

BESTIMMUNG DER KOHÄSIONSENERGIE- UND VERNETZUNGSDICHTE VON POLYMEREN MIT HILFE VON QUELLUNGSMESSUNGEN

Vesela Stoycheva, Harald Goering, Dietmar Wolff, Michael Herzog

Zusammenfassung

Bei der Abschätzung der Beständigkeit von Kunststoffen gegenüber niedermolekularen Flüssigkeiten ist die Kohäsionsenergiedichte CED ein wichtiger Parameter auf molekularer Ebene. Die Vernetzungsdichte ν eines polymeren Festkörpers bildet hierbei einen bedeutsamen Kennwert, der darüber hinaus neben der Löslichkeit wichtige Eigenschaften wie thermische Stabilität und Steifigkeit des Materials charakterisiert.

Für die experimentelle Bestimmung von CED und ν eignet sich die Untersuchung des Quellverhaltens in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Es werden zwei Messmethoden miteinander verglichen und die Ergebnisse unter Berücksichtigung des molekularen Aufbaus von Proben aus Polyurethan (PU) und hochmolekularem – (HMWPE) und ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) diskutiert. Zum Verständnis des Quellverhaltens dieser Polymerproben in niedermolekularen Lösungsmitteln werden neben den Messergebnissen Literaturdaten zu Grunde gelegt.

Abstract

The Cohesion Energy Density CED is an important parameter on the molecular level for the estimation of the durability of polymers against low molecular solvents. Furthermore the density of cross-linking ν in a polymer solid is a significant value for the solubility and other properties like thermal stability and stiffness of the material.

A suitable method for the experimental determination of CED and ν is the investigation of the swelling behavior in different solvents. Two measuring methods are compared and the results are discussed under the consideration of the molecular structure of polyurethane (PU), high molecular weight polyethylene (HMWPE) and ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) samples. The theoretical understanding of the swelling behavior of polymers in low molecular solvents is supported by literature values.

I. EINLEITUNG

Die Kenntnis der Kohäsionsenergiedichte CED als Quadrat der Löslichkeitsparameter δ und der Vernetzungsdichte ν eines Polymers ist notwendig, um seine mechanischen und Lösungseigenschaften auf molekularer Basis interpretieren zu können. Die experimentelle Bestimmung von δ und ν kann mit Hilfe von Quellungsmessungen erfolgen (Flory 1953, Hanse 2012). Die statistische Theorie hauptvalenzmäßig vernetzter Mischphasen liefert die Verknüpfung der gemessenen thermodynamisch-makroskopischen Größe des Quellungsgrades mit molekularen Parametern. Die Ergebnisse der statistischen Theorie werden allerdings fast immer unter einschränkenden Voraussetzungen und Zugrundelegung einfacher Modelle gewonnen. Orientierende Messungen sollen die methodische Eignung von Quellungsmessungen zur Charakterisierung der durch Gamma-Strahlung verursachten Strukturänderungen von hochmole-

kularem und ultrahochmolekularem Polyethylen (HMWPE und UHMWPE) sowie ausgewählten Polyurethanen (PU) überprüfen.

II. THERMODYNAMIK DER QUELLUNG

Unter Quellung versteht man die Erscheinung, dass eine makromolekulare Substanz mehr oder weniger große Mengen niedermolekularer Flüssigkeiten oder Dämpfe aufnehmen kann, ohne dass der gequollene Festkörper seinen Zusammenhalt und seine Form verliert und eher elastische als viskose Eigenschaften aufweist. Die elastischen Eigenschaften dieser sog. Gele beruhen im Allgemeinen auf einer dreidimensionalen haupt- oder nebenvalenzmäßigen Verknüpfung der Kettenmoleküle. Hauptvalenzmäßig vernetzte Polymere nehmen bei jeder Temperatur T nur eine begrenzte Flüssigkeitsmenge auf. Im Grenzfall steht eine Gemischphase, die aus niedermolekularer Flüssigkeit und makromolekularer vernetzter Substanz

zusammengesetzt ist, mit der reinen Flüssigkeit im Gleichgewicht.

Die Theorie der Quellung kann bei der allgemeinen Anwendung gegenwärtig nicht vollständig befriedigen. Die Beziehungen werden unter einer Reihe von stark einschränkenden Annahmen abgeleitet. Vor allem harret das Problem der Erfassung von Wechselwirkungen, die nicht auf Dispersionskräften beruhen, seiner Lösung. Auch treten besondere Probleme bei Mehrphasensystemen wie PE auf, wenn die Phasenstruktur während des Quellungsexperiments verändert wird. Dennoch werden bei vergleichenden Experimenten die qualitativen Verhältnisse richtig beschrieben. Mit hinreichender Vorsicht können quantitative Untersuchungen auch bei stark polaren Substanzen (PU) zumindest orientierende Werte der untersuchten Größen liefern.

III. METHODEN DER QUELLUNGSMESSUNG

Zur Bestimmung des Quellungsgrades Q gibt es zwei prinzipielle Wege: die Ermittlung der vom Polymer aufgenommenen Flüssigkeitsmenge und die Volumenänderung des Polymeren beim Quellprozess. Am häufigsten wird die gravimetrische Methode benutzt. Eine Polymerprobe der Masse m_2 wird in das betreffende Lösungsmittel gebracht. Nach einer für die Einstellung des Quellgleichgewichts notwendigen Zeit wird die Probe aus dem Lösungsmittel genommen, das außen anhaftende Lösungsmittel sorgfältig entfernt und der Probekörper so schnell wie möglich gewogen (bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln in einem abgeschlossenen Gefäß im Sättigungsdampf). Der Quellungsgrad ergibt sich dann aus

$$1 \quad Q = (\rho_2 m_2) / (\rho_1 m_1).$$

ρ_2 ist die Polymerdichte, ρ_1 die des Lösungsmittels. Die vom Polymer aufgenommene Lösungsmittelmasse m_1 ergibt sich aus der Gesamtmasse der Probe m :

$$2 \quad m_1 = m - m_2$$

Die Quellgeschwindigkeit hängt neben dem Polymer-Lösungsmittelsystem und der Temperatur von den Abmessungen der Probe ab, da die Quellung ein diffusionskontrollierter Prozess ist. Zu beachten ist bei der gravimetrischen Methode, dass die

Proben eine möglichst glatte Oberfläche besitzen, um ein vollständiges Abtrocknen zu erleichtern. Es ist zu untersuchen, ob geringe Bestandteile aus der Polymerprobe herausgelöst werden. Das ist vor allem beim durch energiereiche Strahlung belasteten PE zu beachten, da durch Kettenspaltung während der Bestrahlung kurzkettige und damit leichter lösliche Bestandteile entstehen.

Messmethoden der Quellungsgradbestimmung, die die Änderung der Dimensionen der Probe bei der Quellung als Messgröße benutzen, haben den Vorteil, dass weder die Dichte des Lösungsmittels noch die Polymerdichte bekannt zu sein brauchen. Nimmt man an, dass der Quellungsprozess isotrop verläuft, kann die Bestimmung der Volumenänderung auf die Messung der Änderung einer Längendimension reduziert werden. Unter der Annahme isotroper Quellung ergibt sich der Quellungsgrad aus der relativen Änderung einer Länge x der Probe um Δx bei der Lösungsmittelaufnahme aus der folgenden Beziehung:

$$3 \quad Q = 3 \Delta x/x + 3 (\Delta x/x)^2 + 3 (\Delta x/x)^3$$

Zur Quellungsmessung mit Hilfe der relativen Längenänderung der Probe eignet sich besonders eine mikrooptische Methode. Hierbei werden die Dimensionen einer kleinen (folienartigen) Probe mit einem Mikroskop ausgemessen, jeweils in Kontakt mit dem Lösungsmittel. Diese Methode ist besonders von Vorteil, wenn die

maximalen Quellungsgrade bestimmt werden sollen, da infolge der geringen Dicke der Probe der Gleichgewichtsquellungswert im Allgemeinen in wenigen Minuten erreicht wird.

IV. BESTIMMUNG DER KOHÄSIONS-ENERGIEDICHTE

Die konventionellen Methoden zur Bestimmung der CED niedermolekularer Substanzen, wie die Messung der Verdampfungswärme, der Oberflächenspannung oder des Siedepunktes, können bei Polymeren nicht angewendet werden. Deshalb müssen vergleichende Untersuchungen von Löslichkeitseigenschaften und verwandten Phänomenen in einer Reihe von Flüssigkeiten mit unterschiedlichen CED vorgenommen werden. G. Gee zeigte, dass unter Vernachlässigung der Entropie der elastischen Deformation ein Polymer, in dem nur intermolekulare Dispersionskräfte wirken, am stärksten von einem solchen Lösungsmittel gequollen wird, das die gleiche CED wie das Polymer hat (Gee 1943). Danach sollte eine graphische Darstellung des Quellungsgrades über den Löslichkeitsparametern der Lösungsmittel δ_1 eine glatte Kurve mit einem Maximum bei $\delta_1 = \delta_2$ ergeben, wobei δ_2 der Löslichkeitsparameter des Polymers ist. Werden die Lösungsmittel allein nach ihren CED ausgewählt, so zeigt sich im Allgemeinen kein derartiger Kurvenverlauf. Um zu aussagekräftigen Ergebnissen zu gelangen, müssen Lösungsmittel benutzt werden, die sich wenig in ihrer chemischen Struktur

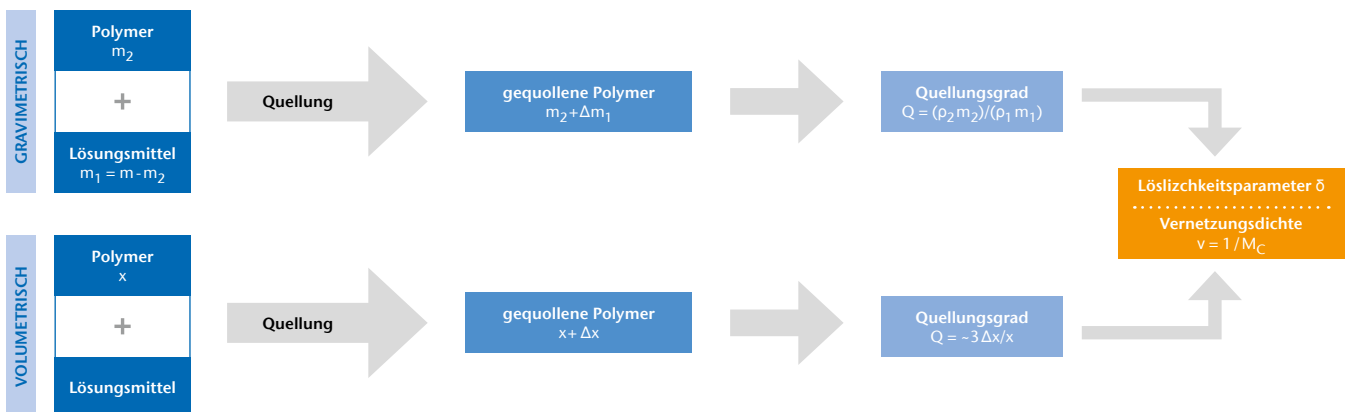


Abb. 1) Prinzip der Quellungsmessung.

voneinander unterscheiden und eine gewisse Ähnlichkeit mit den Polymersegmenten aufweisen. Durch eine Vielzahl von experimentellen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Löslichkeitsparameter allein nur beschränkte Aussagekraft besitzen. Untersuchungen der Löslichkeitseigenschaften von polaren Polymeren haben begrenzte empirische Korrelationen der Lösungskraft mit der CED, der Gestalt und Größe der Lösungsmittelmoleküle, des Gehalts an Wasserstoffbrückenbindungen im Lösungsmittel, dem Dipolmoment und der Natur der funktionellen Gruppen gezeigt. Mit der Annahme, dass

$$4 \quad \chi_{1H} = \chi_s + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

ist (hierbei ist V_1 das Molvolumen, χ_s der Entropieterm und χ_{1H} der Enthalpieterm des Wechselwirkungsparameters χ_1), zeigten G.M. Bristow und W.F. Watson, dass ein Auftragen der rechten Seite der durch Umformung von Gleichung (4) gebildeten Beziehung

$$5 \quad \frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi}{V_1} = \frac{2\delta_2}{RT} \delta_1 - \frac{\delta_2^2}{RT} - \frac{\chi_s}{V_1}$$

gegen δ_1 eine Gerade ergibt, deren Anstieg und Abschnitt ein Maß für δ_2 ist (Bristow und Watson 1958). Sie nahmen dabei an, dass der Term χ/V_1 gegen δ_2^2/RT vernachlässigt werden kann. Diese Methode der Darstellung experimenteller Daten sollte es ermöglichen, Lösungsmittel, die durch spezifische Wechselwirkungen eine sehr hohe Quellung hervorrufen (z.B. Chloroform), in demselben Bild darzustellen wie andere relativ schwache Lösungsmittel. Eine kritische Untersuchung dieser Methode enthüllt, dass ihr Erfolg nur scheinbar ist. Die Größe von χ ist vergleichbar mit der von χ_s . Der Wert von χ_s kann im Fall von Polymer-Flüssigkeitssystemen, die spezifische Wechselwirkungen aufweisen, den von χ sogar übersteigen. Das physikalische Problem der Erfassung von spezifischen Wechselwirkungen ist noch nicht befriedigend gelöst, und kein mathematischer Algorithmus bei der Auswertung der Messergebnisse ist geeignet, die Situation zu verbessern. Da die CED von Polymeren nicht direkt aus Verdampfungsexperimenten ermittelt werden kann, wurden CED-Terme für verschiedene molekulare Gruppen aus Dampfdruckmessungen von verdampfbaren Verbindungen übertragen und zur Bestimmung der CED von Polymeren benutzt.

$$6 \quad \chi_{1H} = \frac{V_1}{RT} \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2,$$

wobei ΔE die Verdampfungsenergie und V das Molvolumen ist. Diese sog. Scatchard-Gleichung ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass die Größe $(\Delta E/V)^{1/2}$ eine additive Eigenschaft ist (Scatchard 1931). Es lässt sich ein Satz von additiven Konstanten finden, der die Berechnung von δ_2 erlaubt. Sie werden als molare Anziehungskonstanten F

bezeichnet. δ_2 ist dann gegeben durch

$$7 \quad \delta_2 = \frac{\sum F}{V_2},$$

wobei über alle in der betreffenden Substanz enthaltenen Gruppen zu summieren ist. Für eine Reihe von Gruppen sind die molaren Anziehungskonstanten F bestimmt und mit diesen Werte von δ_2 für ausgewählte Polymere berechnet worden. Die Übereinstimmung der berechneten mit den aus Quellungsmessungen beobachteten Werten ist z.T. befriedigend, aber nicht verallgemeinerbar (Scatchard 1931). Für PE wurden keine vergleichbaren Ergebnisse in der Literatur gefunden.

V. BESTIMMUNG DER VERNETZUNGSDICHTE

Die Vernetzungsdichte ν_e bzw. das Netzkettenmolekulargewicht $M_c = 1/\nu_e$ kann durch physikalische oder durch chemische Methoden bestimmt werden. (Der Index e kennzeichnet die effektive, d.h. die mechanisch wirksame Vernetzungsdichte.) Die beiden wichtigsten physikalischen Methoden sind die Messung der Gleichgewichtsquellung und Spannungs-Deformationsmessungen. Aus dem Quellungsgrad einer im Quellungsgleichgewicht befindlichen vernetzten Polymerprobe kann ν_e nach der Flory-Rehner-Gleichung ermittelt werden:

$$8 \quad -\ln \left(1 + \frac{1}{Q_m} \right) + \frac{1}{1+Q_m} + \frac{\chi}{(1+Q_m)^2} = \frac{\rho_2 V_1}{M_c} \left[\frac{2}{f} \frac{1}{1+Q_m} - \frac{1}{(1+Q_m)^{3/2}} \right].$$

Bei der Anwendung der Beziehung (8) muss der Wechselwirkungsparameter χ für das betreffende Polymer-Lösungsmittel-System bekannt sein. Die Bestimmung von χ für PE- und räumlich vernetzte PU-Lösungsmittel-Systeme ist allerdings nicht ohne weiteres möglich, da die bekannten Methoden der χ -Bestimmung, wie die Messung des Dampfdrucks, der Viskosität, des osmotischen Drucks von Polymerlösungen und die Entquellungsmethode nach R.F. Boyer, das unvernetzte Polymerisat benötigen (Boyer 1943). Oft wird sogar gerade andersherum der χ -Parameter von vernetzten Polymer-Flüssigkeitssystemen aus Gleichung (8) berechnet, wobei die Vernetzungsdichte mit einer anderen Methode bestimmt wurde. Der maximale Quellungsgrad Q_m ist umso größer, je geringer die Vernetzungsdichte und je kleiner der Wechselwirkungsparameter ist.

Eine Abschätzung der Größenordnung von χ kann nach Gleichung (4) erfolgen, wenn δ_1 und δ_2 bekannt sind. Dabei kann für χ_s nur ein in der Literatur angegebener, für spezielle Systeme abgeschätzter Wert, der als von der CED unabhängig angesehen wird, benutzt werden.

Nach der statistischen Theorie der Kautschukelastizität kann die Vernetzungsdichte aus der an einer vernetzten Polymerprobe angelegten Spannung τ und der durch diese Spannung bewirkten relativen Deformation λ der Probe bestimmt werden. Die Zusammenhänge für einfache

Dehnung und Kompression werden durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:

$$\textcircled{9} \quad \tau = \nu_e RT (\lambda - \lambda^{-2})$$

Der Index e soll auch hier andeuten, dass nur Vernetzungsstellen gemessen werden können, die physikalisch effektiv sind. P.J. Flory, A.F. Tobolsky, S. Kästner haben einen sogenannten Front- oder Dilatationsfaktor eingeführt, um die vom frei beweglichen Zustand abweichende Netzkettenskonformation zu berücksichtigen (Flory 1959, Tobolsky 1961, Kästner 1958). Die bei der Ableitung der Gleichung (9) gemachte Voraussetzung, dass zwischen den Netzketten höchstens vernachlässigbar geringe intermolekulare Wechselwirkungen bestehen, ist in vielen Fällen nicht erfüllt. Bei gequollenen Netzwerken wird infolge einer Verminderung der intermolekularen Wechselwirkungen durch das zur Quellung verwendete Lösungsmittel zum Teil eine bessere Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Beziehungen beobachtet. In diesem Fall gilt für Gleichung (9) die Beziehung:

$$\textcircled{10} \quad \tau_0 = \nu_e RT \Phi_2^{-1/3} (\lambda - \lambda^{-2}),$$

wobei Φ der Volumenbruch und τ_0 die angewandte Kraft pro Flächeneinheit der ungequollenen, nicht deformierten Probe ist.

VI. ORIENTIERENDE MESSUNGEN AN POLYURETHANEN

In der Literatur ist eine Reihe von Untersuchungen zum Quellverhalten von PU-Systemen beschrieben. (Z.B. Makitra 2005, Pacheco 2009). Zur Überprüfung der Anwendbarkeit der oben beschriebenen Methoden auf reale Systeme wurde das Quellverhalten von Modell-PU in einer Vielzahl von niedermolekularen Substanzen untersucht. Es zeigt sich, dass der Wert der CED allein nicht ausreicht, um Vorhersagen über das Löslichkeits- bzw. Quellverhalten des Polymers machen zu können.

Die Methode der Bestimmung von ν_e aus Quellungsdaten nach Gleichung (8) kann für die untersuchten Modell-PU nicht angewendet werden, da diese sich, wie Messungen des Torsionsmoduls in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, bei RT (Messtemperatur) nicht im inneren Gleichgewicht befinden. Aus gleichem Grund lässt sich auch aus dem Spannungs-Dehnungsverhalten dieser PU kein sinnvoller Wert für ν_e ableiten.

Von den bisher bekannten Verfahren der Bestimmung der CED von Polymeren erscheint die Methode nach G. Gee die am besten geeignete. Hierzu wer-

Die Dichte- und δ_1 -Werte der benutzten Lösungsmittel wurden der Literatur entnommen (Bristow und Watson 1958). Die Gee'sche Behandlung für die Ermittlung der CED von Polymeren verlangt aber, dass die allgemeine Natur der Polymer-Flüssigkeits-Wechselwirkung in allen Systemen möglichst ähnlich ist. Deshalb wurde eine vergleichende Untersuchung des Quellverhaltens in einer Reihe von Estern durchgeführt. Die Eigenschaftswerte der Ester sind Literaturdaten (Hansen 2012).

Die Bestimmung des maximalen Quellungsgrades erfolgte nach der

Probe	Zusammensetzung	$\delta_2 / (\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$
PU ₁	63 g Polybutylenglycol 22.5 g Desmodur® 44 5.5 g Butandiol 1.4	9.4
PU ₂	63 g Polybutylenglycol 39.6 g Desmodur® 44 10 g Butandiol 1.3	9.2
S	102 g Glycerin-Propylenoxid-Polyether 57 g Desmodur® 44 6.1 g Triethanolamin	9.0

Tab. 1) Zusammensetzung der Modell-Polymere und ermittelte Löslichkeitsparameter δ_2 .

den die Gleichgewichtsquellungswerte Q_m in einer Reihe von Lösungsmitteln mit unterschiedlicher CED ermittelt. Die Zusammensetzung der drei an der TH Wildau hergestellten Modellproben PU₁, PU₂ (Elastomer) und S (Schaum) ist der Tabelle 1 zu entnehmen:

gravimetrischen und der mikrooptischen Methode. Die Durchführung der Gleichgewichtsquellungsmessung nach der gravimetrischen Methode ist relativ einfach und dennoch recht genau. Die größte relative Abweichung zwischen zwei gleichen Proben be-

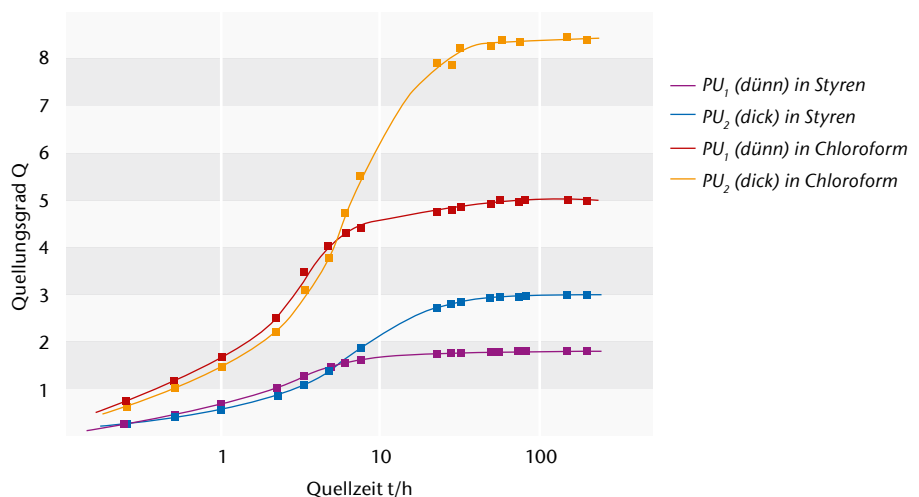


Abb. 2) Abhängigkeit des Quellungsgrades Q von der Quellzeit t.

trug ca. 4 %. Hauptsächlich wird sie durch das nicht exakt reproduzierbare Abtrocknen der Probenoberfläche nach der Gleichgewichtsquellung verursacht.

UHMPE-Proben während der Quellung herausgelöst, und selbst die bestrahlten UHMWPE-Proben erleiden während der Quellung eine nicht zu vernachlässigende Abnahme ihrer Masse.

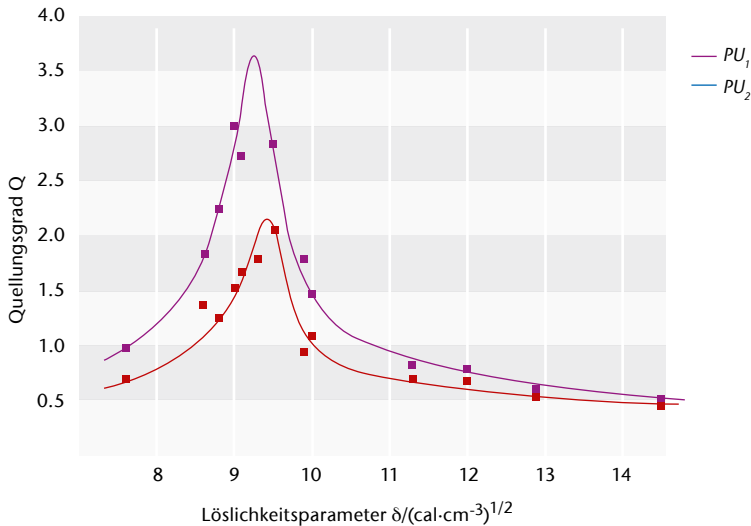


Abb. 3) Quellungsgrad der PU_1 und PU_2 in Abhängigkeit vom Löslichkeitsparameter δ_1 , nach Bristow und Watson (1958).

Um zu prüfen, wie schnell das Quellungsgleichgewicht erreicht wird, sind vollständige Quellungs-Zeit-Kurven aufgenommen worden. Beispiele sind in Abb. 2 dargestellt. Die zylindrischen Proben hatten eine Höhe von 2.5 mm und einen Durchmesser von 15 mm für PU_1 und eine Höhe von 4 mm bei gleichem Durchmesser für PU_2 . Wie Abb. 2 zeigt, wird der Gleichgewichtsquellungsgrad nach etwa 2 bis 3 Tagen erreicht. Bei sämtlichen Messungen des maximalen Quellungsgrades wurden die Proben mindestens 5 d mit dem Lösungsmittel in Kontakt gelassen und die Probenabmessungen stets kleiner gehalten als die oben angegebenen.

Im Anschluss an die Quellungsmessung wurde durch Desorption geprüft, ob durch das Lösungsmittel Bestandteile der Polymerprobe herausgelöst wurden. Die hier untersuchten Proben erreichten nach hinreichend langer Zeit (ca. 1 Woche) im Rahmen der Messgenauigkeit wieder ihre Ausgangsmasse. Sämtliche Messungen sind bei 23 °C (± 2 °C) durchgeführt worden. Wie sich zeigen wird, sind die Verhältnisse beim UHMWPE selbst nach einer gewissen Strahlenvernetzung weit komplizierter. Ein relativ großer Masseanteil wird aus den

In Abb. 3 sind die Quellungsgrade Q von PU_1 und PU_2 über den δ_1 der jeweiligen Lösungsmittel aufgetragen. Halogenierte Kohlenwasserstoffe zeigen im Allgemeinen ein besonders starkes Quellungsvermögen, während z.B. zyklische Verbindungen eine rela-

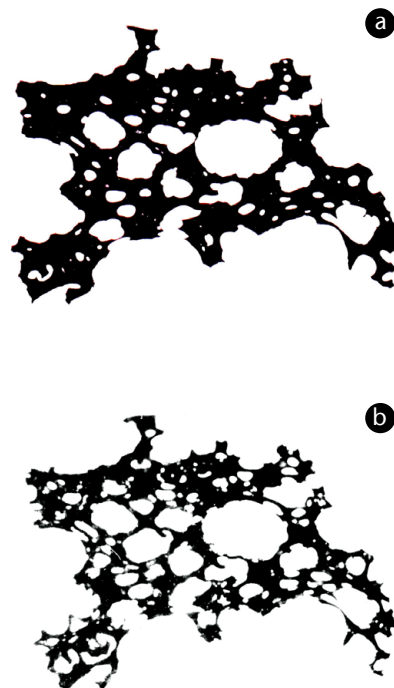


Abb. 4) PU-Schaumteilchen S_1 , a) vor und b) nach 15 min Quellung in Amylformiat

tiv schwache Quellung hervorrufen. Diese Lösungsmittel und andere, die eine spezifische Wechselwirkung aufweisen und nicht in das allgemeine Schema des Quellverhaltens passen (z.B. Ameisensäure wegen Umesterung), wurden in Abb. 3 nicht eingetragen. Für die Quellungsmessung an Schaumstoffen eignet sich die gravimetrische Methode nicht.

Hier wird besser eine mikrooptische Messmethode angewendet. Als Messproben werden Schaumteilchen von etwa 1 bis 2 mm Durchmesser und 0.1 bis 0.2 mm Dicke verwendet, die aus Mikroschnitten gewonnen werden. Zur Bestimmung des Quellungsgrades wurden die Proben einmal vor und einmal 15 min nach dem Einfüllen des Lösungsmittels mit Hilfe eines Mikroskops abgebildet (Abb. 4). Aus der linearen relativen Dimensionsänderung der Probe $\Delta x/x$ wird nach Gleichung (3) der Quellungsgrad berechnet. Zur Überprüfung der Isotropie der Quellung sind die Längenänderungen der Probe S in fünf verschiedenen Richtungen gemessen worden. Die Unterschiede zwischen diesen einzelnen Messungen lagen innerhalb der Messgenauigkeit. Bei der Untersuchung von sehr kleinen Probekörpern im Bereich von ca. 50 bis 100 μm zeigte sich eine gewisse Anisotropie der Längenausdehnung im Lösungsmittel. Gemäß der Abb. 3 analogen Auswertung ergibt sich für den PU-Schaum $\delta_s = 9.0 \pm 0.1$ ($\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3}$)^{1/2}.

Zum Vergleich der Messmethoden wurde die Quellung von PU_2 in Estern auch mit der mikrooptischen Methode bestimmt (Abb. 5). Es wurden ca. 30 μm dicke Proben verwendet. Die Quellungsgrade, die nach der volumetrischen Methode bestimmt wurden, sind erwartungsgemäß stets niedriger als die massenmäßig ermittelten. Die relativen Verhältnisse der Abhängigkeit der Quellungsgrade von den Löslichkeitsparametern der Quellungsmittel bleiben jedoch die gleichen, sodass beide Methoden die gleiche CED für das Polymer liefern.

Allerdings kann man sich auch vorstellen, dass eine gewisse Menge an niedermolekularer Flüssigkeit vom Polymer aufgenommen werden kann,

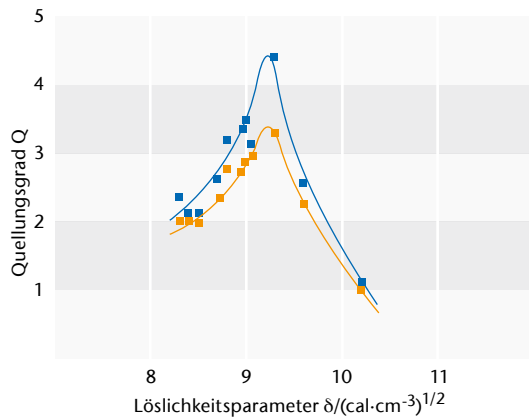


Abb. 5) Abhängigkeit des Quellungsgrades Q von $PU E_2$ von den Löslichkeitsparametern der Ester. Vergleich von gravimetrischer ■ und mikrooptischer ■ Messmethode.

ohne dass sich dabei das Volumen der makromolekularen Komponente verändert, d.h., dass erst gewisse „Hohlräume“ in der Polymermatrix ausgefüllt werden. Bei der quantitativen Bestimmung der Quellung muss also stets geprüft werden, ob die Annahme der Additivität der Volumina zu Recht gemacht wurde. Wie erwartet unterscheiden sich die CED der einzel-

CED allein weniger geeignet. Dass von den untersuchten PU das Elastomer PU_1 den größten CED-Wert besitzt, kann auf Grund der Zusammensetzung der drei PU-Systeme erwartet werden. So sind beim Elastomer PU_1 im Gegensatz zu den beiden anderen PU alle drei Ausgangskomponenten lineare Produkte. Seitengruppen, wie die CH_3 -Gruppen des Butandiols-1.3 beim Elastomer PU_2

OH-Komponente	NCO-Komponente	$\delta / (\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ nach der Methode von Bristow und Watson	
		aus dem Anstieg	aus dem Achsenabschnitt
Diethylenglykol	Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat	9.2	9.7
Triethylenglykol		10.4	10.7
Tetraethylenglykol		10.5	10.8
Hexaethylenglykol		10.5	10.6
Octaethylenglykol		10.8	10.8
Decaethylenglykol		10.9	10.9
Polyoxytetramethylenglykol	Toluylen-2,4-diisocyanat	9.5	-
Polyoxypropylenglykol		9.8	-
Polydiethylenadipinat		12.0	-

Tab. 2) Löslichkeitsparameter δ von Modell-PU (Katz 1968, Apuchtina 1966, Forrest 2001)

nen PU-Systeme mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung PU_1 , PU_2 und S im Rahmen der Messgenauigkeit relativ wenig voneinander. Die CED-Werte werden deshalb im Allgemeinen nur zum Vergleich mit anderen Polymeren herangezogen. Zur Untersuchung feiner Strukturunterschiede einzelner PU-Systeme sind die

und des Propylenoxids beim Schaum S, verhindern auf Grund sterischer Effekte, dass die zwischenmolekularen Kräfte über die ganze Länge der Kettenmoleküle voll zur Wirkung kommen, und verringern so den Wert der CED des Polymeren. Zum Vergleich sind in Tabelle 2 einige Literaturwerte für die Löslichkeitsparameter von PU zusammengestellt.

Die Anwendung der Flory-Rehner-Gleichung (8) und der Spannungs-Deformationsbeziehung (10) zur Bestimmung der Vernetzungsdichte verlangt, dass sich das Polymer bei Messtemperatur im inneren Gleichgewicht befindet. Wie entsprechende Messungen zeigten, befinden sich die vorliegenden PU-Systeme bei Raumtemperatur nicht im inneren Gleichgewicht.

V.II UNTERSUCHUNGEN AN POLYETHYLEN

PE, speziell HMWPE und UHMWPE, sind sowohl bei der Bestimmung der Kohäsionsenergiedichte als auch bei der Ermittlung der Vernetzungsdichte noch schwerer zugänglich, obwohl im Gegensatz zum PU die Ketten einheitlich aus kleinen unpolaren Monomerbausteinen bestehen. Auf Grund der Regelmäßigkeit und Symmetrie der Anordnung der monomeren Bausteine (CH_2 -Gruppen) in der Kette, d.h. der Zick-Zack-Konformation der Ketten sowie der Drehbarkeit der Kettenglieder um die Einfachbindungen ($-C-C-$), sind diese aber in der Lage, trotz der geringen Energie der einzelnen zwischenmolekularen Wechselwirkungen (~ 2 kJ/mol) bei Raumtemperatur, geordnete bzw. kristalline Bereiche in Form von Lamellen zu bilden. Der Schmelzbereich der Kristallite liegt je nach Kettenlänge, einschließlich Verzweigungen, und Kristallisationsbedingungen zwischen ca. 110 °C und 140 °C, wobei UHMWPE die höchste Schmelztemperatur aufweist. Die Löslichkeit bzw. Quellbarkeit von PE in organischen Lösungsmitteln ist deshalb bei Raumtemperatur äußerst gering. Da das „Eindringen“ von niedermolekularen Substanzen in das Polymergefüge vor allem durch die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Polymer bestimmt wird und bevorzugt in den amorphen Bereichen erfolgt, gelingt das Lösen von PE nur in wenigen siedenden Lösungsmitteln wie Xylol, Decahydronaphthalen (Decalin) oder Trichlorbenzol.

Orientierende Untersuchungen zum Quellverhalten von HMWPE und UHMWPE wurden in siedendem Xylol an folgenden Proben vorgenommen: unbestrahltes Lupolen L1, bestrahltes

Lupolen L2, unbestrahltes GUR GT1, bestrahltes GUR GT2 und GT3. Die Modellproben wurden von Frau Dr. von der Ehe, Fachbereich 3.4, Sicherheit von Lagerbehältern, BAM, vorbereitet und die Vernetzungsgradbestimmung durchgeführt (Wolff 2013). Dazu wurden die Proben nach der Bestimmung der Ausgangsmasse m_A in einem kleinen Maschendrahtkäfig in einen Rundkolben mit Rücklaufkühler

wie 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6 tert.butylphenol) bzw. 3-(3,5 di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat erfordert. In den durchgeführten Versuchen wurden derartige Stabilisatoren nicht hinzugefügt. Der Abb. 6 ist zu entnehmen, dass die Strahlenbelastung (gemäß der Probandaten) zu einer enormen Zunahme des unlöslichen Anteils führt, d.h. es erfolgt bei der Bestrahlung eine hauptvalenzmä-

löslichen Masseanteils berücksichtigt nicht die durch die Strahlenbelastung erfolgte Kettenspaltung und damit eine Erhöhung der löslichen Anteile. So kann der Vernetzungsgrad G der beiden strahlenvernetzten Proben aus Lupolen und GUR nicht unmittelbar miteinander verglichen werden. Eine Korrektur durch das Herauslösen der Kettenspaltungsprodukte ist jedoch vor allem beim Lupolen wegen der äußerst geringen Masse der unlöslichen Bestandteile nicht sinnvoll. Weiterhelfen könnte eine quantitative Analyse der Molmasse und Molmassenverteilung des löslichen Anteils, die allerdings spezieller vorbereitender Arbeiten bedarf.

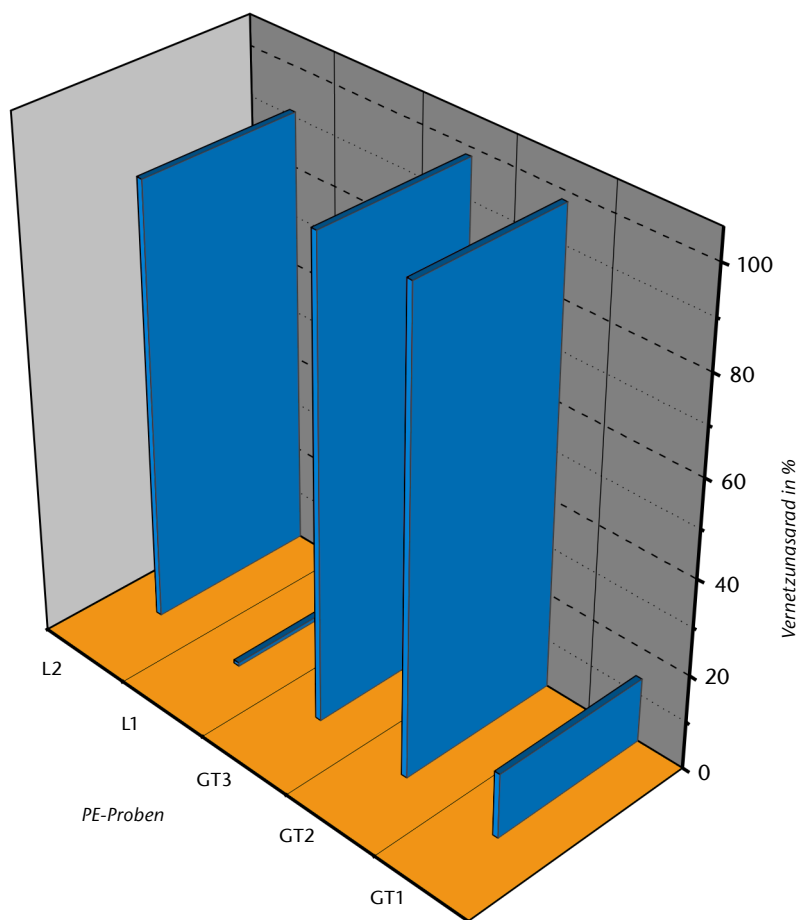


Abb. 6) Vernetzungsgrad G in Anlehnung an DIN 16892 für GUR- und Lupolen-Proben. (Wolff 2013).

in das kochende Xylol gebracht und nach 8 h die Restmasse des jeweiligen Probekörpers bestimmt. In Anlehnung an die DIN 16892:2000-07 wird ein Maß für den Vernetzungsgrad G des UHMWPE aus dem im siedenden Xylol unlöslichen Masseanteil m_U nach: $G = m_U/m_A \cdot 100$ bestimmt.

Die für die einzelnen Proben bestimmten Werte sind in Abb. 6 als Balkendiagramm dargestellt. Erwähnt werden muss, dass nach DIN 16892 die Lagerung in siedendem Xylol die Zugabe von 1 % Antioxidationsmittel

ßige Verknüpfung fast aller Kettenmoleküle untereinander, wobei der Vernetzungsgrad (unlöslicher Anteil) des GUR (98 %) wiederum größer ist als beim Lupolen (91 %). Eine quantitative Analyse kann nur im Zusammenhang mit Messergebnissen anderer Strukturmethoden gegeben werden, einschließlich der Unterscheidung von strahlenchemischer Vernetzung und Kettenspaltung. Ein analytisches Maß für den jeweiligen Anteil lässt sich aus dieser Art von Quellungsmessungen allein nicht ableiten. Die wie oben beschriebene Bestimmung des un-

Umgangen werden einige der Probleme durch die Bestimmung der Vernetzungsdichte (Vernetzungsgrad) mit Hilfe der mikrooptischen Ausdehnungsmessung der gequollenen Proben nach Gleichung (3). Dazu wurden Scheiben von ca. 4 mm Durchmesser ausgestanzt. Der Durchmesser der einzelnen Proben wird vor der Quellung mit Hilfe eines Mikroskops genau ausgemessen. Die Kontur wird mit einer kreisförmigen Simulation festge-

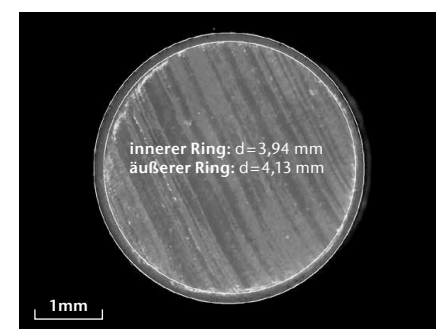


Abb. 7) PU-Schaumteilchen S , vor und nach 15 min Quellung in Amylformiat

legt. Ein entsprechendes Rechenprogramm ermöglicht die Bestimmung der markierten Fläche (einschließlich des Durchmessers). Der Quellungsgrad Q kann dann aus dem Flächenmaß der Probe vor und nach der Quellung ermittelt werden. Hierbei sollte ein Herauslösen von kürzeren Ketten oder Kettenteilen weniger Einfluss auf das Ergebnis haben.

Beobachtet wurde mit einem Wild-Mikroskop durch ein Objektiv 12 x mit Hilfe einer dhs Microcam 1.3. In Abb. 7 ist ein Beispiel für eine Probe vor

der Quellung zu sehen. Die entsprechenden Messungen der gequollenen Proben bedürfen noch einer Reihe von vorbereitenden Untersuchungen. Dabei spielt die zeitliche Stabilität des Quellungsgleichgewichts und ihre Abhängigkeit von der Temperatur (vor allem mit Erreichen der Kristallisationstemperatur) eine entscheidende Rolle. Derartige Messungen wurden begonnen. Für die Deutung der mit dieser Methode zu erwartenden Ergebnisse gilt jedoch prinzipiell das oben zu der gravimetrischen Messung des Vernetzungsgrades bereits Dargelegte.

V.III. FAZIT

Die CED ist geeignet, das Verhalten von PU gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln vorherzusagen. Der experimentelle Zugang erfolgt über Quellungsmessungen in Lösungsmitteln mit unterschiedlichem δ . Es wird die gravimetrische mit einer mikrooptischen Methode, bei der die Längenausdehnung einer Probe durch die Aufnahme von niedermolekularer Flüssigkeit gemessen wird, verglichen. Die angewendete mikrooptische Quellungsmessung bietet den Vorteil einer genaueren Bestimmung des Quellungsgades und darüber hinaus die Möglichkeit der Messung an sehr kleinen Probekörpern. So können wegen der diffusionskontrollierten Einstellung des Quellungsgleichgewichts sehr kurze Messzeiten erzielt werden. Die gravimetrische Methode erfordert wegen der größeren Probekörper weit längere Messzeiten. Für die untersuchten Modell-Polyurethane wird ein Wert für δ von ca. $9 \text{ (cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ ermittelt. Der Vergleich mit Daten aus der Literatur belegt die Abhängigkeit von der molekularen Struktur der PU. Da sich die untersuchten physikalisch oder chemisch vernetzten PU-Systeme nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, lassen sich die Flory-Rehner-Gleichung und entsprechende Spannungs-Deformationsbeziehungen zur Bestimmung von ν nicht anwenden.

Da sich PE nur in siedendem Xylol quellen oder lösen lässt, können nur vergleichende Untersuchungen zum Vernetzungsgrad in Anlehnung an DIN 16892 durchgeführt werden. Ausgewertet wird gravimetrisch, da die PE-Proben bei der Quellung ihre Form verlieren. Darüber hinaus werden z.T. erhebliche Anteile von Makromolekülen aus den Messproben extrahiert. Die klassische Theorie des Quellverhaltens von Polymeren lässt sich nicht anwenden, da HMWPE und UHMWPE lineare Systeme sind und nur durch Verschlaufungen physikalische Netzwerke bilden. Der relative Einfluß von Gamma-Bestrahlung auf die Vernetzungsstruktur von PE konnte durch die Bestimmung des Vernetzungsgrades eindrucksvoll belegt werden. Die quantitative Bestimmung der Vernetzungsdichte von PE-Systemen bedarf auf Grund ihrer komplizierten Morphologie besonderer Anstrengungen. Entsprechende Arbeiten wurden bereits begonnen.

DANKSAGUNG

Die Autoren bedanken sich bei Frau Dipl. Ing. Edelgard Lorenz, Fachbereich 6.5, Polymere in Life Science und Nanotechnologie, BAM, für die mikroskopischen Untersuchungen.

LITERATUR

- Apuchtina, N.P., Ehrenburg E.G., Rappoport L.J. (1966): Hochmol. Verb. 8, 1057
- Boyer, R.F. (1943): J. Chem. Phys. 13, 363
- Bristow, G.M., Watson, W.F. (1958): Trans. Faraday Soc. 54, 1731
- Flory, P.J. (1953): Principles of Polymer Chemistry, New York
- Flory, P.J., Hoeve, C.A.J., Ciferri, A. (1959): J. Polymer Sci. 34, 337
- Forrest, M.J. (2001): Rubber Analysis, Rapra Review Reports 139, Vol. 12, No 7, 56
- Gee, G. (1943): Trans. Inst. Rubber Ind. 18, 266
- Hansen, C.M. (2012): Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition
- Katz, D., Salee, G. (1968): J. Polymer Sci. (A-2) 6, 801
- Kästner, S. (1958): Colloid & Polymer Sci., 157, 133
- Makitra, R.G., Pristanskii, R.E., Evchuk, I.Yu. (2005): Polymer Sci. 47, No 11, 1987
- Pacheco, M.F.M., Bianchi, O., Fiorio, R., Zattera, A.J. (2009): J. of Elast. and Plas, 41
- Scatchard, G. (1931): Chem. Reviews 8, 321
- Tobolsky, A.F., Carlson, D.W., Indictor, N. (1961): J. Polymer Sci. 54, 175
- Wolff, D., Von der Ehe, K., Jaunich, M., Böhning, M., Goering, H. (2013): J. of ASTM Internat., Vol. 25, STP 1547, 211

AUTOREN

Dipl.-Ing. Vesela Stoycheva
Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften
Technische Hochschule Wildau [FH]
T +49 3375 508-592
vesela.stoycheva@th-wildau.de

Dr. rer. nat. Harald Goering
Fachbereich 3.4, Sicherheit von Lagerbehältern
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Dr. rer. nat. Dietmar Wolff
Fachbereich 3.4, Sicherheit von Lagerbehältern
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
T +49 30 8104-1341
dietmar.wolff@bam.de

Prof. Dr. rer. nat. Michael Herzog
Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften
Technische Hochschule Wildau [FH]
T +49 3375 508-332
michael.herzog@th-wildau.de