versa ist das nicht der Fall. Des Weiteren ist Polymermolekül kein

Synonym für Polymer, denn letzteres ist ein Stoff, der aus sehr vielen Polymermolekülen aufgebaut ist. Diese Unterscheidung ist wichtig, denn im festen Zustand sind viele Eigenschaften keine Eigenschaften der Moleküle an sich, sondern des Stoffes. Die Grundbausteine oder Grundmoleküle der Polymere bezeichnet man auch als Monomere (gr.: mono = einzeln, allein). Damit kann entweder die sich wiederholende chemische Einheit wie $-CH_2-$ im vorigen Beispiel gemeint sein, oder die Moleküle, die zum Polymer polymerisieren. Damit wäre wieder auf dasselbe Beispiel bezogen $CH_2 = CH_2$ gemeint. Diese müssen, wie man sieht, nicht zwangsweise identisch sein.

Ein weiteres Beispiel soll den Sachverhalt veranschaulichen: Aus dem Monomer Propylen entsteht durch Polymerisation Polypropylen.

Monomer:



Polymer:

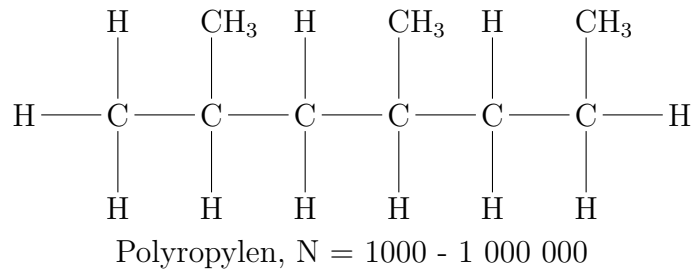


Abbildung 1: Die Struktur des Monomers (Propylen) und des Polymers (Polypropylen). Die sich wiederholende Einheit steht in der Klammer. Der Polymerisationsgrad N bewegt sich üblicherweise zwischen 1000 und 1 000 000.

4 Klassifizierung von Polymeren

Aufgrund der Vielfalt in chemischer Struktur, Funktion und Herstellungsmethoden gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Klassifizierung von Polymeren. Ich werde mich an dieser Stelle auf zwei, für diese Arbeit sinnvolle, Einteilungen beschränken (vgl. Bower 2002, S.9 ff).

4.1 Einteilung basierend auf Molekülstruktur (*structure-based classification*)

Damit ein Molekül als Monomer angesehen werden kann, muss es mindestens zwei Bindungsstellen aufweisen, mit Hilfe deren die Monomere untereinander verknüpft werden können. Die Anzahl der Bindungsstellen verweist auf die Funktionalität. Monomere wie Propylen sind bi-funktionell. Durch Auflösen der Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen entsteht an jedem der beiden Atome eine neue Bindungsstelle. Bi-funktionelle Monomere formen demnach lineare Polymerketten (*linear polymers*). Monomere mit drei oder mehr Bindungsstellen sind poly-funktionell, sie bilden verzweigte Polymere (*branched polymers*). Diese können sich zu großen drei-dimensionalen Netzwerken verbinden (*network polymers*), die sowohl verzweigt als auch querverbunden sind.

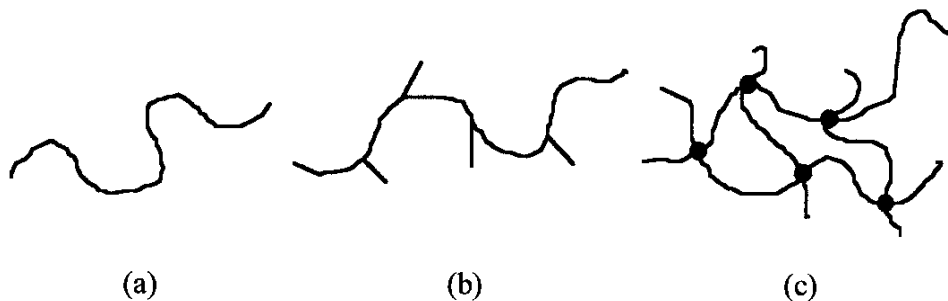


Abbildung 1: Schematische Ansicht von (a) einem linearen Polymer, (b) einem verzweigten Polymer und (c) einem Netzwerkpolymer. Der schwarze Punkt symbolisiert Stellen, wo zwei Ketten miteinander verknüpft sind (*cross-links*).

4.2 Eigenschaftsbezogene Klassifizierung (*property-based classification*)

Polymere lassen sich zunächst in natürliche und synthetische Polymere gliedern. Zu den natürlichen Polymeren zählen Proteine, Polynukleotide, Polysaccharide und Harze. Im Folgenden will ich aber den Fokus auf synthetische Polymere legen, die sich weiter in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste gliedern lassen, wobei letztere auch natürlich sein können.

1. Thermoplaste

Sie stellen einen Großteil der verwendeten Polymere dar. Thermoplaste bestehen aus linearen oder verzweigten Polymeren, die erweichen oder schmelzen, wenn man ihnen Wärme zuführt, sodass man sie im erhitzten Zustand beliebig verformen kann. Kühlt man sie unter eine gewisse Temperatur, die sogenannte Glasatemperatur, ab, so formen sie ein Glas (*"gefrorene Flüssigkeit"*) oder sie kristallisieren. Jedoch kristallisieren sie nur zu einem gewissen Teil, der Rest bleibt in einem amorphen oder nicht-kristallinen Zustand. In manchen Fällen formen sie in einem bestimmten Temperaturbereich eine flüssig-kristalline Phase.

2. Elastomere

Elastomere sind Netzwerkpolymere, die nur leicht querverbunden (*cross-linked*) sind. Wie der Name schon sagt, sind sie elastisch. Das

bedeutet, sie verformen sich unter Krafteinwirkung und solange diese Kraft eine gewisse Maximalkraft nicht überschreitet, nehmen sie bei Kraftwegfall wieder ihre ursprüngliche Form an. Elastomere lassen sich besonders gut in die Länge ziehen. Das lässt sich durch ihre molekulare Struktur erklären. Im ungedehnten Zustand liegen die Moleküle in Knäuelform dar. Bei Dehnung des Polymers strecken sich die zuvor zufällig angeordneten Moleküle. Dadurch sind die Moleküle im Polymer systematischer angeordnet als im ungestreckten Zustand, was zu einer Abnahme der Entropie führt. Die rückstellende Kraft ist eine Folge dieser geringeren Entropie. Die cross-links sind dafür verantwortlich, dass die Moleküle beim Dehnen zusammengehalten werden und nicht aneinander vorbeigleiten.

3. Duroplaste

Duroplaste sind Netzwerkpolymere mit vielen cross-links, die eine dichte dreidimensionale Struktur bilden. Sie sind normalerweise sehr rigid und schmelzen aufgrund der vielen cross-links nicht sondern zersetzen sich, wenn die Temperatur groß genug ist. Der englische Fachterminus für Duroplaste ist *thermosets* und stammt von der Notwendigkeit des Erhitzens zur Herstellung der ersten Polymere dieser Art. Heute wird diese Bezeichnung auch verwendet, wenn das Erhitzen zur Herstellung der vielen cross-links nicht mehr nötig ist.

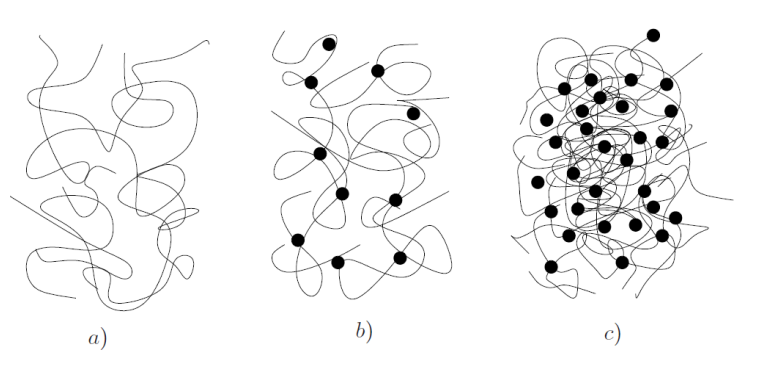


Abbildung 2: Molekularstruktur von a) Thermoplast, b) Elastomer und c) Duroplast

5 Polymerisation

5.1 Allgemeines

Die chemische Reaktion bei der sich aus Monomeren Polymere bilden nennt sich Polymerisation. Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten, eine solche Reaktion in Gang zu bringen. Die wichtigsten Polymerisationsarten sind die

- radikalische Polymerisation und die
- ionische Polymerisation.

Das Prinzip all dieser Reaktionen ist aber immer dasselbe: Monomere, die Mehrfachbindungen (zumeist Doppelbindungen) enthalten, verknüpfen sich durch Auflösung ebendieser zu langen Polymerketten.

5.2 Radikalische Polymerisation

Bei der radikalischen Reaktion reagieren, wie der Name schon sagt, Radikale miteinander.

”A free radical is a chemical group containing an unpaired electron, usually denoted in its chemical formula by a dot.” (Bower, 2002, S. 13)

Aufgrund des ungepaarten Elektrons sind Radikale sehr reaktiv. Die radikalische Polymerisation umfasst drei fundamentale Prozesse:

”These are initiation of the chain reaction by the slow formation of initiating radicals, propagation, involving growth of the chain carriers, and bimolecular termination of the chain reaction, forming unreactive polymer.” (Bamford und Tipper, 1976, S. 2)

Auf der Homepage der Freien Universität von Berlin wird diese Art der Polymerisation mit ihren Teilprozessen

1. Startreaktion (*Initiation*)
2. Wachstumsreaktion (*Propagation*)
3. Abbruchreaktion (*Termination*)

anhand von Polyethylen beschrieben. Es folgt eine kurze Zusammenfassung mit den zum Verständnis wesentlichen Informationen.

Startreaktion: Um die Reaktion in Gang zu setzen benötigt man einen Starter, das sind Moleküle, die leicht zerfallen und dabei Radikale bilden. Ein häufig verwendeter Starter ist (Di-)Benzoylperoxid.

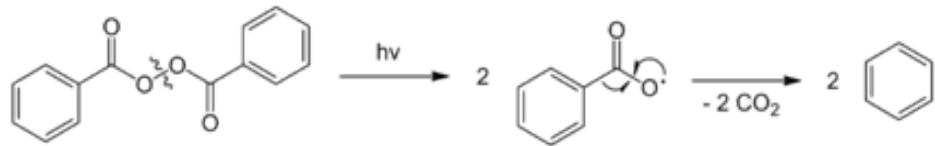


Abbildung 3: Bei geringer Energiezufuhr zerfällt (Di-)Benzoylperoxid in zwei Benzoylradikale, die unter Abgabe von zwei CO_2 -Atomen in Phenylradikale zerfallen.

Die so entstandenen Radikale mit ihrem ungepaarten Elektronen suchen sofort nach anderen Elektronen, um wieder vollzählig zu sein. Gerät so ein Radikal in die Nähe einer Vinylgruppe von Ethylen, so reißt es instantan die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen auf und paart sich mit einem der Elektronen, geht also eine Bindung mit dem Ethen ein. Nun besitzt diese Verbindung wieder ein ungepaartes Elektron, und es liegt ein wachstumsfähiges Primärradikal vor.

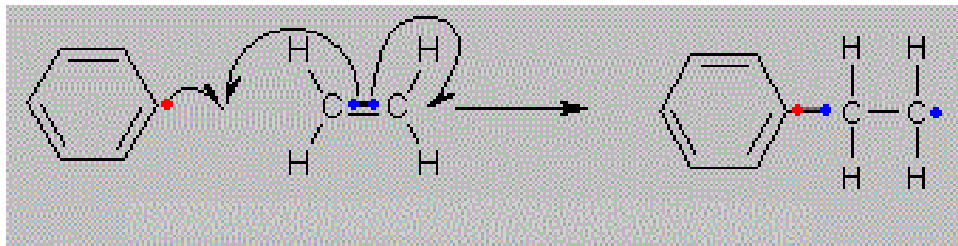


Abbildung 4: Entstehung eines Primärradikals

Wachstumsreaktion: Durch Anlagerung neuer Monomere, in diesem Fall Ethenmoleküle, kommt es zur eigentlichen Ausbildung der langen Ketten. Eine solche selbstständige Reaktion, die sich theoretisch endlos fortsetzen könnte, wird Kettenreaktion genannt. Aus Ethen wird Polyethylen.

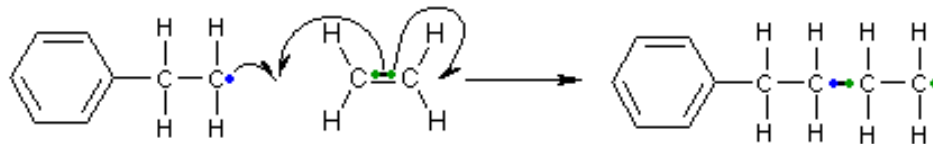


Abbildung 5: Kettenwachstumsreaktion

Abbruchreaktion: Es existieren mehrere Möglichkeiten, um eine radikalische Kettenreaktion zu stoppen. Am häufigsten geschieht es durch Rekombination zweier Radikale oder durch Disproportionierung.

Bei der Rekombination reagieren zwei radikalische Kettenglieder miteinander und bilden somit ein neues Molekül, das keine ungepaarten Elektronen besitzt.

Der Kettenabbruch durch Disproportionierung verläuft etwas komplizierter. In der organischen Chemie versteht man darunter ganz allgemein eine Reaktion, bei der aus gleichartigen Reaktionspartnern verschiedenartige entstehen. Im Falle der radikalischen Polymerisation von (Poly-) Ethen ist einfach gemeint, dass sich ein Radikal,

anstatt sich wie zuvor mit einem anderen Radikal zu paaren, ein Elektron mit einem ganzen Wasserstoffatom aus einer anderen radikalen Kette zu schnappen vermag. Es nimmt genau jenes Wasserstoffatom weg, das an einen Kohlenstoff gebunden ist, der dem ungepaarten Kohlenstoff benachbart ist. Das Radikal besitzt nun zwei ungepaarte Elektronen, die sich aber räumlich sehr nahe sind. So bildet sich zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine Doppelbindung aus.

Wie Vernetzung (*cross-linking*) entsteht

Das Entstehen solcher Vernetzungen wird Kettenübertragung genannt, es geschieht im Prinzip nach dem selben Konzept wie der Kettenabbruch durch Disproportionierung. Der Unterschied besteht darin, dass die eine radikale Kette sich mit einem beliebigen Wasserstoffatom aus der Mitte einer anderen Kette bindet. Bei letzterer bleibt somit ein ungepaartes Elektron zurück, das sich räumlich nicht in der Nähe eines anderen Kohlenstoffatoms mit einem ungepaarten Elektron befindet, mit dem es eine Bindung eingehen könnte. So entsteht inmitten der Kette die Möglichkeit für andere Moleküle sich anzubinden. Das erfolgt entweder durch eine radikale Kette, deren freies Elektron mit dem dortigen eine Elektronenpaarbindung eingeht, oder Monomere lagern sich Schritt für Schritt an und führen erneut zum Wachstum.

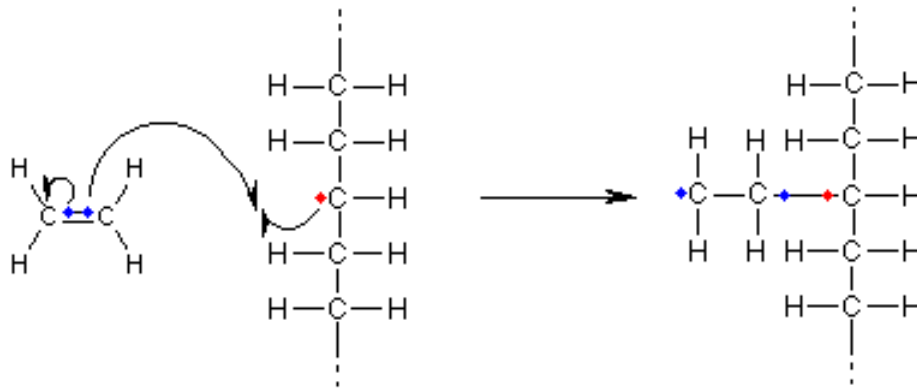


Abbildung 6: Vernetzung von Polyethen

5.3 Ionische Polymerisation

Die ionische Polymerisation ist ebenfalls eine Kettenreaktion, die entweder von Kationen oder Anionen initiiert wird. Je nachdem unterscheidet man zwischen

- kationischer Polymerisation und
- anionischer Polymerisation.

Wie bei der radikalischen Polymerisation lässt sich die Reaktion wieder in die drei Schritte Startreaktion, Wachstumsreaktion und Abbruchreaktion gliedern.

Im Folgenden werde ich die kationische Polymerisation am Beispiel vom wirtschaftlich bedeutenden Polyisobuten behandeln. Dieses Beispiel ist ebenfalls auf der Website der Freien Universität von Berlin zu finden.



Abbildung 7: Links: das Monomer Isobuten, rechts: das Polymer Polyisobuten

Startreaktion: Als Initiator verwendet man eine Lewis-Säure, wie zum Beispiel Aluminiumchlorid $AlCl_3$. Bei Aluminiumchlorid ist die Oktettregel nicht erfüllt, daher wird diese Verbindung so schnell wie möglich versuchen, ein weiteres Elektronenpaar zu binden, damit die äußere Schale voll besetzt ist. Das tut es auch, sobald es mit Wasser in Kontakt kommt, denn Wasser besitzt gleich zwei freie Elektronenpaare.

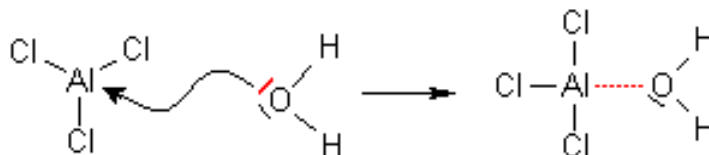


Abbildung 8: Aluminiumchlorid reagiert mit Wasser.

Sauerstoff (EN = 3,5) ist im Vergleich zum Wasserstoff (EN = 2,5) sehr elektro-negativ, was eine negative Polarität des Sauerstoffes und eine positive Polarität des Wasserstoffes zur Folge hat. Der Wasserstoff lässt sich daher leicht abspalten, sobald er in die Nähe des Isobutens kommt.

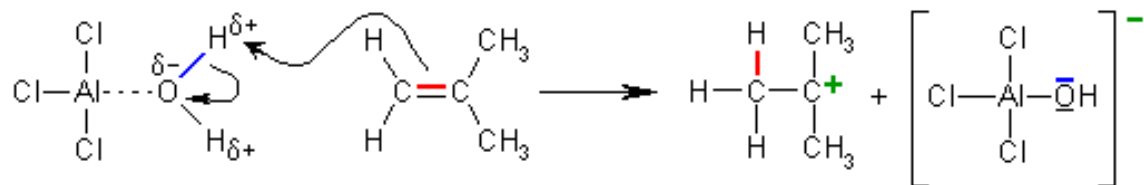


Abbildung 9: Der polarisierte $AlCl_3H_2O$ -Komplex reagiert mit Isobuten zu einem Carbokation.

Wachstumsreaktion: Beim Carbokation ist so wie zuvor beim Aluminiumchlorid die Oktettregel nicht erfüllt - es fehlt ein Elektronenpaar. Dieses findet es bei einem weiteren Monomer, an das es sich unter Auflösung der C-C-Doppelbindung bindet. Die positive Ladung bleibt erhalten und das Carbokation wächst unter ständiger Anbindung weiterer Monomere zu einer langen Kette.

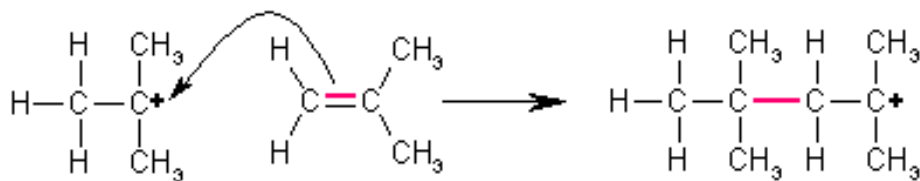


Abbildung 10: Kettenwachstum durch Anlagerung eines Monomers.

Abbruchreaktion: Es kommt zum Kettenabbruch, sobald ein Carbokation auf ein Anion ($AlCl_3OH$) trifft, welches bei der Startreaktion entstanden ist. Das Carbokation reagiert mit einem der Chloratome, wodurch zwei Verbindungen entstehen, die nicht mehr reaktionsfähig sind.

Kettenübertragung: Bei der kationischen Polymerisation gibt es zwei mögliche Mechanismen zur Kettenübertragung. Carbokationen sind, wie bereits gesagt, nicht

sehr stabil. Eine Möglichkeit, einen stabileren Zustand zu erreichen, besteht darin, ein H^+ -Ion abzuspalten. Natürlich wird ein solches H^+ -Ion abgespalten, das an den positiv polarisierten Kohlenstoff gebunden ist, denn diese sind selbst positiv polarisiert. Bei dieser Art der Kettenübertragung wird die Wachstumsfähigkeit auf ein anderes Monomer übertragen.

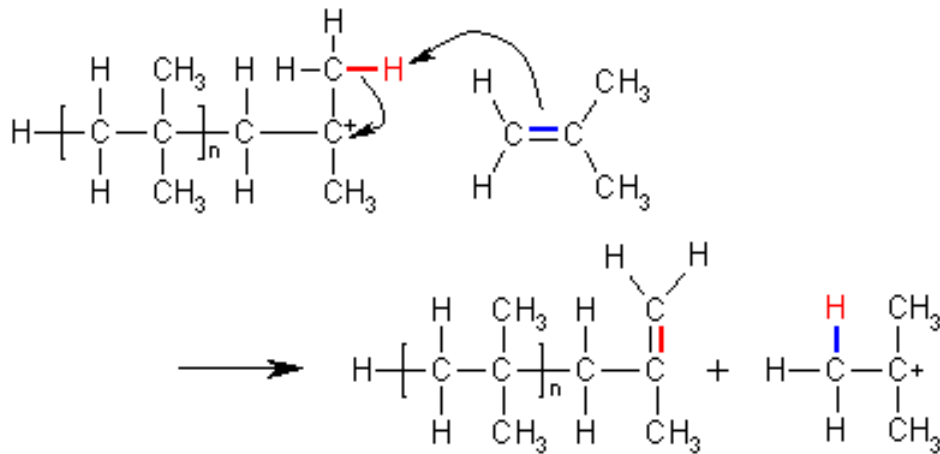


Abbildung 11: Erste Möglichkeit der Kettenübertragung

Die zweite Möglichkeit der Kettenübertragung ist jene, mit einem Anion, welches bei der Startreaktion entstanden ist, zu reagieren. In diesem Fall kann das Carbokation nicht mehr wachsen, doch der $\text{AlCl}_3\text{H}_2\text{O}$ -Komplex ist wiederhergestellt und bildet ein neues Carbokation, das wieder wachsen kann.

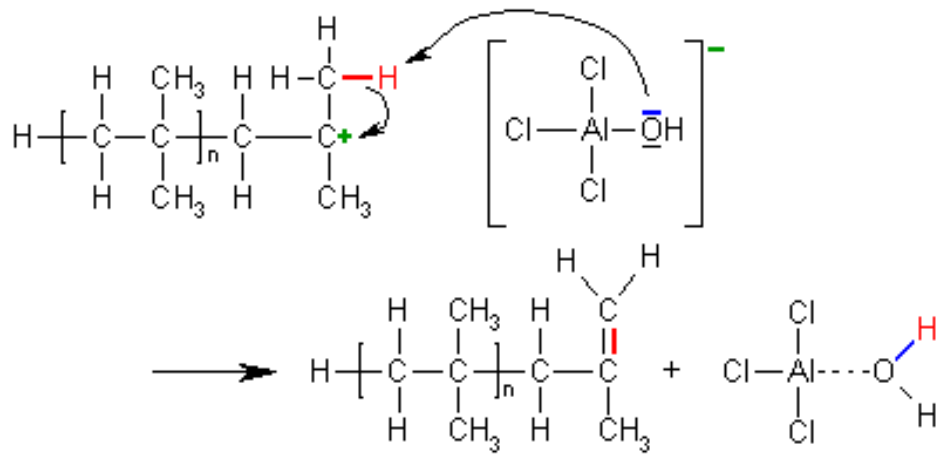


Abbildung 12: Zweite Möglichkeit der Kettenübertragung

6 Hygroskopische Polymere (Superabsorber)

6.1 Einführung

Superabsorber sind Kunststoffe, die ein Vielfaches ihres Eigengewichts an Wasser aufnehmen können, wobei ihr Volumen stark zunimmt. Sie können bis zum 1000-fachen des eigenen Gewichts an destilliertem Wasser aufnehmen. Das Absorptionsvermögen sinkt aber merklich mit Zunahme der Ionenkonzentration im Wasser.

6.2 Geschichtliches

In den 1960er Jahren arbeitete das United States Department of Agriculture erstmals mit Materialien, die die Böden vor zu schneller Austrocknung schützen sollten. Das so entwickelte Polymer wurde unter dem Namen *Super Slurper* bekannt und konnte bereits das 400-fache des Eigengewichts an Wasser absorbieren. Die ersten kommerziellen Superabsorber wurden nicht, wie ursprünglich angedacht, zur Bodenverbesserung verwendet, sondern für hygienische Einwegartikel. Die ersten Artikel am Markt waren Damenbinden und Harninkontinenzprodukte für Erwachsene. Im Jahre 1982 wurden in Europa die ersten Windeln mit Superabsorbern ausgestattet, kurze Zeit darauf in Japan. In den folgenden Jahren schritt die Entwicklung flott voran, sodass verschiedenste Superabsorber in vielen Bereichen unseres täglichen Lebens auftauchen, ohne dass wir uns dessen bewusst sind.

6.3 Anwendung

In allen gelartigen Produkten (Zahnpaste, Haargel, Kühlgel,...) in Medizin und Kosmetik dienen Superabsorber als Gelbildner. Etwas spezieller ist der Einsatz von Supe-

rabsorbern in Augentropfen oder Augengelen. Diese bilden auf der Binde- und Hornhaut einen Schutzfilm, der vor brennenden, trockenen Augen bewahrt oder den Tragekomfort von Kontaktlinsen verbessert. Weiche Kontaktlinsen bestehen üblicherweise auch aus einem Hydrogel, ein wasserenthaltendes aber wasserunlösliches Polymer. Im Ärmelkanal verwendet man Vlies mit eingearbeiteten Superabsorbern für die Umhüllung von Nachrichtenkabeln, um sie vor Wasserschäden zu schützen. In der Verpackungsindustrie findet man auch vermehrt hygroskopische Polymere. Einerseits um feuchtigkeitsempfindliche Produkte wie Linsen oder Reis vor Feuchtigkeit zu schützen, andererseits aber auch, um die Flüssigkeit von stark flüssigkeitsabsondernden Produkten wie Fisch oder Fleisch sofort aufzufangen. Die ursprünglich intendierte Anwendung in der Landwirtschaft zur Fruchtbarmachung zu trockener Gebiete wird zur Zeit in einigen Ländern Nordafrikas erprobt. Bis dato nutzt man Waterpearls zur Feuchtigkeitsregulierung für Zierpflanzen und großen Rasenflächen von Sportanlagen, wie Fußball- oder Golfplätzen. Im Brandschutz untersucht man ebenfalls die Anwendung von Superabsorbern. Im Brandfall kann man angrenzende Gebäude mit einer feuchten Gelschicht besprühen, um so ein Übergreifen der Flammen zu verhindern.

Wie man sieht, sind die Anwendungen von hygroskopischen Polymeren genauso zahlreich wie vielfältig und aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken.

6.4 Chemische Beschaffenheit

Aus chemischer Sicht handelt es sich bei Superabsorbern um Polyacrylsäure mit der Strukturformel

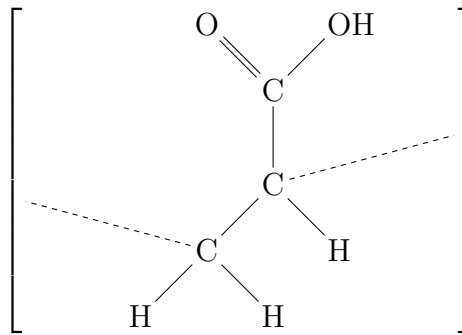


Abbildung 13: Polyacrylsäure

Acrylsäurepolymere besitzen in jeder Baueinheit eine Carboxygruppe ($COOH$ – Gruppe), die ein Proton abspalten kann. In neutralen Lösungen (pH-Wert=7) besitzt die Polyacrylsäure viele negativ geladene, sich gegenseitig abstoßende Stellen. D.h., das Molekül liegt nicht mehr in Knäuelform dar, sondern streckt sich durch die Abstoßung der negativen Zentren aus.

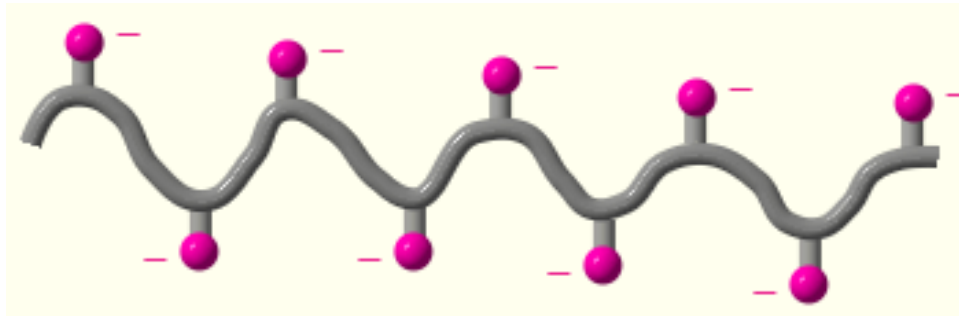


Abbildung 14: Polyacrylsäure in neutraler Lösung (H_2O), sie liegt in gestreckter Form dar.

Gäbe man zu dieser Lösung einen Elektrolyten, zum Beispiel Salz($NaCl$), so würden die Na^+ -Ionen die negativen Ladungen ausgleichen. Somit lägen die Moleküle wieder in verknäuelter Form dar.

Um aus Polyacrylsäure einen guten Superabsorber zu machen, sind noch zwei wich-

tige Schritte notwendig. Zum Einen muss man die Molekülketten untereinander vernetzen, d.h. die langen Polymermoleküle werden stellenweise chemisch miteinander verbunden. Somit ist die Verbindung nicht mehr wasserlöslich. Kommt es mit Wasser in Verbindung, so tritt das Wasser in die Zwischenräume ein und strafft das Netzwerk aus Molekülketten, dank der Vernetzungen (*crosslinks*) hält es aber zusammen. Zum Anderen, um ein rapideres Eindringen des Wassers zu gewährleisten, alkalisiert (neutralisiert) man das Netzwerk mit Natronlauge ($NaOH$). Wie bereits zuvor erwähnt, ist die Carboxygruppe jederzeit in der Lage, ein $H^+ - Ion$ abzuspalten. Genau dies geschieht durch die Zugabe von Natronlauge: ein Natriumatom lagert sich am Sauerstoffatom durch ionische Bindung an, und der abgespaltene Wasserstoffstoff reagiert mit der OH^- -Gruppe zu Wasser. Diese Alkalisierung bzw. Neutralisierung bewirkt, dass das chemische Potential $\mu = \frac{\delta G}{\delta n}$ des eindringenden Wassers durch Anlagerung an das Natrium abnimmt, wodurch die Triebkraft für die Diffusion steigt (vgl. Crank, 1968, S. 259ff).

7 Diffusion in Polymeren

”Diffusion ist ein Materietransport, der durch Konzentrationsunterschiede hervorgerufen wird.” (Adam, Lauger, Stark, 1995, S. 242)

”Der Prozess der Fortbewegung von Molekülen in einem Fluid durch ständiges *Schupsen* mit völlig regellosen Richtungsänderungen wird Diffusion genannt. Wir können die Bewegung eines Moleküls als eine Abfolge von kurzen Sprüngen in zufällige Richtungen auffassen, als sogenannten Random Walk.” (Atkins und Julio de Paula, 2008, S. 497)

Dieser physikalische Vorgang führt nach gewisser Zeit zu einer vollständigen Vermischung von zwei oder mehreren Substanzen. Sie tritt hauptsächlich in Gasen und Flüssigkeiten auf. Die diffundierenden Teilchen sind zumeist Atome, Moleküle oder auch Ionen. Da die Diffusion ganz eng mit der Brownschen Molekularbewegung verknüpft ist, möchte ich diesen Sachverhalt vertiefen.

7.1 Das erste Ficksche Gesetz

Das erste Ficksche Gesetz

$$J_x = -DA \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

beschreibt einen gerichteten Materietransport, welcher einzig auf der Brownschen Molekularbewegung der diffundierenden Teilchen beruht, wobei J_x mit der Einheit $mol * m^{-2} * s^{-1}$ als die Teilchenstromdichte in positive x-Richtung definiert ist. Diese ist proportional zur gegebenen Querschnittsfläche A und zum Konzentrationsgradienten in x-Richtung $\frac{\partial c}{\partial x}$. D ist der Diffusionskoeffizient und hat die Einheit $cm^2 * s^{-1}$. Das Minuszeichen sagt aus, dass der Teilchenstrom in Richtung abnehmende Kon-

zentration erfolgt. Um zu verdeutlichen, dass der gerichtete Teilchenstrom rein durch die Brownsche Molekularbewegung erfolgt, kann man das erste Ficksche Gesetz unter der Verwendung der Formel der mittleren quadratischen Verschiebung

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{2kT}{f} * \Delta t \quad (2)$$

eines Teilchens in der Flüssigkeit herleiten. Dabei ist $k = R/N_A$, wobei R die Gaskonstante und N_A die Avagadrokonstante ist. Durch Einsetzen der Zahlenwerte mit $R = 8,314 Jmol^{-1}$ und $N_A = 6,022 * 10^{23} mol^{-1}$ erhält man:

$$k = 1,381 * 10^{-23} JK^{-1} \quad (3)$$

T ist die absolute Temperatur, f der Reibungskoeffizient und Δt ein Zeitintervall. Betrachtet man nun ein Gefäß, in dem sich ein Lösungsmittel und ein Farbstoff getrennt voneinander befinden, so erfahren sämtliche Teilchen des Farbstoffes eine mittlere quadratische Verschiebung $\overline{\Delta x^2}$. Zu einem gewissen Zeitpunkt t des Konzentrationsausgleichs stelle man sich eine Ebene A durch den Punkt x_0 mit daran angrenzenden Flüssigkeitsschichten der Breite $\sqrt{\overline{\Delta x^2}}$. Zu einer bestimmten Zeit t sei nun die Konzentration auf der linken Seite c_l , auf der rechten Seite c_r . Ziel ist es, die Stoffmengen, die von rechts nach links und umgekehrt in der Zeit Δt durch die Fläche A wandern, zu ermitteln. Weil in der Zeit Δt nur die Hälfte aller Teilchen die Schicht wechseln können, gilt für die linke Schicht:

$$n_r = \frac{c_l A \sqrt{\overline{\Delta x^2}}}{2} \quad (4)$$

Eine analoge Betrachtung gilt für die rechte Seite:

$$n_l = \frac{c_r A \sqrt{\overline{\Delta x^2}}}{2} \quad (5)$$

Demnach ist der Teilchenstrom J_x nach rechts gegeben durch:

$$J_x = \frac{n_r - n_l}{\Delta t} = \frac{(c_l - c_r) * A * \sqrt{\overline{\Delta x^2}}}{2\Delta t} \quad (6)$$

Legt man nun den Fokus auf den mittleren Konzentrationsanstieg auf der linken Seite, so kommt man auf:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \sim \frac{\Delta}{c} \Delta x = -\frac{c_l - c_r}{\sqrt{\overline{\Delta x^2}}} \quad (7)$$

Verbindet man nun Gleichung 14. mit Gleichung 15. so erhält man den Ausdruck

$$J_x = -\frac{\overline{\Delta x^2}}{2\Delta t} * A * \frac{\partial c}{\partial x} \quad (8)$$

welcher mit $D = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2\Delta t}$ völlig analog zum ersten Fickschen Gesetz ist!

Diese Art der Herleitung demonstriert eindeutig, wie die Brownsche Molekularbewegung bei Konzentrationsdifferenzen zu gezielten Diffusionsströmen führt.

Durch Zusammenfügen von Gleichung 10. mit $D = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2\Delta t}$ erhält man die Beziehung

$$D = \frac{kT}{f}, \quad (9)$$

und demonstriert somit einen wichtigen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D, dem Reibungskoeffizienten f und der absoluten Temperatur T.(vgl. Adam, Läger, Stark, 1995, S. 240ff)

Der Diffusionskoeffizient D von Molekülen oder Ionen ist ein Maß für ihre Beweglichkeit aufgrund ihrer thermischen Energie, die proportional zu kT ist. (Moore, 1990, S. 412)

7.2 Das zweite Ficksche Gesetz

Das zweite Ficksche Gesetz, auch Diffusionsgleichung genannt, erhält man, indem man das erste Ficksche Gesetz mit der Kontinuitätsgleichung verbindet (vgl. Mortimer, 2000, S. 371). Es lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (10)$$

In dieser Gleichung ist der Diffusionskoeffizient D orts- und somit auch konzentrationsunabhängig. Betrachtet man alle Raumkoordinaten, so lautet die Gleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (11)$$

Es handelt sich bei diesen beiden Gleichungen um Differentialgleichungen zweiter Ordnung, die eine orts- und zeitabhängige Beschreibung der Konzentration ermöglichen. (vgl. Adam, Läger, Stark, 1995, S. 240ff und Moore, 1990, S. 410ff)

Die Diffusion in Polymeren wird ebenfalls durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben. "Fickian diffusion is an ideal case of moisture transport corresponding to free diffusion without interference of polymer chain rearrangements, i.e. structural relaxation." (Fan, 2008, S.2)

Um die nichtfickschen Effekte zu berücksichtigen wurde die Diffusions Deborah Zahl $(DEB)_D$ eingeführt. Sie ist wie folgt definiert:

$$(DEB)_D = \frac{\lambda_m}{\Theta_D} \quad (12)$$

Wobei Θ_D die charakteristische Zeit bis zur Sättigung ist und λ_m als die charak-

teristische Zeit für die Relaxationsprozesse im Polymer ist. Wobei Θ_D proportional zum Quadrat der Dicke des Polymers ist. (vgl. Fan, 2008. S.2)

Ein sehr häufiger nichtfickscher Diffusionsvorgang ist die sogenannte *two-stage-sorption*. Generell beobachtet man dabei einen anfänglich starken Anstieg bis zu einem Quasigleichgewicht und anschließend einen langsameren Anstieg bis zum tatsächlichen Gleichgewicht. (vgl. Fan, 2008 S.2 ff)

8 Messung der elastischen Module

8.1 Theorie

8.1.1 Das Hooksche Gesetz

Eine auf einen Körper angelegte Kraft verformt diesen in der Regel. Den simpelsten Zusammenhang zwischen angelegter Kraft und der dadurch resultierenden Deformation beschreibt das Hooksche Gesetz, welches eine direkte Proportionalität zwischen Kraft und Deformation beschreibt, also nur im linearen Bereich gültig ist. Das Elastizitätsmodul E ist dabei ein Maß für die Steife des Körpers und gibt das Verhältnis von Dehnung ϵ und Spannung σ wieder:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (13)$$

mit $\sigma = \frac{F}{A}$ und $\epsilon = \frac{\delta l}{l_0}$. Um das Elastizitätsmodul E zu bestimmen, muss also einerseits die Kraft F , die auf die Probenfläche A wirkt, und die Deformation bzw. die Änderung der Länge der Probe δl gemessen werden. Ruft eine Spannung instantan eine Dehnung hervor, so spricht man von einem ideal elastischen Körper. Die meisten Körper verhalten sich allerdings nicht ideal elastisch, sondern wirken der Deformation entgegen oder wandeln die zugeführte Energie in Wärme um. Dieses Verhalten nennt man bei reversiblen Prozessen viskos, bei irreversiblen Vorgängen wird es plastisch genannt. Die Werkstoffeigenschaften von Polymeren sind allerdings viskoelastisch, d.h. sie sind teils plastisch bzw. viskos, teils elastisch. Ideal elastische bzw. plastische Werkstoffe existieren nur in der Theorie.

8.1.2 Das Four-element-model zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens

Frühere, sehr einfache Modelle zur Beschreibung dieses nichtlinearen Verhaltens sind z.B. das Maxwell-Modell (Serienschaltung von Feder und Dämpfer), das Voigt-Kelvin-Modell (Parallelschaltung von Dämpfer und Feder) oder die Kombination aus beiden, das *Four-element-model* (vgl. Menard K., S.41 und Bower, S. 194ff). Folgende Abbildung zeigt das Modell und die daraus resultierende Spannungs-Dehnungskurve.

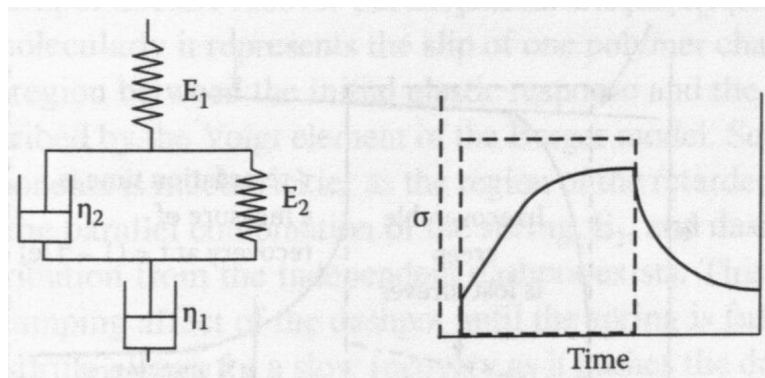


Abbildung 15: *Four-elements-model*

Das Modell veranschaulicht wie Spannung einerseits viskos und elastisch aufgenommen wird und andererseits das relaxatorische Verhalten. Man beachte zu Beginn der Kurve die instantane Antwort der Dehnung auf die angelegte Kraft und die partielle Entspannung, sobald die Kraft wegfällt. Somit liefert dieses Modell einen realistischen Spannungsverlauf, so wie er in vielen realen Materialien zu erwarten ist.

8.1.3 Das komplexe Elastizitätsmodul

Für die physikalische Beschreibung eines viskoelastischen Materials wird ein komplexes Elastizitätsmodul

$$E^* = E' + i E'' \quad (14)$$

eingeführt. Es setzt sich aus einem elastischen Anteil, dem Speichermodul E' , und einem viskosen Anteil, dem Verlustmodul E'' zusammen (vgl. Funktionsprinzip DSC, DMA, DEA).

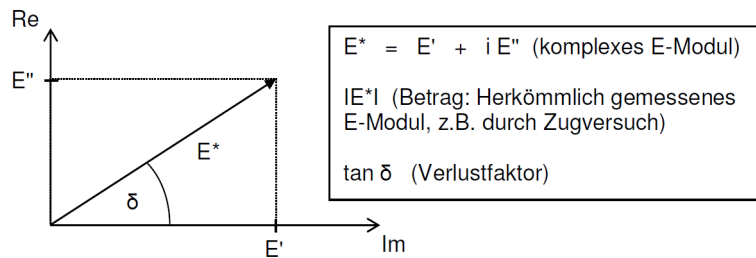


Abbildung 16: Darstellung des Elastizitätsmoduls in der komplexen Ebene

Der Realteil E' des Elastizitätsmoduls (Speichermodul) gibt an, wie groß der Anteil der mechanisch zugeführten Energie ist, die vom Material durch elastische Verformung gespeichert wird und wieder abgeben werden kann.

Der Imaginärteil (Verlustmodul) beschreibt den Anteil der zugeführten Energie, der in Reibungsenergie umgewandelt wird und zu permanenten Verformungen des Materials führen kann.

Der Verlustfaktor $\tan \delta$, auch Dämpfung genannt, ist das Verhältnis von Verlustmodul zu Speichermodul und ist ein häufig genannter Materialkennwert.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (15)$$

Der Phasenwinkel δ bezieht sich auf die Verzögerung zwischen angelegter Spannung und Antwort des Materials.

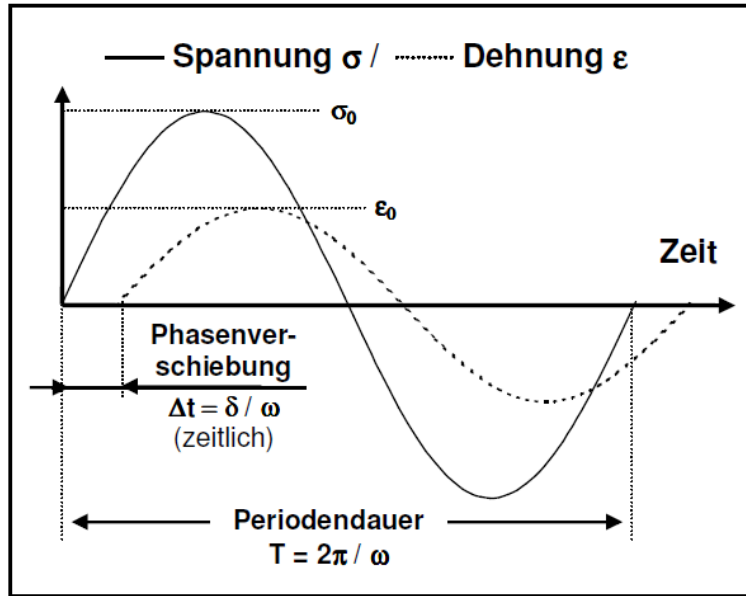


Abbildung 17: Phasenwinkel

Er berechnet sich aus der zeitlichen Verzögerung Δt zu

$$\delta = \Delta t * \omega \quad (16)$$

wobei $\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi f$ die Kreisfrequenz ist. Das Speicher- und das Verlustmodul berechnen sich mit der Phasenverschiebung wie folgt:

$$E' = |E^*| * \cos \delta \quad (17)$$

$$E'' = |E^*| * \sin \delta \quad (18)$$

8.1.4 Phasenübergänge in Polymeren

Logischerweise ändert sich der Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven bei Änderung der Temperatur. Im Gegensatz zu Metallen, die bis zur Schmelztemperatur einen relativ konstanten Wert von E' aufweisen, kann man bei Polymeren noch weitere Phasenübergänge beobachten: z.B. vom Glasbereich in den gummielastischen Bereich. Dies geschieht nahe der Glasübergangstemperatur T_G im sogenannten Glasübergangsbereich. Dynamische Prozesse bei Phasenübergängen werden oft über das freie Volumen oder die Relaxationszeit beschrieben (völlig äquivalente Beschreibung). Das freie Volumen V_f eines Polymers steht in direktem Zusammenhang mit seiner Viskoelastizität, dem physikalischen Alter und dem eventuellen Eindringen von Lösungen. V_f ist definiert als der Raum, der dem Molekül für interne Bewegungen zur Verfügung steht. Die folgende Skizze soll den Zusammenhang zwischen freiem Volumen und thermischen Übergängen veranschaulichen.

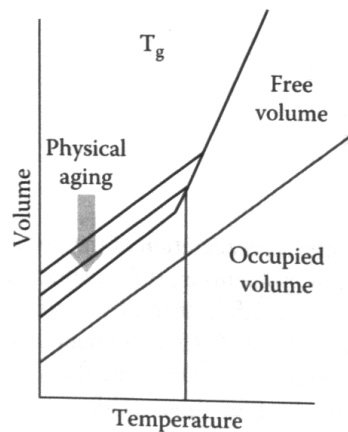


Abbildung 18: Freies Volumen

Man erkennt, dass es unterhalb der Glasübergangstemperatur, abhängig vom Her-

stellungsprozess und Temperaturbehandlung, verschiedene Werte für das freie Volumen geben kann. Oberhalb der Glas temperatur nimmt das freie Volumen ständig zu. Ein einfaches Modell zur besseren Vorstellung des freien Volumens ist das Crankshaft-Modell, bei dem man sich die Moleküle als vernetzte Segmente vorstellen muss. Dabei hat jedes Segment eine gewisse Anzahl an Freiheitsgraden der Bewegung. Trotz dieser sehr einfachen Näherung wird das tatsächliche Verhalten damit hervorragend beschrieben.

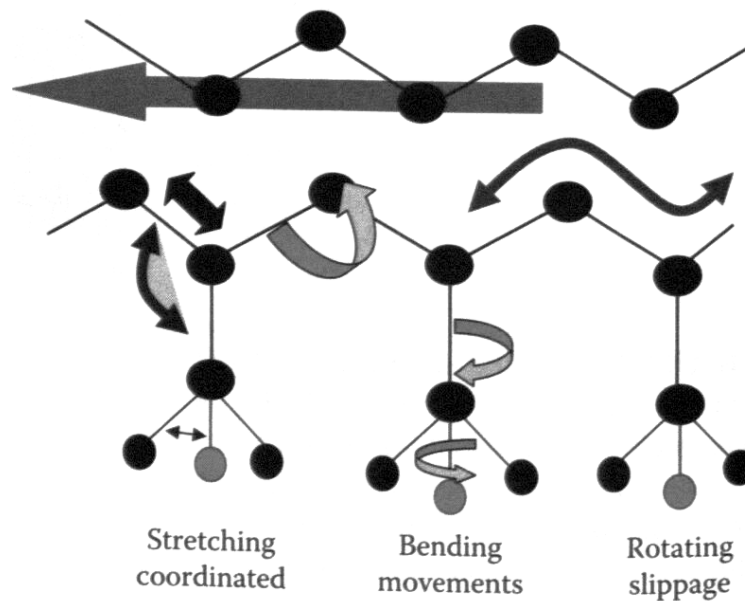


Abbildung 19: Crankshaft-Modell

Zunahme des freien Volumens V_f führt nahtlos zu einer höheren Mobilität der einzelnen Kettensegmente, die wiederum eine Abnahme des Elastizitätsmoduls bewirkt.

8.1.5 Temperaturscan eines Polymers, Glasübergangstemperatur

Führt man eine Messung, bei sehr niedrigen Temperaturen beginnend, durch, so beobachtet man im Normalfall eine Reihe von Übergängen im festen Zustand. Folgende Abbildung soll helfen, diese übersichtlich auf einen Blick zu erfassen.

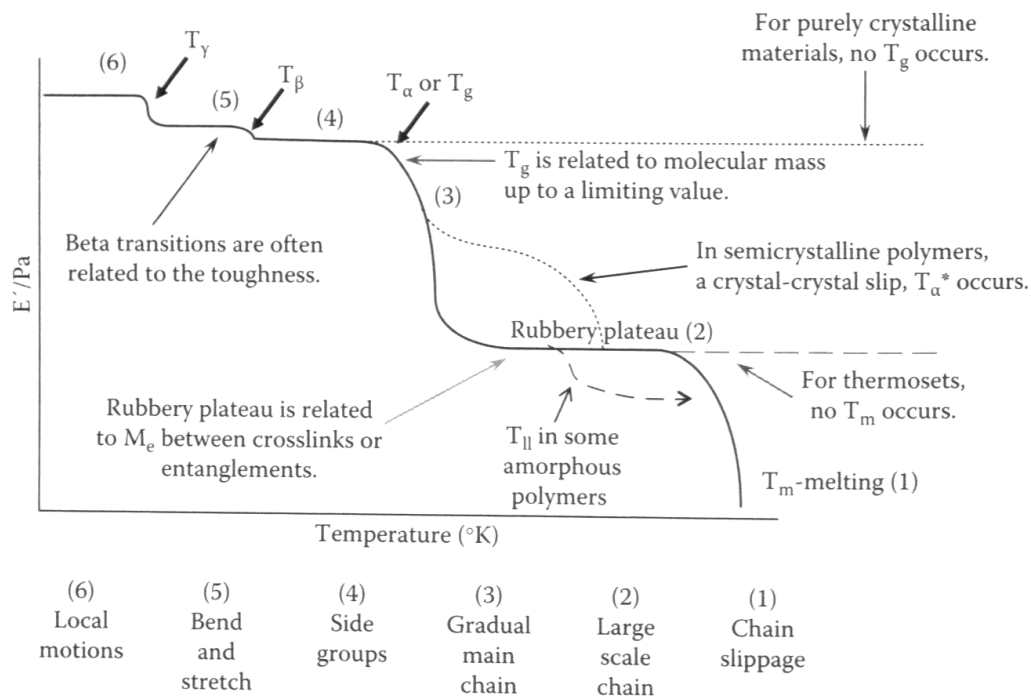


Abbildung 20: Idealisierter Temperaturscan über ein Polymer

Bei Erwärmung des Materials kommt es zur Ausdehnung und somit steigt das freie Volumen. Dadurch kommt es vereinzelt zu Bewegungen in lokalen Bindungen und in den Seitenketten. Das ist der sogenannte Gammaübergang T_{γ} .

Steigen Temperatur und freies Volumen weiter an, so haben ganze Seitenketten und größere Gruppen von Atomen genug Platz, um sich zu bewegen, das Material wird dadurch zäh. An dieser Stelle spricht man vom Betaübergang T_{β} , der al-

lerdings nicht so klar definiert ist wie hier beschrieben. Manchmal handelt sich um den Glasübergang einer zweitrangigen Komponente eines Copolymers, auf jeden Fall nimmt die Zähigkeit des Materials beim Betaübergang zu. Mit Hilfe der DMA und der am Bruchpunkt gemessenen Belastung lässt sich die Sprödigkeit (sagt aus, wie weit man einen Körper plastisch verformen kann ehe er bricht) der Probe bestimmen:

$$B = \frac{1}{\varepsilon_0 * E'} \quad (19)$$

wobei B die Sprödigkeit ist, ε_0 ist die Belastung beim Bruch und E' ist das Speichermodul bei der gemessenen Temperatur.

Erhöht man die Temperatur weiter, erreicht man schließlich die Glasübergangstemperatur T_G . Hier ist das freie Volumen bereits so groß, dass sich alle Ketten in der amorphen Region massiv bewegen können. Da sich beim Glasübergang die physikalischen Eigenschaften des Werkstoffes massiv ändern, das Material geht von einem glasartigen in einen gummiartigen Zustand über, stellt dieser eine wichtige Kenngröße für Polymere dar. Oft stellt die Glasübergangstemperatur eine Grenze des Temperaturbereiches dar, in dem das Material verwendet werden kann. Die klassischste Definition des Glasübergangsbereichs ist jene, dass hier die amorphen Bereiche zu schmelzen beginnen. In rein kristallinen Materialien gibt es keinen Glasübergang.

Zur genauen Bestimmung der Glasübergangstemperatur existieren drei verschiedene Methoden. Entweder man bestimmt die Temperatur am Wendepunkt des Graphen des Speichermoduls, oder T im Maximum des Verlustmoduls, oder T im Maximum von $\tan \delta$. Letztere Methode liefert in der Regel einen höheren Wert.

Weiteres Heizen bringt uns zu T_α^* , welches nur in kristallinen und semikristallinen Materialien zu beobachten ist. Bei dieser Temperatur lösen sich Teile des Kristallgitters und gleiten aneinander vorbei. Schlussendlich erreicht man den Schmelzpunkt

T_M , ganze Ketten gleiten aneinander vorbei und das Material beginnt zu "fließen". Bei Duroplasten gibt es keinen Schmelzpunkt, die hohe Dichte an Crosslinks verhindert ein Auseinanderfließen der einzelnen Ketten. Stattdessen beginnen Duroplaste zu brennen, wenn die zugeführte Energie groß genug ist.

9 Die Dynamisch-Mechanische Analyse

9.1 Messmethode mittels DMA

Die Dynamisch-Mechanische Analyse kann als das Anlegen einer oszillierenden Kraft auf die Probe und Analyse der Antwort ebendieser beschrieben werden. Das Ergebnis einer solchen Analyse ist das komplexe Elastizitätsmodul, also das Speichermodul E' , das Verlustmodul E'' und der Verlustfaktor $\tan(\delta)$. Die nachstehende Skizze soll dies graphisch verdeutlichen.

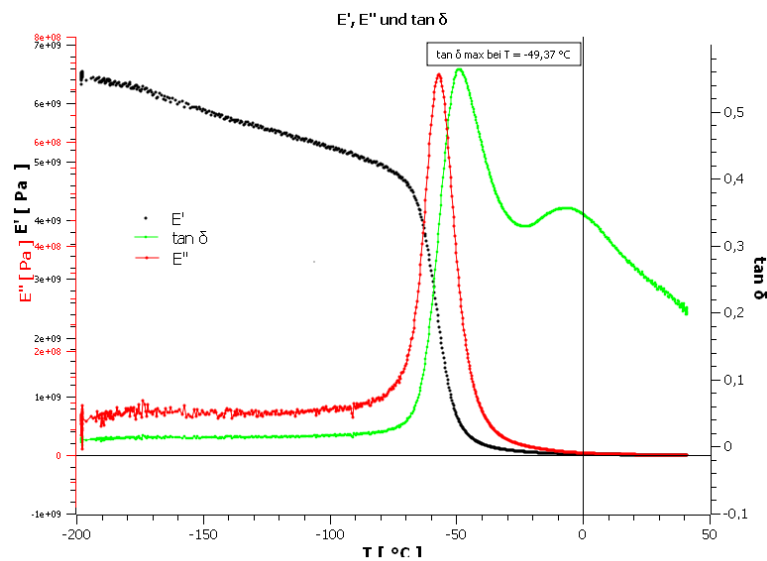


Abbildung 21: Typisches Messergebnis

Die Messung mittels Dynamisch-Mechanischem Analysator (DMA) erfolgt beim folgenden Experiment im Kompressionsversuch. Dabei wird die Kraft, die auf die Probe wirkt, zyklisch angelegt.

$$F = F_{const} + F_0 * \cos(\omega t) \quad (20)$$

Wobei F_0 eine konstant wirkende Kraft ist, die mit der Amplitude $F_0 * \cos(\omega t)$ moduliert wird. Die Kraft wird durch einen Elektromotor erzeugt. Beide Werte müssen vor der Messung als Parameter in Abstimmung auf den Probekörper festgelegt werden. Steife Materialien, z.B. Metalle, erfordern relativ hohe Kräfte, um sinnvolle Messergebnisse zu erzielen, während bei weicheren Materialien Kräfte im mN-Bereich ausreichend sind. Neben dem Kompressionsversuch gibt es noch eine Reihe anderer Methoden der Kraftaufbringung auf die Probe: Zugversuch, 3-Punkt Biegung, Torsion und Scherung (vgl. UserCom). Folgende Abbildung zeigt eine schematische Darstellung eines DMA mit den wichtigsten Bauteilen.

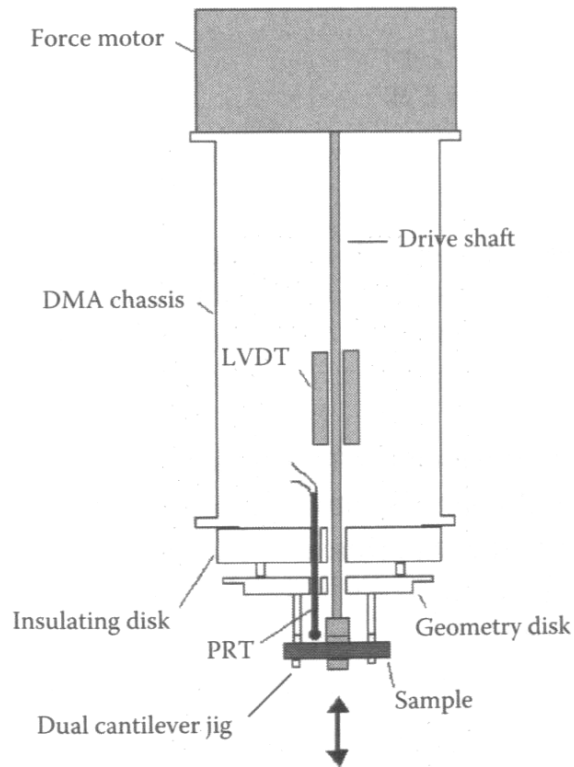


Abbildung 22: DMA - Schematische Darstellung

Zusätzlich befindet sich die Probe in einem Ofen. Mit Hilfe eines Stickstoffkühlsystems wird die Probe zuerst auf $-195,7$ Grad Celsius gekühlt und anschließend über eine Heizspirale mit einer gewissen Heizrate bis zur gewünschten Temperatur erwärmt.

9.2 LVDT

Zur Messung der Deformation ist im DMA ein LVDT eingebaut. LVDT ist das Akronym für *Linear Variable Displacement Transformatör*, es handelt sich dabei um einen speziellen Transformator zur exakten Messung von linearen Verschiebungen. Er bildet das Herzstück eines DMA und wird deshalb von Grund auf genauer erklärt.

Eine lineare Verschiebung ist eine Bewegung entlang einer Achse. Gemessen wird die Verschiebung eines Objekts von einem fixen Ausgangspunkt zu einem Referenzpunkt.

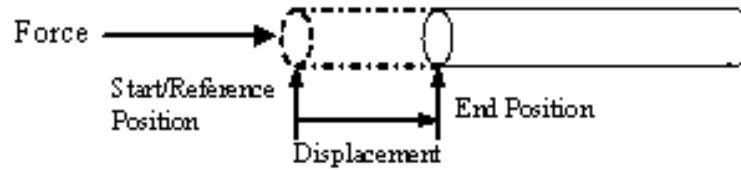


Abbildung 23: Lineare Verschiebung

Zur Messung von linearen Verschiebungen werden LVDTs eingesetzt. Diese bestehen im Wesentlichen aus drei Spulen, die mit einem verschiebbaren Eisenkern miteinander gekoppelt sind. Die Spulenanordnung ist ortsfest, der Eisenkern hingegen ist frei beweglich und mit einem Ende mit dem zu messenden Objekt verbunden.

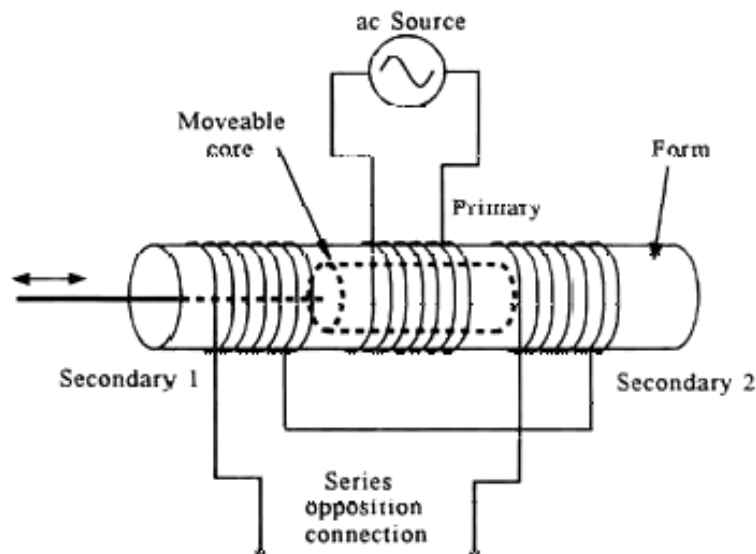


Abbildung 24: Spulenanordnung im LVDT mit beweglichem Eisenkern

Die Primärspule befindet sich in der Mittelposition und wird durch eine Wechselspannungsquelle angeregt. Durch das von der Primärspule erzeugte magnetische

Wechselfeld wird in den Sekundärspulen eine (Wechsel-)Spannung induziert. Der Eisenkern ist für die Kopplung der Spulen verantwortlich. Befindet er sich exakt in der Mitte, so werden beide Sekundärspulen ident angeregt; da die beiden Spulen gegenphasig geschaltet sind, heben sich die Spannungen auf und es gibt kein Ausgangssignal. Wird der Eisenkern nur um eine geringe Weglänge verschoben, so kommt es zu einer ungleichen magnetischen Kopplung mit den Sekundärspulen und man erhält ein Ausgangssignal. Das Vorzeichen des Ausgangssignals bestimmt die Richtung, die Amplitude bestimmt die Distanz.

Verschiebt sich der Eisenkern weiter nach links, so wird die Sekundärspule 1 stärker als die Sekundärspule 2 mit der Primärspule gekoppelt. Die Ausgangsspannung schwingt in Phase mit der angelegten Spannung.

Verschiebt sich der Eisenkern nach rechts, so wird die Sekundärspule 2 stärker angeregt, die Ausgangsspannung ist der Eingangsspannung um 180 Grad phasenverschoben.

Durch Messung der Spannungsamplitude und der Phase kann man auf die Bewegung des Eisenkerns schließen. Nachstehende Figur zeigt den zunächst linearen Zusammenhang zwischen der Position des Eisenkerns und der daraus resultierenden Spannung.

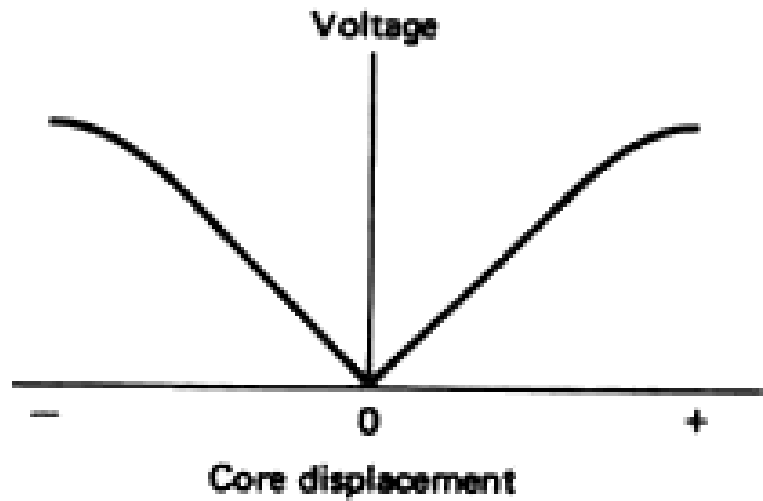


Abbildung 25: Annäherend lineare LVDT-Antwort zur Eisenkernverschiebung

Der große Vorteil eines LVDTs ist jener, dass die Kopplung eine elektromagnetische und keine mechanische ist. Dadurch kommt es zu keiner Abnutzung des Fühlerelements und zu einer nahezu unbegrenzten Auflösung. Somit kann jede kleinste Bewegung detektiert und gemessen werden.

10 Experimenteller Teil

Die von mir untersuchten Objekte nennen sich Waterpearls, sie sind in Supermärkten und Drogerien erhältlich. Im häuslichen Gebrauch dienen sie als Wasserspeicher und ersetzen somit die Erde für diverse schwachzehrende Pflanzen. Nachforschungen zufolge bestehen Waterpearls zu einem überwiegenden Teil aus Polyacrylsäure. Ziel ist es, die hygroskopischen und dynamisch-mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Sämtliche Experimente werden auf dem DMA 7 des US-Unternehmens *Perkin Elmer* durchgeführt. Der DMA ist direkt mit dem dazugehörigen Steuergerät und mit dem Computer verbunden. Die darauf installierte Software *Pyries Series* erfasst und verarbeitet die von dem DMA gelieferten Daten.

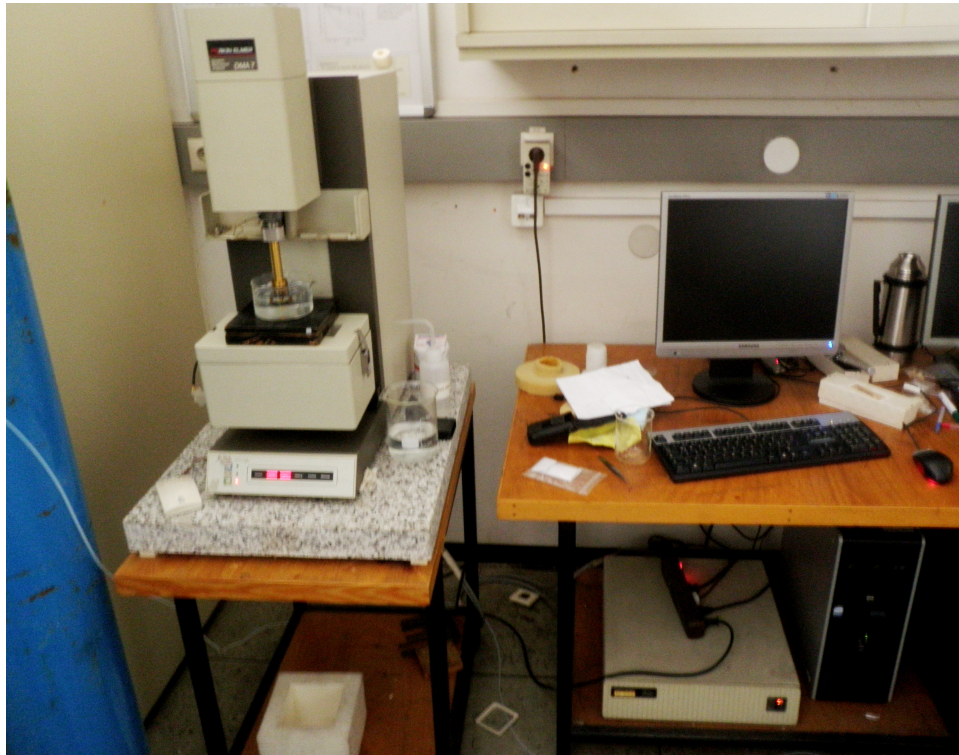


Abbildung 26: DMA mit Steuergerät und PC

Der DMA besitzt mehrere Sonden. Es ist darauf zu achten, die für die jeweiligen Zwecke am geeignetste zu wählen und diese wenn nötig noch zu manipulieren um sie den Bedürfnissen anzupassen. Für die nachstehenden Versuche verwendete ich einen sehr breiten Sondenkopf. Da die Waterpearls zu Beginn seitlich abgleiteten, spannte ich einen Hartgummi rundherum.

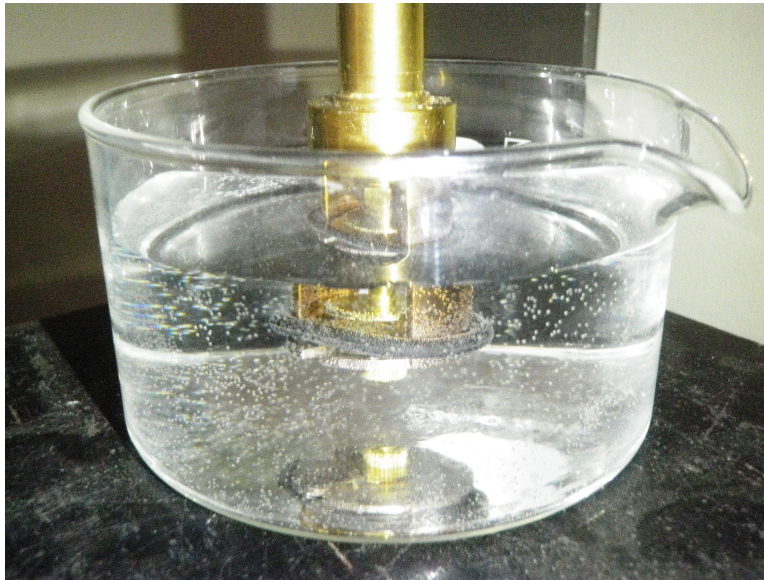


Abbildung 27: Sonde mit Gehäuse und Hartgummischutz

10.1 Quellversuche

Bei den Quellversuchen gilt es herauszufinden, um welchen Faktor sich das Volumen vergrößert beziehungsweise wie viel Wasser ein Waterpearl aufnehmen kann und wie lange das polymere Netzwerk dafür benötigt. Der DMA misst die Höhe der Probe, die dem Durchmesser der Kugel entspricht. Das Messprogramm trägt den wachsenden Durchmesser gegen die Zeit auf. Da der Ionengehalt des Wassers einen massiven Einfluss auf das Diffusionsverhalten solcher polymerer Systeme hat, wurden mehrere Messungen in destilliertem Wasser als auch in einer Salzlösung durchgeführt.

Die Versuchsdurchführung gestaltete sich aber als schwierig, da die Sonde nach gewisser Zeit von der Probe weg abhob (siehe Sprung in Abbildung 28). Die Ursache dieses Verhaltens ist bis dato unbekannt. Normalerweise handelt es sich dabei um einen Schutzmechanismus, der aktiv wird, wenn die Sonde von unten, ergo von Richtung der Probe, eine zu starke Krafteinwirkung erfährt. Die Waterpearls quellen nicht gleichmäßig, sondern bilden eine Art Beerenform mit einzelnen *Blasen* die deutlich voneinander getrennt sind (siehe Abbildung 29). Ein möglicher Erklärungsansatz wäre, dass beim Entspannen dieser *Blasen* eine Kraft auftritt, die groß genug ist, um den Schutzmechanismus zu aktivieren.

10.1.1 Quellverhalten in destilliertem Wasser

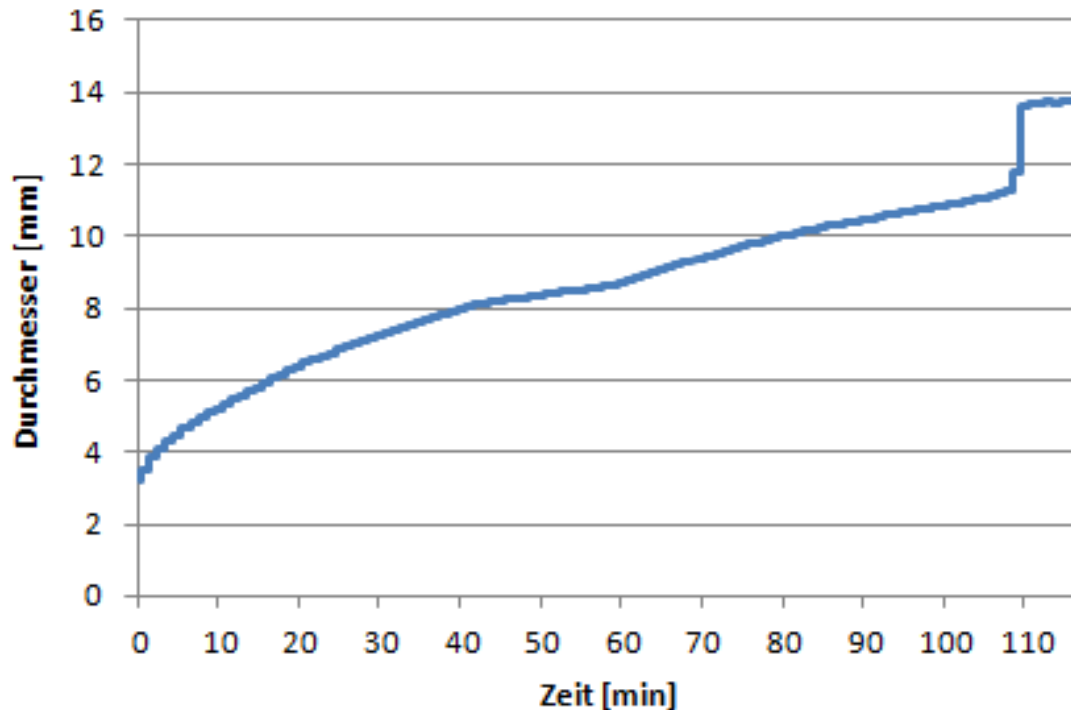


Abbildung 28: Quellverhalten in dest. Wasser

Bis zu einem Durchmesser von 8mm ist die Diffusion durch die zweite Ficksche Diffusionsgleichung zu beschreiben. Es scheint, als sei das Polymer gesättigt, bevor es noch zu einen zweiten, langsameren Diffusionsvorgang kommt - ein typisches Indiz für die im Theorieteil angesprochene *two-stage-sorption*. Um diese ausreichend zu beschreiben führt man ein Diffusions-Relaxations-Modell ein, das den Absorptionsprozess durch zwei phänomenologisch unabhängige Beiträge beschreibt. Erstere ist die Ficksche Diffusion, beschrieben durch die zweite Ficksche Diffusionsgleichung. Zweiterer ist ein struktureller Beitrag, resultierend aus strukturellen Entspannungen im Polymer. (vgl. Fan, 2008, S.3)



Abbildung 29: Waterpearl im trockenen Zustand (rechts), nach einer Stunde in dest. Wasser (mitte) und voll aufgequollen (links)

Der Durchmesser eines Waterpearls im trockenen Zustand beträgt 0,3 cm, voll aufgequollen steigt er auf 2,0 cm an. Berechnet man sich über die Volumensformel einer Kugel

$$V_{Kugel} = 4/3 * \pi * r^3 \quad (21)$$

das zugehörige Volumen, so erhält man die Werte $V_{trocken} = 0,014cm^3$ und $V_{aufgequollen} = 4,19cm^3$. Das entspricht einer rund 300-fachen Vergrößerung des Volumens. Berechnet man nun $\Delta V = V_{aufgequollen} - V_{trocken} = 4,176cm^3$. Eine Waterpearl ist demnach in der Lage rund 4,2 ml Wasser im polymeren Netzwerk aufzunehmen. Dafür benötigt es zwischen 3 und 4 Stunden.

Quellversuche dienen unter anderem auch zur Bestimmung des Vernetzungsgrades von Polymeren. Je mehr *crosslinks* ein polymeres System aufweist, desto weniger kann sich das Netzwerk weiten und dementsprechend weniger Wasser kann eindringen. Als Richtwert dient der sogenannte Quellungsgrad, der sich wie folgt berechnet:

$$Q = \frac{a - b}{b} \quad (22)$$

a entspricht der Masse des gequollenen Netzwerks, b der Masse des ungequollenen. In diesem Fall, mit $a = 4,72 \text{ g}$ und $b = 0,02 \text{ g}$, beträgt der Quellungsgrad $Q = 235$.

10.1.2 Quellverhalten in Salzwasser

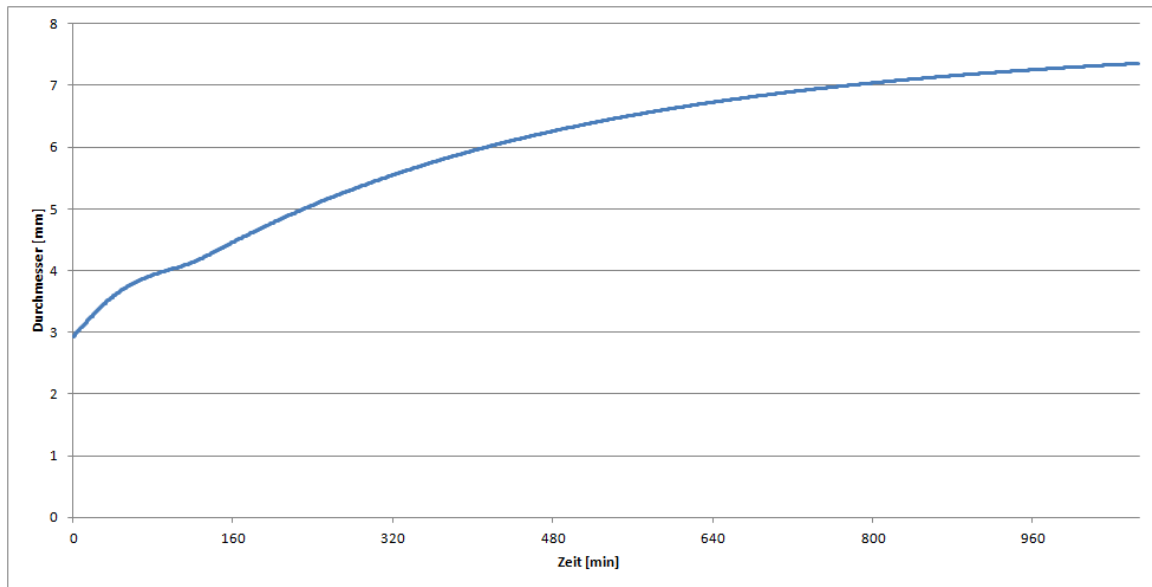


Abbildung 30: Quellverhalten in Salzwasser

Bei diesem Versuch wurde das Quellverhalten in einer relativen 20 prozentigen Salzlösung studiert. Wie erwartet füllte sich das polymere Netzwerk deutlich langsamer mit der Salzlösung als zuvor mit destilliertem Wasser. Der maximale Durchmesser wurde erst nach rund 18 Stunden erreicht. Zusätzlich wuchs der Durchmesser der Kugel auf nur 0,74 cm an. Ein in der Salzlösung maximal aufgequollenes Waterpearl hat demnach ein Volumen von rund $V_{\text{aufgequollen}} = 0,209 \text{ cm}^3$. ΔV berechnet sich somit zu $0,195 \text{ cm}^3$, d.h. rund 0,2 ml Salzlösung wurden aufgenommen. Während sich das Volumen in destilliertem Wasser um das 300-fache erhöht, beschränkt sich die

Volumssteigerung in der Salzlösung auf den Faktor 15.

10.2 Messung der elastischen Konstante während des Quellvorgangs in destilliertem Wasser

Die nachstehenden isothermen Messungen wurden mit einer statischen Kraft von 12 mN und einer dynamischen Kraft von 10 mN durchgeführt. Da das Messprogramm *Pyries Series* keine Messeinstellung besitzt, die die Geometrie von Kugeln berücksichtigt, wählte ich als GeometrieEinstellung einen Zylinder. Dadurch war ich gezwungen, die gewonnen Ergebnisse mit einem Korrekturfaktor zu versehen. Hierfür idealisierte ich die Kugel als einen Zylinder mit einer Grundfläche von $0,1\text{cm}^2$, das entspricht in etwa der Auflagefläche der Sonde auf ein Waterpearl. Die Werte für das Speichermodul E' , das Verlustmodul E'' und die Phasenverschiebung $\tan \delta$ wurden aus den Rohdaten der Messung berechnet um sie graphisch darzustellen.

Bei der Durchführung dieses Versuches kam es wieder zum selben Problem wie bei beim Quellversuch in destilliertem Wasser. Die Sonde hob nach gewisser Zeit ab, wodurch die Messung automatisch gestoppt wird. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten wurde bereits in Kapitel 8.1 angesprochen. Aus diesem Grund konnte ich die Elastizitätsmoduln nur bis zu einem Durchmesser von 9,3mm bestimmen.

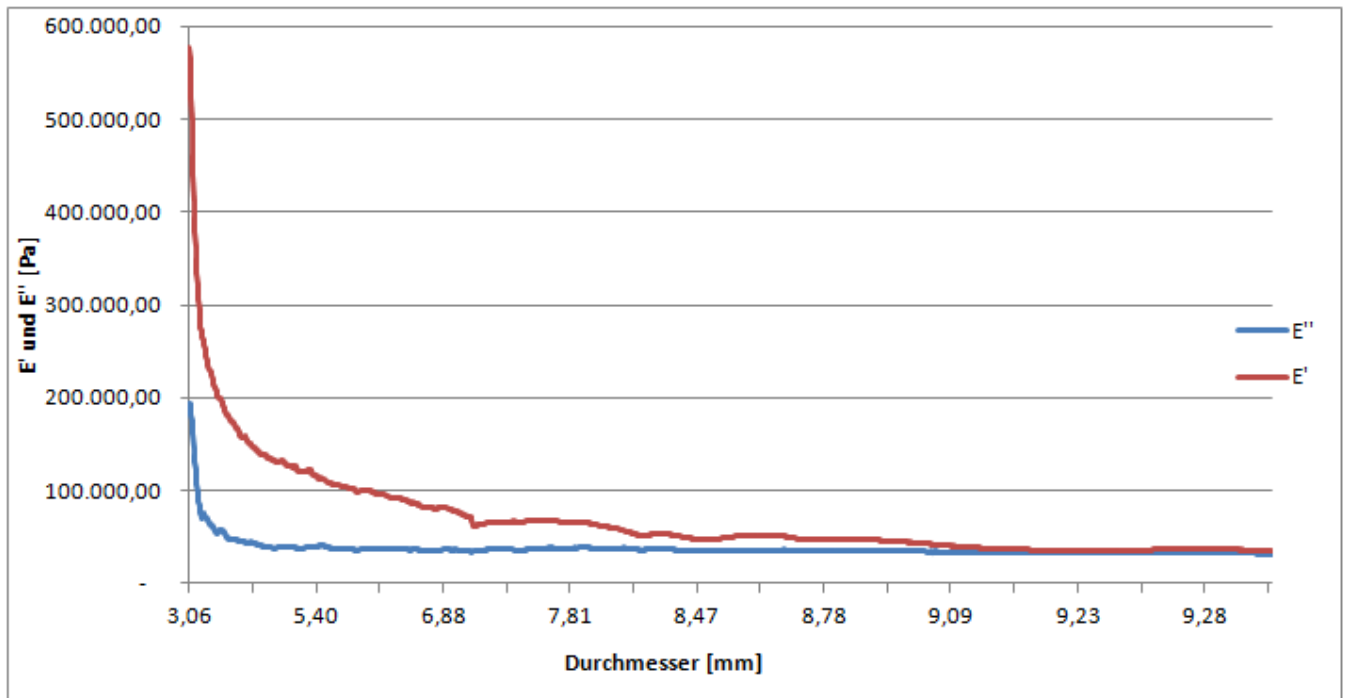


Abbildung 31: Speichermodul E' und Verlustmodul E'' während des Quellens in destilliertem Wasser

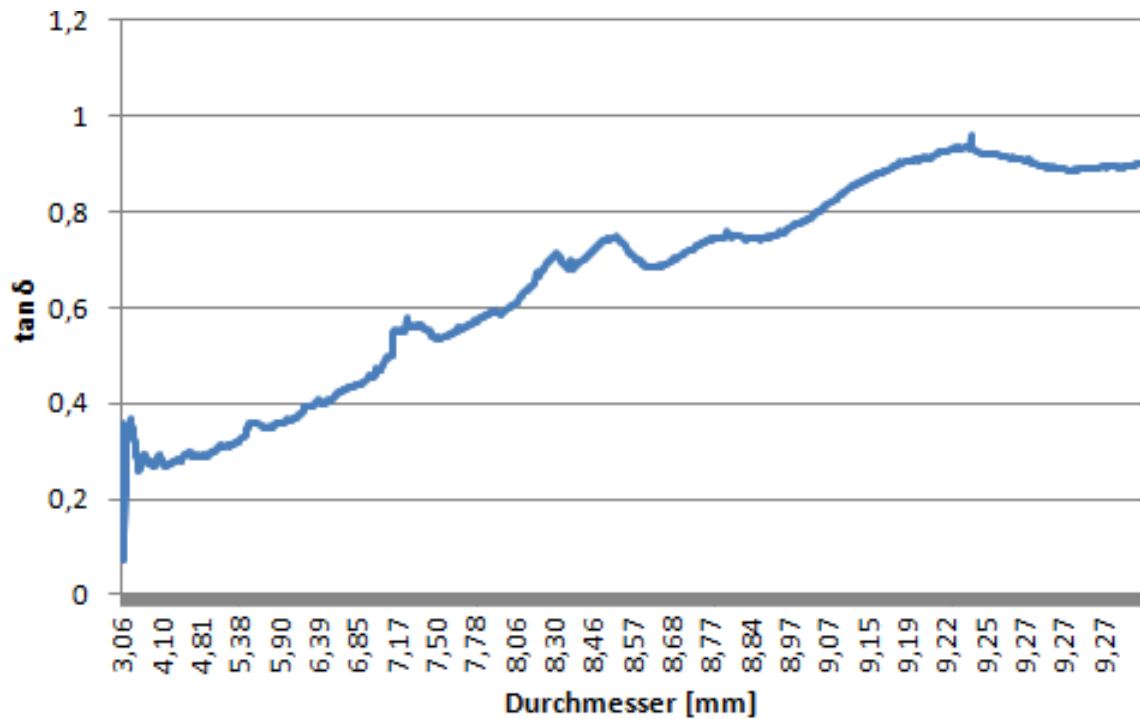


Abbildung 32: $\tan \delta$ während des Quellens in destilliertem Wasser

Wie erwartet gibt es im Verlauf des Speicher - und Verlustmoduls während des Quellens keine besonderen Auffälligkeiten. Zu Beginn ist die Kugel noch nicht gequollen und deshalb relativ hart. Da das Wasser sehr rasch in die äußere Schicht diffundiert, nehmen Speicher - und Verlustmodul zügig ab - die Probe wird "weicher". Das Quellen des inneren Kugelkerns scheint in weiterer Folge nur mehr wenig Einfluss auf das Elastizitätsmodul zu haben. Aus diesem Grund nimmt das Verlustmodul E'' bereits ab einem Durchmesser von 5mm einen stabilen Wert um 40GPa ein. Das Speichermodul nimmt wesentlich langsamer ab und stabilisiert sich erst bei einem Kugeldurchmesser von 9mm.

10.3 Temperaturscan

Bei den bisherigen Versuchen musste ein Korrekturfaktor eingerechnet werden, um die Kugelgeometrie zu berücksichtigen. Um sich diese mühevollen Arbeit zu ersparen, nahm ich diese Messung an einem Würfel der Seitenlänge 11mm vor, der mit großer Vorsicht aus der voll aufgequollenen Kugel ausgeschnitten wurde. Gekühlt wurde mit flüssigem Stickstoff, das Heizen erfolgte durch einen in den DMA integrierten Heiztisch mit einer Heizrate von 2 Grad Celsius pro Minute.

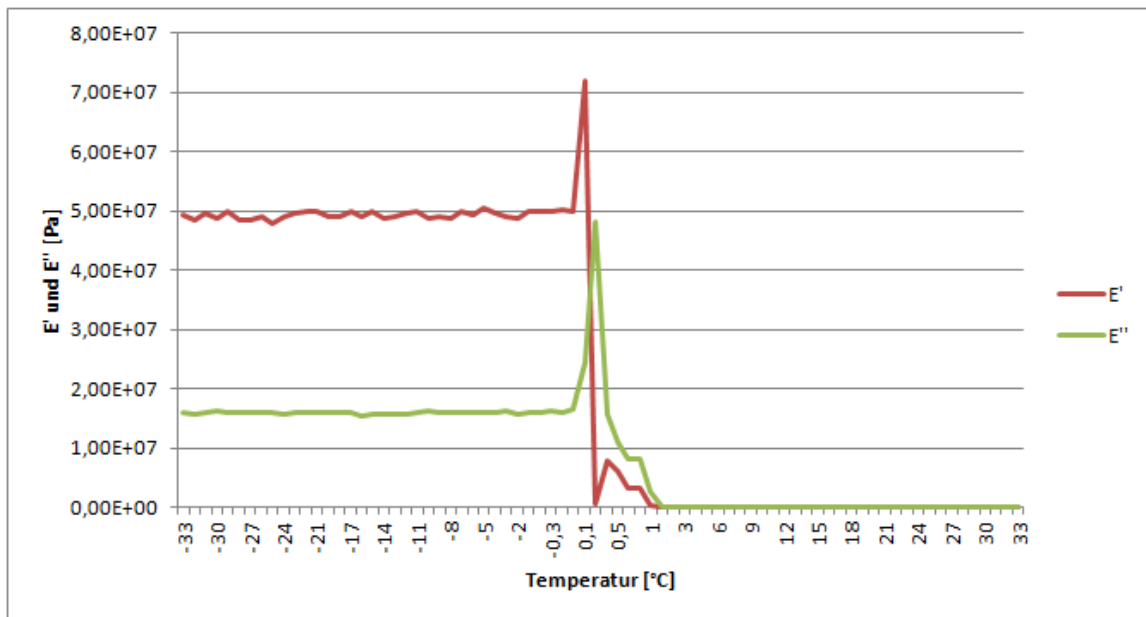


Abbildung 33: Speicher- und Verlustmodul während des Heizens von -33 bis 33 Grad Celsius

Das Schmelzen des im polymeren Netzwerk befindlichen Wassers führt klarerweise zu einem Erweichen der Kugel und somit zu einer starken Abnahme von Speicher- und Verlustmodul. Interessant zu beobachten ist das Erhärten kurz vor dem Schmelzen. Dieser Vorgang ist auf sogenannte *premelting effects* zurückzuführen.

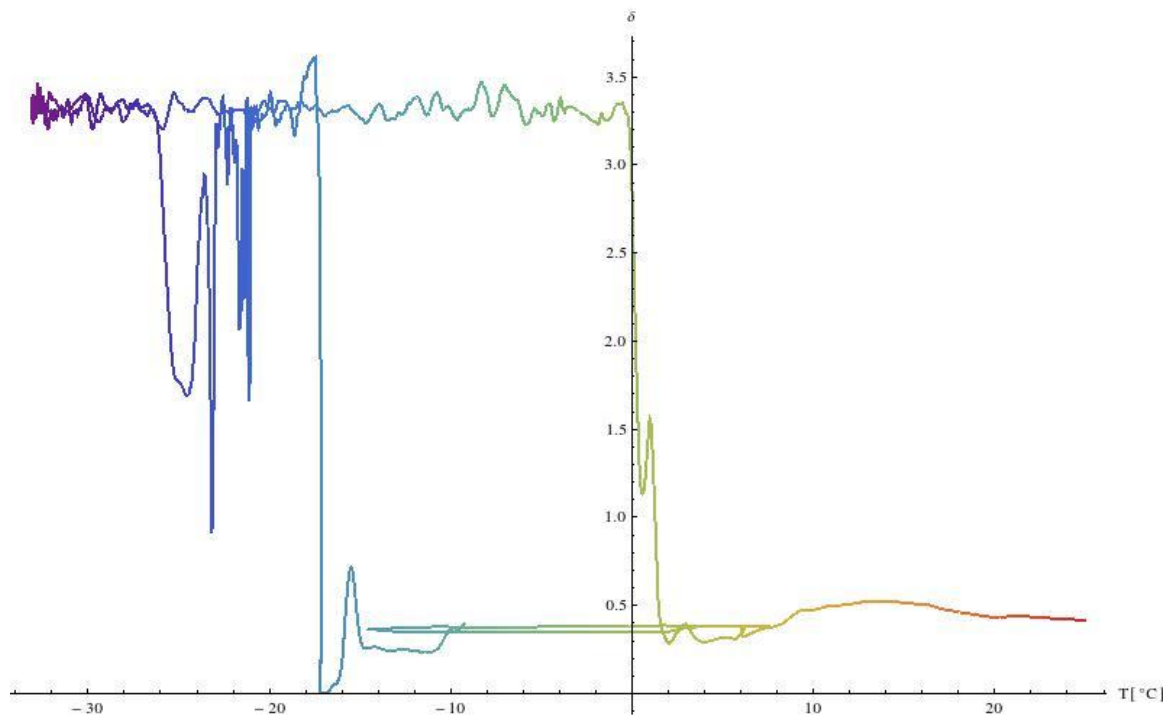


Abbildung 34: Schmelzhysterese beim Kühlen und Heizen

Die Betrachtung des Phasenwinkels δ zeigt einen deutlichen Hystereseverlauf mit zusätzlichen physikalischen Besonderheiten. Interessant zu beobachten sind vor allem die Vorpeaks sowohl beim Erwärmen als auch beim Erkalten. Die Behandlung dieser Phänomene würde allerdings die Dimensionen dieser Arbeit sprengen, stellt aber einen interessanten Ausblick zur näheren Ursachenforschung für dieses Verhalten dar.

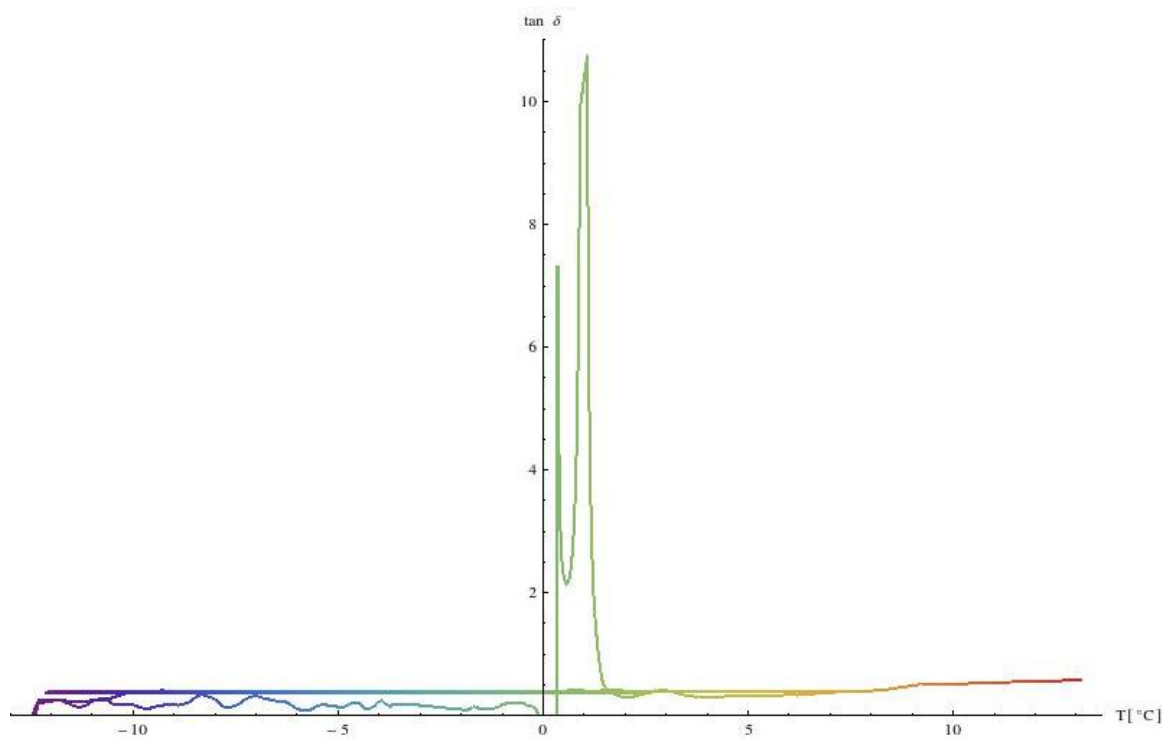


Abbildung 35: Verlauf von $\tan(\delta)$ während des Kühlens und Heizens

Das Besondere am Verlauf des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ ist, dass es zwei sehr stark ausgeprägte Peaks gibt. Der Hauptpeak beim Schmelzpunkt war bereits im Vorfeld der Messung zu erwarten. Der etwas kleiner Peak davor ist ebenfalls auf *premelting effects* zurückzuführen.

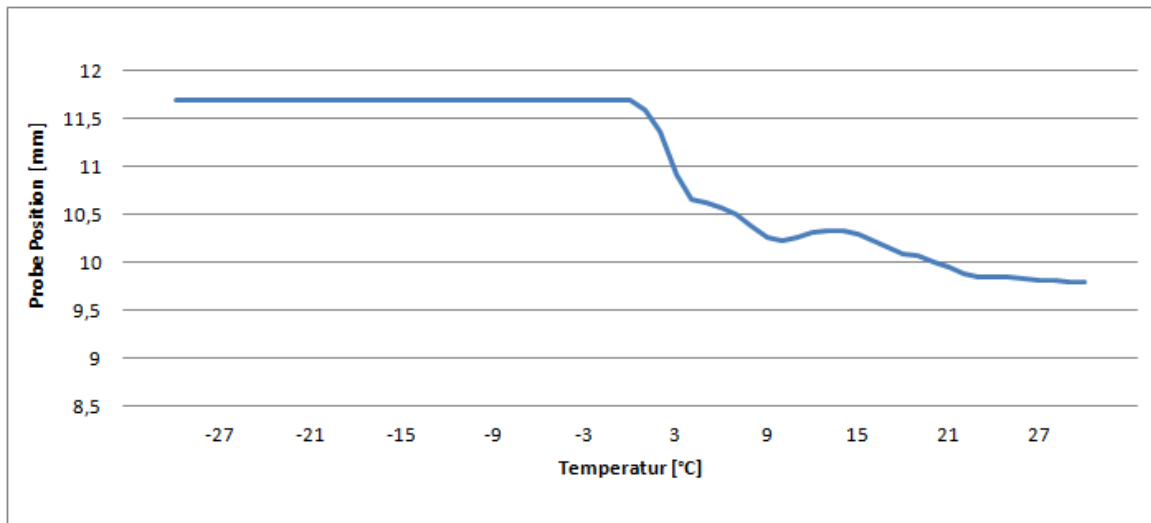


Abbildung 36: Längenausdehnung während des Heizens

Trägt man die Längenausdehnung der Probe gegen die Temperatur auf, so sieht man besonders schön den Phasenübergang von fest auf flüssig. Die weitere Abnahme der Längenausdehnung nach dem Schmelzpunkt ist durch strukturelle Schäden im Polymer zu erklären. Die Maximalkraft von 22mN, mit der die Sonde auf die Probe drückt, ist groß genug um Risse in der Probe zu verursachen. Bei fortlaufender Dauer des Experiments würde die Probe durch die angelegte Kraft völlig zerstört werden.

11 Abstract

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der experimentellen Untersuchung eines Polymers auf seine hygroskopischen und elastischen Eigenschaften.

Im Theorieteil werden die Grundlagen zum tieferen Verständnis der nachstehenden Experimente erarbeitet: Nach einer Begriffsklärung des Wort "Polymers" folgt ein Abriss über wichtige Unterscheidungsvarianten, sowie über die gängigsten Herstellungsverfahren. Im Anschluss folgt ein Kapitel über hygroskopische Polymere, vor allem die Auseinandersetzung mit ihrer chemischen Beschaffenheit hilft, deren Verhalten zu verstehen. Das Studieren der beiden Fickschen Gleichungen, die die Diffusion in Polymeren teilweise erklären können, erweitert das Verständnis.

Es folgt die Einführung des Hookschen Gesetzes, sowie des komplexen Elastizitätsmoduls zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens von Polymeren. Schließlich wird die Messmethode mittels Dynamisch-Mechanisch-Analysator erklärt.

Der experimentelle Teil umfasst im Wesentlichen vier Experimente zum Diffusions- und elastischen Verhalten von Waterpearls. Ziel der Diffusionsversuche war vor allem, den Quellungsgrad zu bestimmen und auch auf den Einfluss des Ionengehalts im Wasser zu verweisen. Das komplexe Elastizitätsmodul wurde sowohl während des Quellens als auch im voll aufgequollenen Zustand in einem Temperaturbereich von -30 bis 30 Grad Celsius gemessen. Sämtliche Experimente wurden auf dem DMA 7 der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt.

12 Literaturverzeichnis

- [Bower, 2002] Bower, David I: An introduction to Polymer Physics, Cambridge University Press, 2002
- [Bamford und Tipper, 1976] Bamford, Clement H. and Tipper, Charles F.H.: Comprehensive Chemical Kinetics, Free-Radical Polymerisation, Amsterdam, 1976
- [Elias, 1996] Elias, Hans-Georg: Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen; eine Einführung, Oxford, 1996
- [Menard, 2008] Menard K., Kevin P.: Dynamic Mechanical Analysis; A Practical Introduction, 2nd Edition, Boca Raton, 2008
- [Funktionsprinzip DMA] Hochschule Bonn-Rhein Sieg, Angewandte Naturwissenschaften: Funktionsprinzip DSC, DMA, DEA
- [Crank, 1968] J. Crank, G.S. Park: Diffusion in Polymers, London, 1968
- [Adam, Läger, Stark, 1995] Adam G., Läger P. Stark G.: Physikalische Chemie und Biophysik, Berlin, Heidelberg, New York, Springer 1995
- [Fan, 2008] X.J., Fan: Mechanics of Moisture in Polymers: Fundamental Concepts and Model Study, 9th International Conference on Thermal, Mechanical and Multiphysics Simulation and Experiments in Micro-electronics and Micro-Systems, EuroSimE 2008
- [Moore, 1990] Moore, Walter. J.: Grundlagen der physikalischen Chemie, Berlin, 1990

[Mortimer, 2000] Mortimer, Robert J.: Physical Chemistry, Second Edition, San Diego (u.a.), 2000 [Atkins und Julio de Paula, 2008] Atkins, Peter W., Julio de Paula: Kurzlehrbuch physikalische Chemie, vierte Auflage, Weinheim, 2008

12.1 Internetquellen

<http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/pmerisat.htm>, zuletzt abgerufen am 12.03.2013

<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/funktionspolymere/superabsorber/superabsorber.vlu/Page/summary.html>, zuletzt abgerufen am 19.12.2012

13 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bower, David I: An introduction to Polymer Physics, Cambridge University Press, 2002, S.10

Abbildung 2: Rendeck, M., Lion, A. (2010). Strain induced transient effects of filler reinforced elastomers with respect to the Payne-Effect: experiments and constitutive modelling. Journal of Applied Mathematics and Mechanics 90(5): 436-458.

Abbildung 3: Wikipedia

Abbildung 4 bis 12: www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/polyradi.htm

Abbildung 13: selbst erstellt

Abbildung 14: www.chemgapedia.de/

Abbildung 15: Menard K.

Abbildung 16: pdf. funktionsprinzip dma

Abbildung 17: pdf. funktionsprinzip dma

Abbildung 18: Menard K. S.98

Abbildung 19: Menard K. S.98
Abbildung 20: Menard K. S.100
Abbildung 21: eigene Messung
Abbildung 22: Menard K. S.3
Abbildung 23: <http://www.ni.com/white-paper/>
Abbildung 24: <http://www.ni.com/white-paper/3638/en>
Abbildung 25: <http://www.ni.com/white-paper/3638/en>
Abbildung 26: selbst erstellt
Abbildung 27: selbst erstellt
Abbildung 28: selbst erstellt
Abbildung 29: selbst erstellt
Abbildung 30: selbst erstellt
Abbildung 31: selbst erstellt
Abbildung 32: selbst erstellt
Abbildung 33: selbst erstellt
Abbildung 34: selbst erstellt
Abbildung 35: selbst erstellt
Abbildung 36: selbst erstellt
Abbildung 37: selbst erstellt

14 Lebenslauf

Allgemeines

Jakob Schabasser

24. Februar 1987

Schullaufbahn

Volksschule in Furth bei Göttweig von 1993 bis 1997 (NÖ)

Bundesrealgymnasium Ringstraße in Krems an der Donau (NÖ) von 1997 bis 2005

Universitätslaufbahn

Studium Lehramt Physik und Französisch an der Universität Wien seit WS 2006

Sonstiges

AFS-Auslandssemester in Frankreich, WS 2003

Präsenzdienst in Mautern (NÖ) von Januar bis Juli 2006

Erasmus-Auslandssemester in Frankreich von September 2010 bis Februar 2011