

**Untersuchung von Produktproben des Polymerproduktes Polymac P und
Vergleich mit einer Referenzprobe des Polymers Argipol P aus
Langzeituntersuchungen**

Prof Dr. rer. nat. habil. Marion Martienssen
Lehrstuhlinhaber für Biotechnologie der Wasseraufbereitung
Komm. Leiter der AG Aufbereitungstechnik und Bioenergie
an der

Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus - Senftenberg

Auftraggeber: K+S Minerals and Agriculture GmbH
Werk Werra
PF 1163
Herr Artschwager
36267 Philippsthal

Auftragnehmer: KfU Envirotech GmbH
Maybachstraße 1
06112 Halle/S.

Bearbeitungszeitraum: 26.04.2021 – 18.05.2021

Inhalt: 14 Seiten

1 Veranlassung/Zielstellung

Für die Erstellung der Basisabdichtung von Salzhalden soll u.a. ein unvernetztes Acrylamid-Acrylat-Copolymer zum Einsatz kommen. Dafür ist eine gleichbleibende Qualität der Polymere zu gewährleisten. Für die Bewertung der charakteristischen Polymereigenschaften wird eine Referenzprobe (Proben ID UP18-1) herangezogen. Für diese Probe wurde die Eignung zur Herstellung des Abdichtsystems am Standort Zielitz durch UPI Umweltprojekt in Langzeitstudien nachgewiesen. Das Referenzpolymer wurde unter der Handelsbezeichnung Argipol P am Markt vertrieben. Zwischenzeitlich hat aber mindestens ein Anbieter die Produktbezeichnung geändert.

Deshalb sollte für zwei bereit gestellte Proben des Polymerprodukts Polimac P von der BDC International b.v. (Proben ID: Kw21-1 und -Kw21-2) geprüft werden, ob die Polymere hinsichtlich ihrer chemischen Struktur und ihrer physikochemischen Eigenschaften mit der Referenz (interne ID UP 18-1, Handelsname Argipol P) übereinstimmen.

2 Durchgeführte Untersuchungen zur chemischen Charakterisierung

Da die Proben vollständig wassermischbar sind, wurden alle nachfolgenden Versuche zur chemischen Charakterisierung in 0,1 %iger wässriger Lösung durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung wurde mit dem Referenzpolymer Probe A (interne ID: UP 18-1) vom 6.7.18 verglichen.

Mit den wässrigen Lösungen wurde zunächst die Molekulargewichtsverteilung mittels Gelpermeationschromatographie an einer Biosep SEC 2000 Säule bestimmt. Dazu wurden die Proben nochmals zehnfach verdünnt. Als Laufmittel wurde 0,1 M Kaliumphosphat pH 7.0 verwendet (Flußrate 0,4 ml/min). Die Detektion erfolgte mittels Diodenarraydetektor (DAD PDA 100, Dionex, 200-500 nm). Für die Bestimmung der Molekulargewichte wurde eine Kalibrierkurve verwendet, die vorher mit Hilfe von Standardpolymeren mit definierten Molekulargewichten (Polystyrol Cal Kit, PSS Polymer Standard Service GmbH, Bereich 370 g/Mol bis 1 210 000 g/Mol) erstellt wurde.

Zur Identifikation der Polymere wurden weiterhin FTIR-Spektren mit einem FTIR Thermo Nicolet 410 und ATR-Technik aufgenommen. Zur Bestätigung der Polymerstruktur wurde das C/N-Verhältnis der einzelnen Polymere mit Hilfe eines TOC/TN-Analysators (DIMATOC 100, Fa. Dimatec Essen) gemessen.

Die Struktur der Polymere wurde nach Trocknung im Hochvakuum mit Hilfe eines Raster-Elektronenmikroskops (ZEISS Digitales Raster-Elektronen-Mikroskop DSM 962) aufgenommen. Zusätzlich wurde die Elementverteilung mit Hilfe der REM-EDX-Technik (Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse, Oxford Instruments gekoppelt mit DSM 962) ermittelt.

2.1 Gelpermeationschromatographie

Die Molekulargewichtsverteilung wurde mittels Gelpermeationschromatographie (SEC) bestimmt. Dafür wurden je Probe drei Wiederholungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Die Resultate wurden verglichen mit der Referenzprobe UP18-1 des Produktes Argipol P, von der Ergebnisse aus Langzeitversuchen vorliegen.

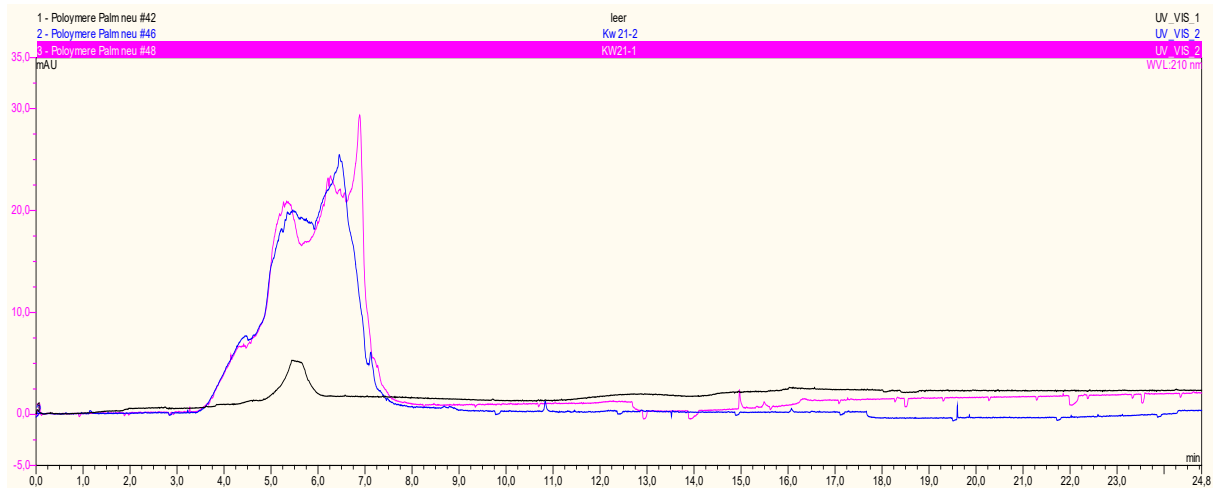


Abb. 1: Molekulargewichtsverteilung der beiden untersuchten Polymere Kw21-1 und Kw 21-2. Einzelmessungen bei 210 nm.

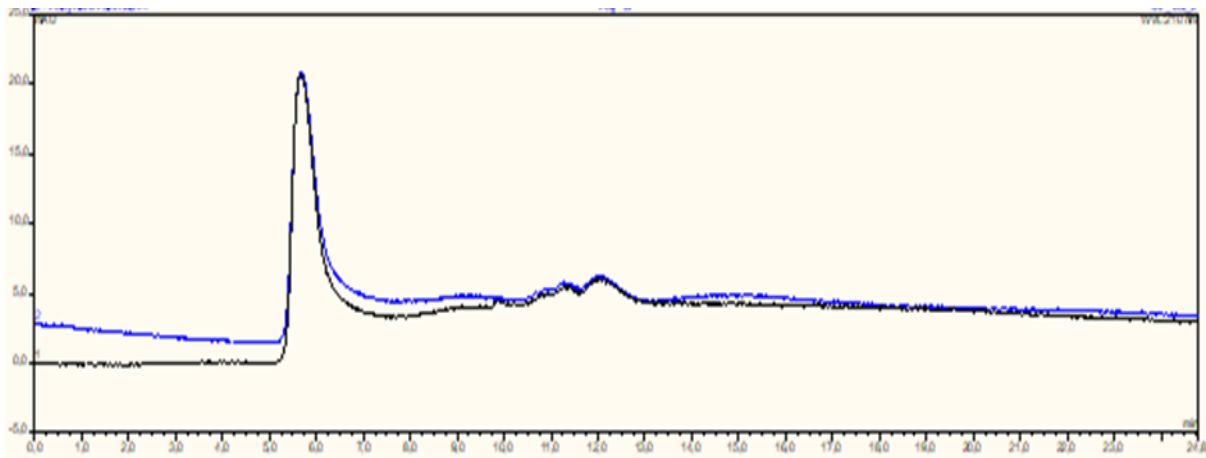


Abb. 2: Molekulargewichtsverteilung des Polymers UP 18-1 (Ur-Referenz). Einzelmessungen bei 210 nm.

Die Ergebnisse der SEC zeigen für die beiden untersuchten Einzelproben Kw21-1 und Kw21-2 die erwartete hochmolekulare Struktur. Signifikante Anteile von niedermolekularen Polymeren oder Monomeren wurden nicht festgestellt.

Der ermittelte Molekulargewichtsbereich lag zwischen 64 000 g/Mol und > 600 000 g/Mol und damit insgesamt etwas niedriger als bei der Referenz UP 18-1, für die ein mittleres Molekulargewicht von ca. 360 000 g/Mol ermittelt worden ist.

Die Variation in der Verteilung der Molekulargewichte und das Auftreten von Polymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten ist für das Produkt Argipol P, aber auch für Polymere im Allgemeinen nicht ungewöhnlich.

Das in vorangegangenen Untersuchungen ermittelte mindestens erforderliche Molekulargewicht von ca. 6 000 g/Mol wird von beiden Proben deutlich etwa um den Faktor 10 übertroffen.

2.2 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-spektroskopische Untersuchung liefert Informationen über die Struktur der bereitgestellten Polymere. C=O Gruppen der Carboxylverbindungen zeigen ein charakteristisches Absorptionsmaximum bei 1660 cm^{-1} . Dieser Absorptionsbereich gibt also Auskunft über die Qualität der Vernetzung des Polymers. Die Identität des Polymers spiegelt sich vor allem im so genannten Fingerprint-Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} .

In dieser Untersuchung wurde die Struktur der beiden bereit gestellten Polymere mit der Struktur der Referenzprobe UP 18-1 verglichen (Abb. 3).

Die betrachteten Proben weisen eindeutig im FT-IR-Spektrum jeweils ein Acrylat-Acrylamid-Copolymer aus. Anhand der Verhältnisse der Absorption bei den Wellenlängen 1651 cm^{-1} und 1554 cm^{-1} wurde in den untersuchten Proben ein Anteil an Acrylatgruppen von 41,8 % (Probe Kw21-1) bzw. 40,9 (Probe Kw21-2) bestimmt. Das untersuchte Polymer entspricht damit sehr genau der erwarteten Struktur eines Acrylat-Acrylamid-Copolymers mit ca. 40 % Acrylatanteil. Der Acrylatanteil in der Referenzprobe UP18-1 lag bei lediglich ca. 30 % und damit eher im Randbereich der bekannten Streuung der Molekulargewichte. Die Referenz weicht somit hinsichtlich des Acrylatanteils leicht vom langjährigen Durchschnitt der von uns untersuchten Polymerproben des Produktes Argipol P ab.

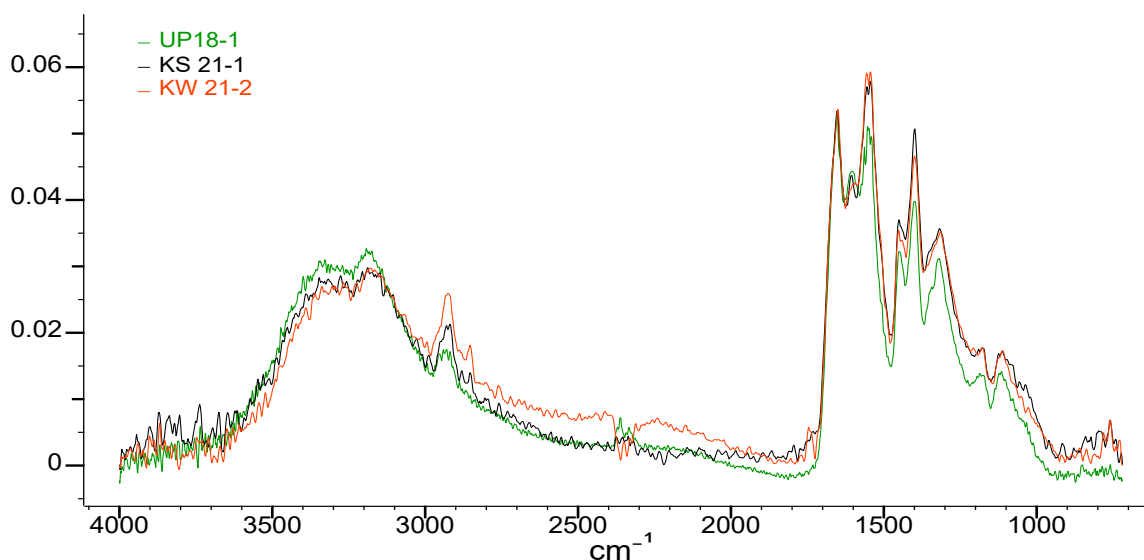


Abb. 3: Vergleich der FTIR-Spektren der untersuchten Einzelproben mit der Referenzprobe des Polymers Argipol P UP18-1.

2.3 REM-EDX-Analyse

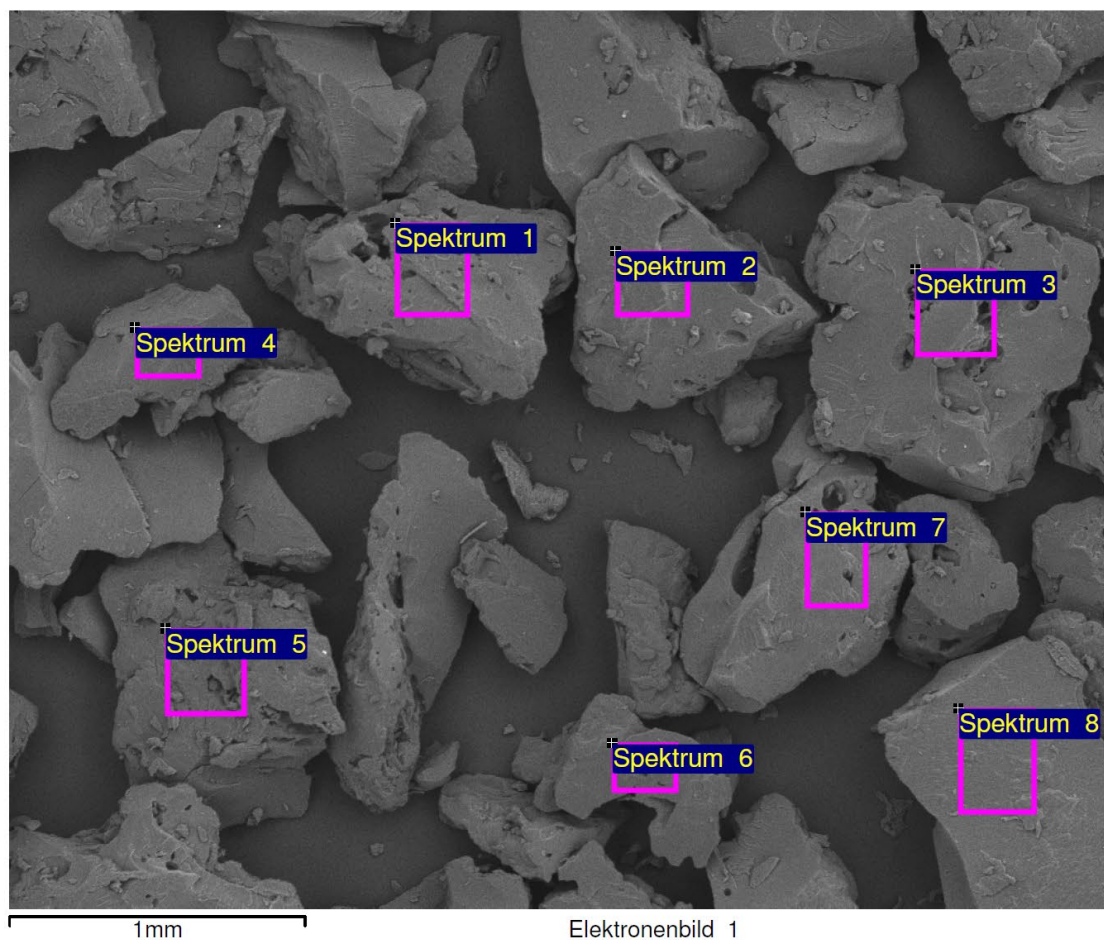
Die REM/EDX-Analyse gibt Auskunft über die elementare Zusammensetzung sowie die Homogenität der Polymerzusammensetzung eines Produktes. In reinen Polymeren sollten alle Partikel gleich oder sehr ähnlich zusammengesetzt sein, während Mischungen Partikel unterschiedlicher chemischer Struktur und damit auch unterschiedlicher Molekularzusammensetzung enthalten. Ggf. kann auch das Aussehen der Partikel für die Bewertung herangezogen werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die recht hygroskopischen Polymere unterschiedliche Wassergehalte aufweisen können. Da einmal gebundenes Wasser nur schwer abgegeben wird, entstehen bei der Trocknung im Hochvakuum auch bei gleicher chemischer Zusammensetzung teils deutlich unterschiedliche Kornstrukturen. Die nachfolgenden Abb. 4 und 5 sowie die zugehörigen Elementaranalysen zeigen Strukturen und Zusammensetzung der untersuchten Proben im Vergleich mit der Referenz UP18-1. Die durchschnittliche Elementarzusammensetzung der untersuchten Proben ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Elementarzusammensetzung bestätigt das Ergebnis der FT-IR-Untersuchung, wonach das untersuchte Polymer im Rahmen der üblichen Streubreite einem Acrylat-Acrylamid-Copolymer entspricht. Für ein 50 % neutralisiertes Acrylamid- Acrylat Copolymer wird die folgende theoretische Elementarzusammensetzung erwartet: C: 47,86 N: 11,82 Na: 5,56

Die gemessene Elementarzusammensetzung bestätigt damit gleichfalls den Befund der FT-IR-Messung wonach das untersuchte Polymer ca. 40 % Acrylatgruppen enthält. Es handelt sich also wie erwartet um eine Copolymer mit ca. 40 % Acrylatanteil.

Tabelle 1: Vergleich der durchschnittlichen Elementarzusammensetzung der angelieferten Proben mit Proben von Argipol P der Referenz aus Langzeitversuchen (UP18-1).

Probe	% C	% N	% O	% Na	andere
UP 18-1 Referenz	46,4	11,4	34,8	7,4	<0,1
KW21-1	44.42	10.34	37.14	8.10	<0,1
KW21-2	46.40	11.75	36.56	5.29	<0,1

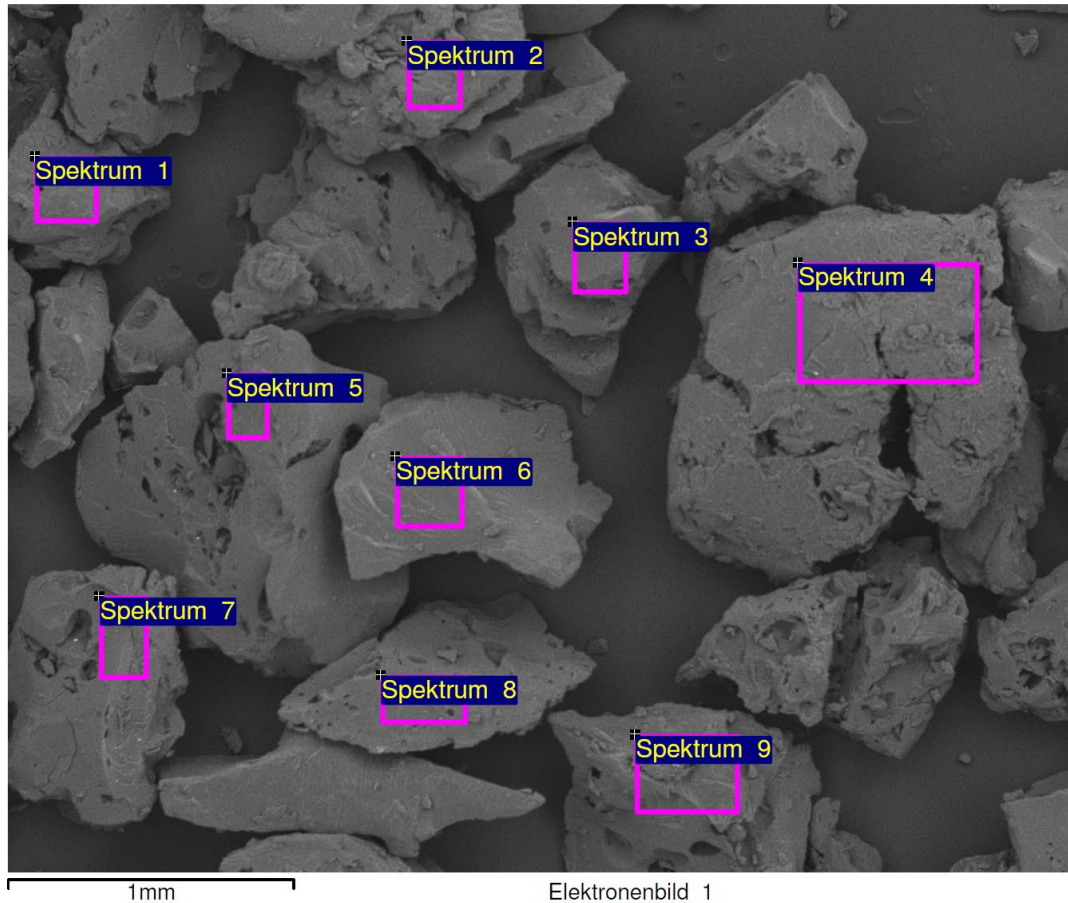


Prozessoption: Alle Elemente analysiert (Normalisiert)

Spektrum	In Stat...	C	N	O	Na	Summe
Spektrum 1	Ja	44.09	10.01	37.49	8.41	100.00
Spektrum 2	Ja	44.62	10.95	36.31	8.12	100.00
Spektrum 3	Ja	44.93	9.86	37.10	8.10	100.00
Spektrum 4	Ja	43.16	11.30	38.59	6.95	100.00
Spektrum 5	Ja	42.40	12.77	37.20	7.62	100.00
Spektrum 6	Ja	45.51	9.56	35.92	9.01	100.00
Spektrum 7	Ja	45.24	9.15	37.31	8.31	100.00
Spektrum 8	Ja	45.41	9.08	37.20	8.31	100.00
Durchschnitt		44.42	10.34	37.14	8.10	100.00
Standardabweichung		1.13	1.26	0.80	0.61	
Max.		45.51	12.77	38.59	9.01	
Min.		42.40	9.08	35.92	6.95	

Alle Resultate in Massen%

Abb. 4: REM-EDX-Analyse der Polymerprobe Kw 21-1



Prozessoption: Alle Elemente analysiert (Normalisiert)

Spektrum	In Stat...	C	N	O	Na	Summe
Spektrum 1	Ja	46.79	11.62	36.44	5.15	100.00
Spektrum 2	Ja	46.65	13.43	34.42	5.49	100.00
Spektrum 3	Ja	45.07	12.48	37.41	5.03	100.00
Spektrum 4	Ja	47.27	11.35	35.69	5.69	100.00
Spektrum 5	Ja	45.74	11.09	38.34	4.84	100.00
Spektrum 6	Ja	47.04	10.60	36.70	5.65	100.00
Spektrum 7	Ja	44.22	13.39	37.67	4.73	100.00
Spektrum 8	Ja	47.92	10.13	36.12	5.83	100.00
Spektrum 9	Ja	46.92	11.67	36.21	5.20	100.00
Durchschnitt		46.40	11.75	36.56	5.29	100.00
Standardabweichung		1.17	1.15	1.16	0.39	
Max.		47.92	13.43	38.34	5.83	
Min.		44.22	10.13	34.42	4.73	

Alle Resultate in Massen%

Abb. 5: REM-EDX-Analyse der Polymerprobe Kw 21-2

3 Physikalische Eigenschaften des untersuchten Polymers

Die Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften erfolgte hinsichtlich der Korngrößenverteilung gemäß DIN EN ISO 17892-4 als Trockensiebung mittels Siebmaschine (Retsch) sowie der Viskosität.

Für die Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde ein Siebsatz von 63 μm bis 2000 μm mit 7 Einzelsieben verwendet. Die verwendete Probenmenge betrug 100 g. Der Siebdurchgang des größten Siebes betrug 100 %, der Durchgang des kleinsten war kleiner 5%. Damit waren die notwendigen Randbedingungen der Prüfnorm erfüllt. Die entsprechenden Siebkurven sind in Abb. 6 dargestellt. Die wichtigsten Kenngrößen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen zwei weitgehend identische Proben mit einem etwas feineren Korn, als dies bei der Referenzprobe der Fall war. Die Siebkurven weisen die beiden untersuchten Polymere damit als qualitativ geringfügig höherwertiger aus. Ein feineres Korn lässt sich bei der Herstellung der Dichtung besser verarbeiten.

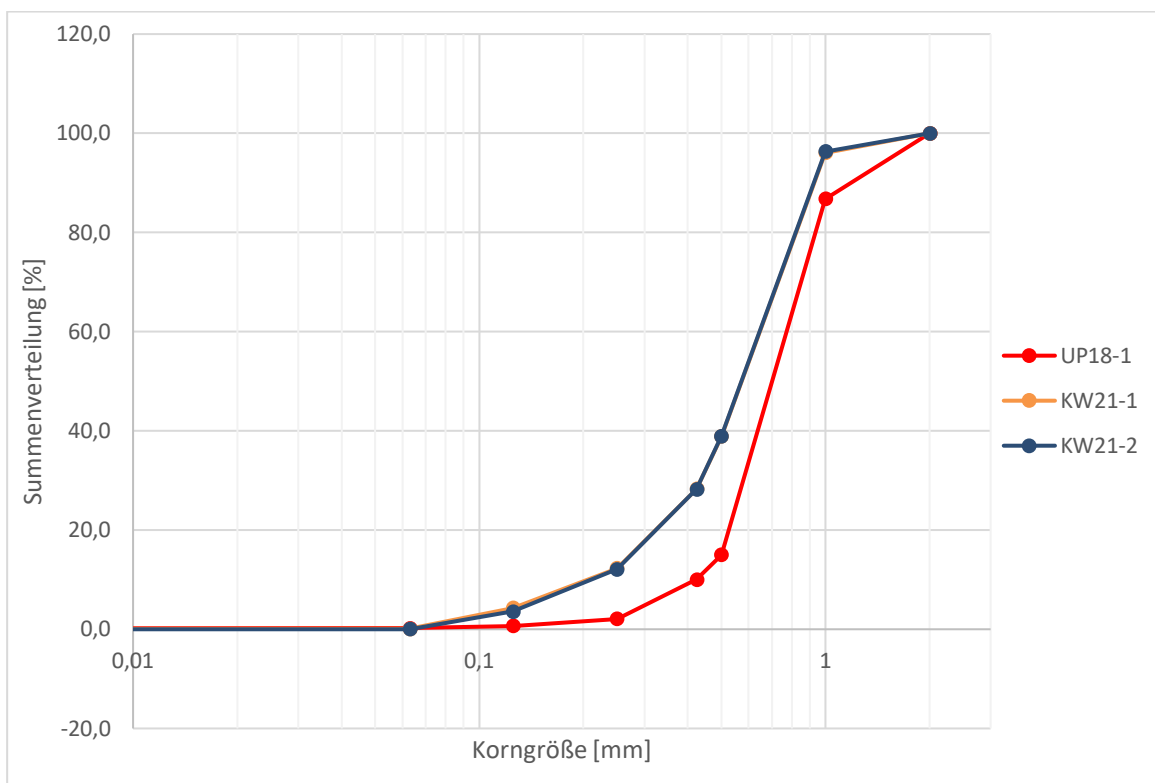


Abb.6: Ergebnis der Siebanalyse der untersuchten Proben im Vergleich zur Referenz (UP18-1)

Tabelle 2: Zusammenfassung der Korngrößenverteilung aus der Siebanalyse

Siebdurchgänge (%)	Referenz	Untersuchte Polymere	
	UP18-1	KW21-1	KW21-2
<2 mm	100	100,0	100,0
<1mm	86,8	96,1	96,3
<0,5mm	15	38,9	38,9
<0,425 mm	10	28,3	28,2
<0,25	2,1	12,3	12,1

Die Bestimmung des Vernetzungsgrades („Löslichkeit“) erfolgte qualitativ visuell an einer 1 %igen Lösung in 5 % Aceton, 95 % deionisiertem Wasser, sowie mittels Filtrationsanalyse einer 0,1 %igen Lösung. Für die Beurteilung wurde der Vernetzungsgrad in Kategorien von 1 (vollständig vernetzt, 100 % partikuläres Gel) bis 9 (vollständig „gelöstes“ Hydrogel) eingeteilt. Die Kategorien 7-9 wurden zusätzlich mittels Filtrationsanalyse mit 25 – 100 ml Probe quantifiziert und verifiziert (Vernetzungsgrad 9: 0-9 Partikel je 1L Gel, Vernetzungsgrad 8: 10-100 Partikel je 1 L Gel, Vernetzungsgrad 7 100-500 Partikel je 1 L Gel). In allen untersuchten Proben war ein geringer Anteil zwischen 0 und 100 Einzelpartikeln je 1 L Hydrogel von nicht löslichen Polymeren feststellbar. Die vernetzten Anteile waren also in allen Proben vergleichbar (Vernetzungsgrad 8 bis 9).

Die Viskosität wurde gleichfalls aus einer 1%igen Lösung in 5 % Aceton und 95 % deionisiertem Wasser bestimmt. Das vorbereitete Hydrogel wurde zur Bestimmung der Viskosität 1:1 mit 20 % NaCl in 0,2M Na-Phosphatpuffer pH 7,0 versetzt und intensiv durchmischt (Endkonzentration 10 % NaCl in 0,1 M Na-Phosphatpuffer). Die Viskositätsmessung erfolgte mit einem Rotationsviskosimeter (RotaVisc advanced, IKA) und dem ELVAS 1 (Extremely Low Viscosity Adapter set). Die Resultate sind in Tabelle 3 sowie Abb. 7 zusammengefasst.

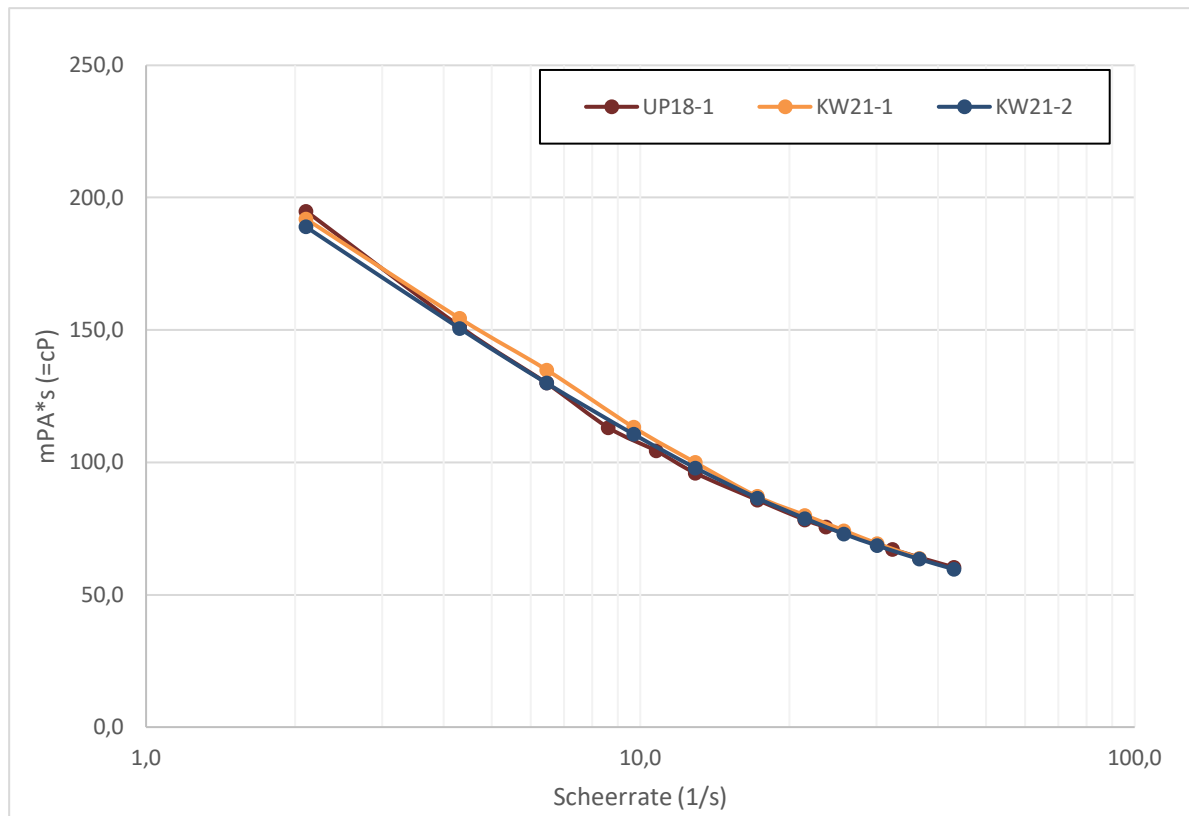


Abb. 7: Dynamische Viskosität der untersuchten Proben in Abhängigkeit von der Scherrate

Tabelle 3: dynamische Viskosität der untersuchten Polymere (0,5 % ige Lösung in 10 % NaCl, 0,1M Na-Phosphat pH 7,0).

Schergeschwindigkeit	Kw 21-1	Kw21-2	UP 18-1
1/s	Viskosität (mPa s =cP)		
2,1	192	189	195
4,3	154	151	151
6,5	135	130	130
12,9	100	98	96
17,2	87,2	86,6	85,9
21,5	80,1	78,9	78,3
43,0	60,1	59,7	60,4

Die ermittelte Viskosität der untersuchten Proben entsprach der erwarteten Viskosität und dem erwarteten Scherverhalten der Referenz. Sie stimmte sehr gut mit den meisten der bisher untersuchten Proben des Typs Argipol P überein.

4 Dichtverhalten der untersuchten Polymere

Ergänzend zu den chemischen und physikochemischen Eigenschaften wurde zur Charakterisierung des Polymers auch das Dichtverhalten in einem standardisierten Labortest herangezogen.

Für die Untersuchungen wurden jeweils 0,1 %ige Lösungen in deionisiertem Wasser verwendet. Dabei bildeten die Proben deutlich erkennbare Gele. Die Proben wurden jeweils 72 h vorgequollen. Danach war eine gleichmäßige Polymerverteilung erreicht.

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Wasserrückhaltung der reinen Polymere untersucht. Dazu wurden in einer Druckzelle mit einem Durchmesser von 47 mm Glasfaserfilter (Porenweite 1,2 μm) mit den jeweiligen Polymeren beaufschlagt. Den Schichtenaufbau in der Zelle verdeutlicht die Abb. 8

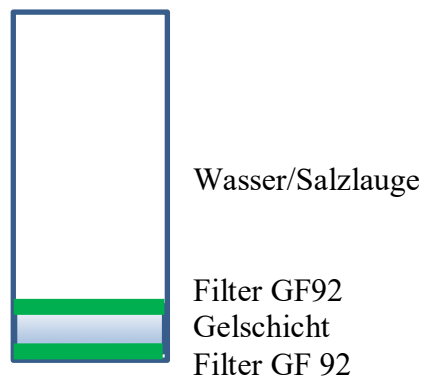


Abb. 8: Schichtenaufbau der Versuchsreihe 1

Auf das Basisfilter wurde eine Gelschicht von 3 mm (5,2 ml Gel) angeordnet. Die Gelschicht wurde mit einem weiteren Filter abgedeckt und mit Wasser bzw. Salzsole (330 g/l NaCl) bei Drücken von 0 bis 7 bar beaufschlagt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Wasserrückhaltung der Polymere in Sandschüttungen untersucht. Dazu wurde in einer Druckzelle mit einem Durchmesser von 47 mm zunächst ein Glasfaserfilter (Porenweite 1,2 μm) als Basis angeordnet. Dieses wurde dann mit 10 g Filtersand 630 bis 1000 μm überschichtet. Auf diese Schicht wurden die einzelnen Polymere (0,1 %ig, je 10 ml) aufgetragen und diese nochmals mit 10 g Filtersand überschichtet, um ein Aufschwimmen der Polymere mit den Prüfflüssigkeiten zu verhindern. Als Prüfflüssigkeiten wurden wiederum deionisiertes Wasser und Salzsole (330 g/l NaCl) verwendet. Den Schichtenaufbau in der Zelle verdeutlicht die Abb. 9.

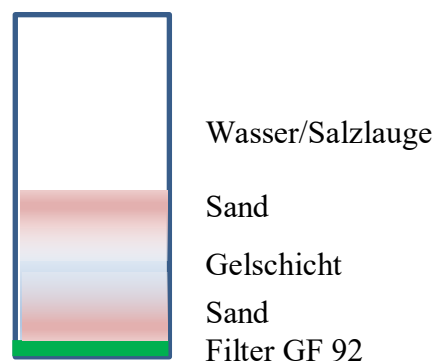


Abb. 9: Schichtenaufbau der Versuchsreihe 2

4.1 Wasserrückhaltung der reinen Polymere

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Wasserrückhaltung der reinen Polymere untersucht. Die Resultate sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefasst.

Beide untersuchten Polymere zeigen eine deutliche Retentionswirkung sowohl für Wasser als auch für Salzsole.

Tabelle 4: Rückhalt der untersuchten Polymere bei Beaufschlagung mit deionisiertem Wasser

Glasfaser GF62 1,2 µm				
Durchfluss (ml/min)				
bar	Polymer Kw21-1		Polymer Kw21-2	
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2
0	1,36	0,61	0,42	0,52
1	6,80	6,52	7,08	6,66
2	13,42	11,90	11,26	11,64
3	21,86	20,00	19,86	20,60
4	30,62	30,30	27,54	28,02
5	37,26	36,86	34,72	35,12
6	43,06	43,16	41,10	41,58
7	49,54	48,78	47,10	47,76

Tabelle 5: Rückhalt der untersuchten Polymere bei Beaufschlagung mit Salzsole (330g/l)

Glasfaser GF62 1,2 µm				
Durchfluss (ml/min)				
bar	Polymer Kw21-1		Polymer Kw21-2	
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2
0	0,09	0,13	0,00	0,08
1	3,86	4,24	2,94	3,80
2	6,28	6,90	5,00	6,54
3	12,10	12,90	8,74	10,40
4	20,34	21,24	12,22	13,34
5	24,34	24,68	15,08	16,62
6	28,46	29,96	18,48	20,80
7	31,58	32,60	21,34	24,14

4.2 Wasserrückhaltung der Polymere in Sand-Polymer-Gemischen.

In dieser Versuchsreihe wurde die Wasserrückhaltung der Polymere in Sandschüttungen untersucht. Als Prüfflüssigkeiten wurden wiederum deionisiertes Wasser und Salzsole (330g/l NaCl) verwendet. Die Resultate sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefasst. Auch hier wurde das erwartete deutliche Rückhaltevermögen in beiden Proben erreicht.

Tabelle 6: Rückhalt verschiedener Sand-Polymer-Schichtungen für deionisiertes Wasser

Glasfaser GF62 1,2 µm				
Durchfluss (ml/min)				
bar	Polymer Kw21-1		Polymer Kw21-2	
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2
0	0,40	0,21	0,54	0,48
1	9,00	8,02	9,66	9,04
2	12,06	12,42	13,18	12,60
3	13,76	14,28	14,28	13,98
4	14,32	15,06	14,66	14,44
5	14,60	15,18	14,38	14,72
6	13,76	14,54	14,08	14,26
7	14,06	14,60	14,08	14,38

Tabelle 7: Rückhalt verschiedener Sand-Polymer-Schichtungen für Salzsole (330 g/l)

Glasfaser GF62 1,2 µm				
Durchfluss (ml/min)				
bar	Polymer Kw21-1		Polymer Kw21-2	
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	8,82	8,14	6,44	7,02
2	15,30	13,76	9,52	10,20
3	19,24	19,00	15,02	16,10
4	20,18	20,66	14,76	16,04
5	20,16	20,84	14,24	15,76
6	21,08	21,98	14,60	15,94
7	22,10	22,98	14,56	16,02

5 Zusammenfassung

Vom AG wurden zwei Produktproben (interne Proben ID Kw21-1 und Kw21-2) bereitgestellt. Von diesen Proben wurden verschiedene chemische und physikochemische Parameter bestimmt und mit bekannten Eigenschaften eines Referenzpolymers (UP18-1) verglichen.

Diese Parameter waren:

Molekulargewichtsverteilung mittels Gelpermeationschromatographie (SEC)

FTIR-Spektrum

Molekülzusammensetzung mittels REM/EDX

Dynamische Viskosität

Vernetzungsgrad (qualitativ)

Korngrößenverteilung

Zusätzlich wurde das Dichtverhalten in einem standardisierten Durchlässigkeitsversuch mit deionisiertem Wasser und Salzsole bestimmt.

Bei beiden untersuchten Proben handelt es sich um ein homogenes höhermolekulares und partiell neutralisiertes Poly-Acrylamid-Acrylat-Copolymer mit 40 % Acrylatanteil und einem Molekulargewicht zwischen 64 000 g/Mol und > 600 000 g/Mol.

Damit entsprechen die untersuchten Polymerproben im Rahmen der üblichen Streubreite von Polymeren in ihrer chemischen Zusammensetzung der Referenzprobe UP18-1 für die Daten zum Dichtverhalten aus Langzeitversuchen vorliegen.

Die chemische Struktur entspricht darüber hinaus auch den Polymeren, die in den vergangenen Jahren von der Fa. Phrikolat angeboten wurden und unter dem Namen Argipol P vertrieben werden.

Die Korngrößenverteilung der untersuchten Produktcharge entsprach ebenfalls weitgehend der Vergleichsprobe, besitzt jedoch durch etwas gleichmäßigere Körnung und geringere Korngrößen eine etwas höhere Qualität als die Vergleichsprobe.



Prof. M. Martienssen

Halle/S., 20.05.2021