

Untersuchungen zu mechanischen Eigenschaften und Quellung von mit Schwefelverbindungen vernetzten Stärkemaleaten

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Jörg Stachetzki
aus Esslingen/Neckar

Hauptberichter: Prof. Dr. W. Oppermann

Mitberichter: Prof. Dr. K. Bredereck

Tag der mündlichen Prüfung: 22. November 2002

Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart
2003

Für meine Eltern
und Sabine

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart
in der Zeit von Juni 1998 bis November 2002 angefertigt.

Bei Herrn Prof. Dr. W. Oppermann bedanke ich mich für die Überlassung des interessanten
Themas, für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und für seine gute Betreuung.

Herrn Prof. K. Brederick danke ich für sein Interesse an dem Thema und für die Übernahme
des Korreferats.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Textil- und Faserchemie,
insbesondere Frau Dr. B. Vögerl, Dipl.-Chem. P. Wollboldt, Herrn Dipl.-Chem. W. Stefani,
Herrn Dr. P. Papavassiliou und Herrn J. Pigorsch für die fruchtbaren Diskussionen und ange-
nehme Arbeitsatmosphäre.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis		10
Summary		13
Zusammenfassung		24
1	Einleitung und Problemstellung	29
2	Theoretischer Teil	32
2.1	Struktur von Polymernetzwerken und mechanische Eigenschaften	32
2.2	Polyelektrolyte	33
2.3	Mechanische Eigenschaften von Netzwerken	34
2.4	Theorie der Gummielastizität	34
2.4.1	Makromoleküle in Lösung	35
2.4.2	Gaußsche Netzwerke	37
2.4.3	Nicht-Gaußsche Ansätze	42
2.4.4	Reale Netzwerke	45
2.5	Definition des Quellungsgrades	47
2.5.1	Theorie der Quellung von Hydrogelen	48
2.5.2	Quellung Gaußscher Netzwerke	49
2.5.3	Quellung Nicht-Gaußscher Netzwerke	52
2.5.4	Quellung von Polyelektrolytnetzwerken	53
2.6	Stärke	54
2.6.1	Struktur und physikalische Eigenschaften der Stärke	55
2.6.1.1	Amylose	55
2.6.1.2	Amylopektin	56
2.6.2	Chemische Eigenschaften der Stärke	58
2.6.2.1	Modifizierte Stärken und deren Anwendungen	58
2.6.2.2	Vernetzte Stärken	59
2.7	Schwefelverbindungen als Vernetzer	59

3	Ergebnis- und Diskussionsteil	62
3.1	Herstellung von Stärkemaleat	62
3.2	Bestimmung des Substitutionsgrades	63
3.3	Viskosität verdünnter Stärkemaleat-Lösungen	68
3.4	Vernetzung von Stärkemaleaten	71
3.4.1	Verwendete Vernetzer	72
3.4.2	Eigenschaften der Vernetzer	72
3.4.3	Voruntersuchungen bezüglich der Vernetzung	73
3.4.3.1	Abhängigkeit der Vernetzung von der Polymerkonzentration	73
3.4.3.2	Einfluss des pH-Wertes auf die Vernetzung	74
3.5	Vernetzung von Stärkemaleaten mit DS=0,5	77
3.5.1	Herstellung der Gele und Bestimmung der effektiven Vernetzungsdichte	77
3.5.2	Quellung der Gele in Abhängigkeit vom Vernetzer	80
3.6	Einfluss des Substitutionsgrades auf die Vernetzungsdichte	86
3.6.1	Abhängigkeit der Vernetzungsdichte vom DS des Stärkemaleats	87
3.6.2	Quellung in Abhängigkeit vom DS der Gele	89
3.7	Vernetzung unter Zusatz von Natriumbisulfit und Natriumthioglykolat	91
3.7.1	Einfluss von NaTGS und NaHSO ₃ auf die Vernetzung mit PTMA	93
3.7.2	Gegenüberstellung der hergestellten Gele	97
3.7.3	Quellvermögen getrockneter Gele	98
4	Addition von Thiolen an die Doppelbindung des Maleinsäureesters	102
4.1	Synthese von Kaliummonoethylmaleat	102
4.2	Verfolgung der Addition von Thiolen an KMEM mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie	102
4.3	Modellverbindungen für die Vernetzer	104
4.4	Addition von TGME an KMEM	106
4.4.1	Interpretation	109
4.4.2	Reaktionen von MPME, ME und Na ₂ S mit KMEM	111
4.5	Kinetische Aspekte der Addition von Thiolen an KMEM	113
4.5.1	Mechanismus der Reaktion	118
4.5.2	Vergleich der Ergebnisse mit denen aus der Vernetzung	120
4.5.2.1	Addition von NaDSO ₃ bzw. NaTGS an KMEM	121

5	Experimenteller Teil	123
5.1	Herstellung der Stärkemaleate	123
5.1.1	Apparativer Aufbau und Durchführung der Synthese	123
5.1.2	Bestimmung des Substitutionsgrads (DS)	125
5.1.3	Viskositätsmessung	127
5.2	Stärkemaleat-Gele	128
5.2.1	Herstellung der Gele mit DS=0,5	128
5.2.2	Herstellung der Gele mit DS 0,2 bis 1,1	130
5.2.3	Herstellung der Gele mit NaHSO ₃ und NaTGS	130
5.2.4	Statische Schubmodulmessung	131
5.2.5	Quellung der Gele	132
5.3	NMR-Spektroskopische Untersuchungen	139
5.3.1	Synthese von Kaliummonoethylmaleat (KMEM)	139
5.3.2	Vorbereitung der Proben und Auswertung der Spektren	140
	Literaturverzeichnis	144

Abkürzungsverzeichnis**Abkürzungen von Namen**

CMC	Carboxymethylcellulose
CMS	Carboxymethylstärke
DS	Durchschnittlicher Substitutionsgrad
DTNB	5,5'-Dithio-bis(2-nitrobenzoesäure)
DVS	Divinylsulfon
EDDT	2,2'-Bis-ethylendioxy(ethandithiol)
HMDC	Hexamethylendiisocyanat
KMEF	Kaliummonoethylfumarat
KMEM	Kaliummonoethylmaleat
ME	2-Mercaptoethanol
MPME	3-Mercaptopropionsäuremethylester
MSA	Maleinsäureanhydrid
Na ₂ S	Natriumsulfid
NaTGS	Natriumthioglykolat
Na ₂ S ₂ O ₅	Natriumbisulfit
NaDSO ₃	Natriumdeuteriosulfit
NaHSO ₃	Natriumhydrogensulfit
Na ₂ SO ₃	Natriumsulfit
PTMA	Pentaerythrit-tetrakis-(2-mercaptoacetat)
PTMP	Pentaerythrit-tetrakis-(3-mercaptopropionat)
SAP	Superabsorbent Polymer (Superabsorber)
SM	Stärkemaleat
TGME	Thioglykolsäuremethylester
THF	Tetrahydrofuran

Verwendete Symbole und ihre Bedeutung

A	Strukturfaktor
c	Konzentration [mol/l]
F	freie Energie
G	freie Enthalpie
G	Schubmodul
η	Dilatationsfaktor
η_{grenz}	Grenzviskosität für $c_{\text{Pol}} \rightarrow 0$
η_{sp}	spezifische Viskosität
η_{red}	reduzierte Viskosität
F_D	Deformationskraft
k	Boltzmann-Konstante
l	Länge eines Kettensegmentes einer Polymerkette
λ	Deformation der Netzketten bzw. des Netzwerks
L	Höhe eines Gels
L^{-1}	inverse Langevinfunktion
l_K	Länge eines Kuhnsegments
m	Masse Polymer [g]
MG	Molekulargewicht [g/mol]
N	Zahl der Kettensegmente in einer Polymerkette
n_K	Zahl der Kuhnsegmente der Kuhnkette
v_{chem}	Chemische Vernetzungsdichte
v_{eff}	effektive Vernetzungsdichte im Vernetzungszustand
v_{eff}^*	effektive Vernetzungsdichte im trockenen Netzwerk
q_V	Vernetzungsquellungsgrad
q_0'	absoluter Quellungsgrad (bezogen auf das Volumen)
q_0	absoluter Quellungsgrad (bezogen auf die Masse)
q_{max}	maximal erreichbarer Quellungsgrad (inv. Langevinfunktion)
R	universelle Gaskonstante
r	Fadenendabstand

$\langle r \rangle$	mittlerer Fadenendabstand
$\langle r^2 \rangle$	mittleres Abstandsquadrat des Fadens
T	absolute Temperatur
V_m	molares Volumen
V	Volumen (Titration [l])
χ	Wechselwirkungsparameter
ϕ_2	Volumenbruch des Polymers
W	äußere Arbeit
Z	Zustandssumme

Summary

The present text informs about the fabrication and analysis of gels on basis of starch maleates, which are crosslinked with multiple functional sulphur compounds. The subject of this study is to analyze the behaviour of different crosslinking agents having at least two thiol groups with respect to the crosslinking and the swelling of the gels. Background is the application of gels as biodegradable superabsorbent polymers which can be fabricated at low costs. Examinations of a patent are continued which is about the fabrication of gels out of starch maleate by means of different sulphur compounds. The dried and ground gel particles which are fabricated according to this procedure are analyzed on their swelling behaviour in aqueous solutions.

Basic structure of a Superabsorbent Polymer

Superabsorbers are polymer chains which are slightly crosslinked and which have a big number of charged groups which can be dissociated and are firmly fixed on the polymer. Due to this they can absorb the multiple of their own volume of liquid and can fix it firmly to them. The degree of swelling depends on the number of fixed charges on the polymer, the density of crosslinking and the salt concentration in the solvent. It increases with the number of charges on the polymer and decreases if the density of crosslinking and/or the salt concentration increase (Fig. 1).

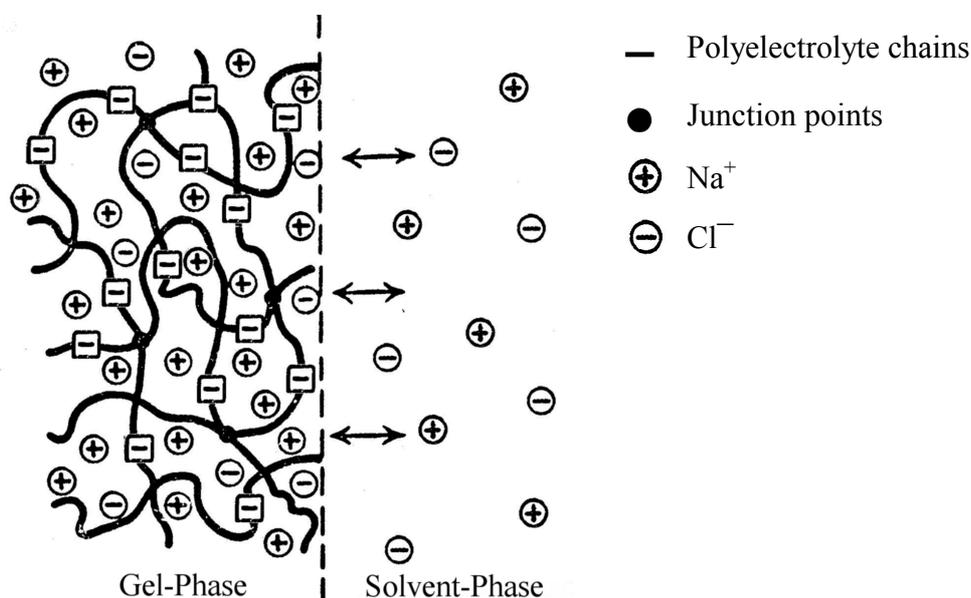


Fig. 1: Schematic illustration of the equilibrium of an anionic polyelectrolyte crosslinking structure in a swelling agent containing electrolyte (e.g. NaCl) according to Flory.

Impetus to the swelling is most of all the tendency of gel to compensate the density of charge between gel and solvent phase. In this case the surface of the gel phase works as a semipermeable membrane. Water and ions get through it into the gel phase, but the charged crosslinking chains cannot diffuse to the outside because of the crosslinking. The backwards acting force is the stretching of the crosslinking chains in the gel phase caused by swelling, and their entropy continuously decreases. The swelling equilibrium is obtained when the backwards acting force of the entropy and the mixture energy between gel and solvent get to the same value.

Starch maleate

The superabsorbers which are presently used most often are weakly crosslinked polyacrylates. They are applied as thickener primarily in paper and textile industry. However they can be found more and more as well in other technical fields. For example deep sea circuit lines are coated by a layer of superabsorbers to protect them from intrusion of water. In garden moulds they are applied as water storing agents.

Superabsorbers on basis of raw materials which can be regenerated are obtained normally by crosslinking of already present polymers, like for example cellulose, proteins or starch. This makes them different from synthetic polymers having crosslinking units made by copolymerization of monofunctional monomers with bi and multiple functional monomers. Another difference is that charged groups of unmodified polymers (Fig. 2) are missing, and therefore the crosslinked starch can swell only to a certain degree.

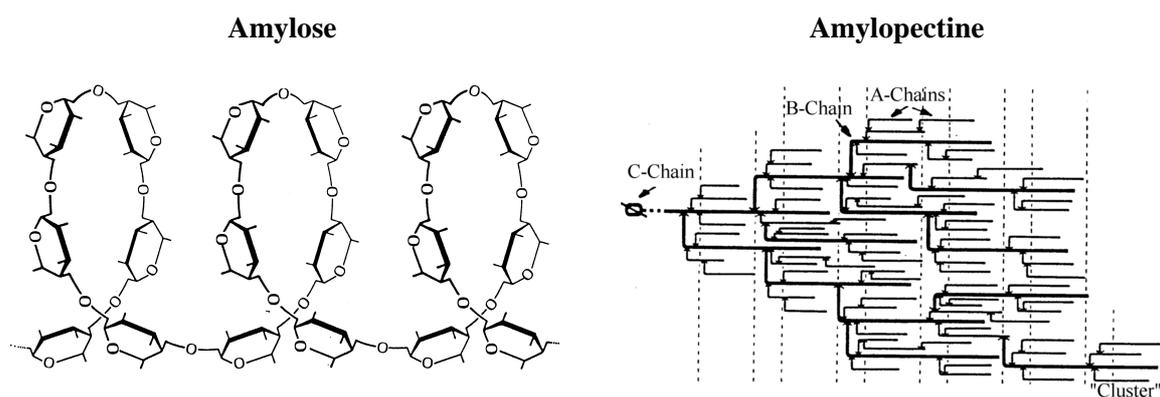


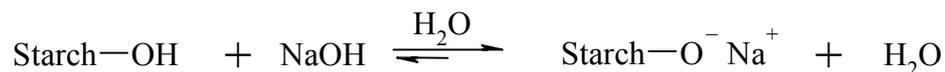
Fig. 2: Schematic illustr. of the structure of the linear, amylose (left) with a low molecular weight and the branched amylopectine with a high molecular weight (right)

An increase of the degree of swelling is obtained when starch is transformed with compounds which have a charged group after the reaction. Maleic acid anhydride is a reactive molecule

which does not fulfil this condition after the esterification, but which gets a functional group with a double linkage to which suitable compounds can be easily added.

The esterification of starch in aqueous medium (Fig. 3) allows an average degree of substitution (DS) up to approx. DS=1.1. A higher degree of substitution cannot be obtained, because under these conditions the hydrolysis of the MSA dominates the esterification.

Step 1



Step 2

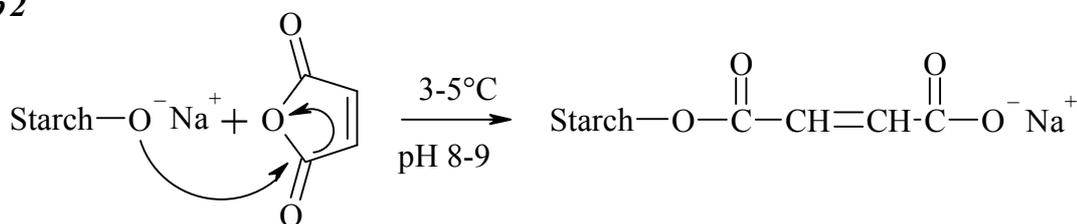


Fig. 3 Schematic illustration of the synthesis of starch maleate on alkaline conditions according to Buchholz

The crosslinking takes place at the double bond of the maleic acid ester, and therefore it can be performed with all nucleophilic multiple functional compounds. A class with a very nucleophilic character is the class of sulphur compounds (thiols, sulfides). These compounds are particularly suitable for the addition of activated double bonds on basic conditions. The following compounds are applied.

1. Pentaerythritol-tetrakis(2-mercaptoacetate) (PTMA)
2. Pentaerythritol-tetrakis(3-mercaptopropionate) (PTMP)
3. 2,2'-Ethylenedioxyethandithiol (EDDT)
4. Sodium sulfide (Na_2S).

Not all of the double bonds are needed for the crosslinking. The excess double bonds were transformed with charged sulphur compounds in order to increase the density of charge in the crosslinking structure and to improve the swelling of the gels. The compounds are the following:

1. Sodium bisulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)
2. Sodium thioglycolate (NaTGS)

Characterization of starch maleate

The produced gels were analyzed on their mechanical properties or their swelling behaviour. First of all the aim was to find out the dependence of both properties of the kind of crosslinking agent, the concentration of it and the DS (degree of substitution) of the applied starch maleate. In order to make comparable comments on the influence of the crosslinking agent on the mechanical properties and the swelling behaviour, it is necessary to know the number of the functional groups which are in the starch maleate and to keep them constant as far as possible. The determination of the average degree of substitution (DS) of starch maleates was obtained by the determination of the quantity of sodium hydroxide (NaOH), which was consumed for the esterification of maleic acid anhydride. Other common procedures like saponification of cleaned ester or titration of a cationic polyelectrolyte could not be taken into account for the characterisation of the compounds. According to measurements of viscosity done on starch maleates with different degrees of substitution, starch maleate in a diluted solution behaves like a typical polyelectrolyte, and the reduced viscosity increases with the DS as expected.

Crosslinking of starch maleate with constant DS

According to preliminary analyses gels were particularly advantageous which were produced of an aqueous starch maleate solution of 15% of weight with a DS of 0.5 at a pH of 7.3 to 7.5. The degree of crosslinking depends on the kind and the concentration of the crosslinking agent. Depending on the reactivity between 1 and 25 percent were applied with reference to the number of double bonds present in the starch maleate. The actual crosslinking density v_{eff} can be determined by means of the static measurement of the shear modulus. At a certain swelling (here state of crosslinking) the force which is necessary to deform a gel increases with the deformation in a linear way. The shear modulus or the effective crosslinking density can be determined by this force.

$$G = \frac{\sigma_{\text{el}}}{(\lambda^2 - \lambda^{-1})} \quad \Rightarrow \quad v_{\text{eff}} = \frac{G}{A \cdot R \cdot T \cdot \eta}$$

Applying the effective crosslinking density on the theoretical (chemical) crosslinking density, one can see that only a very small part of the crosslinking agent is integrated in the crosslinking structure, so that junction points are formed which have elastic effects (Fig.4). The reason for the reduced efficiency probably is the low polymer concentration in the solution. The high molecular weight of the polymer and therefore the rapid increase of viscosity cause in an initial crosslinking as well that the intramolecular addition is preferred to the intermolecular crosslinking.

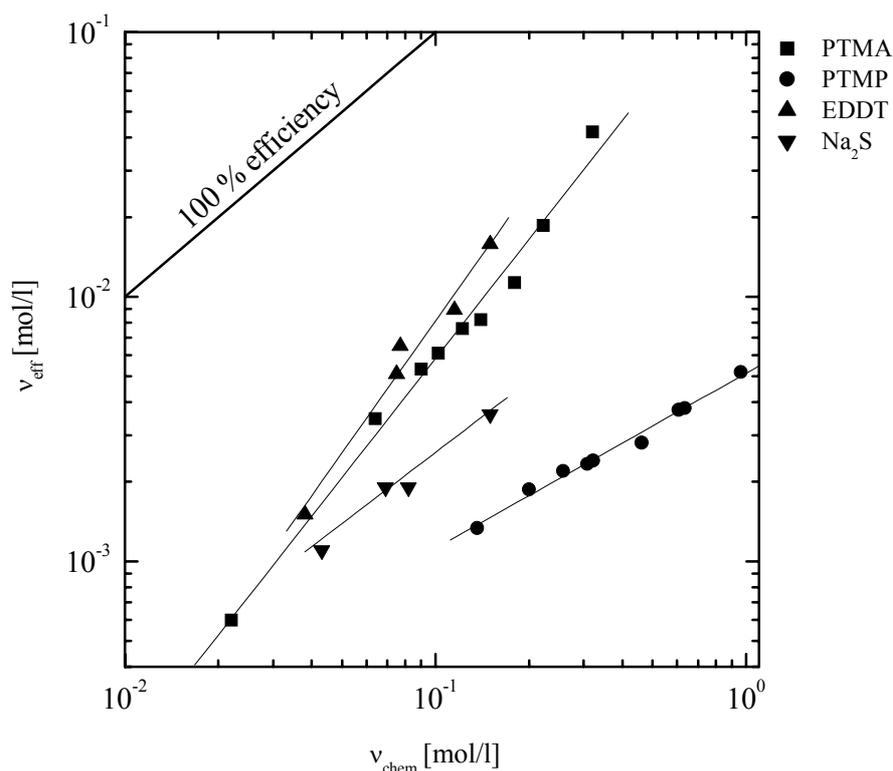


Fig. 4: Dependency of the crosslinking of the kind and concentration of the crosslinking agent from starchmaleates with DS 0,5. Crosslinking from 15 weight-percent solution

At the same time one can see that under these conditions PTMA and EDDT crosslink in a much better way than Na_2S and PTMP. The different and high reactivity of crosslinking agents is due on the one hand on the different chemical equilibrium between thiol and thiolate and on the other hand on the different equilibrium between educts and addition products. This could be shown by means of NMR-spectroscopical analyses on model compounds. If one puts the gels in different normal salt solutions of concentrations between 25 g/l and 0.1 g/l as well as in pure water, they swell to a different degree at the same crosslinking density in dependence on the size of the crosslinking agent (Fig. 5).

These gels in comparison to synthetic polyelectrolyte gels obtain only low swelling degrees. Therefore one can suppose that starch maleates have a very stiff polymer structure. An inhomogeneous crosslinking caused by a static distribution of double bonds on the polymer certainly contributes to a worse swelling power. If one also takes into consideration that the amylopectine is a strongly branched macromolecule, the concentration of the double bonds in the polymer tangle is higher than that of the average polymer in solution. The crosslinking takes place mostly between the chains of the tangle and not between different macromolecules. The tension formed because of this does not reduce only the swelling even more, but it is probably also responsible for the observed decomposition of the gels after the swelling in normal salt solutions at low concentrations.

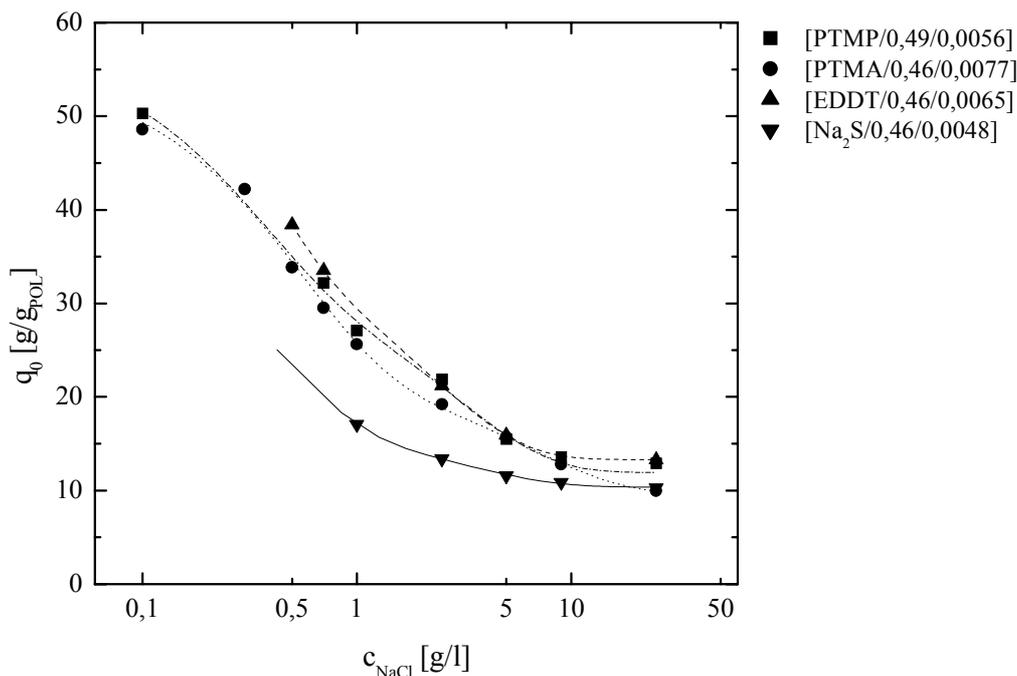


Fig. 5: Influence of the crosslinking agent on the swelling behaviour of the gels after swelling in normal salt solutions of different concentrations.

In comparison to the degree of swelling of the gels which had been produced with different crosslinking agents and which had the same network density when crosslinked, it turned out that the size of the crosslinking agents also has an influence on the swelling degree (Figure 6).

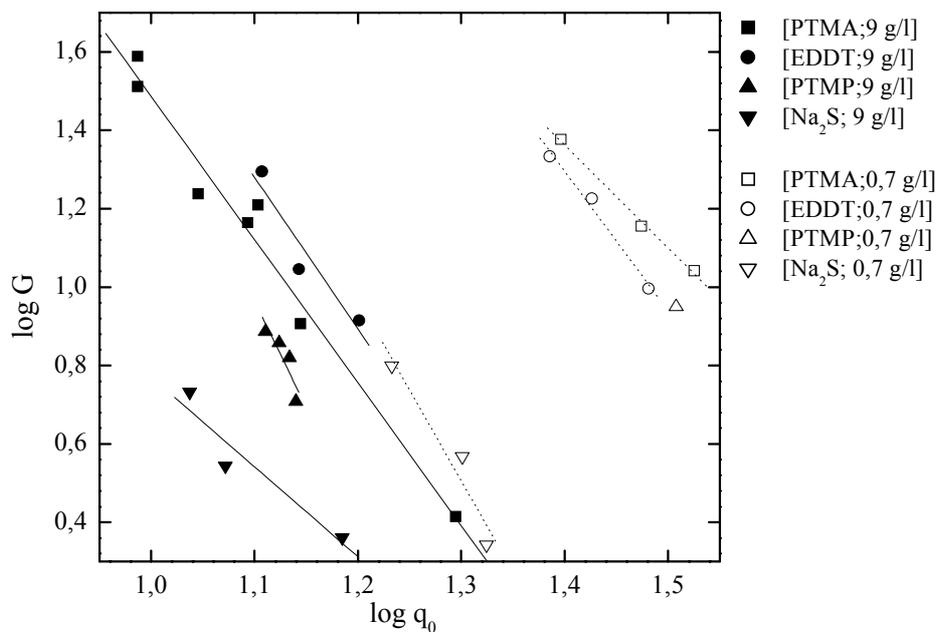


Fig. 6: Dependence of the shear modulus on size and functionality of the crosslinking agent after swelling in 9 g/l of normal salt solution (closed symbols) and in 0.7 g/l of normal salt solution (open symbols)

Gels can swell even more the bigger the distance between the functional groups of the crosslinking agent. On the contrary the functionality of the crosslinking agent is less important for the swelling. It was found out that gels which were produced with PTMA swell less well in normal salt solution at a high concentration than gels which had been produced with EDDT. It is the other way round if gels swell in normal salt solution at a low concentration. There are probably intermolecular ring closures in case of PTMA, and they are destroyed partially the more the swelling goes on.

Crosslinking of starch maleate in dependence of DS

In starch maleate with a $DS = 0.5$ there is a disadvantageous ratio of charge to molecular mass. On an average only every second anhydroglucose unit has a negative charge. With a molecular weight of 298 g/mol glucose maleate is much heavier than for example sodium acrylate which has a molecular weight of only 94 g/mol. In order to improve this ratio, the DS has to be increased in the starch maleate. In comparison with gels which had been produced with starch maleate with different degrees of substitution and PTMA, it turned out that the DS did not have any influence on the crosslinking but the swelling behaviour of the gels.

A continuous course cannot be observed in case of the crosslinking. At the range of $DS=0.5$ maximum is reached (Fig. 7). At this DS the number of functional groups is apparently so high that a sufficient crosslinking takes place, but it is not high enough that there would be more intramolecular reactions.

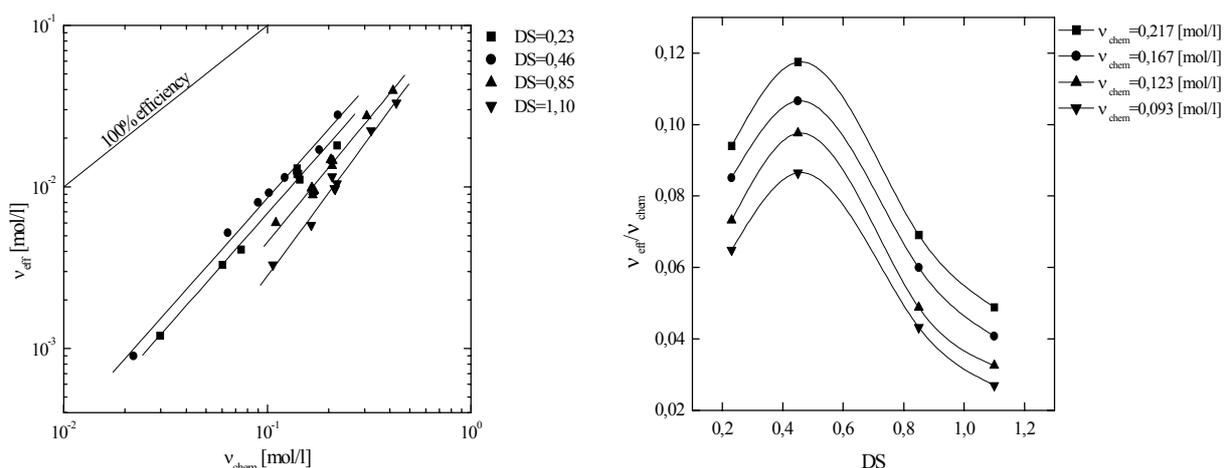


Fig. 7: Left: Dependency of actual crosslinking density from the theoretical crosslinking density for Gels made from starch maleate with different DS and crosslinked with PTMA. Right: Ratio of v_{eff}/v_{chem} of gels with different DS and the same chemical crosslinking density.

Considering the swelling of gels with the same effective crosslinking density, a dependency of the swelling degree of the number of charges on the polyelectrolytes cannot be found. Independently from the DS the swelling degree equally increases with the decreasing salt concentration. The missing dependency of the DS however supports again the notion of a stiff polymer structure due to the branched amylopectine on the one hand and to the low flexibility of the cyclic anhydroglucose units on the other hand.

Saturation of excess double bonds by ionic compounds

Only a small part of the present double bonds is needed for the crosslinking. The maleate rests can be applied to introduce additional charges into the system without increasing at the same time the number of crosslinking points (on the contrary to the increase of the DS). Analyses showed that NaHSO_3 cannot be added at 20°C and at pH 7.5 to the double bonds of the maleate rests against all expectations. However by means of shear modulus measurements which are independent from time a continuous decrease of the shear modulus could be found in dependence on the crosslinking time, as well as the increase of the pH is produced at the same time. Both indicate that by the application of NaHSO_3 under these conditions more hydroxide ions are formed, and their quantity is sufficient for the saponification of the starch ester. The shear modulus is a function of the applied quantity of NaTGS and decreases continuously with its increase. As in case of the increase of the substitution degree, the swelling behaviour of the gels is not improved either. Independently from this, whether they are produced with or without NaTGS, gels which have the same shear modulus when crosslinked, obtain the same swelling degree, when swollen in solution of normal salt at the same concentrations. This is again an indication for the fact that only the low flexibility of the crosslinking chains due to the chemical structure of starch is responsible for the low degree of swelling of the analyzed starch maleates.

On the contrary to the swelling when a preliminary swelling process had been done, the introduction of NaTGS or NaHSO_3 has a positive effect on the swelling behaviour of dried and ground gel particles (Fig. 8). This is particularly interesting because normally superabsorbers are applied in granulated form. On the contrary to the pre-swollen state, the degree of swelling is improved of 15 % on approx. 50% by NaTGS and NaHSO_3 after drying at 100°C . In comparison to the dried state there still is a clear loss, but this loss is due to the so-called ageing or the crust formation of gels and is more or less important depending on the kind polymer, and it appears on all dried gels.

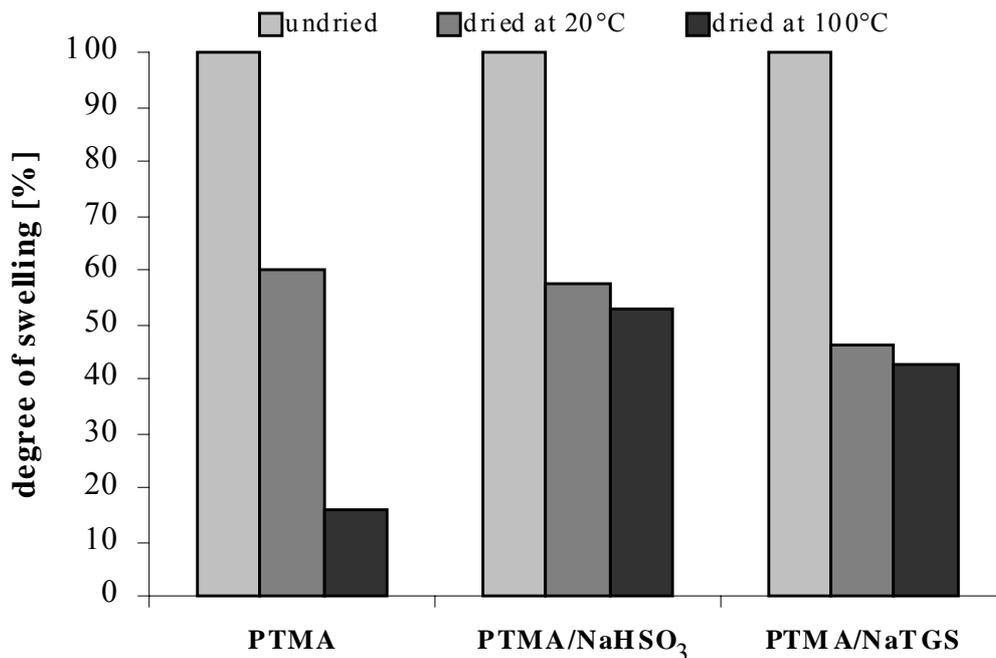


Fig. 8: Comparison of swelling power of dried and ground PTMA-starch gels with the respective swelling degree of the undried gel.

The gels' reaction is less sensitive to differences of temperature, even during drying. After a drying at 100 °C without NaTGS or NaHSO₃ gels obtain only 25% of the value, which they obtain after a drying at 20°C. However the application of both auxiliaries permits that the swelling power is maintained to 90%.

NMR-spectroscopy

In the following you will find a description of the mechanism of the addition of different crosslinking agents to the starch maleate. Instead of the polyelectrolyte starch maleate, potassium monoethylmaleate (KMEM) was applied. This compound which can be produced easily is characterised by the fact that it has all essential properties of the corresponding polyelectrolyte for the addition of thiols. Because crosslinking agents are not suitable either for these analyses due to the higher functionality, corresponding monofunctional sulphur compounds were applied. Instead of PTMA the monofunctional thioglycol acid methyl ester (TGME) was applied. PTMP was replaced by mercaptopropionic acid methyl ester (MPME) and EDDT by mercaptoethanol (ME). The ¹H-NMR-spectroscopy turned out to be the procedure with which the reactions could be followed at best. The results of the analyses showed that the addition of thiols and the double linkage of KMEM work according to a complicated mechanism. There are a big number of compounds allowing a mathematical description and the determination of the kinetics by simple means. Nevertheless a model can be formulated by means of the analyses according to which the formation of the compounds can be illustrated (Fig. 9).

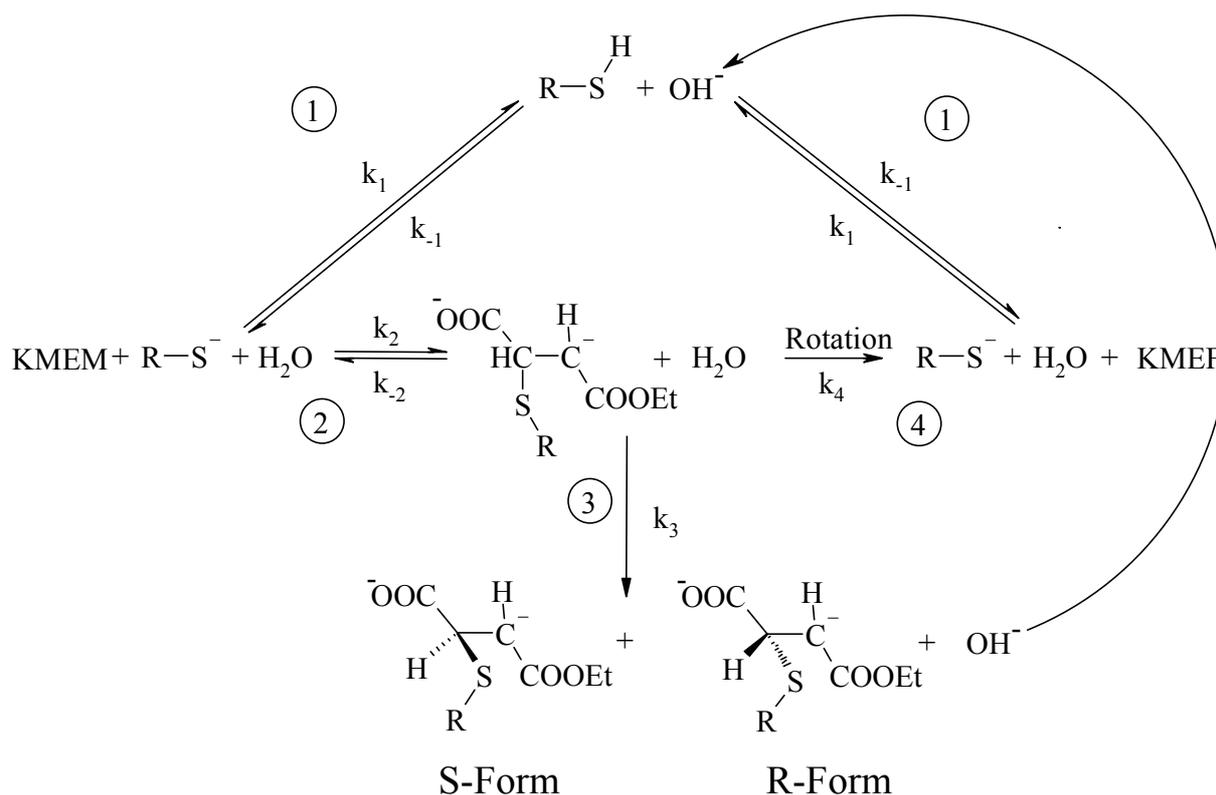


Fig. 9: General scheme of nucleophilic addition of thiols to KMEM with secondary and consequent reactions made of results of the NMR-analysis.

Conclusion

The fabrication of swellable gels on basis of starch demands the respect of most different parameter. The swelling power is determined most by the little flexibility of the crosslinked starch molecules. The swelling behaviour can be influenced as well by the selection of the crosslinking agent. Gels, crosslinked by a bigger crosslinking agent (e.g. EDDT, PMTA and PTMP) can swell more in the same solution than gels with junction points which are formed by a small crosslinking agent (e.g. Na_2S). The size of the crosslinking point influences the distance of the linked polymer chains from one another, and therefore the swelling is disturbed more or less (depending on the cross linking agent). However the number of the charged groups on the polymer do not have any influence on the swelling behaviour of the observed gels. It seems that the reason therefore again high chain stiffness of the polymer.

The efficiency of the crosslinking does depend on the DS of the starch maleate. It is the most efficient when starch maleates of $\text{DS} = 0.5$ are applied. At this DS there are so many double bonds that the intermolecular addition is preferred to the intramolecular ring formation. In addition to the DS the applied thiol has as well an influence on the efficiency of the crosslinking. Nucleophilic effect and equilibrium between thiol and thiolate are decisive for the reaction of the crosslinking agent with the double bond.

The NMR-spectroscopy showed that the addition of the thiols to the maleic acid ester leads to a big number of products. As in case of the crosslinking the transformation depends on the nucleophilic character of the thiol. On the contrary to that the relation of the main product to the secondary products is influenced mostly by the stability of the intermediate stage.

For the fabrication of a Superabsorbent polymer on basis of the natural raw material of starch a big number of points have to be taken into consideration. It is particularly important to carefully select the starch. With respect to the swelling behaviour starches with a higher part of amylose are certainly more suitable than the here applied potato starch with a very high content of amylopectine. However this is a procedure which represents an alternative, and it should be continued considering the fact of ecological problems becoming more and more important.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Untersuchung von Hydrogelen auf Basis von Stärkemaleaten, die mit mehrfach funktionellen Schwefelverbindungen vernetzt werden. Gegenstand der Arbeit ist es, das Verhalten verschiedener Vernetzer, die mindestens zwei Thiolgruppen besitzen, im Hinblick auf die Vernetzung und die Quellung der Gele zu untersuchen. Hintergrund ist die Verwendung der Gele als günstig herstellbare, biologisch abbaubare Superabsorber. Sie führt Untersuchungen eines Patents weiter, das sich mit der Herstellung von Gelen aus Stärkemaleat mit Hilfe von verschiedenen Schwefelverbindungen beschäftigt. Darin werden die hergestellten, getrockneten und gemahlten Gelpartikel bezüglich ihres Quellverhaltens in wässrigen Lösungen untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit werden die theoretischen Ansätze zur Beschreibung des Verhaltens von Polymeren in Lösung und im Gelzustand erläutert. Es wird das physikalische Verhalten schwach chemisch vernetzter Systeme beschrieben und anhand der Theorie der Gummielastizität auf die elastischen Eigenschaften von Netzwerken eingegangen. Anschließend wird das Verhalten von Polymeren in Lösung und die Quellung von Netzwerken in geeigneten Lösungsmitteln besprochen. Hier werden die Ursachen, die zum Aufquellen von Netzwerken führen, näher beleuchtet. In diesem Zusammenhang wird auch das stärkere Quellvermögen von Polyelektrolytnetzwerken gegenüber ungeladenen Systemen genauer erklärt.

Im weiteren Verlauf werden die zur Herstellung der Gele benötigten Verbindungen näher betrachtet. Zunächst werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Stärkekomponten Amylose und Amylopektin vorgestellt. Anschließend wird die Herstellung geladener Stärkeverbindungen kurz umrissen. Dabei steht die Veresterung mit ungesättigten Verbindungen im Vordergrund. Anschließend wird die nukleophile Addition von Schwefelverbindungen an Olefine näher beschreiben. In diesem Zusammenhang werden die vier in dieser Arbeit eingesetzten Vernetzer Pentaerythrit-tetrakis(2-mercaptoacetat) (PTMA), Pentaerythrit-tetrakis(3-mercaptopropionat) (PTMP), 2,2'-Ethylendioxyethandithiol (EDDT) und Natriumsulfid (Na_2S) vorgestellt.

Nach der theoretischen Einführung wird im Ergebnis- und Diskussionsteil zunächst die hergestellten Stärkemaleate bezüglich ihres durchschnittlichen Substitutionsgrades (DS) charakterisiert. Im Fall von Stärkemaleat konnte der durchschnittliche Substitutionsgrad am besten aus der Menge an Natriumhydroxid bestimmt werden, die bei der Veresterung von Stärke mit Maleinsäureanhydrid verbraucht wurde. Weitere Verfahren, wie die Verseifung des gereinigten Esters oder die Partikelladungsmessung, konnten nicht zur Charakterisierung der Verbindungen herangezogen werden. Viskositätsmessungen zeigen, dass sich Stärkemaleat in verdünnter Lösung wie ein typischer Polyelektrolyt verhält, wobei die reduzierte Viskosität mit dem durchschnittlichen Substitutionsgrad des Stärkemaleats zunimmt.

An die Diskussion des unvernetzten Polyelektrolyten schließen sich die Ergebnisse der Vernetzung von Stärkemaleat und der Quellung der entsprechenden Gele in unterschiedlich konzentrierten Kochsalzlösungen an. Hierbei werden auch die Bedingungen vorgestellt, unter denen eine Vernetzung des Stärkemaleats mit Schwefelverbindungen überhaupt möglich ist. Der Grad der Vernetzung hängt dabei sowohl von der Art des Vernetzers, dessen Konzentration aber auch von der Konzentration des Polymers in Lösung ab. Eine wichtige Rolle spielt der pH-Wert, der nach Zugabe aller Reagenzien in der Mischung vorliegt. Als besonders vorteilhaft erwiesen sich Gele, die aus einer 15-gewichtsprozentigen wässrigen Stärkemaleat-Lösung bei einem pH-Wert von 7,3 bis 7,5 hergestellt wurden.

Nach Festlegung der Randbedingungen wurde der Einfluss der verschiedenen Vernetzer auf die Gelbildung untersucht. Dazu wurde der DS von Stärkemaleat möglichst genau auf $DS=0,5$ eingestellt. Danach wurde mit den vier ausgesuchten Schwefelverbindungen die Vernetzung durchgeführt. Je nach Reaktivität des Vernetzers wurden 1 bis 25 mol-Prozent (bezogen auf die Zahl der Doppelbindungen im Stärkemaleat) benötigt, um für die mechanischen Untersuchungen ausreichend stabile Gele zu erhalten. Das Verhältnis von effektiver zu theoretischer Vernetzungsdichte zeigte, dass dabei nur ein geringer Teil des vorhandenen Vernetzers zum Aufbau des Gels verwendet wird. Der Grund für diese geringe Effektivität scheint vor allem die niedrige Polymerkonzentration zu sein, die in der Lösung vorliegt. Ein hohes durchschnittliches Molekulargewicht der Stärke und eine rasche Viskositätszunahme bei der anfänglichen Vernetzung führen dazu, dass die intramolekulare Addition gegenüber der intermolekularen Vernetzung bevorzugt wird. Die Untersuchungen ergaben weiter, dass die beiden Vernetzer PTMA und EDDT unter diesen Bedingungen deutlich besser reagieren als Na_2S und PTMP. Für dieses unterschiedliche Verhalten ist die chemische Struktur des Vernetzers verantwortlich. Es hat sich herausgestellt, dass die chemische Struktur vom Vernetzer für die unterschiedlich hohe Effizienz der Vernetzung verantwortlich ist. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass besonders die in Nachbarschaft zum Thiolrest stehenden funktionellen Gruppen die Lage des chemischen Gleichgewichts zwischen Thiol und Thiolat sehr stark beeinflussen.

Um das Quellverhalten der hergestellten Gele zu untersuchen, wurden die Gele in verschiedenen Kochsalzlösungen mit Konzentrationen zwischen 25 g/l und 0,1 g/l, sowie in reinem Wasser bis zum Gleichgewicht gequollen. Hierbei wurde festgestellt, dass die Gele trotz ihres Polyelektrolyt-Charakters im Vergleich zu rein synthetischen Polyelektrolyten nur relativ geringe Quellungsgrade erreichten. Dieses geringe Quellvermögen lässt auf ein steifes Polymergerüst in Stärkemaleat schließen. Möglicherweise trägt eine inhomogene Vernetzung, die durch eine statistische Verteilung der Doppelbindungen auf dem Polymer verursacht wird, ebenfalls zu einem schlechteren Quellvermögen bei. Wird noch berücksichtigt, dass es sich bei Amylopektin um ein stark verzweigtes Makromolekül handelt, so ist die Konzentration der Doppelbindungen innerhalb des Polymerknäuels höher als die durchschnittliche Polymerkonzentration in Lösung. Die Vernetzung findet dadurch bevorzugt zwischen den Verzwei-

gungen des Polymerknäuels und nicht zwischen verschiedenen Makromolekülen statt. Bei der Quellung treten in diesen intramolekular vernetzten Bereichen Spannungen auf, die das Quellvermögen zusätzlich noch einschränken. Die ungleichmäßig verteilte Vernetzungsdichte ist wahrscheinlich auch für den Zerfall der Gele bei der Quellung in sehr niedrig konzentrierten Kochsalzlösungen verantwortlich. Der geringe Anteil an linearer Amylose in der Kartoffelstärke reicht offenbar nicht dazu aus um die hoch gequollenen Gele zu stabilisieren.

Beim Vergleich des Quellungsgrades von Gelen, die mit unterschiedlichen Vernetzern hergestellt wurden und im Vernetzungszustand dieselbe Netzwerkdicke aufwiesen, stellte sich heraus, dass der Quellungsgrad auch durch die Größe des Vernetzers beeinflusst wird. Und zwar können Gele um so stärker aufquellen, je weiter die funktionellen Gruppen des Vernetzers voneinander entfernt sind. Dagegen ist die Funktionalität des Vernetzers für die Quellung von geringerer Bedeutung. Gele, die mit PTMA hergestellt wurden, quollen in hoch konzentrierten Kochsalzlösungen schlechter auf als Gele, die mit EDDT hergestellt wurden. Der Verlauf kehrte sich um, wenn die Gele in niedrig konzentrierten Kochsalzlösungen gequollen wurden. Vermutlich treten bei PTMA intermolekulare Ringschlüsse auf, die mit zunehmender Quellung partiell zerstört werden. Die Unterschiede sind allerdings sehr gering, so dass dadurch das Quellvermögen nicht wesentlich beeinflusst wird.

In Stärkemaleat mit $DS=0,5$ liegt ein ungünstiges Verhältnis von Ladung zur Molmasse vor. Im Durchschnitt trägt nur jede zweite Anhydroglucoseeinheit eine negative Ladung. Mit 298 g/mol ist Glucosemaleat auch deutlich schwerer als zum Beispiel Natriumacrylat, das nur ein Molekulargewicht von 94 g/mol hat. In Kapitel 3.6 wird sich daher mit der Vernetzung und Quellung von Stärkemaleaten mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad zwischen $DS=0,2$ und $DS=1,1$ beschäftigt. Die Untersuchungen zeigten, dass der DS die Effizienz der Vernetzung, nicht aber das Quellvermögen der Gele beeinflusst. Entgegen der Erwartung wurde aber hier keine kontinuierliche Zu- oder Abnahme in der Vernetzungsdichte beobachtet, sondern es wurde gefunden, dass bei demselben Verhältnis von Vernetzer zu Polyelektrolyt bei $DS=0,5$ ein Maximum durchlaufen wird. Bei diesem DS ist offenbar die Zahl der funktionellen Gruppen so hoch, dass eine ausreichende Vernetzung stattfindet, aber nicht hoch genug, dass verstärkt intramolekulare Reaktionen stattfinden.

Im Hinblick auf die Quellung von Gelen mit gleicher effektiver Vernetzungsdichte, wurde dagegen keine Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Zahl der Ladungen auf dem Polyelektrolyten gefunden. Vielmehr nahm der Quellungsgrad unabhängig vom DS mit abnehmender Salzkonzentration gleichartig zu. Diese fehlende Abhängigkeit vom DS spricht für ein steifes Polymergerüst. Die Kartoffelstärke besteht größtenteils aus Amylopektin. Das lässt vermuten, dass die stark verzweigte Struktur des Makromoleküls die Kettenbeweglichkeit im Netzwerk erheblich einschränkt und somit die bessere Quellung verhindert.

Da bei der Vernetzung nicht alle Doppelbindungen benötigt werden, können diese unter geeigneten Bedingungen durch Natriumhydrogensulfit (NaHSO_3) und Natriumthioglykolat (NaTGS) abgesättigt werden. Entsprechend der Erhöhung des DS sollte die Absättigung mit geladenen Gruppen ebenfalls die Ladungsdichte erhöhen, ohne aber gleichzeitig auch die Anzahl der Doppelbindungen anzuheben. Entgegen Literaturangaben addierte NaHSO_3 bei 20°C und pH 7,5 nicht an die Doppelbindungen des Maleatrestes. Vielmehr nahm der Schubmodul und damit die Vernetzungsdichte bei hohen NaHSO_3 -Konzentrationen mit der Zeit sehr stark ab. Gleichzeitig war ein deutlicher Anstieg des pH-Wertes bis $\text{pH}=10$ zu beobachten. Die Abnahme des Schubmoduls und der parallel dazu verlaufende Anstieg des pH-Wertes deuten darauf hin, dass unter diesen Bedingungen keine Addition stattfindet, sondern Hydroxid-Ionen gebildet werden, durch die der Stärkeester langsam verseift wird und als Folge davon die Vernetzungsdichte im Gel kontinuierlich abnimmt. Wurde die Vernetzung dagegen bei $\text{pH}=5$ durchgeführt, so nahm die Vernetzungsdichte mit NaHSO_3 zu. Vermutlich wirkt unter diesen Bedingungen NaHSO_3 bei kleinen Konzentrationen zunächst als Base, die das Gleichgewicht des Vernetzers in Richtung Thiolat verschiebt. Dadurch nimmt die Effizienz der Vernetzung geringfügig zu. Bei höheren Konzentrationen wird der addierte Anteil an NaHSO_3 größer, wodurch die effektive Vernetzungsdichte geringfügig wieder abnimmt. Im Gegensatz zu NaHSO_3 addierte NaTGS bei $\text{pH}=7,5$ ähnlich gut wie PTMA an Stärkemaleat. Der Schubmodul war dabei eine Funktion der eingesetzten Menge an NaTGS und nahm mit dessen Zunahme kontinuierlich ab.

Wie bei der Erhöhung des Substitutionsgrads, wird durch NaTGS und NaHSO_3 das Quellverhalten ungetrockneter Gele nicht verbessert. Die Gele, die im Vernetzungszustand denselben Schubmodul aufwiesen, besaßen denselben Quellungsgrad wie die Gele mit $\text{DS}=0,5$, wenn sie in gleich konzentrierten Kochsalzlösungen gequollen werden. Auch das ist ein Indiz dafür, dass die hohe Kettensteifigkeit des Polymergerüsts ein besseres Aufquellen der untersuchten Stärkemaleate verhindert.

Im Gegensatz zur Quellung aus dem vorgequollenen Vernetzungszustand wirkt sich die Einführung von NaTGS bzw. NaHSO_3 positiv auf das Quellverhalten getrockneter und gemahlener Gelpartikel aus. Das ist dahingehend interessant, da Superabsorber in der Regel in granulierter Form eingesetzt werden. Es hat sich herausgestellt, dass durch NaTGS und NaHSO_3 der Quellungsgrad nach Trocknung bei 100°C von 15 Prozent auf ca. 50 Prozent gegenüber dem ungetrockneten Gel verbessert wird. Es war zwar im Vergleich zum ungetrockneten Zustand immer noch ein deutlicher Verlust festzustellen, jedoch war dieser Verlust auf eine sogenannte Alterung oder Verhornung der Gele zurückzuführen, die mehr oder weniger stark ausgeprägt bei allen getrockneten Polymer-Gelen beobachtet wird. Weiterhin reagierten die Gele weniger empfindlich auf Temperaturunterschiede. Ohne den Zusatz von NaTGS bzw. NaHSO_3 erreichten die Gele nach Trocknung bei 100°C nur noch 25 Prozent des Wertes, auf den sie nach Trocknung bei 20°C aufquellen können. Mit NaTGS bzw. NaHSO_3 blieb dage-

gen das Quellvermögen nach Trocknung bei 100°C gegenüber 20°C zu 90 Prozent erhalten. Aufgrund des Ergebnisses ist es nicht überraschend, dass Wolf und seine Mitarbeiter NaHSO₃ erfolgreich dazu einsetzten, um den Quellungsgrad ihrer Gele zu erhöhen^[13]. Das starke Quellvermögen beruhte nicht auf der Erhöhung der Ladungsdichte, sondern auf einer Zerstörung der Netzwerkstruktur der Gelpartikel.

Im letzten Teil wurde mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie die Addition verschiedener Vernetzer an Maleinsäureester untersucht. Für die Untersuchungen wurde anstelle des Polyelektrolyten Stärkemaleat Kaliummonoethylmaleat (KMEM) verwendet. Diese einfach herzustellende Verbindung zeichnet sich dadurch aus, dass sie alle für die Addition von Thiolen wesentliche Merkmale des korrespondierenden Polyelektrolyten aufweist. Da sich die Vernetzer aufgrund der höheren Funktionalität für diese Untersuchungen ebenfalls nicht eigneten, wurden entsprechende monofunktionelle Schwefelverbindungen eingesetzt. Anstelle von PTMA wurde der monofunktionelle Thioglykolsäuremethylester (TGME) verwendet. Dementsprechend wurde PTMP durch Mercaptopropionsäuremethylester (MPME) und EDDT durch Mercaptoethanol (ME) ersetzt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Addition nach einem relativ komplizierten Mechanismus verläuft, wobei eine Vielzahl von erwarteten aber auch unerwarteten Nebenprodukten zu berücksichtigen sind. Anhand der gefundenen Produkte wurde daraus ein Modell entwickelt, welches das Auftreten der verschiedenen Produkte zu erklären versucht. Die Auswertung der spektroskopischen Daten ergab, dass nicht das tetrafunktionelle PTMA, sondern das bifunktionelle EDDT am besten für die Vernetzung von Stärkemaleat geeignet sein sollte, da mit ME deutlich weniger an unerwünschtem Nebenprodukt gebildet wird als mit TGME. Der Vorteil von PTMA scheint lediglich darin zu liegen, dass die Vernetzungsgeschwindigkeit wegen der höheren Anzahl an funktionellen Gruppen größer ist als bei EDDT, das nur 2 Thiolrest besitzt.

Die Untersuchungen zeigten, dass die Herstellung von Hydrogelen auf Basis niedrig substituierter Stärkemaleate durch Vernetzung mit mehrfunktionellen Thiolen möglich ist. Der Grad der Vernetzung kann sowohl durch die Wahl des Vernetzers, als auch durch Veränderung des Verhältnisses von Vernetzerkonzentration zu Polyelektrolytkonzentration beeinflusst werden. Die besten Ergebnisse lassen sich durch Vernetzung von Stärkemaleat mit DS=0,5 mit PTMA oder EDDT als Vernetzer erzielen. Die Gele lassen sich quellen und liefern durchaus zufrieden stellende Ergebnisse, wenn keine allzu hohen Ansprüche an den Quellungsgrad gestellt werden. Hohe Quellungsgrade sind wegen des natürlichen Aufbaus der Stärke nur dann möglich, wenn die Vernetzungsdichte sehr gering ist. Das hohe Quellvermögen geht dabei auf Kosten der Stabilität der Gelkörper. Weder ein höherer DS im Stärkemaleat noch der Zusatz von Hilfsstoffen wie NaHSO₃ oder NaTGS können das Quellvermögen ungetrockneter Gele verbessern. Dennoch ist es durch den Einsatz von NaHSO₃, besonders aber von NaTGS möglich das Quellvermögen der Gele in Form von fein gemahlenem trockenem Pulver weitgehend zu erhalten, um als Superabsorber in speziellen Bereichen eingesetzt werden zu können.

1 Einleitung und Problemstellung

Betrachtet man moderne Hygieneartikel, wie zum Beispiel Babywindeln, genauer, so stellt man fest, dass sie einen sehr komplizierten Aufbau besitzen. Eine wesentliche Komponente ist der so genannte Superabsorber, der für die hohe Saugfähigkeit der Windel verantwortlich ist. Die hohe Saugfähigkeit dieser superabsorbierenden Polymere (SAP) wurde erstmals Mitte der Fünfziger Jahre erkannt. Es dauerte aber weitere 25 Jahre bis sie kommerzielle Verwendung fanden^[1,2]. Seither sind superabsorbierende Polymere ein ständig wachsender Markt. Während im Jahr 1983 die Weltjahresproduktion bei 4000 Tonnen lag, wurden im Jahr 2001 weltweit an die 500.000 Tonnen produziert. Davon entfallen mehr als 90 Prozent auf Hygieneartikel^[3]. Eine weitere Steigerung von ca. 10 Prozent jährlich wird erwartet.

Die zu Zeit von der Industrie bevorzugten Materialien sind Polymere auf der Basis partiell neutralisierter Polyacrylate. Über 85 Prozent der Superabsorber, die sich auf dem Markt befinden, werden aus diesem Rohstoff hergestellt. Sie zeichnen sich durch besonders gute Saugfähigkeit aus und werden daher oft mit dem Begriff „Super Slurper“ umschrieben. Daneben dienen auch Copolymere von Maleinsäure und anderen Olefinen als Ausgangsmaterial für Superabsorber. Allerdings werden sie aufgrund der höheren Produktionskosten nur für spezielle Anwendungen eingesetzt.

Aufgrund des ständig steigenden Bedarfs muss zunehmend auch die Abfallentsorgung diskutiert werden. Wie die meisten Kunststoffe, lassen sich Polyacrylate nicht kompostieren. Dadurch entstehen jährlich allein durch Einwegprodukte aus dem Hygienebereich etwa 400.000 Tonnen Müll. In Europa erfolgt die Entsorgung hauptsächlich durch Verbrennung in Müllverbrennungsanlagen, wobei der hohe Wasseranteil im Polymer zu erheblichen Problemen führt. So lässt sich die gebrauchte Windel nur zusammen mit anderem, gut brennbarem Material verbrennen. Besonders in Ländern mit geringer Bevölkerungsdichte, wie zum Beispiel Amerika, wird der größere Teil auf Mülldeponien gelagert, wo sich das nicht abbaubare Polyacrylat immer weiter anreichert. Verfahren, mit denen der gebrauchte Superabsorber vom restlichen Material abgetrennt und durch Reinigung sowie Trocknung der Wiederverwertung zugeführt werden kann, lassen sich zu Zeit noch nicht realisieren. Gleichzeitig ist das Bestreben vorhanden, durch Einsatz erneuerbarer Rohstoffe Ressourcen der Petrochemie zu schonen. Daher gibt es seit längerer Zeit Überlegungen Superabsorber aus erneuerbaren, nativen Rohstoffen herzustellen. Mögliche Alternativen zu den Synthese-Polymeren sind die beiden Biopolymere Cellulose und Stärke, da sie als natürliche Rohstoffe in praktisch unbegrenzter Menge zu Verfügung stehen und gleichzeitig deutlich besser biologisch abgebaut werden können als die meisten Synthese-Polymere. Die Verwendung von Polysacchariden zur Herstellung von Superabsorbentern ist nicht ganz neu. Allerdings diente bei diesen Anwendungen die Stärke in erster Linie als polymeres Grundgerüst, in das durch Reaktion mit den Hydroxylgruppen polymerisierbare Monomere, wie zum Beispiel Acrylnitril, Acrylamid oder Mal-

einsäure eingeführt wurden. Das Netzwerk wurde durch Polymerisation der ungesättigten Verbindung mit weiteren Monomeren aufgebaut. Ziel dabei war es biologisch abbaubare Systeme mit ähnlich guten Quelleigenschaften wie von reinen Polyacrylaten zu erhalten. Dies konnte nur dann erreicht werden, wenn der Stärkeanteil weniger als 25 Prozent betrug^[4-6]. Die so hergestellten Gele zeigten zwar ein gutes Quellvermögen, stellten aber durch den geringen Stärkeanteil keine echte Alternative zu biologisch abbaubaren Systemen, geschweige denn zu Superabsorbentien auf Basis nachwachsender Rohstoffe dar.

Natürlich gab es Versuche Gele aus modifizierten Polysacchariden ohne Einsatz von polymerisierbaren Monomeren zu erhalten. Beispielsweise wurde versucht durch Erhitzen von trockener Carboxymethylcellulose (CMC) auf Temperaturen um 200 °C eine Vernetzung der noch freien Hydroxylgruppen mit Carboxylgruppen zu erreichen. Ein Teil der CMC war nach der Behandlung nicht mehr wasserlöslich, quoll stattdessen aber stark auf^[7]. Anstelle der thermischen Vernetzung derartiger Polysaccharide werden heutzutage chemische Vernetzer wie Diamine, Dianhydride, Carbonsäuredichloride, Epichlorhydrine, Epoxide und andere ester- und etherbildende multifunktionelle Verbindungen eingesetzt^[8-10]. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass der Vernetzungsgrad und damit der Quellungsgrad im Gegensatz zur thermischen Behandlung leichter kontrolliert werden kann. Vernetzte Polysaccharide werden häufig in technischen Bereichen angetroffen. Dort werden sie als Verdickungsmittel, Füllstoffe oder als billige Beschichtungsmittel eingesetzt.

Als besonders effektive Vernetzungsmittel für Polysaccharide haben sich Divinylsulfon (DVS) und Hexamethylendiisocyanat (HMDC) erwiesen^[11,12]. Wie so häufig sind die effektivsten Substanzen auch toxikologisch am bedenklichsten. Daher ist man weiter darum bemüht anstelle von HMDC, DVS oder Epichlorhydrinen Verbindungen zu verwenden, die toxikologisch weniger bedenklich sind. Da diese aber auch weniger reaktiv sind, ist es notwendig die Stärke zuvor zu derivatisieren, um sie für derartige Verbindungen zugänglich zu machen.

Im Jahr 1997 wurde ein Patent angemeldet, das sich mit der Vernetzung von Stärke beschäftigte^[13]. Die Inventoren des Patents stellten ausgehend von einer kalt wasserlöslichen Stärke und Maleinsäureanhydrid Stärkemaleate dar. Die Vernetzung erfolgte mit multifunktionellen Schwefelverbindungen, die unter schwach basischen Bedingungen leicht an ungesättigte Verbindungen addiert werden können^[14-16]. Die Gele wiesen nach Trocknung bei 50°C und Mahlen gute Quelleigenschaften und eine geringere Tendenz zum Gel-Blocking auf, als andere Stärke-Gele. Durch Zusatz verschiedener Hilfsmittel und Variation der Versuchsbedingungen konnten die Gele bis zu 25 Gramm Flüssigkeit einer 0,9%-igen Kochsalzlösung pro Gramm Superabsorber aufnehmen.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun auf der Grundlage dieses Patents die Hintergründe der Gelierung von Stärkemaleat mit multifunktionellen Schwefelverbindungen näher beleuchtet

werden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei nicht auf der Optimierung der Quellfähigkeit im Hinblick auf die Verwendung als Superabsorber. Vielmehr interessiert der Einfluss, den die verschiedenen Vernetzer auf die mechanischen Eigenschaften gequollener, kompakter Gelkörper ausüben.

Die Vernetzung über Maleatreste legt die Vermutung nahe, dass die Gelierung durch Funktionalität, Form und chemischen Aufbau des Vernetzers ebenso wie durch die Zahl der Maleinsäurereste pro Stärkemolekül beeinflusst wird. Aus diesem Grund werden niedrig substituierte Stärkemaleate hergestellt und diese mit ausgewählten Vernetzern umgesetzt. Aus den mechanischen Eigenschaften, die durch statische Schubmodulmessung ermittelt werden, lässt sich die Reaktivität der verwendeten Vernetzer abschätzen. Da die Vernetzung nicht direkt am Polymer stattfindet, sondern an einer funktionellen Gruppe, die selbst statistisch auf dem Polysaccharid verteilt ist, sollte sich auch der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) auf die Vernetzung auswirken. Zusätzlich zu den mechanischen Eigenschaften war die Quellfähigkeit der hergestellten Gele Gegenstand der Untersuchungen.

Obwohl die nukleophile Addition von Schwefelverbindungen an Olefine seit langem bekannt ist, ist der genaue Ablauf der Reaktion immer noch unklar und hängt sehr stark von den Reaktionsbedingungen ab. Aufgrund des polymeren Charakters der Stärke lässt sich die Reaktion an diesem System nicht verfolgen. Um dennoch Informationen über die Addition zu erhalten, wurde eine Modellverbindung hergestellt, anhand derer derartige Untersuchungen durchgeführt wurden. Hierbei hat sich gezeigt, dass der Verlauf der Reaktion sehr gut mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden kann.

2 Theoretischer Teil

2.1 Struktur von Polymernetzwerken und mechanische Eigenschaften

Polymernetzwerke bestehen aus langen Polymerketten, die über nicht-kovalente Bindungen wie kristalline Bereiche, Wasserstoffbrücken, ionische, Van der Waals-Wechselwirkungen oder durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein können. Aus der Verknüpfung resultiert ein dreidimensionales Netzwerk mit besonderen Eigenschaften. Ein solches ideales Netzwerk ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein Netzwerk dessen Netzstellen die Funktionalität $f=4$ besitzen. Von jeder dieser Netzstellen gehen genau vier Netzketten aus. Dabei spielt es keine Rolle, ob sich die weitere Netzstelle in unmittelbarer Nachbarschaft befindet oder nicht. Wichtig ist nur, dass jede Netzkette immer zwei Netzpunkte miteinander verbindet.

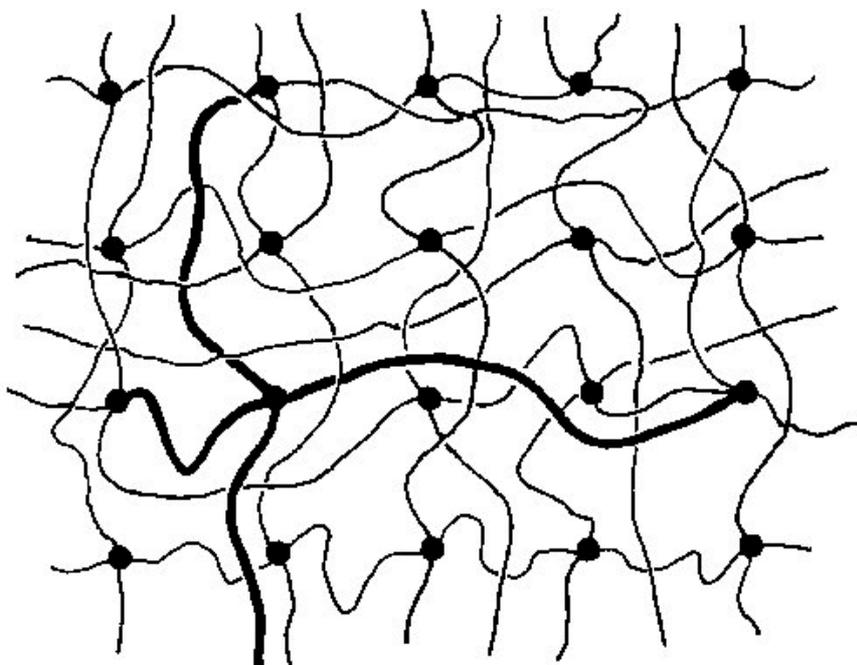


Abb. 1: Schematische Darstellung eines kovalenten, ideal vernetzten Netzwerkes der Funktionalität $f=4$ ^[17].

Wie wir später sehen werden, ist der Aufbau des dreidimensionalen Netzwerkes nicht auf die Funktionalität $f=4$ beschränkt. Allerdings müssen von jedem Netzpunkt mindestens 3 Netzketten ausgehen, um einen dreidimensionalen Aufbau des Netzwerkes zu ermöglichen. Im Fall der nicht-kovalenten Bindungen werden die Gebilde als reversible Netzwerke bezeichnet. Sie zeichnen sich zum Beispiel durch geringe thermische Stabilität aus, oder lösen sich mit der Zeit im Quellmittel auf. Im Fall der kovalenten Bindungen spricht man von einem chemi-

schen, oder auch permanenten Netzwerk. Da es sich bei der Netzstelle um eine echte chemische Bindung handelt, lassen sie sich nicht ohne erheblichen energetischen Aufwand wieder zerstören. Dies drückt sich zum Beispiel bei der Quellung aus, bei der die Gele ihre äußere Form beibehalten.

2.2 Polyelektrolyte

Als Superabsorber werden schwach vernetzte, kovalente Polymernetzwerke bezeichnet, die in wässrigen Lösungen aufquellen können und dabei mehr als das zwanzigfache ihres Eigenvolumens an Quellflüssigkeit aufnehmen. Um diese starke Quellung zu erreichen, müssen Polymere mit besonderen Eigenschaften, so genannte Polyelektrolyte, verwendet werden. Diese Polymere tragen auf ihren Ketten eine große Anzahl ionischer Gruppen, die in Wasser in Poly-Ionen, mit einer bestimmten Anzahl an Ladungen auf der Polymerkette, und eine entsprechende Anzahl an freien Gegenionen dissoziieren.

Polyelektrolyte unterscheiden sich aufgrund ihrer besonderen Struktur in ihrem physikalisch-chemischen Verhalten sowohl von niedermolekularen Salzen als auch von ungeladenen Polymeren. Misst man nämlich die Viskosität von verdünnten Polyelektrolyt-Lösungen, so lässt sich ein eigentümliches, für diese Art Polymere aber typisches Verhalten beobachten. Bei ungeladenen Polymeren nimmt die reduzierte Viskosität mit abnehmender Polymerkonzentration ebenfalls ab. Bei Polyelektrolyten hingegen steigt die reduzierte Viskosität unterhalb einer kritischen Konzentration wieder stark an. Verursacht wird dies durch den so genannten Polyelektrolyteffekt^[18]. Wird ein Polyelektrolyt in Wasser gegeben sind die frei beweglichen Gegenionen (z. B. Kationen) bestrebt sich in dem ihnen zu Verfügung stehenden Volumen gleichmäßig zu verteilen. Hingegen bleiben die negativen Ladungen auf dem Polymerknäuel zurück. Je geringer die Polymerkonzentration ist, desto stärker verarmt das Polymerknäuel mit seinen fixierten Ladungen an Kationen. Aufgrund der fehlenden Abschirmung auf dem Polyelektrolyten findet durch die elektrostatische Abstoßung eine übermäßige Streckung des Polyelektrolyten statt, wodurch die Viskosität bei sehr kleinen Konzentrationen im Gegensatz zu ungeladenen Polymeren sehr stark zunimmt. Dieser Effekt kann durch Zugabe einer größeren Menge Elektrolyt eliminiert werden. Hierdurch wird die Zahl der frei beweglichen Gegenionen in der Lösung stark erhöht. Es findet eine bessere Abschirmung statt, die bei genügend hoher Elektrolytkonzentrationen dazu führt, dass sich der Polyelektrolyt wie ein ungeladenes Polymer verhält. Man erhält dann wieder eine lineare Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von der Polymerkonzentration (vgl. Kapitel 3.3)

Obwohl die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Polyelektrolyten bis heute in der Theorie nicht ganz verstanden sind, sind sie in vielen Bereichen anzutreffen. In wässrigen Dispersionen dienen sie beispielsweise als Dispergierhilfsmittel, als Flockungsmittel oder als Ionentauscher. Sehr oft werden sie zur Beschichtung von Druckerpapier eingesetzt. Nach der

Vernetzung sind sie außer im Hygienebereich auch als Feuchtigkeit entziehende Substanzen in Kabelummantelungen und als Zusatz in Verpackungsmaterialien zur Trockenhaltung von Nahrungsmitteln wie Fisch oder Fleisch, sowie als Feuchtigkeitsspeicher in modernen Pflanzenerden zu finden^[19].

2.3 Mechanische Eigenschaften von Netzwerken

Vernetzte Polyelektrolyte weisen neben ihrer großen Quellfähigkeit eine hohe Affinität zum gebundenen Wasser auf. Obwohl diese Gele oft ein Vielfaches ihres Eigenvolumens an Wasser enthalten, fangen sie nicht an zu fließen, sondern behalten ihre ursprüngliche Form bei. Dabei zeigen sie bei mechanischer Belastung gummielastisches Verhalten. Wird das Gel zusammengedrückt oder wird daran gezogen, so kehrt es nach dem Loslassen wieder in seinen Ausgangszustand zurück. Die Elastizität des Gels hängt sowohl von der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge als auch vom Grad der Vernetzung ab. Aus Spannungs-Dehnungs-Diagrammen kann der Elastizitätsmodul (E-Modul) bestimmt werden. Er ist eine Materialeigenschaft und hängt unmittelbar mit dem molekularen Aufbau und dem aktuellen Zustand des Gels zusammen. Zur Untersuchung von Gelkörpern mit definierter Form kann die uniaxiale Kompression herangezogen werden. Dabei handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die Gele um einen bestimmten Prozentsatz schrittweise in einer Richtung komprimiert werden. Für jeden Schritt lässt sich die Kraft, die für die Kompression aufgebracht werden muss, in eine Spannung umrechnen. Wird diese gegen die Deformation aufgetragen, kann aus der Steigung der Schubmodul (G-Modul) bestimmt werden. Zwischen G-Modul und E-Modul gilt folgende Beziehung.

$$G \approx \frac{E}{3} \quad (1)$$

Der Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul und dem Netzwerkaufbau kann mit der Theorie der Gummielastizität erklärt werden.

2.4 Theorie der Gummielastizität^[20]

Zur Beschreibung des elastischen Verhaltens von Polymernetzwerken bei Deformation lässt sich die Theorie der Gummielastizität heranziehen. In dieser Theorie werden die makroskopisch sichtbaren Effekte auf Änderungen zurückgeführt, die auf atomarer Ebene stattfinden. Um zu verstehen, welche Vorgänge letztendlich für die Gummielastizität von Polymernetzwerken verantwortlich sind, soll zunächst das Verhalten von Makromolekülen in Lösung erklärt werden. Im Anschluss daran werden dann schwach vernetzte Polymernetzwerke besprochen, da sich deren Netzketten ähnlich verhalten wie Makromoleküle in Lösung.

2.4.1 Makromoleküle in Lösung

Ein Makromolekül kann man sich als eine Aneinanderreihung von vielen Segmenten n der Länge l vorstellen. Jedes Segment n wird durch zwei benachbarte Atome entlang der Polymerkette begrenzt. Die Länge des Segmentes entspricht der Bindungslänge zwischen den beiden benachbarten Atomen. In Lösung liegt das Makromolekül als Knäuel vor, das darin ein bestimmtes Volumen einnimmt. Die einzelnen Kettensegmente sind in ihrer Anordnung zwar durch feste Bindungswinkel festgelegt, können aber um diese mehr oder weniger frei rotieren. In diesem Rahmen können sich die einzelnen Segmente also willkürlich zueinander anordnen. Je nach Orientierung der Segmente kann damit auch der Abstand der beiden Fadenenden unterschiedliche Werte annehmen. Der Abstand der beiden Fadenenden ist nicht festgelegt, sondern schwankt um einen Mittelwert. Als Maß zur Bestimmung des Abstandes, den beide Fadenenden im Polymerknäuel zueinander einnehmen, dient die Wurzel des mittleren Abstandsquadrates $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$. Das mittlere Abstandsquadrat wird eingesetzt, um die Richtungsunabhängigkeit der beiden Fadenenden im Makromolekül mit zu berücksichtigen.

Da in einer realen Polymerkette benachbarte Segmente wegen ihrer Bindungswinkel und weiteren energetischen Effekten, wie zum Beispiel Rotationsbarrieren, bestimmte Vorzugsrichtungen besitzen, ist eine einfache statistische Behandlung des Fadenendabstandes nicht möglich. Dieses Problem wurde unter anderem von Kuhn gelöst, der die so genannte Irrflugkette definierte^[21]. Sie besteht aus relativ wenigen Segmenten n_K der Länge l_K , die dem wesentlichen Verlauf der realen Kette folgen, ohne aber durch feste Bindungswinkel in ihrer Orientierung eingeschränkt zu sein. Die maximale Länge der Irrflugkette beträgt

$$r_{\max} = n_K l_K = nl \quad (2)$$

und soll damit die exakt gleiche Länge haben wie das vollständig gestreckte, reale Makromolekül^[22]. Außerdem soll sie den gleichen mittleren Fadenendabstand besitzen wie die reale Kette. In Abb. 2 sind eine reale Polymerkette, mit sehr vielen Kettensegmente n der Länge l , und eine Irrflugkette mit wenigen Kettensegmenten n_K mit derselben Länge l_K schematisch dargestellt.

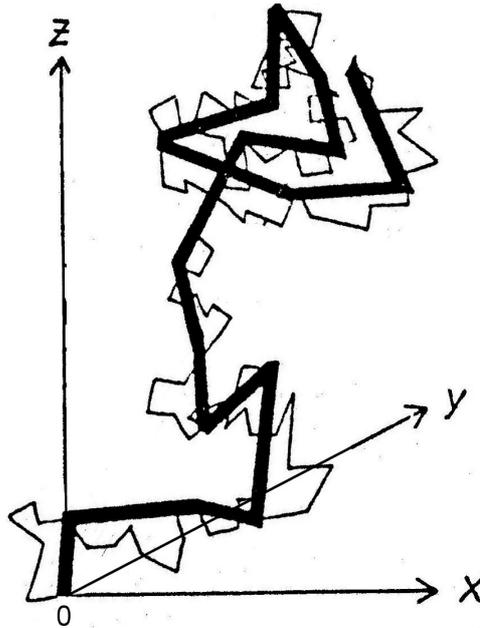


Abb. 2: Schematische Darstellung einer Polymerkette mit n Kettensegmenten und die Näherung durch die Irrflugkette^[21] mit n_K Kettensegmenten, wobei $n_K \ll n$ und $l_K \gg l$.

Da die Zahl der Kuhnschen Kettensegmente n_K sehr viel kleiner ist als n , hingegen deren Länge l_K sehr viel größer als l ist besteht der Vorteil darin, dass der mittlere End-zu-End-Abstand der beiden Fadenenden ohne Berücksichtigung von Bindungswinkel oder energetischer Effekte berechnet und aufgrund der geringeren Zahl an Segmenten statistisch leichter erfasst werden kann. Den mittleren Abstand, den das Fadenende zum Fadenanfang besitzt, erhält man, wenn der Fadenanfang in den Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems gelegt wird (Abb. 2) und die Wahrscheinlichkeit $P(x,y,z)$ dafür berechnet wird, das Fadenende in einem bestimmten Volumenelement $d\tau = dx dy dz$ im Abstand x bis $x+dx$, y bis $y+dy$ und z bis $z+dz$ zu finden. Als Ergebnis erhält man die bekannte Gaußsche Verteilungsfunktion.

$$P_G(x,y,z) dx dy dz = \frac{b^3}{\pi^{\frac{3}{2}}} \cdot \exp(-b^2 \cdot (x^2 + y^2 + z^2)) dx dy dz \quad (3)$$

$$\text{mit } b^2 = \frac{3}{2n_K l_K^2} \quad (4)$$

Im einfachsten Fall besitzt das isolierte Makromolekül keine Vorzugsrichtung. Dann ist das Fadenende in einer Kugelschale im Abstand r und der Dicke dr mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit zu finden. Damit können die drei Raumkoordinaten x , y und z durch r mittels Gleichung 5 ausgedrückt werden.

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (5)$$

Somit ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung eine Funktion des Abstandes r und $d\tau$ kann durch dr ersetzt werden, wobei der Term $4\pi r^2 dr$ dem Volumen einer Kugelschale der Schichtdicke dr im Abstand r entspricht.

$$P_G(r)dr = \frac{b^3}{\pi^{\frac{3}{2}}} \exp(-b_2 \cdot r^2) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (6)$$

Eine mathematische Kenngröße für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Fadenenden zueinander ist das mittlere Abstandsquadrat, wobei das Quadrat der Isotropie des Makromoleküls Rechnung trägt.

$$\langle r^2 \rangle_K = \frac{\int_0^\infty r^2 \cdot P_G(r) dr}{\int_0^\infty P_G(r) dr} = n_K l_K^2 \quad (7)$$

$$\int_0^\infty P_G(r) dr = 1: \quad \text{Normierungsintegral} \quad (8)$$

$$\langle r^2 \rangle_K: \quad \text{wahrs. Abstandsquadrat der Irrflugkette}$$

Aufgrund der Näherung durch die Irrflugkette, ist das mittlere Abstandsquadrat proportional der Zahl der Kuhnsegmente n_K und deren Länge l_K . Allgemein ergibt sich als Lösung für das mittlere Abstandsquadrat.

$$\langle r^2 \rangle = C_\infty \cdot n \cdot l^2 \quad (9)$$

Die Konstante C_∞ wird als charakteristisches Verhältnis und bezeichnet das Verhältnis zwischen der Anzahl der Segmente einer realen Kette und der Irrflugkette. Der Wert hängt von den Bindungswinkeln und den Rotationsbarrieren der Kettensegmente innerhalb der Polymerkette ab. Je steifer die Kette ist, desto weniger Segmente n_K reichen aus, um den tatsächlichen Verlauf der realen Kette zu beschreiben.

2.4.2 Gaußsche Netzwerke

Das Phänomen des gummielastischen Verhaltens von Polymernetzwerken lässt sich mit Hilfe der Theorie der Gummielastizität beschreiben. Die Theorie geht davon aus, dass bei einer Deformation des Netzwerkes enthalpische Effekte in erster Näherung nicht berücksichtigt werden, sowie Teilchenzahl, Volumen, Druck und Temperatur konstant bleiben. Die bei einer Deformation auftretenden energetischen Effekte werden nur von Konformationsänderungen der Makromoleküle, also einer Entropieänderung der Netzketten, hervorgerufen. Die Entropie

einer Netzkette lässt sich mit Hilfe der statistischen Thermodynamik näherungsweise bestimmen. Basis für die Ermittlung der Entropie bildet die Boltzmann-Beziehung zwischen Entropie s und der Zustandssumme Z , die wiederum proportional zur Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x,y,z)$ der beiden Fadenenden zueinander ist.

$$s = k \cdot \ln Z \sim k \cdot \ln P(x, y, z) \quad (10)$$

- s : Entropie einer Netzkette im undeforinierten Zustand
 k : Boltzmann-Konstante
 Z : Zustandssumme

Damit die Ergebnisse für freie unvernetzte Makromoleküle auf die Netzketten eines Polymernetzwerkes übertragen werden konnten, wurden folgende Annahmen gemacht.

1. Die Netzketten des 3-dimensionalen Netzwerkes sollen sich im Bezug auf ihren mittleren quadratischen Kettenabstand so verhalten, wie entsprechend lange nicht vernetzte Ketten.
2. Die Netzketten verhalten sich unabhängig voneinander, so dass sich die Gesamtentropie S aus der Summe der Einzelentropien s aller N Netzketten zusammensetzt. Wechselwirkungen zwischen den Netzketten und energetische Effekte bleiben unberücksichtigt.
3. Im Fall einer Deformation des Netzwerkes soll sich die Lage der Netzknoten affin mit der äußeren Deformation ändern. Eine äußerlich durchgeführte Deformation bewirkt damit eine gleichgerichtete Änderung im molekularen Bereich.

Wird die 3-dimensionale Verteilungsfunktion aus Gleichung (3) in die Boltzmann-Beziehung eingesetzt, so erhält man zunächst die Entropie einer einzelnen undeforinierten Gaußschen Netzkette.

$$s = \text{const.} - k \cdot \frac{3}{2n_k l_k^2} \cdot (x_0^2 + y_0^2 + z_0^2) \quad (11)$$

Während einer Deformation um den Wert λ wird die betrachtete Netzkette affin um denselben Betrag verzerrt. Dabei ändert sich die Entropie um den Wert Δs :

$$\Delta s = s_1 - s_0 = -k \cdot \frac{3}{2n_k l_k^2} \{ (\lambda_x^2 - 1)x_0^2 + (\lambda_y^2 - 1)y_0^2 + (\lambda_z^2 - 1)z_0^2 \} \quad (12)$$

$$x_1 = \lambda_x x_0, \quad y_1 = \lambda_y y_0, \quad z_1 = \lambda_z z_0 \quad (13)$$

- λ_x : Deformation in x-Richtung mit $\lambda_x = \frac{x_1}{x_0}$

Index 0 beschreibt den Ausgangszustand und Index 1 den Endzustand des Systems nach der Deformation. Unter Berücksichtigung der Näherung, dass alle N Netzketten gleiche Länge haben, erhält man durch einfache Summation der Einzelentropien die Entropieänderung des gesamten Netzwerkes.

$$\Delta S = -\frac{1}{2} k \cdot N \cdot \frac{\langle r^2 \rangle_1}{\langle r^2 \rangle_0} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (14)$$

ΔS : Gesamtentropieänderung der Netzketten eines Netzwerkes

N : Zahl der Netzketten im Netzwerk

Bei einer Deformation ist die Änderung der Entropie des Netzwerkes ΔS proportional der Arbeit ΔW , die für die Deformation aufgewendet werden muss^[23]. Da die enthalpischen Effekte vernachlässigt werden, vereinfacht sich die Gibbs-Helmholtz-Gleichung. Für die elastische Energie ΔF_{el} gilt dann

$$\Delta F_{el} = -T\Delta S = \Delta W \quad (15)$$

ΔF_{el} : Energie aus dem elastischen Verhalten der Netzketten

ΔW : am Netzwerk verrichtete Deformationsarbeit

Bei konstantem Volumen ist die Deformationsarbeit proportional dem Produkt aus Kraft F_D und der Längenänderung dL :

$$dW = F_D dL \quad \text{bzw.} \quad F_D = \left(\frac{\partial W}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (16)$$

Die absolute Längenänderung, lässt sich wieder durch die Deformation λ ausdrücken.

$$\lambda_i = \frac{L_i}{L_{0,i}} \quad (17)$$

Die Änderung der freien elastischen Energie eines Netzwerkes lässt sich mit der Entropieänderung der Netzketten bei einer Deformation verbinden. Unter Berücksichtigung der Volumenänderung, die dabei stattfinden kann, ergibt sich für die Änderung der elastischen Energie nach einer Deformation um λ_i ^[24].

$$\Delta F_{el} = -T\Delta S = \frac{1}{2} \cdot A \cdot N \cdot k \cdot T \cdot \eta \cdot (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) - B \cdot \ln(\eta \cdot \lambda_x \lambda_y \lambda_z) \quad (18)$$

Dabei ist k wieder die Boltzmann-Konstante. Die Zahl der Netzketten die im gesamten Netzwerk vorhandenen sind, wird durch N ausgedrückt. Der Strukturfaktor A beschreibt die Art des Netzwerkes. Nach Flory nimmt der Strukturfaktor für ungequollene, dicht gepackte Netzwerke den Wert 1 an^[25]. Hingegen fanden Guth und James, dass in schwach vernetzten Phantomnetzwerken masselose Netzketten die Deformation auf die Netzknoten übertragen^[26]. Der Strukturfaktor A wird dann durch die Funktionalität des Vernetzers bestimmt wobei gilt:

$$A = 1 - \frac{2}{f} \quad (19)$$

A ist umso größer, je höher die Funktionalität des Vernetzers ist. Desto höher ist aber auch die Kraft, die aufgewendet werden muss, um die Netzketten zu deformieren. Gele, die gut quellen sollen, sind in der Regel schwach vernetzt. Für Vernetzer, die zwei funktionelle Gruppen tragen, kann $A=1/2$, für Vernetzer mit vier funktionellen Gruppen kann $A=3/4$ eingesetzt werden. Hieraus ist zu erkennen, dass die Funktionalität des Vernetzers das elastische Verhalten des Netzwerkes zwar beeinflusst, dieser Einfluss aber nicht sehr groß ist. Der Dilatationsfaktor η drückt aus, wie sich der mittlere Fadenendabstand nach der Vernetzung im Vergleich zum unvernetzten Makromolekül geändert hat. Er hängt von den Vernetzungsbedingungen, wie Temperatur, Lösungsmittel und Volumenbruch des Polymers, ab. Wenn die Bedingungen gleich sind, so ändert sich auch der mittlere End-zu-End-Abstand beim Übergang von unvernetzten Makromolekülen zum Netzwerk nur wenig und η kann näherungsweise 1 gesetzt werden.

Der Beitrag, der durch eine Volumenänderung hervorgerufen wird, ist im zweiten Term, dem B-Term, berücksichtigt. Verringert sich bei der Kompression das Volumen des Netzwerkes ($\lambda_i < 1$), so nimmt der B-Term aufgrund des Logarithmus positive Werte an. Umgekehrt werden bei einer Ausdehnung des Netzwerkes ($\lambda_i > 1$) negative Werte erhalten. Sowohl bei der Kompression als auch der Dehnung wirkt die Volumenänderung der freien elastischen Energie entgegen. Wird von kleinen Deformationen ausgegangen, so nimmt dieser Term ebenfalls sehr kleine Werte an und kann vernachlässigt werden. Unter dieser Voraussetzung geht die Gleichung in die von Kuhn formulierte Gleichung (20) über.

$$\Delta F_{el} = -T\Delta S = \frac{1}{2} \cdot A \cdot N \cdot k \cdot T \cdot \eta \cdot (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (20)$$

Die molekularen Größen, wie Zahl der Netzketten N und Boltzmann-Konstante k lassen sich durch molare Größen ausdrücken. Dann kann die Zahl der Netzketten N durch die Molzahl der elastisch wirksamen Netzketten ν^* und die Boltzmann-Konstante durch die Gaskonstante R ausgetauscht werden. Daraus ergibt sich der elastische Beitrag der freien Energie.

$$\Delta F_{el} = A \cdot \frac{1}{2} \cdot v^* \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (21)$$

v^* : Molzahl der elastisch wirksamen Netzketten

T : Temperatur

R : universelle Gaskonstante

Im Fall einer uniaxialen Deformation in x-Richtung um λ ohne Volumenänderung lassen sich λ_x , λ_y und λ_z durch λ ausdrücken, wobei bei konstantem Volumen gilt:

$$\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1 \quad (22)$$

$$\text{mit } \lambda = \frac{L}{L_0}$$

L ist die mittlere Länge der Netzkette nach der Deformation, L_0 die Länge der undeformierten Kette. Die elastische Rückstellkraft ergibt sich aus den Gleichungen (16), (21) und (22).

$$K_{el} = \left(\frac{\partial(\Delta F_{el})}{\partial L} \right)_{T,v} = \frac{A \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot v^* \cdot (\lambda - \lambda^{-2})}{L_0} \quad (23)$$

Die elastische Spannung σ_{el} ist der Quotient aus der elastischen Rückstellkraft und der Fläche A_K , auf welche die Kraft wirkt. Unter Berücksichtigung, dass sich die Querschnittsfläche während der Deformation ebenfalls um den Betrag $A_K = A_0/\lambda$ ändert, ergibt sich daraus die Deformationsspannung der um den Wert L deformierten Probe.

$$\sigma_{el} = \frac{K_{el}}{A_K} = \frac{A \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot v^* \cdot (\lambda - \lambda^{-2}) \cdot \lambda}{A_0 \cdot L_0} = \frac{A \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot v^* \cdot (\lambda^2 - \lambda^{-1})}{V_0} \quad (24)$$

V_0 ist das Volumen der Probe. Das Verhältnis von Molzahl an Netzketten v^* im Volumen V_0 ist identisch mit der Vernetzungsdichte v .

$$v = \frac{v^*}{V_0} \quad (25)$$

Durch Division von σ_{el} durch die Deformation $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ erhält man den Schubmodul G .

$$G = \frac{\sigma_{el}}{(\lambda^2 - \lambda^{-1})} = A \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot v \quad (26)$$

G ist eine Materialkonstante und eine charakteristische Größe für den Widerstand, den das Netzwerk einer von außen wirkenden Kraft entgegensetzt.

2.4.3 Nicht-Gaußsche Ansätze

Der Gaußsche Ansatz stellt lediglich für kleine Deformationen λ und/oder geringe Netzwerkdichten v eine gute Näherung dar. Für Dehnungen, bei denen die Netzketten ihrer maximalen Streckung r_{\max} nahe kommen, gilt dies nicht mehr. Ursache für das Versagen im Bereich der Streckgrenze ist die Tatsache, dass die Netzketten aufgrund der Gaußschen Verteilungsfunktion theoretisch über ihre Streckgrenze hinaus bis ins Unendliche gedehnt werden können. Dies ist real nicht möglich. Der Ansatz ist also nur gültig, solange es sich um kleine Deformationen handelt und die Ketten im Vergleich zu ihrer maximalen Kettenlänge nur kleine End-zu-End-Abstände besitzen. Für Deformationen nahe der Streckgrenze müssen Näherungen in Betracht gezogen werden, welche die begrenzte Dehnbarkeit der Netzketten berücksichtigen. Je nach Ansatz werden dafür mehr oder weniger, experimentell bestimmbare, Anpassungsparameter benötigt^[27,28]. Ein Ansatz, der ohne solche Parameter auskommt, der aber das Verhalten der Netzketten sowohl bei kleinen als auch großen Deformationen sehr gut beschreibt, nimmt die Langevinfunktion zu Hilfe^[29]. Für den Fall der Deformation von Netzketten zeichnet sich diese Funktion dadurch aus, dass sie bei kleinen Fadenendabständen annähernd Gaußsches Verhalten zeigt, aber die Streckung der Netzketten auf $r=r_{\max}$ beschränkt. Für die hier betrachteten Fadenendabstände besitzt die Langevinfunktion folgendes Aussehen.

$$\frac{r}{r_{\max}} = L(\beta) = \coth(\beta) - \frac{1}{\beta} \quad (27)$$

r : aktueller Abstand der Fadenenden der Netzketten
 r_{\max} : maximale Streckung der Netzketten
 $L(\beta)$: Langevinfunktion

Der Kehrwert der Funktion führt zur inversen Langevinfunktion der allgemeinen Form mit einem Definitionsbereich zwischen 0 und 1.

$$\beta = L^{-1}\left(\frac{r}{r_{\max}}\right) \quad (28)$$

Drückt man das Verhältnis von r/r_{\max} durch diese Funktion aus und setzt sie anstelle der Gaußschen Verteilungsfunktion ein, so erhält man eine Verteilung, die das tatsächliche Verhalten von Netzketten nahe ihrer Streckgrenze besser wiedergibt.

$$P(r)_{\text{inv.}} = K_{\text{inv.}} \cdot r^2 \cdot \exp\left\{-n \cdot \left(\frac{r}{r_{\max}}\right) \cdot \beta + \ln\left(\frac{\beta}{\sinh \beta}\right)\right\} dr \quad (29)$$

$K_{\text{inv.}}$: Konstante

Mit Hilfe der inversen Langevinfunktion kann das reale Verhalten der Netzketten besser beschrieben werden. Trägt man, wie in Abb. 3, beide eindimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilungen über das Verhältnis von Fadenendabstand r zu maximaler Fadenlänge r_{\max} auf, so erkennt man, dass sich beide Funktionen bei kleinen Fadenendabständen sehr ähnlich sind. Bei größeren Verhältnissen weicht die inverse Langevin-Funktion von der Gaußfunktion ab und strebt bei $r=r_{\max}$ gegen Null, worin die Streckgrenze der Netzketten zum Ausdruck kommt.

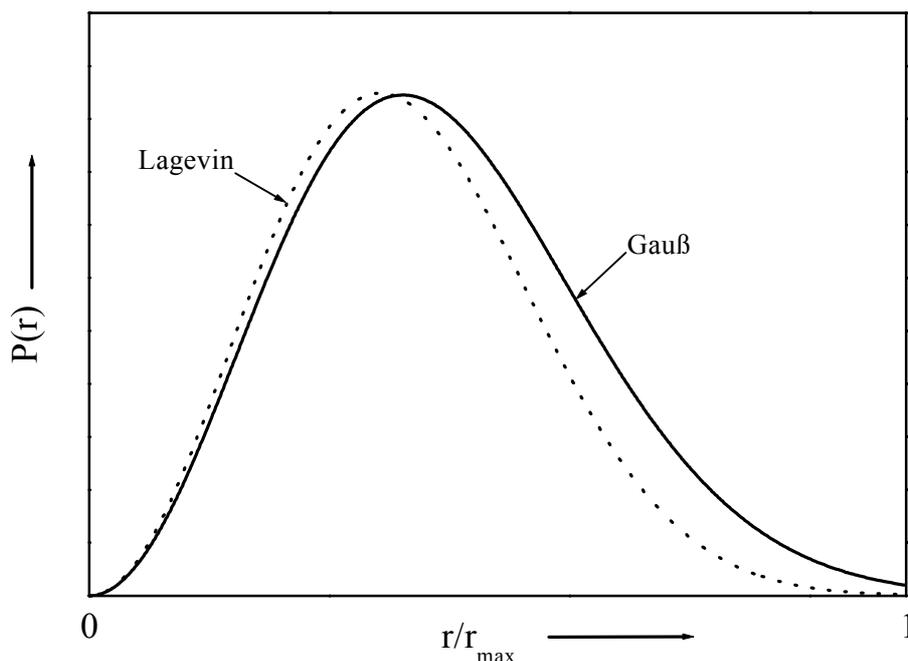


Abb. 3: Vergleich der beiden Verteilungsfunktionen im Bereich zwischen $r/r_{\max}=0$ und 1. Durch die inverse Langevinfunktion wird die begrenzte Dehnbarkeit der Makromoleküle berücksichtigt

Für die Entropie einer einzelnen Netzkette ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (28) in die Boltzmann-Beziehung Gleichung (30).

$$s_{\text{inv.}} = k \cdot \ln[P(r)_{\text{inv.}} \cdot dr] = \text{const.} - k \left[\frac{r}{r_{\max}} \cdot \beta + \ln \left(\frac{\beta}{\sinh \beta} \right) \right] \quad (30)$$

Nach Einsetzen der Gesamt-Entropie in Gleichung (20) und Differenzieren nach der Deformation wird bei einer uniaxialen Deformation als Ausdruck für die Spannung σ_{inv} Gleichung (30) erhalten.

$$\sigma_{\text{inv.}} = \eta \cdot \frac{1}{3} \cdot R \cdot T \cdot \lambda_{\text{max}} \left[L^{-1} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\text{max}}} \right) - \lambda^{-3/2} \cdot L^{-1} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\text{max}}} \right)^{-1/2} \right] \quad (31)$$

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{L_{\text{max}}}{L_0} \quad \text{:maximale Deformation bis zur Streckgrenze}$$

Der Quotient aus Schubspannung und Deformation ergibt den Schubmodul $G_{\text{inv.}}$.

$$G_{\text{inv.}} = \nu \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot \left\{ \frac{[L^{-1}(\lambda)]^2 \cdot \sinh^2[L^{-1}(\lambda)]}{\sinh^2[L^{-1}(\lambda)] - [L^{-1}(\lambda)]^2} \right\} \quad (32)$$

In Abb. 4 ist dieser Unterschied zwischen dem Gaußschen und dem Nicht-Gaußschen Verhalten in Abhängigkeit von der Streckung der Netzketten schematisch dargestellt. Aufgetragen ist die Schubspannung über das Verhältnis vom mittleren Fadenendabstand r zur maximalen Kettenlänge r_{max} wie sie aus Gleichung (24) bzw. Gleichung (31) erhalten wird.

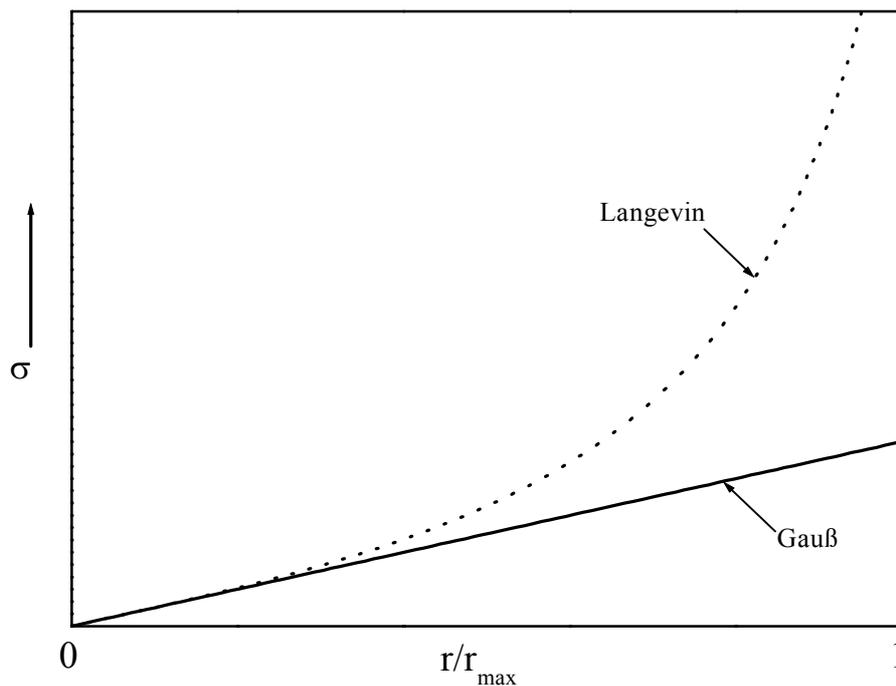


Abb. 4: Änderung der Schubspannung mit dem Verhältnis von mittleren Fadenendabstand r und maximalen Kettenlänge r_{max} nach dem Gaußschen und dem Nicht-Gaußschen Ansatz

Aufgrund der unendlichen Dehnbarkeit der Netzketten nimmt mit dem Gaußschen Ansatz die Schubspannung linear mit der Deformation zu. Hingegen steigt die Schubspannung exponen-

tial an, wenn für die Näherung die inverse Langevin-Funktion zugrunde gelegt wird. Für kleine Deformationen gehen beide Ansätze in einander über.

2.4.4 Reale Netzwerke

Bisher wurde von so genannten idealen Netzwerken ausgegangen. Diese zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus (vgl. Abb. 1). Die Netzstellen sind homogen verteilt. Zusätzlich geht von jedem Netzpunkt genau die gleiche Anzahl von Netzketten aus. Außer durch die Netzpunkte kommt es zu keinen weiteren Effekten, die einen Beitrag zum elastischen Verhalten des Netzwerkes leisten. In realen Netzwerken kommt es dagegen zu zahlreichen Defekten, die das elastische Verhalten beeinflussen (Abb. 5).

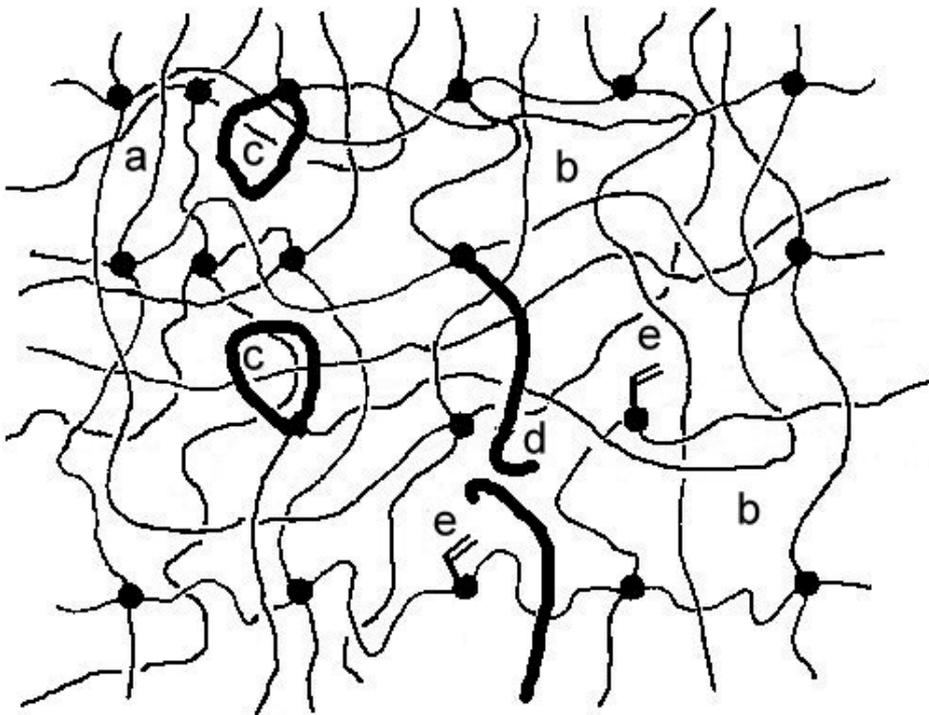


Abb. 5: Schematische Darstellung eines realen Netzwerkes mit Netzwerkinhomogenitäten (a, b), Ringbildungen (c), losen Kettenenden (d) und einseitig abreagiertem Vernetzer (e).

Im realen Netzwerk wird immer nur ein Teil des Vernetzers so eingebaut, dass die Netzstelle einen Beitrag zum elastischen Verhalten leistet. Die Vernetzungsstellen sind nicht gleichmäßig, sondern statistisch verteilt. Dadurch kommt es zu so genannten Netzwerkinhomogenitäten mit Bereichen hoher Vernetzungsdichte (a) und Regionen (b), die weniger stark vernetzt sind. Zusätzlich zu der intermolekularen Vernetzung kann der Vernetzer auch zweimal mit derselben Polymerkette reagieren (c), was zu einem Ringschluss führt. Solange es zu keiner Verschlaufung kommt, wird auch hier keine elastisch wirkende Netzstelle erzeugt. Findet keine Vernetzung in der Nähe der Kettenenden statt, bilden sich lose Kettenenden (d). Schließ-

lich kann noch Vernetzer vorhanden sein, der nur einfach reagiert hat (e). Die bisher beschriebenen Netzwerkdefekte verringern die Effektivität der Vernetzung und tragen nicht zum elastischen Verhalten des Gels bei.

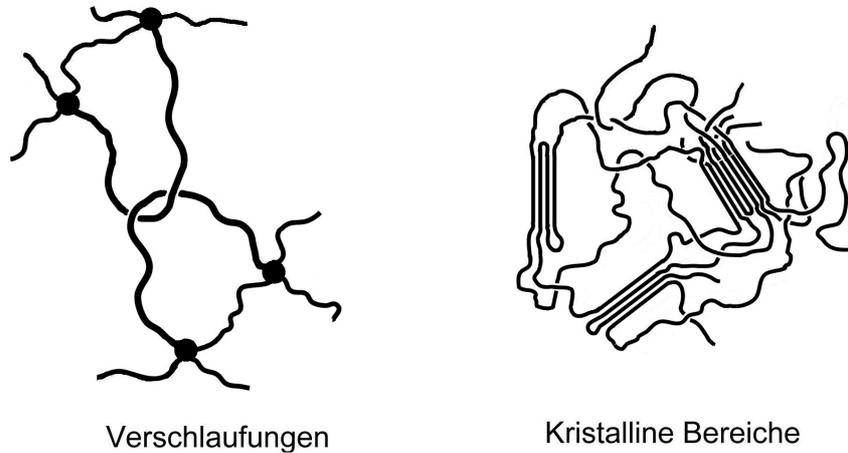


Abb. 6: Schematische Darstellung von Verschlaufungen und kristallinen Bereichen als Beispiele für permanente bzw. temporäre, physikalische Netzstellen im Netzwerk

Andererseits wird es bei den Ringschlüssen gelegentlich zu Verschlaufungen von Polymerketten kommen (Abb. 6 links), die nach der Vernetzung bei einer Deformation das Abgleiten der Netzketten verhindern und damit einen positiven Beitrag zum elastischen Verhalten leisten. Zusätzlich haben vor allem die natürlichen Polymere kristalline Bereiche, die als temporäre oder sogar permanente Netzstellen ebenfalls elastisch wirksam sein können (Abb. 6 rechts)^[30]. Möchte man diesen Netzwerkdefekten Rechnung tragen, muss die theoretische Vernetzungsdichte ν aus Gleichung (26) durch die effektive Vernetzungsdichte ν_{eff} ersetzt werden.

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{G}{A \cdot R \cdot T \cdot \eta} \quad (33)$$

Sie lässt sich über Gleichung (33) durch Bestimmung des Schubmoduls berechnen. Mit Hilfe dieser Beziehung können durch Vergleich der effektiven mit der theoretischen Vernetzungsdichte Rückschlüsse auf den molekularen Aufbau des Netzwerkes gezogen werden. Die Vernetzungsdichte ist eine Kenngröße, die vom derzeitigen Zustand des Netzwerkes abhängig ist. So nimmt sie zum Beispiel während der Quellung eines Netzwerkes kontinuierlich ab. Wie Quellungsgrad und Vernetzungsdichte miteinander zusammenhängen soll im weiteren Verlauf geklärt werden.

2.5 Definition des Quellungsgrades

Der Quellungsgrad ist ein Maß dafür, wie viel Flüssigkeit ein Netzwerk unter festgelegten Umgebungsbedingungen aufnehmen kann. Er setzt sich aus der Summe der beiden Volumina von trockenem Polymer und Quellmittel dividiert durch Volumen des trockenen Polymers zusammen.

$$q'_0 = \frac{V_{LM} + V_{POL}}{V_{POL}} = \frac{1}{\phi_2} \quad (34)$$

q'_0 : absoluter Quellungsgrad, bezogen auf die Volumina

Der Kehrwert des Quellungsgrades entspricht dem Volumenbruch ϕ_2 des Polymers. Auf dessen Bedeutung wird in der thermodynamischen Behandlung der Quellung näher eingegangen. Da die Bestimmung eines Volumens in der Praxis oft problematisch und ungenau ist, werden zur experimentellen Bestimmung des Quellungsgrades anstelle der Volumina die Massen des trockenen und des gequollenen Gels bestimmt. Zur Vereinfachung können Dichte des Polymers und Dichte des jeweiligen Quellmittels gleichgesetzt werden. Damit kann durch Gewichtsbestimmung der Quellungsgrad in guter Näherung ermittelt werden. In wässrigen Lösungen mit einer Dichte $\rho=1,0 \text{ g/cm}^3$ führt diese Vereinfachung nur zu kleinen Fehlern. Für den absoluten Quellungsgrad q_0 ergibt sich dann:

$$q_0 = \frac{m_{LM} + m_{POL}}{m_{POL}} \approx q'_0 \quad (35)$$

q_0 : absoluter Quellungsgrad, bezogen auf die Massen

Wenn Gele aus wässrigen Polymerlösungen hergestellt werden, befinden sie sich schon in einem vorgequollenen Zustand. Der so genannte Vernetzungsquellungsgrad q_V wird aus dem Kehrwert des Gewichtsanteils an Polymer, das sich in der Lösung befindet, berechnet. Bei einer weiteren Quellung wird dann nicht mehr der absolute Quellungsgrad bestimmt, sondern nur noch die relative Gewichtszunahme des Gels q_{rel} im Vergleich zum Vernetzungszustand ermittelt. Der absolute Quellungsgrad ergibt sich aus dem Produkt aus Vernetzungsquellungsgrad und relativem Quellungsgrad.

$$q_0 = q_V \cdot q_{rel} \quad (36)$$

q_V : Quellungsgrad im Vernetzungszustand

q_{rel} : relativer Quellungsgrad, bezogen auf den Vernetzungszustand

Wenn getrocknete Pulver von Superabsorbent untersucht werden, findet man oft eine andere Definition des Quellungsgrades. Hier wird nur die aufgenommene Menge an Flüssigkeit mit

der Masse des trockenen Polymers verglichen^[31]. Dieser Quellungsgrad wird als Retentions- bzw. Wasserrückhaltevermögen bezeichnet.

$$q_{\text{SAP}} = \frac{m_{\text{LM}}}{m_{\text{POL}}} \quad (37)$$

q_{SAP} : Retentionsvermögen von Superabsorbern

2.5.1 Theorie der Quellung von Hydrogelen

Bringt man ein trockenes Polymernetzwerk, dessen Makromoleküle chemisch miteinander verknüpft sind, mit einem für das Netzwerk geeigneten Lösungsmittel in Kontakt, so versucht es sich, ebenso wie ein Satz von unvernetzten Makromolekülen, im Quellmittel aufzulösen. Allerdings verhindert die 3-dimensionale Vernetzung ein vollständiges Auflösen des Netzwerkes. Die Quellung ist ein Phänomen, welches auf dem Prinzip des osmotischen Drucks beruht. Dabei übernimmt die Oberfläche des Gels die Funktion einer semi-permeablen Membran, die das Polymer aufgrund der Vernetzung in der Gelphase zurückhält, aber Lösungsmittel in die Gelphase hinein diffundieren lässt (vgl. Abb. 7)

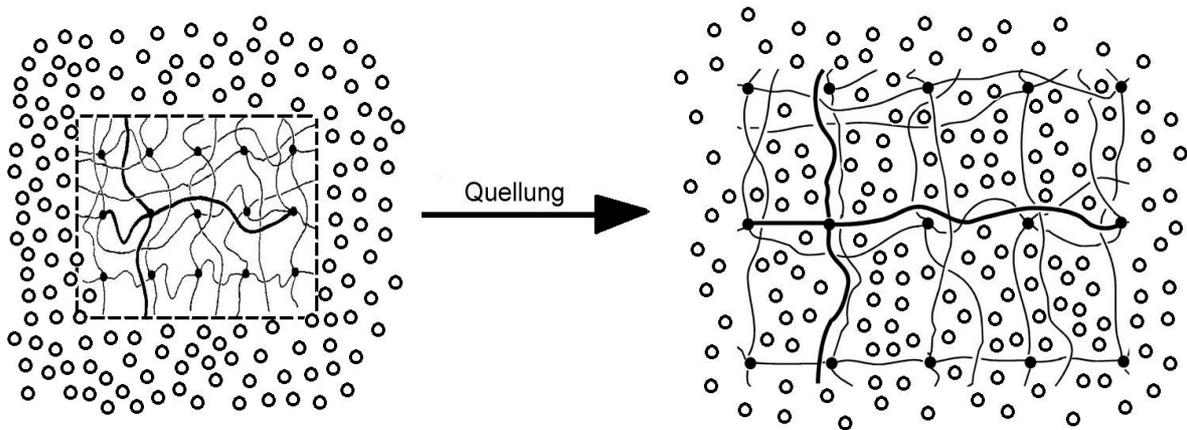


Abb. 7: Schematische Darstellung der Quellung eines Netzwerkes bei Kontakt mit einem geeigneten Quellmittel. Bei der Quellung werden die Netzketten gestreckt, wodurch sie an Entropie verlieren

Im Gegensatz zu der Deformation des Netzwerkes, die allein durch Anlegen einer mechanischen Kraft verursacht wird (vgl. Kapitel 2.4), müssen bei der Quellung auch enthalpische Effekte berücksichtigt werden, da es sich prinzipiell um einen Lösungsprozess handelt. Die enthalpischen Effekte werden durch Wechselwirkungen des Polymers mit dem Quellmittel hervorgerufen. Die Quellung kommt zum Stillstand, wenn die Enthalpieänderung aller Netzketten vom Betrag her den gleichen Wert annimmt, wie die Energie, die bei der Vermischung

von Quellungsmittel und Netzwerk frei wird. Experimentell beobachtet man bei kleinen Quellungsgraden zunächst eine Abnahme des Schubmoduls. Bei Übergang zu höheren Quellungsgraden nimmt der Schubmodul dagegen wieder rasch zu. Ursache für die Abnahme des Schubmoduls bei kleinen Quellungsgraden ist der Verdünnungseffekt und damit die Verringerung der Zahl der Netzketten pro Volumeneinheit im gequollenen Gel. Die Netzkettdichte ν ist dabei umgekehrt proportional zum Quellungsgrad q .

$$\nu \sim q^{-1} \quad (38)$$

Gleichzeitig nimmt durch die Quellung der mittlere Fadenendabstand der Netzketten mit dem Quellungsgrad zu.

$$\langle r^2 \rangle \sim \left(q^{\frac{1}{3}} \right)^2 \quad (39)$$

Damit ergibt sich für den Schubmodul bzw. für die Netzwerkdichte die bereits beschriebene Abhängigkeit vom Quellungsgrad.

$$\nu \cdot \langle r^2 \rangle \sim q^{-\frac{1}{3}} \quad (40)$$

Bei doppelt logarithmischer Auftragung des Schubmoduls über den Quellungsgrad erhält man eine Gerade mit der Steigung $m = -1/3$. Bei hohen Quellungsgraden gelangen die einzelnen Netzketten an ihre Streckgrenze, wobei sehr große Rückstellkräfte entwickelt werden, die zu sehr hohen Spannungen im Gel führen. Schon eine geringe Erhöhung des Quellungsgrades führt zu einer starken Erhöhung der Kettenspannung, was in einem starken Anstieg des Schubmoduls zum Ausdruck kommt.

2.5.2 Quellung Gaußscher Netzwerke

Die Quellung lässt sich mit Hilfe der Thermodynamik beschreiben. Hierzu kann die Differenz des chemischen Potentials des Lösemittels zwischen dem umgebenden Medium $\mu_{1,s}$ und demjenigen innerhalb der Gelphase $\mu_{1,g}$ herangezogen. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn der Wert in beiden Phasen gleich groß ist, die Potentialdifferenz $\Delta\mu$ also gleich Null ist.

$$\Delta\mu = \mu_{1,g} - \mu_{1,s} = \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} = 0 \quad (41)$$

$\mu_{1,g}, \mu_{1,s}$: chemisches Potential des LM in der Gel-(g) bzw. LM-Phase (s)

Bei konstantem Druck p und Temperatur T , sowie gleich bleibender Anzahl der Netzketten im Gel hängt die Änderung des chemischen Potentials nur von der Differenz der Anzahl an Lösemittelmoleküle, die sich in der Gelphase bzw. in der Lösemittelphase befinden, ab. Die Werte von n_1 und n_2 sind dabei die Molzahlen der Netzketten bzw. Lösemittelmoleküle. Wie bei der Netzwerkdeformation (Kapitel 2.4.2) werden bei der Ausdehnung des Netzwerkes die enthalpischen Effekte der Netzketten vernachlässigt. Dadurch kann die freie Enthalpie ΔG durch die freie Energie ΔF ersetzt werden^[20]. Für die freie Energie der Quellung ergibt sich eine Beziehung, die wiederum nur die Entropie S enthält.

$$\Delta G = -T\Delta S = \Delta F \quad (42)$$

ΔG : freie Enthalpie

ΔS : Entropie

ΔF : freie Energie

ΔF lässt sich in zwei voneinander unabhängige Terme aufteilen. Die freie Energie der Quellung ist die Summe der Mischungsenergie ΔF_M des Systems Polymer/Lösungsmittel und der elastisch wirkenden Entropieänderung ΔF_{el} der Netzketten.

$$\Delta F = \Delta F_{el} + \Delta F_M \quad (43)$$

ΔF_M : freie Mischungsenergie

ΔF_{el} : freie Energie aus dem elastischen Verhalten der Netzketten

Bei kleinen Quellungsgraden lässt sich für die Änderung des elastischen Anteils der freien Energie Gleichung (21) einsetzen.

$$\Delta F_{el} = A \cdot \frac{1}{2} \cdot v^* \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (21)$$

Einen Ausdruck für die freie Mischungsentropie ΔS_M erhält man unter der Annahme, dass sich das Polymernetzwerk bei der Quellung ebenso verhält wie freie Makromoleküle, die sich im Quellungsmittel auflösen. Das in Abb. 8 dargestellte Gittermodell von Flory und Huggins für Lösungsvorgänge von Makromolekülen kann somit auch auf die Quellung schwach vernetzter Polymere angewendet werden. Darin sind festgelegte Gitterplätze entweder durch Lösemittelmoleküle oder durch ein Polymersegment besetzt^[23,32].

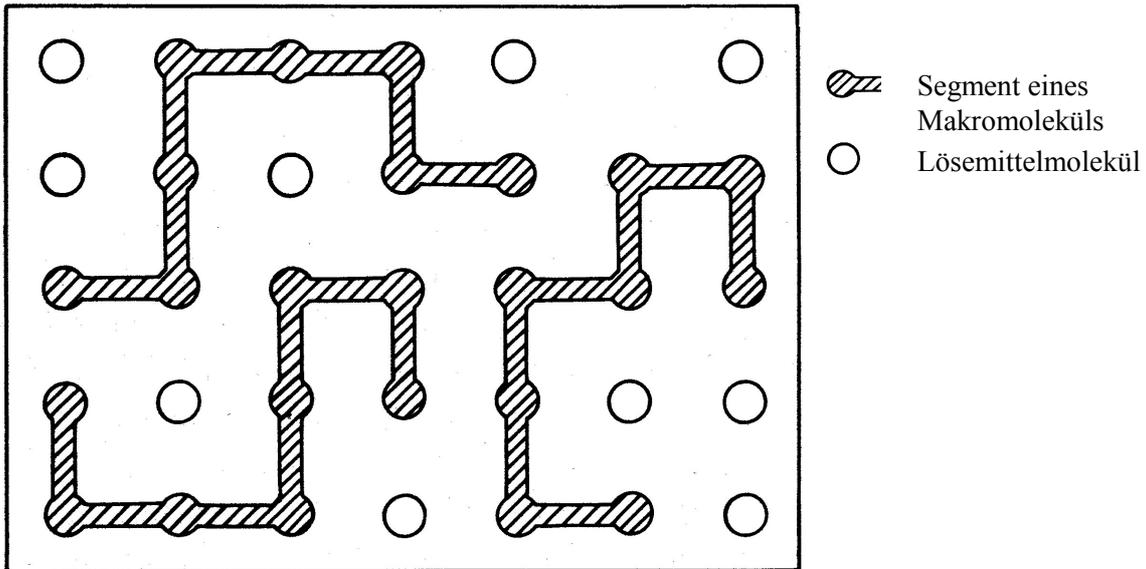


Abb. 8: Flory-Huggins-Gitter für die statistische Behandlung von Makromolekülen in Lösung^[23]. Jeder Gitterplatz kann sowohl von einem Polymersegment oder von einem Lösemittelmolekül besetzt werden.

Unter Zuhilfenahme dieses Gittermodells kann die freie Mischungsenergie durch die statistische Thermodynamik beschrieben werden. Damit ergibt sich für die freie Mischungsenergie ΔF_M

$$\Delta F_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_2 n_1) \quad (44)$$

- ϕ_1 : Volumenbruch des Lösemittels/Quellmittels
- ϕ_2 : Volumenbruch des trockenen Polymers/Netzwerkes
- n_1 : Molzahl der Kettensegmente
- n_2 : Molzahl der Lösemittelmoleküle
- χ : Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

Setzt man ΔF_M und ΔF_{el} in die Gleichungen (43), (42) und (41) ergibt sich nach einem längeren Rechenweg schließlich folgende Beziehung zwischen Quellungsgrad q_0 und Schubmodul G des Gels.

$$G = \frac{\sigma}{\lambda^2 - \lambda^{-1}} = q_0^{-1/3} \cdot \eta \cdot A \cdot R \cdot T \cdot v \quad (45)$$

Der Schubmodul G nimmt für Gaußsche Netzwerke also mit der dritten Wurzel des Quellungsgrades ab. Bei doppelt logarithmischer Auftragung entspricht das einer Geraden mit der Steigung $m = -1/3$ (vgl. Abb. 9).

2.5.3 Quellung Nicht-Gaußscher Netzwerke

Auch für Nicht-Gaußsche Netzwerke lässt sich eine entsprechende Gleichung aufstellen, wenn man zur Berechnung der freien Energie der Netzketten die inverse Langevin-Funktion heranzieht und damit wieder die begrenzte Dehnbarkeit der Netzketten berücksichtigt. Für den Schubmodul G eines Nicht-Gaußschen Netzwerkes in Abhängigkeit vom Quellungsgrad ergibt sich folgender Ausdruck.

$$G_{\text{Langevin}} = \frac{1}{6} \nu \cdot A \cdot R \cdot T \cdot q_{\text{max}}^{1/3} \cdot q_V^{-2/3} \cdot q_0^{-2/3} \cdot \left[L^{-1} \left(\frac{q_0}{q_{\text{max}}} \right)^{1/3} \right] \quad (46)$$

In dieser Gleichung wird das Erreichen der Streckgrenze in dem Faktor q_{max} mit berücksichtigt. Trägt man, wie in Abb. 9, den Schubmodul G über absoluten Quellungsgrad q_0 doppelt logarithmisch auf, so nimmt der Schubmodul bei hohen Quellungsgraden stark zu, wodurch die begrenzte Dehnbarkeit des Netzwerkes zum Ausdruck kommt.

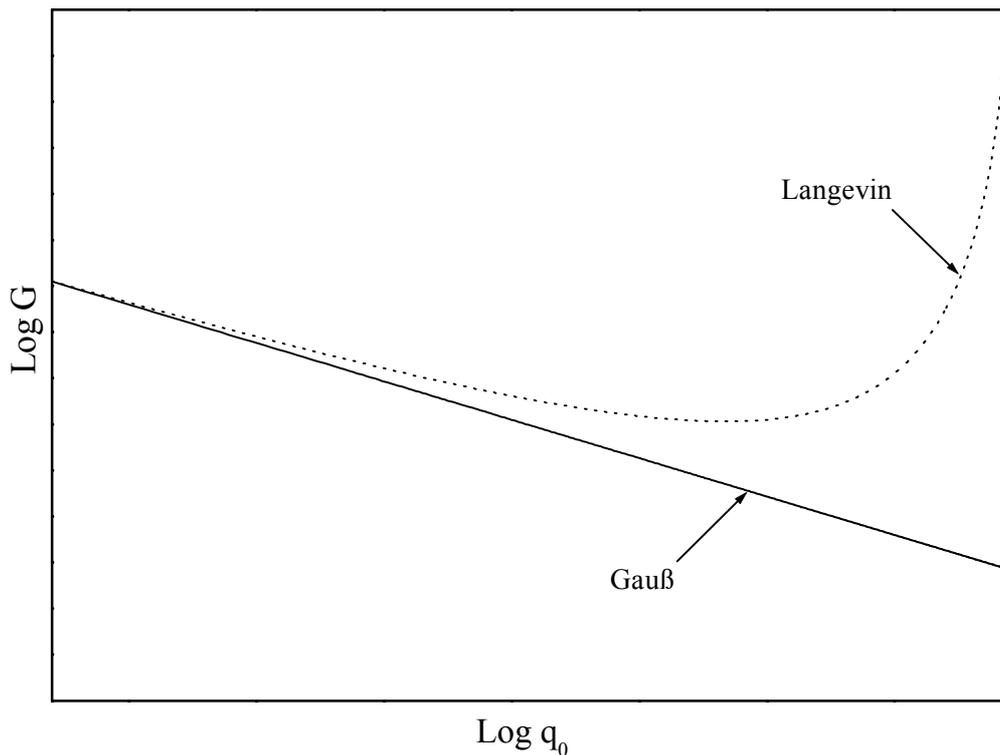


Abb. 9: Verlauf des Schubmoduls G in Abhängigkeit vom absoluten Quellungsgrad q_0 unter Verwendung der Quellungsgleichung für Gaußsche Netzwerke bzw. der Quellungsgleichung mit der inversen Langevinfunktion

Für kleine Quellungsgrade geht Gleichung 46 in die Quellungsgleichung für Gaußsche Netzwerke (Gleichung 45) über.

2.5.4 Quellung von Polyelektrolytnetzwerken

Wie schon in Kapitel 2.2 angedeutet wurde, können Polyelektrolytnetzwerke in wässrigen Lösungen deutlich stärker aufquellen als ungeladene Polymernetzwerke. Verantwortlich für dieses Verhalten ist die große Anzahl an gleichnamig geladenen Gruppen, die sich auf den Polymerketten befinden. Treibende Kraft ist die dabei unterschiedliche Ladungsdichte zwischen Gel- und Quellmittelfase. Da eine Ladungssorte auf den Polymerketten fixiert ist, kann der Ausgleich der Ladungsdichte nur in Richtung der Gelphase erfolgen. In Abb. 10 ist ein Ausschnitt eines anionischen Polyelektrolytnetzwerkes in einer elektrolythaltigen wässrigen Quelllösung schematisch dargestellt.

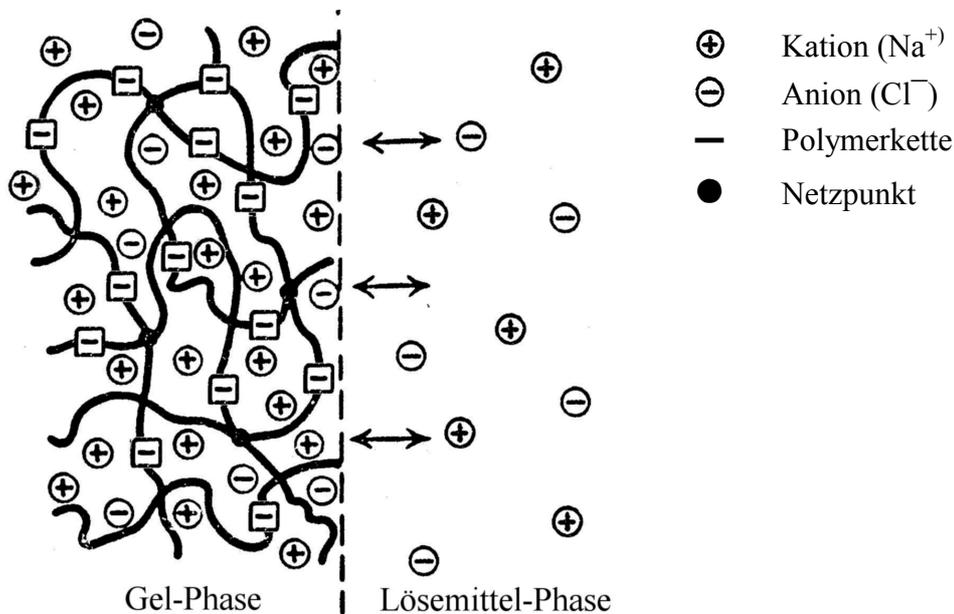


Abb. 10: Schematische Darstellung der Quellung eines anionischen Polyelektrolytnetzwerkes in einem elektrolythaltigen Quellmittel (z.B. NaCl) nach Flory^[23].

Die Geloberfläche wirkt wie bei den ungeladenen Netzwerken als semipermeable Membran, durch die Wasser und darin enthaltener Elektrolyt aus der Quellmittelfase in die Gelphase hinein diffundieren können. Allerdings können die Ionen nur hinein diffundieren, da die Elektroneutralitätsbedingung zu jedem Zeitpunkt erfüllt sein muss. Bei der Quellung von Polyelektrolytnetzwerken kommt also zum Mischungsbeitrag ein ionischer Beitrag hinzu. Da dieser um ein Vielfaches stärker als der Mischungsbeitrag ist, quellen Polyelektrolyt-Gele auch viel stärker auf als vergleichbare ungeladene Netzwerke. Der Quellungsgrad, den das Gel er-

reichen kann, ist abhängig von der Differenz der Ionenstärke zwischen Gel- und Quellmittelpfase. Er nimmt zu, je geringer die Elektrolytkonzentration des umgebenden Quellmittels ist. Das Quellungsgleichgewicht stellt sich dann ein, wenn die Summe aus dem Mischungsbeitrag und dem ionischen Anteil der Netzkettentropie des Netzwerkes entspricht.

Ebenso wie für ungeladene Netzwerke lässt sich auch für Gaußsche Polyelektrolytnetzwerke eine Quellungsgleichung formulieren, welche zusätzlich zum Mischungsbeitrag noch den ionischen Beitrag aufgrund der Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration berücksichtigt. Für verdünnte Salzlösungen ergibt sich daraus Gleichung (47).

$$G = -\frac{RT}{V_m} \left[\left\{ \frac{1}{q_0^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \right\} + 2V_m \left\{ c_s - \sqrt{c_s^2 + \left(\frac{\rho_0}{2q_0 \overline{M}_2} \right)} \right\} \right] \quad (47)$$

c_s : Salzkonzentration

\overline{M}_2 : Mittlere Molmasse der Netzkette pro Ladung

ρ_0 : Dichte des trockenen Polymers

V_m : Molvolumen des Lösungsmittels

2.6 Stärke

Stärke ist neben Cellulose und Glykogen einer der Rohstoffe, die praktisch in unbegrenzter Menge zur Verfügung stehen. Durch Photosynthese im Chlorophyll der Pflanzen wird aus Kohlendioxid und Licht zunächst Glucose und anschließend durch enzymatische Polymerisation die verschiedenen Polysaccharide hergestellt. Die so hergestellte Menge an Biomasse wird weltweit auf zweihundert bis dreihundert Milliarden Tonnen geschätzt, wovon der Mensch aber nur einen sehr geringen Teil nutzt. Rund 1,0 Milliarden Tonnen Stärke werden jährlich in Form landwirtschaftlicher Produkte wie Mais, Kartoffeln, Getreide und Reis erzeugt. Über die Hälfte davon wird nach minimaler Verarbeitung als Nahrungsmittel oder Tierfutter verwendet, der Rest wird zur industriellen Nutzung weiterverarbeitet^[33]. Dort dient sie hauptsächlich als Kleber, Emulgiermittel oder als Trägermaterial und findet vor allem bei der Papierherstellung aber auch in der Pharmazie und im kosmetischen Bereich Verwendung. Nicht nur wegen der zur Zeit noch sehr günstigen Rohstoffpreise für synthetische Produkte, sondern auch wegen der etwas schlechteren physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stärke gegenüber den synthetischen Polymeren, wird aber der größte Bedarf an technischen Polymeren in näherer Zukunft weiterhin durch synthetische Produkte gedeckt werden. Gründe für das geringe Interesse an Stärke in industriellen Prozessen ist die Neigung zur Retrogradation und die irreversible Kristallisation bei der Trocknung^[34-36]. Beides schränkt die Einsatzfähigkeit der Stärke stark ein.

2.6.1 Struktur und physikalische Eigenschaften der Stärke

Stärke besteht aus Amylose und Amylopektin, zwei Komponenten, die zwar die gleichen chemischen aber unterschiedliche physikalische Eigenschaften besitzen. Je nach Zusammensetzung der Stärke gelangt man zu verschiedenen physikalischen Eigenschaften bezüglich Wasseraufnahmefähigkeit, Verkleisterung, Viskosität oder Empfindlichkeit gegenüber Temperatur. Sie kann aus verschiedenen Pflanzen erhalten werden, wobei vor allem das Verhältnis von Amylose zu Amylopektin unterschiedlich ist (Tab. 1).

Tab. 1: Gehalt von Amylose und Amylopektin in Stärken verschiedener Pflanzen und das Quellvermögen des Stärkekorns [g/g_{Pol}]^[37]

	Amyloseanteil	Amylopektinanteil	Wasseraufnahmevermögen [g/g _{Pol}]
Kartoffel	20 %	80 %	>100
Reis	18,5 %	81,5 %	19
Amylomais	70-75 %	25-30 %	6
Mais	28 %	72 %	24
Wachsmais	< 0,5 %	> 99,5 %	64

Vergleicht man zum Beispiel das Wasseraufnahmevermögen von Kartoffelstärke mit dem von Reisstärke, so stellt man fest, dass trotz des gleichen Verhältnisses von Amylose zu Amylopektin die Kartoffelstärke deutlich mehr Wasser aufnehmen kann als die Reisstärke. Das Beispiel zeigt, dass in Stärke die physikalischen Eigenschaften nicht allein durch das Verhältnis von Amylose zu Amylopektin beeinflusst werden, sondern sich auch das Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung und die Konstitution der beiden Stärkekomponenten auf das physikalische Verhalten der Stärke auswirken.

2.6.1.1 Amylose

Die Amylose ist die kurzkettinge Komponente der Stärke. Sie ist ein unverzweigtes Polysaccharid, dessen Anhydroglucoseeinheiten über 1,4- α -glycosidische Bindungen miteinander verknüpft sind. Der lineare Aufbau der Kette befähigt die Amylose zur Ausbildung einer helicalen Struktur, die das physikalische Verhalten des Polymeren wesentlich bestimmt. Abb. 11 zeigt schematisch einen Ausschnitt der Amylose. 6 Anhydroglucoseeinheiten bilden die Windung einer Helix. Allerdings ist die helicale Struktur nicht durchgängig, sondern wird durch weniger geordnete Bereiche immer wieder unterbrochen.

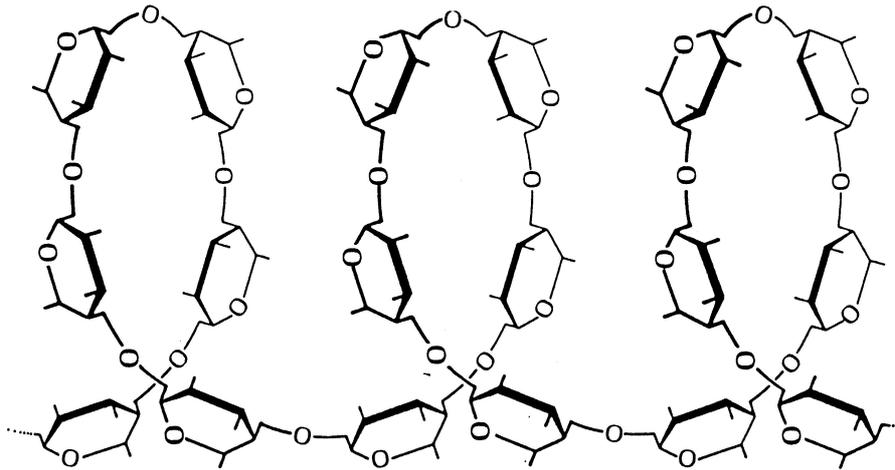


Abb. 11: Schematische Darstellung der Struktur von Amylose, 6 Glucosen bilden eine Windung der α -Helix^[38]

Da es sich bei Stärke um ein natürlich gewachsenes Polymer handelt, unterliegt der durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) und damit das Molekulargewicht je nach Alter und Art der Pflanze einer relativ breiten Verteilung. Der DP der Amylose liegt zwischen 300 und 900 Anhydroglucoseeinheiten, was etwa einem Molekulargewicht von ca. 50.000 bis 150.000 g/mol entspricht. Amylose ist in kaltem Wasser schlecht löslich. Verursacht wird die Schwerlöslichkeit durch die Ausbildung einer Vielzahl von Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen verschiedener Anhydroglucoseeinheiten, insbesondere in den hoch geordneten helicalen Bereichen. Durch Erhitzen der Suspension können diese kurzfristig gelöst werden, wobei eine klare, hoch viskose Lösung entsteht, die nach einiger Zeit jedoch wieder eintrübt^[39]. Dies ist auf die Retrogradationsneigung zurückzuführen. Die Retrogradation ist im Prinzip eine Kristallisation, bei der es wieder zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen eng benachbarten helicalen Amylosemolekülen kommt. Die Helices bilden dabei Agglomerate, die ab einer geeigneten Größe ausfallen^[40].

2.6.1.2 Amylopektin

Amylopektin besteht wie Amylose ebenfalls aus 1,4- α -glycosidisch miteinander verknüpften Anhydroglucoseeinheiten. Das Molekulargewicht wird zwischen 10×10^6 und 700×10^6 g/mol angegeben und ist damit um ein Vielfaches größer als das der Amylose. Ursache für diesen großen Unterschied sind zusätzliche α -1,6-glycosidische Verknüpfungen der Anhydroglucoseeinheiten (vgl. Abb. 12).

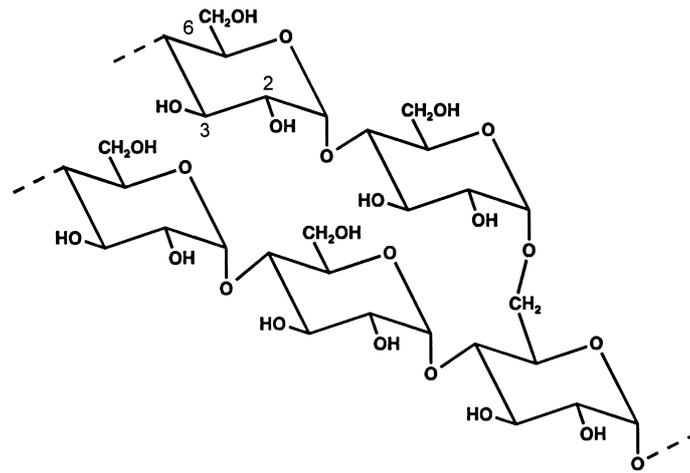


Abb. 12: Schematischer Ausschnitt aus einem Amylopektinmolekül mit einer zusätzlichen α -1,6-glycosidischen Verknüpfung, die sich alle 7-15 Anhydroglucoseeinheiten wiederholt.

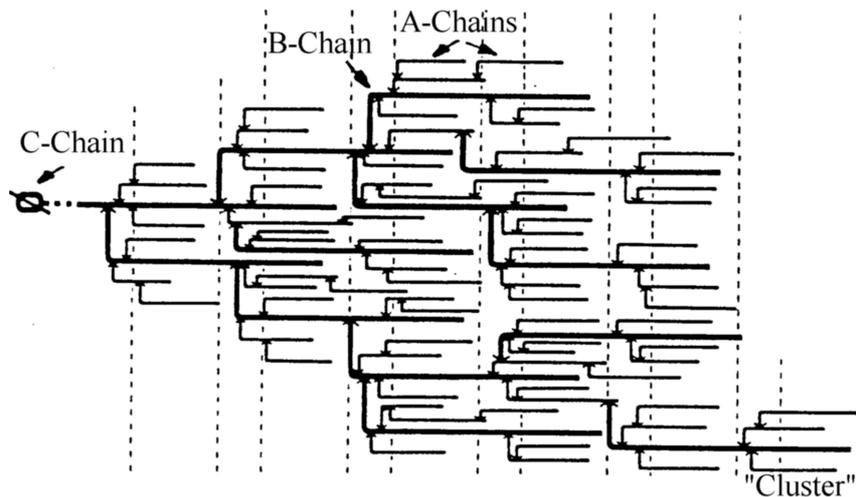


Abb. 13: Schematische Darstellung der Clusterstruktur vom Amylopektin nach Meyer und Bernfeld^[41,42].

Die Verzweigungen treten alle 7 bis 15 Anhydroglucoseeinheiten auf und sind nicht nur auf die Hauptkette beschränkt. Amylopektin ist damit im Gegensatz zu Amylose ein stark verzweigtes Makromolekül, das durch das allgemein anerkannte und von Meyer und Bernfeld 1940 formulierte Clustermodell (Abb. 13) beschrieben werden kann^[41,42]. Aufgrund dieser Struktur zeigt Amylopektin auch ein anderes physikalisches Verhalten als die Amylose. Der Unterschied drückt sich unter anderem in der unterschiedlichen Viskosität gleich konzentrierter Lösungen aus. Trotz des deutlich höheren Molekulargewichts besitzen Lösungen von Amylopektin eine geringere Viskosität als vergleichbare Lösungen von Amylose. Das Molekül besitzt im ungelösten Zustand eine fächerartige zweidimensionale Struktur, in die es durch die starke Verzweigung gezwungen wird. In Lösung rollt sich dagegen das Makromolekül auf und

geht dadurch in eine globuläre bzw. röhrenartige Form über, die dem durchfließenden Wasser weniger Widerstand entgegensetzt, als die gestreckt vorliegende Amylose^[43,44]. Die Clusterstruktur führt bei Amylopektin auch zu einem eigentümlichen Lösungsverhalten. Die weniger dichten Randbereiche bieten Wassermolekülen eine große Oberfläche, die leicht solvatisiert werden kann. Hingegen können die Wassermoleküle nicht oder nur sehr schwer zu den inneren, dichter gepackten Bereichen vordringen. Die starke Solvatisierung der Randbereiche reicht aber aus, um das Makromolekül zu lösen. Daher werden die Lösungen von Amylopektin häufig auch als molekulare Dispersionen bezeichnet. Im Gegensatz zur Amylose sind die Lösungen von Amylopektin über einen sehr langen Zeitraum stabil und neigen nicht zur Retrogradation^[45].

2.6.2 Chemische Eigenschaften der Stärke

Im Gegensatz zu den physikalischen Eigenschaften ähneln sich Amylose und Amylopektin sehr in ihren chemischen Eigenschaften, so dass sie gemeinsam behandelt werden können. Trotzdem muss immer berücksichtigt werden, dass die Stärke eine Mischung zweier unterschiedlicher Polymere darstellt. Stärke ist aufgrund des chemischen Aufbaus ein relativ reaktionsträges Polymer. Allerdings reagieren die Hydroxylgruppen im Vergleich zu anderen Alkoholen etwas saurer und können daher mit geeigneten reaktiven Verbindungen auf verschiedenste Weise umgesetzt werden. In Abb. 12 haben wir gesehen, dass fast jede Anhydroglucoseeinheit (mit Ausnahme der 1-6-verknüpften Bausteine in Amylopektin) 3 Hydroxylgruppen an C2-, C3- und C6-Position besitzt, wobei die exponierte primäre OH-Gruppe in C6-Position für eine Modifizierung besonders geeignet erscheint.

2.6.2.1 Modifizierte Stärken und deren Anwendungen

Die häufigsten Modifikationen, die an Polysacchariden im Allgemeinen und Stärke im Besonderen durchgeführt werden, sind Veresterungen und Veretherungen. Geladene Stärkeether werden beispielsweise oft durch Umsetzung von Chloressigsäure in organischen Lösungsmitteln oder mit Glykolsäurelacton in Wasser erhalten. Veresterungen von Hydroxylgruppen gelingen sehr gut mit Säureanhydriden oder Säurechloriden sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln^[46]. Im Allgemeinen wird die Veresterung im wässrigen Milieu bevorzugt, da durch die bessere Löslichkeit eine homogenere Verteilung der Substituenten erzielt wird. Um einer Acetalspaltung entgegen zu wirken, wird die Reaktion in der Regel unter basischen Bedingungen mit Alkali- oder Erdalkalihydroxiden durchgeführt^[47-50]. Das Prinzip der Veresterung wird in Kapitel 3.1 am Beispiel von Stärkemaleat näher erläutert.

Geladene Stärken weisen bei Behandlung mit Wasser ein gutes Rückhaltevermögen auf. Daher werden sie in der Papierindustrie für Beschichtungen verwendet. Daneben werden sie in der Textilindustrie teilweise noch als native Verdicker und als Flockungsmittel eingesetzt.

Wegen ihrer guten Bioverträglichkeit sind sie aber hauptsächlich in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie zu finden, wo sie als Stabilisatoren für Emulsionen und als Kapselhüllen eingesetzt werden^[51,52].

2.6.2.2 Vernetzte Stärken

Gerade die hohe Affinität zu Wasser legt aber auch die Verwendung von Stärke als superabsorbierendes Material nahe. Vernetzte Stärken werden auf die gleiche Weise hergestellt wie die substituierten Stärken. Die Vernetzung findet üblicherweise an den Hydroxylgruppen statt. Als Vernetzer werden Epichlorhydrine, Dicarbonsäuredianhydride, Dicarbonsäuren, sowie Divinylsulfon und Diisocyanate eingesetzt, die unter geeigneten Bedingungen an die Hydroxylgruppen addieren können^[53-55]. Polyelektrolyt-Gele auf Stärkebasis werden ebenfalls durch Vernetzung der freien Hydroxylgruppen von partiell substituierten Carboxymethylstärken mit oben genannten Vernetzern erhalten. Hier zeigt sich schon die Problematik bei der Herstellung der Gele. Es werden Verbindungen benötigt, die zwar mit Hydroxylgruppen reagieren können, die aber in Wasser lange genug stabil sein müssen, damit die Vernetzung gegenüber der Hydrolyse bevorzugt ist. Verbindungen, die beide Bedingungen erfüllen sind wie Divinylsulfone, Diisocyanate und Epichlorhydrine entweder sehr toxisch oder wie Dicarbonsäuredianhydride sehr teuer in der Herstellung. Die Reaktion mit Dicarbonsäuren erfordert zusätzlich noch sehr drastische Reaktionsbedingungen, damit überhaupt eine Reaktion stattfindet. Eine Alternative, die auch hier verwendet wird, ist die Einführung von reaktiven Doppelbindungen in das System, wobei gleichzeitig die für die Herstellung eines Polyelektrolyten notwendige geladene Gruppe mit eingebracht wird. Im Jahr 1998 veröffentlichte Buchholz ein Patent, das sich gezielt mit der Herstellung von Stärkemaleaten beschäftigte^[56]. An die Doppelbindung konnte eine Vielzahl von Verbindungen, unter anderem auch Schwefelverbindungen, addiert werden.

2.7 Schwefelverbindungen als Vernetzer

Die Addition von Schwefelverbindungen an olefinische Doppelbindungen ist schon sehr lange bekannt. Je nach Umgebungsbedingungen kann sie auf zwei Wegen erfolgen. In organischen, aprotischen Lösungsmitteln findet man sehr oft eine radikalische Reaktion, die durch Radikalbildner wie Peroxide oder auch Luftsauerstoff induziert wird. Ebenso findet man aber auch Reaktionen, die in protischen Lösemitteln über eine nukleophile Addition unter neutralen bis schwach basischen Bedingungen zu aliphatischen Thiolverbindungen führen. Bei unsymmetrischen Verbindungen entscheiden die Reaktionsbedingungen darüber, welches Produkt gebildet wird. Die Produkte unterscheiden sich dabei nur in der Position, in der das Thiol an die Doppelbindung addiert wird. So folgt die Addition über einen anionischen Mechanismus der

Regel von Markovnikov^[57-63]. Im Fall einer Addition an eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung, addiert das Thiol in β -Stellung zur Carbonylgruppe (Abb. 14 rechts).

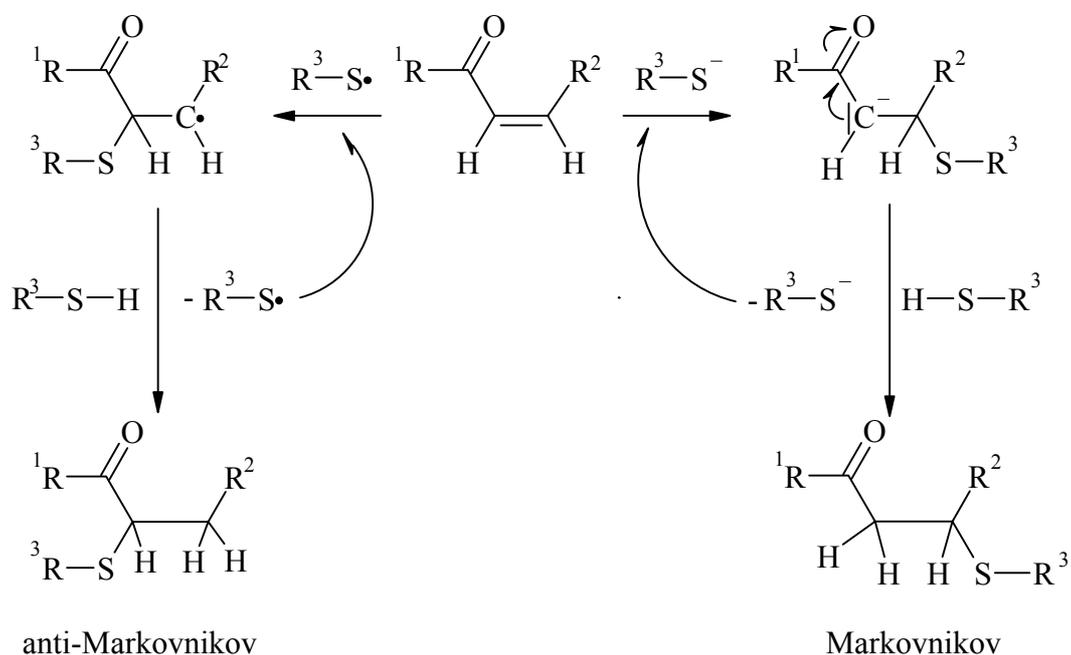


Abb. 14: Schematische Darstellung der Addition von Thiolen an eine unsymmetrische, α,β -ungesättigte Carbonylverbindung.

Durch die Konjugation mit dem Carbonylsauerstoff wird die negative Ladung besser stabilisiert^[64]. Im Gegensatz dazu addiert das Radikal entgegen der Regel von Markovnikov, da hier das Radikal in β -Stellung besser stabilisiert wird (Abb. 14 links). Die beiden Konfigurationsisomere lassen sich jeweils wieder in zwei Diastereomere aufteilen. Es können also bei der Addition im Prinzip vier Produkte auftreten, zwischen denen man zu unterscheiden hat. Die möglichen Produkte sind in Abb. 15 schematisch dargestellt.

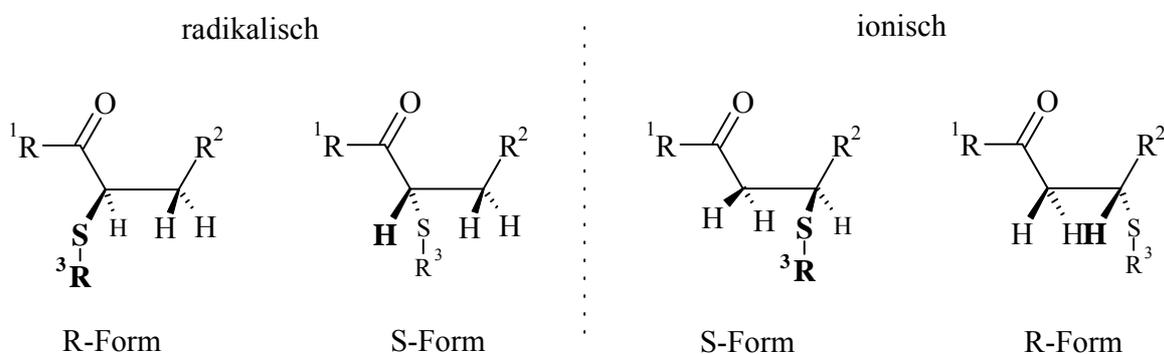


Abb. 15: Mögliche Stereoisomere, die durch radikalische Addition (links) oder durch ionische Addition (rechts) von Thiolen an eine unsymmetrische Doppelbindung gebildet werden können.

Wie im experimentellen Teil anhand von NMR-Untersuchungen (Kapitel 4.4) noch gezeigt werden wird, können die Stereoisomere nur schwer, die Enantiomere praktisch nicht mehr von einander unterschieden werden. Daher können sie im weiteren Verlauf der Untersuchungen nur gemeinsam betrachtet werden. Anhand systematischer Untersuchungen von Kharasch, der sich mit der Addition von Schwefelverbindungen an Doppelbindungen in Abhängigkeit von der chemischen Struktur der eingesetzten Verbindung befasste, wurde folgende Reaktivitätsreihe aufgestellt^[65,66].



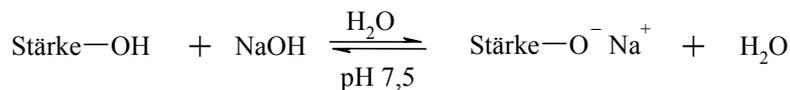
Die Untersuchungen ergaben weiter, dass der nukleophile Charakter der Verbindungen sehr stark von induktiven Effekten beeinflusst wird. Und zwar nimmt die Reaktivität parallel mit dem elektronenziehenden Effekt der Nachbargruppe zu. Natürlich spielt auch die Art des Olefins eine große Rolle. Additionen an die Doppelbindung von α,β -ungesättigten Carbonsäuren zeichnen sich durch besonders hohe Umsätze aus. Ein Beispiel für einen praktisch quantitativen Umsatz ist die Addition von Natriumthioglykolat (NaTGS) an verschiedene Maleinsäureester bei leicht erhöhten Temperaturen^[67,68].

3 Ergebnis- und Diskussionsteil

3.1 Herstellung von Stärkemaleat

Die Herstellung der Gele erfolgte in zwei Schritten. Das Stärkemaleat wurde nach dem Verfahren von Buchholz^[56] durch Reaktion von Stärke mit Maleinsäureanhydrid (MSA) und Zusatz einer äquimolaren Menge Natronlauge (NaOH) hergestellt. Die Reaktion wurde bei Temperaturen zwischen 3 und 5°C durchgeführt um eine vorzeitige Hydrolyse von MSA, sowie einer Verseifung des Esters durch überschüssige NaOH entgegen zu wirken. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 16 das Verfahren zur Herstellung von Stärkemaleat schematisch dargestellt.

Schritt 1



Schritt 2

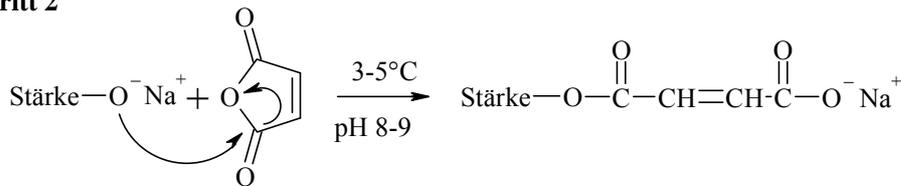


Abb. 16: Schematische Darstellung des Verlaufs der Synthese von Stärkemaleat aus einer wässrigen Stärkedispersion mit Maleinsäureanhydrid unter basischen Bedingungen nach dem Verfahren von Buchholz^[56]

Im ersten Schritt wird die Stärke gelöst und mit Natronlauge der pH-Wert der Lösung auf 7,5 eingestellt. Man geht davon aus, dass dadurch ein Teil der Hydroxylgruppen der Stärke deprotoniert und die Reaktivität für einen nukleophilen Angriff erhöht wird. Im zweiten Schritt wird unter Einhaltung des pH-Wertes zwischen pH 8 und pH 9 die zur Einstellung des berechneten durchschnittlichen Substitutionsgrades benötigte Menge MSA zugegeben. Der pH-Wert wird mit hochkonzentrierter Natronlauge auf einem für die Veresterung ausreichenden Niveau gehalten. Die Veresterung gilt als abgeschlossen, wenn sich nach der Zugabe der Gesamtmenge an MSA der pH-Wert nicht mehr ändert.

Der Grad der Veresterung hängt von der Konzentration der Stärke in Lösung ab, wobei bei 12 Gewichtsprozent ein Maximum durchlaufen wird. Bis zu dieser Konzentration ist die Viskosität noch so gering, dass eine gute Durchmischung möglich ist. Je nach Wahl des Verhältnisses von Stärke zu MSA lässt sich der Substitutionsgrad bis etwa DS=1 einstellen. Die Einstellung eines höheren Substitutionsgrades ist unter diesen Bedingungen sehr schwer zu erreichen, da bei einem höheren Einsatz von MSA auch die Hydrolyse zu Natriummaleat zunimmt. Unter

Verwendung dieses Verfahrens wurden Stärkemaleate mit $DS=0,2-1,1$ hergestellt, was sich für Vernetzung und Quellung als ausreichend erwiesen hat. Um niedermolekulare Verunreinigungen zu entfernen, die sich störend auf die Vernetzung auswirken könnten, wurden die Stärkeester vor der Umsetzung dialysiert werden.

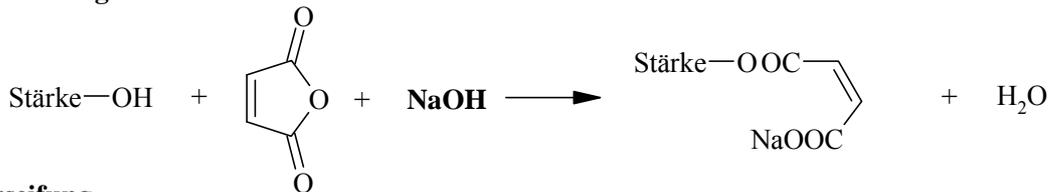
3.2 Bestimmung des Substitutionsgrades

Eine unerwünschte Nebenreaktion, die bei der Veresterung im wässrigen, basischen Milieu stattfindet, ist die Hydrolyse von MSA. Dadurch ist der experimentell erreichte durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) immer geringer als derjenige, den man theoretisch erwarten könnte. Damit die verschiedenen Gele miteinander verglichen werden konnten, wurde zunächst der DS des hergestellten Stärkemaleats bestimmt. Dafür standen drei Verfahren zu Verfügung die im Folgenden beschrieben und deren Ergebnisse miteinander verglichen werden.

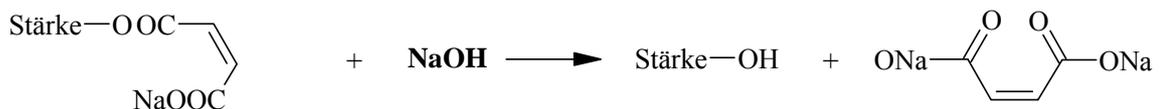
Verfahren 1: Bestimmung des DS aus dem Verbrauch an Natronlauge

Wie bei jeder Veresterung unter basischen Bedingungen werden bei der Herstellung von Stärkemaleat äquimolare Mengen Natronlauge (NaOH) benötigt (Abb. 17).

Veresterung



Verseifung



Hydrolyse

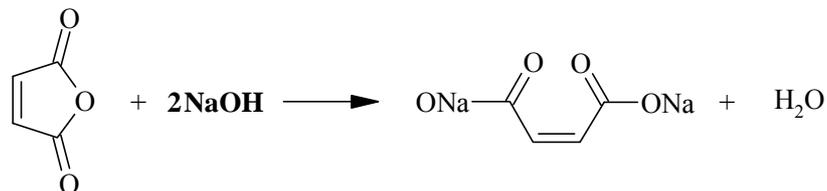


Abb. 17: Schematische Darstellung des Verbrauchs von NaOH bei der Veresterung (oben), der Verseifung (Mitte) und Hydrolyse (unten) von MSA. Bei der Veresterung wird 1 Molekül NaOH, bei der Verseifung und der Hydrolyse werden jeweils 2 Moleküle NaOH verbraucht.

Bei der Bildung einer Estergruppierung wird 1 Molekül NaOH verbraucht. Findet Hydrolyse statt, oder wird der bereits gebildete Ester wieder gespalten, wird zusätzlich jeweils ein weite-

res Molekül NaOH benötigt. Anhand der eingesetzten Menge an MSA kann aus dem überschüssigen Verbrauch an Natronlauge auf den Grad der Veresterung (DS) geschlossen werden. Der Überschuss an Lauge, der im Vergleich zur theoretisch benötigten Menge bei 100% Ausbeute zusätzlich benötigt wird, gibt dabei den Anteil wieder, der zu Natriummaleat abreagiert. Daraus kann mit Gleichung 48 der DS berechnet werden.

$$DS = DS_{\text{theor}} \cdot \left(1 - \frac{V_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} - n_{\text{MSA}}}{n_{\text{MSA}}} \right) \quad (48)$$

Dieses Verfahren kann nur dann durchgeführt werden, wenn Maleinsäureanhydrid unter den gegebenen Bedingungen vollständig abreagiert. Um dies zu überprüfen, wurde zunächst MSA mit Natronlauge unter vergleichbaren Bedingungen umgesetzt und das Produkt mittels IR- und NMR-Spektroskopie untersucht.

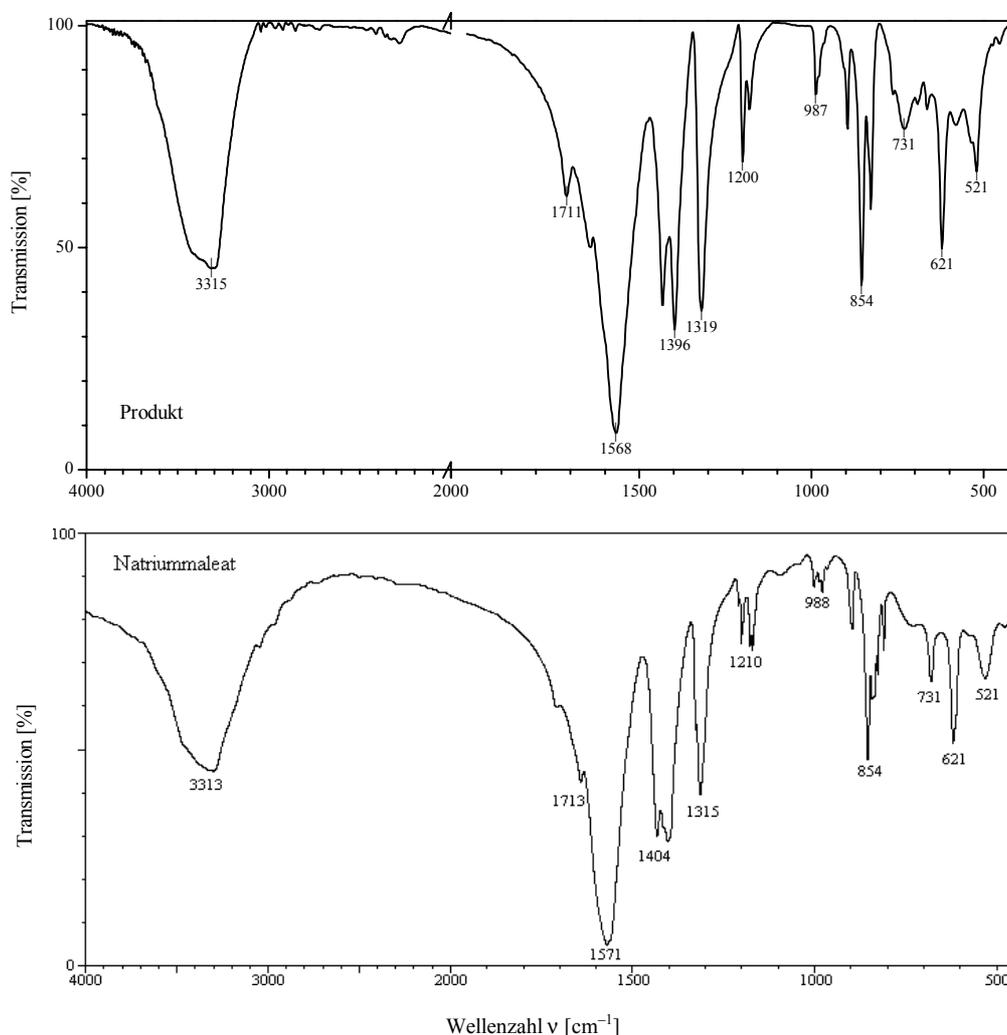


Abb. 18: IR-Spektren des Reaktionsprodukts aus MSA und NaOH nach 2 Stunden Reaktionszeit mit anschließender Trocknung bei 105°C (oben) und eines Vergleichsspektrums von Natriummaleat (unten)

Durch Vergleich der Lage der IR-Banden mit denen von Vergleichsspektren konnte die entstandene Verbindung als Natriummaleat identifiziert werden.

Tab. 2: Lage der IR-Banden im Vergleich zu denen eines Spektrums von Natriummaleat^[69,70]

Spektrum [cm ⁻¹]	Vergleichs-Spektrum [cm ⁻¹]	Schwingung	Spektrum [cm ⁻¹]	Vergleichs-Spektrum [cm ⁻¹]	Schwingung
3315	3313	$\nu_{\text{H-C=}}$	987	988	$\delta_{\text{C-H}}$ (out-of-plane)
1711	1713	$\nu_{\text{-C=C-}}$ (1.OS)	854	854	$\nu_{\text{-CH=CH-}}$
1568	1571	$\nu_{\text{s, } ^-\text{O-C}^+\text{-O}^-}$	731	730	$\delta_{\text{C-H}}$ (in-plane)
1396	1404	$\nu_{\text{as, } ^-\text{O-C}^+\text{-O}^-}$	621	621	-
1319	1315	$\nu_{\text{-O-H}}$	521	532	-
1200	1210	$\nu_{\text{-C-O}}$			

Der vollständige Umsatz von MSA zu Natriummaleat lässt sich auch anhand des NMR-Spektrums, nachweisen (vgl. Abb. 19).

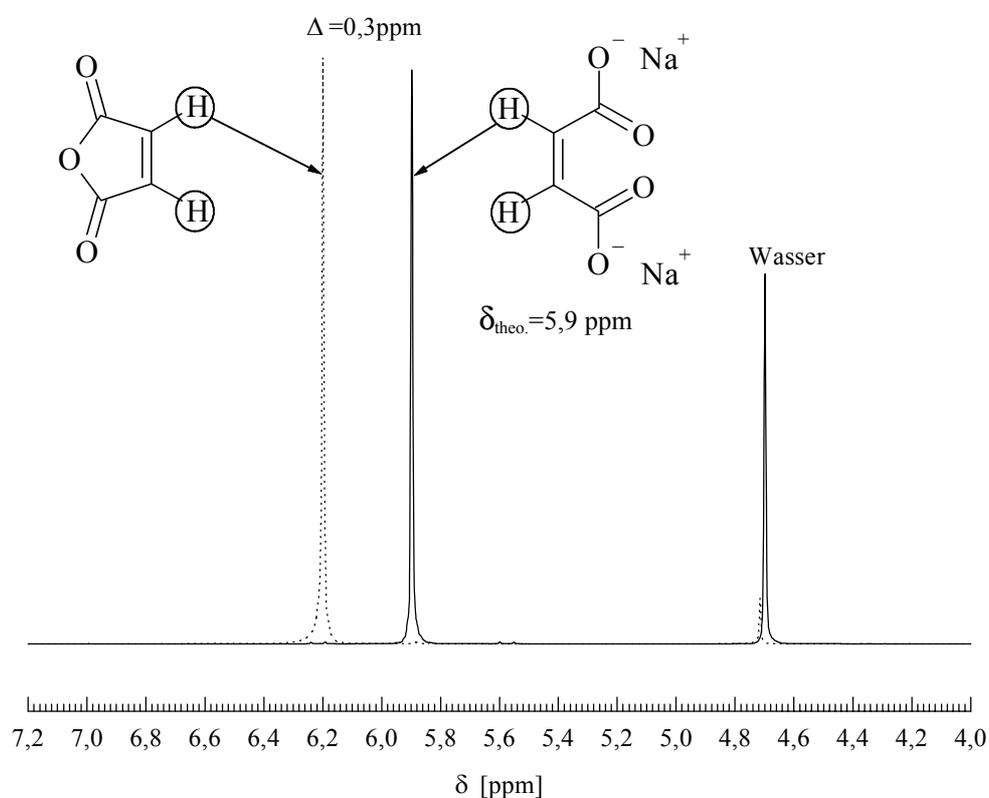


Abb. 19: Vergleich der Lage der NMR-Signale der olefinischen Protonen vor (gestrichelt) und nach der Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit deuterierter Natronlauge (NaOD) in D₂O bei 20°C.

Nach 30 Minuten lässt sich im NMR-Spektrum kein Edukt mehr feststellen. Das zeigt, dass die Hydrolyse von MSA unter diesen Bedingungen vollständig abläuft. Damit ist es tatsächlich möglich, anhand der verbrauchten Menge an NaOH bei der Veresterung auf den DS zu schließen. Die chemische Verschiebung beträgt $\delta_{\text{theo.}}=5,9$ ppm und entspricht damit genau derjenige von Natriummaleat, wodurch sich das Produkt eindeutig identifizieren lässt. Die zu MSA unterschiedliche Verschiebung wird durch die beiden geladenen Carboxylatgruppen des Maleats hervorgerufen. Da in beiden Verbindungen die Protonen jeweils chemisch äquivalent sind, tritt bei der Messung auch nur ein Signal auf. Es hat sich also herausgestellt, dass Verfahren 1 sehr gut zur Bestimmung des DS in Stärkemaleat geeignet ist. Dieses Verfahren besitzt zusätzlich den Vorteil, dass der DS der Proben ohne einen vorangegangenen Reinigungsprozess bestimmt werden kann.

Daneben gibt es noch weitere Verfahren, mit denen der DS von Stärkeestern ermittelt werden kann. Um hier sinnvolle Werte zu erhalten, müssen die Proben zunächst sorgfältig gereinigt werden. Bei wasserlöslichen Verunreinigungen bietet sich hierzu die Dialyse an. Dadurch können aus dem Stärkemaleat alle störenden niedermolekularen Verunreinigungen, wie zum Beispiel überschüssige NaOH bzw. Natriummaleat, auf einfache Weise entfernt werden.

Verfahren 2: Verseifung der Stärkemaleate

Ester organischer Säuren sind unter stark basischen Bedingungen nicht stabil und lassen sich durch Basen oberhalb von pH 9 leicht verseifen. Die geringe Basenstabilität lässt sich auch zur Bestimmung der Anzahl der Estergruppen in Polyestern ausnutzen^[71]. Bei diesem Verfahren wird der gereinigte Ester zunächst gut getrocknet. Im Anschluss daran wird eine genau eingewogene Menge mit ethanolischer Natronlauge in der Hitze behandelt und verseift. Durch Rücktitration der verbliebenen Menge Natronlauge mit verdünnter Salzsäure kann auf den DS des Stärkeesters geschlossen werden. Die Berechnung des DS aus dem Verbrauch an NaOH ist in Kapitel 5.1.2 näher beschrieben.

Verfahren 3: Titration mit einem kationischen Polyelektrolyten

Im dritten Verfahren wird die Anzahl an geladenen Gruppen auf dem Stärkeester durch Titration mit einem kationischen Polyelektrolyten bestimmt. Hierbei werden die geladenen Gruppen des Polymers durch Komplexierung mit dem entgegengesetzt geladenen Titer kompensiert und anhand des Verbrauchs deren Anzahl bestimmt. Die Messmethode setzt voraus, dass der zu untersuchende Polyelektrolyt ein ausreichend hohes Molekulargewicht aufweist und möglichst linear aufgebaut ist. Dadurch ist gewährleistet, dass alle Ladungen durch den Titer erreicht und kompensiert werden können. An dieser Stelle soll auf die genaue Funktionsweise der Partikelladungsmessung sowie deren physikalisch-chemischen Hintergrund nicht weiter eingegangen werden. Zur Erläuterung der Messmethode sei auf einschlägige Literatur verwiesen^[97,98].

Gegenüberstellung der Verfahren

In Abb. 20 ist für jedes der drei durchgeführten Verfahren der jeweils experimentell bestimmte Substitutionsgrad über den theoretisch erreichbaren DS aufgetragen. Die Ergebnisse aus Verfahren 1 sind als Quadrate, die aus Verfahren 2 als Punkte dargestellt. Die Dreiecke repräsentieren die Ergebnisse aus der Partikelladungsmessung.

Zunächst fällt auf, dass der theoretische DS (gestrichelte Linie) von keinem der drei Verfahren erreicht werden kann. Weiterhin hängt der DS stark vom Verfahren ab, nachdem er bestimmt wird. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass Verfahren 1 Werte liefert, die dem theoretisch erwarteten DS am nächsten kommen. Die geringere Steigung ist durch die Hydrolyse von MSA zu erklären, die mit der Konzentration aufgrund der längeren Reaktionszeit ständig zunimmt.

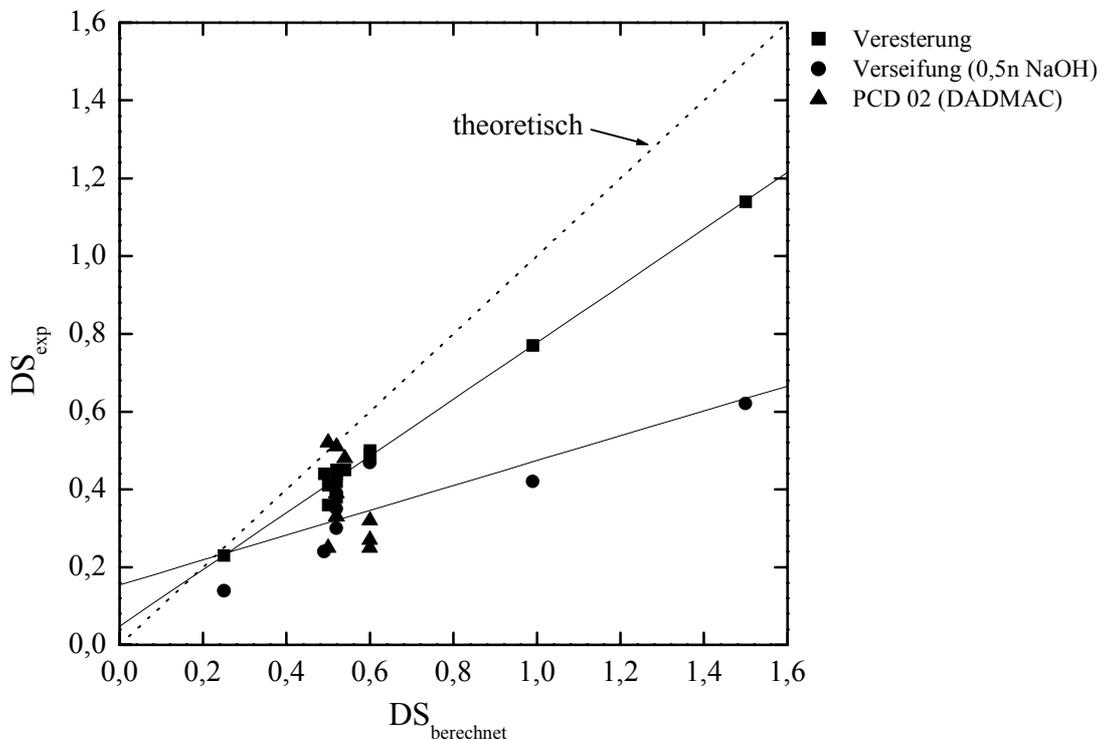


Abb. 20: Vergleich der Verfahren zur Bestimmung des DS in Stärkemaleat, aufgetragen über den theoretischen DS, der aus dem Verhältnis von MSA und Stärke berechnet werden kann. Der DS_{exp} wurde direkt aus dem Verbrauch an Natronlauge bei der Veresterung, durch Verseifung von Stärkemaleat mittels Natronlauge und durch Partikelladungsmessung bestimmt.

Die Werte der klassischen Verfahren 2 und 3 streuen im Fall der untersuchten Stärkemaleate sehr stark, so dass sie für die DS-Bestimmung nicht geeignet erscheinen. Die Problematik liegt wahrscheinlich in der Probenvorbereitung. Bei beiden Verfahren müssen die Proben sehr

genau eingewogen werden. Dies gelingt aber nur, wenn die Proben vor der Einwaage mindestens 2 Stunden bei 105°C getrocknet werden. Von Stärke ist aber bekannt, dass sie in Wasser nach der Trocknung kaum wieder aufgelöst werden kann. Auch der Versuch die Proben über die Gefriertrocknung zu trocknen führte dazu, dass das Stärkemaleat größtenteils unlöslich wurde. Daher wurden für die Bestimmung immer zwei Proben vorbereitet, von denen eine getrocknet und mit der anderen die Messlösungen hergestellt wurde. Diese Art der Probenvorbereitung führt zwangsläufig zu hohen Messfehlern, was in einer großen Streuung der Werte zum Ausdruck kommt. Bei der Partikelladungsmessung machen sich zwei weitere Eigenschaften der Stärke negativ bemerkbar. Für die Messung ist es notwendig, dass der Polyelektrolyt an der Gefäßwand haften bleibt. Nur dann können die Gegenionen entsprechend dem Messprinzip entlang der Polymerketten verschoben werden und sich ein messbares Potential ausbilden. Die Haftung hängt stark vom Molekulargewicht des Polyelektrolyten ab. Stärke ist ein natürlich gewachsenes Polymer und hat dementsprechend eine breite Molekulargewichtsverteilung. Es wird daher bei der Potentialmessung nur der Teil erfasst, dessen Molekulargewicht groß genug um an der Gefäßwand haften zu bleiben. Der niedermolekulare Anteil, der unter Umständen noch nicht vollständig komplexiert ist, bleibt unberücksichtigt. Weiterhin ist Amylopektin stark verzweigt. Aufgrund der verzweigten Struktur wird ein Teil der Ladungen an Positionen sitzen, die vom Titer nicht erreicht werden können. Beide Faktoren führen zu den großen Messfehlern, die eine genaue DS-Bestimmung mit diesem Verfahren praktisch unmöglich machen.

Von den 3 vorgestellten Verfahren zur DS-Bestimmung ist somit nur Verfahren 1 geeignet, da hier mit den geringsten Messfehlern zu rechnen ist. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass der DS unmittelbar nach der Reaktion bestimmt werden kann, ohne zuvor aufwendige Reinigungsschritte durchführen zu müssen.

3.3 Viskosität verdünnter Stärkemaleat-Lösungen

Die Viskosität verdünnter Stärkemaleat-Lösungen lässt sich bei sehr niedrigen Polymerkonzentrationen durch Messen der Durchlaufzeiten mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmen. Anhand der Auftragung der reduzierten Viskosität gegen die jeweilige Konzentration erhält man einen für Polyelektrolyte typischen Verlauf. Der Kurvenverlauf hängt dabei stark vom Elektrolytgehalt des Mediums ab, in dem die Messung stattfindet. In Abb. 21 sind die Messergebnisse von drei verschiedenen Stärkemaleaten mit einem DS zwischen DS 0,2 und DS 1,1 dargestellt. Aufgetragen ist die reduzierte Viskosität η_{red} über die Polymerkonzentration der gemessenen Polymerlösung. Gemessen wurde in reinem Wasser (offene Symbole) und in einer 0,5-molaren Kochsalzlösung (geschlossene Symbole) jeweils bei pH=7,5.

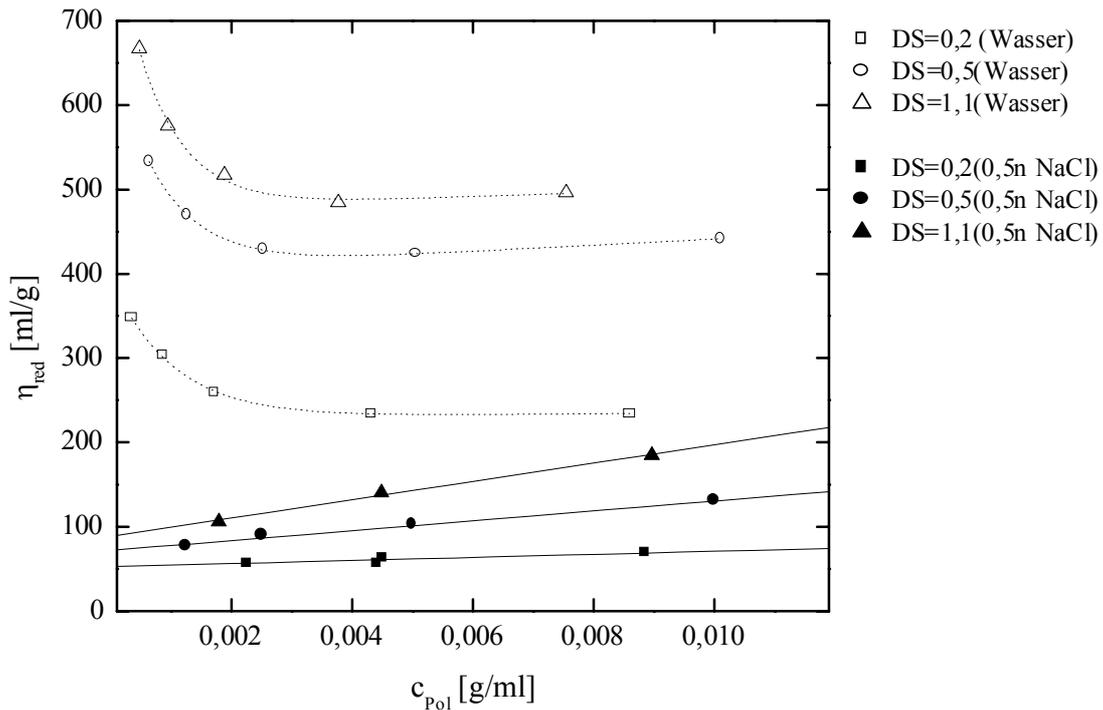


Abb. 21: Reduzierte Viskosität η_{red} als Funktion der Polymerkonzentration für Stärkemaleate mit einem DS von 0,2-1,1 in reinem Wasser (offenen Symbole) in einer 0,5-molaren Kochsalzlösung (geschlossene Symbole)

Betrachtet man den Verlauf der Proben, die in Wasser gemessen wurden, so stellt man fest, dass die Viskosität zunächst bei kleiner werdenden Polymerkonzentrationen ebenfalls geringfügig abnimmt. Nimmt die Konzentrationen weiter ab, so ist wieder ein Anstieg der reduzierten Viskosität zu beobachten. Diese Zunahme ist auf den in Kapitel 2.2 bereits beschriebenen Polyelektrolyteffekt zurückzuführen. Gegenüber anderen Polyelektrolyten, wie zum Beispiel das Natriumsalz der Polyacrylsäure, ist der Anstieg vergleichsweise gering. Die geringe Zunahme der spezifischen Viskosität deutet jedoch auf eine geringe Flexibilität der Polymerketten hin. Eine Verminderung der Polymerkonzentration bewirkt daher keine signifikante Zunahme des hydrodynamischen Radius, der für die Viskosität verantwortlich ist^[72]. Betrachtet man den Verlauf der reduzierten Viskosität von den unterschiedlich hoch substituierten Stärkemaleaten, so stellt man fest, dass die Viskosität stark von der Anzahl der Ladungen auf dem Polymer abhängt. Die Zunahme der reduzierten Viskosität mit steigendem DS ist auf eine stärkere Knäuelaufweitung aufgrund der Abstoßung gleichnamiger Ladungen auf dem Polymer zurückzuführen. Weiterhin ist der Unterschied zwischen dem Stärkemaleat mit DS=0,2 und DS=0,5 größer als zwischen DS=0,5 und DS=1,1. Möglicherweise findet bei den höheren Substitutionsgraden eine Gegenionenkondensation statt. Diese tritt immer dann ein, wenn gleichnamige Ladungen auf dem Polyelektrolyten sehr dicht beieinander liegen und sich damit gegenseitig beeinflussen. Bei der Gegenionenkondensation bilden Kation und Anion ein Io-

nenpaar, durch das ein Teil der Ladung abgeschirmt werden kann. Dass diese Gegenionen-kondensation in Stärkemaleat schon bei vergleichsweise geringer Ladungsdichte auftritt, deutet auf eine ungleichmäßige Verteilung der Ladungen auf dem Polymer hin. Diese ungleichmäßige Verteilung wirkt sich negativ auf die Vernetzung und das Quellverhalten der Gele aus.

Führt man die Viskositätsmessungen in einer 0,5-molaren Kochsalzlösung durch, so nimmt die reduzierte Viskosität erwartungsgemäß linear mit geringer werdender Polymerkonzentration ab. Die reduzierte Viskosität ist dabei deutlich niedriger als die der vergleichbaren elektrolytfreien Polymerlösungen. Durch die hohe Salzkonzentration kommt hier der Polyelektrolyteffekt nicht mehr zum tragen, da die Ladungen auf dem Polymer durch die stark geladene Umgebung besser abgeschirmt werden. Der Polyelektrolyt verhält sich damit wie ein ungeladenes Polymer. Das drückt sich auch dadurch aus, dass sich die drei Polymere trotz des unterschiedlichen hohen DS kaum in ihrer reduzierten Viskosität unterscheiden. Es kann angenommen werden, dass der geringe Unterschied in diesem Fall nur durch das veränderte Molekulargewicht aufgrund der Substitution hervorgerufen. Durch Extrapolation der reduzierten Viskosität bis zur Polymerkonzentration $c_{\text{Pol}}=0$ kann die Grenzviskositätszahl oder auch Staudinger-Index graphisch ermittelt werden. Die ermittelten Grenzviskositätszahlen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tab. 3: Grenzviskositätszahl in 0,5 M NaCl in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad (ermittelt durch Extrapolation der Geraden auf $c_{\text{Pol}}=0$)

DS	Grenzviskositätszahl $[\eta]$
0,2	0,05278 l/g
0,5	0,07183 l/g
1,1	0,09242 l/g

Das Molekulargewicht M eines ungeladenen Polymers hängt von der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ ab, und kann daraus mit Hilfe der Mark-Houwink-Gleichung berechnet werden ^[100].

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha} \quad (51)$$

Dies gelingt aber nur, wenn die stoffspezifischen Größen K und α bekannt sind. Da diese schwierig zu bestimmenden Parameter für das System Stärkemaleat allerdings nicht bekannt sind, ist eine Bestimmung des Molekulargewichts durch die Viskosimetrie nicht möglich. Aber schon anhand der Grenzviskositätszahlen lässt sich erkennen, dass das Molekulargewicht mit dem DS zunimmt und daher die Veresterung zu keinem nennenswerten Polymerabbau führt.

3.4 Vernetzung von Stärkemaleaten

Die Vernetzung von Polysacchariden findet üblicherweise direkt an den Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheiten statt. Die Einführung von Fremdgruppen in Polysaccharide dient hauptsächlich dazu, die Eigenschaften des Polymers zu verändern. So kann durch Einführung von Fremdgruppen der Kristallinitätsgrad gesenkt, die Löslichkeit in Lösemitteln verbessert oder, wie im Fall der Superabsorber, die Quellfähigkeit des vernetzten Produktes gesteigert werden. Häufig werden für die Vernetzung Divinylsulfon, Epichlorhydrin, Hexamethyldiisocyanat und andere hochreaktive mehrfunktionelle Moleküle eingesetzt. Durch die hohe Reaktivität sind diese Verbindungen meist giftig und krebserregend, was besonders bei der Verwendung der Materialien im Hygienebereich Probleme bereitet. Im Gegensatz dazu können die in Stärkemaleat vorhandenen Doppelbindungen mit weniger reaktiven mehrfunktionellen nukleophilen Verbindungen vernetzt werden. Eine Verbindungsklasse, von der bekannt ist, dass sie sehr gut an Olefine addiert, sind die Thiole. Durch den nukleophilen Charakter eignen sie sich besonders unter wässrigen, schwach basischen Bedingungen zur Addition. In Abb. 22 ist die Vernetzung der Stärkemaleate durch Addition einer bifunktionellen Schwefelverbindung schematisch dargestellt.

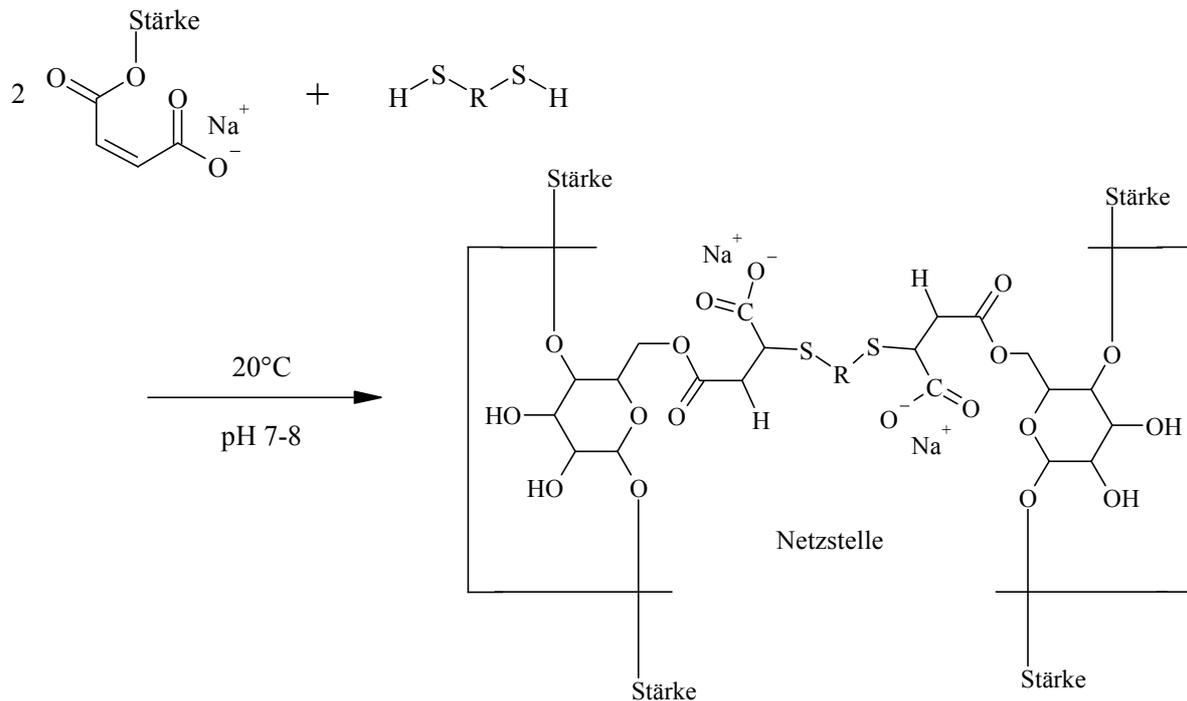


Abb. 22: Allgemeines Schema zur Vernetzung von Stärkemaleat mit mehrfunktionellen Schwefelverbindungen im wässrigen Milieu unter schwach basischen Bedingungen mit der daraus resultierenden Netzstelle.

Die Netzstelle besteht hier aus dem Vernetzer S-R-S, der zwei Maleinsäurereste verbindet, welche jeweils mit einer Anhydroglucoseeinheit verknüpft sind. Von dieser Netzstelle gehen jeweils vier Stärkeketten (=Netzketten) aus.

3.4.1 Verwendete Vernetzer

Es wurden 4 Vernetzer ausgewählt, die sich hinsichtlich des chemischen Aufbaus unterscheiden. Es handelt sich dabei um zwei Vernetzer mit 4 Thiolresten mit der chemischen Bezeichnung Pentaerythrit-tetrakis(2-mercaptoacetat) (PTMA) und Pentaerythrit-tetrakis(3-mercapto-propionat) (PTMP). Die beiden Vernetzer unterscheiden sich lediglich um eine Methyleneinheit pro reaktiven Rest. Die anderen Vernetzer 2,2'-Ethyldioxyethandithiol (EDDT) und Natriumsulfid (Na_2S) besitzen nur zwei funktionelle Gruppen, wobei bei Na_2S beide reaktive Zentren zusammenfallen.

3.4.2 Eigenschaften der Vernetzer

Mit Ausnahme von Natriumsulfid sind die Vernetzer, wie die meisten höherwertigen Thiole in Wasser schwer löslich. Aus gravimetrischen Untersuchungen, die an PTMA, PTMP und EDDT durchgeführt wurden, geht hervor, dass nur 2 bis 3 Prozent einer 1-molaren Lösung an Vernetzer in Wasser gelöst werden können. Eine schnelle und homogene Verteilung des Vernetzers ist aber eine wesentliche Voraussetzung für eine gleichmäßige Vernetzung der Stärkemaleate. Um dies zu gewährleisten, müssen die Vernetzer in organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran (THF), gelöst werden.

Tab. 3: Auswahl an physikalischen und chemischen Eigenschaften der vier verwendeten Vernetzer

Vernetzer	PTMA	PTMP	EDDT	Na_2S
Struktur				
Zahl der reaktiven Zentren	4	4	2	2
H_2O -Löslichkeit ($c_{\text{th}}=1\text{ mol/l}$)	ca. 3%	ca. 2%	ca. 3%	100 %
pH-Wert ($c_{\text{th}}=1\text{ mol/l}$)	2,8	3,4	3,0	13,3

Trotz der schlechten Löslichkeit reagierten die wässrigen Lösungen der Thiole mit pH 3 stark sauer. Das lässt darauf schließen, dass der wasserlösliche Anteil in dissoziierter Form als Thiolat vorliegt. Eine 1-molare Lösung von Natriumsulfid besitzt einen pH-Wert größer als pH 13 und ist damit eine starke Base. Aufgrund der hohen Basizität liegt Natriumsulfid somit in wässriger Lösung nicht als S^{2-} vor, sondern als Natriumhydrogensulfid (NaHS). NaHS hat aber die Eigenschaft bei pH-Werten unterhalb pH 10 im Beisein von Sauerstoff sehr leicht in Natriumpolysulfid ($NaHS_x$) überzugehen, was sich ebenfalls negativ auf die Vernetzung mit dieser Verbindung auswirkt. In Tab. 4 sind diese Vernetzer mit den für die Vernetzung wichtigsten physikalischen Eigenschaften noch einmal zusammengefasst.

3.4.3 Voruntersuchungen bezüglich der Vernetzung

Bevor die verschiedenen Vernetzer bezüglich ihrer Effektivität miteinander verglichen werden konnten, mussten die Bedingungen festgelegt werden, bei denen die Vernetzung am besten durchgeführt werden konnte. Wie jede chemische Reaktion hängt auch die Vernetzung von Stärkemaleat mit Thiolen von zahlreichen Randbedingungen ab. Im Fall der Vernetzung von Stärkemaleat mit Schwefelverbindungen sind dies der Polymergehalt der Lösung und der pH-Wert, bei dem die Vernetzung stattfinden soll.

3.4.3.1 Abhängigkeit der Vernetzung von der Polymerkonzentration

Jedes Molekül Stärkemaleat besitzt eine große Anzahl an Doppelbindungen, mit denen Thiole reagieren können. Je konzentrierter die Polymerlösung ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass ein bereits einmal addierter Vernetzer intermolekular mit einer fremden Polymerkette reagiert. Ist die Konzentration zu gering, so wird die intramolekulare Ringbildung bevorzugt oder der Vernetzer kann überhaupt nicht mehr reagieren. In beiden Fällen kommt keine elastisch wirkende Netzstelle zustande. Um zu gewährleisten, dass die intermolekulare Reaktion bevorzugt wird, muss also die Polymerkonzentration der Lösung möglichst groß sein. Andererseits nimmt bei konzentrierten Polymerlösungen die Viskosität sehr rasch mit dem Gewichtsanteil zu. Oberhalb einer bestimmten Konzentration, die wiederum vom Molekulargewicht des Polymers abhängt, nimmt sie dagegen so stark zu, dass eine Durchmischung von Vernetzer und Polymerlösung nicht mehr möglich ist. Zusätzlich muss ein Lufteintrag vermieden werden, da die eingetragene Luft nach der Vernetzung permanent fixierte Hohlräume bildet, welche die Schubmodulmessung und die Messergebnisse der Quellung verfälschen. Um die maximal mögliche Polymerkonzentration festzulegen, bei der eine gleichmäßige Verteilung des Vernetzers ohne Lufteinschluss gerade noch möglich ist, wurden Gele aus verschiedenen konzentrierten Polymerlösungen mit 25 Mol-Prozent PTMP hergestellt und nach 24 Stunden Reaktionszeit deren Schubmodul bestimmt. Abb. 23 enthält die Ergebnisse der Schubmodulmessung zusammen mit der Viskosität der entsprechenden Polymerlösungen. Unterhalb von 12 Gewichtsprozent Stärkemaleat findet kaum Vernetzung statt. Der Schubmodul liegt hier unter 1 kPa und die Gele sind klebrig. Diese Klebrigkeit ist auf eine große Anzahl von nicht vernetzten Poly-

merknetten zurückzuführen. Diese machen sich bei der Quellung der Gele negativ bemerkbar, da es dadurch häufig zum sogenannten Gel-Blocking kommt. Dabei quellen die äußeren Bereiche des Gels zunächst auf. Gleichzeitig verstopfen die frei beweglichen Polymerketten die Kanäle, die es dem Wasser ermöglichen sollen, in die inneren Bereiche des Gels vorzudringen, wodurch die Quellung vorzeitig zum Stillstand kommt. Zwischen 12 und 15 Gewichtsprozent nimmt die Vernetzung kontinuierlich zu. In Lösungen mit einem Polymeranteil von mehr als 16 Gewichtsprozent wird verstärkt Luft in die Polymerlösung eingetragen, so dass die daraus hergestellten Gele für weitere Untersuchungen nicht mehr geeignet sind.

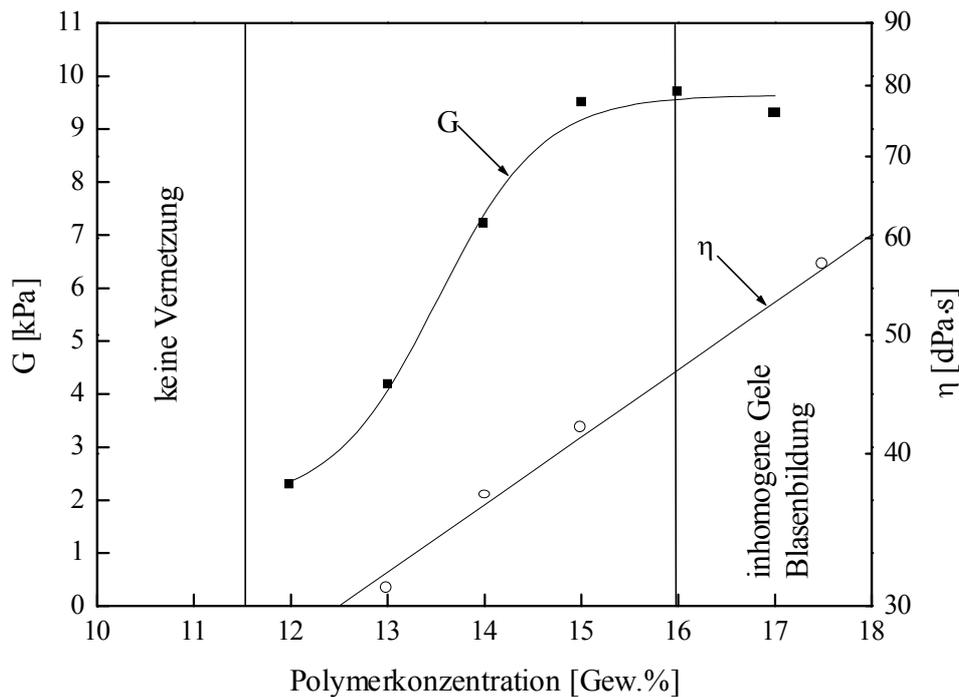


Abb. 23: Abhängigkeit des Schubmoduls (geschlossene Symbole) und der Viskosität (offene Symbole) von der Polymerkonzentration am Beispiel der Vernetzung von Stärkemaleat mit DS=0,5 durch 25 Mol-Prozent PTMP

Die Luftblasen werden bei der Vernetzung eingeschlossen, wodurch exakte Schubmodulmessungen und Bestimmung des Quellungsgrades nicht mehr möglich sind. Gele, deren Polymerkonzentrationen bei 15 Gewichtsprozent liegen, eignen sich somit am besten für eine Vernetzung. Hier ist die Polymerkonzentration hoch genug, um eine optimale Vernetzung zu gewährleisten, andererseits ist die Viskosität der Lösung noch so gering, dass der Vernetzer homogen in der Lösung verteilt werden kann. Der Vernetzungsquellungsgrad, der sich daraus ergibt, beträgt $q_V=6,7 \text{ g/g}_{\text{Pol}}$.

3.4.3.2 Einfluss des pH-Wertes auf die Vernetzung

Im Fall eines nukleophilen Angriffs von Thiolen an die Doppelbindungen eines Maleinsäureesters kommt dem pH-Wert eine erhebliche Rolle zu. Der pH-Wert beeinflusst die Lage des

Gleichgewichts zwischen Thiol und Thiolat. Bei der nukleophilen Addition wird das Thiolat als reaktives Agens angesehen. Bei gegebenem pH-Wert liegt das Gleichgewicht, je nach Art des Thiols, auf der rechten oder der linken Seite des Dissoziationsgleichgewichts (Abb. 24). Die Lage des Gleichgewichts wird hauptsächlich durch die in unmittelbarer Nachbarschaft zum Thiolrest stehenden funktionellen Gruppen beeinflusst.

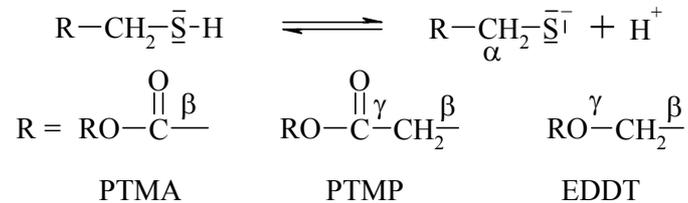


Abb. 24: Einfluss der benachbarten funktionellen Gruppe auf die Lage des Dissoziationsgleichgewichts im Thiol am Beispiel von PTMA, PTMP und EDDT.

So weist PTMA eine Elektronen ziehende Carboxylgruppe in β -Stellung zum Thiolrest auf. In PTMP befindet sich diese Funktion erst in der weiter entfernt stehenden γ -Stellung. EDDT besitzt in β -Stellung eine Methoxygruppe, die ebenfalls einen leichten Elektronen ziehenden Effekt besitzt. Diese Unterschiede wirken sich, wie Abb. 25 zeigt, sehr stark auf die Empfindlichkeit der Vernetzung gegenüber Änderungen im pH-Wert der Lösung aus.

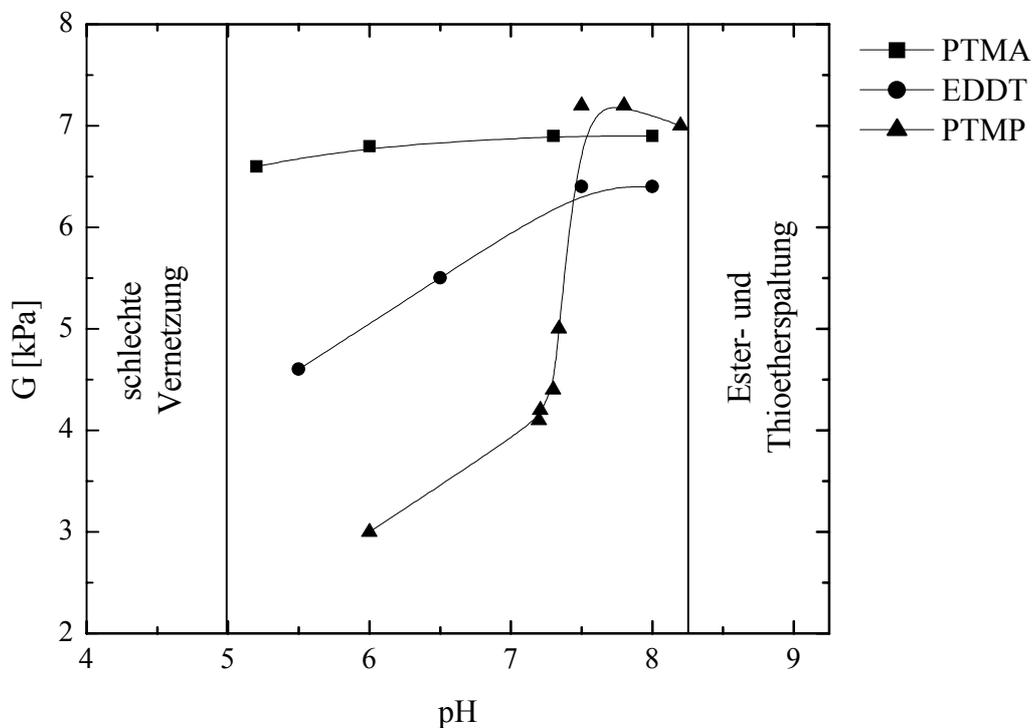


Abb. 25: Abhängigkeit des Schubmoduls G vom pH-Wert der vernetzten Stärkemaleat-Lösung für drei der vier ausgesuchten Vernetzer PTMA, EDDT und PTMP

Darin ist der gemessene Schubmodul in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Vernetzer PTMA, PTMP und EDDT dargestellt. Na_2S bildet aufgrund seines stark alkalischen Charakters eine Ausnahme und ist in diesem Zusammenhang nicht untersucht worden.

Die drei Vernetzer werden unterschiedlich stark durch den pH-Wert beeinflusst. Bei EDDT und PTMP wirkt sich der pH-Wert stärker aus als bei PTMA. PTMP reagiert dabei am empfindlichsten auf Änderungen im pH-Wert. Der Grund für dieses Verhalten ist der geringe Elektronen ziehende Einfluss ($-I$ -Effekt) der Carbonylgruppe in γ -Stellung. Es findet praktisch keine Polarisierung des Schwefels statt, wodurch das Gleichgewicht bis ca. pH 7,2 auf der Seite des Thiols liegt. Oberhalb pH 7,2 liegt das Dissoziationsgleichgewicht weit genug rechts, dass eine effektivere Vernetzung eintreten kann. Ein ähnliches, wenn auch nicht so ausgeprägtes Bild ergibt sich mit EDDT, dessen Methoxygruppen einen leichten $-I$ -Effekt auf die Thiolreste ausüben. Auch hier wird bei pH 7,5 am besten vernetzt. PTMA zeigt hingegen im Bereich zwischen pH 5 und pH 8 praktisch keine Abhängigkeit vom pH-Wert. Das Dissoziationsgleichgewicht liegt hier anscheinend auch bei tiefen pH-Werten auf der Seite des Thiols. Höhere pH-Werte als pH 7,5 führen bei keinem Vernetzer zu einer weiteren Zunahme der Vernetzung. Ursache hierfür ist zum einen, dass das Gleichgewicht bei kleinen Änderungen im pH-Wert nur noch unmerklich nach rechts verschoben werden kann. Zum anderen werden Ester bei höheren pH-Werten sehr schnell verseift. Natriumsulfid bildet hinsichtlich des Säure-Base-Verhaltens eine Ausnahme. Eine 1-molare Lösung von Na_2S besitzt einen pH-Wert von 13. Verringert man den pH-Wert auf Werte kleiner pH 10, so färbt sich die Lösung tief gelb, was auf die Bildung von Natriumpolysulfid (NaHS_x) zurückgeführt werden kann. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass die Vernetzung nur deshalb gelingt, weil nach Zugabe von Na_2S zur Polymerlösung die Verdünnung so groß ist, dass die Polysulfidbildung nicht in dem Ausmaß eintritt, wie in einer konzentrierten Na_2S -Lösung. Dass aber auch dort Polysulfide gebildet werden, zeigt sich daran, dass die Gele mit zunehmender Vernetzungszeit einen Gelbstich entwickeln, der auf die Bildung besagter Polysulfide zurückzuführen ist.

Die Voruntersuchungen haben bestätigt, dass die Addition von Thiolen an Doppelbindungen bei pH 7 bis 7,5 am besten gelingt. Unabhängig davon scheint PTMA am wenigsten auf Änderungen im pH-Wert zu reagieren. Das ist besonders für technische Prozesse interessant, wo es oft sehr aufwendig ist pH-Werte genau einzuhalten. Verbindungen, die durch Schwankungen nur wenig beeinflusst werden, besitzen diesbezüglich einen großen Vorteil. Unter diesem Gesichtspunkt scheint zunächst PTMA am besten für die Vernetzung von Stärkemaleat geeignet, da EDDT und PTMP deutlich empfindlicher auf derartige Änderungen reagieren.

3.5 Vernetzung von Stärkemaleaten mit DS=0,5

Zur besseren Unterscheidung der Gele soll zunächst eine Kurzschreibweise eingeführt werden. Zum Beispiel bedeutet [PTMA/0,46/0,0061], dass das Gel mit PTMA vernetzt wurde, das eingesetzte Stärkemaleat einen DS=0,46 aufwies und das Gel im Vernetzungszustand eine effektive Vernetzungsdichte $v_{\text{eff}}=0,0061$ mol/l besitzt.

Um die verschiedenen Vernetzer systematisch miteinander vergleichen zu können, wurde zunächst der DS des Stärkemaleats konstant gehalten. Da Wolf Stärkemaleate mit DS=0,5 eingesetzt hatte, wurde zunächst dieser Wert gewählt. Aufgrund der Voruntersuchungen wurden die Gele bei einem Vernetzungsquellungsgrad $q_V=6,7$ und pH 7,5 dargestellt. Die eingesetzte Menge an Vernetzer erfolgte unter dem Gesichtspunkt einen möglichst großen Konzentrationsbereich abzudecken und wurde zwischen 1 und 100 Molprozent bezogen auf die Zahl der Doppelbindungen im Stärkemaleat variiert. Dabei kann 1 Mol PTMA mit 4 Mol der im Gel vorhandenen Doppelbindungen reagieren, da PTMA vier reaktive Gruppen aufweist. Hingegen kann 1 Mol EDDT aufgrund seiner niedrigeren Funktionalität nur mit 2 Mol der Doppelbindungen reagieren.

3.5.1 Herstellung der Gele und Bestimmung der effektiven Vernetzungsdichte

Der pH-Wert der dialysierten und aufkonzentrierten Stärkemaleat-Lösungen wird mit konzentrierter Natronlauge eingestellt. Die jeweilige Menge an Flüssigkeit, die zur Herstellung der 15-prozentigen Lösungen notwendig ist, wird berechnet, indem ein weiterer Teil des Konzentrates getrocknet und der Gewichtsanteil des trockenen Polymers im Konzentrat gravimetrisch bestimmt wird. Von dieser Flüssigkeitsmenge muss das Volumen abgezogen, das für den Vernetzer benötigt wird. Die Polymerlösung wird mit Wasser auf die benötigte Konzentration verdünnt, der in THF gelöste Vernetzer zugegeben und durch vorsichtiges Rühren beides gut miteinander vermischt. Unmittelbar danach wird die viskose Mischung in ein Glasröhrchen (100mm x 14,3 mm) gegeben, das oben und unten mit Gummistopfen verschlossen werden kann. Anschließend wird die Mischung 24 Stunden bei 20 °C stehen gelassen. In dieser Zeit tritt die Vernetzung ein. Nach 24 Stunden ist die Vernetzung abgeschlossen und die Gel-Zylinder können vorsichtig aus den Röhrchen geschoben und mit einer scharfen Klinge in 15 bis 20 mm lange Zylinderstücke geschnitten werden.

Zur Bestimmung der effektiven Vernetzungsdichte der frisch hergestellten Gele lässt sich die statische Schubmodulmessung heranziehen. Deren apparativer Aufbau ist in Kapitel 5.2.4 schematisch beschrieben. Die Berechnung der effektiven Vernetzungsdichte v_{eff} erfolgte anhand des erhaltenen Schubmoduls nach Gleichung 26, wobei für PTMA und PTMP $A=0,75$, für EDDT und Na_2S $A=0,5$ einzusetzen ist. Die Güte der Vernetzung kann abgeschätzt werden, wenn sie mit der theoretischen Vernetzungsdichte v_{chem} verglichen wird. Diese kann aus der Menge an eingesetztem Vernetzer, bezogen auf die Gesamtmasse der Lösung, berechnet

werden, wenn die Dichten näherungsweise gleich 1 gesetzt wird. Die Abhängigkeit der effektiven Vernetzungsdichte von der eingesetzten Vernetzermenge ist für die vier verschiedenen Vernetzer in Abb. 26 dargestellt, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit eine doppelt logarithmische Auftragung gewählt wurde.

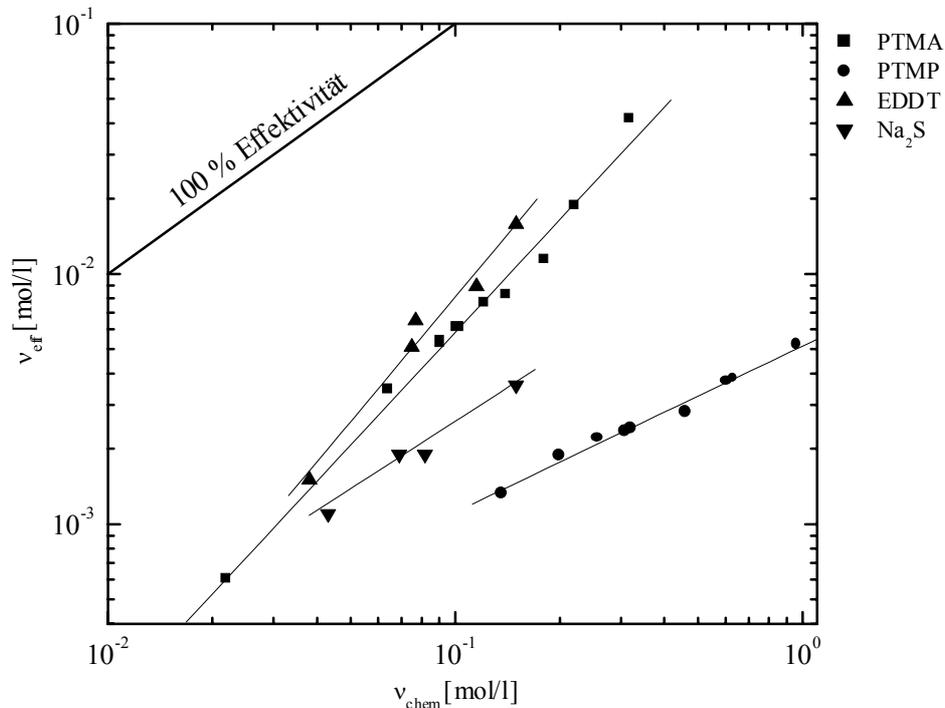


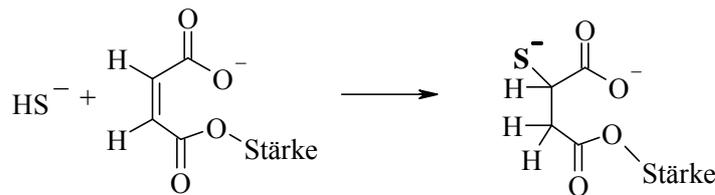
Abb. 26: Effektive Vernetzungsdichte in Abhängigkeit von der chemischen Vernetzungsdichte für Stärkemaleat-Gele mit $\text{DS}=0,5$ nach Vernetzung mit PTMA, EDDT, Na_2S und PTMP. Die chemische Vernetzungsdichte wurde aus dem Verhältnis von Vernetzerkonzentration zu Polymerkonzentration unter den jeweiligen Vernetzungsbedingungen berechnet

Deutlich ist zu erkennen, dass nur ein geringer Teil an Vernetzer effektiv am Aufbau des Netzwerkes beteiligt ist. Zur Verdeutlichung ist die Gerade eingezeichnet, die man erhalten würde, wenn 100 Prozent des Vernetzers effektiv elastisch in das Netzwerk eingebaut werden würde. Aus der Lage der Geraden ist ersichtlich, dass nur maximal 10 bis 12 Prozent der eingesetzten Vernetzermenge effektiv reagiert (PTMA, EDDT). Dafür kommen zwei Ursachen in Frage. Die Voruntersuchungen haben ergeben, dass der Vernetzungsgrad stark von der Polymerkonzentration abhängt. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine 15-prozentige Stärkemaleat-Lösung für eine nachträgliche Vernetzung nicht ausreichend konzentriert ist, um eine höhere Effizienz zu erreichen. Bei dieser vergleichsweise geringen Polymerkonzentration ist somit die intramolekulare Ringbildung gegenüber der intermolekularen Vernetzung bevorzugt. Aufgrund der starren Polymerstruktur ist es auch sehr unwahrscheinlich, dass alle bereits

einmal addierten Vernetzermoleküle einen weiteren Maleatrest finden, mit dem sie reagieren können.

Vergleicht man die Lage der vier Graphen miteinander, so fällt auf, dass die effektive Vernetzungsdichte stark vom Vernetzer abhängt. Diese Abhängigkeit zeigt sich deutlich zwischen PTMA und PTMP. Obwohl sich beide Vernetzer gerade mal um eine Methylenheit unterscheiden, muss von PTMP die 10-fache Menge eingesetzt werden, um gegenüber PTMA vergleichbare Gele zu erhalten. Im Gegensatz dazu vernetzt EDDT, das sich eigentlich im molekularen Aufbau stark von PTMA unterscheidet, ähnlich gut wie dieses. Interessanterweise wird keine dabei eindeutige Abhängigkeit der effektiven Vernetzungsdichte von der Größe des Vernetzers festgestellt. Na_2S vernetzt zwar deutlich schlechter als das wesentlich größere EDDT, jedoch ist die Effizienz der Vernetzung deutlich besser als bei PTMP, das von der Größe mit EDDT und PTMA vergleichbar ist. Erwarten würde man, dass ein Vernetzer um so besser reagieren kann, je weiter die zweite funktionelle Gruppe nach bereits erfolgter Addition aus dem Maleatrest herausragt. Das soll anhand Abb. 28 verdeutlicht werden.

Na_2S



EDDT

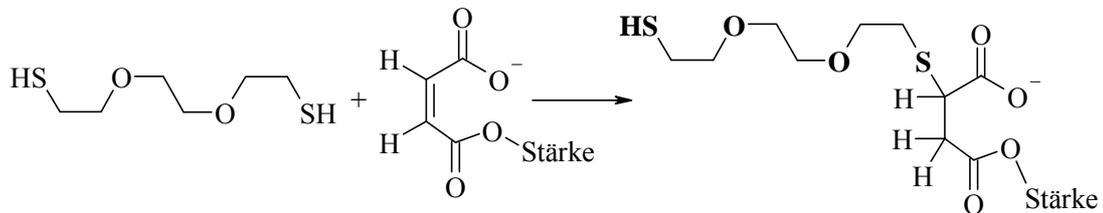
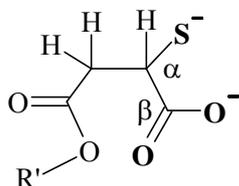


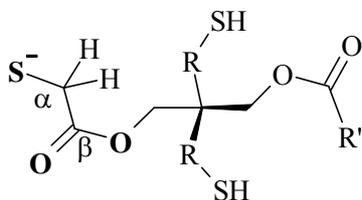
Abb. 27: Vergleich der räumlichen Ausdehnung der reaktiven Zentren nach erfolgter Addition am Beispiel von EDDT und Na_2S .

Nach erfolgter Addition von Na_2S ist das reaktive Zentrum praktisch vollständig von dem Maleatrest abgeschirmt, so dass ein weiterer Angriff an eine Doppelbindung stark behindert wird. Bei EDDT hingegen reicht das zweite reaktive Zentrum weit aus dem Maleatrest heraus, wodurch eine weitere Addition wahrscheinlicher erscheint. Das Beispiel von PTMP zeigt jedoch, dass weniger sterische Gründe die Vernetzung beeinflussen, sondern vor allem der chemische Aufbau der Verbindung Einfluss auf die Vernetzung nimmt. In Kapitel 3.4.3.2 hat sich herausgestellt, dass die Vernetzung sehr stark vom Gleichgewicht zwischen Thiol und Thiolat abhängt. Ein wesentlicher Faktor, der bei der Vernetzung eine Rolle spielt, ist also die

chemische Umgebung des reaktiven Zentrums. In Abb. 28 sind die reaktiven Zentren von Na_2S , PTMA und PTMP schematisch dargestellt.

a) Na_2S (NaHS)

b) PTMA



c) PTMP

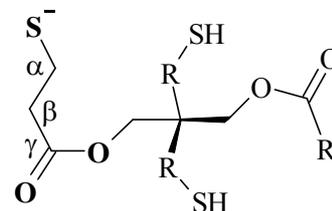


Abb. 28: Schematische Darstellung der Struktur nach einmaliger Addition von NaHS an den Maleinsäureester im Vergleich zu PTMA und PTMP.

Solange NaHS frei vorliegt handelt es sich um ein Molekül, dessen nukleophiler Charakter aufgrund fehlender Nachbargruppen nicht beeinflusst werden kann. Addiert NaHS aber an einen Maleatrest (a), so bildet sich eine Struktur aus, die der von PTMA (b) sehr ähnlich ist. Wie bei PTMA ist nach erfolgter Addition in β -Stellung eine Carboxyl-Gruppe zu finden, die das Schwefelatom stark polarisieren kann. Die Erhöhung des nukleophilen Charakters führt nun dazu, dass bei Kontakt mit einer geeigneten Doppelbindung die Addition im Vergleich zum freien NaHS erleichtert wird. Dagegen befindet sich bei PTMP (c) die Carboxyl-Funktion in γ -Stellung zum Thiolrest und ist damit nicht ausreichend aktiviert um gut vernetzen zu können. Die Folge davon ist, dass von PTMP deutlich mehr Vernetzer benötigt als von PTMA, EDDT und Na_2S , um Gele mit vergleichbarem Schubmodul zu erhalten. Es bleibt festzuhalten, dass die Effizienz der Vernetzung von Stärkemaleat stark von der Art des Vernetzers abhängt. Dabei gelingt die Vernetzung um so besser, je nukleophiler das Schwefelatom der Thiolgruppe des Vernetzers ist. Eine Abhängigkeit der Effizienz von der Molekülgröße kann aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität zwar vermutet, aber nicht eindeutig nachgewiesen werden.

3.5.2 Quellung der Gele in Abhängigkeit vom Vernetzer

Hydrogele zeichnen sich prinzipiell durch ein sehr starkes Quellvermögen aus. Sie können je nach Vernetzungsgrad ein Vielfaches an Quellflüssigkeit aufnehmen. Bei Stärkemaleat-Gelelen handelt es sich um Polyelektrolyt-Gele, deren Quellungsgrad durch die Salzkonzentration der Quellung gesteuert werden kann. In Abb. 29 sind die Quellkurven von vier Stärkemaleat-Gelelen mit annähernd gleicher effektiver Vernetzungsdichte dargestellt, die mit PTMA, PTMP, EDDT und Na_2S hergestellt wurden. Der Quellungsgrad nimmt erwartungsgemäß mit abneh-

mender Salzkonzentration der Quellungslösung zu. Der Anstieg erfolgt exponentiell bis er in reinem Wasser seinen maximalen Wert erreicht.

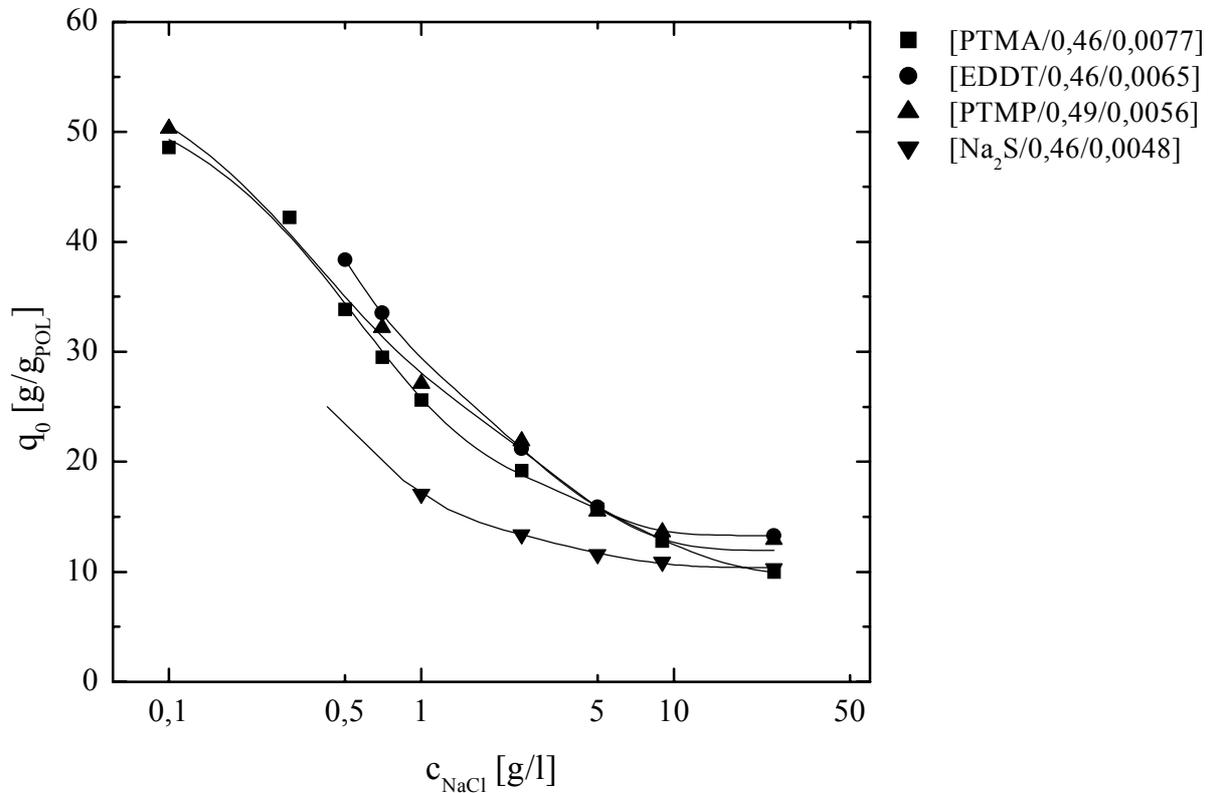


Abb. 29: Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Elektrolytkonzentration der Quellungslösung für die drei ähnlich großen Vernetzer PTMA, EDDT und PTMP, sowie für den deutlich kleineren Vernetzer Na₂S im Gleichgewichtszustand

Da PTMA, PTMP und EDDT in etwa die gleichen räumlichen Ausmaße haben, kann angenommen werden, dass auch die daraus gebildeten Netzstellen in etwa dieselbe Größenordnung besitzen. Das wirkt sich dahingehend aus, dass die Gele, wenn sie im Vernetzungszustand die identische effektive Vernetzungsdichte aufweisen, auch gleich stark aufquellen können. Dagegen ist die Netzstelle, die mit Na₂S gebildet wird, sicher kleiner. Offenbar wirkt sich die Größe der Netzstelle auf den Quellungsgrad aus. Vermutlich treten vermehrt Verhakungen zwischen den Netzketten auf, wenn der Abstand der miteinander verknüpften Ketten geringer ist. Ein Abgleiten wird dadurch erschwert und der Quellungsgrad reduziert sich.

Diese Abhängigkeit des Quellverhaltens von der Größe des Vernetzers macht sich auch im Schubmodul der Gele bemerkbar. In Abb. 30 ist der Schubmodul der vier in Abb. 29 hergestellten Gele in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsquellungsgrad doppelt logarithmisch dargestellt.

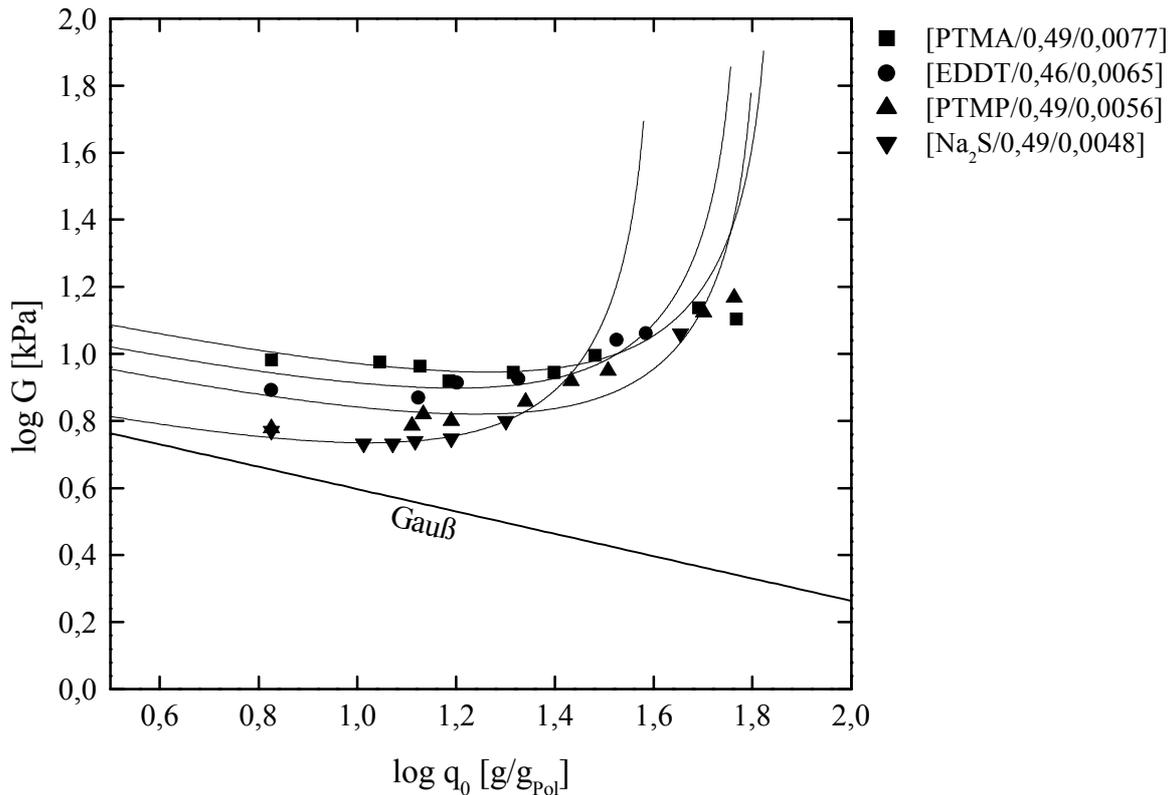


Abb. 30: Änderung des Schubmoduls bei gleicher Vernetzungsdichte in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsquellungsgrad für die drei ähnlich großen Vernetzer PTMA, EDDT und PTMP, sowie für den deutlich kleineren Vernetzer Na₂S

Nach der Theorie sollte bei kleinen Quellungsgraden der Schubmodul in Abhängigkeit vom Quellungsgrad mit der Steigung $m=-1/3$ abnehmen. Aus dem Kurvenverlauf ist aber ersichtlich, dass dies für Stärkemaleat-Gele im betrachteten Bereich nicht gilt. Zum Vergleich ist für das mit Na₂S vernetzte Gel exemplarisch das Gaußsche Verhalten nach Gleichung (45) graphisch dargestellt. Offensichtlich liegen die Netzketten der Gele schon im Vernetzungszustand (kleinster Quellungsgrad) in einer stark gestreckten Konformation vor. Mit steigendem Quellungsgrad nimmt dieser gespannte Zustand zu, wodurch der Schubmodul ebenfalls rasch ansteigt. Dabei zeigen sie ein Verhalten, das mit Hilfe der Langevin-Funktion bei geeigneter Wahl der Parameter recht gut beschreiben werden kann. Auch hier ist wieder festzustellen, dass sich die Gele mit Ausnahme von Na₂S bezüglich der Änderung im Schubmodul in Abhängigkeit vom Quellungsgrad sehr ähnlich verhalten. Offenbar hängen Quellungsgrad und Schubmodul eng mit der Größe des Vernetzers oder der durch den Vernetzer gebildeten Netzstelle zusammen. Diese Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Größe des Vernetzers wird noch deutlicher, wenn der Schubmodul gegen den Quellungsgrad für zwei verschiedene Salzkonzentrationen doppelt logarithmisch aufgetragen wird (Abb. 31). Die geschlossenen Symbo-

le stellen Gele dar, die in einer Quellungslösung mit 9g/l NaCl gequollen wurden. Die offenen Symbole repräsentieren die Gele nach Quellung in einer Kochsalzlösung mit 0,7 g/l NaCl.

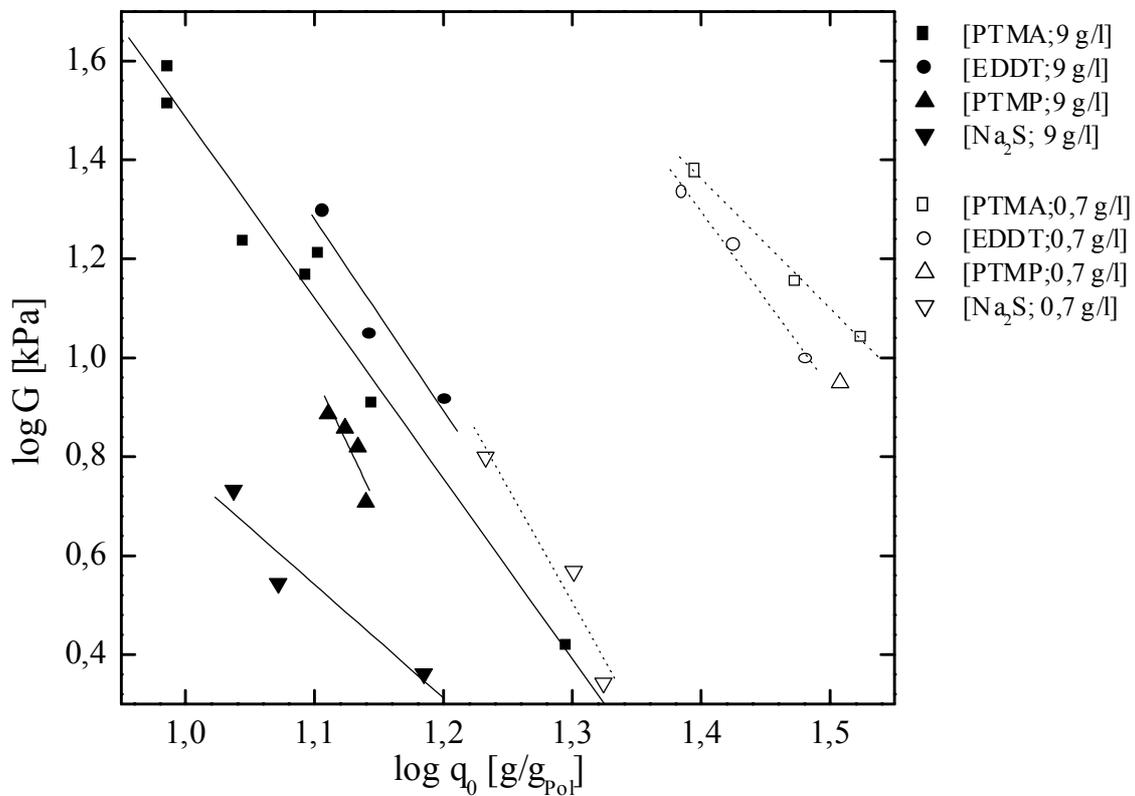


Abb. 31: Abhängigkeit des Schubmoduls vom absoluten Quellungsgrad nach Quellung in 9 g/l Kochsalzlösung (geschlossene Symbole) und in 0,7 g/l Kochsalzlösung (offene Symbole). Der Schubmodul der Gele wurde im aktuellen Quellungsgrad gemessen.

Wie erwartet nimmt der Quellungsgrad unabhängig von der Art des Vernetzers mit steigender Vernetzungsdichte ab. Wieder zeigt sich, dass die mit Na₂S vernetzten Gele bei gleicher Kochsalzkonzentration jedoch deutlich geringer aufquellen als diejenigen, welche mit PTMA, PTMP und EDDT hergestellt wurden. Dieser Unterschied im Quellverhalten verstärkt sich beim Übergang von 9 g/l NaCl zu 0,7 g/l NaCl. Da sich die Gele nur im Vernetzer unterscheiden, die effektive Vernetzungsdichte im Vernetzungszustand aber ähnlich hoch ist, scheint tatsächlich die Größe des Vernetzers für dieses Verhalten Ausschlag gebend zu sein. Offenbar spielt aber auch die Funktionalität des Vernetzers bei der Quellung eine Rolle. Vergleicht man die Gele, die mit PMTA bzw. EDDT vernetzt wurden, so quellen die mit EDDT vernetzten Gele in der mit 9g/l hoch konzentrierten Kochsalzlösung besser auf als die mit PTMA hergestellten Netzwerke. Dagegen wird mit PTMA ein höherer Quellungsgrad bei geringer Kochsalzkonzentration erreicht. Sieht man von der Struktur ab, so ist der Abstand der Thiolreste bei PTMA (11 Atome) und EDDT (10 Atome) in etwa gleich groß. EDDT besitzt zwei, PTMA

dagegen vier funktionelle Gruppen. Der Effekt, der durch die unterschiedliche Funktionalität hervorgerufen wird, soll anhand Abb. 32 verdeutlicht werden.

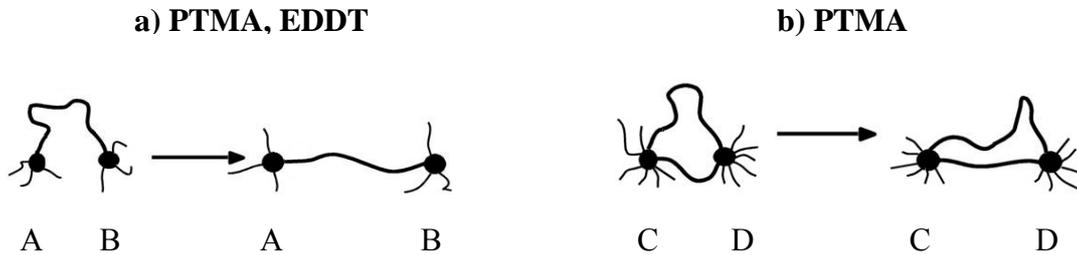


Abb. 32: Schematische Darstellung der Dehnung einer Netzkette ohne Ringbildung durch den Vernetzer (links) und mit Ringbildung (rechts).

Sind nur zwei funktionelle Gruppen vorhanden, kann der Vernetzer entweder mit zwei verschiedenen Polymerketten oder zweimal mit der gleichen Polymerkette reagieren. Im ersten Fall kommt es wie in Abb. 32a zur erwünschten Netzstelle, im zweiten Fall zur unerwünschten Ringbildung. Bei Vernetzern, die wie PTMA vier reaktive Gruppen besitzen, genügen zwei der vier Gruppen, um eine Netzstelle zu bilden. Haben zwei benachbarte Vernetzer bereits jeweils eine Netzstelle aufgebaut, so können unter geeigneten Umständen die beiden übrigen funktionellen Gruppen ein weiteres Mal mit denselben Polymerketten reagieren. Diese Wahrscheinlichkeit besteht, da sich in der Nähe der Netzstelle bevorzugt diese beiden bereits miteinander vernetzten Polymerketten aufhalten. Daraus resultiert ebenfalls ein Ring, der von zwei verschiedenen Vernetzermolekülen gebildet wird (vgl. Abb. 32b). Dieser wird in den meisten Fällen aus einer längeren und einer kürzeren Netzkette bestehen. Im Vernetzungszustand macht sich die „doppelte“ Netzstelle nicht im Schubmodul bemerkbar, da sich die Zahl der Netzstellen dadurch ja nicht ändert. Bei einer Quellung werden die aber Netzketten gedehnt (AB und CD). Dabei bestimmt immer die kürzeste Netzkette den Abstand, den die beiden Netzpunkte zueinander einnehmen können. Zunächst wird der Abstand in Abb. 32b von der kürzeren der beiden Netzketten vorgegeben. Die längere Kette bleibt unberücksichtigt. Mit abnehmender Kochsalzkonzentration der Quelllösung nimmt durch die Streckung die Zugspannung, die auf die Netzketten wirkt, stark zu. Dabei wird die kürzere Netzkette zunächst stärker belastet als die längere Kette. Diese wird bei zu hoher Spannung auch zuerst reißen. Sobald diese Kette gerissen ist, wird der Quellungsgrad von der übrig gebliebenen, längeren Netzkette bestimmt und kann bei gleicher Kochsalzkonzentration höhere Werte annehmen, was sich in Abb. 31 in einem verbesserten Quellvermögen von PTMA gegenüber EDDT bemerkbar macht.

Vergleicht man den Schubmodul in Abhängigkeit vom Quellungsgrad für Gele die mit unterschiedlichen Vernetzern in verschiedenen Konzentrationen hergestellt wurden, so fällt auf, dass der Schubmodul unabhängig vom Vernetzer schon bei sehr kleinen Quellungsgraden stark ansteigt (Abb. 33). Der Quellungsgrad von Gelen, die im Vernetzungszustand einen

Schubmodul von ca. 10 kPa aufweisen, überschreitet dabei kaum 40 g/g_{pol}, was für Polyelektrolyt-Gele eigentlich sehr wenig ist. Berechnet man anhand der Anpassung nach Gleichung 46 die Zahl der Kuhnschen Kettensegmente n_K für die in Abb. 33 dargestellten Messreihen, so erhält man für n_K nur sehr kleine Zahlenwerte. Die Zahl n_K ist ein Maß für die Steifigkeit des Polymernetzwerkes, und beschreibt die Anzahl an theoretischen Segmenten, die benötigt werden, damit die Kuhnkette dem realen Kettenverlauf möglichst gut folgen kann (vgl. Kapitel 2.4.1). Je steifer die Netzketten sind, desto weniger Segmente werden benötigt.

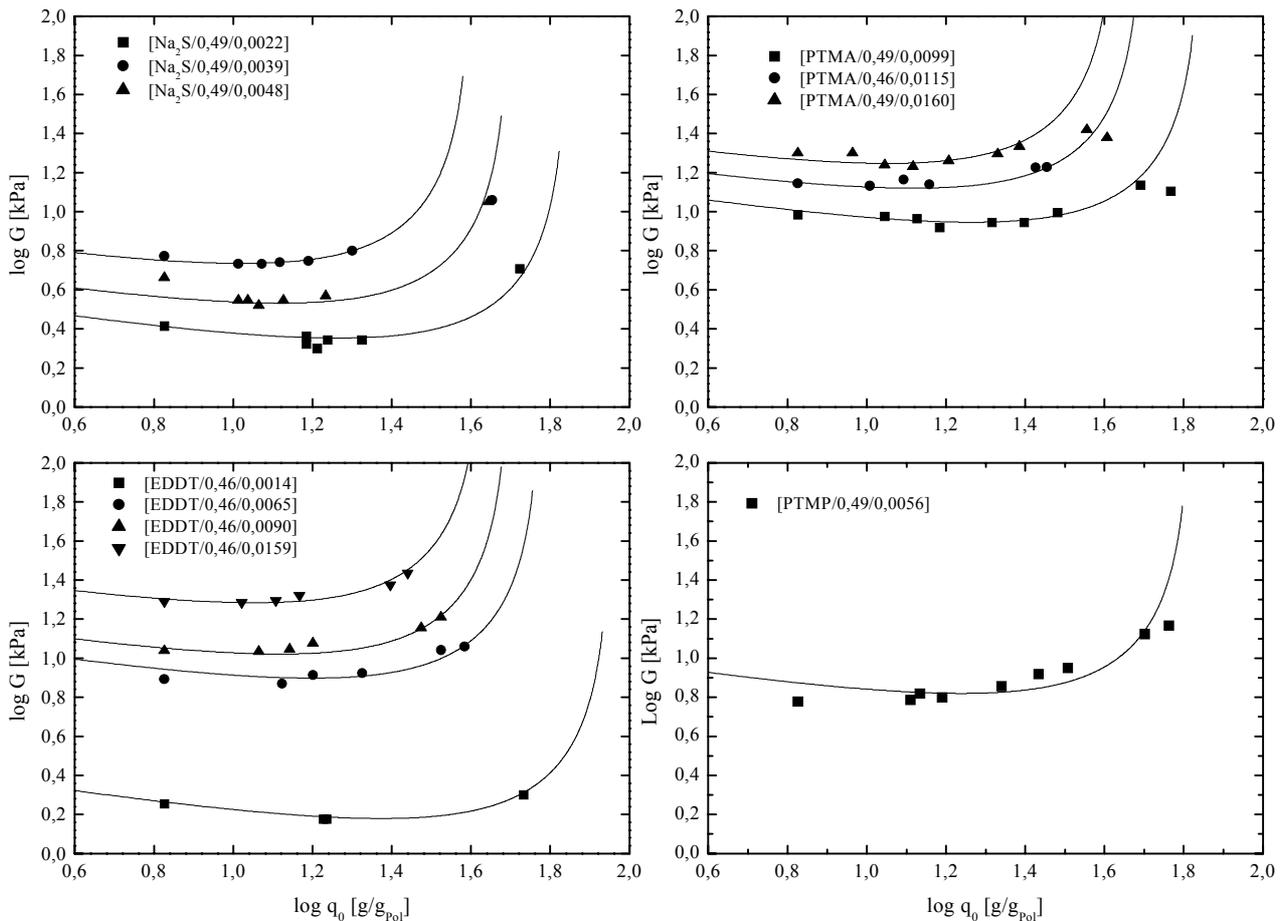


Abb. 33: Änderung des Schubmoduls in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsquellungsgrades von Gelen mit unterschiedlich hoher effektiver Vernetzungsdichte im Vernetzungszustand für mit Na₂S (oben links), PTMA (oben rechts), EDDT (unten links) und PTMP (unten rechts)

In Tab. 5 sind die ermittelten Werte für die in Abb. 30 und Abb. 33 dargestellten Graphen zusammen mit den für die Anpassung benötigten Parametern zusammengefasst. Eingetragen ist die effektive Vernetzungsdichte des gemessenen Gels v_{eff} , die theoretische Vernetzungsdichte des trockenen ungequollen Gels v_{eff}^* , der theoretisch maximal erreichbare Quellungsgrad q_{max} , sowie die daraus berechnete Zahl an Kuhnschen Kettensegmenten. Zur Anpassung der Funktion wurden v_{eff}^* und q_{max} variiert.

Tab. 5: Vergleich der Anpassungsparameter für die in Abb. 33 dargestellten Langevin-Funktionen

PTMA				PTMP				EDDT				Na ₂ S			
V _{eff}	V* _{eff}	Q _{max}	n _K	V _{eff}	V* _{eff}	Q _{max}	n _K	V _{eff}	V* _{eff}	Q _{max}	n _K	V _{eff}	V* _{eff}	Q _{max}	n _K
0,061	0,087	59	4	0,317	0,069	66	5	0,038	0,017	90	6	0,043	0,023	68	5
0,077	0,127	45	4					0,077	0,068	45	4	0,082	0,033	48	4
0,092	0,160	45	4					0,115	0,091	36	3	0,124	0,049	42	3
								0,153	0,159	33	3				

Für n_K werden bei allen Gelen nur kleine Zahlenwerte erhalten. Daher kann angenommen werden, dass die starre Struktur des Polymergerüsts für die geringe Quellung verantwortlich ist. Die Vernetzer bewirken nur noch kleine Änderungen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Quelluntersuchungen, die an vernetzten Carboxymethylstärken mit unterschiedlich hohem Amyloseanteil durchgeführt wurden^[73], scheint tatsächlich das Amylopektin die dominierende Größe bei der Quellung zu sein. Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass der Quellungsgrad bei gleich vernetzten Gelen umso höher war, je kleiner der Anteil an Amylopektin im Polymer war. Das beste Quellvermögen wiesen Gele auf, die praktisch kein Amylopektin mehr enthielten. Da der wesentliche Unterschied zwischen Amylose und Amylopektin der Grad der Verzweigung ist, muss davon ausgegangen werden, dass die Seitenketten sich bei der Quellung gegenseitig behindern und somit die hohe Kettensteifigkeit und das geringe Quellvermögen der Stärkemaleat-Gele verursachen.

Häufig ist bei den betrachteten Gelen nach Quellung bei sehr niedrigen Kochsalzkonzentrationen eine Abnahme des Schubmoduls festzustellen. Dieser Effekt ist bei den beiden vierfach funktionellen Vernetzern PTMA und PTMP (Abb. 30) besonders ausgeprägt, tritt aber teilweise auch bei mit EDDT hergestellten Gelen auf. Eine Abnahme des Schubmoduls bei hohen Quellungsgraden kann nur bedeuten, dass ein Teil der Netzketten während der Quellung reißt. Das deutet darauf hin, dass die nachträgliche Vernetzung von Stärkemaleat nicht zu einer gleichmäßigen Verteilung der Netzstellen führt. Viel wahrscheinlicher ist es, dass sich Bereiche mit hoher Vernetzungsdichte mit Bereichen niedriger Vernetzungsdichte abwechseln. Daraus resultieren starke Unterschiede in der Länge der Netzketten. Regionen mit durchschnittlich längeren Ketten quellen stärker auf als Bereiche, die hauptsächlich aus kurzen Netzketten bestehen. Die ungleichmäßige Verteilung der Spannung führt zu einer Überlastung der kurzen Ketten, wodurch diese zerreißen und der Schubmodul sinkt.

3.6 Einfluss des Substitutionsgrades auf die Vernetzungsdichte

Ein weiterer Faktor, der sicherlich den Quellungsgrad beeinflusst, ist das Verhältnis von Ladung zur Molmasse einer Wiederholungseinheit. In vollständig neutralisierten Polyacrylat-

Gelen liegt das Verhältnis bei 1 zu 90. Das Molekulargewicht einer einfach geladenen Wiederholungseinheit beträgt also 90 g/mol. In Stärkemaleaten mit $DS=0,5$ findet man nur ein Verhältnis von 1 zu 444. Damit wird gegenüber Polyacrylat für 1 Mol Ladung etwa die 5-fache Menge an Stärkemaleat benötigt. Durch eine Erhöhung des DS kann das Verhältnis von Ladung zu Molmasse verbessert werden. Gleichzeitig nimmt aber auch die Anzahl der Doppelbindungen im Polymer zu. Daher wird der DS nicht nur das Quellverhalten, sondern gleichzeitig auch das Vernetzungsverhalten von Stärkemaleat beeinflussen.

3.6.1 Abhängigkeit der Vernetzungsdichte vom DS des Stärkemaleats

Um den Einfluss, den der DS auf die Vernetzung und die Quellung der Gele ausübt, feststellen zu können, muss er in einem weiten Bereich variiert werden. Durch Variation der Menge an MSA wurden 4 Stärkemaleate mit einem DS_{th} zwischen 0,2 und 1,1 hergestellt und diese mit PTMA in unterschiedlicher Konzentration vernetzt. Die Vernetzung erfolgte analog dem Verfahren für Gele mit $DS=0,5$. Von diesen Gelen wurde nach der Vernetzung wieder der Schubmodul bestimmt und daraus wieder die effektive Vernetzungsdichte v_{eff} berechnet. Wird diese wieder gegen die theoretische Vernetzungsdichte v_{chem} doppelt logarithmisch aufgetragen, so erhält man für die vier unterschiedlich hoch substituierten Gele das in Abb. 34 dargestellte Bild.

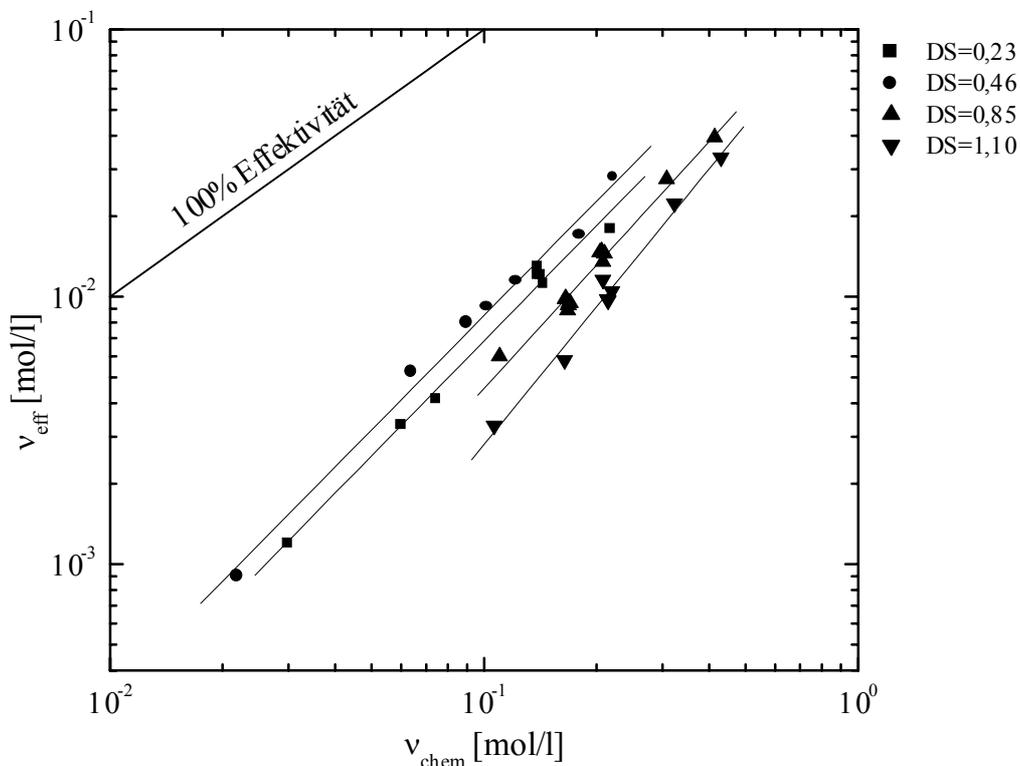


Abb. 34: Abhängigkeit der effektiven Vernetzungsdichte von der chemischen Vernetzungsdichte für vernetzte Stärkemaleate mit $DS=0,23-1,10$. Vernetzung erfolgte mit PTMA in unterschiedlichen Konzentrationen.

Vergleicht man die Werte innerhalb einer Messreihe, so nimmt die effektive Vernetzungsdichte unabhängig vom DS mit der Vernetzermenge gleichförmig zu. Gleichzeitig lassen sich aber Unterschiede in der Effizienz der Vernetzung feststellen. Die Effizienz der Vernetzung hängt sichtbar vom DS des angebotenen Stärkemaleats ab. Bei gleicher Menge an angebotenen Vernetzer hätte man erwarten können, dass mit zunehmenden DS, aufgrund der höheren Anzahl an vorhandenen Doppelbindungen, auch die Effizienz der Vernetzung ansteigt. Dem gegenüber steht das Ergebnis aus Abb. 34, aus dem hervorgeht, dass Stärkemaleat mit $DS=0,5$ die höchste Vernetzungseffizienz aufweist. Sowohl ein höherer als auch ein kleinerer DS führt bei gleicher Menge an eingesetztem Vernetzer zu einer niedrigeren effektiven Vernetzungsdichte. Trägt man bei verschiedenen chemischen Vernetzungsdichte v_{chem} das Verhältnis von v_{eff}/v_{chem} über den DS des Stärkemaleats auf, so erhält man Abb. 35. Aufgetragen sind Schnitte für vier verschiedene chemische Vernetzungsdichten zwischen $v_{chem}=0,093$ und $v_{chem}=0,217$ mol/l.

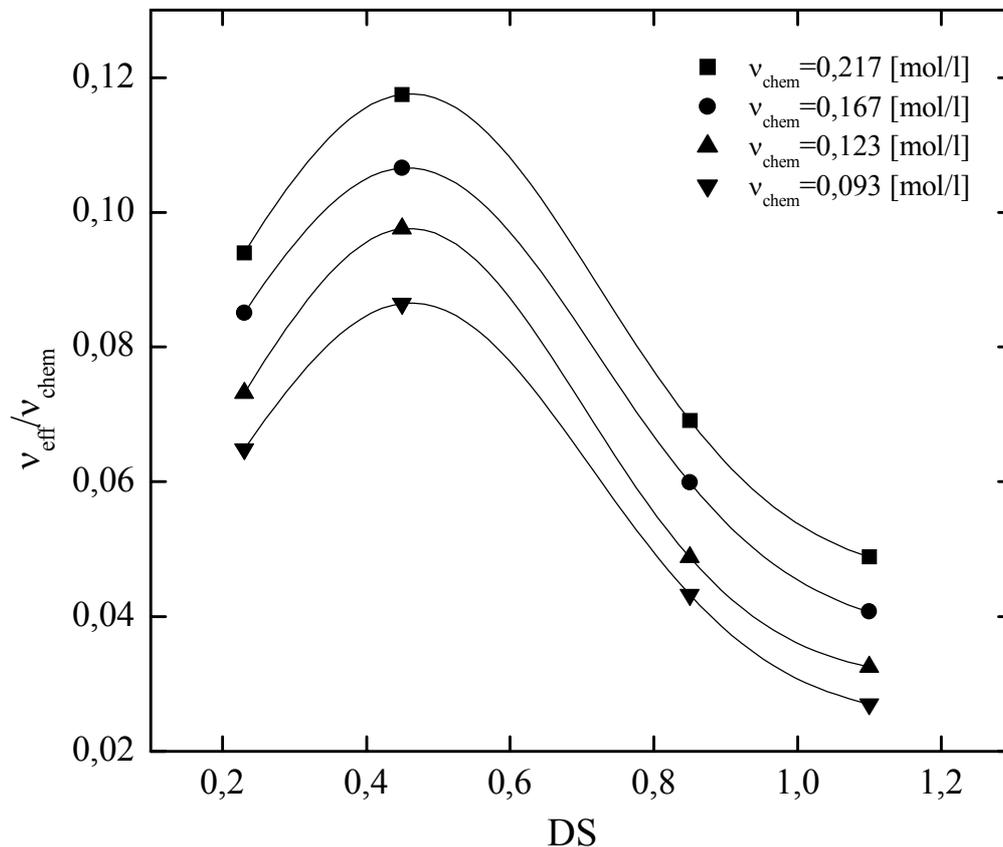


Abb. 35: Abhängigkeit der effektiven Vernetzungsdichte vom DS des Stärkemaleats. Aufgetragen ist das Verhältnis v_{eff}/v_{chem} für 4 unterschiedliche chemische Vernetzungsdichten über den DS. Die Lage der Kurven gibt den Anteil wieder, der effektiv elastisch in das Netzwerk eingebaut wurde.

Anhand des Profils ist deutlich zu erkennen, dass sowohl unterhalb als auch oberhalb von $DS=0,5$ die Effektivität der Vernetzung geringer ist. Es stellt sich die Frage warum die Vernetzung ausgerechnet bei $DS=0,5$ am effektivsten ist. Im Durchschnitt ist bei $DS=0,2$ nur jeweils eine Hydroxylgruppe jeder vierten Anhydroglucoseeinheit substituiert. Damit ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, dass ein bereits addierter Vernetzer eine weitere Doppelbindung findet, mit der er ein noch einmal reagieren kann. Wird der DS erhöht, so nimmt auch die Wahrscheinlichkeit für die intermolekulare Vernetzung zu, da mehr Doppelbindungen zu Verfügung stehen. Zum Beispiel ist bei $DS=0,5$ im Durchschnitt jede zweite, bei $DS=1$ sogar jede Anhydroglucoseeinheit einmal verestert. Mit steigendem DS muss allerdings auch verstärkt mit intramolekularen Reaktionen gerechnet werden, bei denen eine effektiv wirksame Netzstelle nicht zustande kommt. Das scheint schon oberhalb $DS=0,5$ der Fall zu sein. Offenbar befinden sich die beiden gegenläufigen Effekte bei $DS=0,5$ im Gleichgewicht, woraus die höchste Effektivität der Vernetzung resultiert. Das Verhältnis $v_{\text{eff}}/v_{\text{chem}}$ gibt auch wieder, wie hoch der Anteil an Vernetzer ist, der effektiv in das Netzwerk eingebaut wird. Es ist interessant, dass mit zunehmender Vernetzerkonzentration auch die Effizienz der Vernetzung zunimmt. Je mehr Vernetzer also zugesetzt wird, desto besser wird das Verhältnis zwischen eingesetzten und tatsächlich vernetzend wirkenden Vernetzer. Dieses Verhalten lässt sich nicht eindeutig erklären. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass mit zunehmender Vernetzungsdichte auch mehr Verschlaufungen gebildet werden (vgl. Kapitel 2.4.4), die als physikalische Netzstellen die effektive Vernetzungsdichte zusätzlich erhöhen.

3.6.2 Quellung in Abhängigkeit vom DS der Gele

Die Quellung von Polyelektrolyt-Gelen hängt von der Differenz der Ionenstärke zwischen Gel- und Quellmittelpphase ab. Bisher wurde nur die Konzentration der Ionen in der wässrigen Phase variiert. Unter der Voraussetzung, dass sich die Kettensteifigkeit der Polymerketten durch den DS nicht verändert, sollten Gele mit einer höheren Ladungsdichte bei gleicher Kochsalzkonzentration der Quelllösung und vergleichbarer effektiver Vernetzungsdichte stärker aufquellen können als Gele, die eine niedrige Ladungsdichte (=niedrigerer DS) besitzen. Zur Erinnerung sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Ladungen auf dem Polyelektrolyt fixiert sind und somit zusammen mit den Gegenionen die Gelphase nicht verlassen können. Aufgrund der größeren Anzahl an geladenen Gruppen in der Gelphase muss daher für denselben Verdünnungseffekt auch mehr Quelllösung in die Gelphase eindringen.

Die oben hergestellten Gele lassen sich analog Kapitel 3.5.2 in unterschiedlich konzentrierten Kochsalzlösungen quellen. Aufgrund des Polyelektrolyt-Charakters von Stärkemaleat, hängt der Gleichgewichtsquellungsgrad wieder von der Kochsalzkonzentration der Quelllösung ab. In Abb. 36 sind 2 Serien von jeweils 3 Gelen mit unterschiedlichen DS dargestellt, die im Vernetzungszustand eine effektive Vernetzungsdichte von $v_{\text{eff,V}}=0,012$ mol/l (oben) bzw. $v_{\text{eff,V}}=0,010$ mol/l (unten) aufweisen. Aufgetragen ist der absolute Quellungsgrad in g/g_{Pol} in Abhängigkeit von der Kochsalzkonzentration der Quelllösung in g/l in halblogarithmischer Darstellung.

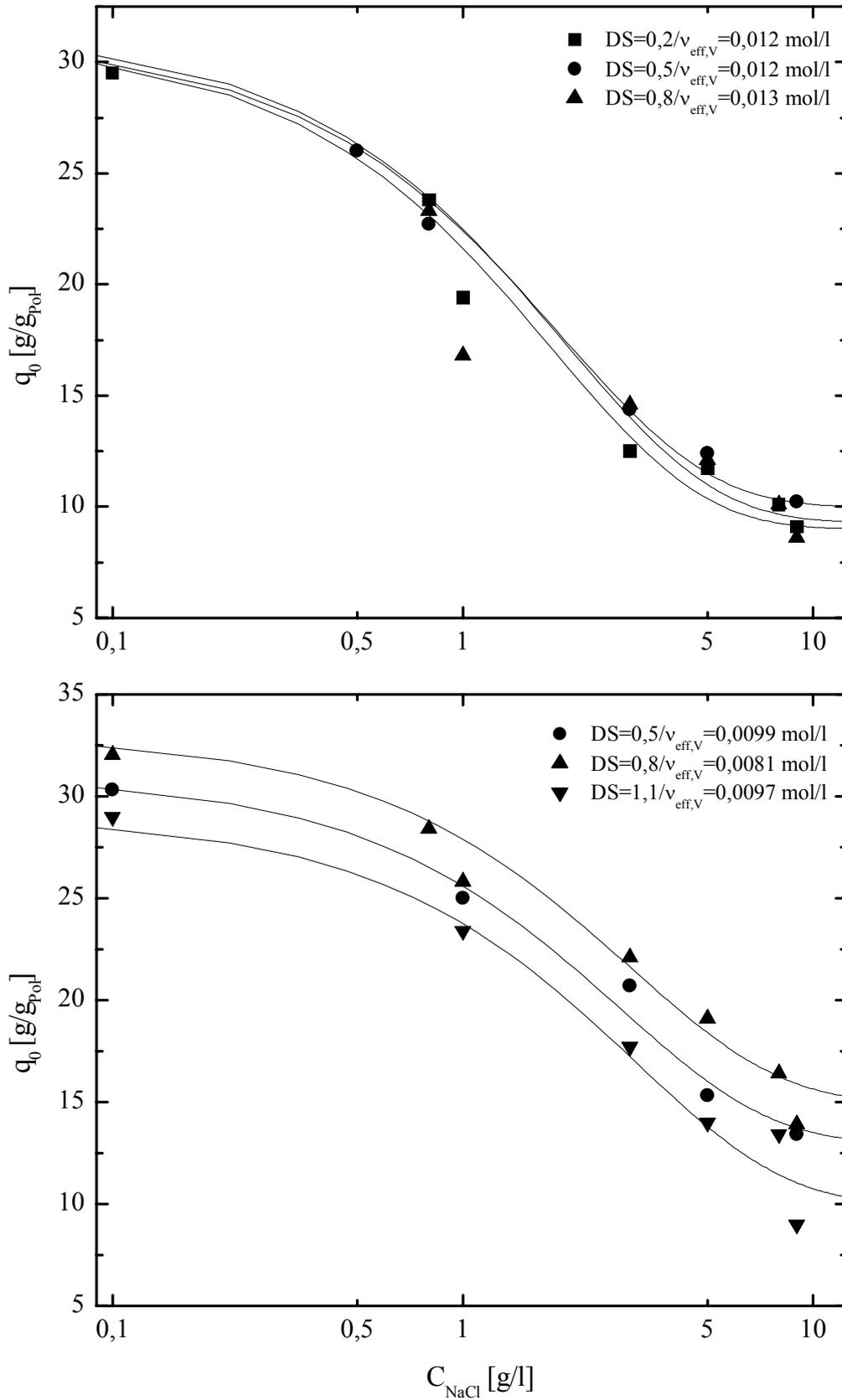


Abb. 36: Abhängigkeit des absoluten Quellungsgrades von der Kochsalzkonzentration der Quelllösung für Stärkemaleat-Gele mit einem DS zwischen 0,2 und 1,1 bei zwei verschiedenen effektiven Vernetzungsdichten im Vernetzungszustand

Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, dass sich der DS praktisch nicht auf das Quellverhalten der Gele auswirkt. Unabhängig von der Zahl der Ladungen quellen Gele mit gleicher effektiver Vernetzungsdichte auch gleich stark auf. Diese Beobachtung lässt zwei Schlüsse zu. Erstens kann die Flexibilität der Netzketten durch den DS stärker beeinflusst werden als erwartet. Dann müssten sich mit Zunahme des DS die gleichnamigen Ladungen stärker abstoßen, wodurch die Ketten weiter an Flexibilität verlieren. Die zweite Möglichkeit ist, dass die Flexibilität der Netzketten durch die verzweigte Struktur des Amylopektins beeinträchtigt wird. Wie auch die vorangegangenen Versuche gezeigt haben, besitzen die Seitenketten aufgrund des chemischen Aufbaus von Amylopektin einen sehr geringen Abstand zueinander, wodurch sie in ihrer Beweglichkeit stark eingeschränkt sind. Wie schon in Kapitel 2.6.1.2 beschrieben wurde, bewirkt diese gegenseitige Behinderung, dass das Molekül in Lösung nicht als Polymerknäuel, sondern in einer fächerartigen oder aufgerollten Form vorliegt. Aufgrund der starken Verzweigung kann davon ausgegangen werden, dass die Polymerdichte innerhalb des Moleküls höher ist als zwischen verschiedenen Molekülen. Eine Vernetzung wird dann bevorzugt innerhalb benachbarter Seitenketten eines Makromoleküls stattfinden. Die Kettenabschnitte werden dabei umso kürzer, je mehr Maleatreste auf den Ketten vorhanden sind. Diese mit dem DS anwachsende Inhomogenität der Netzstellen liefert sicherlich einen weiteren Beitrag dazu, dass trotz höherer Ladungsdichte im Polymer keine Verbesserung des Quellvermögens der Gele zu beobachten ist.

Es zeigt sich also, dass eine Erhöhung der Ladungsdichte durch Einführung zusätzlicher Maleatreste zu keiner Verbesserung des Quellungsgrades der Stärkemaleat-Gele führt. Obwohl die Zahl der ionischen Gruppen bei Stärkemaleaten mit DS 1,1 gegenüber DS 0,5 verdoppelt, gegenüber DS 0,2 sogar verfünffacht wird, ändert sich der Quellungsgrad bei vergleichbaren Gelen nicht merklich. Ob nun die mit dem DS abnehmende Kettenflexibilität oder die zunehmende Netzwerkinhomogenität dafür verantwortlich ist, lässt sich allerdings nicht eindeutig klären.

3.7 Vernetzung unter Zusatz von Natriumbisulfit und Natriumthioglykolat

Eine weitere Möglichkeit die Ladungsdichte zu erhöhen ohne gleichzeitig die Zahl der Doppelbindungen anzuheben, besteht darin, zusätzlich zu dem Vernetzer weitere monofunktionelle geladene Moleküle an das Stärkemaleat zu addieren. Bekanntlich reicht für die Vernetzung ein geringer Teil der im Stärkemaleat vorhandenen Doppelbindungen aus. Eine große Anzahl bleibt ungenutzt zurück. Durch die Einführung geladener monofunktioneller Schwefelverbindungen können die überschüssigen Doppelbindungen genutzt werden, um zusätzliche Ladungen in das Polyelektrolyt-Netzwerk einzuführen. Dabei wird die Anzahl der geladenen Gruppen auf dem Polyelektrolyt erhöht, ohne gleichzeitig durch eine höhere Zahl an Doppelbindungen die intramolekulare Vernetzung zu fördern. Im vorangegangenen Kapitel 3.6.2 wurde festgestellt, dass aufgrund verstärkter Vernetzung innerhalb eines Makromoleküls bei einem

höheren DS das Quellvermögen teilweise beeinträchtigt werden kann. Wird hingegen nur die Zahl ionischer Gruppen erhöht und keine weiteren Doppelbindungen eingeführt, so sollte die Steigerung der Ladungsdichte bei gleich bleibender Verteilung der Netzstellen das Quellvermögen der Gele verbessern. Aus ähnlichen Überlegungen heraus wurden von Wolf und seinen Mitarbeiter bestimmte Mengen an Natriumbisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) zugesetzt. Die Menge richtete sich nach der Vernetzermenge und variierte zwischen 0,1 und 99,9 Prozent (bezogen auf die vorhandenen Doppelbindungen). Ihr Ziel dabei war, die Quellfähigkeit ihrer getrockneten Gelpartikel auch noch nach längerer Lagerzeit zu erhalten. Diesbezügliche Untersuchungen ergaben, dass Gele, die nicht mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ umgesetzt wurden nach längerer Lagerzeit bei 50°C einen geringeren Quellungsgrad aufwiesen, als frisch hergestellte, getrocknete und gemahlene Gele. Dagegen wiesen Gele, die mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ hergestellt wurden nach längerer Lagerzeit ähnlich gute Werte auf, wie frisch hergestellte Gelpartikel. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ lässt sich ähnlich wie die Thiole unter leicht basischen Bedingungen addieren, wobei es in Lösung allerdings als Natriumhydrogensulfit (NaHSO_3) vorliegt^[74-76]. Ein, wie sich herausgestellt hat, wesentlicher Nachteil dabei ist, dass die Addition in der Regel nur bei höherer Temperatur ($>80^\circ\text{C}$) in ausreichender Geschwindigkeit abläuft. Die Herstellung der Gele sollte aber weiterhin bei Raumtemperatur stattfinden. Aus diesem Grund wurde ersatzweise auch Natriumthioglykolat (NaTGS) verwendet. Da NaTGS prinzipiell dieselbe Struktur besitzt wie PTMA, lässt es sich schon bei Raumtemperatur an Stärkemaleat addieren. In Abb. 37 sind die Reaktionen, die zu den doppelt geladenen funktionellen Gruppen führen, schematisch dargestellt.

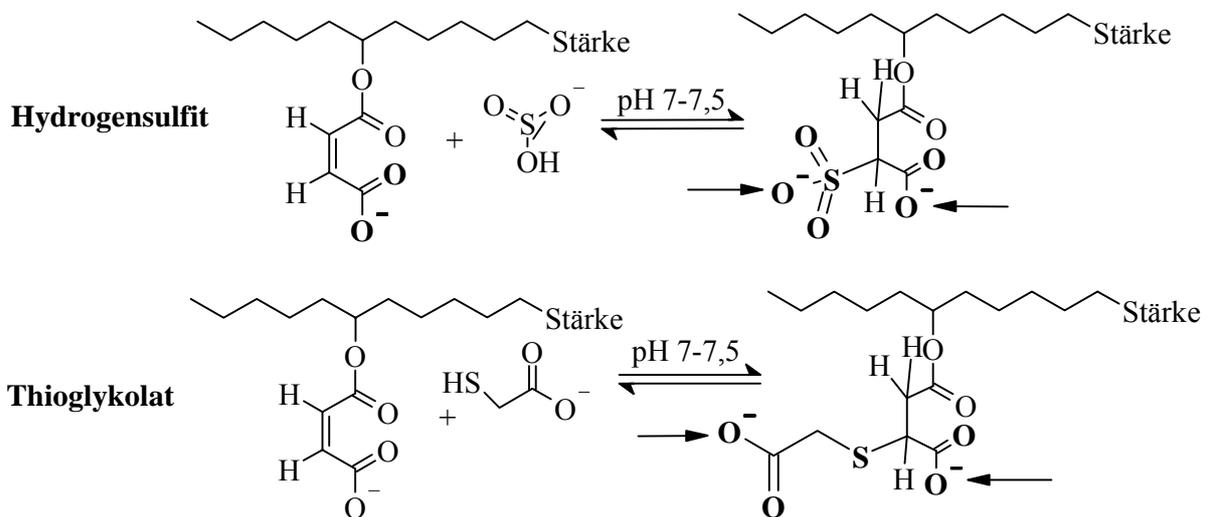


Abb. 37: Schema der Addition von NaHSO_3 und NaTGS an die Doppelbindung von Stärkemaleat mit Lage der zusätzlich eingeführten Ladung

Würden alle Doppelbindungen umgesetzt, so entsteht ein Polyelektrolyt, dessen Wiederholungseinheit 2 Ladungen trägt. Dabei ist zu beachten, dass die Ladungen im Vergleich zu ei-

nem Stärkemaleat mit $DS=1,0$ anders verteilt sind. Im Durchschnitt sitzen hier auf jeder zweiten Anhydroglucoseeinheit zwei Ladungen, während bei einem $DS=1$ durchschnittlich jede Anhydroglucoseeinheit eine Ladung trägt.

3.7.1 Einfluss von NaTGS und NaHSO₃ auf die Vernetzung mit PTMA

Die Menge an eingesetztem NaHSO₃ und NaTGS wirkt sich deutlich auf die Vernetzung aus, da PTMA und NaHSO₃ bzw. NaTGS miteinander um die Doppelbindungen konkurrieren müssen. In Abb. 38 ist der Schubmodul der Gele in Abhängigkeit von der Menge an zugesetztem NaHSO₃ bzw. NaTGS aufgetragen. Die Vernetzerkonzentration beträgt bei allen Gelen 7 Molprozent. Die Menge an NaTGS bzw. NaHSO₃ wurde zwischen 0 und 150 Molprozent variiert. Der pH-Wert der Na-Salzlösungen wurde mit NaOH ebenso wie die Stärkemaleat-Lösungen auf pH 7,5 eingestellt.

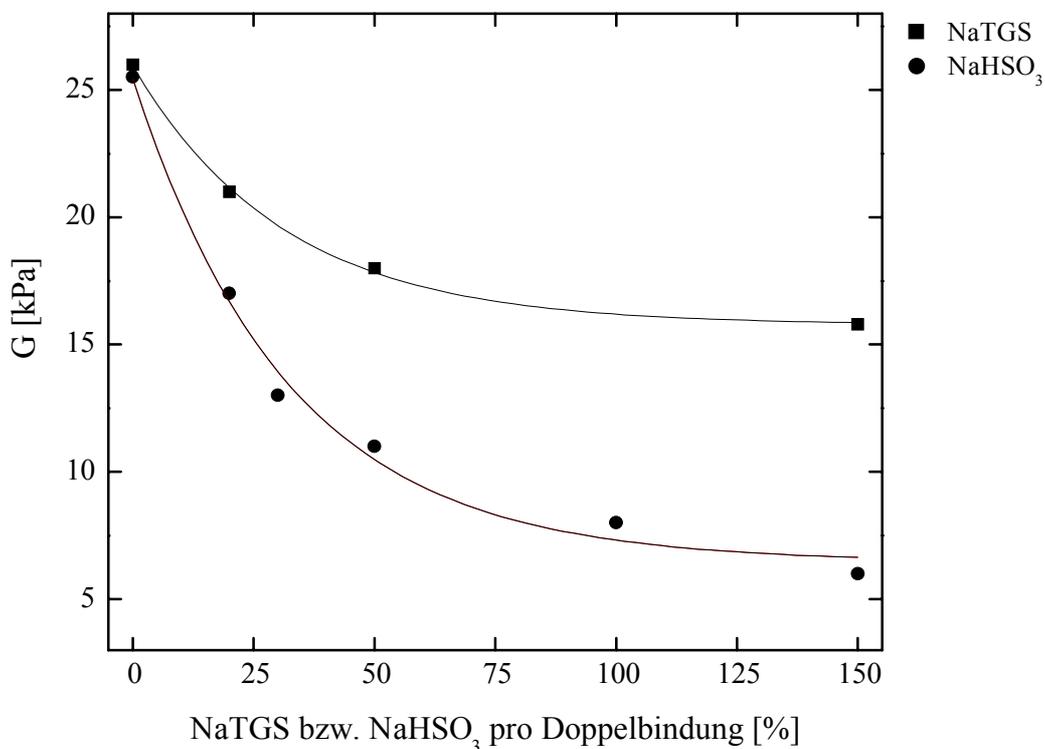


Abb. 38: Einfluss der angebotenen Menge an Elektrolyt pro Doppelbindung im Stärkemaleat mit $DS=0,5$ auf den Schubmodul G des Gels in Prozent. Die Vernetzung erfolgte mit 7 mol% PTMA bei $20^{\circ}\text{C}/24\text{h}$. Als reaktive Elektrolyten wurden wässrige Lösungen von Natriumthioglykolat (NaTGS) und Natriumhydrogensulfit (NaHSO₃) eingesetzt

Auf den ersten Blick stellt sich dar, dass der Schubmodul aufgrund der Konkurrenz zwischen dem Vernetzer und den beiden Salzen erwartungsgemäß mit steigendem Salzanteil abnimmt. Allerdings nimmt der Schubmodul bei Verwendung von NaHSO₃ deutlich stärker ab, als bei Zusatz von NaTGS. Dieses Ergebnis ist überraschend, da davon ausgegangen wurde, dass

NaHSO₃ erst bei höheren Temperaturen in ausreichender Weise addiert. Dennoch geht aus dem Verlauf hervor, dass NaHSO₃ im Vergleich zu NaTGS unter diesen Bedingungen besser mit den Doppelbindungen zu reagieren scheint. Bei genauerer Betrachtung stellt man allerdings fest, dass der Schubmodul bei zunehmender NaHSO₃-Menge kontinuierlich gegen Null zu streben scheint, während der Schubmodul der mit NaTGS umgesetzten Gele einen endlichen Grenzwert zustrebt. Er nimmt bei NaTGS um ca. 40 Prozent von 26 kPa auf 16 kPa ab. Bei NaHSO₃ reduziert sich der Modul hingegen um 75 Prozent von 26 kPa auf 7 kPa.

Verfolgt man den zeitlichen Verlauf des Schubmoduls eines Gels, das mit einem Gemisch aus PTMA und NaTGS vernetzt wurde und einem Gel, das mit der gleichen Menge PTMA/NaHSO₃ umgesetzt wurde, so stellt man ein völlig unterschiedliches Vernetzungsverhalten fest (Abb. 39).

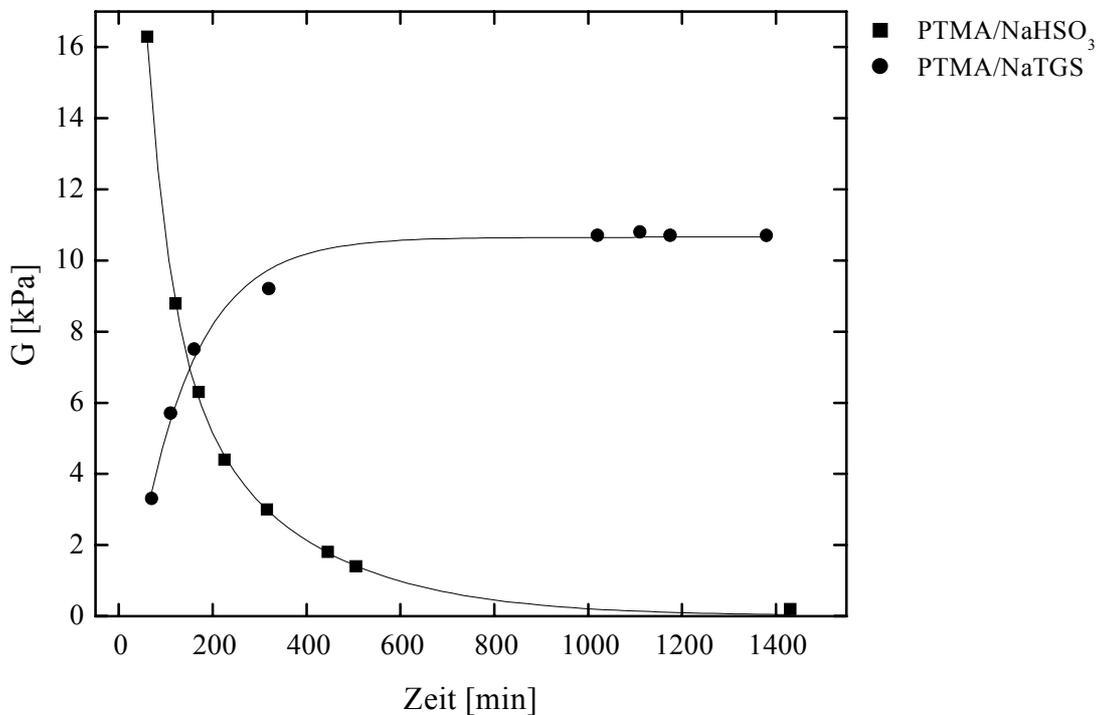


Abb. 39: Abhängigkeit des Schubmoduls von der Vernetzungszeit bei Gelen, die mit einer Mischung aus PTMA/NaHSO₃ bzw. einer Mischung aus PTMA/NaTGS. Die Vernetzung erfolgte bei 20°C mit ca. 3mol% PTMA.

Bei dem Gel, das mit der Mischung aus PTMA/NaTGS umgesetzt wurde, nimmt der Schubmodul erwartungsgemäß kontinuierlich bis zu seinem Grenzwert zu. Dagegen steigt bei der Mischung aus PTMA/NaHSO₃ der Schubmodul innerhalb kurzer Zeit sehr stark an und fällt dann innerhalb kurzer Zeit wieder stark ab. Der Verlauf lässt auf einen Abbau des Netzwerkes durch NaHSO₃ schließen. Wird nämlich parallel dazu der pH-Wert einer Stärkemaleat-Lösung gemessen, die mit 100 Mol-Prozent NaHSO₃ (Lösung 1) bzw. mit 100 Mol-Prozent NaTGS (Lösung 2) gemischt wurde, so ändert sich der pH-Wert der Lösung 2 nicht merklich. Dage-

gen nimmt er pH-Wert der Lösung, die NaHSO_3 enthält (Lösung 1), schon nach kurzer Zeit deutlich zu. Vergleicht man die in Abb. 40 dargestellte Änderung des pH-Werts in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mit der Änderung des Schubmoduls aus Abb. 39, so treten Zunahme des pH-Wertes und Abnahme des Schubmoduls im gleichen Zeitraum auf.

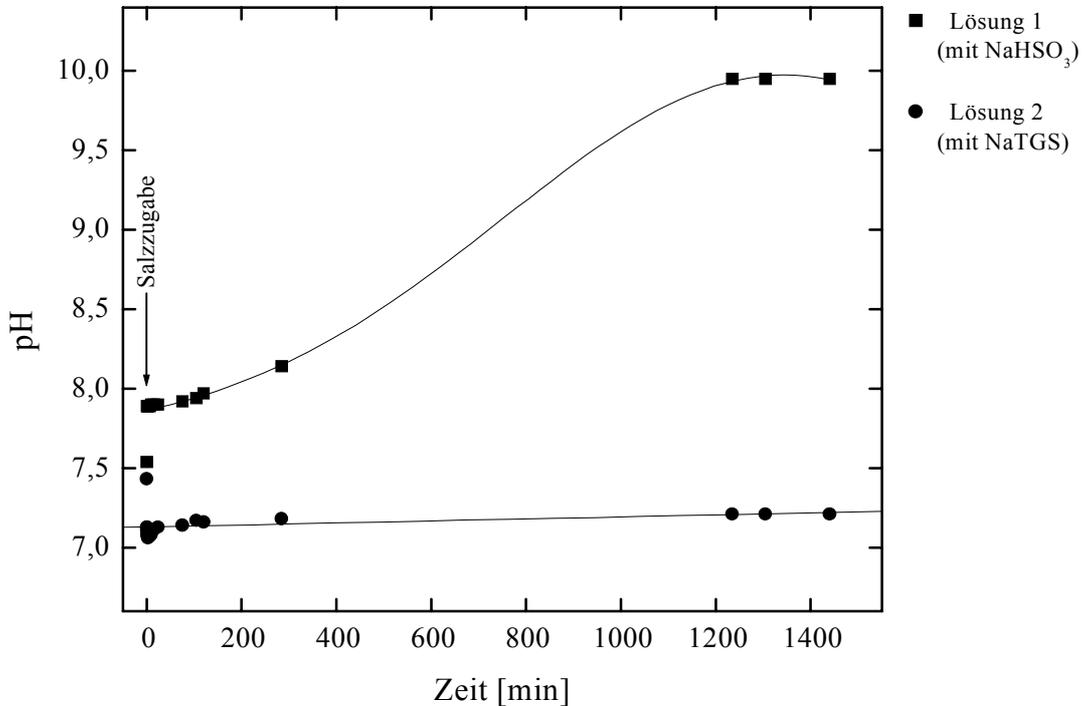


Abb. 40: Abhängigkeit des pH-Wertes eines Stärkemaleat/ NaHSO_3 -Lösung (Lösung 1) bzw. Stärkemaleat/ NaTGS -Lösung (Lösung 2) von der Reaktionszeit

Dieses Verhalten lässt sich am besten mit dem Säure-Base-Gleichgewicht von NaHSO_3 erklären. Bei NaHSO_3 handelt es sich um das Hydrogensalz einer zweiprotonigen Säure, das aufgrund seiner Dissoziationskonstanten sehr leicht zur Disproportionierung neigt und in dem H_2SO_3 mit NaHSO_3 und Na_2SO_3 im Gleichgewicht steht. Wird $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in Wasser gelöst, so entsteht ein Puffersystem, dessen Pufferkapazität β durch die Konzentration an NaHSO_3 bestimmt wird. Bekanntermaßen ist die Pufferkapazität eines Puffersystems in der Nähe des pK_S -Werts am größten. Für die beiden Stufen gelten folgende Gleichgewichte.



Die Vernetzung findet bei $\text{pH}=7,5$ statt. Bei diesem pH befindet sich das System schon knapp oberhalb der zweiten Dissoziationskonstanten pK_2 . Damit liegen HSO_3^- und SO_3^{2-} praktisch zu gleichen Teilen vor. Ebenso wie HSO_3^- ist aber auch SO_3^{2-} zur Addition an die Doppelbindung befähigt. Der Unterschied besteht nun darin, dass bei der Addition von einem Teil-

chen SO_3^{2-} zur Absättigung der negativen Ladung immer ein Proton benötigt wird, das vom Wasser geliefert werden muss. Zu Beginn findet nur Addition statt. Dabei ist es zunächst unerheblich welche der beiden Ionen an die Doppelbindung addiert. Wird Na_2SO_3 addiert wird gleichzeitig der pH-Wert der Mischung angehoben. Je höher der pH-Wert ist, desto weiter wird das Gleichgewicht in Richtung von Na_2SO_3 verschoben. Da es sich bei dem Polyelektrolyt um einen basenlabilen Ester handelt, reichen schon kleine Mengen aus, um den pH-Wert so weit zu erhöhen, dass die Verseifung eintritt. Da die Verseifung Hydroxidionen verbraucht, bleibt der pH-Wert im weiteren Verlauf konstant, was sich in einem Plateau im pH-Wert (pH 10) bemerkbar macht. Gleichzeitig nimmt Schubmodul kontinuierlich ab. Soll diese unerwünschte Nebenreaktion vermieden werden, dann muss der pH-Wert der Lösungen so gewählt werden, dass der Anteil an Na_2SO_3 möglichst gering ist. Gleichzeitig darf die Lösung nicht zu sauer sein, da sonst unter Umständen keine Reaktion mehr stattfindet oder sogar Stärkeabbau eintritt. Bei den Voruntersuchungen hat sich gezeigt, dass mit PTMA bei pH 5 immer noch eine gute Vernetzung möglich ist. Bei diesem pH ist aufgrund der pK_s -Werte die Konzentration NaHSO_3 am größten, wohingegen H_2SO_3 und Na_2SO_3 praktisch in keiner nennenswerten Konzentration auftreten. Vergleicht man die Abhängigkeit des Schubmoduls von der Konzentration an NaHSO_3 bei pH=5 mit denen bei pH 7,5, so ist ein deutlicher Unterschied im Vernetzungsverhalten festzustellen (Abb. 41).

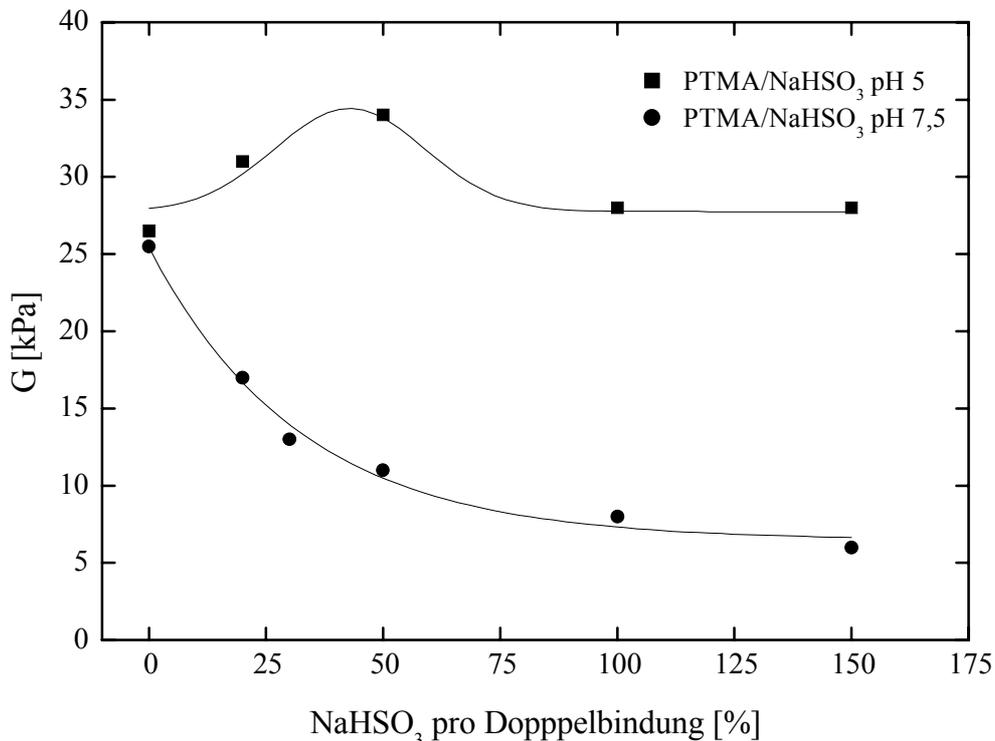


Abb. 41: Vergleich der Abhängigkeit des Schubmoduls von der eingesetzten Menge an NaHSO_3 nach 24-stündiger Vernetzung bei 20°C für zwei verschiedene pH-Werte

Während bei pH 7,5 der Schubmodul mit steigendem Anteil an NaHSO_3 kontinuierlich abnimmt, verbessert sich bei pH 5 zunächst die Vernetzung der Gele mit wachsendem Anteil an NaHSO_3 . Erst bei sehr hohen Konzentrationen ist eine Abnahme im Schubmodul zu verzeichnen. Die Vernetzung ist dabei am effektivsten, wenn 50 Molprozent an NaHSO_3 , bezogen auf die vorhandenen Doppelbindungen, eingesetzt werden. Bei pH 5 scheint NaHSO_3 zunächst eine aktivierende Wirkung auf die Vernetzung auszuüben. Da als reaktive Spezies bei der Vernetzung das Thiolat angenommen wird, deutet der Verlauf darauf hin, dass die Thiolat-Konzentration durch NaHSO_3 (aufgrund seines basischen Charakters) erhöht wird. Solange die Konzentration des Sulfits klein genug ist, wird die Vernetzung durch Verschiebung des Säure-Base-Gleichgewichts zwischen Thiol und Thiolat unterstützt. Bei sehr hohen Konzentrationen konkurrieren dagegen wieder PTMA und NaHSO_3 um die angebotenen Doppelbindungen, wodurch der Schubmodul analog zu NaTGS kontinuierlich wieder abnimmt.

3.7.2 Gegenüberstellung der hergestellten Gele

Stellvertretend für alle bisher untersuchten Gele ist in Abb. 42 jeweils ein Vertreter dargestellt. Die Gele besitzen im Vernetzungszustand dieselbe effektive Vernetzungsdichte. Angegeben sind jeweils die dafür benötigte Menge an PTMA, sowie der zugehörige Quellungsgrad in einer physiologischen Kochsalzlösung mit 9g/l NaCl. Das mit NaHSO_3 umgesetzte Gel wurde bei pH 5 hergestellt, die anderen bei pH 7,5.

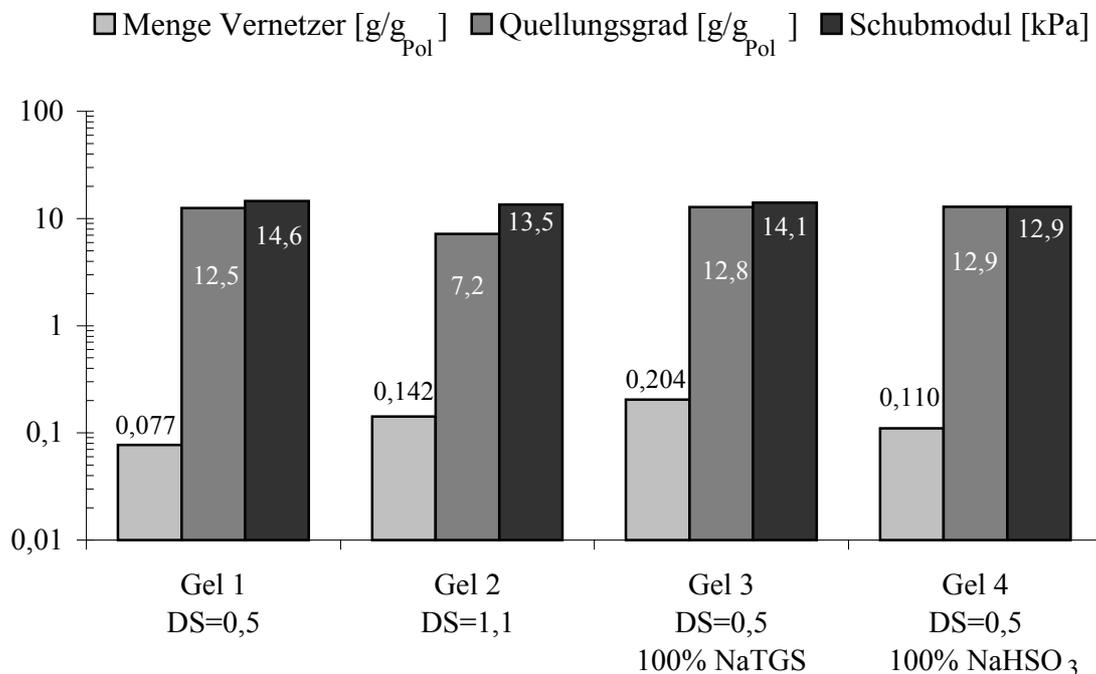


Abb. 42: Benötigte Menge an Vernetzer sowie Quellungsgrad nach Quellung in einer physiologischen Kochsalzlösung in Abhängigkeit von der Herstellung des Gels. Die Gele besitzen im Vernetzungszustand einen vergleichbaren Schubmodul

Abb. 42 zeigt, dass Gele mit vergleichbarer Vernetzungsdichte unabhängig von ihrer Herstellung gleiches Quellverhalten aufweisen. Obwohl die Zahl an ionischen Gruppen im Polyelektrolyt auf verschiedene Weise modifiziert wird, kann der Quellungsgrad nicht beeinflusst oder gar verbessert werden. Die Erhöhung des DS führt sogar zu einem leichten Einbruch im Quellverhalten. Hier wirken die inhomogene Verteilung des Esters und die verstärkte intramolekulare Vernetzung der Quellung entgegen. Unterschiede sind bei der benötigten Menge an Vernetzer festzustellen. Wird NaTGS zur Absättigung der Doppelbindungen verwendet, so wird zum Erreichen desselben Schubmoduls deutlich mehr Vernetzer benötigt als bei Gelen, die mit der Kombination NaHSO₃/PTMA oder nur mit dem Vernetzer hergestellt werden. Offensichtlich handelt es sich hierbei um eine echte Konkurrenz zwischen dem Vernetzer PTMA und dem monofunktionellen Thiolat NaTGS. Die Untersuchungen haben weiter gezeigt, dass durch Verwendung Hilfsmitteln wie Na₂S₂O₅ und NaTGS der Quellungsgrad der Gele ebenso wenig gesteigert werden, wie durch die Erhöhung die Erhöhung des DS. Damit erhärtet sich die Theorie, dass die Ursache für das schlechte Quellvermögen in der Struktur der Stärke zu suchen ist. Da das Amylopektin den größeren Anteil in der Stärke ausmacht, muss die starke Verzweigung des Systems als limitierender Faktor angesehen werden^[12]. Die Lösung des Problems bestünde darin, Stärke mit einem möglichst hohen Anteil an linearer Amylose als Ausgangsstoff zu verwenden. Zum Beispiel enthält Amylomais zu 75 Prozent Amylose (Tab. 1). Dieser ist jedoch im Vergleich zur normalen Kartoffelstärke deutlich teurer und somit für Herstellung von Superabsorbern nicht rentabel. Die Anreicherung des Amylopektins durch chemische Verfahren, wie fraktionierte Fällung mit Butanol oder Löseprozesse mit DMSO im Autoklaven, ist zeitaufwendig, noch teurer und nicht umweltfreundlich^[77-79].

3.7.3 Quellvermögen getrockneter Gele

Im vorangegangenen Kapitel hat sich herausgestellt, dass die Einführung von NaTGS und NaHSO₃ den Quellungsgrad der vorgequollenen PTMA-Stärke-Gelen nicht erhöhen können. Das ändert sich, wenn die Gele getrocknet und zu Pulver gemahlen werden. Superabsorber werden in den meisten Fällen in Pulverform eingesetzt. Daher ist es von besonderem Interesse zu untersuchen, wie sich die verschiedenen Gele im Bezug auf unterschiedliche Trocknungstemperaturen verhalten. Unabhängig von der Art des vernetzten Polymers quellen die Gele nach einem Trocknungsprozess immer weniger stark auf als die ungetrockneten Gele. Die genaue Ursache hierfür ist nicht geklärt und wird meist mit Begriffen wie Alterung und Verhornung umschrieben.

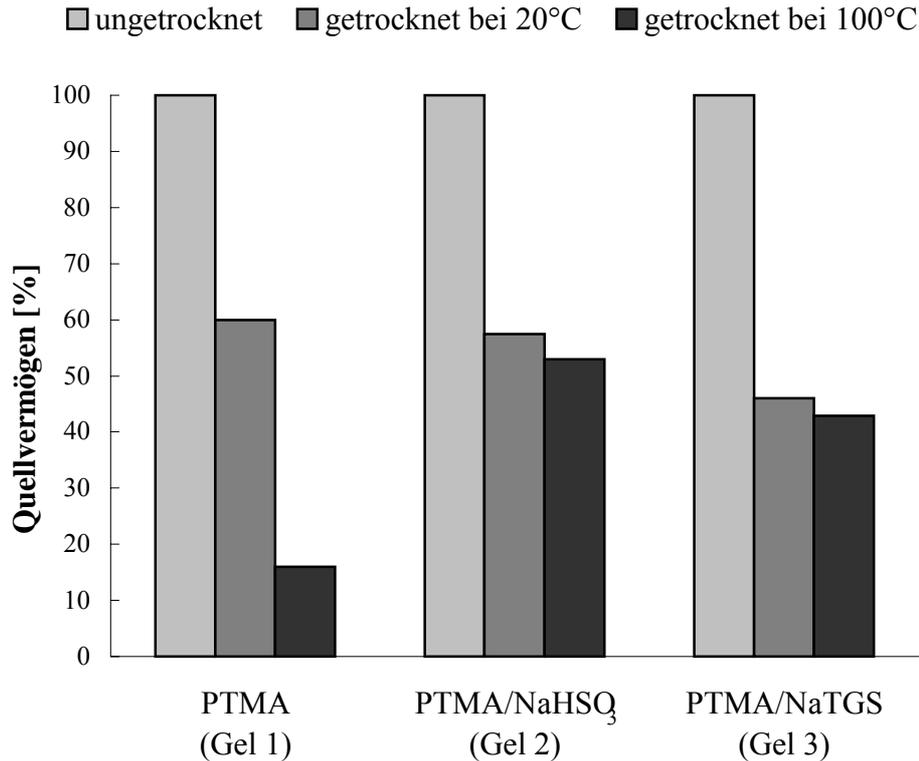


Abb. 43: Vergleich des Quellvermögens von getrockneten und gemahlene PTMA-Stärke-Gelen mit dem jeweiligen Quellungsgrad des ungetrockneten Gels. Dargestellt ist der relative Quellungsgrad der Gele nach Trocknung bei 20°C und 100°C bezogen auf den Quellungsgrad aus dem vorgequollenen Zustand in 0,9-prozentiger Kochsalzlösung. (Der Quellungsgrad der ungetrockneten Probe entspricht 100 Prozent)

Wie stark die Quellung zurückgeht hängt in erster Linie von der Art des Polymers ab. Aber auch die Trocknungsbedingungen können entscheidend sein. Am Beispiel von drei Stärke-Gelen, die nur mit PTMA (Gel 1) bzw. mit Mischungen aus PTMA/NaHSO₃ (Gel 2) bzw. PTMA/NaTGS (Gel 3) im Verhältnis 1/10 (10 mol% Vernetzer /100 mol% Salz) hergestellt wurde, hat ergeben, dass sich der Einsatz von NaTGS und NaHSO₃ positiv auf das Quellvermögen getrockneter, gemahlener Gelpartikel auswirkt. Die Gele wurden einmal bei 20°C im Vakuum, ein anderes Mal im Ofen bei 100°C getrocknet. Mit einer Rotationsmühle wurden die getrockneten Gele auf eine Korngröße von 120-180 µm gemahlen. Die Pulver wurden analog der DIN-Vorschrift DIN 53814 für 30 Minuten in 0,9-prozentiger Kochsalzlösung (9 g/l) gequollen und mit einer Zentrifuge die überschüssige Flüssigkeit von den gequollenen Gelpartikeln abgetrennt. Der Quellungsgrad wurde aus der Differenz des trockenen Gels und des gequollenen Gels ermittelt. Der erhaltene Quellungsgrad lässt sich mit dem aus der Quellung des ungetrockneten Gels ermittelt Wert vergleichen. In Abb. 43 ist die relative Änderung des Quellungsgrades in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur im Vergleich zum Quellungsgrad des ungetrockneten Gels aufgetragen, wobei der Quellungsgrad des ungetrockneten

Gels auf 100 Prozent gesetzt wurde. Wie erwartet, ist der Quellungsgrad der getrockneten Gelpartikel geringer als der der ungetrockneten Gelkörper. Allerdings beeinflusst die Trocknungstemperatur sehr stark das Quellvermögen der Partikel. Ohne Zusatz von Hilfsmittel ist der Unterschied am deutlichsten (Gel 1). Bei 20°C beträgt der Quellungsgrad 60 Prozent des Ausgangswertes. Bei 100°C erreicht das Gel nur noch 15 Prozent des ursprünglichen Wertes. Wird zusätzlich zum Vernetzer noch ein Überschuss von 100 Molprozent (bezogen auf die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen) an NaHSO₃ (Gel 2) bzw. NaTGS (Gel 3) zugegeben, so reagieren diese getrockneten Gelpartikel deutlich weniger auf Temperaturunterschiede. Bei 20°C ist die Differenz gegenüber dem ungetrockneten Zustand gleich groß wie bei Gel 1. Der Unterschied wird aber bei 100°C Trocknungstemperatur deutlich, bei der Gel 2 und Gel 3 fast das gleiche Quellvermögen aufweisen wie nach der Trocknung bei 20°C.

Der gegenüber dem ungetrockneten Zustand niedrigere Quellungsgrad ist mit Sicherheit auf die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken zurückzuführen, die nicht ganz vermieden werden können. Damit verknüpft sind Kristallisationsprozesse, die sich als zusätzliche, schwer zu lösende physikalische Netzstellen ebenfalls negativ im Quellungsgrad bemerkbar machen (Abb. 6). Der Unterschied zwischen Gel 1 und den Gelen 2 und 3 liegt darin, dass durch die fehlende Absättigung bei Temperaturen um 100°C die Doppelbindungen mit dem noch vorhandenen Vernetzer reagieren und so weitere Netzstellen aufbauen können. Die Vernetzung wird noch dadurch begünstigt, da bei der Trocknung das Quellmittel verdampft und damit die Netzketten näher zusammenrücken. Durch NaTGS scheint die nachträgliche Vernetzung nicht mehr so ausgeprägt zu sein. Das liegt vor allem daran, dass weniger Doppelbindungen im System vorhanden sind, die während der Trocknung mit vorhandenem Vernetzer reagieren können. Ähnliches ist bei NaHSO₃ denkbar. Die Addition von NaHSO₃ findet üblicherweise bei Temperaturen um 80°C statt. Offensichtlich reagiert NaHSO₃ bei 100°C im Gegensatz zu 20°C verstärkt mit den Doppelbindungen, und reduziert somit ebenfalls die Zahl der Doppelbindungen. Das gegenüber den PTMA/NaTGS-Gelen etwas bessere Quellvermögen der PTMA/NaHSO₃-Gele hat aber sicherlich noch einen weiteren Grund. Unter diesen extremen Bedingungen wird das Netzwerk aufgrund des Säure-Base-Verhaltens von NaHSO₃ sicherlich partiell verseift. In diesem Fall reduziert sich die Vernetzungsdichte im Gel, wodurch es besser aufquellen kann.

Es hat sich herausgestellt, dass sich NaTGS und NaHSO₃ positiv auf das Quellvermögen getrockneter Gelpartikel auswirken. Dabei eignet sich NaTGS besser für die Absättigung überschüssiger Doppelbindungen als NaHSO₃. Der Einsatz ist unproblematisch, da die Reaktion schon bei 20°C abläuft. Weiterhin muss keine Verseifung des Stärkeesters befürchtet werden wie es bei NaHSO₃ der Fall ist. Erwartungsgemäß ist der Quellungsgrad getrockneter Gele geringer als derjenige, der aus dem Vernetzungszustand erreicht werden kann. Aus Abb. 43 ist aber auch erkennbar, dass das Quellvermögen der bei 100°C getrockneten Gele gegenüber den bei 20°C getrockneten Gelen beibehalten werden kann, wenn zusätzlich zum Vernetzer

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ oder NaTGS zugesetzt wird. Dies ist von Vorteil, wenn man berücksichtigt, dass bei 20°C mindestens 24 Stunden getrocknet werden muss, wohingegen dieselbe Menge an Gel bei 100°C innerhalb weniger Stunden getrocknet und weiterverarbeitet werden kann. Mit dem billigeren NaHSO_3 lässt sich derselbe Effekt nur auf Kosten der Stabilität der Gele erreichen.

Obwohl Stärke-Gele hinsichtlich des Quellvermögens weit hinter den synthetischen Superabsorbentien zurückbleiben, lassen sich die biologisch abbaubaren Systeme sicherlich für spezielle Anwendungen einsetzen. Durch die Veresterung mit geladenen α,β -ungesättigten Verbindungen eröffnet sich eine Vielzahl von Möglichkeiten, die auch weiterhin verfolgt werden sollten. Schwefelverbindungen sind besonders im Hinblick auf die Addition bei Raumtemperatur unter milden Bedingungen dazu sehr gut geeignet. Im Hinblick auf die Quellfähigkeit sind sicherlich native Systeme bevorzugt, die einen linearen Aufbau besitzen.

4 Addition von Thiolen an die Doppelbindung des Maleinsäureesters

Die vorangegangenen Kapitel beleuchteten das mechanische Verhalten und die Quellung der hergestellten Stärkemaleat-Gele. Dabei stellte sich heraus, dass die Vernetzer unterschiedlich gut mit den Doppelbindungen des Stärkemaleats reagieren. In diesem Kapitel soll nun auf die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten näher eingegangen werden.

4.1 Synthese von Kaliummonoethylmaleat

Für Untersuchungen, welche die Aufklärung eines Reaktionsmechanismus zum Ziel haben, ist ein Polymersystem nicht geeignet. Im Fall von Stärkemaleat reagieren die Schwefelverbindungen mit der Doppelbindung des Maleatrestes. Es kann daher angenommen werden, dass die Reaktion von der benachbarten Estergruppierung nicht wesentlich beeinflusst wird. Ersetzt man das Stärkegerüst durch einen einfachen Alkohol, so entsteht ein System, das sich bezüglich der Reaktivität nicht sonderlich von Stärkemaleat unterscheidet, aber deutlich leichter zu untersuchen ist. Kaliummonoethylmaleat (KMEM) ist eine Verbindung, die alle wesentlichen Merkmale des Stärkemaleats aufweist. Es besitzt eine Carboxylat-Funktion auf der einen und eine Esterfunktion auf der anderen Seite. Damit sind alle erforderlichen Gruppierungen vorhanden. Die Verbindung lässt sich sehr einfach aus Maleinsäureanhydrid und Ethanol unter Zugabe von Kaliumcarbonat synthetisieren^[80]. Das Produkt wird in hoher Ausbeute erhalten und kann als Feststoff leicht isoliert und gereinigt werden (vgl. Kapitel 5.3.2). Es handelt sich um eine einfache Addition unter basischen Bedingungen wobei das Gleichgewicht durch Entweichen des CO₂ auf die Seite des Produktes verschoben wird.

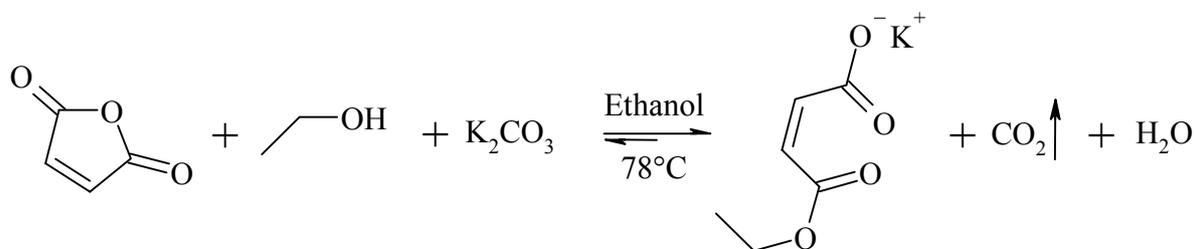


Abb. 44: Schematische Darstellung der Synthese von KMEM aus MSA in Ethanol

4.2 Verfolgung der Addition von Thiolen an KMEM mittels ¹H-NMR-Spektroskopie

Ziel der Untersuchungen war es, die Addition verschiedener Thiole an KMEM mit Hilfe spektroskopischer Methoden zu verfolgen. Die Ergebnisse sollten Aufschluss darüber geben, welche Faktoren für die unterschiedlich hohe Reaktivität der Vernetzer verantwortlich sind.

Zur Verfolgung der an der Addition von Thiolen an den Maleatrest eignen sich die üblichen schnellen spektroskopischen Methoden wie die UV/VIS-Spektroskopie nicht [81-89]. Versu-

che nicht umgesetzte Schwefelverbindungen mit Hilfe UV/VIS-aktiver Verbindungen umzusetzen, erbrachten keine auswertbaren Ergebnisse.

Die ^1H -Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie) hat sich trotz eines längeren Zeitfensters in diesem speziellen Fall als das am besten geeignete Verfahren erwiesen. Die Aufnahmen benötigen im Durchschnitt etwa eine Minute. Aufgrund der geringen Geschwindigkeit der Reaktion ändert sich in diesem Zeitraum die Konzentration der Reaktionspartner kaum. Der Fehler, der hierbei gemacht wird, ist dadurch so gering, dass das gemessene Spektrum noch als Momentaufnahme betrachtet werden kann. Die NMR-Spektroskopie hat darüber hinaus gegenüber anderen Verfahren den Vorteil, dass nicht nur eine Verbindung, sondern alle beteiligten Reaktionspartner gleichzeitig erfasst werden können. Aufgrund des einfachen Aufbaus des Spektrums von KMEM können Änderungen im Spektrum auch leicht verfolgt werden (Abb. 45).

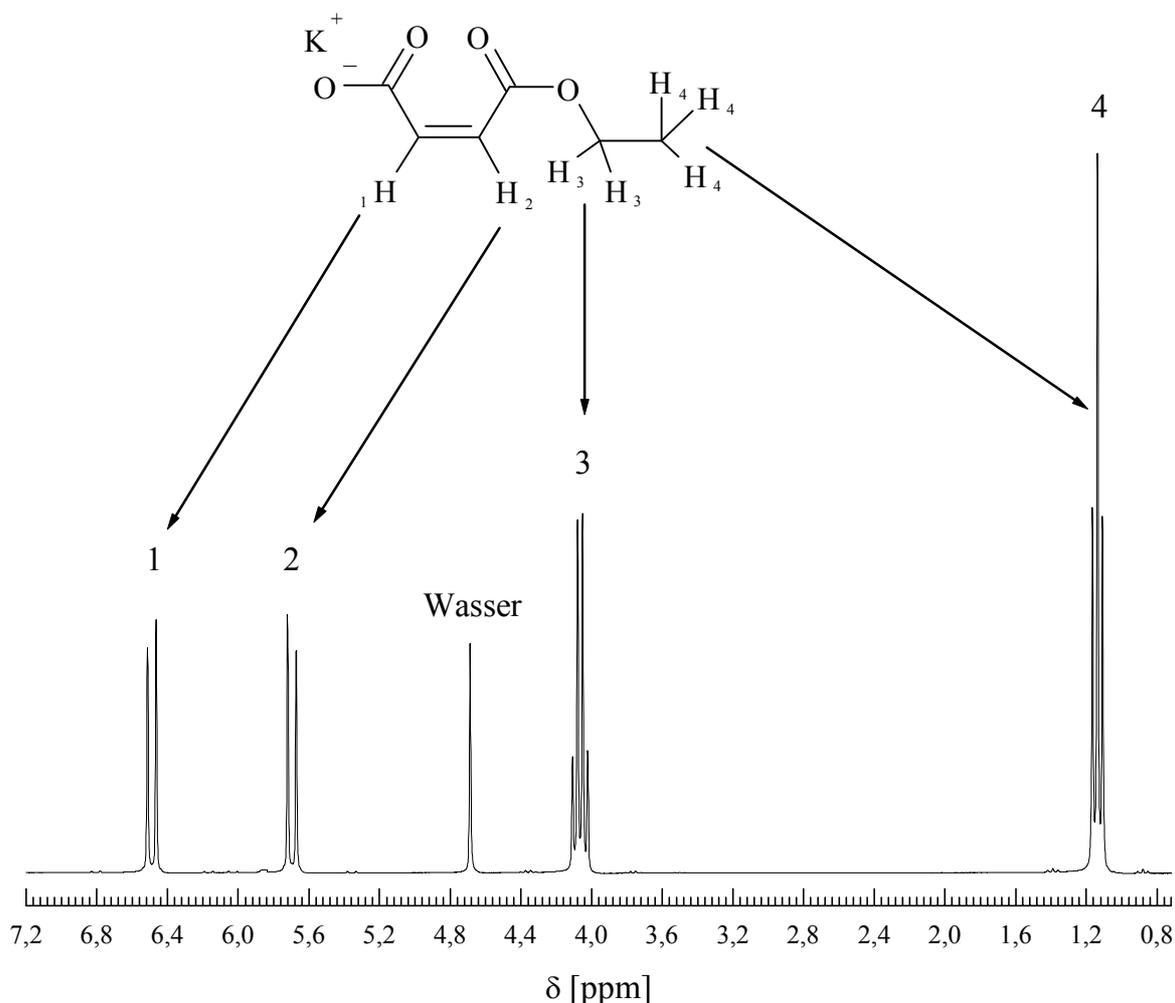


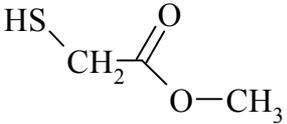
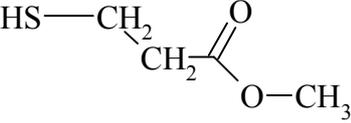
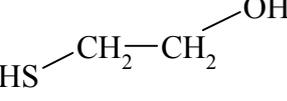
Abb. 45: ^1H -NMR-Spektroskopische Aufnahme einer wässrigen Lösung von KMEM (aufgenommen bei 250 MHz in D_2O , $c=0,01$ mol/l).

Im ^1H -NMR-Spektrum treten nur 4 unterschiedliche Signalgruppen auf. Die beiden olefinischen Protonen H_1 und H_2 treten bei Verschiebungen von $\delta=6,45$ ppm und $\delta=5,65$ ppm auf. Das Quartett mit einer Intensität von 2 Protonen bei $\delta=4,1$ ppm ist der Methyleninheit, das Triplett bei $\delta=1,1$ ppm (4) mit der Intensität von 3 Protonen der Methylgruppe des Ethylesters zuzuordnen. Das Signal bei $\delta=4,69$ ppm wird vom Wasser hervorgerufen.

4.3 Modellverbindungen für die Vernetzer

Um die Reaktion von Thiolen an KMEM näher zu untersuchen ist es vorteilhaft, anstelle der Vernetzer, die mehrmals reagieren können, Verbindungen einzusetzen, die nur einmal reagieren können. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass für vergleichbare Ergebnisse die chemische Struktur des Thiols weitgehend mit der des korrespondierenden Vernetzers übereinstimmt. In Tab. 6 sind die Verbindungen zusammengestellt, die anstelle der Vernetzer für die spektroskopischen Untersuchungen eingesetzt wurden.

Tab. 6: Für die spektroskopischen Untersuchungen eingesetzten Thiole mit ihrer Struktur und dem korrespondierenden Vernetzer.

Thiol	Struktur	Korrespondierender Vernetzer
Thioglykolsäuremethylester (TGME)		PTMA
Mercaptopropionsäuremethylester (MPME)		PTMP
2-Mercaptoethanol (ME)		EDDT

Für PTMA wurde zunächst Thioglykolsäure, später dann Thioglykolsäuremethylester eingesetzt. Der Methylester ist besser geeignet, um eventuell auftretende Nebenreaktionen der freien Säure zu vermeiden. Das gleiche gilt für MPME. Auch hierbei handelt es sich, wie bei PTMP, um einen Ester der 3-Mercaptopropionsäure. Für EDDT wurde 2-Mercaptoethanol eingesetzt. Ein weiterer Vorteil ist die Wasserlöslichkeit der in Tab. 6 dargestellten Verbindungen. Dadurch ist gewährleistet, dass im NMR-Spektrum scharfe, gut auswertbare Signale erhalten werden.

Bevor auf die verschiedenen Reaktionen eingegangen wird, ist es notwendig die Lage der Signale der betrachteten Thiole mit denen von KMEM zu vergleichen und den einzelnen Proto-

nen der Verbindungen zuzuordnen. Damit wird die Auswertung der Produktsignale bei den im weiteren Verlauf betrachteten Reaktionen erleichtert. In Abb. 46 sind die NMR-Spektren der Thiole (gemessen in D₂O) dargestellt.

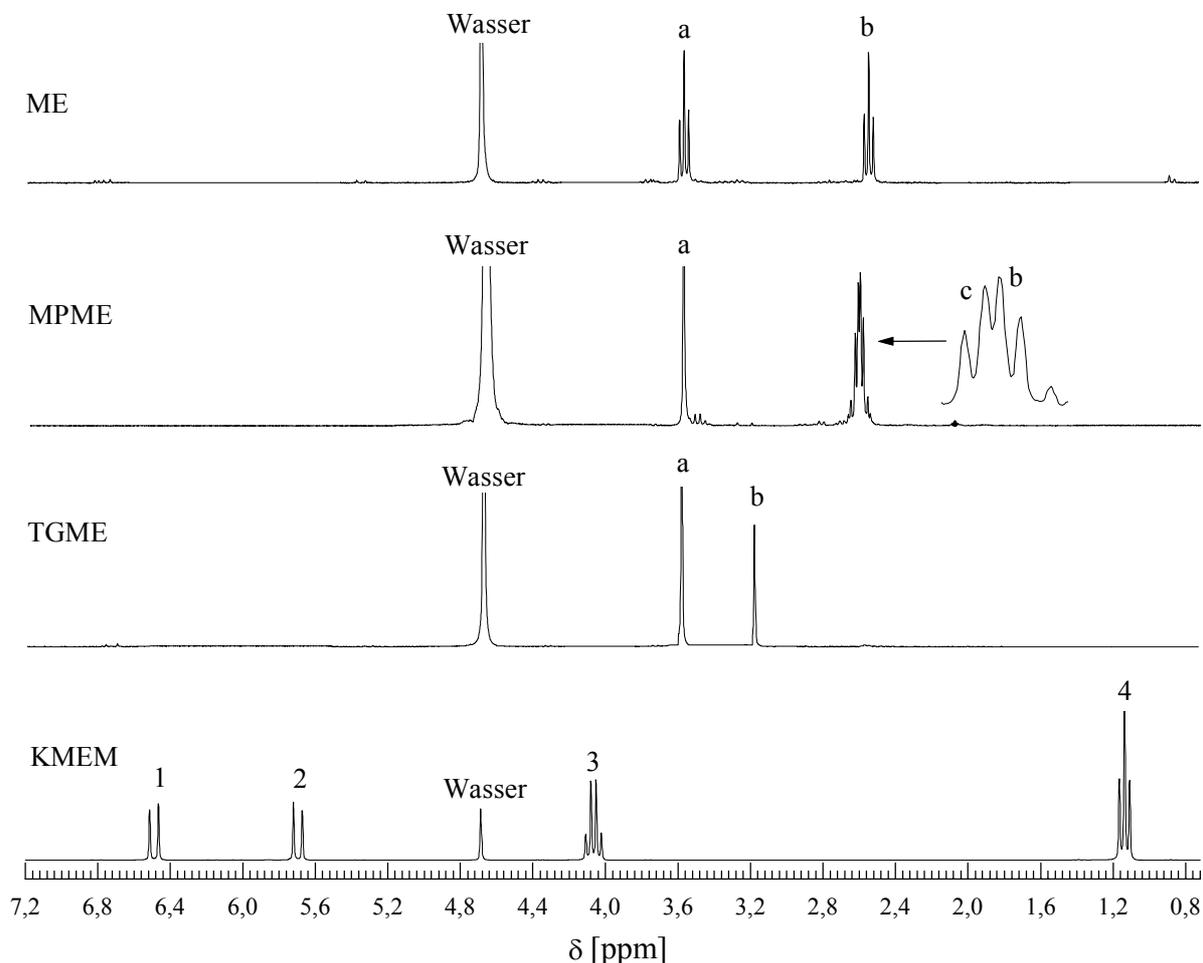


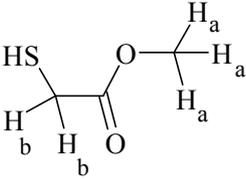
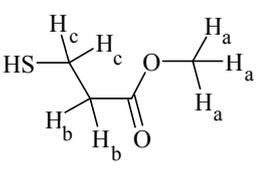
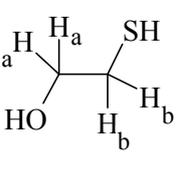
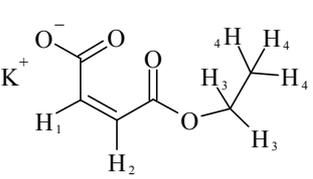
Abb. 46: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von KMEM, TGME, MPME und ME (aufgenommen in D₂O).

Glücklicherweise unterscheidet sich die Lage der Thiol-Signale deutlich von denen, die bei KMEM auftreten. Das ist von Vorteil, da es dadurch möglich ist anhand der Abnahme der Signalintensität der beiden olefinischen Protonen von KMEM dem Verlauf der Reaktion zu folgen. Um im weiteren Verlauf Verwechslungen zu vermeiden, werden die Protonen der Thiole mit den Kleinbuchstaben a-d beschriftet. Die Protonen von KMEM erhalten arabische Ziffern ohne Apostroph, während die Produkte mit Arabischen Ziffern und Apostroph gekennzeichnet werden. In Tab. 7 sind die Signale aller verwendeten Edukte mit ihrer chemischen Verschiebung aufgelistet. Die Buchstaben in den runden Klammern geben die Multipli-

zität (Singulett (S), Dublett (D) etc.) wieder. In den eckigen Klammern stehen Signalbeschriftung und die Zahl der Protonen.

Tab. 7: Zuordnung der chemischen Verschiebung der Protonen-Signale von KMEM, TGME, MPME und ME aus Abb. 46. [Zuordnung, Anzahl der Protonen]

δ [ppm]	TGME	MPME	ME	KMEM
1,06 (T)	-	-	-	[H ₄ , 3]
2,55 (T)	-	-	[H _b , 2]	-
2,59 (T)	-	[H _c , 2]	-	-
2,61 (T)	-	[H _b , 2]	-	-
3,17 (S)	[H _b , 2]	-	-	-
3,57 (T)	-	-	[H _a , 2]	-
3,58 (S)	[H _a , 3]	[H _a , 3]	-	-
4,08 (Q)	-	-	-	[H ₃ , 2]
4,69 (S)	Wasser	Wasser	Wasser	Wasser
6,44 (D)	-	-	-	[H ₂ , 1]
6,73 (D)	-	-	-	[H ₁ , 1]

Struktur	TGME (II)	MPME (III)	ME (IV)	KMEM (I)
				

Na₂S als vierte eingesetzte Verbindung enthält keine Protonen und ist daher hier nicht aufgeführt.

4.4 Addition von TGME an KMEM

Bei der Verfolgung der Addition von Thiolen an die Doppelbindung nimmt die Intensität der beiden olefinischen Protonen H₁ und H₂ in KMEM ab, während neue Signale im Bereich der gesättigten Protonen zwischen $\delta=3,5$ und $2,0$ ppm auftauchen. Die Abnahme der Intensität gibt an, wie hoch der Anteil an KMEM ist, der bis zum Zeitpunkt der Messung abreagiert hat. Am Beispiel der Reaktion von TGME mit KMEM bei pH 7,5 soll zunächst dargestellt werden, wie sich das Spektrum mit zunehmender Addition verändert. Dazu wurden Lösungen von KMEM und TGME im Verhältnis 1:1 gemischt und die Konzentration beider Komponenten so gewählt, dass sich der Verlauf der Reaktion gut mittels NMR-Spektroskopie verfolgen

lässt. Experimentell hat sich im fertigen Gemisch für KMEM eine Konzentration von $C_0=0,067$ mol/l als am besten geeignet erwiesen. Damit ist gewährleistet, dass sich während der Messung die Konzentration der beteiligten Komponenten nicht wesentlich ändert, aber die zeitlichen Änderungen in einem angemessenen Zeitrahmen mit ausreichender Genauigkeit verfolgt werden können. In Abb. 47 sind die Aufnahmen von KMEM vor Zugabe von TGME und der fertigen Reaktionslösung nach 3 und 72 Minuten sowie nach 24 Stunden Reaktionszeit dargestellt.

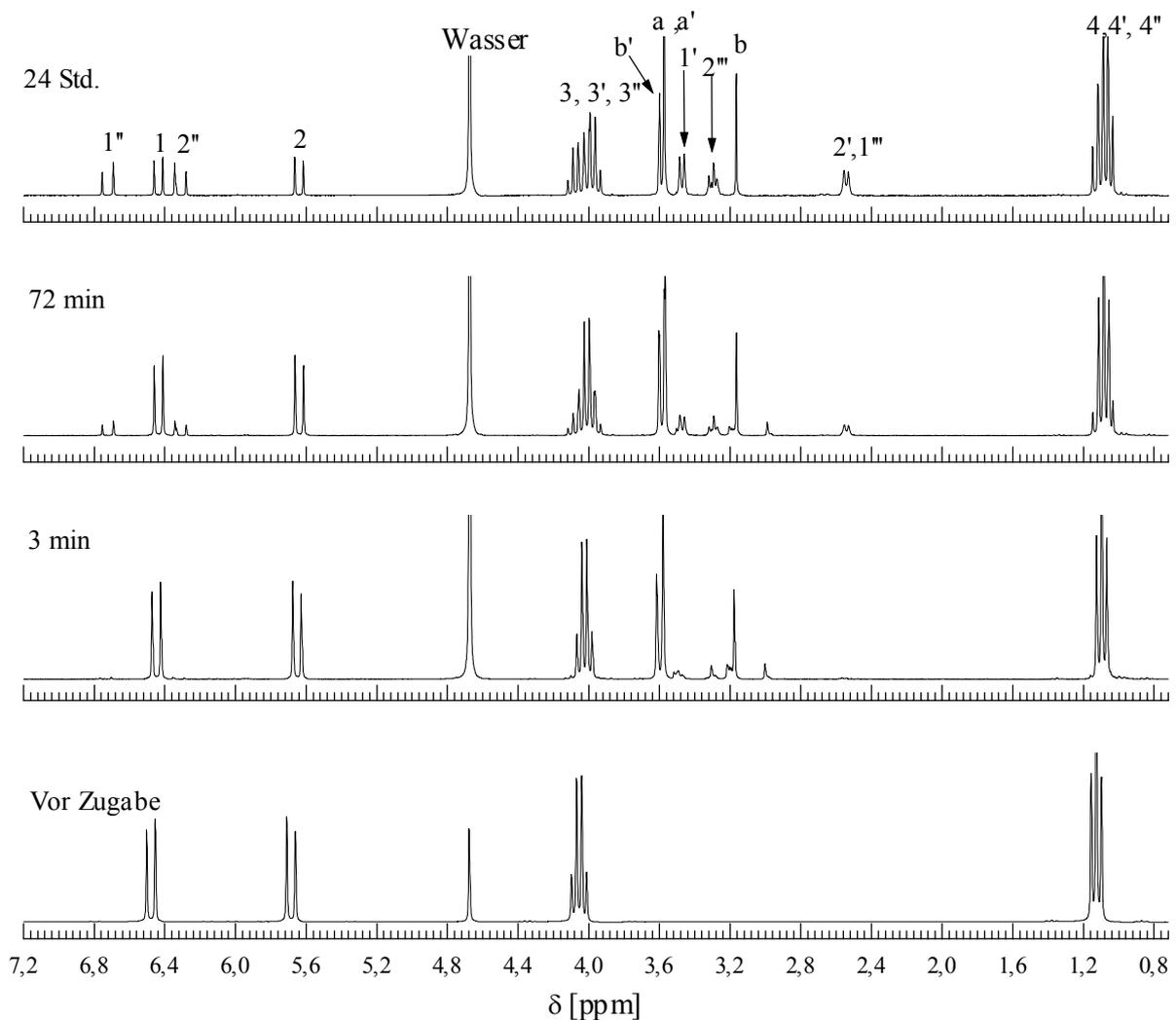


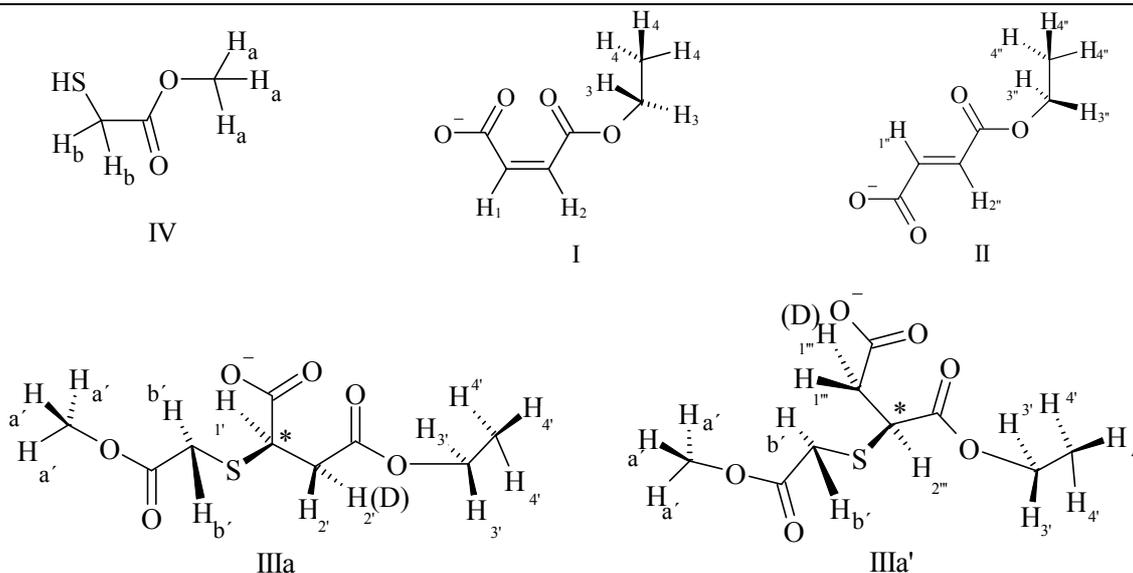
Abb. 47: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von KMEM vor Zugabe einer äquimolaren Menge an TGME und nach 3 min, 72 min bzw. 24 Std. Reaktionszeit nach Zugabe von TGME.

Schon nach kurzer Zeit treten im Bereich der Aliphaten ($1'-4'$) neue Signale auf, während die Peaks von KMEM bei $\delta=6,45\text{ppm}$ (1) und $\delta=5,56\text{ppm}$ (2) deutlich an Intensität verlieren. Nach 24 Stunden Reaktionszeit lässt sich keine Änderung im Spektrum mehr feststellen.

Gleichzeitig mit den Produktsignalen treten auch im Bereich der Olefine bei $\delta=6,72\text{ppm}$ ($1''$) und $\delta=6,30\text{ppm}$ ($2''$) neue Signale auf, die keinem Additionsprodukt zugeordnet werden können. Die Reaktion von TGME mit KMEM führt also zu mehreren unterschiedlichen Produkten, von denen zwei als Additionsprodukte, ein drittes als Monoethylfumarat identifiziert werden konnten. Die Lagen der Signale sind zusammen mit den dazugehörigen Verbindungen in Tab. 8 zusammengestellt.

Tab. 8: Zuordnung der Signale zu den Verbindungen, die im NMR-Spektrum der Reaktion von KMEM mit TGME (Abb. 47) auftreten.

Verschiebung	Multiplett	Verbindung	Proton
1,03-1,14	Multiplett	I, II, IIIa, IIIa'	$[H_{4,4'},4'']$
2,54	Dublett	IIIa, IIIa'	$[H_{2'},H_{1''}]$
3,17	Singulett	IV	$[H_b]$
3,30	Triplett, (Dublett)	IIIa, IIIa'	$[H_{2''}]$
3,47	Dublett	IIIa, IIIa'	$[H_{1'}]$
3,58	Singulett	IV	$[H_{a,a'}]$
3,60	Singulett	IIIa, IIIa'	$[H_b]$
3,93-4,12	Multiplett	I, II, IIIa, IIIa'	$[H_{3,3'},3'']$
5,63	Dublett	I	$[H_2]$
6,30	Dublett	II	$[H_{2''}]$
6,44	Dublett	I	$[H_1]$
6,72	Dublett	II	$[H_{1''}]$



4.4.1 Interpretation

Bei den entstandenen Additionsprodukten handelt es sich um 2'-Thiomethylacetato-2-mercaptoethylsuccinat (IIIa) und 2'-Thiomethylacetato-3-mercaptoethylsuccinat (IIIa'), deren Signale sich teilweise überlagern. Das Auftauchen von zwei Additionsprodukten ist nicht sonderlich überraschend. Die Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von Jones und Reid^[90], die nach der Addition verschiedener Thiole an unsymmetrischen Doppelbindungen feststellten, dass die unkontrollierte Reaktion immer zwei verschiedene Produkte liefert. Die Untersuchungen ergaben, dass die Reaktion sowohl durch Base als auch durch Radikale induziert werden kann. Findet die Reaktion basen-induziert statt, so entsteht hauptsächlich das Markovnikov-Produkt. Dabei wird das Thiol an das Kohlenstoffatom addiert, das die stabilere anionische Zwischenstufe liefert. Dagegen wird bei der radikalisch induzierten Addition an denjenigen Kohlenstoff addiert, der das Radikal besser stabilisieren kann. Die radikalische Reaktion findet zum Beispiel dann statt, wenn die Lösungen, wie im vorliegenden Fall, nicht von Sauerstoff und anderen Radikalbildnern befreit worden sind^[91]. Da die Addition von TGME an KMEM im neutralen bis schwach basischen Milieu durchgeführt wird, ist allerdings die basen-induzierte Reaktion sicherlich bevorzugt, wodurch primär das Markovnikov-Produkt (IIIa) entsteht. In diesem Zusammenhang sei noch angemerkt, dass alle Verbindungen nach der Addition ein chirales Zentrum (*) aufweisen. Somit entstehen bei der Reaktion nicht nur 2 sondern gleich 4 Additionsprodukte, von denen zwar zwischen dem Markovnikov- und dem Anti-Markovnikov-Produkt, nicht aber zwischen den jeweiligen R- und S-Enantiomeren der beiden Konfigurationsisomeren unterschieden werden kann. Da alle 4 Produkte aber Additionsprodukte der Reaktion von KMEM mit dem Thiol darstellen, spielt es für die Vernetzung keine wesentliche Rolle nach welchem der beiden Mechanismen die Netzstelle gebildet wird. Von größerer Bedeutung ist die Lage des Gleichgewichts zwischen Edukt und Produkt. Wie aus Abb. 47 hervorgeht wird das Gleichgewicht empfindlich durch die Bildung von Monoethylfumarat (KMEF) gestört. Dass es sich tatsächlich um KMEF handelt lässt sich nachweisen, indem die Lage der Protonen der Mischung mit der Lage der Protonensignale des mit Kaliumcarbonat (K₂CO₃) neutralisierten Fumarsäuremonoethylesters verglichen werden (Abb. 48). Auf den ersten Blick sind die in der Reaktionslösung auftretenden Signale mit denen von KMEF identisch. Allerdings sind die chemischen Verschiebungen nicht identisch. Sie liegen in der Mischung bei $\delta=6,74$ ppm und $\delta=6,33$ ppm, wohingegen in der reinen Lösung von KMEF die beiden Signale bei $\delta=6,78$ ppm und $\delta=6,41$ ppm auftauchen. Da dieser Effekt aber auch zwischen der Reaktionslösung und dem reinen Lösung aus KMEM festzustellen ist, muss davon ausgegangen werden, dass die unterschiedliche Verschiebung nur durch die veränderte chemische Umgebung im Reaktionsgemisch verursacht wird.

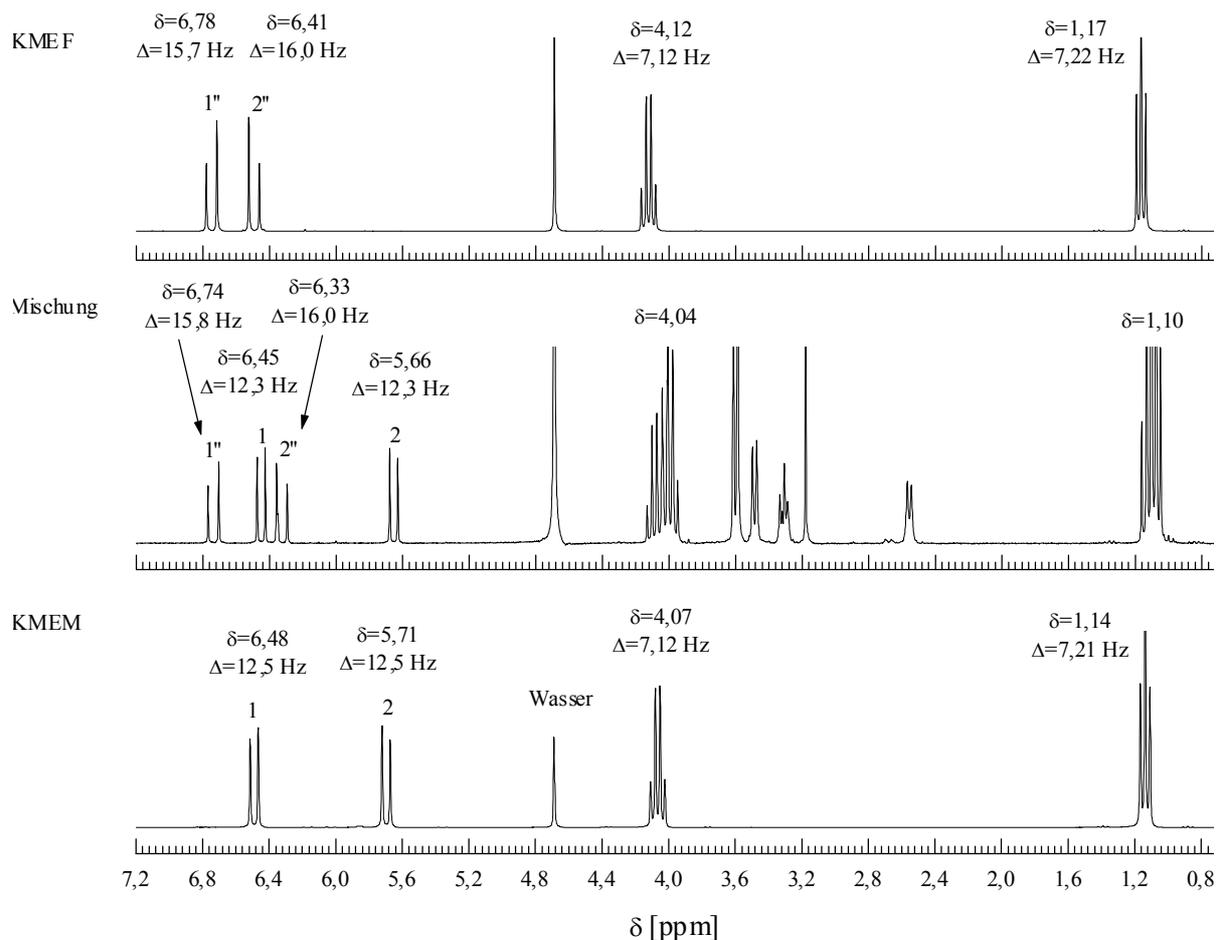


Abb. 48: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Mischung mit denen von KMEF und KMEM.

Diese Isomerisierung ist bei Olefinen, die mit Nucleophilen umgesetzt werden, häufiger zu beobachten und wurde von Nicolet^[92] auf eine stabile Zwischenstufe zurückgeführt, aus der sich nach Rotation um die σ -Bindung (I) die Doppelbindung wieder zurückbildet (Abb. 49).

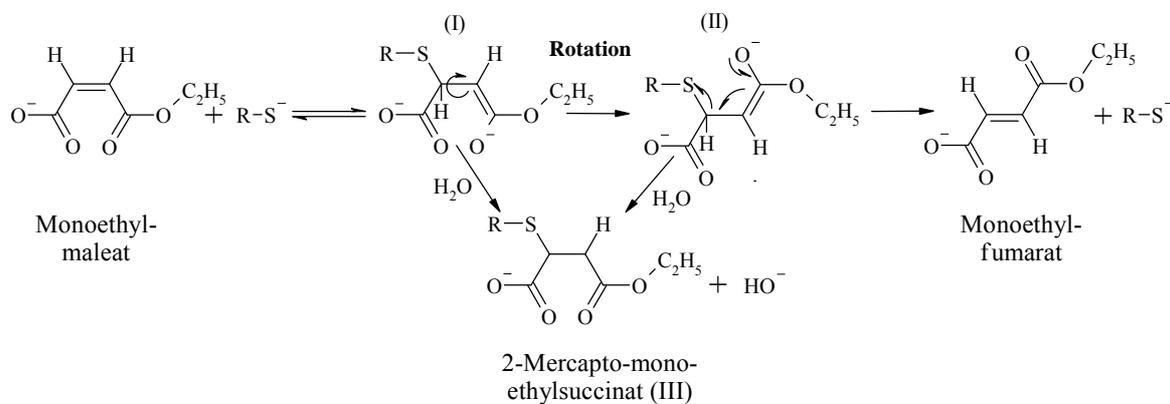


Abb. 49: Schema der Isomerisierung von KMEM zu KMEF nach Nicolet^[92]

Es ist anzunehmen, dass die Tendenz zur Isomerisierung mit der Stabilität der anionischen Zwischenstufe zunimmt. Im Fall von KMEM wird durch Rotation um die Einfachbindung (I→II) das zum Maleinsäureester isomere, aber thermodynamisch wesentlich stabilere Monoethylfumarat gebildet. Hierdurch lässt sich auch der hohe Anteil an KMEF erklären, der anscheinend nicht dazu befähigt ist, mit TGME zu reagieren.

4.4.2 Reaktionen von MPME, ME und Na₂S mit KMEM

In Kapitel 3.5 hat sich herausgestellt, dass die Vernetzungsdichte durch die Art des Vernetzers beeinflusst wird. Diese Unterschiede lassen sich unter anderem auf die unterschiedliche Reaktivität des Vernetzers zurückführen. Diese Unterschiede sollten bei der Reaktion der korrespondierenden monofunktionellen Thiole mit KMEM im NMR-Spektrum nachzuweisen sein. Lässt man die Verbindungen mit KMEM 48 Stunden reagieren, so ergeben sich die in Abb. 50 dargestellten Spektren.

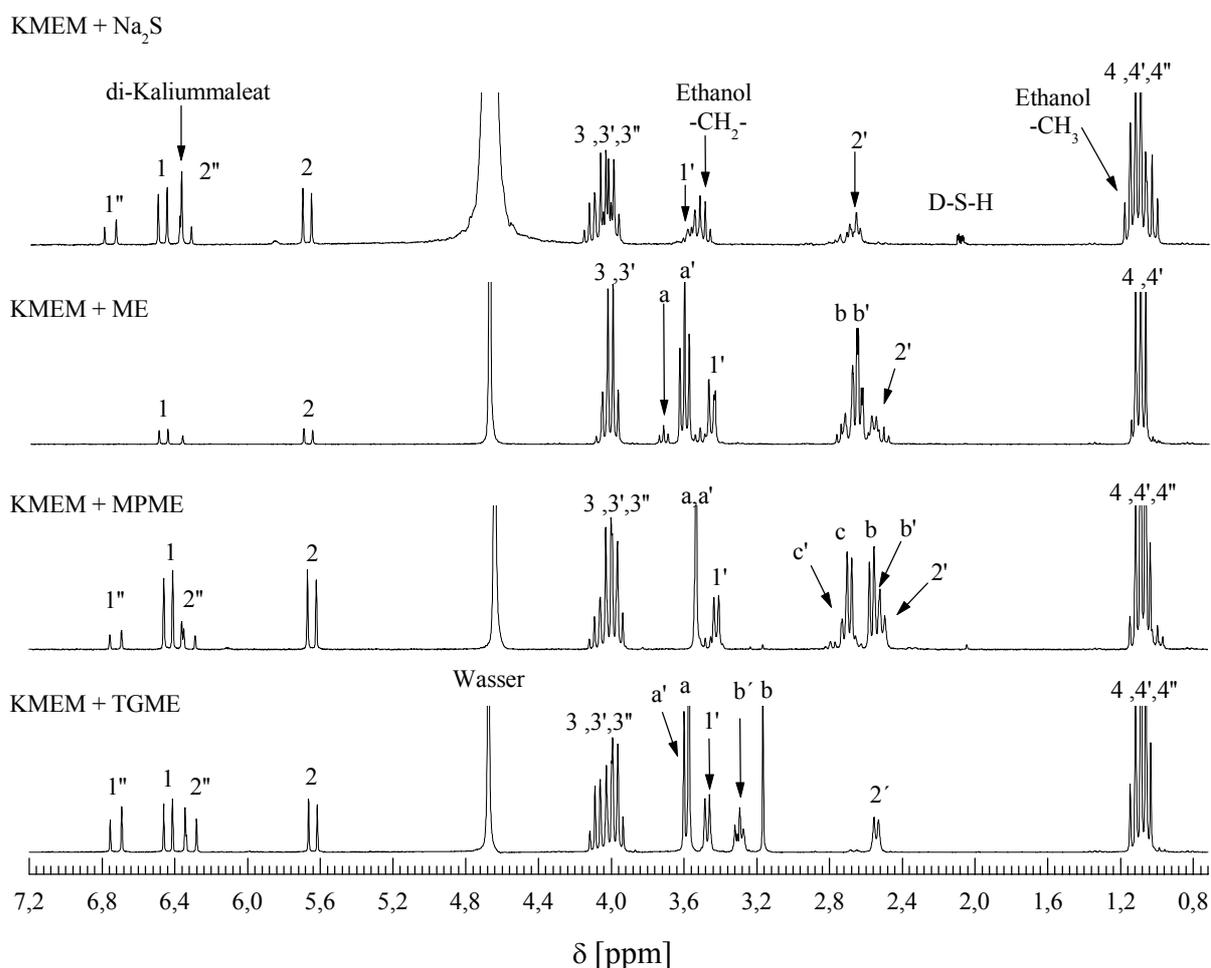
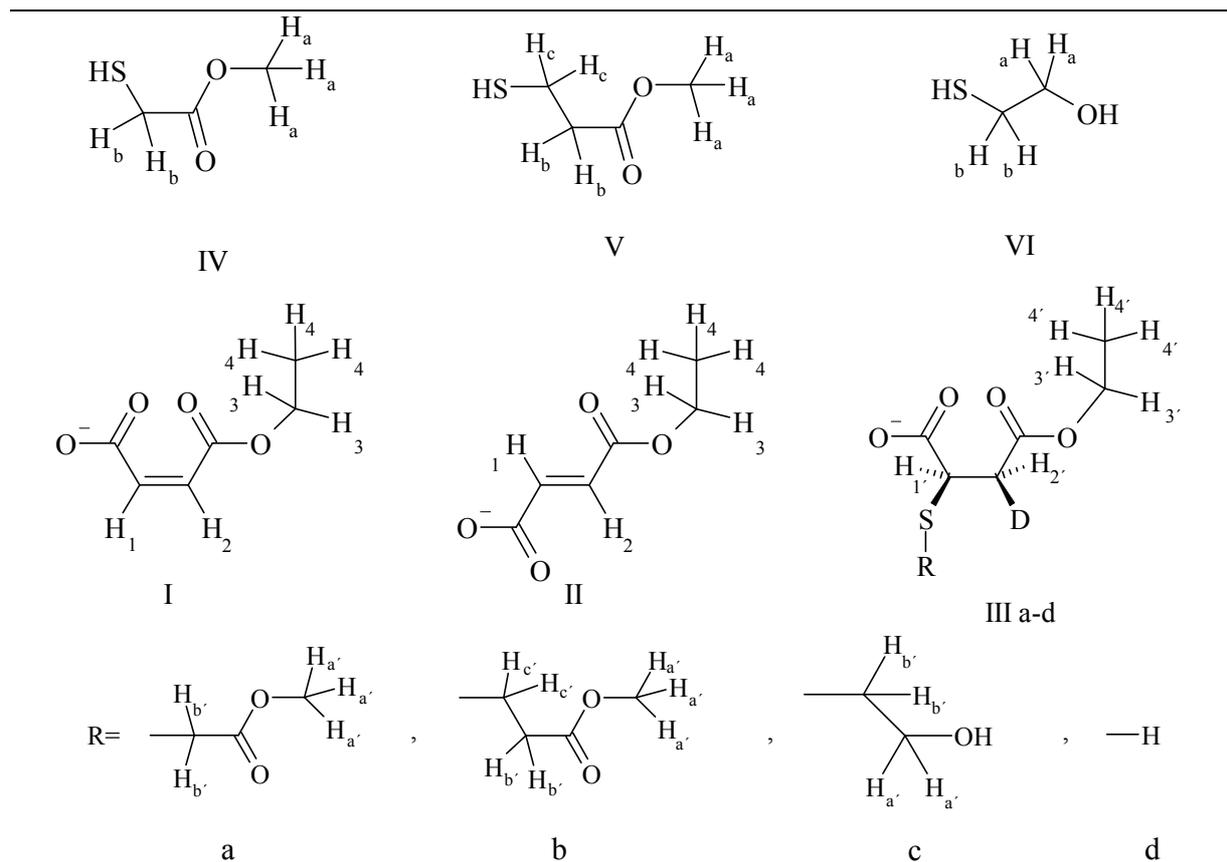


Abb. 50: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der jeweiligen Reaktionsgemische von KMEM mit TGME, MPME, ME und Na₂S im Verhältnis 1:1 nach 48 Stunden Reaktionszeit

Wie bei der Reaktion von KMEM mit TGME treten mit der Zeit neue Signale im Bereich der gesättigten Verbindungen auf. Die Zuordnung der Signale zu der jeweiligen Verbindung sind in Tab.9 zusammengefasst. Die zugehörigen Verbindungen befinden sich auf der folgenden Seite.

Tab. 9: Zuordnung der NMR-Signale zu den jeweilig entstandenen Verbindungen

δ [ppm] (Multiplizität)	Verbindung	Proton [H_x]	J_3 -Kopplung (Hz)
7	I, II, IIIa-d	4, 4', 4''	-
2,54 (d)	IIIa	2'	6,25
2,56 (d)	IIIb	2'	6,50
2,56 (d)	IIIc	2'	5,25
2,61 (t)	V, IIIb	b, b'	6,75
2,64-2,75 (m)	III d	2'	-
2,65 (t)	IIIc	b'	7,25
2,74 (t)	V	c	6,75
2,76 (t)	IIIb	c'	-
3,17 (s)	IV	b	-
3,30 (m)	IIIa	b'	-
3,47 (d)	IIIa	1'	6,25
3,44 (d)	IIIb	1'	6,50
3,46 (d)	IIIc	1'	7,00
3,51(m)	Ethanol	-CH ₂ -	-
3,58 (s)	IV	b	-
3,58 (m)	III d	1'	-
3,53 (s)	V	a, a'	-
3,60 (s)	IIIa	a'	-
3,72 (t)	VI	a	5,75
3,93-4,12 (m)	I, II, IIIa-b	3, 3', 3''	-
3,97-4,09 (m)	I,II,IIIc	3, 3'	-
5,63 (d)	I	2	12,26
6,30 (d)	II	2''	16,00
6,37 (s)	di-Kaliummaleat	-CH=CH-	-
6,44 (d)	I	1	12,00
6,72 (d)	II	1''	15,76



Wie bei TGME unterschieden sich die chemischen Verschiebungen der aus der Reaktionsmischung erhaltenen Signale geringfügig von den Spektren der reinen Verbindungen. Auch hier wird die Differenz in der Verschiebung wahrscheinlich durch die unterschiedliche chemische Umgebung zwischen Reaktionslösung und den reinen Komponenten hervorgerufen. Schon aus den Spektren lässt sich erkennen, dass die verschiedenen Thiole in Analogie zu den korrespondierenden Vernetzer unterschiedlich gut mit KMEM reagieren. Beim Vergleich der Signalintensitäten von KMEM fällt sofort auf, dass Mercaptoethanol (ME) den besten Umsatz erzielt. TGME reagiert deutlich schlechter mit KMEM als ME. Während von KMEM mit ME nach 24 Stunden praktisch kaum noch Produkt übrig ist, findet man mit TGME einen deutlichen Anteil von KMEM und KMEF. Das ist überraschend, da die Vernetzung gezeigt hat, dass PTMA ähnlich gut vernetzt wie EDDT. Noch schlechter reagieren MPME und Na₂S. Daneben treten in Na₂S weitere Nebenprodukte auf, die auf eine Verseifung des Esters schließen lassen. Auf den ersten Blick stimmt das Additionsverhalten der monofunktionellen Thiole mit der Vernetzung überein. Einzige Ausnahme bildet TGME, das anhand des NMR-Spektrums deutlich schlechter zu addieren scheint als erwartet.

4.5 Kinetische Aspekte der Addition von Thiolen an KMEM

Bisher wurden die Spektren von Reaktionen betrachtet, die sich im Gleichgewichtszustand befanden. Die geringe Geschwindigkeit der Reaktion ermöglicht es aber auch das Verhältnis

von Edukt zu Produkt zu jedem beliebigen Zeitpunkt durch die Aufnahme eines Spektrums festzuhalten. Die Signalintensität ist dabei zur Konzentration der Verbindung in der Lösung proportional. Um aus der Intensität auf die Konzentration schließen zu können, wird ein Standard benötigt, dessen Intensität sich während der Reaktion nicht ändert. Das kann durch Zugabe einer inerten Verbindung bekannter Konzentration geschehen, deren Signale in einem Bereich liegen, der nicht von den Reaktanden überlagert wird. Einfacher ist es, wenn die reaktiven Verbindungen selbst Gruppen tragen, deren chemische Verschiebung sich während der Reaktion nicht ändert. Im Fall von KMEM ist dies der Ethylrest, dessen Protonen H_3 und H_4 durch die Estergruppe weitgehend vom Ort der Reaktion abgeschirmt sind, so dass sich deren chemische Verschiebung bei der Addition praktisch nicht ändert. Die Methylprotonen des Ethylrestes (H_4 ; $\delta=1,1$ ppm) sind etwas besser als die Methylenprotonen (H_3 ; $\delta=4,0$ ppm) zur Kalibrierung geeignet, da in diesem Bereich keine zusätzlichen Produktsignale auftauchen, welche die gemessenen Werte verfälschen können. Daraus lässt sich bei bekannter Ausgangskonzentration von KMEM die aktuelle Konzentration zu jedem Zeitpunkt bis zur Einstellung des Gleichgewichts bestimmen (Abb. 51).

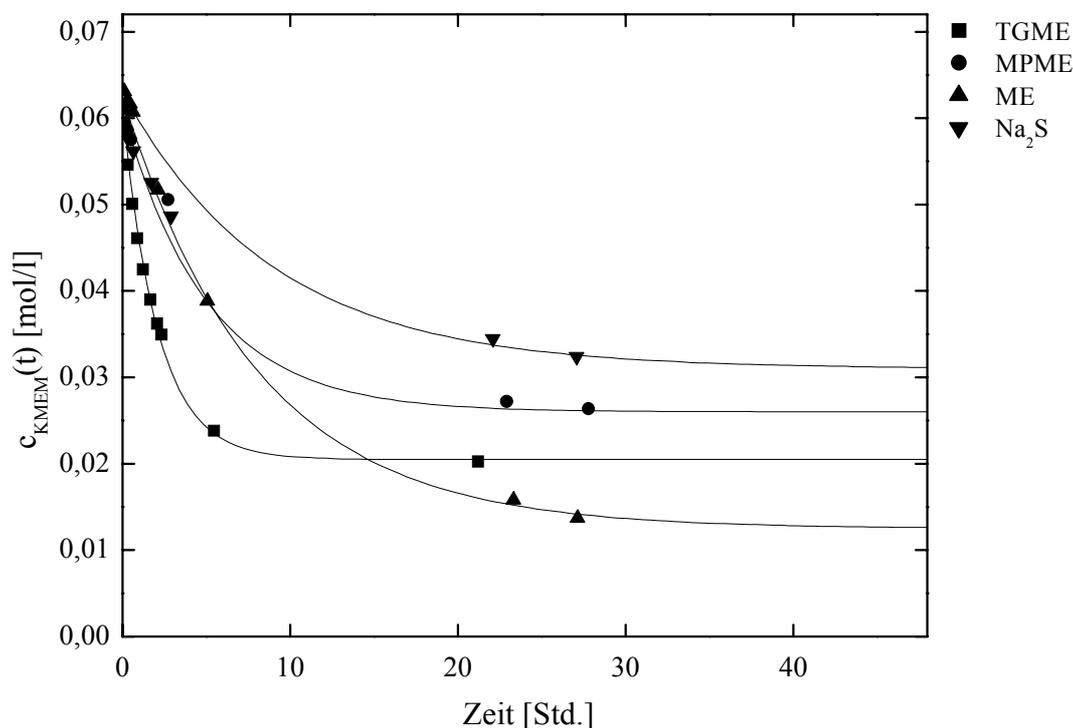


Abb. 51: Zeitliche Abhängigkeit der Konzentration von KMEM bei der Reaktion mit äquimolaren Mengen an TGME, MPME, ME und Na₂S bei 20°C und pH=7,5

Einstellung des Gleichgewichts bedeutet, dass zwischen zwei benachbarten Messungen im Abstand von 24 Stunden keine Änderung der Signalintensitäten zu beobachten ist. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind über einen Zeitraum von 48 Stunden in Abb. 51 aufgetragen. Die Auswertung zeigt, dass die Konzentration von KMEM beim Umsatz mit TGME außergewöhnlich schnell abnimmt. ME und MPME reagieren deutlich langsamer als TGME. Betrachtet man den Kurvenverlauf, so wird eine exponentielle Abnahme des Ausgangsproduktes festgestellt. Der Gesamtumsatz hängt stark vom eingesetzten Thiol ab. Das beobachtete Ergebnis findet sich bei der Vernetzung wieder. Dort setzte bei Verwendung von PTMA die Vernetzung innerhalb sehr kurzer Zeit ein. Andererseits ist der Umsatz von KMEM nach Einstellung des Gleichgewichts bei ME höher als bei TGME. Auch diese Tendenz ist bei der Vernetzung zu beobachten. Aus der Auftragung der effektiven Vernetzungsdichte v_{eff} über der chemischen Vernetzungsdichte v_{chem} ist ersichtlich, dass die Werte von den mit EDDT vernetzten Gelen gegenüber PTMA etwas in Richtung kleinerer Konzentrationen verschoben sind. Es wurde also weniger EDDT als PTMA benötigt um die gleiche effektive Vernetzungsdichte zu erhalten. Vom Standpunkt der Kinetik bedeutet das, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung von PTMA höher ist als bei EDDT. Thermodynamisch gesehen liegt aber das Gleichgewicht mit EDDT weiter auf der Seite der Produkte. Die Bestimmung der Konzentrationen der Additionsprodukte verändert das Bild (Abb. 52).

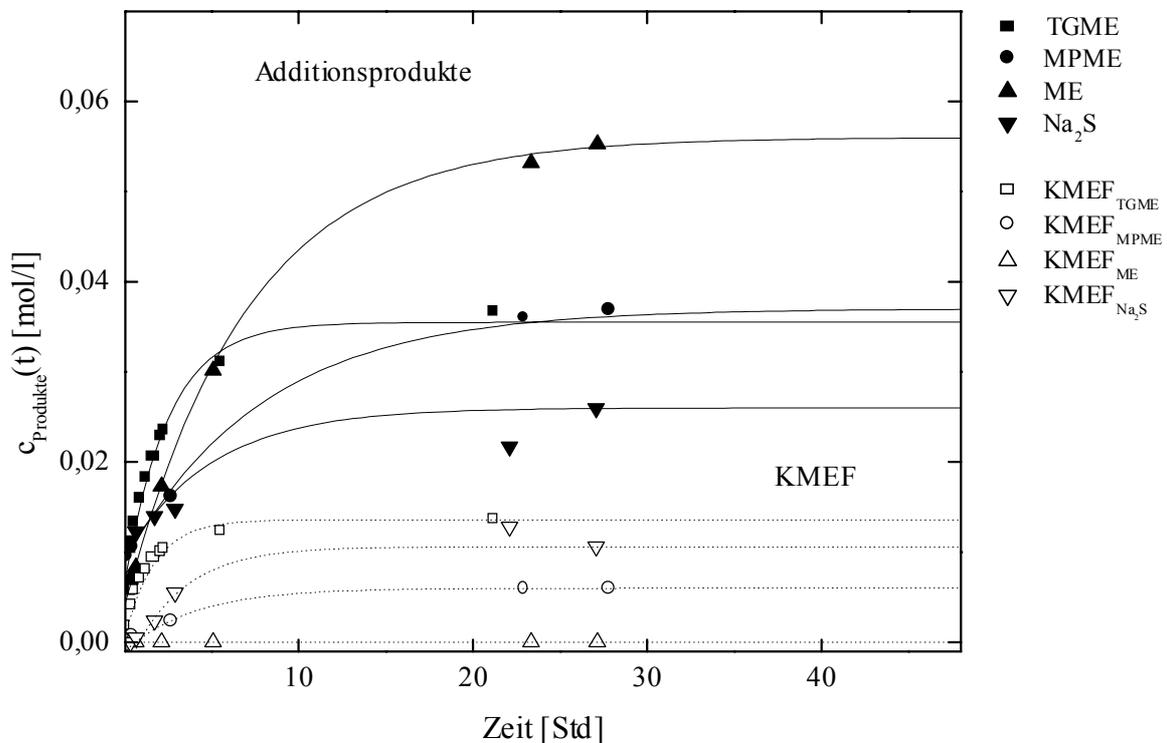


Abb. 52: Zeitliche Abhängigkeit der Produktbildung vom Thiol. Die ausgefüllten Symbole entsprechen den Additionsprodukten, die offenen Symbole stellen die bei der Reaktion gebildete Menge KMEF dar.

Die Konzentration der Summe aller Additionsprodukte kann aus der Summe der Konzentrationen von KMEM und KMEF berechnet werden, die zum betrachteten Zeitpunkt vorliegen. Die Konzentration von KMEF lässt sich ebenso wie diejenige von KMEM aus der Signalintensität bestimmen. Aus dem Verlauf der Graphen für TGME und ME in Abb. 52 ist ersichtlich, dass die Konzentration an Additionsprodukt bei beiden Verbindungen gleich schnell ansteigt. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zur Konzentrationsabnahme von KMEM aus Abb. 51. Während aber bei TGME schon nach ca. 6 Stunden kein weiteres Produkt mehr gebildet wird, nimmt mit ME die Konzentration des Thioethers weiter zu. Erst nach ca. 24 Stunden kommt die Reaktion zum Stillstand. Dabei werden etwa 90 Prozent des eingesetzten Thiols an die Doppelbindung addiert. Gleichzeitig fällt auf, dass kein KMEF gebildet wird. Das deutet darauf hin, dass bei ME die Bildung des Additionsproduktes gegenüber der Isomerisierung von KMEM bevorzugt ist. MPME reagiert bezüglich der Additionsprodukte besser mit KMEM als erwartet. Aus Abb. 51 ging hervor, dass MPME deutlich schlechter an die Doppelbindung addiert als TGME. Vergleicht man allerdings den Anteil an gebildetem Additionsprodukt, so stellt man fest, dass MPME und TGME praktisch gleich viel Mercaptosuccinat liefern. Gleichzeitig bildet sich mit MPME deutlich weniger KMEF als mit TGME.

Offensichtlich hängt die Menge an KMEF, die bei der Reaktion entsteht, vom eingesetzten Thiol ab. Allerdings lässt sich auf den ersten Blick nicht erkennen, warum unterschiedlich hohe Mengen an KMEF gebildet werden. Während mit TGME sehr viel KMEF gebildet wird, entsteht bei dem wesentlich langsamer addierenden genauso viel Addukt aber deutlich weniger KMEF. Bei der Reaktion von ME mit KMEM tritt dagegen keine messbare Isomerisierung ein. Ebenso wird sehr viel mehr Additionsprodukt gebildet als bei den anderen Thiolen. Offenbar ist nicht die Reaktivität des eingesetzten Thiols für die Isomerisierung verantwortlich. Bei MPME kann der Unterschied noch damit erklärt werden, dass der Gesamtumsatz von KMEM geringer ist, als bei TGME. Da aber der Umsatz von KMEM mit ME wiederum deutlich höher ist, als bei TGME, kann dies nicht der einzige Grund für dieses Verhalten sein.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die Stabilität der Zwischenstufe bzw. des gebildeten Thioethers. Untersuchungen zur Thioetherspaltung haben ergeben, dass ein Thioether besonders leicht gespalten werden kann, wenn er mindestens eine der beiden folgenden Voraussetzungen erfüllt^[93,94]:

1. Bei der Abgangsgruppe handelt es sich um –SH-Rest, so dass das flüchtige H₂S entstehen kann.
2. Die Abgangsgruppe steht in Nachbarstellung zu einer Carbonylfunktion

Die zweite Voraussetzung ist bei TGME gegeben. In Abb. 53 ist diese besondere Struktur schematisch noch einmal für das Produkt aus TGME und KMEM dargestellt.

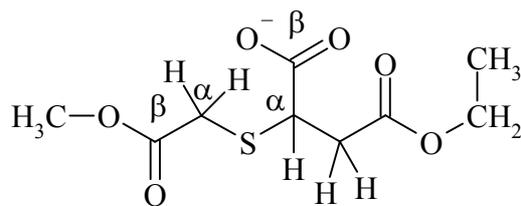


Abb. 53: Schematische Darstellung des Additionsprodukts aus TGME und KMEM mit den beiden in β -Stellung vorhandenen Carboxylgruppen.

Der Thiolrest ist bei dem Thioglykolsäureether von 2 Carboxylgruppen in β -Stellung umgeben. Damit kann TGME leichter wieder abgespalten werden als die anderen Verbindungen, was schließlich zu einem hohen Anteil an Isomeren führt. Dies ist umso wahrscheinlicher, wenn berücksichtigt wird, dass der Fumarsäureester im Vergleich zum Maleinsäureester das thermodynamisch stabilere Isomere ist. Hinzu kommt, dass bei der Addition eine anionische Zwischenstufe gebildet wird, aus der das Thiol ebenfalls leicht wieder abgespalten werden kann. Dass mit MPME deutlich weniger KMEF gebildet wird, liegt wahrscheinlich daran, dass die Addition aufgrund der niedrigen Reaktivität des Thiolrestes erschwert wird. Weiterhin ist anzunehmen, dass aufgrund der fehlenden Carboxylgruppe in β -Stellung die Tendenz zur Abspaltung des Thiolrestes so gering ist, dass die Zwischenstufe eher in Richtung des Thioethers abreagiert. Legt man die beiden oben angeführten Bedingungen zugrunde ist verständlich, warum ME so gut mit dem Maleinsäureester reagiert. ME ist eine sehr schlechte Abgangsgruppe. Sie besitzt weder eine Carbonylfunktion, noch kann bei der Abspaltung H_2S gebildet werden. Damit ist mit ME die Absättigung zum thermodynamisch stabilen Thioether bevorzugt.

Na_2S nimmt wieder eine Sonderstellung ein und wurde daher bei der bisherigen Betrachtung nicht berücksichtigt. Die Problematik bei Na_2S besteht darin, dass es keine korrespondierende monofunktionelle Verbindung gibt. Somit ist sie als unter den hier betrachteten Verbindungen die einzige, die theoretisch zweimal mit KMEM reagieren kann. Weiterhin neigt Na_2S bei niedrigeren pH-Werten dazu Polysulfide (Na_2S_x) zu bilden, so dass der pH-Wert während der Addition oberhalb pH 10 liegen muss. Die Bildung von Na_2S_x bewirkt außerdem, dass sich während der Addition die Konzentrationen ständig verändern. Und zwar nimmt die Konzentration von Sulfid während der Reaktion in dem Maße ab, wie Polysulfid gebildet wird. Die Polysulfide sind zwar auch zur Addition befähigt, aber bei einer einzigen Addition werden gleich mehrere Schwefelatome verbraucht. Daher lassen sich die Ergebnisse für Na_2S nicht mit denen der anderen Thiole vergleichen. Wie aus dem NMR-Spektrum in Abb. 50 hervorgeht, reagiert Na_2S wie erwartet sehr schlecht mit KMEM. Ein Grund für diesen geringen Umsatz ist sicherlich die Bildung der bereits beschriebenen Polysulfide. Neben dieser Polysul-

fidbildung ist aber noch ein weiterer Effekt zu beobachten. Im NMR-Spektrum treten Signale auf, die eindeutig den Verseifungsprodukten Ethanol und dem Salz der Maleinsäure zuzuordnen sind. Durch den hohen pH-Wert, der durch Na_2S in der Lösung vorhanden ist, wird ein Teil von KMEM offenbar verseift. Das drückt sich auch in Abb. 52 aus. Es wird deutlich weniger Additionsprodukt gebildet als mit den anderen Thiolen. Dass in Relation zum Umsatz sehr viel KMEF gebildet wird, ist auf die gute Abgangsgruppe H_2S zurückzuführen, die nach der Rotation um die Doppelbindung wieder sehr leicht abgespalten werden kann.

4.5.1 Mechanismus der Reaktion

Die Bestimmung der Reaktionsordnung oder auch der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom eingesetzten Thiol erwies sich im Fall der Addition der Thiole an KMEM als unmöglich. Aufgrund der Komplexität der Reaktion, die sich durch die große Anzahl an Produkten ausdrückt, ließ sich kein mathematisch exaktes Gleichungssystem entwickeln, das dem tatsächlichen Mechanismus ansatzweise nahe kommt. Versuche, unter Vernachlässigung von Nebenreaktionen einen vereinfachten Mechanismus zu formulieren, führten ebenfalls zu keinem sinnvollen Ergebnis. Der Verlauf kann nur näherungsweise mit folgender Formel wiedergegeben werden.

$$C(t) = C_\infty - k_1 \cdot e^{-\frac{t}{k_2}} \quad (52)$$

C_∞ : Endkonzentration

k_1, k_2 : experimentelle Konstanten

Für die Abnahme der Produktkonzentration in Abhängigkeit von der eingesetzten Schwefelverbindung (Abb. 51) ergeben sich folgende in Tab. 10 zusammengefassten Werte.

Tab. 10: Experimentelle Parameter zur Beschreibung der Eduktabnahme bei der Reaktion von KMEM mit verschiedenen Schwefelverbindungen (ermittelt aus Abb. 51)

	TGME	MPME	ME	Na₂S
C_∞	0,02	0,026	0,0125	0,031
k_1	-0,04	-0,035	-0,05	-0,032
k_2	2	5	9	9

Für die Produkte wurden aus Abb. 52 folgende Werte ermittelt (Tab. 11).

Tab. 11: Experimentelle Parameter zur Beschreibung der Produktbildung bei der Reaktion von KMEM mit verschiedenen Schwefelverbindungen (ermittelt aus Abb. 52)

	Additionsprodukte				KMEF			
	TGME	MPME	ME	Na ₂ S	TGME	MPME	ME	Na ₂ S
C _∞	0,0355	0,037	0,056	0,026	0,0136	0,006	0	0,0106
k ₁	0,029	0,028	0,052	0,0165	0,0131	0,007	0	0,014
k ₂	2,5	8	7	5	1,7	4	-	3

Anhand der Beobachtungen lässt sich aber ein allgemeines Reaktionsschema aufstellen, welches die wesentlichen Abläufe beinhaltet, die bei der Addition von Thiolen an die Doppelbindung von KMEM stattfinden. Das Schema, das in Abb. 54 dargestellt ist, berücksichtigt die Produkte, die anhand der NMR-Untersuchungen nachgewiesen wurden. Es verdeutlicht, wie komplex die auf den ersten Blick recht einfach erscheinende Addition im Fall von Thiol an die Doppelbindung des Maleatrestes ist.

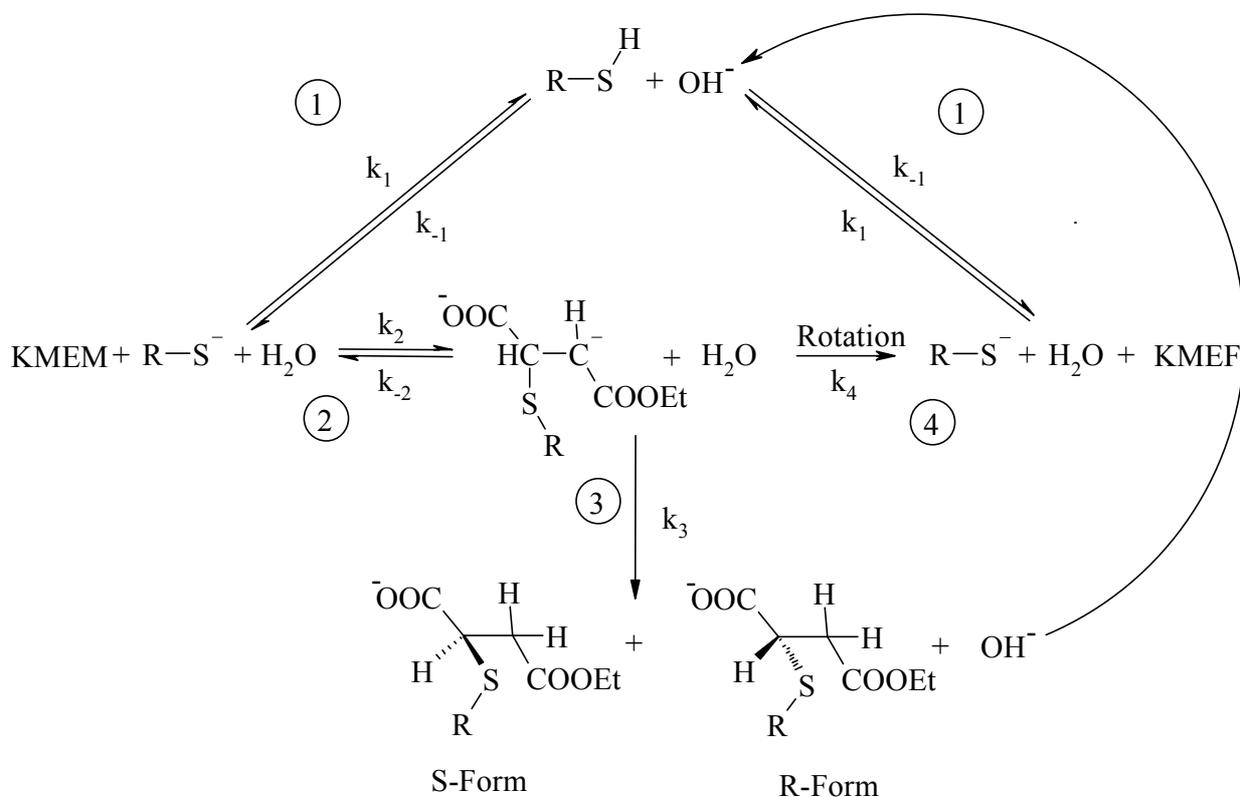


Abb. 54: Allgemeines Schema der nukleophilen Addition von Thiolen an KMEM mit Neben- und Folgereaktionen aus Ergebnissen der NMR-Untersuchung. Nicht berücksichtigt ist der Anteil, der nach dem Radikalmechanismus reagiert.

Die pH-Abhängigkeit der Reaktion deutet darauf hin, dass für die eigentliche Addition zunächst ein geeignetes Nukleophil erzeugt werden muss. Da die Vernetzer sauer reagieren, ist Thiolat (1) die reaktive Spezies. Das Thiolat reagiert in einer michaelartigen Reaktion mit der Doppelbindung unter Bildung eines mesomeriestabilisierten Anions (2)^[95]. Ausgehend von dieser Zwischenstufe kann die Absättigung des Anions durch ein Proton stattfinden, wobei das gewünschte Additionsprodukt oder eines seiner Isomeren (3) entsteht. Wie wir gesehen haben ist die Zwischenstufe in der Lage um die σ -Bindung zu rotieren. Nach der Rotation kann das Thiolat (4) wieder abgespalten werden, wobei das thermodynamisch stabilere KMEF entsteht^[96]. Die höhere thermodynamische Stabilität von KMEF reicht scheinbar aus, dass die Reaktion weitgehend irreversibel verläuft. Diese Vermutung gründet sich auf die Beobachtung, dass mit Ausnahme von ME bei allen Schwefelverbindungen die gebildete Menge an KMEF kontinuierlich zunimmt.

Anhand des obigen Schemas lässt sich abschätzen wie kompliziert die Reaktion im Einzelnen ist. Dabei sind stereochemische Effekte noch nicht berücksichtigt. Der 2-Thioester besitzt am C-Atom, an das die Schwefelverbindung addiert hat, ein chirales Zentrum. Die Produkte müssen also noch nach optischer Aktivität unterschieden werden, wobei durch die ebene Struktur der Verbindung ein Angriff von oben und von unten gleich wahrscheinlich ist und sich ein Racemat bildet. Zusätzlich muss damit gerechnet werden, dass ein Teil der Mischung radikalisch reagiert. Dabei entstehen ebenfalls Additionsprodukte, die aber diesmal entgegen der Regel von Markovnikov addiert werden. Auch hier können wieder zwei Enantiomere gebildet werden. Zusammen mit KMEF als letztem Produkt können 5 verschiedene Produkte entstehen. Daraus ist ersichtlich, dass die Vielzahl an möglichen Produkten es unmöglich macht, den Mechanismus der Addition von Thiolen an KMEM im Einzelnen aufzuschlüsseln.

4.5.2 Vergleich der Ergebnisse mit denen aus der Vernetzung

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, dass ME, dessen korrespondierender Vernetzer EDDT ist, deutlich besser an die Doppelbindung eines Maleatesters addiert, als die beiden anderen Thiole und Na_2S . Dass bei der Vernetzung mit PTMA trotzdem die gleiche effektive Vernetzungsdichte wie mit EDDT erreicht wird, lässt sich nur damit erklären, dass mit PTMA aufgrund der doppelten Anzahl an funktionellen Gruppen die Wahrscheinlichkeit eine Netzstelle zu bilden höher ist, als bei EDDT.

Die guten Ergebnisse, die bei der Addition von MPME beobachtet wurden, lassen sich nicht auf die Vernetzung übertragen. Aufgrund der schlechten effektiven Vernetzungsdichte, die mit PTMP erreicht wurde, wurde erwartet, dass auch MPME gegenüber zu TGME schlechter reagiert. Das ist aber nur der Fall, wenn die Restkonzentration von KMEM berücksichtigt wird. Hingegen ist der Anteil an Additionsprodukt vergleichbar. Das lässt die Vermutung zu, dass bei der Vernetzung der Anteil an Thioether, der wieder gespalten wird, geringer ist als

bei der Reaktion der Modellverbindung. Das würde auch erklären, dass PTMA und EDDT bei der Vernetzung ähnlich gut reagieren, wohingegen TGME und ME sich deutlich bei der Addition an KMEM unterscheiden.

Die Reaktivität von Na_2S lässt sich wie erwartet nicht einordnen. Es hat sich herausgestellt, dass Na_2S aufgrund des hohen pH-Wertes ebenso wenig für die Herstellung von Stärkemealeat-Gelen geeignet ist, wie PTMP.

4.5.2.1 Addition von NaDSO_3 bzw. NaTGS an KMEM

In diesem Zusammenhang soll nochmals auf die Addition der beiden monofunktionellen Verbindungen NaTGS und NaHSO_3 an die Doppelbindungen eingegangen werden. In Abb. 55 ist jeweils ein Spektrum von KMEM mit NaDSO_3 bzw. NaTGS nach 24 Stunden Reaktionszeit dargestellt.

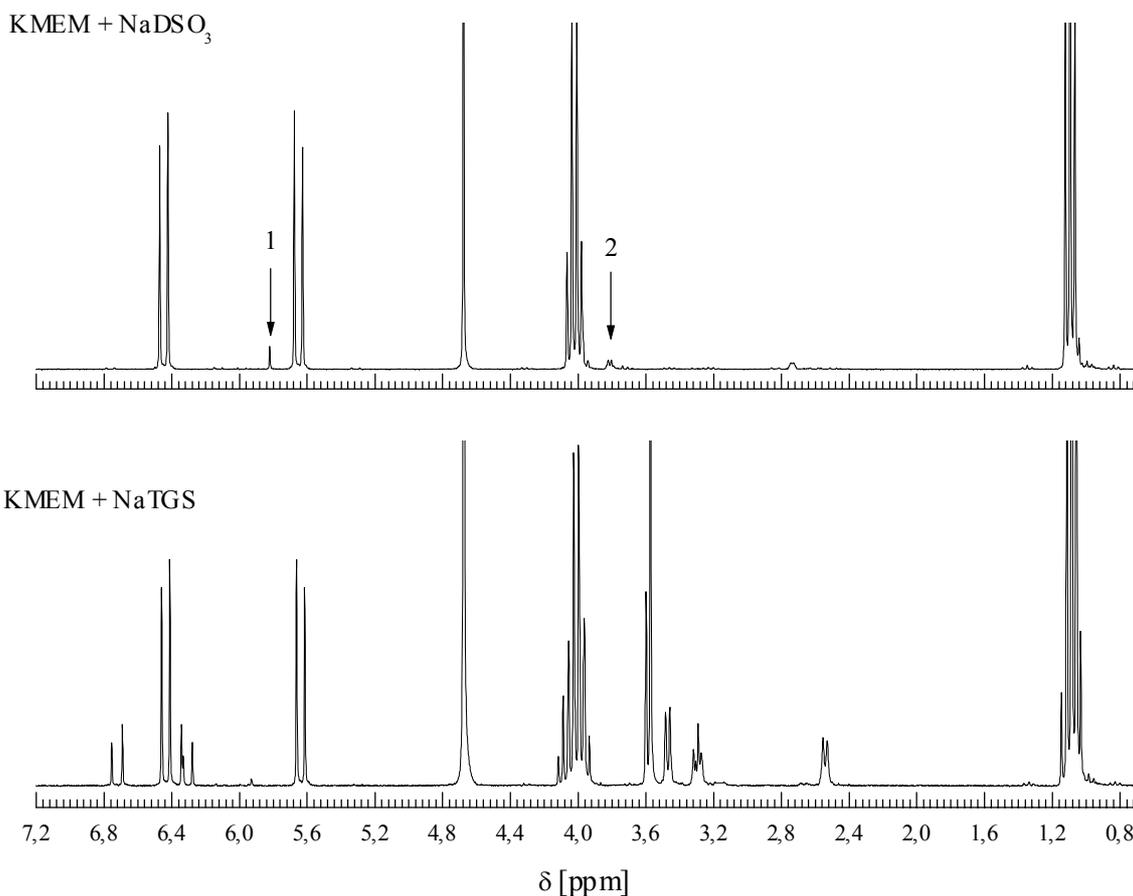


Abb. 55: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Addition von NaDSO_3 bzw. NaTGS bei pH 7,5 nach 24 Stunden Reaktionszeit.

Das Spektrum zeigt deutlich, dass NaTGS wie erwartet ähnlich gut wie TGME an die Doppelbindung von KMEM addiert. Dagegen reagiert NaDSO₃ unter diesen Bedingungen in D₂O praktisch nicht mit KMEM. Vielmehr treten wieder Signale auf, die dem Maleat und Ethanol zugeordnet werden können. NaHSO₃ verseift die Verbindung unter diesen Bedingungen ebenso wie Na₂S. Allerdings scheint bei NaDSO₃ der nukleophile Charakter deutlich weniger ausgeprägt zu sein, so dass neben der Verseifung keine Addition stattfindet.

Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung, dass NaHSO₃ unter den vorliegenden Bedingungen nicht an Doppelbindungen addieren kann. Dagegen ist NaTGS, das ähnlich aufgebaut ist wie TGME und PTMA, zur Absättigung überschüssiger Doppelbindungen befähigt. Allerdings läuft die Reaktion wie bei TGME nicht vollständig ab. Dass dennoch eine Verbesserung des Quellvermögens eintritt lässt sich damit erklären, dass bei der Trocknung aufgrund der hohen Temperaturen in beiden Fällen eine Nachreaktion eintritt, welche die Doppelbindungen absättigen können. Damit lassen sich auch die guten Ergebnisse von Wolf und seinen Mitarbeitern nachvollziehen, die trotz Einsatz von NaHSO₃ die Quellfähigkeit ihrer zwischen 50°C und 100°C getrockneten Gele erhalten konnten.

In diesem Zusammenhang sollte allerdings berücksichtigt werden, dass sich die Konzentrationsverhältnisse zwischen der Vernetzung und der NMR-spektroskopischen Untersuchungen stark unterschieden. Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden KMEM und Thiol im selben Verhältnis eingesetzt. Bei der Vernetzung hingegen beträgt der Anteil an eingesetztem Vernetzer im Durchschnitt nur 1/10 bis 1/100 der Menge an angebotenen Doppelbindungen. Wie bei jedem Gleichgewicht hängt seine Lage stark von den Konzentrationsverhältnissen der beteiligten Partner ab. Der Vergleich wird zusätzlich erschwert, da die NMR-Messungen in schwerem Wasser (D₂O), die Vernetzung hingegen in normalem Wasser durchgeführt wurde. Auch dadurch kann es zu Abweichungen im chemischen Verhalten kommen.

Abschließend kann festgehalten werden, dass zur Herstellung von quellfähigen Gelen aus dem nativen Rohstoff Stärke mit Schwefelverbindungen viele Faktoren zu berücksichtigen sind. Der Auswahl der Stärke kommt dabei die größte Bedeutung zu. Um ein möglichst gutes Quellvermögen zu erhalten sollte eine Stärke gewählt werden, deren Amyloseanteil möglichst hoch ist. Die Zahl der geladenen Gruppen scheint sich auf das Quellverhalten nur wenig auszuwirken. Im Fall der hier dargestellten Gele reichte ein DS von 0,5 schon aus, um die Gele ausreichend quellen zu können. Bei der Vernetzung muss darauf geachtet werden, dass Verbindungen verwendet werden, die eine ausreichend hohe Reaktivität bezüglich der nukleophilen Addition an eine Doppelbindung besitzen. Verbindungen, die in β -Stellung eine Elektronen ziehende Gruppe besitzen zeigen dabei die höchste Vernetzungseffizienz. Die Funktionalität spielt dagegen nur eine untergeordnete Rolle. Wählt man die Komponenten sorgsam aus, so ist es möglich Gele auf Basis von Stärkemaleat mit vernünftigen Quelleigenschaften herzustellen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Herstellung der Stärkemaleate

Zur Herstellung der Stärkemaleate wurde Aeromyl 115 der Firma Südstärke GmbH verwendet. Diese Stärke zeichnet sich besonders durch eine gute Kaltwasserlöslichkeit und geringe Verkleisterung im trockenen Zustand aus. Es handelt sich dabei um eine vorbehandelte Kartoffelstärke, deren einprozentige Lösung bei 25 °C eine mittlere Viskosität nach Brookfield von 150 mPa·s besitzt. Der Wasseranteil im Lieferzustand beläuft sich auf ca. 11 Prozent. Zur Veresterung wurde Maleinsäureanhydrid (MSA) von Sigma/Aldrich mit einem Reinheitsgrad >99 Prozent eingesetzt.

5.1.1 Apparativer Aufbau und Durchführung der Synthese

Die Herstellung der Stärkemaleate erfolgte mit einer Apparatur, deren Aufbau in Abb. 56 schematisch dargestellt ist.

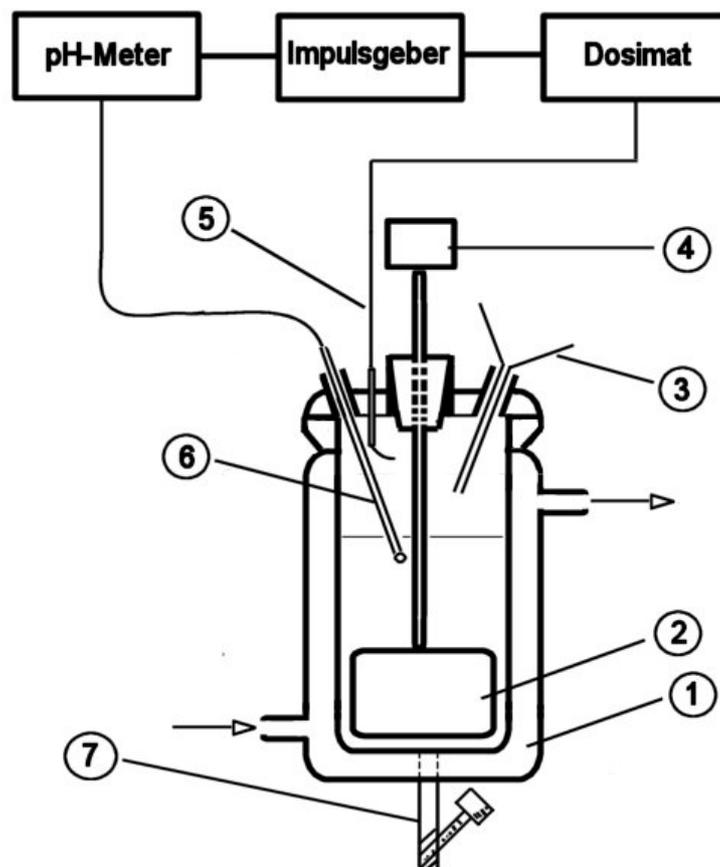


Abb. 56: Apparativer Abbau zur Herstellung von Stärkemaleat in wässriger Lösung bei 0-5 °C. (1) Planschliffreaktor, (2) Blattrührer, (3) Trichter für MSA, (4) Rührmotor, (5) NaOH-Zuleitung, (6) pH-Elektrode, (7) Auslass

In einem kühlbaren Planschliffreaktor (1) wurden 400 ml demineralisiertem Wasser vorgelegt und auf 3-5°C abgekühlt. Über einen Einlasstrichter (3) wurden zwischen 50 und 75 Gramm Stärke spatelweise zugegeben und dabei mit einem Rührwerk, das einen Blattrührer (2) betrieb, heftig gerührt um zu verhindern, dass die zugegebene Stärke verklumpte. Die Lösung wurde so lange bei 3-5°C gerührt, bis sich eine weitgehend homogene Mischung gebildet hatte. Vor der Veresterung wurde der pH-Wert der Stärkelösung mit 3-normaler Natronlauge auf pH 7,5 eingestellt. Je nach Substitutionsgrad wurden zwischen 6 und 45 Gramm MSA spatelweise zugegeben. Während der Reaktion wurde darauf geachtet, dass der pH-Wert pH 8 nicht unter- bzw. pH 9,5 nicht überschritt. Um dies zu gewährleisten, wurde eine pH-Elektrode (pH 12-Blueline, Fa. Schott) in das Gemisch eingetaucht, die wiederum über ein pH-Meter (pH-Meter 691, Fa. Metrohm) mit einem Impulsgeber (Impulsomat 614, Fa. Metrohm) verbunden war. An den Impulsgeber war eine Dosiereinheit (Dosimat 665, Fa. Metrohm) angeschlossen, die über eine Dosierleitung (5) je nach Bedarf den pH-Wert durch Zugabe von NaOH nach oben korrigierte. Zu hohe pH-Werte wurden manuell durch Zugabe von MSA nach unten hin korrigiert.

In Tab. 12 sind für eine Auswahl an Stärkemaleat mit DS=0,2 bis 1,1 die benötigten Mengen an Reagenzien zusammengefasst.

Tab. 12: Auswahl der nach obigen Verfahren hergestellten Stärkemaleate

Ansatz	Wasser [ml]	Stärke [g]	MSA [g]	V_{NaOH} [ml]	c_{NaOH} [mol/l]	DS_{theo}	DS_{exp}
SM 0,25	400	50,0	6,7	28,4	2,93	0,25	0,20
SM 0,5	400	50,0	13,6	54,0	2,80	0,51	0,46
SM 1,0	400	50,0	26,7	111,7	2,78	0,99	0,85
SM 1,5	400	50,0	40,4	182,2	2,80	1,50	1,1

Nach vollständiger Zugabe wurde noch eine weitere Stunde bei 3-5°C gerührt und anschließend die noch leicht trübe Lösung unter Rühren langsam auf ca. 20°C erwärmt. Dabei wurde der Impulsgeber auf pH 7,5 eingestellt. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, der pH-Wert nochmals auf 7,5 eingestellt und durch Filtration über ein 125µm-Sieb die Lösung von groben Klumpen gereinigt. Um überschüssiges di-Natriummaleat und andere Verunreinigungen zu entfernen wurde die Lösung in einen Dialyseschlauch (Durchmesser 36 mm,

Durchlässigkeit 12-14000 g/mol, Fa. Medicell International Ltd.) gefüllt und mehrere Tage dialysiert. Die Dialyse wurde abgebrochen, wenn die Leitfähigkeit des Dialysewassers weniger als 10 μS betrug. Die dialysierte Lösung wurde über einen Rotationsverdampfer (Fa. IKA) vorsichtig bei ca. 50°C und einem Unterdruck von 20mbar eingengt. Die konzentrierten Lösungen enthielten zwischen 18 und 25 Gewichtsprozent Stärkemaleat.

5.1.2 Bestimmung des Substitutionsgrads (DS)

Der Substitutionsgrad wurde mit 3 verschiedenen Verfahren bestimmt.

Verfahren 1:

Verfahren 1 beruht auf dem äquimolaren Umsatz an Natronlauge bei der Veresterung mit MSA. Pro Molekül MSA wird ein Molekül NaOH benötigt. Wird MSA nur Hydrolysiert oder wird der entstandene Ester wieder verseift, werden pro Molekül MSA zwei Moleküle NaOH verbraucht. Aus der Differenz zwischen theoretisch verbrauchter NaOH und experimentell verbrauchter Lauge lässt sich der Anteil bestimmen, der für die Veresterung benötigt wurde. Aus der verbrauchten Menge Lauge kann dann der DS nach Gl. (44) berechnet werden.

$$\text{DS} = \text{DS}_{\text{theor}} \cdot \left(1 - \frac{V_{\text{OH}} \cdot c_{\text{OH}} - n_{\text{MSA}}}{n_{\text{MSA}}} \right) \quad (44)$$

Dazu wurde vor der Zugabe von MSA und nach der Reaktion der pH-Wert der Lösung mit konzentrierter NaOH auf pH 7,5 eingestellt und die bei der Reaktion verbrauchte Menge an Lauge bestimmt.

Verfahren 2:

Das Verfahren beruht auf der Umsetzung einer äquivalenten Menge Natronlauge bei der Esterspaltung. Aus dem Verbrauch an Natronlauge kann bei ungeladenen Estern direkt auf den DS zurück geschlossen werden. Es ist ein Verfahren, das ursprünglich für Celluloseacetate entwickelt wurde^[99]. 500 mg Stärkemaleat wurden möglichst genau eingewogen und mit 20 ml einer 0,5-normalen Natronlauge-Lösung versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stunden zum Sieden erhitzt und anschließend abgekühlt. Die Rücktitration der Lauge erfolgte mit 0,5-normaler Salzsäurelösung. Zur Bestimmung des Anteils an freier Säure wurden weitere 500 mg der Probe mit 0,5n-NaOH versetzt, diesmal aber ohne Erhitzen sofort mit 0,5-normaler Salzsäure titriert. Die Differenz ergab den Anteil an NaOH, der allein durch die Neutralisation des Maleinsäuremonoesters verbraucht wurde. Über Gleichung (53) und Gleichung (54) wurde der Substitutionsgrad des eingesetzten Stärkemaleats bestimmt.

$$[\%]_{\text{Maleinsäure}} = \frac{[(c_{\text{OH}^-} \cdot V_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+, \text{Säure}} \cdot V_{\text{H}^+, \text{Säure}}) - (c_{\text{H}^+} \cdot V_{\text{H}^+})]}{m_{\text{SM}}} \cdot \frac{MG_{\text{Maleat}}}{10} \quad (53)$$

$$DS = \frac{MG_{\text{Stärke}} \cdot [\%]_{\text{Maleat}}}{MG_{\text{Maleat}} \cdot 100\% - (MG_{\text{Maleat}} + MG_{\text{Proton}}) \cdot \% \text{Anteil}_{\text{Maleat}}} \quad (54)$$

$[\%]_{\text{Maleat}}$: Massenanteil des Esterrestes pro Wiederholungseinheit in Prozent

c : Konzentration an OH^- bzw. H^+

V : Volumen an OH^- bzw. H^+

m_{SM} : Einwaage Stärkemaleat, bzw. Säure

MG_{Maleat} : Molekulargewicht des Säurerest (121,04 g/mol)

$MG_{\text{Stärke}}$: Molekulargewicht der Stärkeeinheit (162,14 g/mol)

MG_{Proton} : Molekulargewicht des Protons (1,008 g/mol)

Verfahren 3:

Das dritte Verfahren, das zur Bestimmung des DS in Stärkemaleat angewendet wurde, war die Titration mit einem entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten in einem Partikelladungsdetektor. Die Messung beruht auf der Bestimmung einer Potentialdifferenz, die sich ausbildet, wenn Ladungen aufgrund einer periodischen Bewegung entlang einer Polyelektrolytkette verschoben werden. Die Differenz lässt sich mit zwei Elektroden, die oben und unten in das Teflongefäß hineinreichen, messen. Bestimmt wird die Zahl der Ladungen, die sich auf dem Polyelektrolyten befinden. Zur Bestimmung des DS wurde ein Partikelladungsdetektor PCD02 der Fa. Müttek verwendet. 50 bis 100 mg der Probe wurden möglichst genau eingewogen und mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Davon wurden 10 ml in das Teflongefäß des PCD02 gegeben. Die Lösung wurde mit so viel Kochsalz versetzt, bis das Ausgangspotential bei sich auf- und abbewegendem Stempel etwa -300 mV betrug. Anschließend wurde mit Poly-Dadmac, einem 0,001 molaren kationischen Polyelektrolyten mit $DS=1,0$ titriert. Anhand der verbrauchten Menge an Titer wurde die Zahl der Ladungen auf dem Polyelektrolyten bestimmt. Über die eingewogene Masse an Stärkemaleat konnte anhand der folgenden Formel der DS berechnet werden.

$$DS = DS_{\text{theo.}} \cdot \frac{V_{\text{DAD}} \cdot c_{\text{DAD}}}{m \cdot MG_{\text{theo.}}} \quad (55)$$

V_{DAD} : Verbrauch an Titer in ml bis $U=0$ mV

c_{DAD} : Konzentration des Titers

m : eingewogene Trockenmasse des Polymers

$MG_{\text{theo.}}$: theoretisches Molekulargewicht (abhängig vom DS)

5.1.3 Viskositätsmessung

Die Viskositätsmessungen dienten dazu das Verhalten der Stärkemaleate in Abhängigkeit vom DS und Elektrolytkonzentration zu untersuchen. Um den Anteil an trockenem Polymer in den Konzentraten zu bestimmen wurde ein Teil abgewogen und so lange bei 105 °C getrocknet, bis das Gewicht des Rückstandes konstant war. Aus der Differenz der Massen wurde der Anteil an Polymer in der Lösung bestimmt.

Die verschiedenen Proben wurden sowohl in reinem Wasser, als auch in 0,5n Kochsalz-Lösung gemessen. Die Polymerkonzentration der Stammlösungen betrug zwischen 8 und 10 g/l. Aus diesen Stammlösungen wurden durch Verdünnung jeweils 5 verdünnte Lösungen hergestellt. Damit wurde ein Bereich zwischen 0,5 und 10 g/l abgedeckt. Damit bei allen Messungen gleiche Bedingungen vorlagen, wurden alle Lösungen mit verdünnter Natronlauge auf pH 7,5 eingestellt.

Die Messungen wurden mit einem Ubbelohde-Viskosimeter vom Typ I bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Es wurden 10 Durchlaufzeiten gemessen und daraus der Mittelwert \bar{t} bestimmt. Aus diesem Mittelwert wurde über Gleichung 56 die spezifische Viskosität η berechnet.

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\bar{t} - t_0}{t_0} \quad (56)$$

Dabei ist t_0 die Durchlaufzeit des Wassers mit pH 7,5. Bei der Bestimmung der spezifischen Viskosität η in 0,5-molarer Kochsalzlösung wurde die Zahl der Durchläufe auf 3 beschränkt, da, wie in Kapitel 3.3 bereits beschreiben, das gelöste Polymer nach längerem stehen dazu neigte auszufallen.

Aus der spezifischen Viskosität wurde die reduzierte Viskosität η_{red} nach Formel (57) bestimmt.

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c_{\text{Pol}}} \quad (57)$$

c_{Pol} : Konzentration der gemessenen Polymerlösung

Die Grenzviskosität für unendliche Verdünnung wurde bestimmt, indem verschiedene Polymerkonzentrationen gemessen und die jeweilige reduzierte Viskosität gegen die Konzentration aufgetragen wurden. Die Verwendung von Natronlauge zur pH-Einstellung der Lösungen in reinem Wasser führt dazu, dass es sich nicht mehr um eine völlig elektrolytfreie Lösung handelt. Jedoch kann der geringere Polyelektrolyteffekt nicht allein auf die Elektrolytkonzentration zurückgeführt werden.

5.2 Stärkemaleat-Gele

5.2.1 Herstellung der Gele mit DS=0,5

Bis auf Na₂S wurden alle Vernetzer in THF gelöst und 1molare Lösungen hergestellt. Na₂S wurde in Wasser gelöst und ebenfalls eine 1molare Lösung hergestellt. Für jeden Gel-Ansatz wurde der Polymeranteil in den Stärkemaleat-Konzentraten ermittelt. In ein 100 ml-Schnappdeckelglas mit Plastik-Kappe wurden zwischen 10 und 15 Gramm Polymerlösung eingefüllt und daraus die Menge an Flüssigkeit ermittelt, die dazugeben werden musste, um 15 gewichtsprozentige Stärke-Gele zu erhalten. Mit konzentrierter Natronlauge wurde zunächst der pH-Wert der Polymerlösung auf pH 7,5 eingestellt. Die benötigte Menge Wasser wurde, abzüglich der benötigten Menge an Vernetzer/THF, zur Polymerlösung zugegeben. Zuletzt wurde der Vernetzer zugegeben und mit einem Magnetrührer so gerührt, dass der Vernetzer sich gut mit der Polymerlösung vermischte. Die Geschwindigkeit des Rührfisches wurde so geregelt, dass keine Luftblasen in die Lösung eingetragen wurden. Direkt nach Zugabe des Vernetzers wurde die Mischung an den Stellen, die mit dem Vernetzer in Berührung kamen, weiß. Es wurde so lange weitergerührt bis die Mischung homogen weiß war. Sobald die Mischung homogen war, wurde sie in Glasröhrchen von 100mm Länge und 14,3-14,5mm Durchmesser, die mit Gummistopfen (22X14mm) verschließbar sind, gefüllt und verschlossen bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Die Vernetzung mit PTMA erfolgte nach Abkühlung der Polymerlösung auf ca. 0°C um die Rührzeit zu verlängern. In den Tabellen 8 bis 11 ist die Herstellung der untersuchten Gele mit dem dazugehörigen Schubmodul und der effektiven als auch der chemischen Vernetzungsdichte bezogen auf 1 Gramm Polymer für die jeweiligen Vernetzer PTMA (Tab. 13), EDDT (Tab. 14), Na₂S (Tab. 15) und PTMP (Tab. 16) zusammengefasst.

Tab. 13: Herstellung von PTMA-Stärke-Gelen (DS=0,46-0,49)

Ansatz	DS	mol%	m _{Vern.} [g/g _{POL}]	pH	G [kPa]	V _{eff} [mol/l]	V _{chem} [mol/l]
46	0,49	0,6	0,006	7,2	1,0	0,0009	0,011
46	0,49	1	0,010	6,5	1,6	0,0013	0,015
46	0,49	2	0,021	7,2	6,3	0,0052	0,032
46	0,49	4	0,039	7,0	11,2	0,0092	0,051
49	0,46	4	0,042	7,3	11,1	0,0099	0,061
47	0,46	5	0,025	7,3	14,3	0,0115	0,077
46	0,49	5	0,059	7,2	14,0	0,0114	0,086
49	0,46	6	0,061	7,2	20,0	0,0160	0,092
47	0,46	10	0,100	7,3	33,9	0,0280	0,222

Tab. 14: Herstellung von EDDT-Stärke-Gelen (DS=0,46)

Ansatz	DS	mol%	$m_{\text{Vern.}}$ [g/gPOL]	PH	G [kPa]	V_{eff} [mol/l]	V_{chem} [mol/l]
47	0,46	5,0	0,021	7,3	1,7	0,0014	0,038
47	0,46	7,5	0,033	7,5	5,7	0,0046	0,055
47	0,46	10,0	0,043	7,3	7,9	0,0065	0,077
47	0,46	15,0	0,065	7,3	10,9	0,0090	0,115
47	0,46	20,0	0,082	7,3	19,3	0,0159	0,153

Tab. 15: Herstellung von Na₂S-Stärke-Gele (DS=0,46)

Ansatz	DS	mol%	$m_{\text{Vern.}}$ [g/gPOL]	pH	G [kPa]	V_{eff} [mol/l]	V_{chem} [mol/l]
46	0,49	5,0	0,028	7,3	2,6	0,0022	0,043
46	0,49	10,0	0,055	7,2	4,7	0,0039	0,082
46	0,49	15,0	0,082	7,3	5,9	0,0048	0,124

Tab. 16: Herstellung von PTMP-Stärke-Gelen (DS=0,46-0,49)

Ansatz	DS	mol%	$m_{\text{Vern.}}$ [g/gPOL]	pH	G [kPa]	V_{eff} [mol/l]	V_{chem} [mol/l]
46	0,49	4,0	0,045	7,2	2,4	0,002	0,068
46	0,49	6,0	0,067	7,2	3,4	0,0028	0,100
46	0,49	8,0	0,089	7,3	4,0	0,0033	0,130
46	0,49	10,0	0,111	7,3	4,4	0,0036	0,161
46	0,49	20,0	0,222	7,2	6,9	0,0056	0,317
46	0,49	30,0	0,335	7,2	9,5	0,0078	0,481
49	0,46	10,0	0,114	7,5	4,2	0,0034	0,154
49	0,46	15,0	0,170	7,5	5,0	0,0041	0,232
49	0,46	20,0	0,219	7,5	6,8	0,0056	0,304

5.2.2 Herstellung der Gele mit DS 0,2 bis 1,1

Die Herstellung der Gele erfolgte analog dem Verfahren aus Kapitel 5.2.1. Die Berechnung der benötigten Menge an PTMA erfolgte auf Basis des DS des jeweiligen Polymers. Tab 17 zeigt die benötigten Mengen an PTMA bezogen auf 1 Gramm des trockenen Polymers und den daraus erhaltenen Modul bei Herstellung von 15 gewichtsprozentigen Gelen.

Tab. 17: Herstellung der PTMA-Stärke-Gele (DS=0,23-1,10)

Ansatz	DS	mol%	$m_{\text{Vern.}}$ [g/g _{POL}]	pH	G [kPa]	V_{eff} [mol/l]	V_{chem} [mol/l]
55	0,23	5,0	0,022	7,5	1,5	0,0012	0,007
55	0,23	20,0	0,111	7,5	13,5	0,0110	0,072
55	0,23	25,0	0,121	7,5	15,0	0,0120	0,071
55	0,23	35,0	0,167	7,6	22,0	0,0181	0,110
59	0,85	2,5	0,080	7,5	8,2	0,0067	0,053
59	0,85	10,0	0,130	7,5	9,8	0,0081	0,083
59	0,85	11,5	0,160	7,5	16,4	0,0135	0,104
59	0,85	17,0	0,240	7,5	33,3	0,0273	0,154
59	0,85	23,0	0,320	7,5	48,0	0,0394	0,207
56	1,10	5,0	0,083	7,4	5,3	0,0043	0,053
56	1,10	7,5	0,123	7,4	7,1	0,0058	0,082
56	1,10	10,0	0,164	7,5	11,8	0,0097	0,107
56	1,10	15,0	0,248	7,5	27,3	0,0224	0,162
56	1,10	20,0	0,331	7,5	40,6	0,0333	0,215

5.2.3 Herstellung der Gele mit NaHSO₃ und NaTGS

Die Herstellung der Lösungen erfolgte analog Kapitel 5.2.1 mit dem Unterschied, dass die Menge an benötigtem NaHSO₃ und NaTGS bei der Berechnung der zusätzlichen Menge an Wasser berücksichtigt wurde. NaHSO₃ wurde in Wasser gelöst und mit 3-molarer Natronlauge der jeweilige pH-Wert eingestellt. Alle Lösungen besaßen eine Konzentration $c=2,63$ mol/l. NaTGS wurde ebenfalls in Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösungen betrug hier ohne Korrektur pH 7,5. Es wurde immer erst der Vernetzer und danach die Salzlösungen zugegeben.

5.2.4 Statische Schubmodulmessung

Nach 24 Stunden wurden die fertigen Gele vorsichtig vom Glasrand der Röhren gelöst und mit einem Stempel vorsichtig aus dem Röhrchen geschoben. Dabei wurden sie mit einer Klinge in etwa 20 bis 30 mm lange Stücke geschnitten. Gele, die beim Aufstellen nicht senkrecht standen, wurden sorgfältig nach geschnitten. Höhe und Durchmesser der Gele wurden vor der Schubmodul-Messung auf 0,01 mm genau bestimmt und daraus das Volumen errechnet. Die statische Schubmodulmessung ist eine einfache und schnelle Methode die elastischen Eigenschaften der Gele zu quantitativ zu erfassen. Abb. 57 enthält eine schematische Darstellung der Messapparatur.

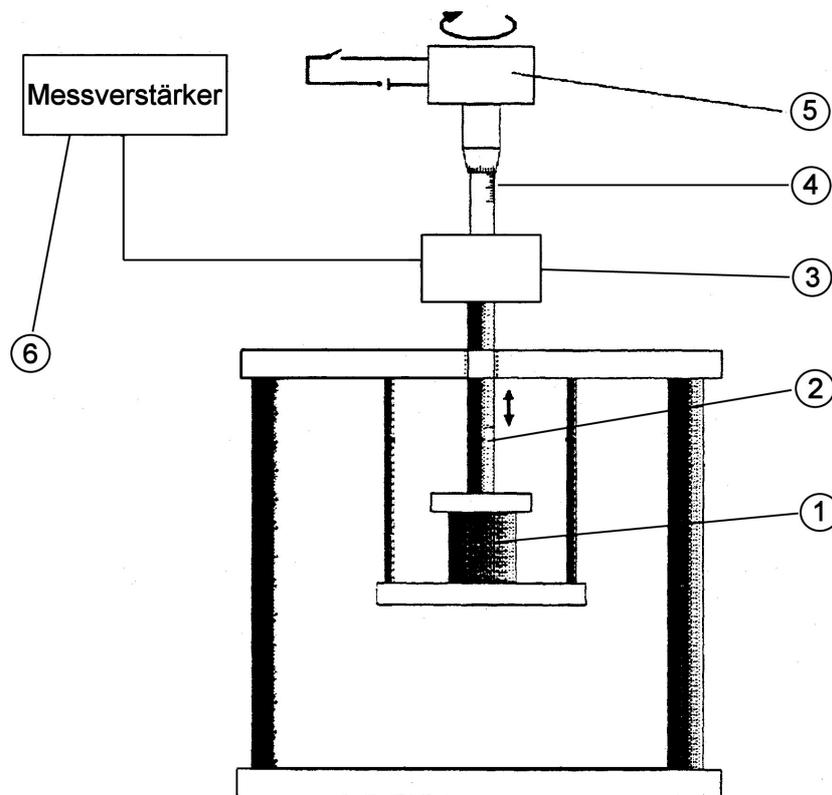


Abb. 57: Apparativer Aufbau der statischen Schubmodulmessung zur Bestimmung der mechanischen Stabilität von Gelen: (1) Gel, (2) Stempel, (3) Kraftaufnehmer, (4) Mikrometerschraube, (5) Motor, (6) Messverstärker.

Es handelt sich dabei um ein Verfahren, das durch schrittweise Kompression eines geometrischen Körpers die Kraft bestimmt, die für diese Kompression aufgewendet werden muss. Die Apparatur bestand im speziellen Fall aus einer Halterung, in welche die geschnittenen Gelzylinder (1) eingespannt wurden. Der Stempel (2), der über eine Mikrometerschraube auf 1/100 mm genau auf- und abgefahren werden konnte, wurde im ersten Schritt so weit herabgefahren, bis der Kraftaufnehmer (3) auf dem Messverstärker einen Ausschlag von 1 Skalenteil zeigte.

Damit wurde gewährleistet, dass der Stempel gleichmäßig über die gesamte Oberfläche auf das Gel drückte. Anschließend wurden die Gele schrittweise auf maximal 10 Prozent ihrer Ausgangslänge komprimiert und für jeden Schritt die Anzahl der Skalenteile aufgeschrieben. Durch Kalibrierung des Kraftaufnehmers konnten die Skalenteile in die Kraft umgerechnet werden, die benötigt wurde um das jeweilige Gel zu um den bestimmten Betrag zu komprimieren. Zur Bestimmung des Schubmoduls wurde der Quotient aus Kraft pro Fläche ermittelt, wobei die Vergrößerung der Querschnittsfläche mit berücksichtigt werden musste.

$$\sigma_{el} = \frac{f}{A_K} = \frac{1}{A_K} \left(\frac{\partial(\Delta F_{el})}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = A \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot \nu \cdot (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (24)$$

Bei kleinen Deformationen um 10 Prozent wurde eine lineare Beziehung zwischen der elastischen Spannung σ_{el} und der Deformation $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ erhalten aus deren Steigung der Schubmodul direkt bestimmt werden konnte.

$$G = \frac{\sigma_{el}}{(\lambda^2 - \lambda^{-1})} = A \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot \nu \quad (26)$$

In den meisten Fällen wurde keine Ursprungsgerade erhalten, was darauf zurückgeführt wurde, dass der Stempel nicht über die ganze Fläche gleichmäßig auflag.

5.2.5 Quellung der Gele

Die Quellung der Gele erfolgte schrittweise in Kochsalzlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen. Die Gele wurden in Salzlösungen, die zwischen 25 und 0,1 g/l Kochsalz enthielten, und in Wasser so lange gequollen, bis zwei benachbarte Gewichtsbestimmungen keine Massenänderung mehr erbrachten. Je nach Gel und Salzkonzentration dauerte dieser Vorgang 1 bis 4 Wochen. Aus dem Gewicht wurde der relative Quellungsgrad im Bezug auf den Vernetzungszustand bestimmt. Daraus wurde durch Multiplikation mit dem Vernetzungsquellungsgrad der absolute Quellungsgrad des Gels für diese Salzkonzentration erhalten. Im Anschluss daran wurde bei jedem Gel der Schubmodul, analog Kapitel 5.2.4, bestimmt und das Gel in der nächsten geringeren Kochsalzlösung gequollen. Um die Gele in dieser Zeit möglichst lange vor Schimmel zu bewahren, wurde zu jeder Salzlösung 10 mg Natriumazid (NaN_3) dazugegeben. So konnten mit demselben Gel mehrere Salzkonzentrationen durchlaufen werden. Dennoch konnten die meisten Gele nach 4 Monaten wegen Schimmelbefall und Polymerabbau nicht weiter verwendet werden. Die Ergebnisse der Quellung und der Schubmodul der Gele im jeweiligen Gleichgewichtszustand sind in den Tabellen 18 bis 28 zusammengefasst. Neben der Salzkonzentration, in der die Gele gequollen wurden sind auch noch die effektive Vernetzungsdichte, die Zahl der Kuhnschen Segmente und der maximale Quel-

lungsgrad, der aus der Anpassung nach der inversen Langevin-Funktion an die Quellwerte erhalten wurden aufgeführt.

Tab. 18: Quellung von Na₂S-Stärke-Gelen

NaCl [g/l]	DS=0,49 v _{chem} =0,043 mol/l		DS=0,49 v _{chem} =0,082 mol/l		DS=0,49 v _{chem} =0,124 mol/l	
	q ₀ [g/gPol]	G [kPa]	q ₀ [g/gPol]	G [kPa]	q ₀ [g/gPol]	G [kPa]
-	6,7	2,6	6,7	4,6	6,7	5,9
25	15,3	2,1	10,3	3,5	10,3	5,4
9	15,3	2,3	11,8	3,5	10,9	5,4
5	16,3	2	13,1	3,3	11,6	5,5
2,5	17,3	2,2	15,5	3,5	13,4	5,6
1	21,1	2,2	20	3,7	17,1	6,3
H ₂ O	52,9	5,1	45,1	11,2	44,1	11,5
q _{max}	68		48		42	
v _{eff}	0,0235		0,0325		0,049	
n _K	5 (4,7)		4 (3,7)		3 (3,4)	

Tab. 19: Quellung von EDDT-Stärke-Gelen

NaCl [g/l]	DS=0,46 v _{chem} =0,038 mol/l		DS=0,46 v _{chem} =0,077 mol/l		DS=0,46 v _{chem} =0,115 mol/l		DS=0,46 v _{chem} =0,153 mol/l	
	q ₀ [g/gPol]	G [kPa]						
-	6,7	1,8	6,7	7,8	6,7	10,9	6,7	19,5
25	16,9	1,5	13,3	7,38	11,6	10,8	10,5	19,3
9	17,2	1,5	15,9	8,2	13,9	11,1	12,8	19,7
5	-	-	21,2	8,4	15,9	11,9	14,7	21
0,7	-	-	33,5	11	29,8	14,3	24,9	23,8
0,5	54	2	38,4	11,5	33,5	16,2	27,6	27,3
q _{max}	90		45		36		33	
v _{eff}	0,0173		0,068		0,091		0,159	
n _K	6 (5,7)		4 (3,6)		3 (3,1)		3 (2,9)	

Tab. 20: Quellung von PTMA-Stärke-Gelen

	DS=0,49 $v_{\text{chem}}=0,061 \text{ mol/l}$		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,077 \text{ mol/l}$		DS=0,49 $v_{\text{chem}}=0,092 \text{ mol/l}$		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,111 \text{ mol/l}$	
NaCl [g/l]	q₀ [g/g _{Pol}]	G [kPa]						
-	6,7	9,6	6,7	14	6,7	20	6,7	33,9
25	11,1	9,9	10,2	14,8	9,2	20	7,9	32
9	13,4	9,2	12,4	14,6	11,1	17,3	9,7	32,5
5	15,3	8,3	14,4	13,8	13,1	17	11,4	31,9
2,5	20,7	8,8	-	-	16,1	18,2	-	-
1	25	8,8	-	-	21,4	19,7	-	-
0,7	30,3	9,9	26,7	16,8	24,3	21,5	-	-
0,5	-	-	28,5	21,3	-	-	-	-
0,1	49,1	13,7	-	-	35,9	26,3	-	-
H ₂ O	58,5	12,7	-	-	40,5	23,9	-	-
q _{max}	59		43		45		45	
v _{eff}	0,087		0,127		0,16		0,295	
n _K	4 (4,3)		4 (3,5)		4 (3,6)		4 (3,6)	

Tab. 21: Quellung von PTMP-Stärke-Gelen

	DS=0,49 $v_{\text{chem}}=0,317 \text{ mol/l}$		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,154 \text{ mol/l}$		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,232 \text{ mol/l}$		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,304 \text{ mol/l}$	
NaCl [g/l]	q₀ [g/g _{Pol}]	G [kPa]						
Vern.	6,7	6,9	6,7	4,2	6,7	5	6,7	6,8
25	12,9	6,1	13,6	5,1	13,3	7,2	12,9	7,7
9	13,6	6,6	15,4	5,0	14,8	7,1	14,2	7,5
5	15,5	6,3	-	-	-	-	-	-
2,5	21,9	7,2	27,7	5,4	26,7	5,9	25	8
1	27,1	8,3	-	-	-	-	-	-
0,7	32,2	8,9	-	-	-	-	-	-
0,1	50,3	13,3	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	58	14,7	-	-	-	-	-	-
q _{max}	66							
v _{eff}	0,069							
n _K	5 (4,6)							

Tab. 22: Quellung von PTMA/NaTGS- und PTMA/NaHSO₃-Stärke-Gelen

	DS=0,46 m_{Vern.}=0,204 g/gPol m_{NaTGS}=0,688 g/gPol		DS=0,46 m_{Vern.}=0,110 g/gPol m_{NaHSO₃}=0,681 g/gPol	
NaCl [g/l]	q₀ [g/gPol]	G [kPa]	q₀ [g/gPol]	G [kPa]
Vern.	6,7	15,8	6,7	13,6
9	10,3	13,9	12,9	12,9
8	10,7	14,1		14,3
5	13,1	15,2	15,2	16,0
2,5	15,2	16,4	-	-
0,9	17,6	17,3	-	-
0,7	25,2	17,9	28,0	17,1
0,5	-	-	29,4	20,9
0,3	26,0	19,5	-	-
H ₂ O	32,5	25,1	-	-
q _{max}	33			
v _{eff}	0,109			
n _K	3 (2,9)			

Tab. 23: Quellung von PTMA-Stärke-Gelen mit unterschiedlichem DS

	DS=0,23 v_{chem}=0,071 mol/l		DS=0,46 v_{chem}=0,061 mol/l		DS=0,44 v_{chem}=0,077 mol/l	
NaCl [g/l]	q₀ [g/gPol]	G [kPa]	q₀ [g/gPol]	G [kPa]	q₀ [g/gPol]	G [kPa]
Vern.	6,7	15	6,7	9,6	6,7	14
9	9,1	9,1	13,4	8,3	10,2	13,5
8	10,1	12,9	-	-	12,4	14,6
5	11,7	13,2	15,3	8,1	14,4	13,8
3	12,5	-	20,7	8,8	-	-
1	19,4	12,4	25	8,8	-	-
0,8	23,8	15	-	-	22,7	16,8
0,1	29,5	17,9	30,3	13,7	28,5	16,9
q _{max}	45		55		43	
v _{eff}	0,119		0,081		0,123	
n _K	4 (3,6)		4 (4,1)		4 (3,5)	

Tab. 23 (Fortsetzung):Quellung von PTMA-Stärke-Gelen mit unterschiedlichem DS

NaCl [g/l]	DS=1,1 $v_{\text{chem}}=0,142$		DS=1,1 $v_{\text{chem}}=0,107$		DS=0,85 $v_{\text{chem}}=0,154$		DS=0,85 $v_{\text{chem}}=0,083$	
	q_0 [g/g _{Pol}]	G [kPa]	q_0 [g/g _{Pol}]	G [kPa]	q_0 [g/g _{Pol}]	G [kPa]	q_0 [g/g _{Pol}]	G [kPa]
Vern.	6,7	15	6,7	10,3	6,7	15,4	6,7	9,9
9	7,2	13,3	9	8,5	8,6	14,4	13,9	8,7
8	10,8	13,5	13,7	7,7	10,1	15,4	16,4	8,9
5	11,6	14	14	8,1	12,1	16,9	19,1	8,8
3	12,8	14,7	15,2	8,8	14,6	19,1	22,1	9,9
1	-	-	17	9,2	16,8	20,5	25,8	10,0
0,8	19,1	16,2	-	-	23,3	9,0	28,4	10,9
0,1	26,5	26,7	31,6	10,0	8,6	11,0	35,1	12,6
H ₂ O	-	-	46,4	15,1	-	-	57,5	11,0
q_{max}	25		38		26		48	
v^*_{eff}	0,095		0,073		0,114		0,081	
n_K	2 (2,4)		3 (3,2)		3 (2,5)		4 (3,7)	

Tab. 24: Quellung von Na₂S-Stärke-Gelen

NaCl [g/l]	DS=0,49 $v_{\text{chem}}=0,043 \text{ mol/l}$		DS=0,49 $v_{\text{chem}}=0,082 \text{ mol/l}$		DS=0,49 $v_{\text{chem}}=0,124 \text{ mol/l}$	
	q_0 [g/g _{Pol}]	G [kPa]	q_0 [g/g _{Pol}]	G [kPa]	q_0 [g/g _{Pol}]	G [kPa]
-	6,7	2,6	6,7	4,6	6,7	5,9
25	15,3	2,1	10,3	3,5	10,3	5,4
9	15,3	2,3	11,8	3,5	10,9	5,4
5	16,3	2	13,1	3,3	11,6	5,5
2,5	17,3	2,2	15,5	3,5	13,4	5,6
1	21,1	2,2	20	3,7	17,1	6,3
H ₂ O	52,9	5,1	45,1	11,2	44,1	11,5
q_{max}	68		48		42	
v^*_{eff}	0,0235		0,0325		0,049	
n_K	5 (4,7)		4 (3,7)		3 (3,4)	

Tab. 25: Quellung von EDDT-Stärke-Gelen

NaCl [g/l]	DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,038$ mol/l		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,077$ mol/l		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,115$ mol/l		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,153$ mol/l	
	q_0 [g/g _{Pol}]	G [kPa]						
-	6,7	1,8	6,7	7,8	6,7	10,9	6,7	19,5
25	16,9	1,5	13,3	7,38	11,6	10,8	10,5	19,3
9	17,2	1,5	15,9	8,2	13,9	11,1	12,8	19,7
5	-	-	21,2	8,4	15,9	11,9	14,7	21
0,7	-	-	33,5	11	29,8	14,3	24,9	23,8
0,5	54	2	38,4	11,5	33,5	16,2	27,6	27,3
q_{max}	90		45		36		33	
v^*_{eff}	0,0173		0,068		0,091		0,159	
n_K	6 (5,7)		4 (3,6)		3 (3,1)		3 (2,9)	

Tab. 26: Quellung von PTMA-Stärke-Gelen

NaCl [g/l]	DS=0,51 $v_{\text{chem}}=0,061$ mol/l		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,077$ mol/l		DS=0,51 $v_{\text{chem}}=0,092$ mol/l		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,111$ mol/l	
	q_0 [g/g _{Pol}]	G [kPa]						
-	6,7	9,6	6,7	14	6,7	20	6,7	33,9
25	11,1	9,9	10,2	14,8	9,2	20	7,9	32
9	13,4	9,2	12,4	14,6	11,1	17,3	9,7	32,5
5	15,3	8,3	14,4	13,8	13,1	17	11,4	31,9
2,5	20,7	8,8	-	-	16,1	18,2	-	-
1	25	8,8	-	-	21,4	19,7	-	-
0,7	30,3	9,9	26,7	16,8	24,3	21,5	-	-
0,5	-	-	28,5	21,3	-	-	-	-
0,1	49,1	13,7	-	-	35,9	26,3	-	-
H ₂ O	58,5	12,7	-	-	40,5	23,9	-	-
q_{max}	59		43		45		45	
v^*_{eff}	0,087		0,127		0,16		0,295	
n_K	4 (4,3)		4 (3,5)		4 (3,6)		4 (3,6)	

Tab. 27: Quellung von PTMP-Stärke-Gelen

	DS=0,49 $v_{\text{chem}}=0,317 \text{ mol/l}$		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,154 \text{ mol/l}$		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,232 \text{ mol/l}$		DS=0,46 $v_{\text{chem}}=0,304 \text{ mol/l}$	
NaCl [g/l]	q₀ [g/g _{Pol}]	G [kPa]						
Vern.	6,7	6,9	6,7	4,2	6,7	5	6,7	6,8
25	12,9	6,1	13,6	5,1	13,3	7,2	12,9	7,7
9	13,6	6,6	15,4	5,0	14,8	7,1	14,2	7,5
5	15,5	6,3	-	-	-	-	-	-
2,5	21,9	7,2	27,7	5,4	26,7	5,9	25	8
1	27,1	8,3	-	-	-	-	-	-
0,7	32,2	8,9	-	-	-	-	-	-
0,1	50,3	13,3	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	58	14,7	-	-	-	-	-	-
q _{max}	66							
v* _{eff}	0,069							
n _K	5 (4,6)							

Tab. 28: Quellung von PTMA/NaTGS- und PTMA/NaHSO₃-Stärke-Gelen

	DS=0,46; m_{Vern.}=0,204 g/g_{Pol} m_{NaTGS}=0,688 g/g_{Pol}		DS=0,46; m_{Vern.}=0,110 g/g_{Pol} m_{NaHSO₃}=0,681 g/g_{Pol}	
NaCl [g/l]	q₀ [g/g _{Pol}]	G [kPa]	q₀ [g/g _{Pol}]	G [kPa]
Vern.	6,7	15,8	6,7	13,6
9	10,3	13,9	12,9	12,9
8	10,7	14,1		14,3
5	13,1	15,2	15,2	16,0
2,5	15,2	16,4	-	-
0,9	17,6	17,3	-	-
0,7	25,2	17,9	28,0	17,1
0,5	-	-	29,4	20,9
0,3	26,0	19,5	-	-
H ₂ O	32,5	25,1	-	-
q _{max}	33			
v* _{eff}	0,109			
n _K	3 (2,9)			

5.3 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Anhand der NMR-Spektroskopie wurde versucht, die Addition der Thiole an die Doppelbindung des Maleatrestes zeitlich zu verfolgen, um nähere Aufschlüsse über die Reaktion zu erhalten. Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass die Reaktion langsam abläuft. Als Ersatz für Stärkemaleat wurde Kaliummonoethylmaleat verwendet, das sehr einfach herstellbar war und alle wesentlichen Eigenschaften des korrespondierenden Stärkemaleats besitzt.

5.3.1 Synthese von Kaliummonoethylmaleat (KMEM)

Die Synthese von KMEM erfolgte nach einer Vorschrift von Shields aus dem Jahr 1892^[80]. Ethanol wurde mit Magnesiumspänen 2 Wochen zum Sieden erhitzt und anschließend abdestilliert. Die Siedetemperatur betrug unter Normaldruck 78°C. Maleinsäureanhydrid wurde in einem großen Überschuss aus absolutem Alkohol unter Erhitzen gelöst und solange Kaliumcarbonat dazugegeben, bis nach weiterer Zugabe keine weitere Gasentwicklung zu beobachten war. Dabei fiel ein Teil von KMEM als weißer Niederschlag aus. Der Niederschlag, der zum Teil noch di-Kaliummonoethylmaleat und Maleinsäurediethylester enthielt, wurde abgesaugt und die Mutterlauge vorsichtig eingeeengt. Der Niederschlag, der sich nach Abkühlen bildete wurde ebenfalls abfiltriert. Die Mutterlauge wurde verworfen und die beiden Niederschläge zusammengeführt. Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst und mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt um das etherlösliche Diethylmaleat abzutrennen. Die wässrige Phase wurde bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und fein gemahlen. Das Pulver wurde in eine Soxhlett-Filter-Hülse (Fa. Schleicher&Schüle) gegeben und 1 Woche unter vorsichtigem Erhitzen mit absolutem Ethanol extrahiert. Dabei ging das in Ethanol leichter lösliche KMEM in Lösung, während di-Kaliummaleat als unlöslicher Rückstand in der Filterhülse zurückblieb. Das Extrakt wurde bis zur Trockene eingeeengt und der Niederschlag im Vakuum getrocknet. Die Reinheit wurde mittels NMR-Spektrum und D₂O als Lösungsmittel überprüft.

Tab. 29: Synthese von Kaliummonoethylmaleat und Ausbeute

	MG [g/mol]	Ansatz 1	Ansatz 2	Ansatz 3
MSA	98,1	10,0 g	30,0 g	20,0 g
Ethanol	46,0	26,0 ml	150,0 ml	150 ml
Ausbeute		10 %	51 %	56 %

Anstelle der Vernetzer PTMA, PTMP EDDT traten die monofunktionellen Verbindungen TGME, MPME und ME (Fa. Fluka). Da für die Verbindungen eine Reinheit >98% angegeben wurde, wurden diese Verbindungen nicht gereinigt.

5.3.2 Vorbereitung der Proben und Auswertung der Spektren

Die NMR-spektroskopischen Aufnahmen erfolgten an einem 250MHz-Spektrometer der Fa. Bruker. Die untersuchten Substanzen wurden zunächst in wenig D₂O aufgelöst, mit NaOD der pH-Wert auf pH 7,5 eingestellt und anschließend auf das jeweilige benötigte Volumen V_{ges} aufgefüllt. Die Mengen wurden so gewählt, dass die Endkonzentration an KMEM in den NMR-Röhrchen, welche zwischen 1,0 und 2,0 ml Fassungsvermögen hatten, immer bei einer Konzentration zwischen c=0,05 und 0,1 mol/l lag. Bei dieser Konzentration konnte die Reaktion zeitlich gut verfolgt werden. Gleichzeitig konnten die benötigten Mengen an Chemikalien noch gut dosiert werden. Durch die Verwendung deuterierter Lösemittel wurde bei Umrechnungen zwischen Masse und Volumen die Dichte von D₂O ($\rho=1,1 \text{ g/cm}^3$) angenommen.

Tab. 30: Herstellung der Stammlösungen für die ¹H-NMR-Spektroskopie

	MG [g/mol]	m [mg]	n [mol]	V_{ges.} [ml]	C₀ [mol/l]	pH
KMEM	182,2	371,5	$2,04 \times 10^{-3}$	10	0,204	7,4
TGME	106,1	262,7	$2,48 \times 10^{-3}$	25	0,099	7,5
MPME	120,2	214,5	$2,02 \times 10^{-3}$	10	0,202	7,5
ME	78,1	158,6	$2,03 \times 10^{-3}$	10	0,203	7,5
Na₂S	240,2	454,9	$1,89 \times 10^{-3}$	10	0,189	11,6 ^{b)}
Na₂S₂O₅	190,1	191,0	$2,01 \times 10^{-3}$ ^{a)}	10	0,201	5,0-7,5
NaTGS	114,1	229,4	$2,01 \times 10^{-3}$	10	0,201	7,5
KMEF	182,2	0,506	$2,78 \times 10^{-3}$	25	0,111	7,6

^{a)} NaDSO₃, ^{b)} eingestellt mit 1-molarer HCl

Bei der Herstellung der zu untersuchenden Lösungen wurden zuerst KMEM und D₂O gemischt. Erst im Anschluss daran wurde das Thiol dazugegeben. Sofort nach Zugabe des Thiols wurde die Zeitnahme gestartet. Die erste Messung erfolgte zwischen einer und fünf Minuten. Danach wurden in fünf bis zehn Minuten-Abständen weitere Spektren aufgenommen. Spätestens nach 2 Stunden waren die Reaktionen so weit fortgeschritten, dass die Abstände größer gewählt werden konnten. Nach weiteren 4 bis 5 Stunden waren die Änderungen zwischen zwei benachbarten Messungen so gering, dass nur noch alle 10-12 Stunden eine weitere Aufnahme gemacht wurde.

Tab. 31: Mischungsverhältnisse von KMEM mit Thiolen für die NMR-Spektroskopie

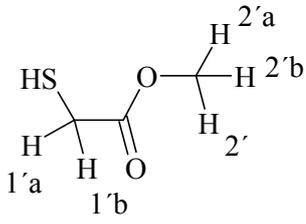
Mischung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
D₂O	-	0,255	0,385	0,279	-	0,858	0,477	0,617	0,712	0,696	-
KMEM	0,25	0,25	0,25	0,565	0,563	0,565	0,286	0,596	0,683	0,596	0,56
TGME	0,52	0,26	0,13	-	0,543	0,476	0,121	-	-	-	-
NaDSO₃	-	-	-	0,289	0,298	0,364	0,240	-	-	-	-
MPME	-	-	-	-	-	-	-	0,604	-	-	-
ME	-	-	-	-	-	-	-	-	0,703	-	-
Na₂S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,707	-
NaTGS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,55

Anhand von Vergleichsspektren bekannter Verbindungen wurden die im Spektrum aufgetretenen Signale den Verbindungen zugeordnet. Verbindungen, die nicht in Datenbanken gefunden wurden, konnten anhand der Inkrementen-Methode und der Multiplizität der Signale identifiziert werden. Durch Integration der Edukt-Signale und der neuen Signale wurde versucht die Reaktion bezüglich der Einzelschritte und Nebenreaktionen, sowie Folgereaktionen aufzuschlüsseln.

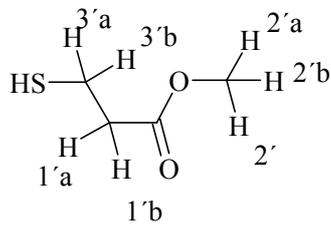
Tab. 32: Zuordnung der Signale von NMR-Spektren zu den Verbindungen

Shift	Multiplett	Verbindung	Proton
1,06	Triplett	I, III a-d	4 a-c
1,12	Triplett	II	4a-4c
2,08	Singulett	VI, VII	(-S-H)
2,55	Dublett	III a-d	1 a
2,56	Multiplett	III b	1''a-b
2,57	Triplett	VII	2'a-b
2,59	Dublett	VI	3'a-b
2,61	Dublett	VI	1'a-b
2,70	Dublett von Triplett	III c	2''a-b
2,74	Multiplett	III b	3''a-b
3,17	Singulett	V, VI	2' a-c
3,47	Dublett	III a-c	2 a
3,57	Singulett	V (R-S-H)	1' a, 1' b
3,59	Triplett	VII	1'a-b
3,60	Singulett	V (R-S')	1' a, 1' b
3,64	Triplett	III c	1''a-b
4,00	Quartett	I	3 a-b
4,06	Multiplett-	I, II, III a-d	3 a-b
4,08	Quartett	II	3a, 3b
5,65	Dublett	I	2 a
6,31	Dublett	II	2a
6,44	Dublett	I	1 a
6,73	Dublett	II	1a
1,18 & 3,59	Triplett, Quartett	Ethanol	-CH ₃ ; -CH ₂ -

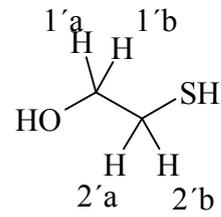
Struktur der Verbindungen, die bei der Reaktion von KMEM mit Thiolen auftreten



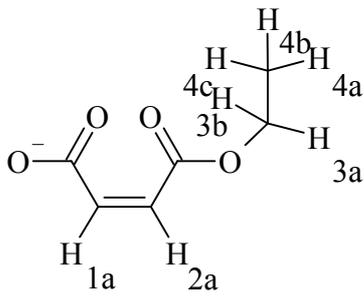
V



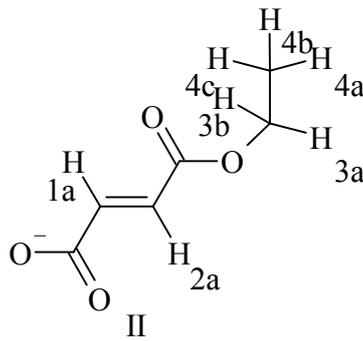
VI



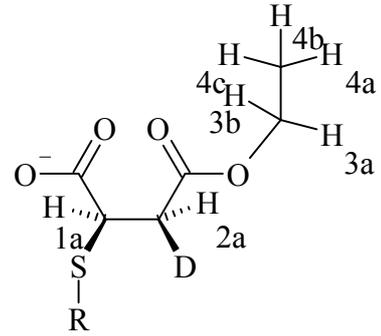
VII



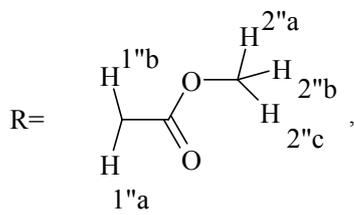
I



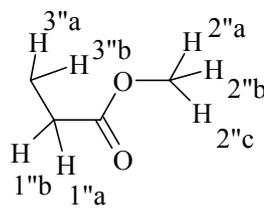
II



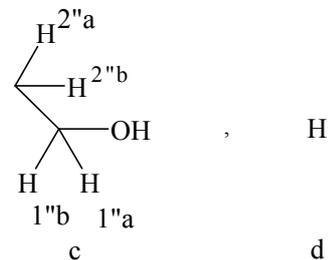
III a-d



a



b



c

H

d

Literaturverzeichnis

- [1] D. Rohe, „Das Wasser geht ans Netz“, Chemische Industrie **11** (1996), S.12
- [2] W. Goates, Kansas Polymer Ambassador, 15th Biennial Conference on Chemical Education (BCCE-15) (1997)
- [3] Camelot Technologies Ltd, Jahresbericht 2000
- [4] M.O. Weaver, E.B. Bagley, G.F. Fanta, W.M. Doane, Patent US 3,935,099 (1976)
- [5] R.A. Mooth, US 4,155,888 (1979)
- [6] G.F. Fanta et al., US 3,976.552 (1975)
- [7] H.S. Elliot, US 2,639,239 (1953)
- [8] L.O. Gill et al., US 3,014,901(1961)
- [9] R.J. Hathaway, US 3,702847 (1972)
- [10] D.Neigel et al. US 5,629,416 (1995)
- [11] U. Anbergen, „Quellverhalten und mechanische Eigenschaften von chemisch vernetzten Celluloseethern in wässrigen Systemen“, Diss. 1992
- [12] E. Nebel, „Herstellung von Polyelektrolytgelen auf Stärkebasis und Untersuchung des Quellverhaltens und der mechanischen Eigenschaften“, Diss. 1997
- [13] H. Wolf, K. Dorn, T. Eurich, US 6,063,914 (2000)
- [14] R.F. Nalorm, J. Polymer Sci. **1** (1946), S.305
- [15] V.N. Ipatieff, B.S. Friedmann, J. Am. Soc. **61** (1937), S.71
- [16] B. Holmberg, Berichte **65** (1932), S.1349
- [17] W. Oppermann, W. Gleim, G. Rehage, Kunststoffe **39(6)** (1986), S.516
- [18] H.-G. Elias, „Makromoleküle - Band1 Grundlagen“, 5. völlig neubearbeitete Auflage (1990), Hülthig & Wepf Verlag Basel; Heidelberg; New York, S.96
- [19] R.Po, Rev. Macromol. Chem. Phys. **C34(4)** (1994), S.607-66
- [20] L .R. G. Treloar, „The Physics Of Rubber Elasticity“, Clarendon Press Oxford, 3.Auflage (1975)
- [21] W. Kuhn, Kolloid Z. **68** (1934) S.2
- [22] W. Kuhn, Kolloid Z. **76** (1936) S.258
- [23] P. J. Flory, „Principles Of Polymer Chemistry“, Cornell University Press, Ithaca & London 15.Auflage (1992), S. 399 ff
- [24] P. J. Flory, R.Rehner, J. Chem. Phys. **11**(1943) S.521

- [25] P.J. Flory, J. Chem. Phys. **66** (1977), S 5720
- [26] H.M. James, E. Guth J. Chem Phys. **11** (1943) S.455
- [27] M. Fixman, R. Alben, J. Chem. Phys. **58(4)** (1973), S.1553
- [28] B. Erman, J.E. Mark, J. Chem. Phys. **89(5)** (1988), S.3314
- [29] W. Kuhn, F. Grün, Kolloid Z. **101(3)** (1942), S.248-271
- [30] W. Burchard, „Polysaccharide – Eigenschaften und Nutzen“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1985), S.171-186
- [31] DIN 53814, „Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens von Faser und Fadenabschnitten“, (1974)
- [32] K.Dušek, J. Poly. Sci. **42** (1973), S.701-712
- [33] M. Vega Garcia, L. Bontoux, IPTS-Report **20** (1997)
- [34] J.F. Foster, „Physical Properties of Amylose and Amylopektin in Solution“ in R.L. Whistler, E.F. Paschall (eds.), „Starch: Chemistry and Technology Vol. 1“, Academic Press, NewYork (1965), S. 335-393
- [35] D.P. Langlois, J.A.Wagoner, „Production and Use of Amylose“, in R.L. Whistler, E.F. Paschall (eds.), „Starch: Chemistry and Technology Vol. 2“, Academic Press, NewYork (1967), S. 451-497
- [36] R.L. Whistler, C. Johnson, Cereal Chem. **25** (1948), S. 418-424
- [37] E.Rundle, J. Am. Chem. Soc., **69** (1947), 1969
- [38] G. Tegge, „Stärke und Stärkederivate“ Behr's-Verlag (1984), S.55
- [39] W. Burchard, „Polysaccharide – Eigenschaften und Nutzen“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1985), S.33-38
- [40] M. Ott, E.E. Hester, Cereal Chem. **42** (1965), S.476-484
- [41] R.L.Whistler, Starch: Chemistry and Technology, Academic-Press Orlando (1984), S.315
- [42] K.H.Meyer, P. Bernfeld, Helv. Chim Acta, **23** (1940), S.875
- [43] D. French, E.E. Smith, W.J. Whelan, Carbohydr. Res. **22** (1971), S. 123
- [44] R. Geddes, C.T. Greenwood, Stärke 21 (1969), 148
- [45] K. Eberstein, Stärke **32** (1980), S.397
- [46] J.C. Schmidt, US 4,501,888 (1984)
- [47] G.G. Maher, Stärke **19** (1967), S.354
- [48] O. B. Wurzburg, „Methods in Carbohydrate Chemistry“, R.L. Whistler, ed., Academic Press, NY, **4** (1964) S.284

- [49] C.D. Bauer, US 3,839,320 (1974)
- [50] R.L. Billmers et al. US 5,321,132 (1994)
- [51] C.G. Caldwell, US 2,825,727 (1958)
- [52] C.G. Caldwell, O.B. Wurzburg. US 2,661,349 (1953)
- [53] M. Konigsberg, US 2,500,950 (1950)
- [54] O.B. Wurzburg, US 2,935,510 (1960)
- [55] L. Chel-Guerrero, A.D. Betancur, J. Agric. Food Chem 46 (1998), S. 2087-91
- [56] S. Buchholz, K. Dorn, T. Eurich, Patent US 5,789,570 (1998)
- [57] R.F. Naylor, J. Polymer. Sci., **1** (1946), S. 305
- [58] V.N. Ipatieff, B.S. Friedman, J. Am. Soc., **61** (1937), S.71
- [59] S.O. Jones, E.E. Reid, J. Am. Soc., **60** (1938), S.2452
- [60] M.S. Kharasch, A.T. Read, F.R. Mayo, Chem. and Ind., **57** (1948), S.752
- [61] F. Ashworth, G.N. Burckardt, J. Chem. Soc. (1928), S.1791
- [62] B.H. Nicolet, J. Am. Soc. **53** (1931), S.30
- [63] A. Wagner, Dissertation, Universität Hannover (1951)
- [64] P. Sykes, Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie – Eine Einführung, 9. überarbeitete Auflage (1988), Verlag-VCH Weinheim, S.216
- [65] T. Posner, Berichte **48** (1905), S.646
- [66] H.Hoog, E.Eichwald, Chem. Res. **58** (1939), S.481
- [67] E.J. Morgan, E. Friedman, Biochem. J., **32** (1938), S.733
- [68] J.F. Mulvany, J.G. Murphy, R.L. Evans, J. Am. Soc., **70** (1948), S.2428
- [69] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 5.überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, S. 29 ff
- [70] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. völlig neu gestaltete Auflage, Band 2/1:Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium, Urban&Schwarzenberg München-Berlin, 1961, S. 291-304
- [71] E.J. Morgan, E. Friedman, Biochem. J., **32** (1938), S.733
- [72] A.Cesaro, F. Delben. A.Flaibani, S. Paoletti, Carboh. Res. **160** (1987), 355-368
- [73] E. Nebel, „Herstellung von Polyelektrolytgelen auf Stärkebasis und Untersuchung des Quellverhaltens und der mechanischen Eigenschaften“, Diss. 1997
- [74] A.O. Jaeger, Patent, US 2,028,091 (1933)

- [75] K.L.Lynch, Patent, US 2,507,030 (1950)
- [76] W:C.Browning, B.G. Chesser, Patent, US 3,810,882 (1974)
- [77] T.J. Schoch, J. Am. Chem. Soc., **63** (1942), S. 2957-2961
- [78] H.A.Baum, G.A.Gilbert, Chem. And Ind. (1954) S. 490-491
- [79] G.K. Adkins, C.T. Greenwood, Carbohyd. Res. **11** (1969),217-224
- [80] Shields, J. Chem. Soc. Of London **59** (1892) S.736
- [81] R.W. Huffmann, D.M. Brown, J. Org Chem. **56** (1991), S.6477
- [82] R.A. Moss, S. Swarup, H. Zhang, J. Am. Chem. Soc., **110** (1988),S. 2914
- [83] G.L. Ellman, Arch. Biochem. And Biophys., **82** (1959), S. 70
- [84] G.L. Ellman, Arch. Biochem. And Biophys., **74** (1958), S. 443
- [85] A. Diamantatos, Anal. Chim. Acta, **61** (1972), S.233
- [86] S.P. Rao, R.N. Bhargava, R.R. Reddy, Indian J. Chem., **20A** (1981), S.639
- [87] G. Wünsch, K. Nagen, Fresenius. Z. Anal. Chem., **295** (1979), S.119
- [88] S. Banerjee, Talanta, **33** (1986), S.360
- [89] R.P. Bell, „ Acid-Base Catalysis“, Clarendon Press Oxford, Sec. Ed. (1949)
- [90] S.O. Jones, E.E. Reid, J. Am. Soc, **60** (1938), S. 2452
- [91] M.S. Kharasch, W. Nudenberg, G.J. Mantell, J. Org. Chemistry **16** (1951) S 524-532
- [92] B.H. Nicolet, J. Am. Soc., **53** (1931), S.3066
- [93] Ruhemann, J. Chem. Soc. **87** (1905),S. 461
- [94] Posner, Ber. **35** (1902), S. 809
- [95] M.S. Kharasch,C.F. Fuchs, J. Org. Chem. **13** (1948), S. 97f
- [96] Beyer-Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 22. überarbeitete u. aktualisierte Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart 1991, S. 334 f
- [97] B.Phillipp, W.Dawydoff, L.T. Hong, K.J. Linow, Zellstoff&Papier **28** (1979), S.203-207
- [98] W.Schempp, H.T. Tran, Wochenblatt f. Papierf. **109** (1981), S. 726-734
- [99] Tenghe, Carbohydr. Chem.
- [100] H.-G. Elias, “Makromoleküle - Band1 Grundlagen“, 5. völlig neubearbeitete Auflage (1990), Hülthig & Wepf Verlag Basel; Heidelberg; New York, S.636 f

Lebenslauf**Persönliche Daten:**

Name	Jörg Stachetzki
geboren am	05. Mai 1969 in 73728 Esslingen / Neckar
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Konfession	evangelisch
Eltern	Wolfgang Stachetzki, Stahlbau-Schlosser Adelheid Stachetzki, geb. Schwarz, Verkäuferin
Geschwister	keine

Schulbildung:

1975 – 1979	Südstadt-Grundschule in Göppingen
Sep. 1979 – Mai 1988	Hohenstaufen-Gymnasium in Göppingen Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
Mai 1988 – Nov. 1988	Aushilfsarbeiter im Hauptpostamt Göppingen
Dez. 1988	Auslandsaufenthalt
Jan. 1989 – Mär. 1990	Wehrdienst
Apr. 1990 – Sep. 1990	Aushilfsarbeiter im Hauptpostamt Göppingen
Okt. 1990 – Mai 1998	Chemie-Studium an der Universität Stuttgart Abschluss: Diplom-Chemiker Diplomarbeit: „Untersuchungen zur Wassersorption niedrig substituierter Cellulosederivate“ am Institut für Textil- und Faserchemie bei Herrn Prof. Dr. W. Oppermann
Jun. 1998 – Nov. 2002	Promotion am Institut für Textil- und Faserchemie „Untersuchungen zu mechanischen und Quellung von mit Schwefelverbindungen vernetzten Stärkemaleaten“ am Institut für Textil- und Faserchemie bei Herrn Prof. Dr. W. Oppermann